

MODELAGEM DA PRECIPITAÇÃO DE AlN EM AÇOS ELÉTRICOS DE GRÃO ORIENTADO I TERMODINÂMICA DA PRECIPITAÇÃO¹

Leandro P. Ferreira²

Ronaldo Antonio Neves Marques Barbosa³

Vanessa de Freitas Cunha Lins⁴

Resumo

É proposto um modelo termodinâmico para a precipitação do AlN em aços elétricos de grão orientado. Foi efetuado um estudo levando-se em consideração várias componentes da energia livre de Gibbs para o processo de precipitação. As contribuições das componentes química e elástica, juntamente com a influência das lacunas em excesso presentes no material, da energia interfacial precipitado-matriz, bem como da precipitação em locais de alta energia, como contornos de grãos e deslocamentos são avaliadas durante o estudo. No segundo artigo da série, discute-se a cinética do processo em estudo e no terceiro artigo, é proposto um modelo para nucleação e crescimento simultâneos dos precipitados de AlN em deslocamentos nos aços elétricos.

Palavras-chave: Modelagem; Precipitação; AlN; Aços elétricos.

MODELLING OF AlN PRECIPITATION IN GRAIN ORIENTED ELECTRICAL STEEL I THERMODYNAMICS OF PRECIPITATION

Abstract

A thermodynamic model is used to simulate the AlN precipitation in grain oriented electrical steel. The model takes in consideration many components of Gibbs free energy for the precipitation process, i.e. the chemical and elastic components as well as the influence of excess vacancies in the material and the interfacial precipitate-matrix energy. The precipitation in high energy sites, like grain boundaries and dislocations are evaluated, as well. In the second article, the kinetic of precipitation is modeled and in the third article, a model for simultaneous nucleation and growth of AlN precipitates in dislocations of electrical steels is proposed.

Key Words: Modeling; Precipitation; Aluminium nitride; Electrical steels.

¹ Contribuição técnica ao 67º 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

Para o desenvolvimento de uma forte textura Goss durante a recristalização secundária, faz-se uso de precipitados que agem como barreira ao crescimento de grão durante o final do primeiro recozimento.⁽¹⁾ Os processos de precipitação ocorrem por nucleação e crescimento e dependem da difusão dos elementos em solução supersaturada para a nova fase.⁽²⁾

A nucleação heterogênea ocorre em defeitos da matriz, como contornos de grãos e deslocamentos, demandando uma menor quantidade de energia.⁽³⁾ A nucleação pode ocorrer de forma (a) coerente com a matriz, no caso de o precipitado e a matriz apresentarem mesma estrutura cristalina e mesmo parâmetro de rede; (b) semi coerente, caso em que a matriz se deforma para acomodar o precipitado e alguns planos cristalinos da matriz e do precipitado não se sobrepõem e (c) incoerente com a matriz, caso em que a matriz e o precipitado apresentam um contorno de grão bem definido entre si. Neste trabalho, foram investigados os casos de precipitação de AlN em grãos ferríticos tanto na forma coerente quanto semi coerente com a matriz. A conclusão encontrada foi que a precipitação deve ocorrer de forma semi coerente com a matriz ferrítica.

2 MODELO

No acompanhamento do processo de nucleação, a variação total da energia de Gibbs tem sido amplamente utilizada para prever a estabilidade do precipitado formado e está apresentada na equação (1).^(1,4)

$$\Delta G_{total} = V_{AlN}^{molar} (\Delta G^Q + \Delta G^E + \Delta G^L) + A_{AlN} \xi^* \gamma \quad (1)$$

Na equação acima, ΔG_{total} corresponde à variação total da energia de Gibbs para o processo de nucleação, ΔG^Q , o valor da variação da energia química com a precipitação, o parâmetro ΔG^E representa a mudança da energia associada com deformações elásticas do material antes do processo de nucleação, ΔG^L trata da variação da energia associada à presença de lacunas em excesso no material, A_{AlN} , a área superficial do precipitado, γ , a energia interfacial específica precipitado-matriz, V_{AlN}^{molar} , o volume molar do precipitado e ξ^* é um parâmetro de ajuste da energia interfacial e ajusta a equação (1) para o caso da nucleação em contornos de grão e em deslocamentos.

2.1 Variação da Energia Química com a Precipitação, ΔG^Q

Como a solução é bastante diluída, pode-se considerar que as atividades dos elementos seja igual à sua concentração molar.⁽¹⁾ Supondo-se, ainda, que o equilíbrio tenha sido atingido, ΔG^Q é calculado pela equação (2).^(1,3)

$$\Delta G^Q = \frac{RT}{2V_{AlN}^{molar}} \ln \left(\frac{X_{Al}^e \cdot X_N^e}{X_{Al}^{mo} \cdot X_N^{mo}} \right) \quad (2)$$

Em que X representa a fração molar dos elementos Al e N, no equilíbrio (e) e na matriz original (mo), V_{AlN}^{molar} é o volume molar do AlN, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta. A fração molar dos elementos no equilíbrio é calculada a partir do produto de solubilidade do AlN.

2.2 Variação da Energia com Deformações Elásticas, ΔG^E

Segundo Sun et al.,⁽⁵⁾ a precipitação semi coerente do AlN em aços elétricos é modelada pela equação (3).

$$\Delta G^E = \frac{2\mu_{\alpha-Fe}(1 + \nu_{\alpha-Fe})(\varepsilon_{ppt}^*)^2}{1 - \nu_{\alpha-Fe}} \quad (3)$$

Em que $\mu_{\alpha-Fe}$ representa o módulo de cisalhamento da matriz, $\nu_{\alpha-Fe}$ é o coeficiente de Poisson da ferrita. O termo ε_{ppt}^* representa a deformação elástica entre as redes da matriz e do precipitado, ε_{ppt}^* ⁽¹⁾ e é calculado pela equação (4)⁽⁵⁾.

$$\varepsilon_{ppt}^* = (1 - C) \left(\frac{1}{3} \frac{a_{AlN}^3 - a_{\alpha-Fe}^3}{a_{AlN}^3} \right)^3 + 3(1 - C) \left(\frac{1}{3} \frac{a_{AlN}^3 - a_{\alpha-Fe}^3}{a_{AlN}^3} \right)^2 + 3(1 - C) \left(\frac{1}{3} \frac{a_{AlN}^3 - a_{\alpha-Fe}^3}{a_{AlN}^3} \right) \quad (4)$$

Na equação acima, a representa o parâmetro de rede da matriz (índice $\alpha-Fe$) ou do precipitado (índice AlN). O parâmetro C é denominado parâmetro de perda de coerência e serve para adaptar as equações de nucleação coerente para semi-coerente. Esse parâmetro é definido como a razão entre a deformação elástica e a deformação total sofrida pelo material. Para mais detalhes sobre o cálculo de C , consultar o trabalho de Reis.⁽¹⁾

2.3 Efeito de Lacunas em Excesso, ΔG^L

A equação (5) foi proposta por Russel para a nucleação coerente e adaptada por Reis para o caso da nucleação semi-coerente.⁽¹⁾

$$\Delta G^L = -\frac{3C\varepsilon_{ppt}^*}{V_{AlN}^{at}} kT \ln \left(\frac{X_L^{ef}}{X_L^{eq}} \right) - 9 \left[kT \ln \left(\frac{X_L^{ef}}{X_L^{eq}} \right) \right]^2 \left(\frac{1 - \nu_{\alpha-Fe}}{4EV_{AlN}^{at2}} \right) \quad (5)$$

Nessa equação, k é a constante de Boltzmann, E representa o módulo de Young e V_{AlN}^{at} é o volume molecular do precipitado. X_L representa a concentração de lacunas na matriz em duas situações: efetiva (ef) e no equilíbrio (eq). Os demais termos já foram apresentados. O valor de X_L^{eq} é avaliado pela equação (6).

$$X_L^{eq} = e^{\frac{\Delta S_L}{k}} e^{-\frac{\Delta H_L}{kT}} \quad (6)$$

Em que ΔS_L e ΔH_L representam as variações de entropia e de entalpia para a formação de lacunas. A partir do cálculo de X_L^{eq} , é possível se calcular X_L^{ef} utilizando as equação (7).

$$X_L^{ef} = X_L^{eq} + \Delta X_L \quad (7)$$

Nessa equação ΔX_L representa o excesso de lacunas introduzido pela deformação e equivale a, aproximadamente, $10^{-4} \varepsilon$, em que ε é a deformação total sofrida pelo material. Nesse trabalho, foi adotado um nível de deformação igual a 5%, a não ser onde tenha sido especificado um valor diferente.

2.4 Efeito da Energia Interfacial

A energia interfacial é geralmente decomposta pelos autores em duas componentes: uma componente química (γ^q) e outra estrutural associada à deformação (γ^{*d}), como indicado na equação (8)⁽⁵⁾.

$$\gamma = \gamma^q \left(1 - 2C \frac{1}{3} \frac{a_{AlN}^3 - a_{\alpha-Fe}^3}{a_{AlN}^3} \right) + \gamma^{*d} \quad (8)$$

A componente química é dada por Russel e foi utilizada com sucesso por Sun,⁽⁵⁾ como mostrado na equação (9).

$$\gamma^q = \frac{\Delta H_{ppt} N_s Z_s (X_{Al}^{mo} - X_{Al}^{prec})^2}{N_{av} Z_c} \quad (9)$$

A equação para o cálculo da componente estrutural da energia interfacial foi apresentada por Van Der Merwe em 1963 e foi adaptada por Reis para a nucleação semi coerente e é apresentada na equação (10)⁽¹⁾.

$$\gamma^{*d} = \frac{\mu_{\alpha-Fe} \alpha^*}{4\pi^2} \left\{ 1 + \frac{2\pi |\varepsilon_{ppt}^*|}{1 - \nu_{\alpha-Fe}} - \left[1 + \left(\frac{2\pi |\varepsilon_{ppt}^*|}{1 - \nu_{\alpha-Fe}} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (10)$$

O parâmetro α^* leva em conta a diferença entre os parâmetros de rede da ferrita e do AlN. O valor de α^* pode ser obtido a partir da equação (11).

$$\frac{1}{\alpha^*} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{a_{\alpha-Fe}} + \frac{1}{a_{AlN}} \right) \quad (11)$$

Todos os demais parâmetros já foram apresentados.

2.5 Nucleação em Regiões de Alta Energia

A equação (12), é uma adaptação da equação de Larché, feita por Reis⁽¹⁾, para a nucleação semi coerente.

$$\xi^{des} = 1 - \left[\frac{\mu_{\alpha-Fe} b (1 + \nu_{\alpha-Fe}) |\varepsilon_{ppt}^*|}{9\pi (1 - \nu_{\alpha-Fe})} \right] \frac{1}{\gamma} \quad (12)$$

Nessa equação, b é o vetor de Burgers, os outros termos mantêm os significados já apresentados. Já o parâmetro $\xi^{C.G.}$ é o responsável pela modelagem nas regiões de contornos de grãos e não sofre modificação com o tipo de coerência entre a matriz e o precipitado. Ele é definido pela equação (13)⁽⁵⁾.

$$\xi^{C.G.} = \sqrt[3]{\frac{2 - 3 \cos \phi + (\cos \phi)^3}{2}} \quad (13)$$

Nessa equação, ϕ é o ângulo entre os contornos de grão do precipitado-matriz e matriz-matriz e é definido na Figura 1.

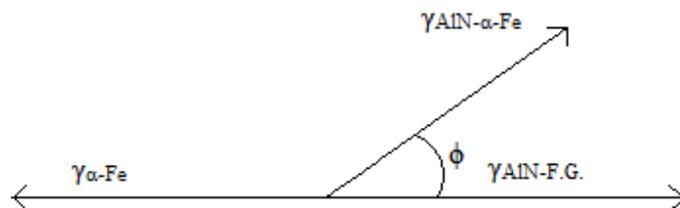


Figura 1: Representação das forças associadas à nucleação em contorno de grão.

Na Figura 1, γ representa a energia interfacial do contorno de grão entre dois grãos, sendo α -Fe para grãos ferríticos, AIN- α -Fe para interface ferrita-precipitado e AIN-F.G. entre o AIN e o contorno de grão.⁽⁵⁾

2.6 Raio Crítico e ΔG^*

A equação para o cálculo do raio crítico é apresentada na equação (14), enquanto o valor de ΔG^* é dado pela equação (15)⁽⁶⁾.

$$r^* = - \frac{2\xi^* \gamma}{\Delta G_{\text{volumétrico}}} \quad (14)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi(\xi^* \gamma)^3}{3\Delta G_{\text{volumétrico}}^2} \quad (15)$$

Em que ξ^* representa o valor de ξ^{des} ou $\xi^{\text{C.G.}}$ a depender do tipo de nucleação ocorrendo em deslocamentos ou em contornos de grãos, respectivamente. A variável $\Delta G_{\text{volumétrico}}$ para a nucleação em contornos de grãos é igual à soma de ΔG^Q e ΔG^E , enquanto para a nucleação em deslocamentos equivale à soma de ΔG^Q , ΔG^L e ΔG^E .

3 Resultados

A precipitação de AIN foi modelada para os aços cujas composições são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Composição (% em massa) dos aços estudados

Aço Estudado	C	Si	Al (total)	N	Mn	S
1	0,065	3,25	0,025	0,0051	0,04	0,011
2	0,052	2,95	0,027	0,0074	0,09	0,018
3	0,038	3,00	0,010	0,0095	0,20	0,010

A modelagem foi realizada no programa Excel, com incremento de temperatura para a avaliação das propriedades, de 10°C. As constantes utilizadas estão sintetizadas na Tabela 2.

Tabela 2: Constantes utilizadas na modelagem da precipitação

Constante		Valor	Unidade
a_{AIN}		$4,071 \times 10^{-10}$	m
$a_{\alpha-Fe}$		$2,9 \times 10^{-10}$	m (a 1073°C)
PS do AIN	A	3,56	-
	B	-11900	-
b		$2,47 \times 10^{-10}$	m
E		$2,05 \times 10^{11}$	Pa
V_{AIN}^{molar}		$1,33 \times 10^{-5}$	m ³ /mol
V_{AIN}^{at}		$2,21 \times 10^{-29}$	m ³ /molécula
ΔH_L		$2,56 \times 10^{-19}$	J
ΔH_{ppt}		$-3,32 \times 10^5$	J/mol
ΔS_L		$1,38065 \times 10^{-23}$	J/mol
Y_{g-g}		0,76	J/m ²
μ_{AIN}		$2,15 \times 10^{11}$	Pa
$\mu_{\alpha-Fe}$		$0,35[12,6-0,007(T-1013)] \times 10^{10}$	Pa
$V_{\alpha-Fe}$		0,293	-

Para mais informações sobre os aços utilizados como modelo nessa dissertação, o aço 1 foi alvo de estudos de Kumano et al.;⁽⁷⁾ o aço 2 foi alvo de estudos de Iwayama e Haratani⁽⁸⁾ e o aço 3 foi alvo de estudos de Jae Hoon Oh.⁽⁹⁾

3.1 Componentes Química e Elástica

Na Figura 2 (a), são apresentadas as curvas de ΔG^Q em relação à temperatura de precipitação, enquanto na Figura 2 (b) os resultados encontrados para ΔG^E , tanto para a nucleação coerente, quanto para a nucleação semi coerente, apenas para o aço 1, uma vez que os resultados dessa variável não depende da concentração dos elementos formadores do precipitado.

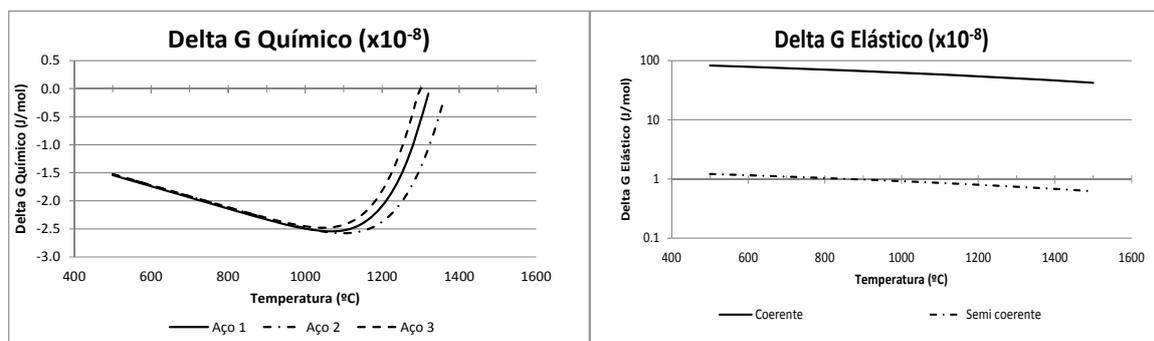


Figura 2: (a) Curvas de ΔG^Q para os aços estudados. (b) Valores de ΔG^E por diferentes modelos de nucleação.

3.2 Componente de Lacunas em Excesso - ΔG^L

A componente ΔG^L não varia com a concentração dos elementos, e os resultados estão sintetizados na Figura 3.

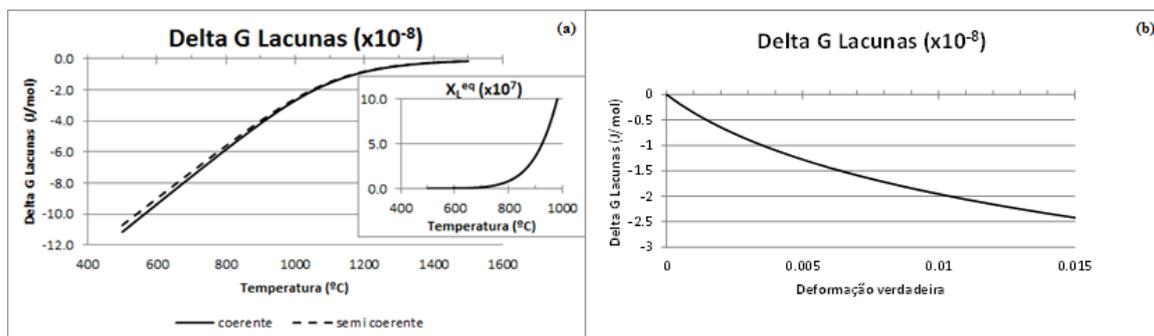


Figura 3: (a) Variação de ΔG^L com a temperatura para os aços estudados. (b) Variação de ΔG^L com a deformação verdadeira.

3.3. $\Delta G_{\text{VOLUMÉTRICO}}$

Os valores encontrados para $\Delta G_{\text{volumétrico}}$ ficaram próximos para os três aços modelados, levando-se em consideração o local onde a nucleação ocorre. Por essa razão, para facilitar a visualização, apenas os dados referentes ao aço 1 serão apresentados. Na Figura 4 (a) é apresentada a curva de $\Delta G_{\text{volumétrico}}$ coerente, enquanto na Figura 4 (b) é apresentada a curva para $\Delta G_{\text{volumétrico}}$ semi coerente.

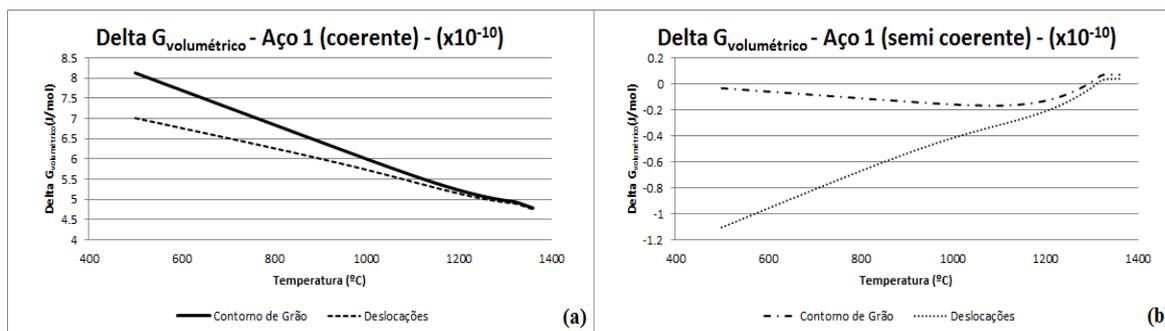


Figura 4: (a) $\Delta G_{\text{volumétrico}}$ para a nucleação coerente do aço 1. (b) $\Delta G_{\text{volumétrico}}$ para a nucleação semi coerente do aço 1.

4 DISCUSSÃO

Para toda a faixa modelada, entre 500°C e 1500°C, o resultado da modelagem coerente foi um valor positivo da componente volumétrica da nucleação. Dada a baixíssima solubilidade do AlN na matriz ferrítica, acredita-se que a interface precipitado-matriz já seja, inicialmente, semi-coerente. Os resultados da modelagem coerente e semi coerente serão discutidos por parâmetro modelado.

Calculou-se o valor de C para várias temperaturas, de 500°C a 1300°C, para o aço 1, e os resultados foram utilizados para os três aços, uma vez que, na prática, eles são quimicamente similares. O parâmetro C indica uma baixíssima coerência entre os precipitados e a matriz. À temperatura de 600°C, o valor de C encontrado foi de 0,876. Em temperaturas próximas à 1200°C, C assume o valor 1, indicando nucleação incoerente.

4.1 Componentes Química e Elástica

A análise da Figura 2 (a) mostra que a componente química aumenta em módulo com o aumento da temperatura até um ponto próximo de 1100°C, quando seu valor

absoluto começa a diminuir. Segundo a teoria clássica da nucleação, em baixas temperaturas a difusão controla o processo de precipitação, enquanto a altas temperaturas, o nível de supersaturação se torna o fator controlador.

Outro ponto a ser destacado é que, quanto maior o produto da concentração de Al e N no aço, maior é o valor absoluto de ΔG^Q . Esse pode ser um sinal da importância da supersaturação em relação à difusão, uma vez que a Figura 2 (a) mostra que aços de maior concentração e, conseqüentemente, de maior supersaturação, apresentam nucleação favorecida até valores maiores de temperatura.

Como se pode ver na Figura 2(b), os valores de ΔG^E são positivos e diminuem com o aumento da temperatura. Naturalmente, a componente ΔG^E é positiva, como já era esperado, uma vez que a acomodação dos precipitados na matriz deve elevar o nível de energia da matriz a fim de comportar os precipitados. Pode-se ver, ainda, que a modelagem coerente prevê valores aproximadamente 100 vezes maiores do que os valores de ΔG^Q , enquanto o modelo semi coerente prevê valores de ΔG^E e ΔG^Q na mesma ordem de grandeza.

4.2 Componente de Lacunas em Excesso - ΔG^L

A partir da análise da Figura 3 (a), pode-se ver que ΔG^L aumenta aproximadamente uma ordem de grandeza, em módulo, entre 500°C e 1000°C. Esse aumento do valor absoluto se deve ao aumento da quantidade de lacunas em excesso. No detalhe da Figura 3 (a), é mostrada a variação da concentração de lacunas em equilíbrio, X_L^{eq} , com a temperatura. Com o aumento da temperatura, X_L^{eq} aumenta exponencialmente, resultando no consumo de parte das lacunas em excesso, diminuindo o valor de ΔG^L . Mesmo com a diminuição das lacunas em excesso com o aumento da temperatura, os valores de ΔG^L se apresentam na mesma ordem de grandeza de ΔG^Q . O tipo de nucleação não influencia fortemente no valor de ΔG^L , como também pode ser visto.

Na Figura 3 (b), pode-se ver a influência do grau de deformação da matriz, ϵ , no valor de ΔG^L , à temperatura de 900°C. Percebe-se, a partir da figura, que o aumento no nível de deformação do metal contribui com o aumento do valor absoluto de ΔG^L . Um aumento da deformação verdadeira de 0,5% para 1,5% aumenta a quantidade de lacunas em excesso e contribui para a nucleação. O resultado foi que ΔG^L passou de aproximadamente $-1,3 \times 10^8$ J/mol para aproximadamente $-2,5 \times 10^8$ J/mol.

4.3. Parâmetro de Precipitação em Deslocações

Esse parâmetro não foi adicionado à seção resultados, porém foi adicionado aqui, por que o interessante não é o valor do parâmetro em si, mas sua tendência. Um fato bastante interessante ocorreu na modelagem desse parâmetro. Isto por que, analisando a equação (12), nota-se que o parâmetro de precipitação em deslocações depende do módulo de cisalhamento da ferrita (que varia com a temperatura) e da energia interfacial, que também varia com a temperatura. Porém, o fator de nucleação em si se manteve constante com a temperatura. O mais provável é que a influência de $\mu_{\alpha-Fe}$ foi anulada pela variação que esse mesmo parâmetro provoca na energia interfacial.

4.4 Parâmetro de Precipitação em Contornos de Grãos

Na Figura 1 foi mostrado um esquema simplificado das forças associadas à nucleação. O balanço de energia exige, desde que as condições citadas para o cálculo de ϕ sejam obedecidas, que a energia interfacial da ferrita se relacione com aquela do contorno precipitado-ferrita de acordo com a equação (16).

$$\gamma_{\alpha-Fe} = 2 * \cos(\phi) * \gamma_{AlN-\alpha-Fe} \quad (16)$$

Essa condição é necessária de forma que toda a energia seja consumida na formação dos novos precipitados. Caso contrário, deveria haver um termo adicional na equação acima, indicando o excesso de energia a ser liberado na destruição da superfície anterior e formação das novas superfícies.

O problema na precipitação do AlN é exatamente esse: mesmo para um ângulo igual a zero, em que o cosseno é máximo, a soma das energias necessárias à criação das novas superfícies é menor que a energia do contorno de grão entre grãos ferríticos. Assim, a equação (16) não pode ser utilizada na maneira como foi escrita para o cálculo do ângulo entre precipitado/contorno de grão, pois o cosseno assume valores (em módulo) maiores que 1. Na Figura 5 (a) é apresentado um caso em que a condição acima é válida,⁽¹⁰⁾ enquanto na parte (b) da mesma figura é mostrado o que parece estar acontecendo no caso da precipitação de AlN em ferrita.

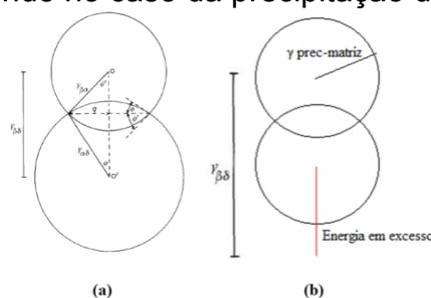


Figura 5: (a) Construção na rede de Wulff para o núcleo de um precipitado α em uma interface α/β ⁽¹⁰⁾. (b) Diagrama de Wulff para a precipitação de AlN em ferrita.

Dessa forma, seria necessário contabilizar a energia perdida com a destruição das áreas antigas e a criação das novas áreas. Como essa medida não foi encontrada na literatura, e para que a nucleação em contornos de grão pudesse ser realizada, assumiu-se que $\xi^{C.G.}$ seja igual a 0,4, valor próximo a ξ^{des} , 0,38.

4.5. $\Delta G_{VOLUMÉTRICO}$

Como pode ser visto na Figura 4 (a), os resultados foram positivos em toda a faixa de temperatura para ambos locais de nucleação. Entretanto, ao se analisar a Figura 4 (b), nota-se que $\Delta G_{volumétrico}$ assume valores negativos na nucleação semi coerente. A temperatura em que o $\Delta G_{volumétrico}$ se torna positivo é a temperatura em que ocorre a dissolução completa do Alumínio e do Nitrogênio no aço, uma vez que nessa temperatura, não há força motriz para a precipitação. Essas temperaturas são: 1300°C para o aço 1, 1340°C para o aço 2 e 1270°C para o aço 3. Iwayama e Haratani⁽⁸⁾ estudaram o aço 3 e determinaram a temperatura em que a solubilização total do precipitado ocorria. Segundo seus estudos, a completa solubilização do AlN ocorre no intervalo entre 1290°C e 1310°C. Dessa forma, o valor encontrado pela

modelagem está em excelente acordo com os resultados experimentais (erro de 1,5%). A justificativa para a pequena diferença entre o valor previsto e o valor real é que o valor previsto assume condição de equilíbrio, e o tempo para uma condição de equilíbrio ocorrer, teoricamente, é infinito.

As curvas que mostram $\Delta G_{\text{volumétrico}}$ para a nucleação em deslocações apresentam forma bastante diferente daquelas que modelam a nucleação em contornos de grãos. Este fato se deve à contribuição de ΔG^L . Com a diminuição da temperatura, a força motriz aumenta muito por causa do excesso de lacunas, que por sua vez, é causado pela diminuição da concentração de equilíbrio de lacunas.

Em altas temperaturas, a componente química volta a dominar o valor de $\Delta G_{\text{volumétrico}}$, de modo que sua curva se aproxima, em forma, da curva de ΔG^Q . As temperaturas teóricas em que ocorreria completa dissolução do precipitado, para a nucleação em deslocações seriam de 1320°C, 1360°C e 1290°C para os Aços 1, 2 e 3, respectivamente. Nota-se que a temperatura predita para dissolução dos precipitados pela nucleação em deslocações, para o aço 3, caiu no limite inferior da faixa de temperatura encontrada por Iwayama e Haratani. Observa-se que as temperaturas previstas para o final de precipitação em deslocações são maiores que aquelas previstas para contornos de grãos. Uma possível causa para isso é que a precipitação em deslocações possa ser mais favorecida termodinamicamente que a precipitação em contornos de grãos.

4.6. Precipitação em Deslocações X Precipitação em Contornos de Grãos

Analisando-se a Figura 4 (b), a conclusão obtida seria que a nucleação em deslocações é sempre favorecida. Para baixas temperaturas, esse resultado está correto. Porém, o valor de $\xi^{C.G.}$ deve ser menor (e não igual, como foi utilizado) que o de ξ^{Desl} , se aproximando de zero, uma vez que a criação de novas áreas no caso de precipitação em contornos de grãos requer menos energia que aquela liberada na destruição do contorno de grão ferrítico existente. Por esse motivo, foi feita a modelagem de ΔG^* para o caso de $\xi^{C.G.}$ assumir o valor 0,2. O resultado encontrado para o aço 1 é mostrado na Figura 6.

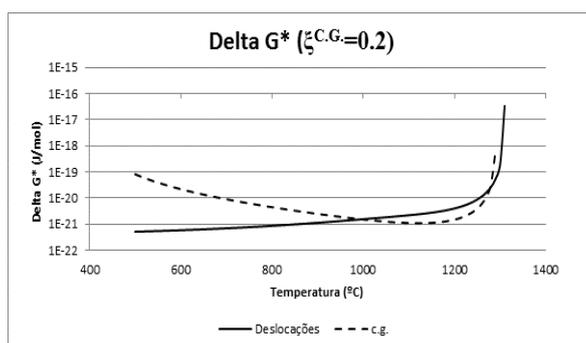


Figura 6: Delta G crítico de nucleação para o caso de $\xi^{C.G.}=0,2$ no aço 1.

Analisando agora a Figura 6, percebe-se que em temperaturas maiores que aproximadamente 1000°C, a nucleação em contornos de grãos passa a ser favorecida. Não se pode, a partir da modelagem utilizada, e utilizando os dados encontrados, apenas, definir exatamente a temperatura em que ocorre a inversão do local de precipitação, de contornos de grãos para deslocações, uma vez que não foi possível calcular o valor de $\xi^{C.G.}$. Ao se variar esse parâmetro, a temperatura em que ocorre a mudança também varia.

5 CONCLUSÕES

Foi proposto um modelo para a modelagem termodinâmica da precipitação de AlN em aços elétricos. O modelo se baseia na modelagem da energia livre de Gibbs total para a precipitação, ΔG_{total} . Essa variável foi, então, desmembrada em suas várias componentes e cada componente foi estudada separadamente: A influência da concentração dos elementos formadores de precipitado na solução, bem como os efeitos de deformações elásticas na rede, e a influência de lacunas foram levados em conta. Por último, a influência do local da precipitação (contornos de grãos e deslocamentos) também foi considerada. O modelo foi aplicado para o estudo de três aços diferentes e mostrou-se que a nucleação do AlN em aços elétricos deve ser semi coerente com a matriz, já que a modelagem coerente levou a valores positivos de ΔG^* e de $\Delta G_{\text{volumétrico}}$. Mostrou-se, ainda, que os termos ΔG^E e ΔG^L não dependem da concentração dos elementos formadores de precipitados.

Foi discutido o cálculo do parâmetro de precipitação em contornos de grãos, e concluiu-se que esse parâmetro não é bem calculado pela equação comumente apresentada pela literatura, pois um termo adicional referente à energia em excesso deveria ser adicionado à equação do balanço energético do contorno de grão.

Por fim, foi analisado o local mais provável de ocorrência da precipitação. Concluiu-se que em baixas temperaturas, a precipitação deve ocorrer em deslocamentos, enquanto em temperaturas mais altas, ela deve ocorrer em contornos de grãos.

Agradecimentos

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

REFERÊNCIAS

- 1 PORTER, D. A. E EASTERLING, K. E. *Phase Transformations in Metals Alloys*. 2^a edição. London: Chapman & Hall, 1992.
- 2 REED-HILL, R. E. *Physical Metallurgy Principles*. 2^a edição. New York: Litton Educational Publishing, Inc., 1973.
- 3 GALBRAITH, J. M., TOSTEN, M. H. E HOWELL, P. R. Equilibrium shape of nuclei at interphase interfaces. *Journal of Materials Science Letters* 5 (1986) 881-882, 1986.
- 4 ROBSON, J. D., JONES, M. J. E PRANGNELL, P. B. Extension of the N-model to predict competing homogeneous and heterogeneous precipitation in Al-Sc alloys. *Acta Materialia*. Vol. 51, pp. 1453–1468, 2003.
- 5 CHENG, L. M., HAWBOLT, E. B. E MEADOWCROFT, T. R. Modelling of AlN precipitation in low carbon steels. *Scripta Materialia*, Vol. 41, pp. 673-678. N° 6, 1999.
- 6 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*. 19, pp. 15-17, 1980.
- 7 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.
- 8 SUN, W. P. Measurement and analysis of MnS precipitation in electrical steel. Montreal, tese de doutorado, McGill University, 1991.
- 9 REIS, F. A. A. Modelagem da precipitação de MnS em aços. Belo Horizonte, dissertação de mestrado, UFMG, 2010.
- 10 OH, J. H. AlN precipitation in dual-phase 3% Si electrical steels. Montreal, Canadá. Tese de doutorado, McGill University, 2000.