

## PRECIPITAÇÃO DE NITRETO DE ALUMÍNIO NO AÇO Fe- 3%Si<sup>1</sup>

Fabrcio Luiz de Alcântara<sup>2</sup>  
Ronaldo Antnio Neves Marques Barbosa<sup>3</sup>  
Marco Antnio da Cunha<sup>4</sup>

### Resumo

Na produão do ao silcio GO de alta permeabilidade, partculas de precipitados de sulfeto de cobre (CuS), sulfeto de cobre/manganês (Cu,Mn)S e de nitreto de alumnio (AlN) retardam o crescimento normal de grãos durante a recristalizao primria, causando um crescimento preferencial de grãos com orientao de Goss durante a recristalizao secundria. A precipitao de sulfetos acontece durante a etapa de laminao a quente e a do nitreto de alumnio durante a etapa de laminao a quente e recozimento do laminado a quente. Neste trabalho foi estudado a precipitao de AlN durante a deformao a quente do ao silcio de grão orientado de alta permeabilidade. Amostras retiradas aps o laminador desbastador foram submetidas a um aquecimento controlado, compresso e resfriamento brusco para simular uma laminao com acabamento reversvel. As amostras foram analisadas via microscopia eletrnica de transmisso (MET) e via Espectrometria de Emissao ptica em Plasma com acoplamento Indutivo (ICP-OES) foi utilizado para quantificar a precipitao. Com os resultados gerados neste trabalho foi possvel esboar os diagramas temperatura-tempo-precipitao (PTT) para a precipitao de nitreto no ao silcio de grão super orientado (HGO).

**Palavras-chave:** Aço silcio; Precipitao; Nitreto de alumnio.

### ALUMINIUM NITRIDE PRECIPITATION IN Fe- 3%Si STEEL

#### Abstract

In the production of high permeability grain oriented steel precipitate particles of copper and manganese sulphides and aluminium nitride delay normal grain growth during primary recrystallization, causing preferential growth of grains with Goss orientation during secondary recrystallization. The sulphides precipitate during the hot rolling process. The aluminium nitride particles are formed during hot rolling and the hot band annealing process. In this work AlN precipitation during hot deformation of a high permeability grain oriented 3%Si steel is examined. In the study, transfer bar samples were submitted to controlled heating, compression and cooling treatments in order to simulate a reversible hot rolling finishing. The samples were analyzed using the transmission electron microscope (TEM) and analyses by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) were used to quantify the precipitation. The results allowed to describe the precipitation kinetics by a precipitation-time-temperature (PTT) diagram for AlN formation during hot rolling.

**Key words:** Silicon steel; Precipitation; Aluminum nitride.

<sup>1</sup> Contribuião tcnica ao 68<sup>o</sup> Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

<sup>2</sup> Engenheiro Mecnico, Doutor em Engenharia Metalrgica e de Materiais pela UFMG, Pesquisador da APERAM, MG, Brasil.

<sup>3</sup> Professor associado, Departamento de Engenharia Metalrgica e de Materiais, UFMG, Membro da ABM, MG, Brasil.

<sup>4</sup> Professor associado, Departamento de Engenharia Metalrgica e Engenharia dos Materiais, Unileste, MG, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

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

Precipitados de sulfeto de manganês (MnS), sulfeto de cobre (CuS) e nitreto de alumínio (AlN) têm sido extremamente utilizados como inibidores de crescimento de grão em aços elétricos. A morfologia, a fração volumétrica e a distribuição de tamanho destes precipitados têm considerável importância na melhoria da textura final e, portanto, nas propriedades magnéticas do aço GO. Partículas muito finas, menores do que 100 nm, dificultam o movimento dos contornos de grão, pois aumentam a força de ancoramento, reduzindo a força motriz para crescimento secundário dos grãos. Partículas grossas, maiores que 100nm, não funcionam como inibidores de crescimento de grão. Além disto, é muito importante conhecer a quantidade e distribuição das partículas durante a laminação a quente e no primeiro recozimento.<sup>(2)</sup>

O ponto crucial para a produção de aço silício de grão orientado utilizando o AlN como inibidor é assegurar que este último seja precipitado finamente nos processos de laminação a quente e recozimento da bobina laminada a quente.

O produto de solubilidade do AlN no aço silício de grão orientado, na fase ferrita<sup>(3)</sup> e na fase austenita,<sup>(4)</sup> pode ser expresso pelas Equações 1 e 2, respectivamente.

$$Ferrita \Rightarrow \log[(\%Al)(\%N)] = -\frac{8296}{T} + 1,69 \quad (1)$$

$$Austenita \Rightarrow \log[(\%Al)(\%N)] = -\frac{7400}{T} + 1,95 \quad (2)$$

Iwayama e Haratami<sup>(5)</sup> e Oh, Cho e Jonas<sup>(6)</sup> estudaram a precipitação de AlN no aço silício. Em seus trabalhos foi caracterizada e investigada a cinética de precipitação do AlN formado durante a deformação a quente.

## 2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

O material utilizado nas experiências é composto por amostras de aço Fe- 3%Si retiradas do esboço, cuja composição química está mostrada na Tabela 1. Para o ensaio de compressão foram utilizadas amostras usinadas na dimensão 90 mm de comprimento por 10 mm de diâmetro. As amostras foram inicialmente aquecidas até 1.370°C por 30min e resfriadas rapidamente em água fria. Para evitar a oxidação durante o aquecimento e encharque as amostras foram encapsuladas em tubo de quartzo sobre vácuo. O teste de compressão foi realizado no simulador Gleeble 3500 (Figura 1). Este experimento foi projetado para simular o ciclo térmico de uma laminação com acabamento reversível, como em uma laminação via Steckel. As amostras foram aquecidas no simulador Gleeble até 1.350°C por 5min, resfriadas a uma taxa de 25°C/s até as temperaturas de teste (1.200°C, 1.100°C, 1.000°C e 900°C), e mantidas nestas temperaturas por 3s para equalizar a temperatura antes do primeiro passe de deformação. Foi aplicada uma deformação de 40% e taxa de 0,13s<sup>-1</sup>, seguido de um encharque nas temperaturas de teste com diferentes tempos (1, 10, 100, 1000s) antes da segunda deformação de 40% e taxa de 0,13s<sup>-1</sup>, seguido de um resfriamento rápido em água.

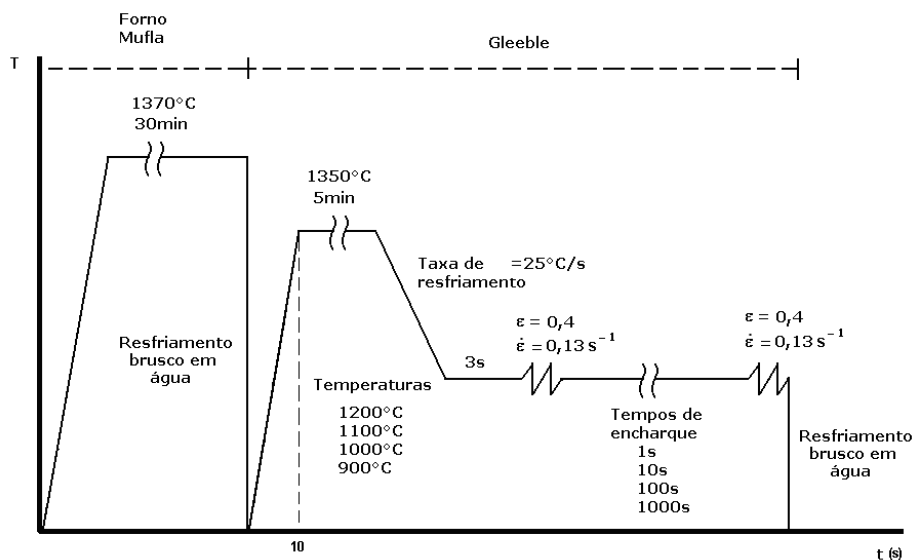


Figura 1. Desenho esquemático do recozimento e do ensaio de compressão.

Tabela 1. Composição química percentual do esboço

Elemento	Si	C	N	Al	Cu
%At	3,028	0,069	0,0094	0,0216	0,0941

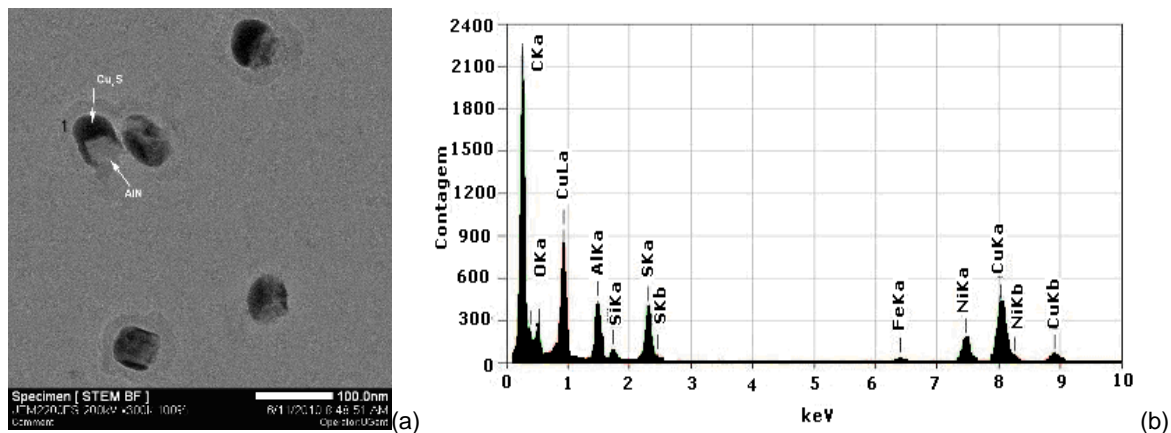
Para caracterização dos precipitados formados durante o tratamento termo mecânico, foram utilizadas amostras de replica de extração em filme de carbono analisadas no microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução (MET). As análises foram realizadas nos microscópios JEOL 2200FS e Tecnai G2 F20 operados a 200kV, equipados com câmera CCD e com Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). Para quantificar a precipitação do AlN foram utilizados métodos de dissolução e análise química via Espectrometria de Emissão Óptica em Plasma com acoplamento Indutivo (ICP-OES).

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para todas as condições de testes as partículas de precipitados foram analisadas por EDS e padrão de difração. Para cada tipo de partícula, sulfeto, nitreto ou co-precipitado de sulfeto e nitreto, foram analisados cerca de 200 precipitados e obtida a distribuição de tamanho.

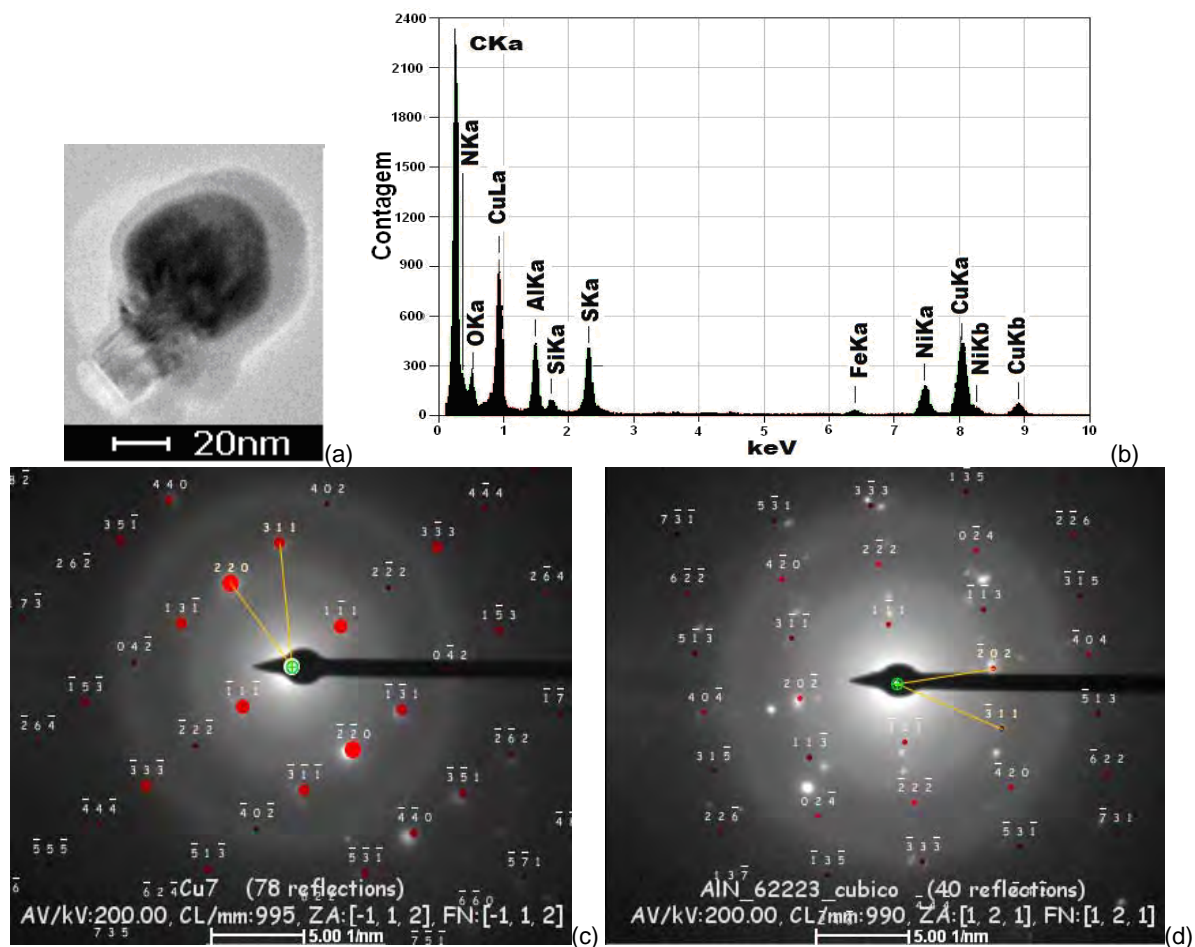
A Figura 2 mostra a micrografia da extração de replica em filme de carbono e o espectro de EDS da amostra deformada a 900°C e tempo de encharque de 1.000s entre as duas deformações. Existem partículas com morfologia esférica e partículas com morfologia esférica associada a morfologia cúbica. As partículas com morfologia esférica foram identificadas como precipitado de sulfeto de cobre ( $Cu_xS$ ) e as partículas com morfologia esférica associada a morfologia cúbica foram identificadas como precipitados de  $Cu_xS+AlN$ , onde a parte esférica corresponde ao  $Cu_xS$  e a morfologia cúbica ao AlN. Pode-se observar também uma diferença de contraste entre os precipitados de  $Cu_xS$  e AlN:  $Cu_xS$  mostra um contraste mais escuro com a camada de carbono por outro lado o AlN tem um contraste mais fraco. Para a temperatura de 900°C foram observados os mesmos tipos de precipitados mesmo com tempo de encharque de 1s entre as duas deformações, mostrando que o tempo de incubação para a precipitação de AlN, sobre as condições de teste deste

trabalho, a 900°C, é abaixo de 1s. A frequência das partículas de  $\text{Cu}_x\text{S}+\text{AlN}$  aumenta com o aumento do tempo de encharque e o tamanho médio das partículas foi de 50nm.



**Figura 2.** Micrografia da extração de réplica em filme de carbono via MET mostrando a precipitação de  $\text{Cu}_x\text{S}+\text{AlN}$  (a) e a espectro de EDS da partícula de  $\text{Cu}_x\text{S}+\text{AlN}$  (b).

A análise do padrão de difração mostrou que as partículas de  $\text{Cu}_x\text{S}$  apresentam uma estrutura hexagonal compacta com parâmetros de rede  $a=0,3794\text{nm}$  e  $c=1,6341\text{nm}$ ; e que as partículas de  $\text{AlN}$  apresentam uma estrutura cúbica de face centrada com parâmetro de rede  $a = 0,3956\text{nm}$ , como pode ser observado na Figura 3.



**Figura 3.** Micrografia de um precipitado de  $\text{Cu}_x\text{S}+\text{AlN}$  (a), porcentagem atômica (b) e padrão de difração ((c) e (d)) para a amostra ensaiada a 900°C

Na temperatura de teste de 1.000°C as partículas esféricas foram identificadas como  $Cu_xS$  e  $(Cu,Mn)S$ . As partículas de  $(Cu,Mn)S$  tendem a aumentar a frequência com o aumento do tempo de encharque. As partículas de AlN aparecem associadas com  $Cu_xS$ , como descrito anteriormente, e com  $(Cu,Mn)S$ . Precipitados de nitreto, associados com sulfetos, foram observadas com tempo de encharque de 1s, mas a frequência de cada precipitado aumenta com a tempo de encharque, particularmente após 100s de encharque. A média de tamanho das partículas de co-precipitados de AlN aumenta com o aumento do tempo de encharque de 39nm a 1s para 73nm a 1.000s de encharque.

Para temperaturas de teste de 1.100°C e 1.200°C as partículas precipitadas foram predominantemente de sulfetos, observando-se um aumento na frequência de partículas de  $(Cu,Mn)S$  com o aumento da temperatura e tempo de encharque.

A quantidade de alumínio como precipitado de AlN, medida através da dissolução e análise no ICP-OES, para diferentes temperaturas e tempos de encharque (Figura 4). Para estimar a fração de precipitação para as diferentes temperaturas de teste e tempos de encharque, assumiu-se que o Al nos precipitados está presente somente nas partículas de AlN. A quantidade de Al como AlN no equilíbrio foi calculada a partir das Equações 1 e 2, e das porcentagens em equilíbrio de ferrita e austenita em diferentes temperaturas. A porcentagem de Al como precipitado de AlN, em função da temperatura, está também mostrada na Figura 4. Para alta temperatura de teste e longo tempo de encharque os valores de Al como AlN tendem a se aproximar dos valores calculados no equilíbrio. De acordo com a Figura 4, a precipitação de AlN inicia a 1.124°C.

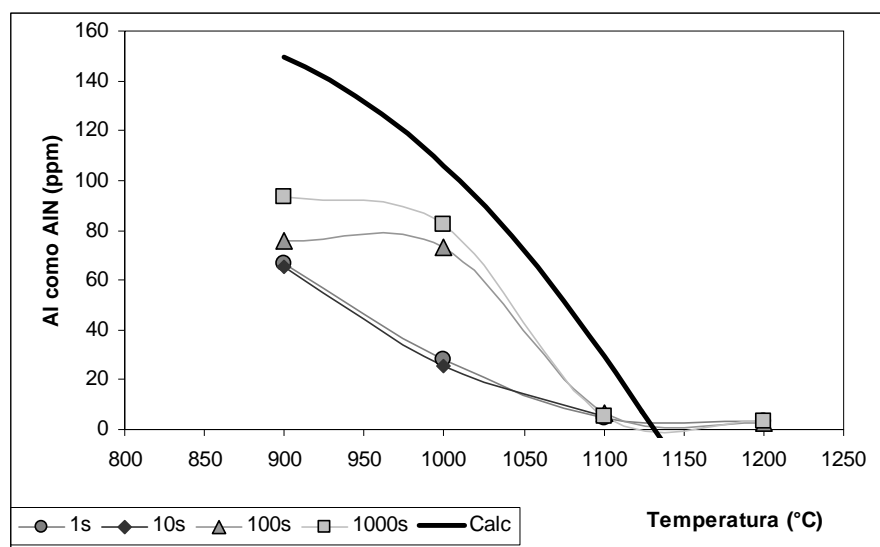


Figura 4. Análise de alumínio como nitreto de alumínio via ICP-OES.

A Figura 5 mostra a curva PTT para o nitreto de alumínio obtida com os dados deste trabalho, mostrando a curva de início de precipitação e a curva de 50% de precipitação comparada com a curva de início de precipitação obtida por Iwayama e Haratani<sup>(5)</sup> e por Oh, Cho e Jonas.<sup>(6)</sup> Pode-se observar que o nariz da curva de início da precipitação do nitreto de alumínio deste trabalho, ocorre provavelmente abaixo de 900°C, para tempo menor que 1s, e a precipitação não se completa nos 1.000s de teste. No trabalho de Haratani a precipitação iniciou a 14s temperatura de 1.150°C; no trabalho de Oh a precipitação iniciou a 95s temperatura de 1.000°C.

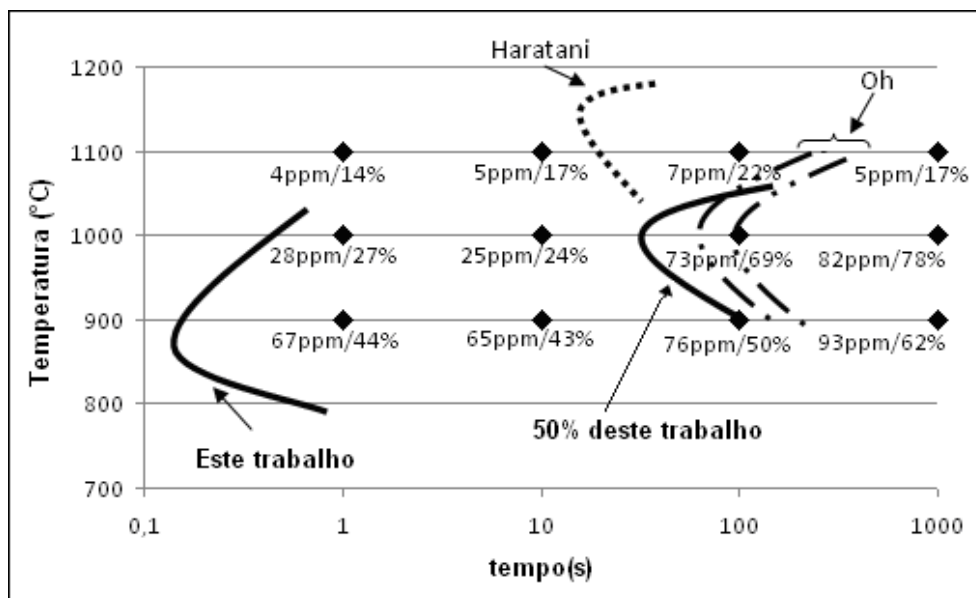


Figura 5. Diagrama precipitação - tempo - temperatura para nitretos.

As diferenças observadas entre este trabalho e os trabalhos de Iwayama e Haratani<sup>(5)</sup> e Oh, Cho e Jonas<sup>(6)</sup> podem ser explicadas pelas seguintes justificativas: na experiência de Iwayama e Haratani<sup>(5)</sup> o aço não sofreu deformação e tinha maior teor de alumínio, o que justifica a maior temperatura e tempos mais longos para início de precipitação. Na experiência de Oh, Cho e Jonas<sup>(6)</sup> o aço utilizado tinha Al mais baixo, o que reduz a temperatura para início de precipitação. Porém, a taxa de deformação foi muito menor do que a deste trabalho, sendo assim, a densidade de deslocamentos é menor, o que justifica o tempo de início de precipitação mais longo.

A temperatura de precipitação é determinada pelo produto de solubilidade e a quantidade relativa de ferrita e austenita na estrutura. Apesar do aço utilizado no presente trabalho ter apresentado maior produto de solubilidade do que as referências<sup>(5,6)</sup> eles tinham um maior conteúdo de carbono e uma maior porcentagem de austenita. As temperaturas de equilíbrio para início de precipitação, calculadas com base nas Equações 1 e 2 e a fração em equilíbrio das fases ferrita e austenita, como explicado acima, foram 1.288°C e 18,65%, obtidas por Iwayama e Haratani<sup>(5)</sup> e 1.160°C e 27,50%, obtidas por Oh, Cho e Jonas.<sup>(6)</sup>

Segundo Dutta, Valdes e Sellars<sup>(7)</sup> o tempo para início da precipitação depende da supersaturação, da energia de ativação, da deformação e da taxa de deformação.

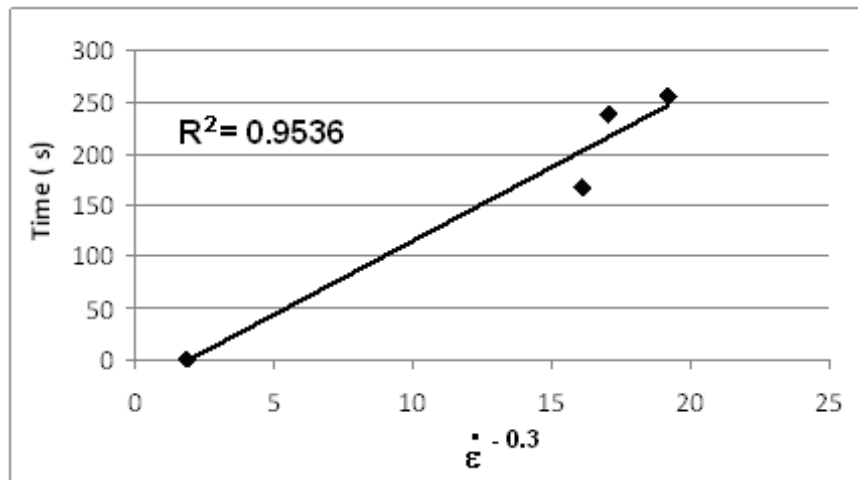
A alta taxa de deformação utilizada neste trabalho explica o curto tempo de incubação em comparação aos trabalhos de Iwayama e Haratani<sup>(5)</sup> e Oh, Cho e Jonas.<sup>(6)</sup> Nas experiências de Haratani não foi aplicada deformação. No trabalho de Oh foi utilizado duas taxas de deformação,  $3,4 \times 10^{-5} s^{-1}$  e  $1,1 \times 10^{-1} s^{-1}$ , as quais são menores do que a taxa de deformação utilizada neste trabalho ( $0,13 s^{-1}$ ). Baseado no trabalho de Dutta, Valdes e Sellars,<sup>(7)</sup> o tempo para início da precipitação é proporcional ao inverso da raiz quadrada da taxa de deformação:

$$t_{ps} \propto \varepsilon^{-0,5} \quad (3)$$

Na ferrita a taxa de recuperação é maior do que na austenita, devido à maior energia de falha de empilhamento, e assim sendo o tempo para inicio da precipitação pode ser expresso por:<sup>(6)</sup>

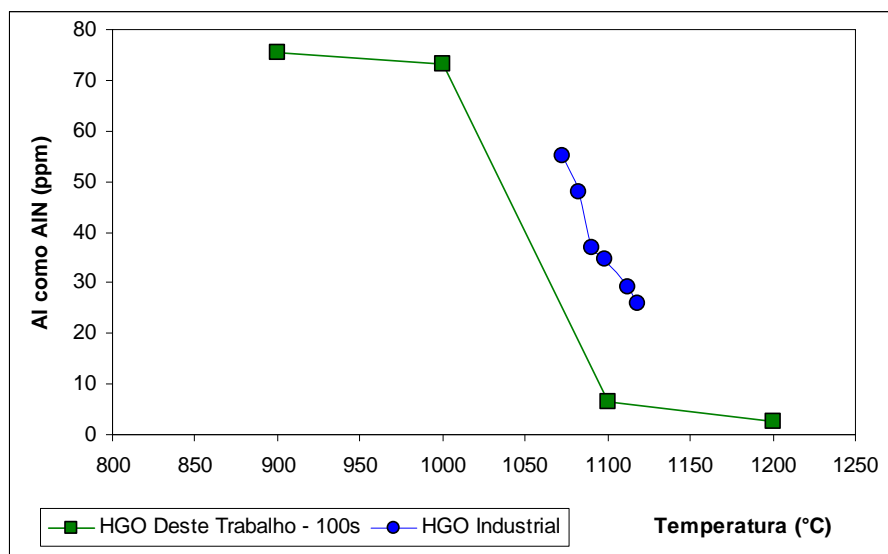
$$t_{ps} \propto \varepsilon^{-0,3} \quad (4)$$

Na Figura 6 o tempo para início de precipitação obtido neste trabalho é comparado com os dados do trabalho de Oh, com boa correlação com a expressão descrita acima.



**Figura 6.** Efeito de taxa de deformação no tempo de início de precipitação.

Na Figura 7 são comparados resultados industriais com os obtidos neste trabalho para a precipitação do nitreto de alumínio. A figura mostra a quantidade de Al como precipitado de AlN em função da temperatura, para amostras industriais de HGO laminadas a quente e amostras de HGO deste trabalho (encharque de 100 s), medidos via ICP-OES. A comparação é feita com as amostras que tiveram tempo de encharque de 100 s por ser a condição mais próxima do tempo de laminação de acabamento no laminador Steckel. Pode-se observar a mesma tendência entre as duas curvas. As amostras processadas industrialmente foram submetidas a uma maior redução, o que pode justificar o maior teor de Al como AlN para a mesma temperatura. Além disso, as amostras industriais foram resfriadas da temperatura de acabamento até a de bobinamento, aproximadamente 600°C, e a partir daí tiveram resfriamento lento. Nessa temperatura pode ainda ocorrer crescimento das partículas formadas, aumentando a fração precipitada.



**Figura 7.** Volume de Al como precipitado de AlN em função da temperatura, para amostras de HGO industrial e amostras de HGO deste trabalho (encharque de 100s), medidos via ICP-OES.

As partículas de nitreto observadas neste trabalho estavam sempre associadas a partículas de sulfeto, particularmente  $\text{Cu}_x\text{S}$ , que tende a precipitar sobre as partículas de  $\text{AlN}$ . Mais detalhes da cinética de precipitação de sulfetos serão apresentados em outro artigo.

#### 4 CONCLUSÃO

- O diagrama de precipitação de nitreto obtido a partir de ensaio de compressão a quente permite explicar os precipitados observados em amostras industriais produzidas numa laminação a quente com acabamento reversível, em um laminador Steckel;
- a curva PTT para o nitreto de alumínio apresenta o nariz da curva para início da precipitação abaixo de  $900^\circ\text{C}$  e tempo menor que 1s, e a precipitação não se completa nos 1.000s de teste;
- a curva de início de precipitação obtida neste trabalho está deslocada para tempos mais curto por causa da composição química do aço silício utilizado e do uso da precipitação induzida por deformação e da taxa de deformação aplicada na experiência;
- os precipitados  $\text{CuS}$  apresentam uma estrutura hexagonal compacta e o  $\text{AlN}$  uma estrutura cúbica de fase centrada;
- para minimizar ou eliminar a precipitação do  $\text{AlN}$  durante a laminação a quente industrial é necessário assegurar que a laminação de acabamento ocorra a temperatura igual ou superior a  $1.100^\circ\text{C}$ .

#### REFERENCIAS

- 1 L.M. CHENG, Study of the Kinetics of Precipitation Dissolution and Coarsening of  $\text{AlN}$  in Low Carbon Steels, University of California, 1992;
- 2 SUN W.P., "Measurement and Analysis of  $\text{MnS}$  Precipitation in Electrical Steels", Canada, 1991;
- 3 L.S. DARKEN, R.P. SMITH and E.W. FILER, Trans AIM, 191, (1951), 1174-79;
- 4 H. SAWAMURA and T. MORI, Tetsu to Hagane, 41, (1955), 1082;
- 5 IWAYAMA K. AND HARATANI T., "The Dissolution and Precipitation Behavior of  $\text{AlN}$  and  $\text{MnS}$  in Grain Oriented 3% Silicon Steel with High Permeability", J. Magn. Mater., pp. 15-17, 1980;
- 6 OH J.H., CHO S. H., JONAS J.J., "AIN Precipitation in Dual-phase 3% Si Electrical Steels", ISIJ International, vol. 41, pp. 484-491, 2001;
- 7 DUTTA B., VALDES E. and SELLARS C.M., "Mechanism and Kinetics Strain Induced Precipitation of  $\text{Nb}(\text{C},\text{N})$  in Austenite", Acta Metall. Mater., vol. 40, pp. 653-662, 1992.