

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Dissertação de Mestrado

“MODELAGEM DA PRECIPITAÇÃO DE MnS EM AÇOS
ELÉTRICOS DE GRÃO ORIENTADO”

Autor: Fabiano Augusto Araujo dos Reis
Orientador: Prof. Dr. Ronaldo A. N. M. Barbosa

Fevereiro de 2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

“MODELAGEM DA PRECIPITAÇÃO DE MnS EM AÇOS ELÉTRICOS”

Dissertação de Mestrado Apresentada ao Curso de
Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da
Universidade Federal de Minas Gerais.

Autor: Fabiano Augusto Araujo dos Reis

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo A. N. M. Barbosa

Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2010

*“As únicas leis da matéria são aquelas que nossas mentes devem fabricar
e as únicas leis da mente são fabricadas pela matéria.”*

James Clerk Maxwell

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais por tudo.

Ao professor Ronaldo Antônio Neves Barbosa pela orientação.

Aos professores do departamento de engenharia metalúrgica e de minas da UFMG pelo auxílio.

A Rosely Almeida Assunção e Daniel José de Oliveira Ferreira pela ajuda inestimável.

As alunas Taís de Souza Salgado e Karoline Almeida Oliveira pela colaboração.

A minha irmã Fernanda Cristiane Araujo dos Reis pelos chocolates.

A CAPES pelo financiamento.

A Maria Aparecida Pacheco pela paciência.

ÍNDICE

| | |
|---|------|
| LISTA DE FIGURAS | viii |
| LISTA DE TABELAS | x |
| LISTA DE SÍMBOLOS | xi |
| RESUMO | xv |
| ABSTRACT | xvi |
| CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO | 1 |
| CAPÍTULO 2: OBJETIVOS | 2 |
| CAPÍTULO 3: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 3 |
| 3.1 Aços elétricos..... | 3 |
| 3.1.1 Aços elétricos de grão orientado (GO) | 3 |
| 3.1.2 Aços Super GO | 5 |
| 3.2 Inibidores e seus efeitos no crescimento de grãos | 7 |
| 3.3 Considerações gerais sobre precipitação | 8 |
| 3.3.1 Produtos de solubilidade..... | 8 |
| 3.3.2 Sítios de nucleação para precipitação | 9 |
| 3.3.2.1 Nucleação nas deslocações: | 9 |
| 3.3.2.2 Nucleação nos contornos de grão: | 11 |
| 3.3.2.3 Nucleação nas falhas de empilhamento | 11 |
| 3.3.2.4 Nucleação na matriz e coerência dos precipitados: | 11 |
| 3.3.4 Teoria clássica de nucleação..... | 12 |
| 3.3.5 Teorias de crescimento e coalescimento de grão..... | 13 |
| 3.3.6 Relações tempo-temperatura-precipitação..... | 14 |
| 3.4 Métodos para detecção de precipitação | 16 |
| 3.4.1 Microscopia eletrônica..... | 16 |
| 3.4.2 Medida da resistividade elétrica | 16 |
| 3.4.3 Extração química | 17 |
| 3.4.4. Verificação de propriedades mecânicas..... | 17 |
| CAPÍTULO 4: MODELAGEM DA PRECIPITAÇÃO | 20 |
| 4.1 Termodinâmica da nucleação de precipitação de MnS | 20 |
| 4.1.2 Energia química associada à nucleação de MnS e AlN..... | 21 |

| | |
|--|-----------|
| 4.1.2.1 Cálculo das atividades no equilíbrio..... | 22 |
| 4.1.3 Energia de deformação associada à nucleação: | 24 |
| 4.1.4 Energia associada às lacunas em excesso | 24 |
| 4.1.5 Energia interfacial precipitado-matriz | 26 |
| 4.1.5.1 Fator de redução da energia interfacial para nucleação nas deslocações. | 27 |
| 4.1.5.2 Fator de redução da energia interfacial para nucleação nos contornos de grão | 27 |
| 4.1.6 Valores críticos para nucleação | 28 |
| 4.2 Cinética de nucleação | 29 |
| 4.2.1 Taxa de nucleação..... | 29 |
| 4.2.2 Tempo de início da precipitação | 32 |
| 4.2.3 Crescimento do precipitado. | 32 |
| 4.2.3.2 Tempo final de precipitação | 33 |
| 4.2.4 Coalescimento..... | 34 |
| CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES | 36 |
| 5.1 Variação da energia química na precipitação de MnS..... | 36 |
| 5.1.1 Atividades de Mn e S na matriz original. | 36 |
| 5.1.2 Atividades de Mn e S em equilíbrio. | 37 |
| 5.2 Variação da energia de deformação associada á nucleação..... | 42 |
| 5.3 Variação da energia associada às lacunas fora do equilíbrio..... | 45 |
| 5.4 Energia de formação da interface | 47 |
| 5.4.1 Fator de redução a Energia de formação da Interface para a nucleação nas deslocações | 48 |
| 5.4.2 Fator de redução da energia de formação da interface para nucleação em contorno de grão | 49 |
| 5.5 Valores críticos | 51 |
| 5.5.1 Diâmetros críticos | 51 |
| 5.5.2 Energia de Gibbs crítica para nucleação de MnS | 52 |
| 5.6 Taxa de nucleação..... | 54 |
| 5.7 Tempo inicial de precipitação..... | 55 |
| 5.8 Tempo final de precipitação | 56 |

| | |
|---|--------------------------------------|
| 5.9 Diagramas T-T-P | 57 |
| 5.10 Coalescimento..... | 59 |
| CAPÍTULO 6: CONSIDERAÇÕES FINAIS | 61 |
| 6.1 Conclusões | 61 |
| 6.2 Sugestões para trabalhos futuros..... | 62 |
| CAPÍTULO 7: REFERÊNCIAS | Erro! Indicador não definido. |
| APÊNDICE I..... | 68 |
| APÊNDICE II | 71 |
| APÊNDICE III..... | 74 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 3.1 – Diagrama de fases Fe-Si contendo 0,03% de C..... | 4 |
| Figura 3.2 – Esquema de fabricação de um aço GO..... | 6 |
| Figura 3.3 – Desenvolvimento dos aços elétricos..... | 6 |
| Figura 3.4 – Coerência dos precipitados na matriz: (a) coerente com desajuste positivo, (b) semi-coerente, (c) incoerente..... | 12 |
| Figura 3.5 – Curvas TTP para três aços elétricos..... | 15 |
| Figura 3.6 – Curvas de fluência para aços elétricos à 900°C: (a) sem a ocorrência de precipitação (b) com a ocorrência de precipitação..... | 19 |
| Figura 4.1 – Nucleação na fronteira de grão e representação das forças associadas..... | 28 |
| Figura 5.1a – Atividade de Mn na matriz original..... | 38 |
| Figura 5.1b – Atividade de S na matriz original..... | 38 |
| Figura 5.2a – Atividades de Mn em equilíbrio..... | 39 |
| Figura 5.2b – Atividades de S em equilíbrio..... | 39 |
| Figura 5.3 – Variação da energia química livre para precipitação de MnS..... | 41 |
| Figura 5.4a – Energia de deformação associada à nucleação coerente de MnS..... | 44 |
| Figura 5.4b – Energia de deformação associada à nucleação semi-coerente de MnS..... | 44 |
| Figura 5.5a – Variação da energia associada às lacunas fora do equilíbrio em função da temperatura para nucleação de MnS..... | 46 |
| Figura 5.5b – Variação da energia associada às lacunas fora do equilíbrio em função da deformação verdadeira para nucleação de MnS à 900 °C..... | 46 |
| Figura 5.6 – Energia para formação de interface semi-coerente..... | 50 |
| Figura 5.7 – Redução da energia de formação para interface semi-coerente em, (a) deslocações e (b) contornos de grão..... | 50 |
| Figura 5.8a – Variação da energia livre crítica para precipitação semi-coerente em deslocações..... | 53 |
| Figura 5.8b – Variação da energia livre crítica para precipitação semi-coerente em contorno de grão..... | 53 |
| Figura 5.9 – Taxas de nucleação para precipitação de MnS em aços elétricos..... | 54 |
| Figura 5.10 – Tempo para início de precipitação: curva calculada e pontos experimentais..... | 55 |

| | |
|--|----|
| Figura 5.11 – Tempos para início de precipitação: curvas calculadas e pontos experimentais..... | 56 |
| Figura 5.12 – Diagramas TTP para três aços Si: (a) aço A; (b) aço B e (c) aço C..... | 58 |
| Figura 5.13 – Coalescimento das partículas de MnS a quatro temperaturas de trabalho..... | 60 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 5.1 – Composição química de quatro aços GO, % em peso..... | 36 |
| Tabela 5.2 – Parâmetros de interação para o cálculo das atividades..... | 37 |
| Tabela 5.3 – Valores para parâmetros cristalográficos de MnS e ferrita..... | 40 |
| Tabela 5.4 – Parâmetros para análise da energia interfacial da precipitação de MnS..... | 48 |

LISTA DE SÍMBOLOS

PS – produto de solubilidade

$\{X\}$ – concentração em porcentagem em massa de x

M_i – massas molares de um elemento i qualquer

T – temperatura absoluta

R – constante universal dos gases

N_a – número de Avogadro

N_s – número de átomos por unidade de área na interface

Y – fração transformada normalizada

X_i – fração molar do elemento i

X_{np} – fração molar dos núcleos do precipitado

X_i^{mo} – fração molar do elemento i na matriz original

X_i^{AB} ($i = A$ ou B) – fração molar do elemento no i no precipitado

X_i^e – fração molar do elemento i em equilíbrio

X_L^0 – concentração de lacunas no equilíbrio

X_L^{ef} – concentração efetiva de lacunas

ρ – densidade de deslocações

D_i – coeficiente de difusão no meio

t – tempo

τ – tempo de incubação da precipitação

t_i – tempo inicial de precipitação

t_f – tempo final de precipitação

I – taxa de nucleação

Z_s – número de ligações por átomo pela interface

Z_c – número de coordenação

Z – fator de Zeldovich

β – taxa na qual átomos são adicionados ao núcleo crítico

N – número de sítios de nucleação por unidade de volume

N_{fg} – número de sítios por unidade de volume na nucleação no contorno de grão

- ΔG^* – energia crítica para nucleação
- ΔG_{total} – variação da energia total referente à precipitação
- ΔG_q – variação da energia livre química referente à precipitação
- ΔG_e – variação da energia deformacional referente à precipitação
- ΔG_L – variação da energia referente à precipitação associada a lacunas
- ΔS_L – variação de entropia envolvida na formação de lacunas
- ΔH_L – variação de entalpia envolvida na formação de lacunas
- ΔH_{ppt} – calor de formação do precipitado
- ΔX_L – excesso de lacunas introduzidas pela deformação
- Q_i – energia de ativação para difusão do elemento i
- Q_i^m – energia de ativação para difusão do elemento i na matriz
- Q_i^d – energia de ativação para difusão do elemento i nas deslocações
- G_{ppt} – energia molar livre do precipitado
- G_e – energia molar livre da solução pós precipitação
- G_{mo} – energia molar livre da matriz original
- W – energia de interação quando a nucleação acontece em uma região de alta energia
- γ – energia interfacial associada à criação da interface matriz-precipitado
- γ_q – componente química da energia interfacial
- γ_t – componente estrutural da energia interfacial
- γ_{g-g} – tensão superficial entre grãos
- γ_{ppt-g} – tensão entre o precipitado e a matriz
- γ_{ppt-fg} – tensão entre contorno de grão e o precipitado
- ϕ – ângulo de contato entre o núcleo e a fronteira de grão
- ξ – fator de redução da energia interfacial
- ξ_{fg} – fator de redução da energia interfacial para nucleação no contorno de grão
- ξ_{dis} – fator de redução da energia interfacial para nucleação nas deslocações
- k – constante de Boltzman
- \bar{d} – diâmetros médios das partículas nos tempos t

- \bar{d}_0 – diâmetros médios das partículas nos tempos t e $t = 0$
- d^* – diâmetro crítico para nucleação
- M^0 – mobilidade da barreira interfacial
- D_i – coeficiente de difusão do elemento i
- D_i^d – difusibilidade do elemento i nas deslocações
- D_i^{fg} – difusibilidade do elemento i nos contornos de grão
- D_i^m – difusibilidade na matriz
- D_i^{ef} – difusibilidade efetiva do elemento i em metais deformados
- D_0 – fator de frequência
- Ω – é a supersaturação adimensional
- ρ_r^i – contribuição à resistividade atribuída por impurezas
- ρ_r^p – contribuição à resistividade dos elementos formadores dos precipitados que restaram em solução
- ρ_r – resistividade elétrica residual
- ρ_r^d – contribuição à resistividade referente à densidade de deslocações
- ρ_r^c – resistividade corrigida
- V – volume do precipitado
- V_{ppt} – volume molar do precipitado
- A_s – área superficial do precipitado
- X_n – fração molar dos núcleos do precipitado
- X_i – fração molar de um elemento i qualquer
- a_A^{mo} – atividades do elemento A na matriz original
- a_A^e – atividades do elemento A em equilíbrio
- a_i – atividade de um elemento i qualquer
- γ_i – coeficiente de atividade em termos de fração molar
- δ_i – coeficiente de atividade em termos de porcentagem em peso
- γ_i^0 – o coeficiente de atividade em diluição infinita
- ε_i^j – parâmetro de interação de Wagner de primeira ordem em termos de fração
- e_i^j – parâmetro de interação de Wagner de primeira ordem em termos de porcentagem

em peso

a_{MnS} – parâmetro de rede para o MnS

$a_{\alpha-Fe}$ – parâmetro de rede da ferrita

b – vetor de burgers

$\mu_{\alpha-Fe}$ – modulo de cisalhamento da matriz ferrítica

$\nu_{\alpha-Fe}$ – coeficiente de Poisson

ε_{ppt} – desajuste total entre as redes

δ_e – componente elástico do desajuste entre as redes

C – parâmetro de perda de coerência

ω – volume atômico do precipitado

σ_0 – tensão aplicada

ε – deformação plástica verdadeira

M – fator de Taylor

\bar{d}_g – tamanho médio dos grãos ferríticos

RESUMO

Aços Si de grão orientado vêm sendo usados para fins elétricos desde o começo do século XX. Suas propriedades como alta permeabilidade magnética e a resistividade elétrica diminuem as perdas energéticas. A alta permeabilidade desses aços se origina de uma orientação preferencial dos grãos em relação à direção da laminação o que leva a forte anisotropia das propriedades magnéticas. Essa orientação preferencial é produzida na laminação a quente auxiliada por fases secundárias, chamadas de inibidores. Para gerar a orientação preferencial em níveis apreciáveis, um dos requisitos é que a laminação a quente seja realizada entre o início e o final da precipitação de inibidores.

Nesse trabalho, foram modeladas a nucleação e o crescimento de MnS em aços Si, o inibidor mais utilizado na fabricação de aços elétricos de grão orientado. Inicialmente foram propostas as ferramentas matemáticas para analisar a nucleação de maneira geral. À medida que a modelagem foi sendo realizada, informações sobre o processo em relação à coerência, sítios preferenciais de nucleação, comportamento durante o crescimento e coalescimento dos precipitados foram sendo esclarecidas.

Foram gerados diagramas de temperatura-tempo-precipitação que descrevem o perfil cinético da precipitação semi-coerente nos contornos de grão ferríticos de MnS em aços Si na faixa de temperatura de 800 à 900 °C. Assim como foi descrito graficamente o comportamento do coalescimento desse precipitado. As previsões do modelo foram comparadas com dados experimentais relatados na literatura. Conclui-se que o modelo apresentado neste trabalho representa razoavelmente bem esses dados experimentais relatados na literatura.

ABSTRACT

Grain oriented silicon steel has been used for electrical purposes since the beginning of the twentieth century. Their properties such as high permeability and resistivity reduce energy losses. The high permeability of these steels arises from a preferred orientation of grains in relation to the direction of rolling which leads to strong anisotropy of the magnetic properties. This preferential orientation is produced during hot rolling aided by secondary phases called inhibitors. To produce a preferential orientation in appreciable levels, one of the requirements it is that the hot rolling to take place between the beginning and end of precipitation of these inhibitors.

In this work, the nucleation and growth of MnS in Fe-3% Si steels, the inhibitor most frequently used in the manufacture of grain-oriented electrical steel, were modeled. Initially, the mathematical tools to analyze the nucleation were proposed, in general terms. As the modeling was being carried through, information about the process in relation to coherence, preferential nucleation sites, behavior during the growth and coarsening of precipitates have been clarified.

Diagrams of temperature-time-precipitation that describe the kinetic profile of semi coherent precipitation at ferritic grain boundaries of MnS precipitates in Si steels at the temperature range of 800 to 900 °C were generated. Likewise, the behavior of the coarsening of this precipitated was described graphically. The predictions by the model were compared to experimental data reported in the literature. It can be conclude that, the model presented in this work shows results that are reasonably in agreement with the experimental data reported in the literature.

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

Aços para fins elétricos são de interesse de dois grandes segmentos econômicos mundiais: a siderurgia e a indústria de produção de energia elétrica. Há cerca de uma década atrás 1% do aço produzido mundialmente era destinado à indústria elétrica⁽¹⁾. Hoje, com o rápido desenvolvimento industrial de países como a Índia e a China, esse percentual tende a aumentar.

A principal característica desses aços é aumentar o rendimento de máquinas e equipamentos elétricos pela diminuição de perdas magnéticas. Eles podem ser divididos em dois grupos: os aços elétricos de grão orientado (GO) e os aços elétricos de grão não orientado (GNO). Os aços GNO apresentam isotropia das propriedades magnéticas sendo geralmente usados em motores. Já os aços GO apresentam anisotropia das propriedades magnéticas sendo principalmente utilizados em transformadores⁽¹⁾.

A eficiência dos aços GO esta diretamente ligada à orientação preferencial dos grãos, conhecida como textura. Por sua vez, a formação da textura esta ligada a fatores como a precipitação de fases como o MnS, AlN e CuS, dentre outros, durante a laminação a quente desses aços, laminação a frio e recozimento

O presente trabalho modela matematicamente fatores termodinâmicos e cinéticos da precipitação de MnS sob condições isotérmicas em fase ferrítica de aços 3% Si.

CAPÍTULO 2: OBJETIVOS

São objetivos desse trabalho:

Aumentar a compreensão, tanto do ponto de vista termodinâmico quanto cinético de como e em que condições forma-se a fase MnS em aços elétricos.

Elaborar modelos matemáticos capazes de prever a formação dessas fases em diversas condições de trabalho e que possam ser manipulados em planilhas eletrônicas.

Confrontar esses modelos com dados existentes na literatura para avaliar se eles fazem uma descrição realista das propriedades desses materiais.

CAPÍTULO 3: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Aços elétricos

Aços elétricos são aqueles que contêm silício e são usados em máquinas elétricas. A história desses materiais se inicia no começo do século XX quando Sir Hadfield e colaboradores estudaram as propriedades eletromagnéticas de ligas Fe-Si.

A adição de silício em aços com baixo teor de carbono melhora e estabiliza as propriedades elétricas e magnéticas: aumenta a permeabilidade e a resistividade, diminui a histerese e a perda por correntes parasitas. Também altera as mudanças de fases. A presença de silício, em geral até 5% em peso, adicionado como elemento de liga estabiliza a fase ferrítica para todas as temperaturas até a fusão, conforme se vê na figura 3.1 ⁽²⁾. Isso permite que sejam feitos tratamentos a altas temperaturas para desenvolvimento de texturas e outras propriedades sem que a orientação preferencial seja perdida por mudanças de fase no resfriamento posterior. Porém, quanto maior o teor de silício menor a resistência do material. Logo, a concentração do elemento acaba sendo limitada a 3% ⁽³⁾.

3.1.1 Aços elétricos de grão orientado (GO)

A principal diferença entre aços GO e GNO está na textura cristalográfica. Nos aços GO os grãos tendem a ter uma orientação preferencial em relação à direção da laminação levando a forte anisotropia das propriedades magnéticas. Isso torna esses materiais adequados para uso em núcleos estáticos, nos quais o fluxo magnético se dá em uma direção, caso dos transformadores e reatores de potência ⁽¹⁾. Já os aços GNO são utilizados em máquinas nas quais é vantajosa uma isotropia das propriedades magnéticas como em geradores de usinas hidrelétricas e motores elétricos ⁽¹⁾.

A textura mais comum dos aços GO apresenta cristais nos quais as direções [001] são paralelas à direção da laminação e os planos (110) são paralelos ao plano da chapa, ou

seja, textura (110)[001] também conhecida como textura Goss. Essa textura foi inicialmente obtida por Goss em 1934⁽⁴⁾ por um processo envolvendo laminação a quente, recozimento, recristalização e laminação a frio. A presença de uma textura do tipo Goss melhora as propriedades eletromagnéticas dos aços. Certamente os aços Si produzidos por Goss continham impurezas sendo que essas tinham um papel importante na produção da textura. Papel esse ignorado até a relação entre recristalização e textura ser conhecida^(5,6). Posteriormente, com a descoberta de que a recristalização secundária aumentava o grau de orientação, começaram-se a produzir aços de grão orientado usando MnS como inibidor pelo método Armco⁽⁷⁾. Aços fabricados por esse processo são chamados de aços de grão orientado convencional (CGO). Definição e papel dos inibidores na produção de aços elétricos serão detalhados mais a frente.

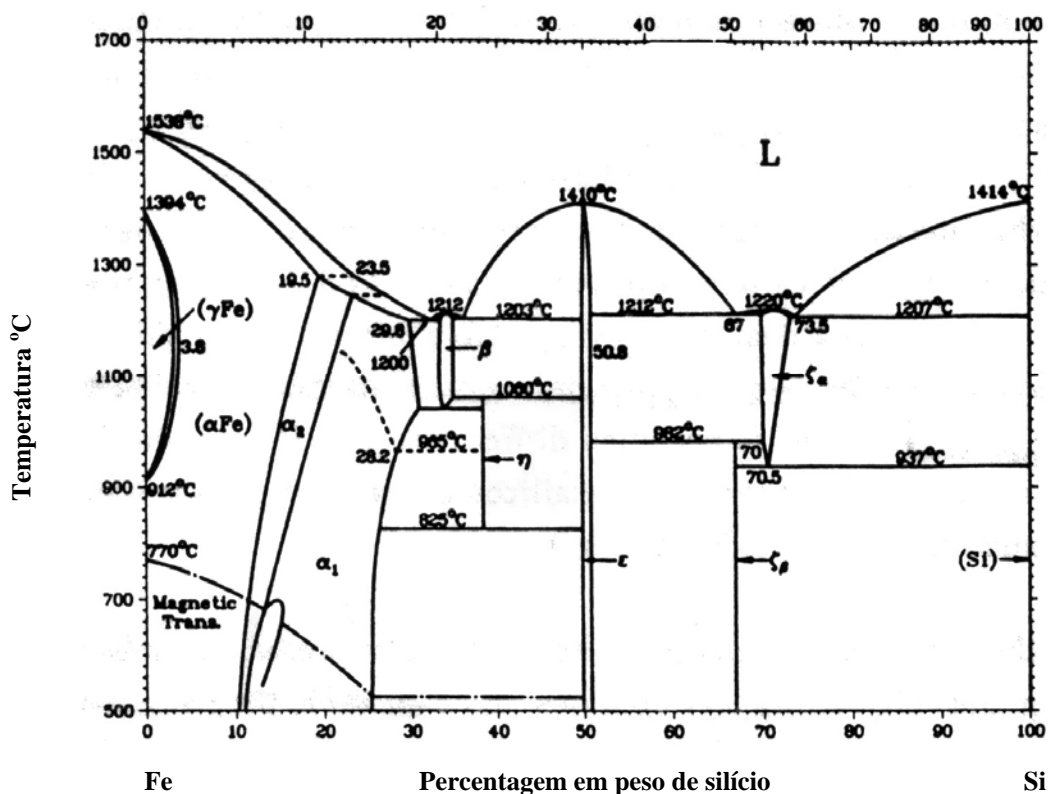


Figura 3.1 – Diagrama de fases Fe-Si contendo 0,03% de C⁽²⁾

3.1.2 Aços Super GO

Em 1966 um novo tipo de aço de grão orientado foi desenvolvido pela Nippon Steel⁽⁸⁾, o HI-B. Em 1973, a Kawasaki Steel desenvolveu um aço similar chamando-o de RG-H⁽⁹⁾. Esses aços apresentam uma maior permeabilidade magnética do que os CGO e também são mais fáceis de magnetizar na direção da laminação o que se traduz em menores perdas energéticas. Isso ocorre devido a uma textura mais acentuada. Sendo assim esses aços são chamados de super orientados ou super texturizados (super GO).

A maior diferença entre os processos de produção desses materiais e a produção de CGO é o uso de diferentes tipos de fases secundárias como inibidores. Esses definem a filosofia de fabricação de um grupo de aços específicos. Alguns aços usam misturas de MnS e AlN. Outros usam CuS ou uma mistura desse com MnS⁽¹⁰⁾. Porém, a tecnologia para se obter esses precipitados é basicamente a mesma. Durante as etapas de laminação a quente, a temperatura de reaquecimento das placas deve ser mais alta do que as temperaturas de solubilização dos compostos⁽¹¹⁾. Os precipitados devem ser formados durante a laminação a quente impedindo o crescimento de grãos nesta etapa. Quando o aço for reaquecido numa etapa posterior, os precipitados serão dissolvidos e os grãos crescerão. Os detalhes desse processo serão discutidos mais a frente. A figura 3.2 esquematiza o processo de produção de um aço elétrico GO.

A figura 3.3 é o resultado da reunião de dados obtidos de várias referências^(10,12-16) e mostra uma linha do tempo esquemática realçando pontos importantes no desenvolvimento dos aços Si. Nas últimas décadas, particularmente a partir de 1960, houve um acentuado desenvolvimento da tecnologia de fabricação de aços Si, inclusive com a laminação da primeira corrida industrial de aços do tipo super GO. Fatores como textura, revestimentos e inibidores passaram a ser melhores entendidos e aplicados aos processos de fabricação na indústria.

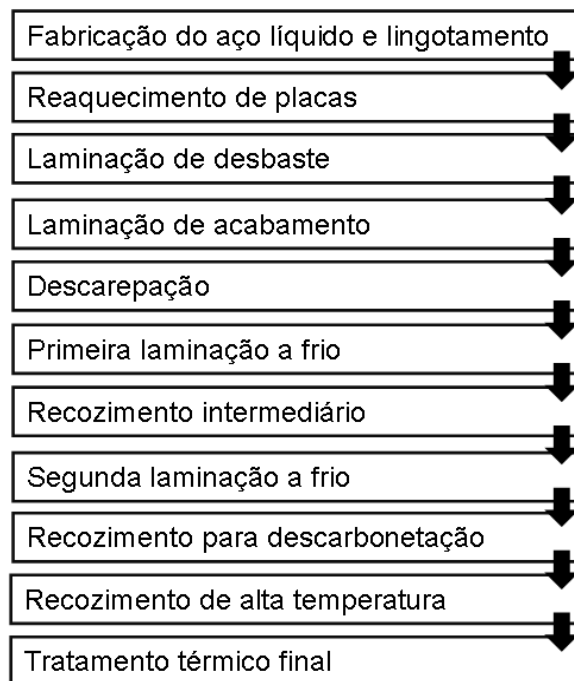


Figura 3.2 – Esquema de fabricação de um aço GO ⁽¹⁷⁾.

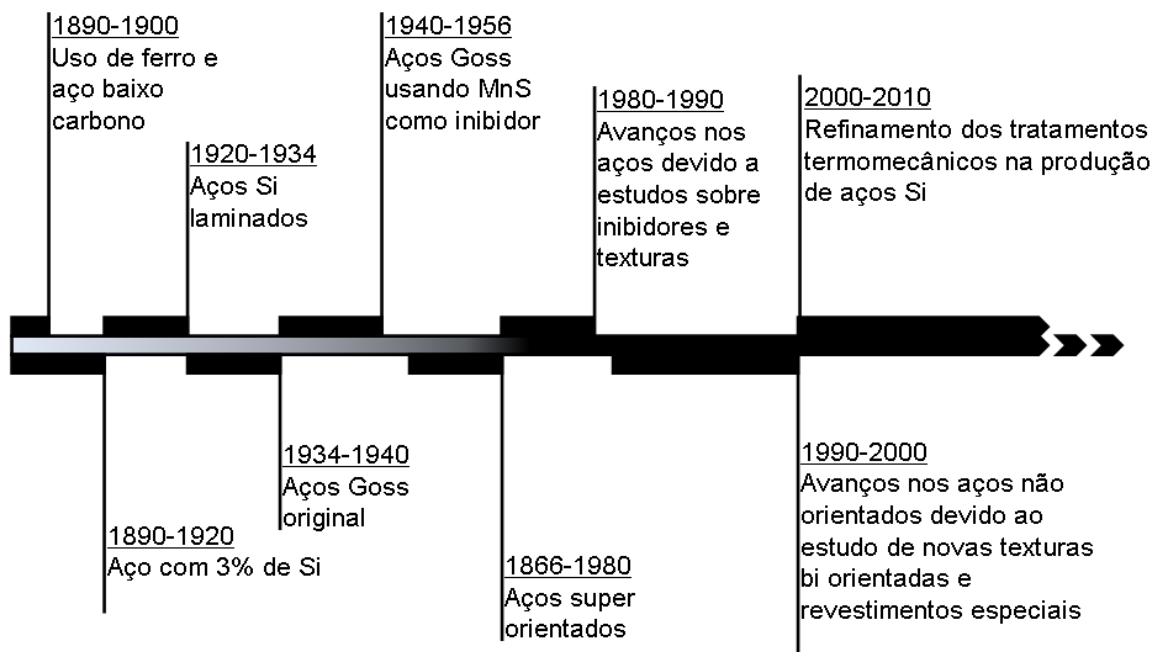


Figura 3.3 – Desenvolvimento dos aços elétricos.

3.2 Inibidores e seus efeitos no crescimento de grãos

Inibidores são fases secundárias que dificultam o crescimento de grão da matriz na recristalização durante o desbaste na laminação a quente. Em um primeiro momento, esse impedimento do crescimento do grão não permite que a recristalização atinja todo seu potencial, levando a um acúmulo apreciável de energia o que resultará na força motriz para o posterior crescimento anormal de grãos, também conhecido como recristalização secundária ⁽¹²⁾.

O aço é aquecido a altas temperaturas para desbaste e acabamento o que dissolve os inibidores. Durante a laminação a quente eles voltam a se precipitar como finas dispersões. Esses precipitados ancoram com mais eficiência os contornos de baixa mobilidade do que os de alta mobilidade. Essa inibição seletiva ajuda no desenvolvimento de pequenos monocristais com fronteiras de alta mobilidade, que são núcleos em potencial para recristalização secundária. Quando o material é reaquecido em etapas posteriores, assim que a temperatura se torna alta o suficiente, os inibidores são dissolvidos e conseqüentemente há quebra da contenção dos contornos o que leva ao crescimento anormal de grão. A textura final é produzida dessa maneira ^(5,6)

Para obter boas propriedades como alta permeabilidade magnética e baixas perdas por correntes parasitas é desejável que o material tenha a menor quantidade economicamente possível de precipitados ⁽¹⁷⁾. Porém é uma necessidade a presença de uma ou mais fases secundárias que atuarão como inibidores e levarão a formação da textura, que é um dos fatores essenciais para atingir as propriedades magnéticas desejáveis dos aços GO. Felizmente, a cinética de crescimento de grão é afetada diretamente pelo tamanho e distribuição das partículas presentes. Esse retardo do crescimento de grãos na recristalização exercido pelas fases secundárias segue o critério de Zener ⁽¹⁸⁾; partículas menores são mais eficientes em ancorar o movimento dos contornos do que partículas maiores. Sendo assim, mesmo uma fração volumétrica pequena de precipitados pode ser efetiva se estiver finamente dispersa. Isso faz com que precipitados com baixa relativa solubilidade mesmo a altas temperaturas como MnS e AlN sejam bons inibidores.

3.3 Considerações gerais sobre precipitação

Quando uma solução se torna super saturada de um de seus componentes, a precipitação de uma nova fase tende a ocorrer. Embora essa descrição simplificada seja largamente válida para soluções, sejam elas líquidas ou sólidas, o comportamento detalhado desse processo varia muito de um sistema para o outro. Especialmente quando se trata de soluções sólidas. Apesar disso é possível fazer algumas generalizações de características essenciais do processo como coerência, distribuição e cinética da precipitação. Nessa seção serão discutidas algumas dessas características e no final serão apresentados métodos experimentais de detecção de precipitados.

3.3.1 Produtos de solubilidade

Os produtos de solubilidade são úteis para prever se haverá ou não precipitação assim como a quantidade de precipitado formado a certas temperaturas de acordo com as concentrações iniciais dos elementos que compõem o precipitado. Para investigar a solubilidade do sulfeto de manganês no aço deve-se considerar o problema nos termos da lei de ação das massas assim:

$$\{Mn\}\{S\} = PS_{MnS} \quad (3.1)$$

Nessa expressão $\{Mn\}$ é a concentração expressa em porcentagem de massa de Mn. Essa nomenclatura será usada para expressar a concentração em porcentagem de massa de um determinado elemento, ao longo de todo o texto. PS_{MnS} é o produto de solubilidade de MnS. Esse produto é dependentes da temperatura e segue a relação:

$$\log(PS) = A + \frac{B}{T} \quad (3.2)$$

Sendo, T a temperatura absoluta e A e B as constantes correspondentes à entropia e à entalpia de formação dos compostos.

Muitos valores diferentes para os coeficientes A e B são encontrados na literatura. As discrepâncias entre valores de A e de B obtidos por distintos autores podem ser atribuídas às diferentes composições químicas de aços Si utilizados por esses autores bem como aos diferentes métodos experimentais empregados na determinação desses produtos de solubilidade. Contudo, Petrova et al. ⁽¹⁹⁾ investigaram uma vasta faixa de concentrações de manganês e enxofre e encontraram um valor para o PS_{MnS} que foi usado satisfatoriamente para aços elétricos ⁽²⁰⁾:

$$\log(PS_{MnS}) = 3.74 - \frac{9800}{T} \quad (3.3)$$

Trata-se de um composto de baixa solubilidade em fase ferrítica. Geralmente MnS e outros inibidores como AlN estão presentes em concentrações menores que 0,1% em peso em aços Si ^(17,19,21).

3.3.2 Sítios de nucleação para precipitação

Embora possa ocorrer na matriz, dependendo das condições, a nucleação de precipitados em soluções sólidas metálicas tende a ocorrer preferencialmente nos defeitos de rede. Isso acontece porque esses locais oferecem melhores condições de acomodar o desarranjo entre o precipitado e a matriz. Regiões de alta energia como deslocamentos e contornos de grãos diminuem a energia necessária para formar as superfícies dos precipitados e facilitam a liberação da energia gerada pela deformação da rede que a nucleação causa ⁽²²⁾. Em seguida serão descritos alguns dos sítios de nucleação.

3.3.2.1 Nucleação nas deslocamentos:

Deslocamentos e subestruturas podem servir de sítios de nucleação, principalmente se o metal estiver sob deformação. Existem dois modelos de mecanismos de precipitação nesse tipo de defeito: o modelo de Nes ⁽²³⁾ que trata da precipitação controlada pela

escalada de deslocações em aresta (*repeated precipitation on a climbing edge dislocation*) e o de Kesternich ⁽²⁴⁾ que trata da precipitação controlada por deslocações em movimento (*moving dislocation model*).

i) Precipitação controlada pela escalada de deslocações em aresta: Esse modelo foi inicialmente proposto por Silcock e Tunstall em 1964 e revisado por Nes em 1974 ⁽²³⁾. O modelo é baseado no crescimento significativo de volume envolvido na precipitação. Consequentemente supõe-se que haja um fluxo de lacunas para as regiões de nucleação. Assim a precipitação é controlada pela quantidade de lacunas provindas da escalada de deslocações.

Posteriormente, Kesternich ⁽²⁴⁾ criticou esse modelo, apontando que ele negligencia a difusão a longas distâncias. Segundo ele, há lacunas suficientes para a relaxação de volume necessária para a precipitação. Portanto elas não podem ser o fator limitante.

ii) Precipitação controlada por deslocações em movimento: Desenvolvido por Kesternich ⁽²⁴⁾, esse modelo propõe a interface como a principal barreira que previne o crescimento dos núcleos. Essa barreira seria tão eficiente que praticamente não haveria crescimento até que se tornem ativos mecanismos que auxiliaram o processo ou diminuindo a energia interfacial ou aumentando a força motriz do crescimento. A movimentação das deslocações iniciaria um mecanismo no qual átomos de soluto seriam varridos aumentando a concentração local dos mesmos. O que levaria a um acréscimo na força motriz para a precipitação. Outro mecanismo seria iniciado por atmosferas de Cottrell de deslocações interagindo entre si. Elas causariam uma supersaturação local. Uma vez que a supersaturação comanda o crescimento controlado pela interface, isso forneceria condições para um crescimento rápido por um breve período de tempo.

3.3.2.2 Nucleação nos contornos de grão:

A precipitação nos contornos de grão é bem comum e ocorre tanto em metais deformados como não deformados. A nucleação ocorre principalmente em dois tipos de defeitos: defeitos topográficos como borda e descontinuidades e em deslocamentos extrínsecas criadas pela deformação.

3.3.2.3 Nucleação nas falhas de empilhamento

Com auxílio das lacunas, a nucleação nesses sítios é facilitada pela baixa tensão interna local. A precipitação ocorre em arranjos planares no plano da falha. Isso pode ser explicado pela repetida precipitação em deslocamentos parciais pelo mecanismo de escalada de deslocamentos. Contudo, falhas de empilhamento são sítios menos favorecidos para precipitação do que deslocamentos, pois a criação da falha requer energia adicional, o que leva a exigência de uma supersaturação crítica maior para a nucleação.

3.3.2.4 Nucleação na matriz e coerência dos precipitados:

Em comparação com os outros sítios, a nucleação na matriz é a mais desfavorecida. Ela só tende a acontecer ou quando a supersaturação é muito alta ou quando houver uma grande concentração de lacunas introduzidas por têmpera ou outros meios.

Mesmo que a nucleação se inicie em defeitos como deslocamentos, com o crescimento dos núcleos, estruturas de interface matriz-precipitado existirão para acomodar o desajuste entre as redes. Essas estruturas interfaciais podem ser sumarizadas em três tipos: coerentes, semi-coerentes e incoerentes.

i) Precipitados coerentes: As estruturas cristalina da matriz e do precipitado são semelhantes de modo exista uma ligação de um para um entre os retículos das redes como mostra a figura 3.4a).

ii) Precipitados semi-coerentes: Neste caso, os reticulados do precipitado e matriz coincidem em um grupo de direções cristalográficas, mas não ao longo de toda a rede sendo necessárias deslocações para acomodar as diferenças, como mostra a figura 3.4b.

iii) Precipitados incoerentes: Não há nada em comum entre as redes cristalinas do precipitado e matriz. Esse desajuste total leva a formação de um contorno entre as duas fases.

Facilitados pelas temperaturas, os precipitados coerentes e semi-coerentes tendem a coalescer o sistema não consegue suportar as diferenças entre os reticulados o que leva a incoerência. Precipitados incoerentes são geralmente grosseiros, maiores que precipitados coerentes e semi-coerentes. Costumam ser menos eficientes como inibidores já que sua capacidade de ancorar o movimento de contornos de grão é limitada.

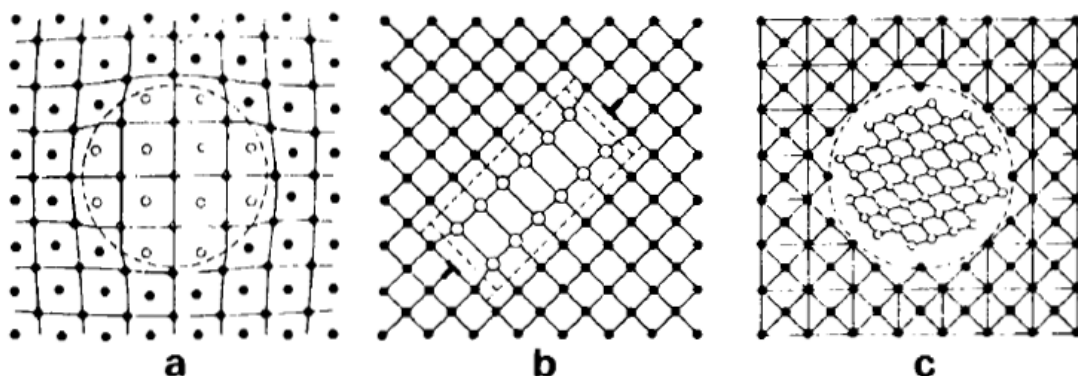


Figura 3.4 – Coerência dos precipitados na matriz: (a) coerente com desajuste positivo, (b) semi-coerente, (c) incoerente ⁽²⁵⁾.

3.3.4 Teoria clássica de nucleação

O que determina o sítio no qual ocorre a nucleação e o tipo de precipitado comumente não são apenas fatores termodinâmicos. A cinética do processo em questão tem um papel primordial nesses casos. Nesta parte do texto serão revistos alguns conceitos básicos sobre o tema e a relação entre tempo, temperatura e precipitação.

Como já foi descrito, é formada uma nova interface desta fase com a matriz quando uma nova fase se nucleia. Essa é a noção básica da teoria da nucleação. A criação dessa interface gera um aumento na energia livre. A taxa de nucleação I pode ser generalizada por:

$$I = Z\beta N \exp(-\Delta G^*/kT) \exp(\tau/t) \quad (3.4)$$

Nessa equação Z é o fator de Zeldovich fora do equilíbrio, β é a taxa na qual átomos são adicionados ao núcleo crítico, N é o número de sítios de nucleação por unidade de volume, ΔG^* é a energia crítica para nucleação, k é a constante de Boltzman, T é a temperatura absoluta, t o tempo e τ é o tempo de incubação.

Essa teoria supõe que átomos extras são continuamente adicionados ao sistema para compensar aqueles que foram removidos pela formação de núcleos. Sendo assim, ela se encaixa melhor com os dados experimentais quando o número de embriões é pequeno se comparados com o número total de átomos ⁽²⁶⁾.

3.3.5 Teorias de crescimento e coalescimento de grão

As teorias sobre crescimento de grãos podem ser generalizadas pela seguinte relação de crescimento:

$$\bar{d}^n - \bar{d}_0^n = K_n t \quad (3.5)$$

Na qual \bar{d} e \bar{d}_0 são os diâmetros médios das partículas nos tempos t e $t=0$, respectivamente. O expoente n e a constante K dependem da temperatura, composição, geometria das partículas, tipo de crescimento entre outros fatores.

Duas abordagens devem ser consideradas para o crescimento de precipitados ⁽²⁶⁾: a dos casos em que o processo é controlado pela interface e aqueles em que é controlado pela

difusão. No primeiro caso, a difusão de longo alcance é rápida, enquanto o transporte de massa pela interface é lento. O valor de K pode ser generalizado como:

$$K_1 = M^0 \Omega \quad (3.6)$$

Quando o contrário acontece e a difusão é mais lenta que o transporte pela interface diz-se que o processo é controlado pela difusão e:

$$K_2 = a_2 D_i \Omega \quad (3.7)$$

Nas equações (3.10) e (3.11) M^0 refere-se mobilidade da barreira interfacial, D_i é o coeficiente de difusão na matriz do elemento formador controlador da precipitação, a_2 é uma constante e Ω é a supersaturação adimensional e será descrita com mais detalhes no capítulo 4.

Uma vez que a formação de embriões atinge um equilíbrio, a fração volumétrica não se altera mais. Um crescimento competitivo acontece e as partículas se tornam maiores consumindo outras partículas o que leva à diminuição da interface em relação ao volume de precipitado, processo chamado de coalescimento. É correto afirmar que o início do coalescimento marca o final da precipitação. Sendo que o coalescimento envolve dissolução de algumas partículas, trata-se de um processo mais complexo do que o crescimento primário.

3.3.6 Relações tempo-temperatura-precipitação

Os tempos de início e final de precipitação, t_i e t_f , respectivamente, são de grande importância. Com esses dados em mãos tratamentos termomecânicos mais eficientes podem ser projetados. Pela praticidade é muito comum apresentar esses dados em curvas de precipitação-tempo-temperatura (PTT). Alguns importantes aspectos desses diagramas serão revisados nessa seção.

i) Temperatura: t_i e t_f variam fortemente com a temperatura. No resfriamento, curvas PTT no formato de um “c” como mostra a figura 3.5 são comuns. Isso ocorre porque a altas temperaturas a taxa de precipitação tende a ser lenta devido ao baixo grau de supersaturação. Essa taxa aumenta à medida que a temperatura diminui, mas a partir de certo ponto volta a cair já que baixas temperaturas diminuem a mobilidade dos átomos dificultando a difusão.

ii) Deformação: A precipitação é acelerada pela deformação. Isso ocorre devido ao aumento da densidade de deslocamentos e lacunas que por sua vez aumentam os sítios de nucleação e a difusibilidade.

iii) Recristalização: O papel da recristalização é menos claro. Porém, ela pode atrasar a precipitação já que elimina deslocamentos⁽²⁷⁾. Embora o refino de grão possa ser um fator favorável à precipitação já que aumenta a área de contornos de grão.

iv) Elementos de liga: Outros elementos presentes na solução podem modificar a difusibilidade ou atividade do elemento controlador da precipitação. Isso pode mudar significativamente a posição dos diagramas PTT. Como, por exemplo, Akben et al.^(28,29) mostraram que o aumento de 0,4 para 0,9% em peso de manganês em austenita diminui a taxa de precipitação de Nb(CN) de uma ordem de magnitude.

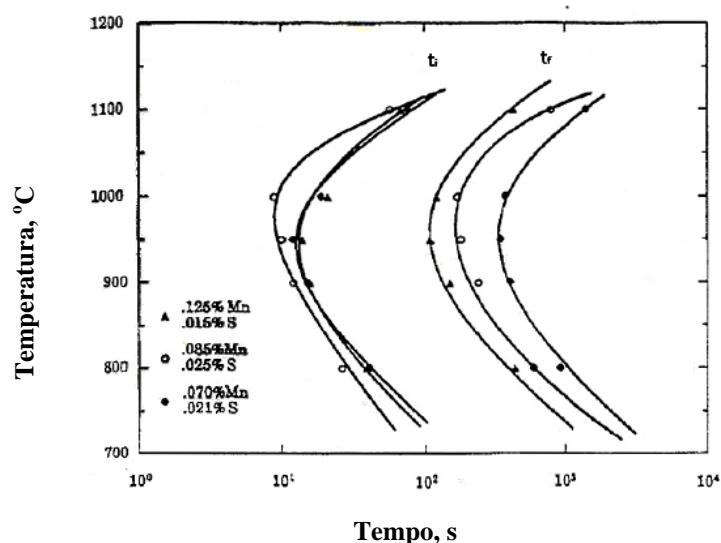


Figura 3.5 – Curvas TTP para três aços elétricos⁽²⁰⁾

3.4 Métodos para detecção de precipitação

Nessa seção são discutidas brevemente quatro técnicas para detectar a precipitação em metais

3.4.1 Microscopia eletrônica

Microscopia eletrônica é uma potente ferramenta para investigar a presença e distribuição de fases devido a sua alta sensibilidade e capacidade em prover informações cristalográficas. No caso, várias técnicas podem ser empregadas como a de extração de replicas e a de folhas finas. Enquanto a primeira pode fornecer dados semi-quantitativos sobre a distribuição das dispersões, a segunda é mais sensível a precipitação de pequenas frações. Contudo, uma desvantagem dessa técnica é o grande erro de amostragem já que só é possível examinar uma pequena parte do material.

3.4.2 Medida da resistividade elétrica

Essa técnica baseia-se no fato de que a presença de elementos em solução altera a resistividade elétrica residual, ρ_r do aço. Ela pode ser descrita como uma soma de fatores:

$$\rho_r = \rho_r^i + \rho_r^p + \rho_r^d \quad (3.8)$$

ρ_r^i é a contribuição à resistividade atribuída por “impurezas”, Si, C etc. ρ_r^p é a contribuição dos elementos formadores do precipitado que restaram em solução e ρ_r^d é referente a densidade de deslocamentos que pode ser medida experimentalmente. Sendo assim, a resistividade corrigida ρ_r^c pode ser obtida de:

$$\rho_r^c = \rho_r - \rho_r^d = \rho_r^i + \rho_r^p \quad (3.9)$$

O que leva à função da quantidade do elemento formador que restou na solução $[i_f]$

$$\rho_r^c = \rho_r^i + A[i_f] \quad (3.10)$$

Nessa expressão, A é uma constante.

Essa técnica é bem sensível a ocorrência de precipitação desde que não sejam muito complexas as ligas utilizadas. Porém, uma série de outros fatores e fenômenos alteram a resistividade elétrica. Logo os resultados devem ser analisados com cautela ⁽³⁰⁾.

3.4.3 Extração química

Esse método envolve a extração de precipitados química ou eletroliticamente de amostras que sofreram têmpera e sua subsequente avaliação via pesagem, espectrofotometria, difração de raios-X ou microscopia eletrônica. Com isso podem-se obter muitos dados sobre o material como sua fração volumétrica, tamanho médio das partículas, composição e estrutura. Por outro lado a sensibilidade da técnica é relativamente baixa e os precipitados de diâmetros pequenos simplesmente não são extraídos.

3.4.4. Verificação de propriedades mecânicas

Como a precipitação altera algumas propriedades mecânicas do material, métodos que verificam essas propriedades podem ser aplicados para investigar a formação de precipitados. Aqui serão revisadas algumas técnicas usadas para medir a cinética de precipitação, quais sejam: análise de curvas de escoamento, relaxação da tensão e fluência. Há duas grandes vantagens ao utilizar esses métodos. Primeiro a capacidade de estudar in situ a precipitação em altas temperaturas, o que pode fornecer informações diretas nas condições em que a precipitação ocorre ou na qual o material é efetivamente trabalhado. Segundo, como os testes são feitos sob um corpo de prova, informações são extraídas sobre a amostra como um todo. Porém, como estes testes são feitos sob

deformação plástica eles se referem à ocorrência de precipitação dinâmica. Deste modo, os dados cinéticos obtidos não são estritamente os mesmos para os casos de precipitação em que não há tensão aplicada.

Análise de curvas de fluxo: A precipitação muda o formato das curvas de fluxo a altas temperaturas. Isso ocorre porque a recristalização dinâmica é atrasada. Desta maneira o pico das curvas se torna sensível à formação de uma nova fase. Porém existem certas dificuldades em se empregar esse método. Primeiramente ele consome muito tempo. Além disto, é difícil encontrar a deformação de pico. Principalmente quando são empregadas altas taxas de deformação o que pode dificultar a determinação do início de precipitação. Esse problema se torna ainda mais grave quando se trata de materiais ferríticos.

Relaxação da tensão: A relaxação é o decréscimo da tensão aplicada inicialmente na amostra com o tempo. A taxa com que esse decréscimo se realiza depende da temperatura do ensaio, sendo maior a temperaturas mais elevadas. Quando precipitação ocorre, a taxa com que a relaxação se realiza diminui devido às interações das partículas com as deslocções. Isso pode ser detectado e quantificado no ensaio mecânico de relaxação fornecendo início e término da precipitação. Contudo, alguns materiais como os aços ferríticos tem suas tensões internas relaxadas muito rapidamente. Devido aos tempos de relaxação muito curtos, o teste se torna pouco sensível à precipitação nesses casos ⁽¹⁵⁾.

Fluência: Uma alternativa à relaxação mecânica é a análise da fluência. Deformando o material a baixas taxas, as curvas de deformação verdadeira em função do tempo para materiais nos quais não há precipitação apresentam tipicamente o formato da figura 3.6(a). Nos testes em que ocorre precipitação, há formação de dois patamares: um que marca o começo e outro o fim da precipitação como mostrado na figura 3.6(b). Assim que a precipitação se inicia há uma diminuição da taxa de fluência e a curva passa a crescer mais suavemente. Sendo que esse crescimento se torna mais acentuado quando a precipitação termina e inicia-se a coalescência.

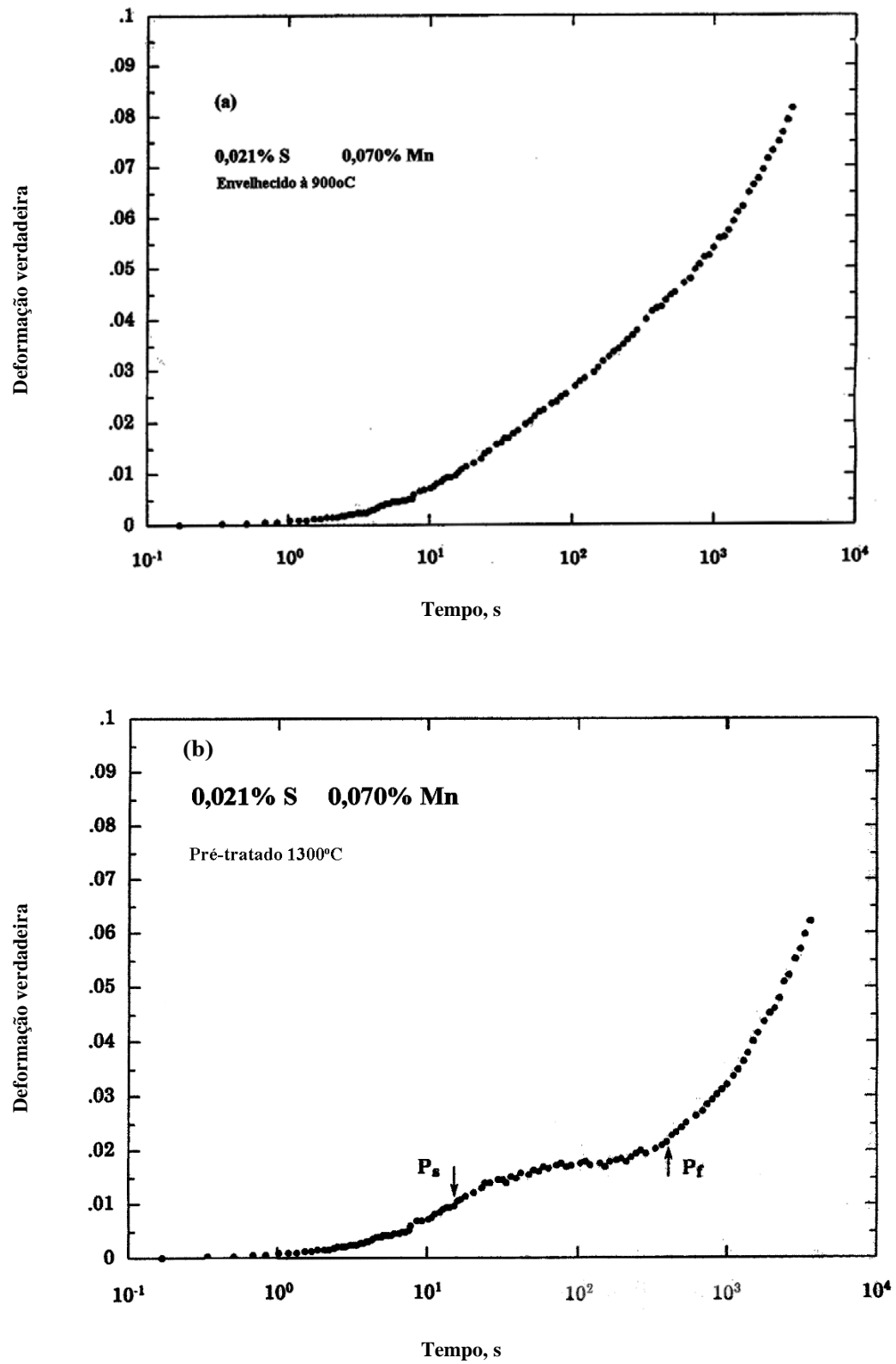


Figura 3.6 – Curvas de fluência para aços elétricos à 900°C: (a) sem a ocorrência de precipitação (b) com a ocorrência de precipitação ⁽¹⁵⁾

CAPÍTULO 4: MODELAGEM DA PRECIPITAÇÃO

4.1 Termodinâmica da Nucleação de precipitação de MnS

Na precipitação a variação da energia livre de Gibbs é tratada em termos de uma soma de variações energéticas:

$$\Delta G_{total} = V(\Delta G_q + \Delta G_\varepsilon + \Delta G_L) + A_s y + W \quad (4.1)$$

Nessa equação V e A_s são o volume e a área superficial respectivamente. ΔG_q é a variação de energia química associada à unidade de volume do precipitado, também chamada de força motriz térmica. ΔG_ε é a variação de energia relacionada à deformação que a rede sofre para acomodar o desajuste entre as redes da matriz e do precipitado. Diferente da energia química, ela é desfavorável ao processo apesar de ser irrelevante no caso de precipitação incoerente⁽³¹⁾. ΔG_L é a variação da energia associada à formação de lacunas fora do equilíbrio. No caso dos precipitados coerentes, esse termo não tem significado já que a interface matriz-precipitado não é fonte nem aniquiladora de lacunas. A presença de defeitos facilita o transporte de massa o que pode exercer influência na cinética do processo. W e y são a energia de interação quando a nucleação acontece em uma região de alta energia e a energia interfacial associada à criação da interface matriz-precipitado, respectivamente. O valor de y é sempre positivo já que a criação de uma nova interface sempre consome energia. O parâmetro W age como uma força motriz para a precipitação. Como as interações entre um núcleo do precipitado e regiões de alta energia são complexas, a energia de interação é considerada como um fator que reduz a energia interfacial⁽³²⁾ na presença de contornos de grão ou deslocamentos. Assim, a equação (4.1) pode ser simplificada como:

$$\Delta G_{total} = V(\Delta G_q + \Delta G_\varepsilon + \Delta G_L) + A_s \xi y \quad (4.2)$$

Nessa equação ξ é um fator menor ou igual a 1. Neste trabalho a variação da energia livre de Gibbs é estimada apenas para nucleação, momento no qual os embriões se tornam núcleos estáveis e se inicia a precipitação.

4.1.2 Energia livre química associada à nucleação de MnS e AlN

A variação de energia livre na formação de um mol de núcleos do é descrita por ⁽³³⁾:

$$\Delta G_q = X_n G_{ppt} + (1 - X_n) G_e - G_{mo} \quad (4.3)$$

Nessa equação X_n é a fração molar dos núcleos do precipitado, G_{ppt} , G_e , G_{mo} são, respectivamente, as energias molares livres do precipitado, da solução quando o equilíbrio foi atingido e da matriz original.

Supondo que um estado de equilíbrio foi atingido durante a reação química, pode-se deduzir da equação (4.3) que ⁽³⁴⁾:

$$\Delta G_q = \frac{RT}{2V_{ppt}} \left[\ln \left(\frac{a_{Mn}^e}{a_{Mn}^{mo}} \right) + \ln \left(\frac{a_S^e}{a_S^{mo}} \right) \right] \quad (4.4)$$

Nessa equação V_{ppt} é o volume molar do precipitado, a_{Mn}^{mo} e a_{Mn}^e são respectivamente, as atividades do manganês na matriz original e em equilíbrio. R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta. A dedução desta equação encontra-se no apêndice I.

Sulfeto de manganês tem uma estrutura cúbica de face centrada semelhante aos cristais de NaCl, sendo assim, V_{ppt} pode ser calculado para o MnS por:

$$V_{ppt}^{MnS} = N_a \frac{a_{MnS}^3}{4} \quad (4.5)$$

Nessa equação N_a é o número de Avogadro, a é o parâmetro de rede do precipitado.

4.1.2.1 Cálculo das atividades no equilíbrio.

As concentrações de equilíbrio de Mn e S podem ser estimadas pelos seus produtos de solubilidade:

$$\log\{Mn\}\{S\} = 3.74 - \frac{9800}{T} \quad (4.4)$$

Nessa equação os parâmetros em chaves são as concentrações em equilíbrio em porcentagem em massa.

A conservação de massa de precipitados de fórmula AB pode ser escrita como:

$$X_i^{mo} = X_n X_i^{AB} + (1 - X_n) X_i^e \quad (i = A \text{ ou } B) \quad (4.5)$$

Nessa equação X_i^{mo} é a fração molar da matriz original de um elemento formador do precipitado de estequiometria 1:1, X_i^{AB} (para $i = A$ ou B) é a fração molar do elemento no precipitado, igual a 0,5 nesse caso. X_i^e é a fração do elemento formador em equilíbrio.

A conversão da fração molar em porcentagem em peso pode utilizar a relação simplificada:

$$X_i = \{i\} \frac{M_{Fe}}{100M_i} \quad (i = Mn \text{ ou } S) \quad (4.6)$$

Nessa relação M_{Fe} e M_i são as massas molares de ferro e do elemento i , respectivamente.

Com as equações (4.4), (4.5) e (4.6) é possível encontrar as concentrações de equilíbrio de Mn e S. A atividade é proporcional a concentração do elemento ⁽²⁶⁾:

$$a_i = \gamma_i X_i \quad (4.7)$$

Nessa equação γ_i é o coeficiente de atividade. A equação (4.7) também pode ser expressa em termos de porcentagem em peso.

$$a_i = \delta_i \{i\} \quad (4.8)$$

Tanto γ_i quanto δ_i são obtidos pelas formulações de Wagner⁽³⁵⁾:

$$\ln(\gamma_i) = \ln(\gamma_i^0) + \Sigma[\varepsilon_i^j X_j] + \text{termos de ordens superiores} \quad (4.9a)$$

$$\ln(\delta_i) = \Sigma\{e_i^j [j]\} + \text{termos de ordens superiores} \quad (4.9b)$$

Nestas equações γ_i^0 é o coeficiente de atividade em diluição infinita, ε_i^j e e_i^j são os parâmetros de interação de Wagner de primeira ordem baseados na fração molar e na porcentagem em peso, respectivamente. A conversão desses parâmetros de um sistema de unidades para o outro pode ser feito pela relação desenvolvida por Lupis e Elliott⁽³⁶⁾:

$$\varepsilon_i^j = 230 \frac{M_j e_i^j}{M_{Fe}} + \frac{(M_{Fe} - M_j)}{M_{Fe}} \quad (4.10)$$

Com os valores dos coeficientes de interação de Wagner, junto com as formulações propostas, já se tem em mãos todas as ferramentas para o cálculo de ΔG_q .

4.1.3 Energia de deformação associada à nucleação:

Com exceção do improvável caso em que precipitado e matriz tenham a mesma estrutura e o mesmo parâmetro de rede, as precipitações coerentes e semi-coerentes levam a uma deformação da rede. Geralmente os embriões começam coerentes e vão perdendo essa característica à medida que crescem de acordo com o desajuste entre as fases.

A energia de deformação elástica de um precipitado coerente pode ser tratada por uma relação do tipo ⁽³⁷⁾:

$$\Delta G_{\varepsilon} = 2\mu_{\alpha-Fe} \frac{(1+\nu_{\alpha-Fe})(\varepsilon_{ppt})^2}{(1-\nu_{\alpha-Fe})} \quad (4.11)$$

Nessa equação $\mu_{\alpha-Fe}$ é o módulo de cisalhamento da matriz, $\nu_{\alpha-Fe}$ é o coeficiente de Poisson, ε_{ppt} é o desajuste total entre as redes de precipitado e matriz que é estimado para os casos de precipitados de rede cúbica, por:

$$\varepsilon_{ppt} = \frac{1}{3} \left(\frac{a_{MnS}^3 - a_{\alpha-Fe}^3}{a_{MnS}^3} \right) \quad (4.12)$$

Nessa expressão $a_{\alpha-Fe}$ é o parâmetro de rede da ferrita é a_{ppt} o parâmetro de rede de MnS.

4.1.4 Energia associada às lacunas em excesso

Ao submeter aços a deformação são geradas lacunas em quantidades acima do esperado para o estado equilíbrio. Esse excesso pode contribuir como força motriz para precipitação. A variação de energia livre referente a lacunas pode ser expressa por ⁽³¹⁾:

$$\Delta G_L = -\frac{3\varepsilon_{ppt}}{\omega} kT \ln\left(\frac{X_L^{ef}}{X_L^0}\right) - 9 \left[kT \left(\frac{X_L^{ef}}{X_L^0} \right) \right]^2 \left[\frac{(1-\nu_{\alpha-Fe})}{4E\omega^2} \right] \quad (4.13)$$

Nessa expressão k é a constante de Boltzmann, E é o módulo de Young, ω é o volume atômico do precipitado, X_L^0 é a concentração de lacunas no equilíbrio e X_L^{ef} é a concentração efetiva de lacunas. X_L^0 é calculada por:

$$X_L^0 = \exp\left(\frac{\Delta S_L}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_L}{kT}\right) \quad (4.14)$$

Nesta expressão, ΔS_L e ΔH_L são a mudança de entropia e entalpia envolvidas na formação de lacunas. Neste caso, $\Delta S_L = (1,0 \pm 0,5)k$ e $\Delta H_L = (1,60 \pm 0,15)eV$ ^(38,39). X_L^{ef} é estimada por:

$$X_L^{ef} = X_L^0 + \Delta X_L \quad (4.15)$$

Nesta expressão, ΔX_L é o excesso de lacunas introduzidas pela deformação. Para aços é estimada por ^(31,40):

$$\Delta X_L \approx 10^{-4} \varepsilon \quad (4.16)$$

ε é a deformação plástica verdadeira.

4.1.5 Energia interfacial precipitado-matriz

A energia interfacial y nas equações (4.1) e (4.2) é escrita em termo de dois fatores:

$$y = y_q + y_e \quad (4.17)$$

Nessa equação y_q é a componente química da energia interfacial e y_e a componente estrutural. y_q é a diferença energética entre a ligações rompidas e as criadas. É estimada por^(31,34):

$$y_q = \frac{\Delta H_{ppt} N_s Z_s (X^M - X^P)^2}{N_a Z_c} \quad (4.18)$$

Nessa equação ΔH_{ppt} o calor de formação do precipitado na matriz, N_s é o número de átomos por unidade de área na interface, Z_s é o número de ligações por átomo pela interface, Z_c é o número de coordenação, X^M e X^P são as concentrações dos elementos formadores do precipitado na matriz e no núcleo respectivamente.

O componente estrutural y_e é obtido por⁽⁴¹⁾:

$$y_e = \frac{\mu_{\alpha-Fe} \alpha_{\alpha-Fe}}{4\pi^2} \left\{ 1 + \left(\frac{2\pi |\varepsilon_{ppt}|}{1 - \nu_{\alpha-Fe}} \right) - \left[1 + \left(\frac{2\pi |\varepsilon_{ppt}|}{1 - \nu_{\alpha-Fe}} \right)^2 \right]^{1/2} \right\} \quad (4.19)$$

Todos os termos já apresentados.

4.1.5.1 Fator de redução da energia interfacial para nucleação nas deslocações.

Como citado anteriormente, nucleação em regiões de alta energia como deslocações e fronteiras de grão contribuem para a diminuição da energia interfacial. O fator de redução da energia interfacial para nucleação nas deslocações é estimado por ⁽⁴²⁾:

$$\xi_{dis} = 1 - \left[\frac{\mu_{\alpha-Fe} b (1 + \nu_{\alpha-Fe}) |\varepsilon_{ppt}|}{9\pi(1 - \nu_{\alpha-Fe})} \right] \frac{1}{y} \quad (4.20)$$

b é o vetor de Burgers.

4.1.5.2 Fator de redução da energia interfacial para nucleação nos contornos de grão

Considerando a nucleação no contorno entre dois grãos como mostrado na figura 4.1. O ângulo de contato ϕ entre o núcleo e a fronteira de grão é encontrado por:

$$y_{g-g} = y_{ppt-g} + y_{ppt-fg} \cos \phi \quad (4.21)$$

Nessa expressão y_{g-g} é a tensão superficial entre grãos, y_{ppt-g} é a tensão entre o precipitado e a matriz e y_{ppt-fg} é a tensão entre o contorno de grão e o precipitado. O fator de redução da energia interfacial para nucleações no contorno de grão, ξ_{fg} , depende do ângulo ϕ . Para precipitação em calota dupla ξ_{fg} é estimado por:

$$\xi_{fg} = \left(\frac{2 - 3 \cos(\phi) + \cos(\phi)^3}{2} \right)^{1/3} \quad (4.22)$$

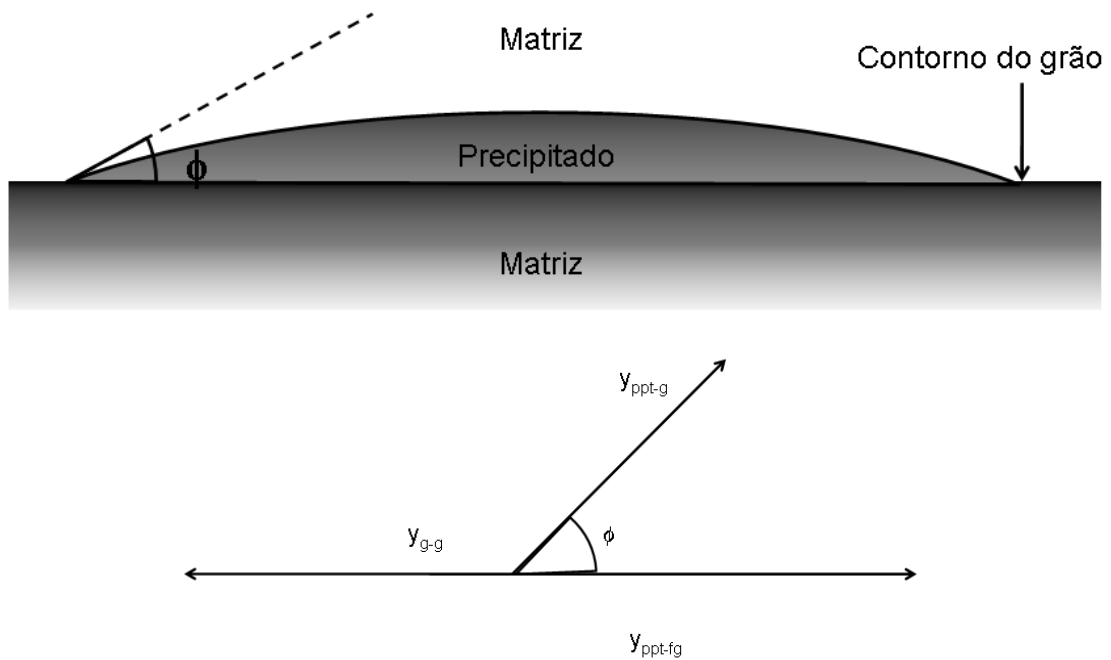


Figura 4.1 – Nucleação na fronteira de grão e representação das forças associadas ⁽²⁶⁾

4.1.6 Valores críticos para nucleação

Diâmetro crítico é o diâmetro a partir do qual os embriões do precipitado se tornam núcleos estáveis. Tal termo é obtido derivando a equação (4.2) em função do diâmetro considerando precipitados esféricos.

$$d^* = -\frac{4\xi\gamma}{\Delta G_q + \Delta G_\varepsilon + \Delta G_L} \quad (4.23)$$

A energia crítica é a energia de ativação do processo. Portanto, trata-se de um dos fatores mais influentes na cinética de nucleação. Substituindo d^* de volta na equação (4.2) seu valor é estimado:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi(\xi\gamma)^3}{3(\Delta G_q + \Delta G_\varepsilon + \Delta G_L)^2} \quad (4.24)$$

4.2 Cinética de nucleação

A termodinâmica fornece as ferramentas para estabelecer se um determinado sistema é ou não estável. Contudo nem sempre essa migração ocorre em velocidades apreciáveis e o sistema pode acabar se transformando em outro não tão estável mas que exige consideravelmente menos tempo ou energia de ativação para ser alcançado. Nessa seção serão apresentados modelos, leis cinéticas para descrever o começo e fim de precipitação, assim como o coalescimento de partículas.

4.2.1 Taxa de nucleação

A taxa de nucleação é classicamente modelada por equações do tipo:

$$I = Z\beta N \exp(-\Delta G^*/kT) \exp(\tau/t) \quad (3.4)$$

O tempo de incubação τ para as condições em que a modelagem é feita é desprezível em relação ao tempo inicial da precipitação⁽³⁴⁾. Portanto, o termo $\exp(\tau/t)$ pode ser suprimido na equação (3.4).

O produto entre taxa em que os átomos são adicionados ao núcleo é o fator de correção de Zeldovich fora do equilíbrio que pode ser escrito como⁽³¹⁾:

$$Z\beta = \frac{D_i^{ef} X_i}{a_{\alpha-Fe}^2} \quad (4.25)$$

Nessa expressão, D_i^{ef} é o coeficiente de difusão na solução e X_i a concentração do elemento controlador do processo. Devido à dificuldade de difundir em relação ao S no precipitado, Mn é o elemento controlador para as precipitações de MnS. Assim, a equação (3.4) pode ser reescrita como:

$$I = \frac{D_{Mn}^{ef} X_{Mn}}{a_{\alpha-Fe}^2} N \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (4.26)$$

No caso de nucleações nas deslocações, N é estimado por ⁽³¹⁾:

$$N_d = \rho / a_{\alpha-Fe} \quad (4.27)$$

Nessa equação ρ é a densidade de deslocações, obtida por:

$$\rho = \left[\frac{2\pi\sigma_0}{Mb\mu_{\alpha-Fe}} \right]^2 \quad (4.28)$$

Nessa expressão σ_0 é a tensão aplicada e M o fator de Taylor.

No caso de nucleação nos contornos de grão N é estimado por ⁽³¹⁾:

$$N_{fg} = \frac{1}{a_{\alpha-Fe}^2 \bar{d}_g} \quad (4.29)$$

Nessa expressão \bar{d}_g é o tamanho médio dos grãos ferríticos. Substituindo equação (4.28) na equação (4.27) e posteriormente, a equação obtida na equação (4.26) é obtida uma expressão da taxa de nucleação para precipitações em deslocações:

$$I_d = \frac{4D_{Mn}^{ef} X_{Mn} \pi^2 \sigma_0^2}{a_{\alpha-Fe}^4 [Mb\mu_{\alpha-Fe}]^2} \exp\left(-\frac{\Delta G_d^*}{kT}\right) \quad (4.30)$$

Substituindo equação (4.29) na equação (4.26) é obtida uma expressão da taxa de nucleação para precipitações em contornos de grão:

$$I_{fg} = \frac{D_{Mn}^{ef} X_{Mn}}{a_{\alpha-Fe}^4 d_g} \exp\left(-\frac{\Delta G_{fg}^*}{kT}\right) \quad (4.31)$$

Foi sugerido que interações possíveis entre lacunas e átomos de Mn e o efeito da difusão em tubo não podem ser desconsiderados⁽²⁰⁾. O termo D_{Mn}^{ef} leva em conta esses elementos. Duas formulações para a difusibilidade efetiva são feitas:

$$D_{Mn}^{ef} = D_0 \exp\left(-\frac{Q_{Mn}^{fg}}{RT}\right) \quad (4.32 a)$$

$$D_{Mn}^{ef} = D_{Mn}^m \left(1 + a_{\alpha-Fe}^2 \rho \frac{D_{Mn}^d}{D_{Mn}^m}\right) \quad (4.32 b)$$

Nessas expressões D_0 é o fator de frequência, aproximado por $0,35\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ⁽²⁰⁾. Q_{Mn}^{fg} é a energia de ativação para difusão nos contornos de grão ferríticos seu valor é de 174KJmol^{-1} . D_{Mn}^m é a difusibilidade na matriz e D_{Mn}^d a difusão em tubos, ambas seguem leis do tipo Arrhenius⁽²⁰⁾:

$$D_{Mn}^m = D_0 \exp\left(-\frac{Q_{Mn}^m}{RT}\right) \quad 43.33$$

$$D_{Mn}^d = D_0 \exp\left(-\frac{Q_{Mn}^d}{RT}\right) \quad (4.34)$$

Nas equações (4.33) e (4.34) Q_{Mn}^m e Q_{Mn}^d são as energia de ativação correspondentes a cada processo. Os valores estimados de Q_i^m e Q_i^d para a precipitação de MnS em aços com 3% de Si são 245KJ.mol^{-1} e 107KJ.mol^{-1} , respectivamente⁽⁴³⁾.

4.2.2 Tempo de início da precipitação

À medida que a precipitação avança, a fração não transformada de Mn em uma unidade de volume de ferrita, η , diminui continuamente de 1 para 0. Assim, o número de núcleos formados em um tempo t é representado por ⁽⁴⁴⁾:

$$\Theta = I \int_0^t \eta dt \quad (4.35)$$

A fração transformada nos estágios iniciais da precipitação é pequena de modo que $\eta \approx 1$. Dessa maneira o número crítico de núcleos por unidade de volume, Θ^* , é descrito por:

$$\Theta^* = It_i \quad (4.36)$$

O tempo inicial de precipitação é extraído da combinação das equações (4.26) e (4.36).

4.2.3 Crescimento do precipitado.

A cinética de crescimento de grão para a precipitação de MnS em aços elétricos é controlado pela difusão ⁽²⁰⁾ e portanto, deve seguir uma relação do tipo:

$$\bar{d}^n - \bar{d}_0^n = K_n t \quad (3.5)$$

Na qual:

$$K_2 = a_2 D_i \Omega \quad (3.7)$$

Estatisticamente apenas os embriões que alcançaram um tamanho crítico têm real chance de crescer como núcleos. Levando em conta que nesta modelagem todos os

núcleos se formam ao mesmo tempo, o diâmetro médio no tempo inicial t_i é definido como o diâmetro crítico para nucleação d^* . Assim (3.5) pode mais especificamente escrita como ⁽²⁰⁾:

$$\bar{d}^2 - d^{*2} = 8K_2(t - t_i) \quad (4.37)$$

Na equação (3.7) $a_2 = 2$ e a supersaturação Ω é calculada por ⁽⁴⁵⁾:

$$\Omega = \frac{X_{Mn}^{mo} - X_{Mn}^e}{X_{Mn}^{MnS} - X_{Mn}^e} = \frac{X_{Mn}^{mo} - X_{Mn}^e}{0,5 - X_{Mn}^e} \quad (4.38)$$

Uma relação para o tamanho médio das partículas de precipitado como uma função do tempo é encontrada substituindo a equação (4.38) na equação (4.37):

$$\bar{d} = \left[d^{*2} + 16D_i^{def} \frac{X_i^{mo} - X_i^e}{0,5 - X_i^e} (t - t_i) \right]^{1/2} \quad (4.39)$$

4.2.3.2 Tempo final de precipitação

Sendo d_f o diâmetro médio das partículas no tempo final de precipitação t_f , o tempo final de precipitação é estimado por:

$$t_f = \frac{(d_f^2 - d^{*2})0,5 - X_{Mn}^e}{16D_{Mn}^{def} X_{Mn}^{mo} - X_{Mn}^e} + t_i \quad (4.40)$$

Como já dito, esse equação leva em conta que o número de partículas se mantém constante do início ao final da precipitação.

Foi sugerido que no crescimento a difusão na matriz e o efeito dos defeitos sobre a mesma não podem ser descartados⁽²⁰⁾. Levando isso em consideração D_{Mn}^{def} é calculado pela equação (4.32b).

4.2.4 Coalescimento

Com o término da precipitação a fração volumétrica de precipitado não se altera, porém as partículas de precipitado continuam a crescer o que leva à diminuição do número das mesmas. Esse tipo de crescimento ocorre devido à energia associada à superfície total do precipitado na matriz. Assim a diminuição da densidade de partículas leva a um decréscimo na energia do sistema. Partículas menos estáveis são dissolvidas para beneficiar as mais estáveis.

A cinética do coalescimento do precipitado pode ser descrita de maneira semelhante à do crescimento de grão durante a precipitação:

$$\frac{\bar{d}^n}{2} - \frac{\bar{d}_0^n}{2} = \varphi \frac{D}{T} t \quad (4.41)$$

Na expressão φ é um fator independente da temperatura e D é o coeficiente de difusão do elemento controlador da precipitação relacionado aos mecanismos de difusão. Esses mecanismos comumente não são os mesmos do crescimento durante a precipitação, parte disso porque a dissolução de partículas torna o coalescimento um processo mais lento e complexo. Uma formulação mais específica para estimar a relação de crescimento no coalescimento é dada por⁽⁴⁶⁾:

$$\frac{\bar{d}^3}{2} - \frac{\bar{d}_0^3}{2} = \frac{8D_{MnS}^{ef} \gamma V_{ppi}^2 t}{9RT} 10^{PS_{MnS}} \quad (4.42)$$

O produto de solubilidade leva em consideração a concentração em porcentagem em massa. É feita uma correção para obter a concentração em mols por metro cúbico, $10^{PS_{MnS}} / V_{ppt}$. A equação (4.42) se torna:

$$\frac{\bar{d}^3}{2} - \frac{\bar{d}_0^3}{2} = \frac{8D_{MnS}^{ef} y V_{ppt} t}{9RT} 10^{PS_{MnS}} \quad (4.43)$$

O diâmetro inicial do processo, d_0 , é o diâmetro final da precipitação.

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

A modelagem foi realizada utilizando três aços GO com composições químicas descritas na tabela 5.1. Esses aços foram escolhidos pois já tiveram a precipitação de MnS estudada^(20,34). Deste modo os valores calculados foram comparados com valores experimentais.

Tabela 5.1 – Composição química de três aços Si, % em peso

| Aço | C | Si | Mn | S |
|-----|-------|------|-------|-------|
| A | 0,025 | 3,13 | 0,070 | 0,021 |
| B | 0,030 | 3,04 | 0,085 | 0,028 |
| C | 0,029 | 3,00 | 0,125 | 0,015 |

A menos que se diga o contrario, os fatores dependentes da deformação foram calculados para uma deformação verdadeira de 0,05.

5.1 Variação da energia livre química na precipitação de MnS

A variação da energia livre química é um dos fatores da energia livre de Gibbs, equações (4.1) e (4.2). ΔG_q foi estimada pela equação (4.4)

$$\Delta G_q = \frac{RT}{2V_{ppt}} \left[\ln \left(\frac{a_{Mn}^e}{a_{Mn}^{mo}} \right) + \ln \left(\frac{a_S^e}{a_S^{mo}} \right) \right] \quad (4.4)$$

Nas próximas seções serão estimados os termos dos quais ΔG_q depende.

5.1.1 Atividades de Mn e S na matriz original

As atividades de manganês e enxofre na matriz original, a_{Mn}^{mo} e a_S^{mo} respectivamente, foram estimadas manipulando as equações (4.6) à (4.10) e utilizando os parâmetros de

interação da tabela 5.2. Apenas os elementos principais presentes nas ligas, Fe, C, Mn, S e Si foram levados em conta na investigação da precipitação de MnS.

Os valores encontrados das atividades de Mn e S dos aços na matriz original estão na figura 5.1 e são virtualmente os mesmos valores das frações molares correspondentes às concentrações desses elementos mostrados na tabela 5.1. Isso ocorre devido ao fato de que em soluções muito diluídas as atividades tendem a se aproximar das concentrações.

Tabela 5.2 – Parâmetros de interação para o cálculo das atividades

| Fatores para frações molares | Referências |
|---|--------------------|
| $\varepsilon_S^{Si} = 7,76$ | (47) |
| $\varepsilon_S^{Mn} = \varepsilon_S^{Mn} = (-28418/T) + 12,8$ | (48) |
| $\varepsilon_{Mn}^{Mn} = (-175,6/T) + 2,406$ | (49) |
| Fatores para porcentagem em peso | |
| $e_S^S = (233/T) - 0,153$ | (50) |
| $e_S^C = 0,11$ | (50) |
| $e_{Mn}^C = -0,07$ | (50) |
| $e_{Mn}^{Si} = -0,0039$ | (50) |
| Relação entre fatores | |
| $e_{Mn}^{Si} = e_{Si}^{Mn} (M_{Mn}/M_{Si})$ | (50) |

5.1.2 Atividades de Mn e S em equilíbrio

Supondo que o equilíbrio entre núcleo e matriz é praticamente atingido durante a nucleação de MnS. As concentrações de Mn e S em equilíbrio para cada temperatura podem se obtidas utilizando o produto de solubilidade, equação (4.4), e a conservação de massa durante a precipitação, equação (4.5). Essa manipulação não é trivial e pode ser encontrada com mais detalhes no apêndice II. Os valores encontrados para as atividades em equilíbrio na faixa de temperatura de 700°C até 1200°C encontram-se na figura 5.2.

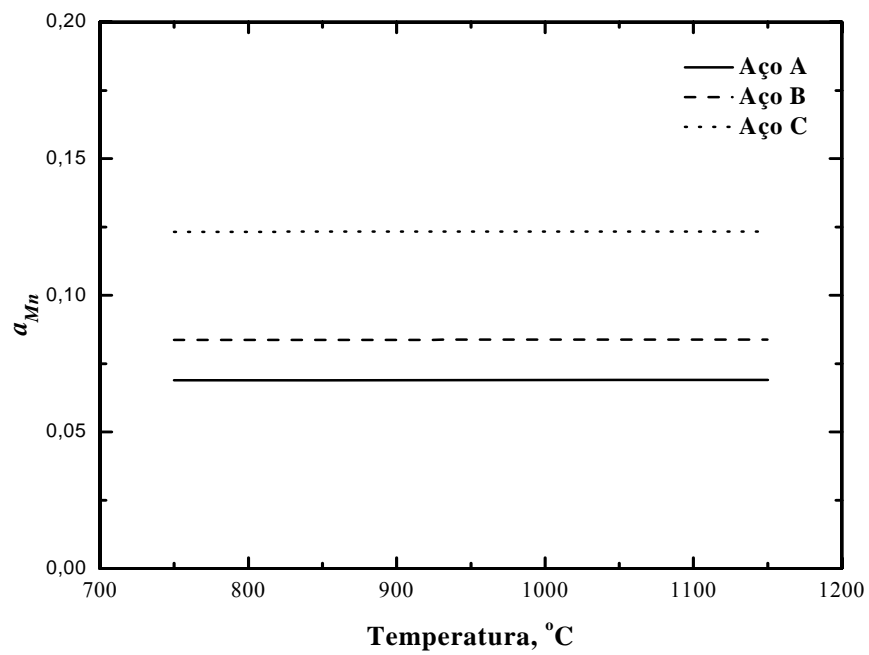


Figura 5.1a – Atividade de Mn na matriz original

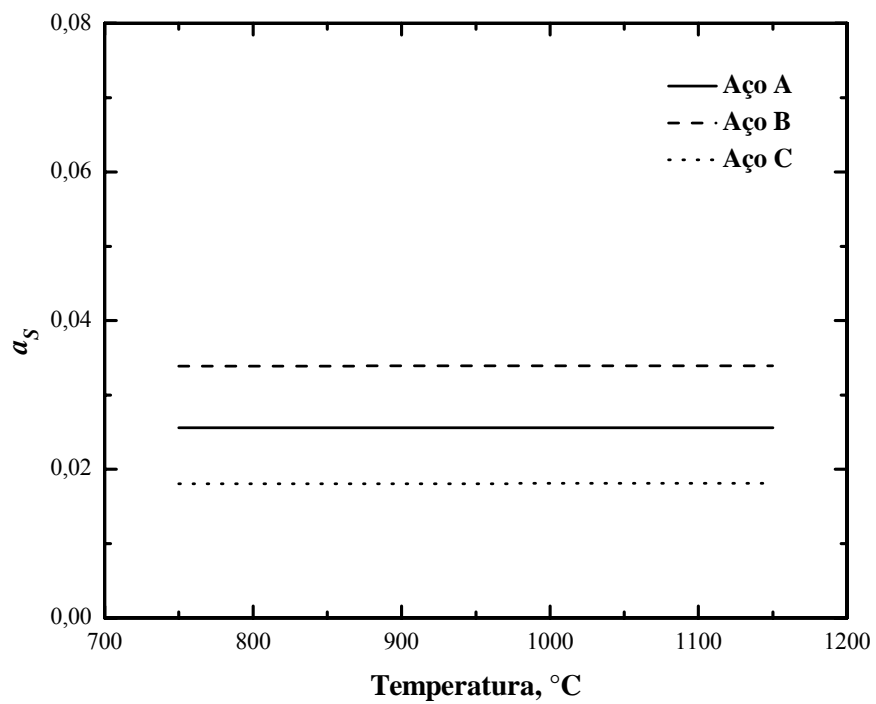


Figura 5.1b – Atividade de S na matriz original

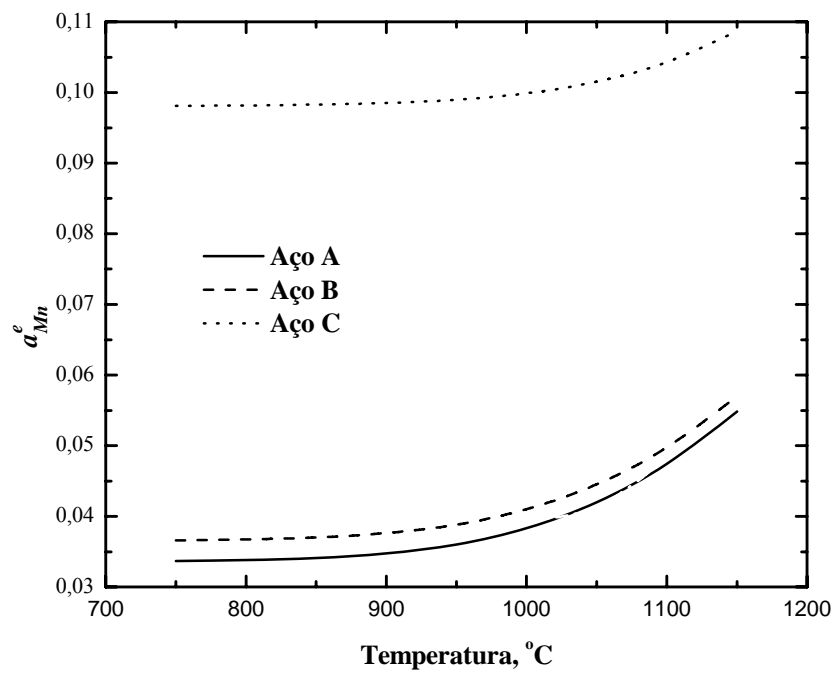


Figura 5.2a – Atividades de Mn em equilíbrio

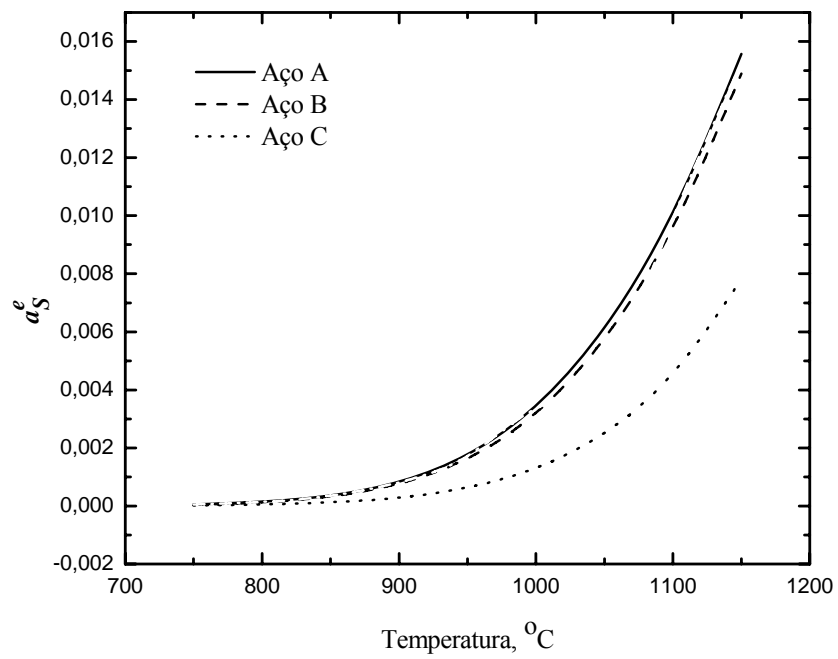


Figura 5.2b – Atividades de S em equilíbrio

O comportamento crescente das curvas em relação à temperatura pode ser explicado pelo crescimento da solubilidade de MnS. Deste modo, aumenta a quantidade de S e Mn solubilizados no equilíbrio. O aço C possui a maior quantidade de Mn. Assim S é consumido rapidamente se comparado com as outras ligas. Isso explica a menor disponibilidade de S e conseqüentemente sua menor atividade nos quatro aços. Isso também faz com que relativamente muito Mn esteja dissolvido após a precipitação o que explica a alta atividade desse elemento na curva 5.1a.

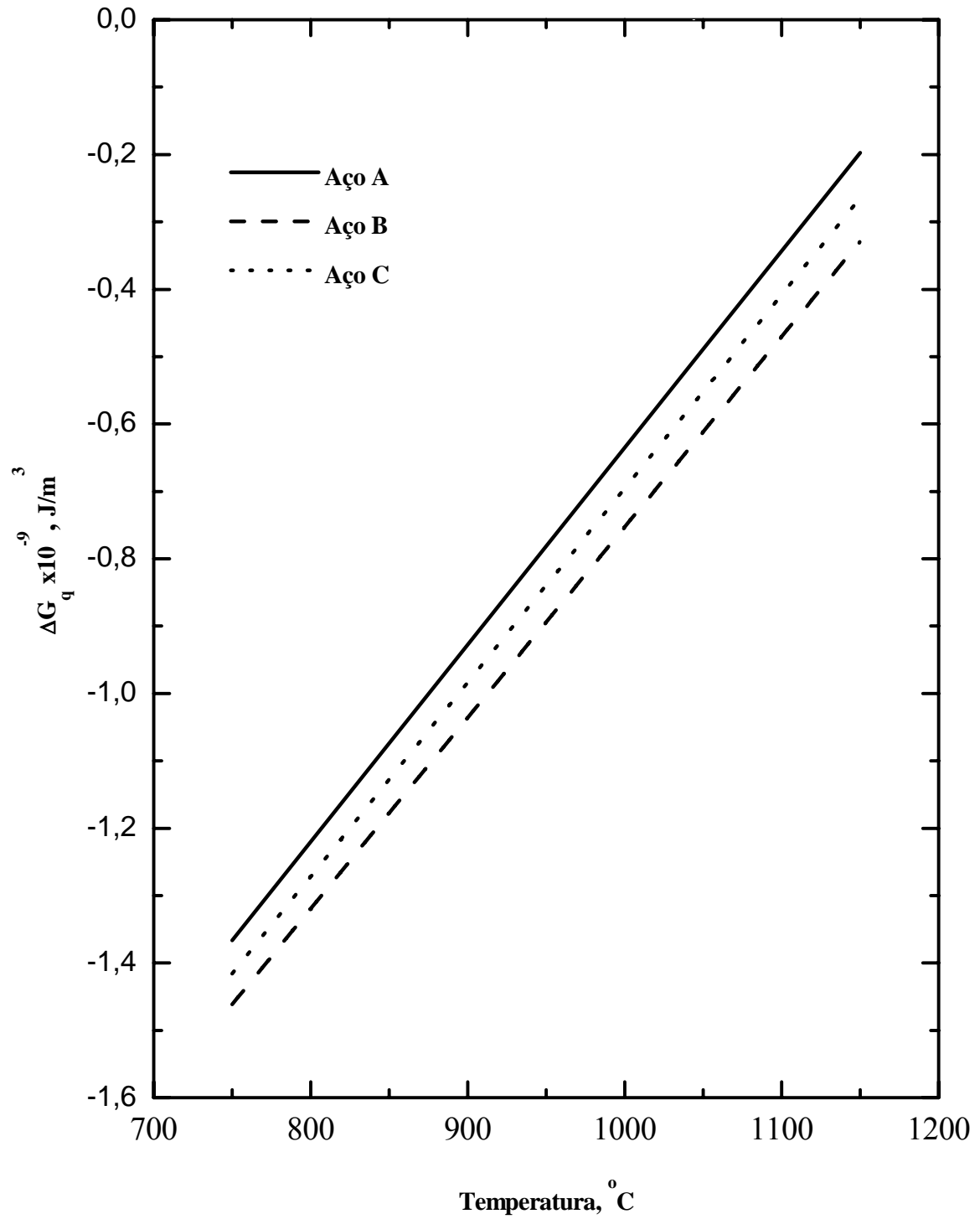
As atividades no equilíbrio também são virtualmente iguais às frações molares calculadas para equilíbrio. Os valores são tão próximos que é difícil compará-los graficamente uma vez que as curvas seriam praticamente coincidentes. Esse fato reforça a idéia de que em casos de alta diluição não há a necessidade de estimar as atividades. A equação (4.4) pode ser simplificada por:

$$\Delta G_q = \frac{RT}{2V_{ppt}} \left[\ln \left(\frac{X_{Mn}^e}{X_{Mn}^{mo}} \right) + \ln \left(\frac{X_S^e}{X_S^{mo}} \right) \right] \quad (5.1)$$

Com as atividades ou concentrações estimadas, utilizando os dados da tabela 5.3 para obter o volume molar do precipitado, equação (4.5). Foi utilizada a equação (4.4) para obter a variação da energia livre química. O resultado é mostrado na figura 5.3.

Tabela 5.3 – Valores para parâmetros cristalográficos de MnS e ferrita

| Parâmetro | Valor | Ref. |
|-------------------|--|------|
| a_{MnS} | 5,23 Å | (51) |
| $V_{\alpha-Fe}$ | 0,3 | (52) |
| $\mu_{\alpha-Fe}$ | $6.4 \times 10^{10} [1 - 0.81(T - 300)/T_M]$ | (53) |
| T_M | 1810 °K | (53) |
| $a_{\alpha-Fe}$ | 2,86 Å | (45) |

Figura 5.3 – Variação da energia química livre para precipitação de MnS

Como já mencionado, temperaturas maiores fazem subir a solubilidade de MnS na matriz. Isso torna ΔG_q cada vez maior o que desfavorece a precipitação em altas temperaturas de trabalho.

5.2 Variação da energia de deformação associada á nucleação.

A deformação que a rede sofre para acomodar as diferentes estruturas cristalinas da matriz e da fase secundária na nucleação contribui contra a precipitação já que leva a um aumento na energia do sistema. Apenas em dois casos esse acréscimo na energia não ocorre pois, não há deformação. Primeiro, no caso de uma nucleação perfeitamente coerente na qual não existam diferenças entre estruturas do precipitado e da matriz. Segundo, no caso em que há um total desajuste, a nucleação incoerente. A ausência de diferenças nas redes cristalinas de precipitado e matriz é um caso raro de maneira geral. Já a incoerência é rara apenas na nucleação⁽³¹⁾. Mesmo que os embriões e núcleos sejam coerentes eles tendem a perder essa coerência à medida que vão aumentando de tamanho.

Inicialmente, foram estimados valores de ΔG_ε para o caso da nucleação coerente. Foram utilizados os dados da tabela 5.3 na equação (4.11). O resultado é a Figura 5.3.

$$\Delta G_\varepsilon = 2\mu_{\alpha-Fe} \frac{(1+\nu_{\alpha-Fe})(\varepsilon_{ppt})^2}{(1-\nu_{\alpha-Fe})} \quad (4.11)$$

ΔG_ε é positiva e uma ou duas ordens de grandeza maior do que o módulo de ΔG_q . Isso garante que ΔG_{total} será positiva. Ou seja, a nucleação não é coerente. Portanto ela deve ser semi-coerente ou incoerente. Considerar a nucleação semi-coerente requer que seja introduzido um parâmetro de perda de coerência na equação (4.11). Já considerar a nucleação incoerente requer que ΔG_ε seja negligenciada.

Já que nucleação incoerente é um caso raro⁽³¹⁾ e MnS possui um retículo cristalina cúbico é aceitável supor que a nucleação é semi-coerente. Para casos em que o

parâmetro de rede do precipitado é maior do que o do matriz um novo fator de acomodação levando em conta apenas o desajuste elástico é definido: ⁽⁵⁴⁾:

$$\varepsilon_{ppt}^* = \delta_e^3 + 3\delta_e^2 + 3\delta_e \quad (5.2)$$

Nessa expressão δ_e é a componente elástica da deformação associada ao desencontro de retículos entre matriz e precipitado e pode ser encontrado por ⁽⁵⁴⁾:

$$\delta_e = (1 - C)\varepsilon_{ppt} \quad (5.3)$$

Nessa expressão C é o parâmetro de perda de coerência. Os detalhes da obtenção de C estão no apêndice III. Uma nova equação para nucleação semi-coerente (5.4) semelhante à equação (4.11) é definida:

$$\Delta G_\varepsilon = 2\mu_{\alpha-Fe} \frac{(1 + \nu_{\alpha-Fe})(\varepsilon_{ppt}^*)^2}{(1 - \nu_{\alpha-Fe})} \quad (5.4)$$

A energia de deformação da rede para nucleação semi-coerente de MnS encontra-se na figura 5.4. Considerando a nucleação semi-coerente, ΔG_ε , passa a ter a mesma ordem de grandeza ou ser uma ordem menor do que o módulo de ΔG_q para a faixa de temperatura na qual foi feita a modelagem.

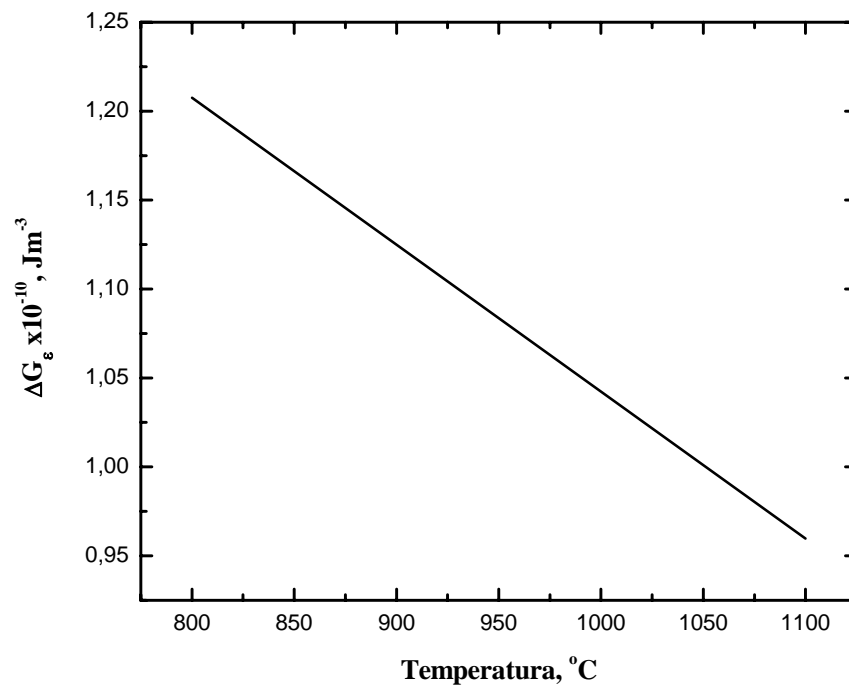


Figura 5.4a – Energia de deformação associada à nucleação coerente de MnS

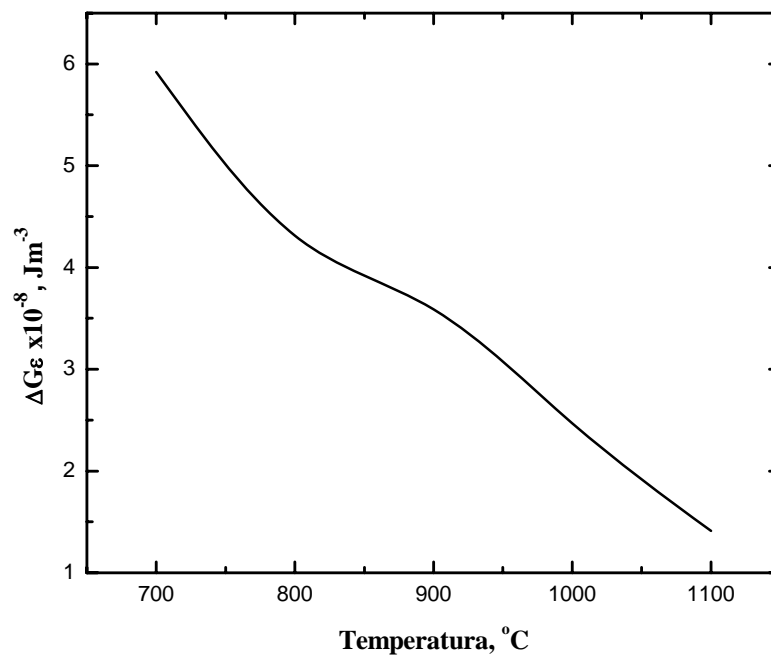


Figura 5.4b – Energia de deformação associada à nucleação semi-coerente de MnS

5.3 Variação da energia associada às lacunas fora do equilíbrio

Nas nucleações incoerentes e semi-coerentes, as interfaces formadas entre matriz e precipitado podem tanto serem fontes como aniquiladoras de lacunas. A migração de lacunas para essas regiões alivia a mudança de volume envolvida na precipitação e pode contribuir para o aumento da força motriz do processo ⁽³¹⁾. A variação de energia associada às lacunas pode ser encontrada pela equação (4.13).

$$\Delta G_L = -\frac{3\varepsilon_{ppt}}{\omega} kT \ln\left(\frac{X_L^{ef}}{X_L^0}\right) - 9 \left[kT \left(\frac{X_L^{ef}}{X_L^0}\right) \right]^2 \left[\frac{(1-\nu_{\alpha-Fe})}{4E\omega^2} \right] \quad (4.13)$$

O primeiro termo da equação está relacionado com a quantidade de lacunas necessária para aliviar o desajuste entre as estruturas do precipitado e da matriz enquanto o segundo se refere à quantidade de lacunas aniquiladas além da necessária. Para a nucleação semi-coerente ε_{ppt} deve ser multiplicado por C .

Os valores obtidos pela resolução da equação (4.13) estão na Figura 5.5. O módulo de ΔG_L é uma ordem de grandeza menor que o módulo ΔG_q no resfriamento a partir de 900°C. Acima dessa temperatura os módulos passam a ter a mesma ordem de grandeza.

É importante notar que o comportamento de ΔG_L em relação à temperatura e a deformação verdadeira é justamente o oposto. É de se esperar que ΔG_L se torne cada vez mais negativo com o quanto maior for ε já que defeitos vão sendo adicionados ao meio e isso contribui para o aumento de lacunas. Maiores temperaturas de trabalho também fazem crescer o número das lacunas na matriz. Mesmo assim ΔG_L tende a contribuir menos para a precipitação nesse caso. Isso ocorre, pois o número de lacunas em equilíbrio tende a aumentar mais rapidamente com a temperatura. Assim a razão entre lacunas efetivas e em equilíbrio tende a se tornar cada vez menor o que não contribui para a precipitação.

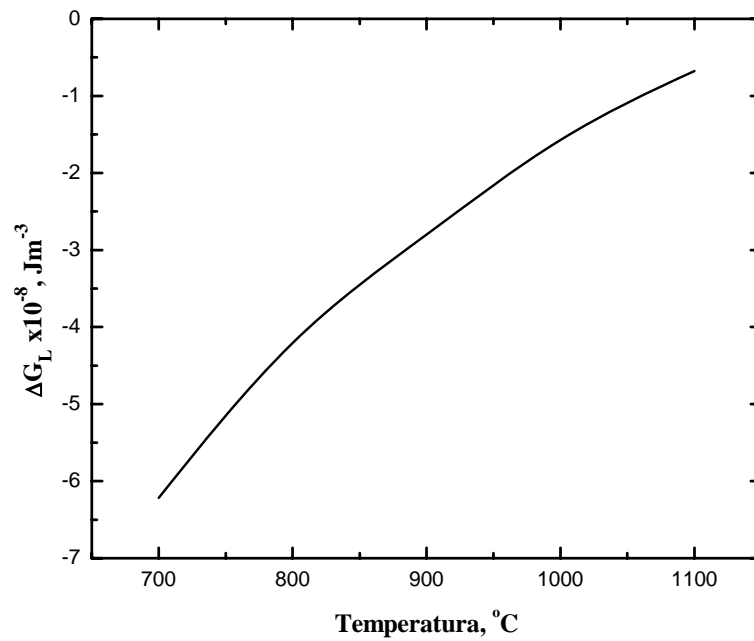


Figura 5.5a – Variação da energia associada às lacunas fora do equilíbrio em função da temperatura para nucleação de MnS.

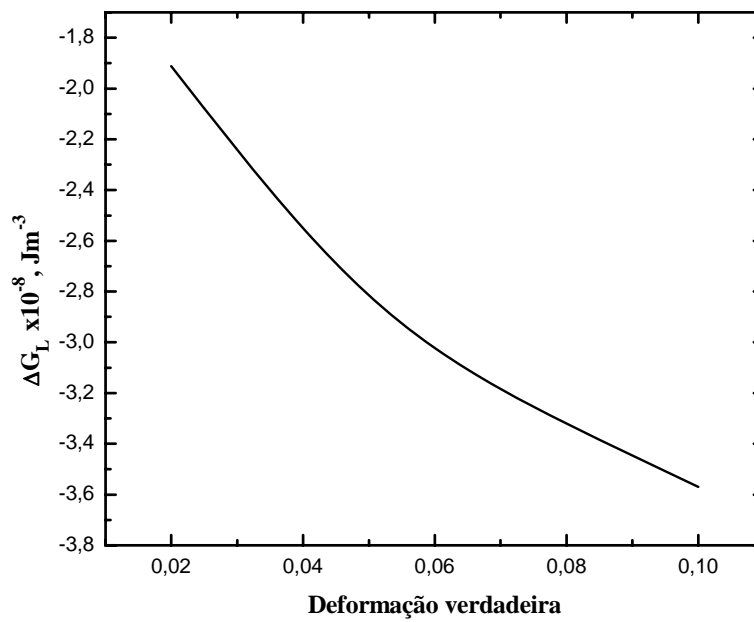


Figura 5.5b – Variação da energia associada às lacunas fora do equilíbrio em função da deformação verdadeira para nucleação de MnS à 900°C.

5.4 Energia de formação da interface

O ultimo fator a ser analisado da equação (4.2) é a energia interfacial entre o núcleo de MnS e a matriz. Esse fator é constituído de dois componentes, um químico e outro estrutural. Como foi descrito no capítulo anterior nas equação (4.17), (4.18) e (4.19).

$$y = y_q + y_e \quad (4.17)$$

$$y_q = \frac{\Delta H_{ppt} N_s Z_s (X^M - X^P)^2}{N_a Z_c} \quad (4.18)$$

$$y_e = \frac{\mu_{\alpha-Fe} \alpha_{\alpha-Fe}}{4\pi^2} \left\{ 1 + \left(\frac{2\pi |\varepsilon_{ppt}|}{1 - \nu_{\alpha-Fe}} \right) - \left[1 + \left(\frac{2\pi |\varepsilon_{ppt}|}{1 - \nu_{\alpha-Fe}} \right)^2 \right]^{1/2} \right\} \quad (4.19)$$

O componente químico é determinado pela entalpia da mistura e a diferença de composição química entre as duas fases. O que corresponde à diferença entre as energias de quebra de ligação no processo de separação e de formação da interface. A parte estrutural y_e , está relacionada com a energia das deslocções na região onde as redes de precipitado e matriz se encontram. Para a nucleação semi-coerente deve-se fazer algumas alterações na equação (4.17) ⁽⁵⁴⁾:

$$y = y_q (1 - 2C \varepsilon_{ppt}) + y_e^* \quad (5.5)$$

O termo estrutural é obtido de:

$$y_e^* = \frac{\mu_{\alpha-Fe} \alpha^*}{4\pi^2} \left\{ 1 + \left(\frac{2\pi |\varepsilon_{ppt}^*|}{1 - \nu_{\alpha-Fe}} \right) - \left[1 + \left(\frac{2\pi |\varepsilon_{ppt}^*|}{1 - \nu_{\alpha-Fe}} \right)^2 \right]^{1/2} \right\} \quad (5.6)$$

α^* é um parâmetro de referência, definido como:

$$\frac{1}{\alpha^*} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{a_{\alpha-Fe}} + \frac{1}{a_{MnS}} \right) \quad (5.7)$$

A equação (5.5) pode ser solucionada utilizando valores já calculados e dados das tabelas 5.3 e 5.4. os valores de y estão na figura 5.6. A energia interfacial para a precipitação de MnS varia de $0,407 \text{ Jm}^{-2}$ à $0,501 \text{ Jm}^{-2}$, o que esta de acordo para precipitados de baixa coerência⁽³¹⁾ e sulfetos⁽⁵⁵⁾ em matrizes ferrosas.

Tabela 5.4 – Parâmetros para análise da energia interfacial da precipitação de MnS

| Parâmetro ou Variável | Referência |
|--|------------|
| $\gamma_{g-g} = 0,76 \text{ J.m}^{-2}$ | (55) |
| $b = 2,48 \text{ \AA}$ | (55) |
| $\Delta H = 205,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ | (56) |
| $N_S = \sqrt{2}/a_{\alpha-Fe}$ | ++ |
| $Z_S = 2$ | ++ |
| $Z_c = 8$ | ++ |

++ supondo que a interface é (110)

++

5.4.1 Fator de redução a Energia de formação da Interface para a nucleação nas deslocações

Como outros autores já concluíram^(57,58), núcleos em uma transformação sólida são formados preferencialmente nos defeitos como deslocações devido à liberação da energia de deformação e a redução da energia interfacial. Essa redução é descrita pela equação (4.20), valida para nucleação coerente. Fazendo a correção para perda de coerência:

$$\xi_{dis} = 1 - \left[\frac{\mu_{\alpha-Fe} b (1 + \nu_{\alpha-Fe}) \left| \varepsilon_{ppt}^* \right|}{9\pi (1 - \nu_{\alpha-Fe}) y} \right] \quad (5.8)$$

Os valores para ξ_{dis} encontram-se na figura 5.7. À medida que o precipitado perde a coerência o segundo termo da equação (5.8) tende a zero, o fator de redução da energia de formação da interface nas deslocações tende a 1 e portanto, não há redução. Isso ocorre, pois o aumento da temperatura favorece a diminuição de deslocações em excesso, desfavorecendo a acomodação do desajuste entre as redes.

5.4.2 Fator de redução da energia de formação da interface para nucleação em contorno de grão

O fator de redução da energia de formação da interface para nucleação em contorno de grão pode ser estimado pela equação (4.22):

$$\xi_{fg} = \left(\frac{2 - 3 \cos(\phi) + \cos(\phi)^3}{2} \right)^{1/3} \quad (4.22)$$

O $\cos(\phi)$ pode ser encontrado por:

$$\cos(\phi) = \frac{y_{g-g}}{2y} \quad (5.9)$$

Fazendo uso de parâmetros apresentados na tabela 5.4 e figura 4.1 na equação (4.22). Obtêm-se os fatores de redução para nucleação em contorno de grão, como mostrado na figura 5.7b. Os valores de ξ_{fg} são menores que os valores de ξ_{dis} . Isso indica que nos casos modelados a precipitação nos contornos de grão é favorecida. Pelo formato das curvas nas figuras 5.7a e 5.7b, pode-se notar que, em geral, a nucleação em contornos de grão é favorecida a altas temperaturas enquanto que a nucleação em deslocações é favorecida a baixas temperaturas. Isso ocorre devido a lenta difusão de Mn em baixas temperaturas de trabalho. Os comportamentos mostrados na figura 5.7 estão de acordo com estudos encontrados na literatura para aços com baixas deformações⁽³⁴⁾.

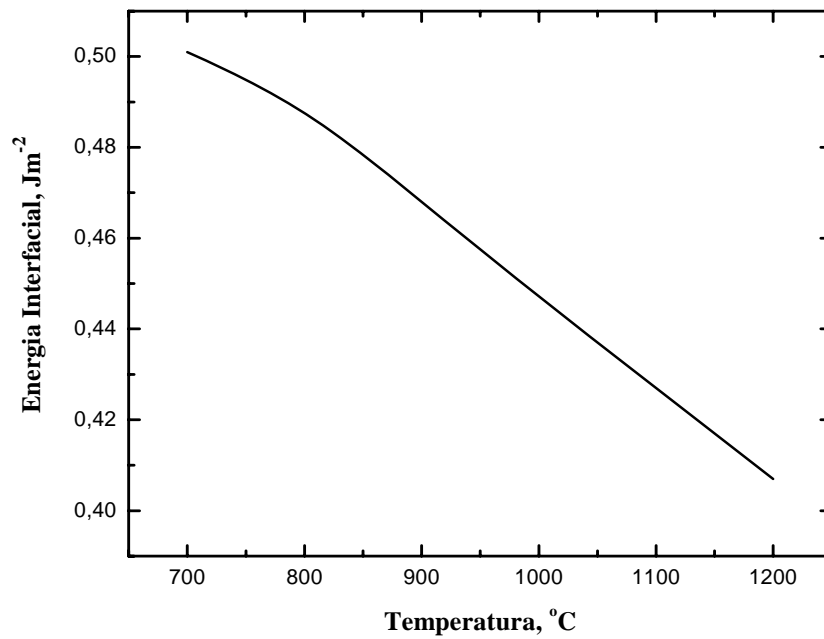


Figura 5.6 – Energia para formação de interface semi-coerente

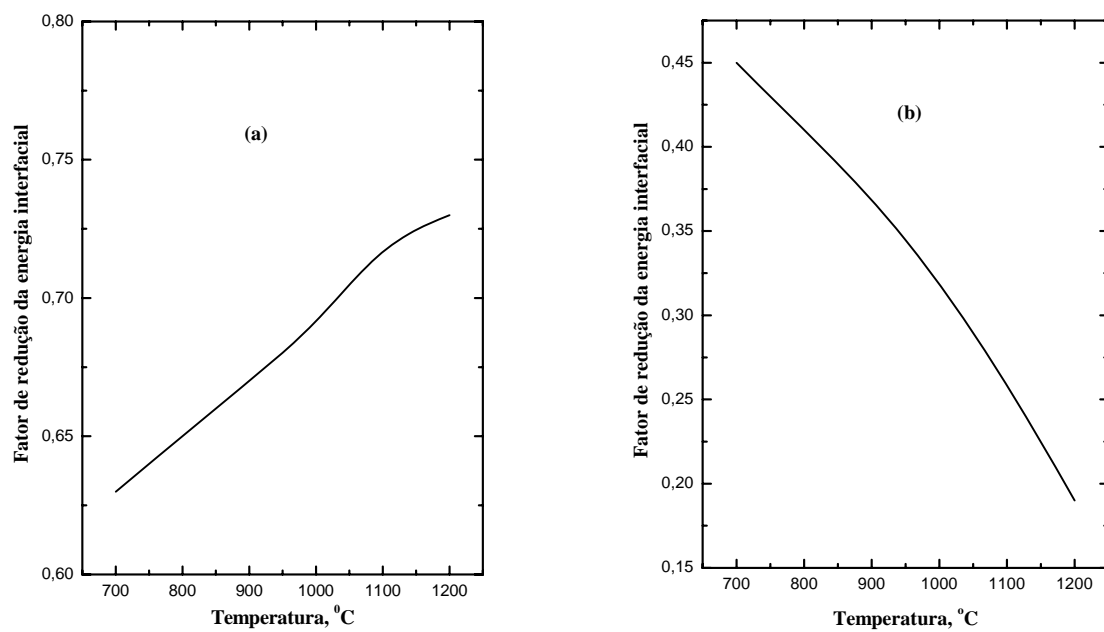


Figura 5.7 – Redução da energia de formação para interface semi-coerente em, (a) deslocamentos e (b) contornos de grão.

5.5 Valores críticos

Nessa seção são discutidos os resultados das modelagens dos diâmetros críticos, e a variação da energia crítica da precipitação. Respectivamente o diâmetro a partir do qual os embriões se tornam núcleos estáticos e a energia de ativação do processo.

5.5.1 Diâmetros Críticos

Os diâmetros críticos são utilizados como tamanhos iniciais na obtenção dos tempos de reação. Como será mostrado no item 5.5.2, a nucleação nas deslocações não é favorecida para os casos modelados. Logo os cálculos de d^* foram feitos levando em conta apenas a nucleação em contornos de grão. Como o transporte de átomos de Mn é favorecido nessas regiões, o excesso de lacunas se torna pouco relevante para a nucleação assim, $\Delta G_L = 0$ ⁽³¹⁾. A equação (4.23) pode ser simplificada por:

$$d^* = -\frac{4\xi\gamma}{\Delta G_q + \Delta G_\varepsilon} \quad (5.9)$$

d^* foram estimados com base na equação (5.9) e valores calculados nas seções anteriores. Os resultados estimados dessa maneira são menores que 10nm. Esses diâmetros são menores do que os encontrados para início da precipitação experimentalmente ⁽¹⁵⁾. A diferença nasce da suposição do modelo utilizado de que todos os núcleos são formados no tempo t_i . Na prática os núcleos não são formados ao mesmo tempo. Existem distribuições de diferentes tamanhos de partículas e ocorre uma migração das partículas entre essas distribuições à medida que a precipitação avança. Por esse motivo é possível identificar experimentalmente diâmetros maiores do que os modelados. Deve-se levar em consideração também que, diâmetros dessa magnitude mesmo estando presentes na amostra são muito difíceis de detectar experimentalmente.

5.5.2 Energia de Gibbs Crítica para nucleação de MnS

A energia crítica para nucleação nas deslocações pode ser estimada pela equação (4.24). Como explicado na seção anterior, no caso de nucleações nos contornos de grãos, $\Delta G_L = 0$. A equação para avaliar a energia livre crítica para nucleações nos contornos de grãos se torna:

$$\Delta G_{fg}^* = \frac{16\pi\xi^3 y^3}{3(\Delta G_{Qui} + \Delta G_\varepsilon^*)^2} \quad (5.10)$$

$$\Delta G_d^* = \frac{16\pi(\xi\gamma)^3}{3(\Delta G_q + \Delta G_\varepsilon + \Delta G_L)^2} \quad (4.24)$$

As energias críticas foram previstas usando as equações (4.24) e (5.10), considerando um sistema de precipitação semi-coerente. Os resultados obtidos são mostrados na figura 5.8. Para todos os casos, ΔG_d^* é maior do que ΔG_{fg}^* . Como já indicado pelos fatores de redução da energia interfacial na seção 5.4, a nucleação deve ocorrer em contornos de grão. As energias críticas crescem com a temperatura, pois o aumento da solubilidade de MnS diminui a força motriz para precipitação.

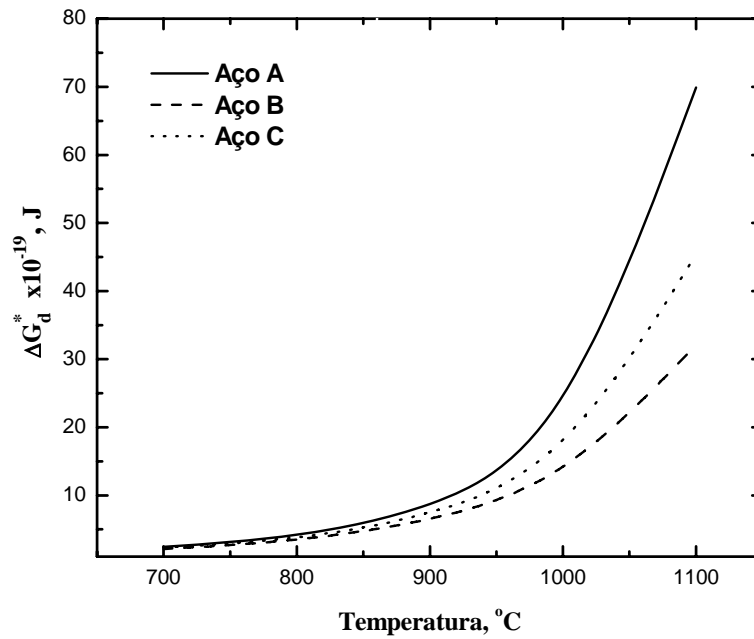


Figura 5.8a – Variação da energia livre crítica para precipitação semi-coerente em deslocações.

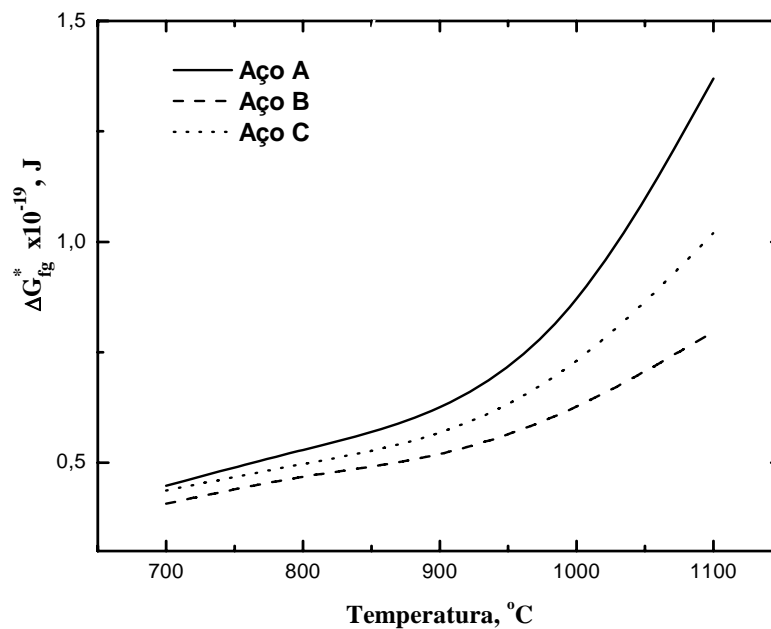


Figura 5.8b – Variação da energia livre crítica para precipitação semi-coerente em contorno de grão.

5.6 Taxa de nucleação

A taxa de nucleação foi estimada pela equação (4.31)

$$I_{fg} = \frac{D_{Mn}^{ef} X_{Mn}^{Mo}}{a_{\alpha-Fe}^4 \bar{d}_g} \exp\left(-\frac{\Delta G_{fg}^*}{kT}\right) \quad (4.31)$$

Nessa equação \bar{d}_g tem o valor de 2mm para os casos modelados⁽³⁴⁾. Todos os outros parâmetros já foram estimados ou apresentados em seções anteriores.

Os resultados são mostrados na figura 5.9. O comportamento das curvas é o esperado. Com o aumento da temperatura a difusão dos átomos aumenta o que faz a taxa de nucleação crescer. Porém, a partir de certas temperaturas a força motriz química para precipitação diminui, o que anula o efeito do aumento da difusão.

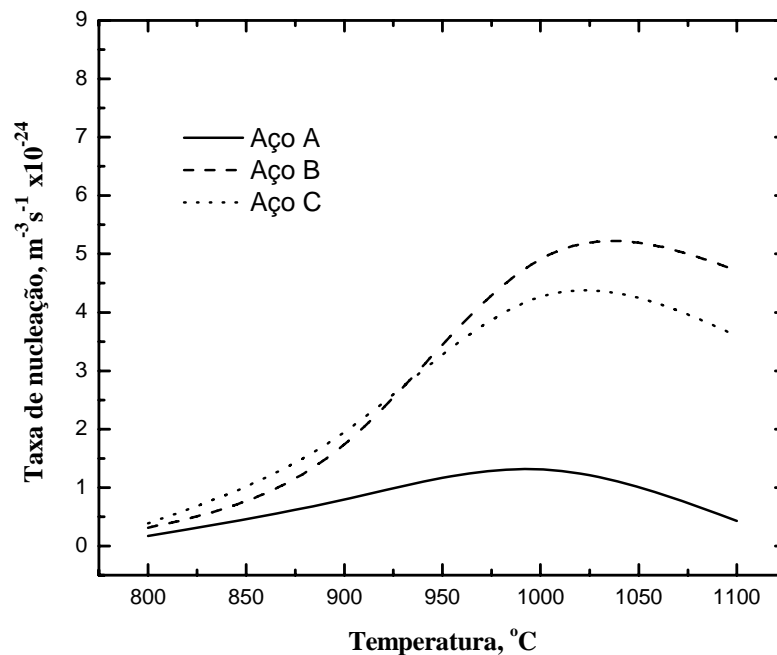


Figura 5.9 – Taxas de nucleação para precipitação de MnS em aços elétricos

5.7 Tempo inicial de precipitação

A precipitação é iniciada quando o número crítico de núcleos por unidade de volume é alcançado. A relação desse número crítico de núcleos com o tempo de início da precipitação foi proposto na seção 4.2.2 e pode ser sumarizado pela equação (4.36):

$$\Theta^* = It_i \quad (4.36)$$

Medir Θ^* experimentalmente e modelar corretamente são tarefas complexas. Seu valor é estimado com base em tempos iniciais experimentais⁽³⁴⁾. Neste trabalho é feita uma aproximação de Θ^* com os t_i de precipitação do aço A⁽²⁰⁾ e os valores encontrados são usados para estimar as curvas de início da precipitação dos aços B e C. Os resultados estão na figura 5.10. As curvas calculadas são próximas dos valores experimentais. O que valida a modelagem para t_i .

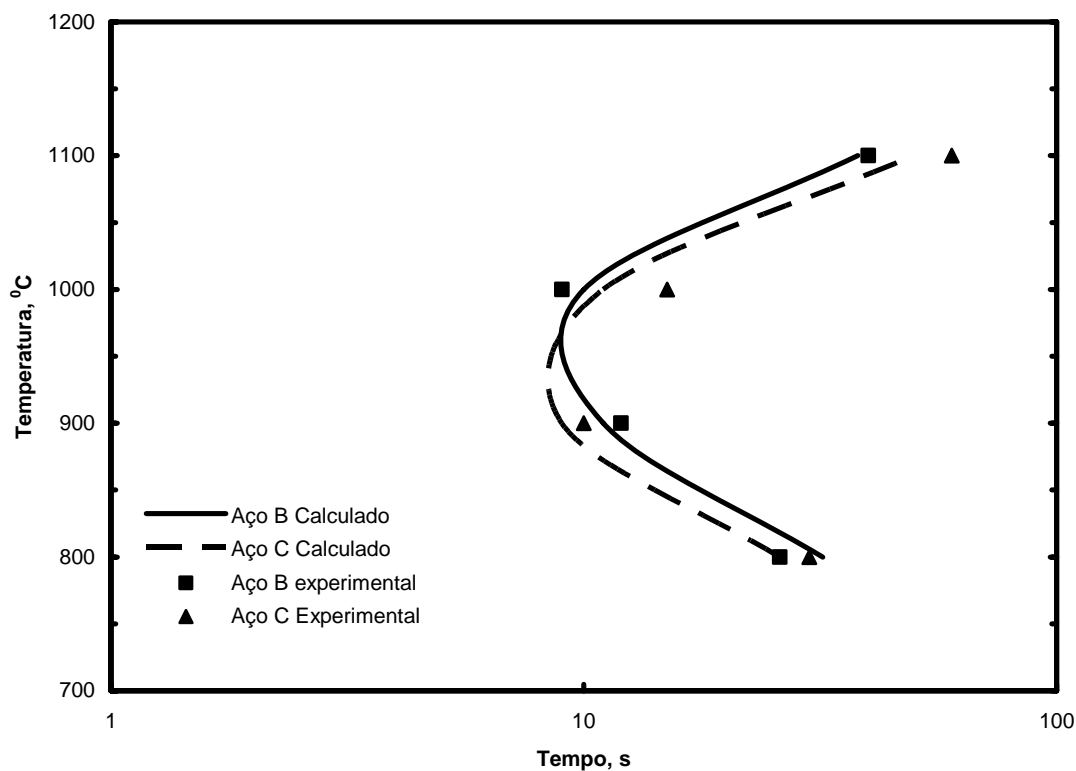


Figura 5.10 – Tempo para início de precipitação: curva calculada e pontos experimentais

5.8 Tempo final de precipitação

Os tempos finais de precipitação são calculados pela equação (4.40):

$$t_f = \frac{(d_f^2 - d^{*2})0,5 - X_{Mn}^e}{16D_{Mn}^{def} X_{Mn}^{mo} - X_{Mn}^e} + t_i \quad (4.40)$$

A figura 5.11 compara os tempos calculados com resultados experimentais⁽²⁰⁾. Pela figura pode-se ver que a modelagem de t_f é menos próxima da realidade do que a modelagem de t_i . Provavelmente, isso se deve ao fato de que o número de núcleos não se mantém o mesmo do início ao final da precipitação e a pressuposição feita pelo modelo de que átomos são constantemente adicionados ao meio durante todo o processo seja menos apropriada para o final da reação. Contudo, t_f calculados para temperaturas acima de 900°C são da mesma ordem de grandeza dos valores encontrados experimentalmente.

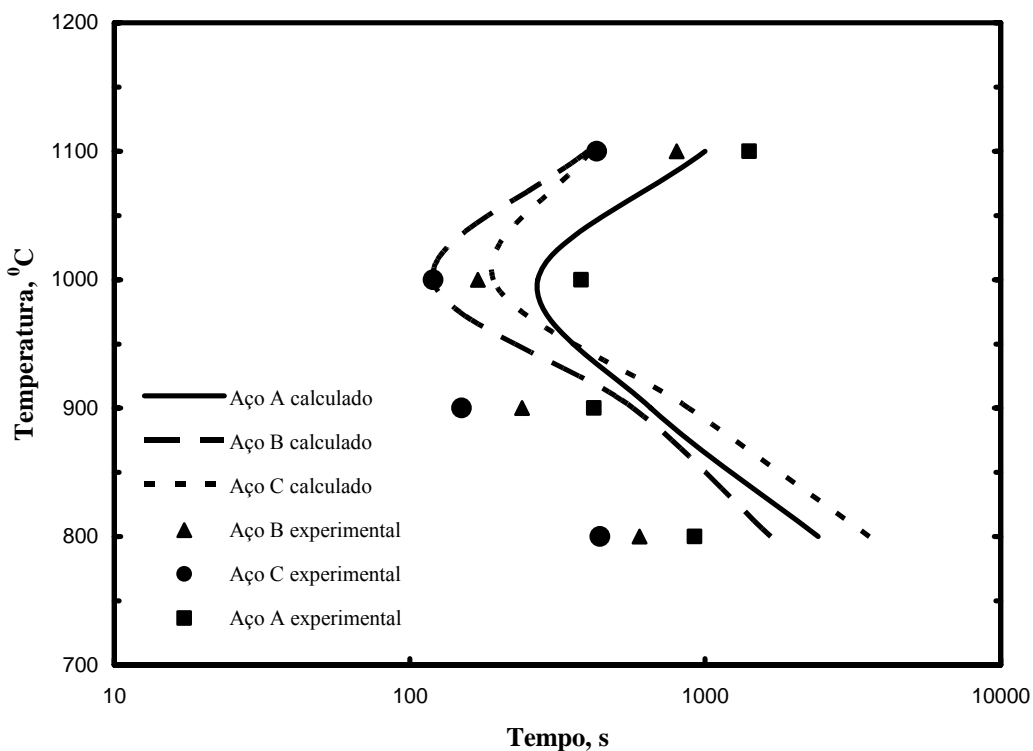


Figura 5.11 – Tempos para início de precipitação: curvas calculadas e pontos experimentais

5.9 Diagramas T-T-P

Com os tempos iniciais e finais de precipitação são obtidos diagramas de temperatura-tempo-precipitação para MnS em aços elétricos, figura 5.12. Esses diagramas podem ser utilizados como janelas de tempo para projetar programas de laminação de aços semelhantes. Os tempos iniciais estão na faixa de 800 à 1100°C. Os tempos finais estão na faixa de 900 à 1100°C já que a modelagem dos tempos finais não retrata satisfatoriamente a precipitação a baixas temperaturas. A curva de tempo inicial do aço A utiliza valores experimentais⁽²⁰⁾ já que o tempo inicial nessa liga foi usado para fazer o ajuste Θ^* usado no cálculo dos tempos iniciais dos aços B e C.

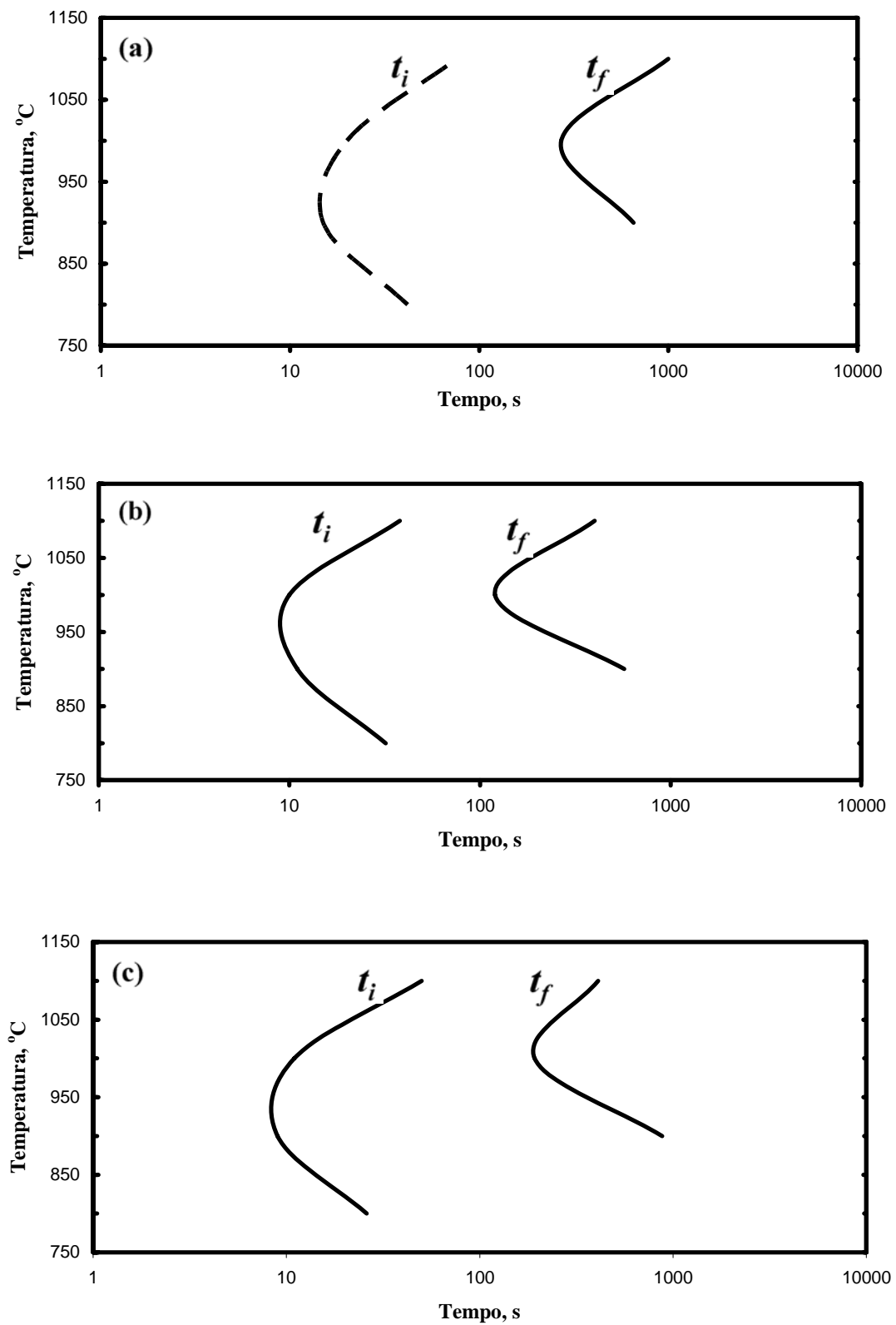


Figura 5.12 – Diagramas TTP para três aços Si: (a) aço A; (b) aço B e (c) aço C

5.10 Coalescimento

Após a precipitação as partículas da fase secundária continuarão a crescer, porém o número total de partículas irá diminuir. Isso porque as partículas maiores continuam aumentando de tamanho a custa das menores. Esse processo já descrito neste trabalho tem sua lei de crescimento aproximada pela equação (4.43)

$$\frac{\bar{d}^3}{2} - \frac{\bar{d}_0^3}{2} = \frac{8D_{MnS}^{ef} y V_{ppt} t}{9RT} 10^{PS_{MnS}} \quad (4.43)$$

Nessa equação foram usados os diâmetros correspondentes aos tempos finais de precipitação do aço B⁽²⁰⁾. Como os diâmetros ao final da precipitação são próximos para os três aços modelados o comportamento durante o coalescimento também o é, já que o processo depende da difusão e solubilidade do material na matriz.

Os resultados encontram-se na figura 5.13. Nos casos modelados são necessários dias para notar o coalescimento das partículas. O processo é lento devido a alta energia de ativação se comparada com o crescimento do precipitado⁽⁴⁶⁾, a baixa solubilidade de MnS na matriz e a lenta difusão de Mn no meio.

Esse comportamento durante o coalescimento é um dos fatores pelos quais MnS é o inibidor de crescimento de grão da matriz mais utilizado em aços elétricos. Partículas menores inibem o crescimento dos grãos ferríticos com mais eficiência. Portanto, o lento coalescimento de MnS minimiza a formação de precipitados grosseiros que são desfavoráveis ao ancoramento dos contornos de grão.

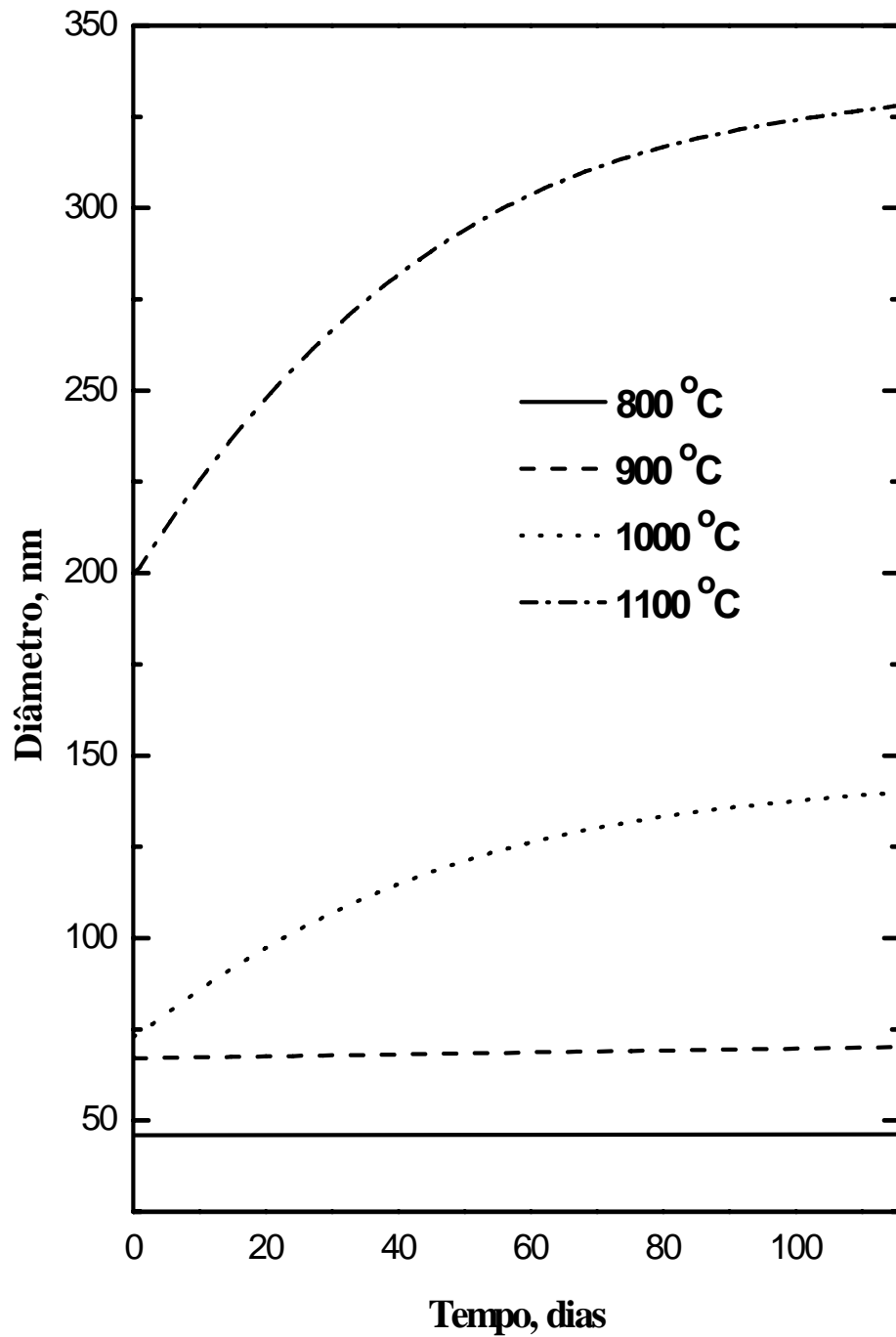


Figura 5.13 – Coalescimento das partículas de MnS a quatro temperaturas de trabalho

CAPÍTULO 6: CONSIDERAÇÕES FINAIS

6.1 Conclusões

Desse trabalho podem ser retiradas as seguintes conclusões:

A variação da energia livre química em concentrações diluídas, como no caso das ligas modeladas, pode ser estimada utilizando as frações molares dos elementos formadores do precipitado ao invés das atividades dos mesmos.

A nucleação de MnS em aços Si tem tão baixa coerência que podem ser feitas aproximações para nucleação incoerente, caso menos complexo de modelar.

A contribuição para força motriz das lacunas fora do equilíbrio pode ter a mesma significância da variação da energia química. Essa contribuição é largamente auxiliada pela deformação do material.

Os valores estimados para as reduções da energia de formação da interface em regiões de alta energia mostram que elevadas temperaturas favorecem a nucleação em contornos de grão, enquanto baixas temperaturas favorecem a nucleação em deslocamentos. As variações de energia crítica para o processo indicam que na faixa de temperatura de 700 à 1200°C a precipitação em contornos de grão é favorecida.

Os diâmetros críticos estimados são menores que 2nm e portanto, difíceis de detectar experimentalmente. Embora o tempo inicial do processo possa ser medido, o mesmo não ocorre com o diâmetro inicial. Assim, para se obter a lei de crescimento da precipitação de MnS em aços Si o diâmetro deve ser estimado teoricamente.

A modelagem para os tempos iniciais gera resultados mais próximos dos valores experimentais do que a modelagem do tempo final. Porém, na faixa de temperatura de 900 à 1100 °C, os valores estimados estão na mesma ordem de grandeza dos valores

experimentais. Assim a modelagem pode ser empregada satisfatoriamente para estimar o início de precipitação na faixa de temperatura de 800 à 1100°C e final da precipitação na faixa de temperatura de 900 à 1100°C.

O coalescimento dos precipitados é lento. Isso minimiza a formação de precipitados grosseiros característica indesejada dos precipitados quando usados como inibidores do crescimento de grão. Indica que o resfriamento do material imediatamente à laminação a quente não precisa ser feito rapidamente. Pelo menos considerando apenas a precipitação de MnS.

6.2 Sugestões para trabalhos futuros

A continuação desse trabalho pode seguir por três caminhos:

- 1) Refinar a modelagem. Propor equações para estimar o número de núcleos críticos por unidade de volume que dependam de fatores mais básicos, melhorar a lei do crescimento para precipitação com a finalidade de obter dados mais reais de tempos finais de precipitação. Expandir a modelagem para trabalho não isotérmico. Num passo mais radical, a modelagem termodinâmica clássica de nucleação e crescimento utilizando o raio médio pode ser substituída por uma aproximação multi-classes, na qual se trabalha com distribuições de tamanhos das partículas.
- 2) Utilizar as ferramentas matemáticas desse trabalho na modelagem de nucleação e crescimento de outros materiais. Caminha que direta ou indiretamente leva a construção de um banco de dados relacionado à cinética do processo de precipitação.
- 3) Aplicar a modelagem. Criar programas de simulação para laminação tanto práticos como numéricos que poderão ser usados tanto para fins acadêmicos como industriais.

CAPÍTULO 7: REFERÊNCIAS

1. LANDGRAF, F. J. Propriedades Magnéticas de Aços para fins Elétricos. In: I.BOTT; P. R. RIOS; R. P. R. PARANHOS (Eds.). *Aços: perspectivas para os próximos 10 anos*. Rio de Janeiro: Finep, 2002. p. 109-128. ISBN 85-902965-1-2.
2. MASSALSKI, T. B.; MURRAY, L.J. L.; BENNET, L. H. et al. *Binary Alloy Phase Diagrams*. Ohio: ASM, 1986.
3. SHIMIZU, Y.; ITO, Y.; IIDA, Y. Formation of the Goss Orientation Near the Surface of 3-Pct Silicon Steel During Hot-Rolling. *Metallurgical Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science*, v. 17, n. 8, p. 1323-1334, 1986.
4. Apud Goss, N. P. U.S. Patent 1965559. 1934.
5. MAY, J. E.; TURNBULL, D. Effect of Impurities on the Temperature Dependence of the (110) [001] Texture in Silicon-Iron. *Journal of Applied Physics*, v. 30, n. 4, p. s210-s212, 1959.
6. FIEDLER, H. C. (110)-[001] Secondary Recrystallization Texture in 3 Percent Silicon-Iron. *Journal of Applied Physics*, v. 29, n. 3, p. 361-362, 1958.
7. Apud Littman, M. F.; Heek, J. E. U.S. Patent 2599340. 1952.
8. Apud Taguchi, S.; Sakakura, A.; Takashima, H. U.S. Patent 3287183. 1966.
9. KUBOTA, T.; FUJIKURA, M.; USHIGAMI, Y. Recent progress and future trend on grain-oriented silicon steel. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 215, p. 69-73, 2000.
10. MISHRA, S.; KUMAR, V. Coprecipitation of Copper-Manganese Sulfide in Fe-3-Percent-Si Steel. *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, v. 32, n. 3, p. 177-184, 1995.
11. KUMANO, T.; HARATANI, T.; USHIGAMI, Y. The relationship between primary and secondary recrystallization texture of grain oriented silicon steel. *Isij International*, v. 42, n. 4, p. 440-449, 2002.
12. SCHOEN, J. W. High-Temperature Grain-Growth During Slab Reheating of Oriented 3-Pct Si-Fe Made Using Continuous-Casting. *Metallurgical Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science*, v. 17, n. 8, p. 1335-1346, 1986.
13. USHIGAMI, Y.; MIZOKAMI, M.; FUJIKURA, M.; KUBOTA, T.; FUJII, H.; MURAKAMI, K. Recent development of low-loss grain-oriented silicon

- steel. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 254, p. 307-314, 2003.
14. MOSES, A. J. Recent Advances in Experimental Methods for the Investigation of Silicon-Iron. *Physica Scripta*, v. T24, p. 49-53, 1988.
 15. SUN, W. P.; LIU, W. J.; JONAS, J. J. A Creep Technique for Monitoring Mns Precipitation in Si Steels. *Metallurgical Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science*, v. 20, n. 12, p. 2707-2715, 1989.
 16. ODA, Y.; KOHNO, M.; HONDA, A. Recent development of non-oriented electrical steel sheet for automobile electrical devices. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 320, n. 20, p. 2430-2435, 2008.
 17. JENKINS, K.; LINDENMO, M. Precipitates in electrical steels. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 320, n. 20, p. 2423-2429, 2008.
 18. PEREZ, M.; DUMONT, M.; CEVEDO-REYES, D. Implementation of classical nucleation and growth theories for precipitation. *Acta Materialia*, v. 56, n. 9, p. 2119-2132, 2008.
 19. PETROVA, E. F.; ROGOVO, A. I.; NORISENKO, V. G.; PETRENCO, A. G.; KONONOV, A. A.; SHVARTSMAN, L. A. Solubility of manganese sulphide in silicon ferrite. *Russian Metallurgy*, n. 5, p. 117-123, 1976.
 20. SUN, W. P.; MILITZER, M.; JONAS, J. J. Diffusion-Controlled Growth and Coarsening of Mns During Hot Deformation. *Metallurgical Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science*, v. 23, n. 11, p. 3013-3023, 1992.
 21. WRIEDT, H. A. Solubility Product of Aluminum Nitride in 3 Percent Silicon-Iron. *Metallurgical Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science*, v. 11, n. 10, p. 1731-1736, 1980.
 22. CHRISTIAN, J. W. *The Theory of Transformation in Metals and Alloys: Part I*. 2a. New York: Pergamon Press, 1975. 456 p.
 23. NES, E. Mechanism of Repeated Precipitation on Dislocations. *Acta Metallurgica*, v. 22, n. 1, p. 81-87, 1974.
 24. KESTERNICH, W. Dislocation-Controlled Precipitation of Tic Particles and Their Resistance to Coarsening. *Philosophical Magazine A-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties*, v. 52, n. 4, p. 533-548, 1985.
 25. STRUDEL, J. L. *Physical Metallurgy*. R. W. Cahn, P. Haasen. 4 Ed. North-Holland: Elsevier, 1996.
 26. REED-HILL, R. E.; ABBASCHIAN, R. *Physical Metallurgy Principles*. 3ed. Boston: PWS, 1994. 510 p.

27. HANSEN, S. S.; VANDER SANDE, J. B.; COHEN, M. Niobium carbonitride precipitation and austenite recrystallization in hot-rolled microalloyed steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 11, n. 13, p. 387-402, 1980.
28. AKBEN, M. G.; WEISS, I.; JONAS, J. J. Dynamic Precipitation and Solute Hardening in A V-Microalloyed Steel and 2 Nb Steels Containing High-Levels of Mn. *Acta Metallurgica*, v. 29, n. 1, p. 111-121, 1981.
29. AKBEN, M. G.; CHANDRA, T.; PLASSIARD, P.; JONAS, J. J. Dynamic precipitation and solute hardening in a titanium microalloyed steel containing three levels of manganese. *Acta Metallurgica*, v. 32, n. 4, p. 591-601, 1984.
30. XIE, C. Y.; ZHAO, L. C.; LEI, T. C. Effect of Precipitates on the Electrical-Resistivity Temperature Curves in An Aged Ti-51.8 At-Percent-Ni Shape Memory Alloy. *Scripta Metallurgica*, v. 23, n. 12, p. 2131-2136, 1989.
31. RUSSELL, K. C. Nucleation in solids: The induction and steady state effects. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 13, n. 3-4, p. 205-318, 1980.
32. DUTTA, B.; SELLARS, C. M. Effect of Composition and Process Variables on Nb(C, N) Precipitation in Niobium Microalloyed Austenite. *Materials Science and Technology*, v. 3, n. 3, p. 197-206, 1987.
33. AARONSON, H. I.; RUSSELL, K. C. The volume free energy change associated with precipitate nucleation. *Scripta Metallurgica*, v. 4, n. 2, p. 101-106, 1969.
34. SUN, W. P.; MILITZER, M.; JONAS, J. J. Strain-Induced Nucleation of Mns in Electrical Steels. *Metallurgical Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science*, v. 23, n. 3, p. 821-830, 1992.
35. WAGNER, C. *Thermodynamics of Alloys*. Massachusetts: Addison-Wesley, 1952.
36. LUPIS, C. H. P.; ELLIOTT, J. F. Generalized Interaction Coefficients .I. Definitions. *Acta Metallurgica*, v. 14, n. 4, p. 529-&, 1966.
37. ESHELBY, J. D. The Determination of the Elastic Field of An Ellipsoidal Inclusion, and Related Problems. *Proceedings of the Royal Society of London Series A-Mathematical and Physical Sciences*, v. 241, n. 1226, p. 376-396, 1957.
38. SCHAEFER, H. E.; MAIER, K.; WELLER, M.; HERLACH, D.; SEEGER, A.; DIEHL, J. Vacancy Formation in Iron Investigated by Positron-Annihilation in Thermal-Equilibrium. *Scripta Metallurgica*, v. 11, n. 9, p. 803-809, 1977.
39. MATTER, H.; WINTER, J.; TRIFTSHÄUSER, W. Phase transformations and vacancy formation energies of transition metals by positron annihilation. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, v. 20, n. 2, p. 135-140, 1979.

40. DOHERTY, R. D. *Physical Metallurgy*. R. W. Cahn, P. Haasen. 4 Ed. North-Holland: Elsevier, 1996. 1404 p.
41. VAN DER MERWE, J. H. Crystal Interfaces. Part II. Finite Overgrowths. *Journal of Applied Physics*, v. 34, n. 1, p. 123-127, 1963.
42. LARGÉ, F. *Dislocations*. New York: Elsevier, 1979.
43. MILITZER, M.; SUN, W. P.; JONAS, J. J. Modelling the effect of deformation-induced vacancies on segregation and precipitation. *Acta Metallurgica et Materialia*, v. 42, n. 1, p. 133-141, 1994.
44. LIU, W. J.; JONAS, J. J. Nucleation Kinetics of Ti Carbonitride in Microalloyed Austenite. *Metallurgical Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science*, v. 20, n. 4, p. 689-697, 1989.
45. *Physical Metallurgy*. R. W. Cahn, P. Haasen. 4 Ed. North-Holland: Elsevier, 1996. 1404 p.
46. BHATTACHARYYA, S. K.; RUSSELL, K. C. Activation-Energies for Coarsening of Compound Precipitates. *Metallurgical Transactions*, v. 3, n. 8, p. 2195-&, 1972.
47. PELTON, A. D.; BALE, C. W. A Modified Interaction Parameter Formalism for Non-Dilute Solutions. *Metallurgical Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science*, v. 17, n. 7, p. 1211-1215, 1986.
48. TURKDOGAN, E. T.; IGNATOWICZ, S.; PEARSON, J. The solubility of sulphur in iron and iron-manganese alloys. *Journal of the Iron and Steel Institute*, v. 180, p. 349-354, 1955.
49. LIU, W. J. Precipitation of Ti(CN) in austenite. 1987. Thesis - McGill University, Montreal, 1987.
50. SIGWORTH, G. K.; ELLIOTT, J. F. Thermodynamics of Dilute Liquid Copper-Alloys. *Canadian Metallurgical Quarterly*, v. 13, n. 3, p. 455-461, 1974.
51. KIESSLING, R. *Non-Metallic Inclusions in Stell*. London: Metal Society, 1978. 145 p.
52. LEDBETTER, H. M.; REED, R. P. Elastic Properties of Metals and Alloys, I. Iron, Nickel, and Iron-Nickel Alloys. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 2, n. 3, p. 531-618, 1973.
53. FROST, H. J.; ASHBY, M. F. *Deformation-Mechanism Maps*. Oxford: Pergamon Press, 1982. 70 p.
54. LIU, W. J.; JONAS, J. J. Characterization of Critical Nucleus Matrix Interface - Application to Cu-Co Alloys and Microalloyed Austenite. *Materials Science and Technology*, v. 5, n. 1, p. 8-12, 1989.

55. VAN VLACK, L. H. Intergranular Energy of Iron and Some Iron Alloys. *Institute of Metals Division*, v. 3, p. 251-259, 1951.
56. SMITHELLS, C. J. *Metals Reference Book*. E. A. Brandes, G. B. Brook. London & Boston: Butterworths, 1992.
57. BARNETT, D. M. Nucleation of Coherent Precipitates Near Edge Dislocations. *Scripta Metallurgica*, v. 5, n. 4, p. 261-&, 1971.
58. GÓMEZ-RAMÍREZ, R.; POUND, G. M. Nucleation of a second solid phase along dislocations. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 4, n. 6, p. 1563-1570, 1973.

APÊNDICE I

Dedução da equação para variação da energia livre química

A partir da equação (3.3) vamos definir os termos G_{MnS} , G_e , e G_{mo} , em função das frações molares e energias livres parciais molares.

$$G_{MnS} = X_{Mn}^{MnS} \bar{G}_{Mn}^{MnS} + X_S^{MnS} \bar{G}_S^{MnS} \quad (I.1)$$

$$G_e = X_{Mn}^e \bar{G}_{Mn}^e + X_S^e \bar{G}_S^e + X_{Fe}^e \bar{G}_{Fe}^e \quad (I.2)$$

$$G_{mo} = X_{Mn}^{mo} \bar{G}_{Mn}^{mo} + X_S^{mo} \bar{G}_S^{mo} + X_{Fe}^{mo} \bar{G}_{Fe}^{mo} \quad (I.3)$$

Onde X_i^j e \bar{G}_i^j ($i = Mn, S$ ou Fe ; $j = MnS, e$ ou mo) correspondem à fração molar e energia livre parcial molar dos elementos i no MnS, na ferrita ou na matriz original, respectivamente. G_{MnS} , G_e , G_{mo} correspondem à energia livre molar no precipitado de Mns, na solução em equilíbrio, e na matriz original, respectivamente.

Sabe-se, pela proporção estequiométrica do precipitado, que a seguinte relação é válida:

$$X_{Mn}^{MnS} = X_S^{MnS} = \frac{1}{2} \quad (I.4)$$

Pela conservação de massa de Mn e S durante a nucleação, podemos considerar as duas equações seguintes:

$$X_{Mn}^{mo} = X_n X_{Mn}^{MnS} + (1 - X_n) X_{Mn}^e \quad (I.5)$$

$$X_S^{mo} = X_n X_S^{MnS} + (1 - X_n) X_S^e \quad (I.6)$$

Nas quais X_n , como consta na equação 3 é a fração molar dos núcleos de MnS.

Fazendo a substituição dos termos na Equação (3.3):

$$\Delta G_{MnS} = \frac{X_n}{2} [(\bar{G}_{Mn}^{MnS} - \bar{G}_{Mn}^e) + (\bar{G}_S^{MnS} - \bar{G}_S^e)] + \sum X_i^{mo} (\bar{G}_i^e - \bar{G}_i^{mo}) \quad (I.7)$$

Aparentemente, pode-se eliminar o segundo termo desta equação, uma vez que ela possuiu a forma da terceira lei de Gibbs-Duhem. De acordo com Aaronson e Russell⁽³³⁾, pode-se supor que a seguinte relação é válida, uma vez que a fração molar do núcleo é pequena:

$$\bar{G}_i^e = \bar{G}_i^{mo} \quad (i = Mn, S) \quad (I.8)$$

Considerando que o núcleo de precipitado está em equilíbrio com a ferrita depois que $(X_n X_{Mn}^{MnS})$ moles de Mn e $(X_n X_S^{MnS})$ moles de S são transferidos da matriz para o precipitado, pode-se fazer a seguinte suposição:

$$\bar{G}_i^{MnS} = \bar{G}_i^{\alpha e} \quad (i = Mn, S) \quad (I.9)$$

Nessa expressão, $\bar{G}_i^{\alpha e}$ indica a energia livre parcial de na ferrita em equilíbrio com o precipitado de MnS.

A equação que descreve ΔG_{MnS} :

$$\Delta G_{MnS} = \frac{X_n}{2} [(\bar{G}_{Mn}^e - \bar{G}_{Mn}^{mo}) + (\bar{G}_S^e - \bar{G}_S^{mo})] \quad (I.10)$$

Considerando que a seguinte proposição é válida termodinamicamente, $G_i^j = G_i^\theta + RT \ln a_i^j$, é possível concluir a seguinte equação para ΔG_{MnS}

$$\Delta G_{MnS} = \frac{X_n}{2} \cdot RT \left[\ln \left(\frac{a_{Mn}^e}{a_{Mn}^{mo}} \right) + \ln \left(\frac{a_S^e}{a_S^{mo}} \right) \right] \quad (I.11)$$

Mudando as coordenadas da equação (I.11) para Jm^{-3} :

$$\Delta G_q = \frac{RT}{2V_{ppt}} \left[\ln \left(\frac{a_{Mn}^e}{a_{Mn}^{mo}} \right) + \ln \left(\frac{a_S^e}{a_S^{mo}} \right) \right] \quad (4.4)$$

APÊNDICE II

Calculo das frações molares no equilíbrio.

Manipulando o sistema o sistema formado pelas equações (4.4) à (4.6) para obter as frações de Mn e S em equilíbrio:

1) Manipulando a equação (4.6) para i sendo Mn e S:

$$\{Mn\}^e = \frac{X_{Mn}^e 100M_{Mn}}{M_{Fe}} \quad (II.1)$$

$$\{S\}^e = \frac{X_S^e 100M_S}{M_{Fe}} \quad (II.2)$$

2) Substituindo as equações (II.1) e (II.2) na equação (4.4):

$$\log \left[\frac{X_{Mn}^e 100M_{Mn}}{M_{Fe}} \cdot \frac{X_S^e 100M_S}{M_{Fe}} \right] = -\frac{9800}{T} + 3,74 \quad (II.3)$$

Rearranja-se a equação (II.3)...

$$\log(X_{Mn}^e) + \log(100M_{Mn}) - \log(M_{Fe}) + \log(X_S^e) + \log(100M_S) - \log(M_{Fe}) = -\frac{9800}{T} + 3,74$$

$$\log(X_M^e) + \log(X_S^e) = -\frac{9800}{T} + 3,74 + 2\log(M_{Fe}) - \log(100M_S) - \log(100M_{Mn})$$

Define-se uma função $F(T)$:

$$F(T) = -\frac{9800}{T} + 3,74 + 2\log(M_{Fe}) - \log(100M_S) - \log(100M_{Mn}) \quad (II.4)$$

Combina-se (II.3) e (II.4):

$$\log(X_{Mn}^e) + \log(X_S^e) = F(T)$$

$$(X_{Mn}^e) \cdot (X_S^e) = 10^{F(T)} \quad (\text{II.5})$$

3) Utilizando as concentrações na matriz original convertidas para fração molar pela equação (4.6) na equação (4.5) e manipulando:

$$\{Mn\}^{mo} \frac{M_{Fe}}{(100M_{Mn})} = X_n X_{Mn}^{MnS} + (1 - X_n) X_{Mn}^{ae}$$

$$X_{Mn}^e = \frac{\left[\{Mn\}^{mo} \frac{M_{Fe}}{(100M_{Mn})} \right] - 0,5X_n}{(1 - X_n)} \quad (\text{II.6})$$

$$\{S\}^{mo} \frac{M_{Fe}}{(100M_S)} = X_n X_S^{MnS} + (1 - X_n) X_S^e$$

$$X_S^e = \frac{\left[\{S\}^{mo} \frac{M_{Fe}}{(100M_{Mn})} \right] - 0,5X_n}{(1 - X_n)} \quad (\text{II.7})$$

4) Substituindo as equações (II.6) e (II.7) em (II.5) e manipulando:

$$\frac{\left[\{Mn\}^{mo} \frac{M_{Fe}}{(100M_{Mn})} - 0,5X_n \right]}{(1 - X_n)} \cdot \frac{\left[\{S\}^{mo} \frac{M_{Fe}}{(100M_S)} - 0,5X_n \right]}{(1 - X_n)} = 10^{F(T)}$$

$$\left[\{Mn\}^{mo} \frac{M_{Fe}}{(100M_{Mn})} - 0,5X_n \right] \cdot \left[\{S\}^{mo} \frac{M_{Fe}}{(100M_S)} - 0,5X_n \right] = 10^{F(T)} (1 - X_n)^2$$

$$\frac{\{Mn\}^{mo}\{S\}^{mo}M_{Fe}^2}{(100M_S)(100M_{Mn})} - \frac{0,5X_n\{Mn\}^{mo}M_{Fe}}{(100M_{Mn})} - \frac{0,5X_n\{S\}^{mo}M_{Fe}}{(100M_S)} + \frac{X_n^2}{4} = 10^{F(T)} - 2X_n10^{F(T)} + X_n^210^{F(T)}$$

$$\frac{\{Mn\}^{mo}\{S\}^{mo}(M_{Fe})^2}{(100)^2M_S M_{Mn}} - \left[\frac{\{Mn\}^{mo}M_{Fe}}{(200M_{Mn})} + \frac{\{S\}^{mo}M_{Fe}}{(200M_S)} \right] X_n + \frac{X_n^2}{4} = 10^{F(T)} - 210^{F(T)}X_n + 10^{F(T)}X_n^2$$

$$\left[\frac{\{Mn\}^{mo}\{S\}^{mo}(M_{Fe})^2}{10000M_S M_{Mn}} - 10^{F(T)} \right] - \left[\frac{\{Mn\}^{mo}M_{Fe}}{(200M_{Mn})} + \frac{\{S\}^{mo}M_{Fe}}{(200M_S)} - 2.10^{F(T)} \right] X_n + \left[\frac{1}{4} - 10^{F(T)} \right] X_n^2 = 0 \text{ (II.8)}$$

5) A equação do 2º Grau (II.8) pode ser escrita como: $0 = aX_n^2 + bX_n + c$, na qual:

$$a = + \left[\frac{1}{4} - 10^{F(T)} \right] \quad \text{(II.8a)}$$

$$b = - \left[\{Mn\}^{mo} \frac{M_{Fe}}{(200M_{Mn})} + \{S\}^{mo} \frac{M_{Fe}}{(200M_S)} - 210^{F(T)} \right] \quad \text{(II.8b)}$$

$$c = \{Mn\}^{mo}\{S\}^{mo} \frac{(M_{Fe})^2}{[10000M_S M_{Mn}]} - 10^{F(T)} \quad \text{(II.8c)}$$

6) X_n pode ser encontrado por:

$$X_n = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad \text{(II.9)}$$

7) Substituindo os valores de X_n nas equações (II.6) e (II.7) encontram-se os valores de X_{Mn}^e e X_S^e para determinadas temperaturas.

APÊNDICE III

Parâmetro de perda de coerência

Neste apêndice a coerência crítica da interface Matriz/Núcleo é analisada e a energia interfacial respectiva é estimada baseando-se no modelo proposto por Liu e Jonas ⁽⁵⁴⁾.

O modelo assume um parâmetro de perda de coerência C para caracterizar a interface entre matriz e núcleo, definido por:

$$C = \frac{\delta_p}{\delta} \quad (\text{III.1})$$

Nessa equação δ é o desajuste total da rede, a qual pode ser definida por dois componentes, um elástico δ_e e um plástico δ_p . Então:

$$\delta_e = (1 - C)\delta \quad (\text{4.3})$$

O valor de C varia de 0 a 1 e representando a perda de coerência durante a nucleação. A dilatação cúbica ε_{ppt} da equação (4.12) é substituída pela seguinte relação;

$$\varepsilon_{ppt}^* = \delta_e^3 + 2\delta_e^2 + 3\delta_e \quad (\text{4.2})$$

Como resultado, a energia de deformação pode ser expressa como função do parâmetro de perda de coerência. A barreira de energia que se opõem a formação dos núcleos críticos leva a uma relação para este parâmetro. Através de análises para estas relações, foi encontrado que o valor do parâmetro para a interface crítica, C , pode ser determinado pela solução simultânea das seguintes equações;

$$\frac{\partial(\Delta G_{tot})}{\partial(d)} = 0 \quad (\text{III.2})$$

$$\frac{\partial(\Delta G_{tot})}{\partial(C)} = 0 \quad (\text{III.3})$$

Com as condições de contorno abaixo:

$$\Delta G_{\varepsilon} \Big|_{C=0} = \Delta G_{\varepsilon}^o \quad (\text{III.4a})$$

$$\Delta G_{\varepsilon} \Big|_{C=1} = 0 \quad (\text{III.4b})$$

Nessas expressões d é o diâmetro do precipitado esférico, ΔG_{total} é a variação da energia livre total expressada pela equação (4.2) e a ΔG_{ε} a variação da energia pela deformação da rede a qual o valor é calculado diretamente da equação (4.11).

Os valores de C relativos à interface entre MnS e ferrita nos diferentes testes de temperatura foram obtidos pela solução numérica das equações acima. O resultado está listado na tabela III.1. É interessante notar desta tabela que o parâmetro de perda de coerência crítico depende somente da temperatura. De acordo com os cálculos, este parâmetro encontra-se entre 0,93 a 0,99 no intervalo de temperatura na qual foi feita a modelagem. Esta faixa de valores relativamente alta para C indica que a interface entre os núcleos de MnS e ferrita possui baixa coerência.

Tabela III.1: parâmetros calculados de perda de coerência crítica para nucleação

| Temperatura, °C | C |
|-----------------|------|
| 700 | 0.93 |
| 800 | 0.94 |
| 900 | 0.94 |
| 1000 | 0.95 |
| 1100 | 0.96 |
| 1200 | 0.99 |

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)