

Evolução estrutural do filme cerâmico de forsterita obtido sobre o aço silício de grão orientado

(Structural evolution of forsterite film obtained on grain oriented silicon steel)

D. C. L. Vasconcelos¹, M. G. M. M. Cesar², W. L. Vasconcelos¹

¹Dep. de Eng. Metalúrgica e de Materiais - UFMG

R. Espírito Santo 35, sala 206, Belo Horizonte, MG, Brasil, 30160-030

wlv@urano.cdm.br

²Gerência do Centro de Pesquisa - ACESITA

Timóteo, MG, Brasil, 35180-000

research@acesita.com.br

Resumo

Neste trabalho é descrita a formação, sobre o aço silício de grão orientado, de um filme cerâmico obtido a partir de MgO contendo os aditivos TiO₂ e SrSO₄. O material foi tratado termicamente a 900 °C, 1000 °C e 1200 °C e por 15 horas a 1200 °C. O recobrimento foi analisado por microscopia eletrônica de varredura (MEV), microsonda eletrônica (EDS), difração de raios X e espectroscopia de centelhamento (GDS). A evolução morfológica observada se passa com a formação de uma camada contínua de óxidos na superfície mais externa do material. Com a elevação da temperatura a camada mais externa torna-se mais espessa e aumenta o teor de Mg nas partículas presentes na sub-camada. É possível verificar a presença de forsterita cristalina na superfície das amostras tratadas a temperaturas superiores a 1000 °C. A profundidade de penetração do Mg no material aumenta com a elevação da temperatura, passando de cerca de 75 nm a 900 °C para aproximadamente 1,9 µm a 1200 °C.

Palavras-chave: estrutura, recobrimento cerâmico, forsterita.

Abstract

In this work the formation on grain oriented silicon steel of a ceramic film obtained using MgO and TiO₂ and SrSO₄ additives is described. The material was heat treated at 900 °C, 1000 °C and 1200 °C and for 15 hours at 1200 °C. The coating was evaluated using scanning electron microscopy (SEM), electron microprobe (EDS), X-ray diffraction and glow discharge spectroscopy (GDS). The observed morphological evolution occurs with the formation of a continuous oxide layer on the outermost surface of the sheet. As the temperature is raised, the outermost surface layer becomes thicker while the particles formed underneath becomes richer in Mg. Beyond 1000 °C the formation of crystalline forsterite on the surface of the sheet was observed. The penetration depth of Mg in the material increases as the heat treatment temperature is raised, going from 75 nm at 900 °C to approximately 1.9 µm at 1200 °C.

Keywords: structure, ceramic coating, forsterite.

INTRODUÇÃO

Os aços silício de grão orientado são utilizados principalmente na fabricação de núcleos de transformadores e de outros instrumentos elétricos. Esses aços são processados de modo a se obter excelentes propriedades magnéticas (baixas perdas e elevadas permeabilidades) na direção de laminação e um isolamento elétrico adequado em suas superfícies [1, 2].

O processo de fabricação do aço silício envolve uma etapa de descarbonetação, após a laminação a frio, que ocorre em temperaturas da ordem de 800 °C sob atmosfera úmida. Durante esta etapa é formada uma camada de óxidos amorfos, constituídos por sílica (SiO₂) e faialita (Fe₂SiO₄), com cerca de 2 µm de espessura na superfície da tira [3-5].

Em seguida, é aplicada na superfície da tira um recobrimento

de MgO (podendo conter aditivos), na forma de uma suspensão aquosa. A magnésia (MgO) tem como finalidade promover a formação de um recobrimento cerâmico de forsterita (Mg₂SiO₄), a partir de sua reação com a superfície da tira, e de evitar o colamento das espiras da bobina durante o recozimento final [6, 7].

Durante o ciclo de recozimento final, que envolve temperaturas em torno de 1200 °C, ocorrem, além da formação do filme de forsterita, a recristalização secundária e a purificação do aço através da remoção de impurezas [8, 9].

Os aditivos da magnésia apresentam duas funções principais: a estabilização da recristalização secundária e a formação estável de um filme de forsterita. Vários aditivos são utilizados para melhorar a aparência, espessura, resistência à oxidação e outras propriedades do filme cerâmico. Sílica e vários silicatos têm sido adicionados para favorecer as reações entre os óxidos da superfície da tira e

a magnésia. Óxidos de titânio, cromo e manganês e compostos de estrôncio têm sido adicionados para melhorar a aderência e a uniformidade do filme [2, 6-8].

Em especial, compostos de estrôncio - como SrSO_4 e $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, por exemplo - têm sido utilizados visando reduzir o número de partículas de forsterita presentes na sub-camada da tira de aço silício de grão orientado e dessa forma, reduzir a perda magnética do produto final [8].

A recristalização secundária e a formação da forsterita são fenômenos fundamentalmente diferentes um do outro. Tais fenômenos provavelmente ocorrem sob interferência mútua e são influenciados pela atmosfera do recozimento e pelos aditivos da magnésia. Isso tem resultado em uma grande necessidade de pesquisa a respeito da influência da atmosfera e dos aditivos da magnésia [8].

O objetivo deste trabalho é avaliar a estrutura de um filme de forsterita, formado sobre o aço silício de grão orientado, em diferentes temperaturas.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Amostras de aços silício de grão orientado com 0,27 mm de espessura, retiradas de uma bobina processada em escala industrial após a etapa de decarbonetação, foram recobertas com uma lama composta por $\text{MgO} + 1\% \text{ Sr} + 1\% \text{ Ti}$. Os aditivos Sr e Ti foram adicionados na forma de SrSO_4 e TiO_2 , respectivamente. Os teores dos aditivos foram calculados em função do peso de MgO utilizado. A lama utilizada apresentou cerca de 15% de sólidos. A secagem dos recobrimentos foi feita em forno mufla a 300 °C por cerca de 1 minuto. As amostras foram tratadas até 900 °C, 1000 °C e 1200 °C e por 15 h a 1200 °C em atmosfera de H_2 ultra puro.

A morfologia das seções transversais dos filmes cerâmicos foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (Phillips XL30) e EDS (EDAX-DX4). Os teores dos elementos avaliados por EDS são indicados neste trabalho em porcentagem em peso. As análises de EDS foram realizadas de forma semi-quantitativa, com erros médios da ordem de (10% do teor do elemento). No caso de algumas regiões com cerca de 1 μm ou menores, o resultado da análise apresenta erros maiores devido à influência dos elementos da vizinhança. Os difratogramas de raios X foram obtidos em equipamento Rigaku - Geigerflex. Os perfis de composição química dos elementos Fe, Si e Mg, a partir da superfície da tira, foram avaliados por espectroscopia de centelhamento (GDS, Jobin-Yvon 5000RF). Cada perfil de composição química apresentado se refere a um ensaio de GDS, que abrange, aproximadamente uma superfície de 12,5 mm².

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 1 apresenta a morfologia típica da camada de óxidos presentes na superfície do substrato e as etapas intermediárias de formação do filme cerâmico.

Após o tratamento a 900 °C é possível observar a presença de um filme fino na superfície da tira e de uma camada intermediária de espessura variada delimitando a camada de óxidos e o metal base (Fig. 1b). O filme na superfície da tira, indicado pelo ponto 1 na Fig. 2, é formado por cerca de 1% Mg, 6% Si e 12% O. Uma região espessa da camada intermediária, ponto 2, apresenta 8% Si e 16% O.

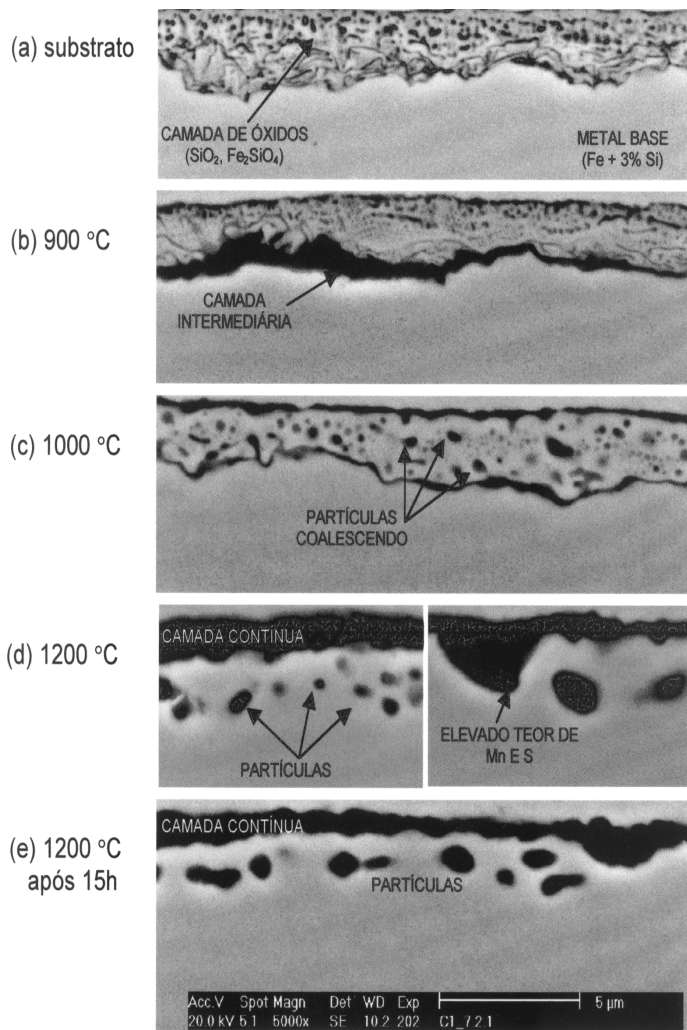


Figura 1: Evolução da morfologia da camada superficial da tira de aço silício.

Para a amostra tratada a 1000 °C a camada intermediária entre a camada de óxidos e o metal base ainda está presente; o filme na superfície da tira apresenta algumas descontinuidades e as partículas na sub-camada estão coalescendo, conforme pode ser visto pela Fig. 1c. O filme cerâmico, ponto 1 da Fig. 3, apresenta cerca de 10% Mg, 5% Si, 12% O e 1% S. O S é encontrado em regiões uniformes do filme. As relações estequiométricas (em peso) dos elementos que compõem a forsterita são $\text{Mg/Si} = 1,7$ e $\text{Mg/O} = 0,8$. A partir da composição química avaliada por EDS para o ponto 1 (Fig. 3), são obtidas as relações $\text{Mg/Si} = 2$ e $\text{Mg/O} = 0,8$ sugerindo fortemente que a 1000 °C a camada mais externa é composta por forsterita. A partícula coalescida, ponto 2 (Fig. 3), possui cerca de 8% Si e 9% O. O Mg também está ausente na região escura, ponto 3, que forma a camada intermediária e apresenta cerca de 9% Si e 9% O.

O aumento da temperatura para 1200 °C revela uma morfologia composta por uma camada contínua do filme cerâmico e pequenas partículas na sub-camada. O filme, ponto 1 da Fig. 4, apresenta 24% Mg, 15% Si e 25% O. A partícula mais interna, como o ponto 2, apresenta cerca de 15% Mg, 7% Si e 13% O. Foram observadas regiões espessas junto ao filme cerâmico, como o ponto 3, que apresentam, além dos constituintes da forsterita, Mn e S. A composição química aproximada do ponto 3 é 27% Mg, 6% Si, 10% O, 21% S e 7% Mn.

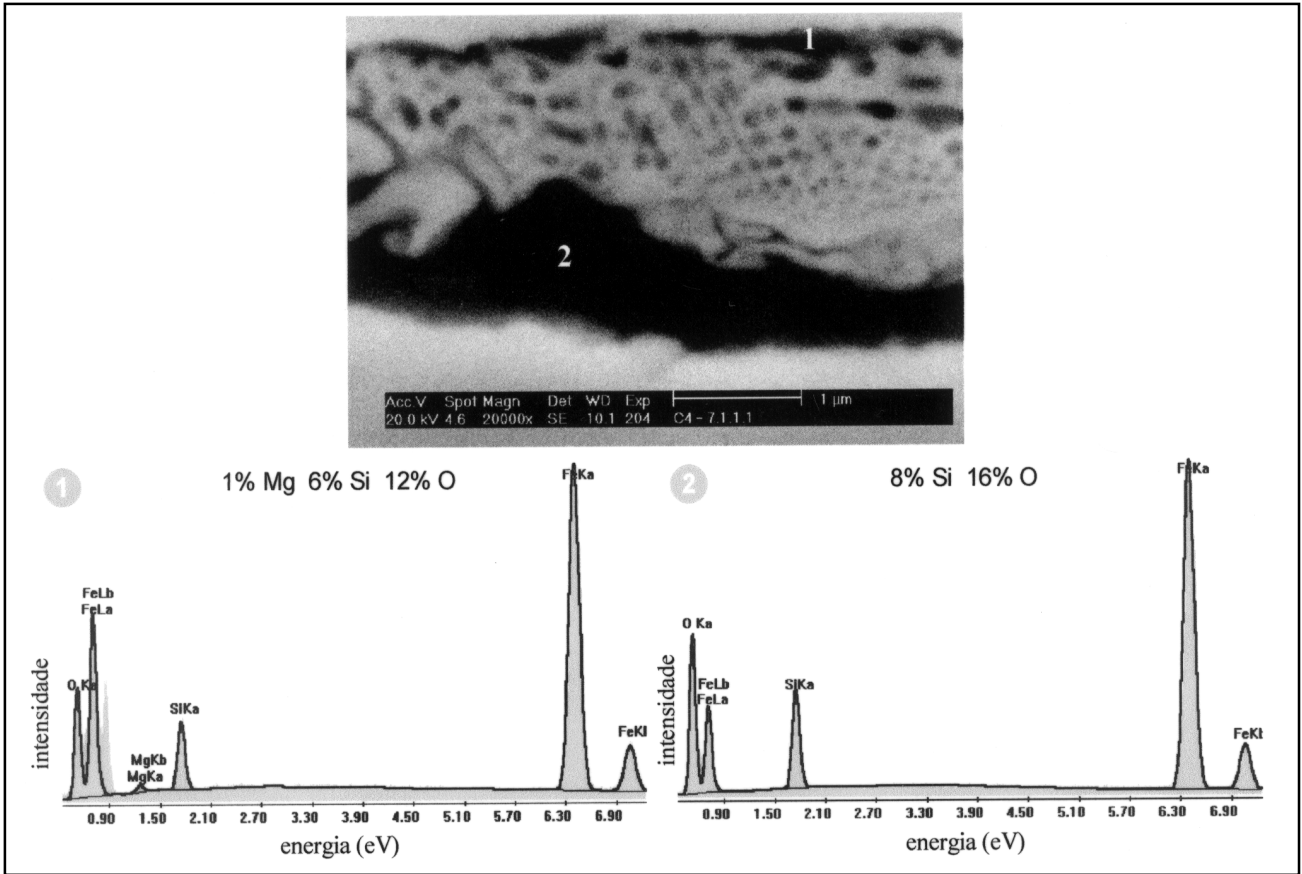


Figura 2: Caracterização por EDS da amostra tratada a 900 °C.

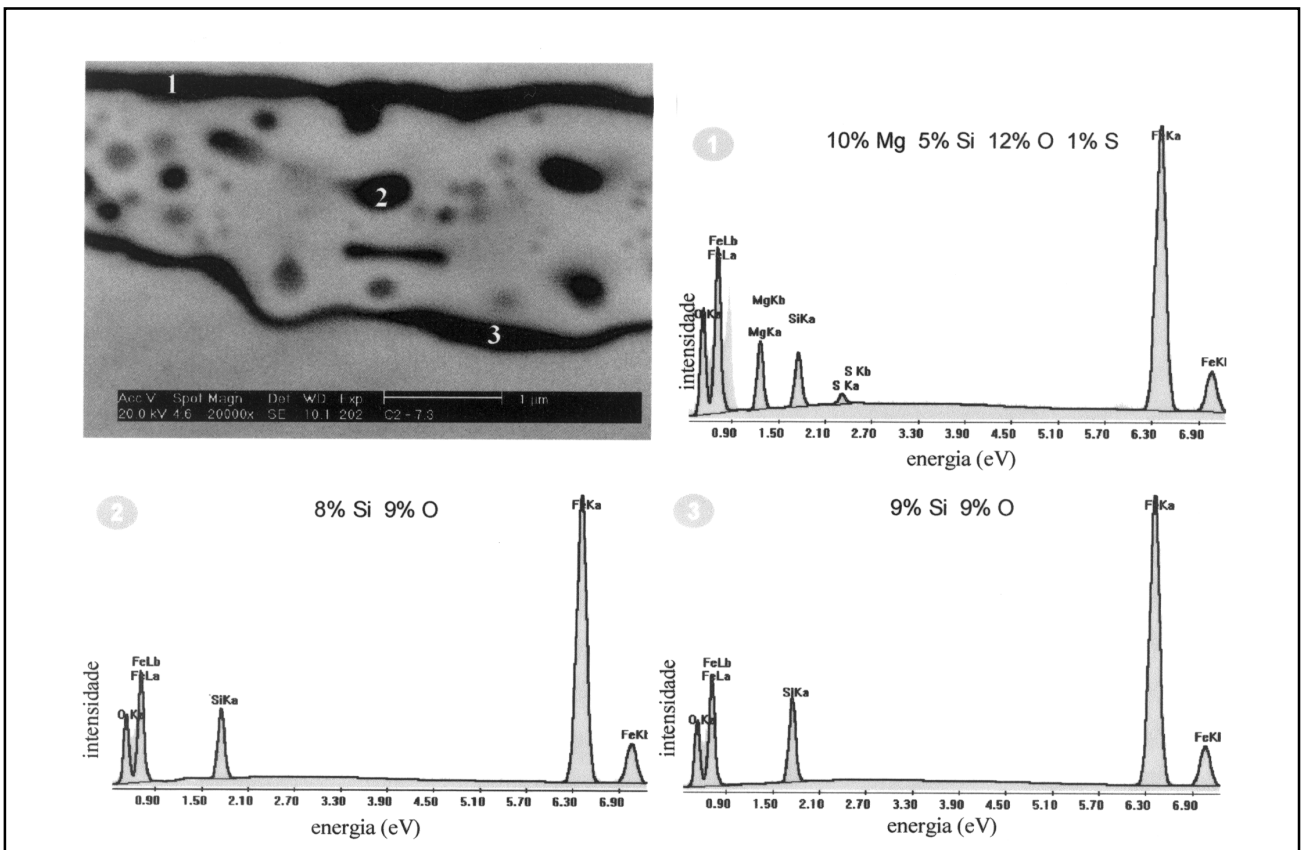


Figura 3: Caracterização por EDS da amostra tratada a 1000 °C.

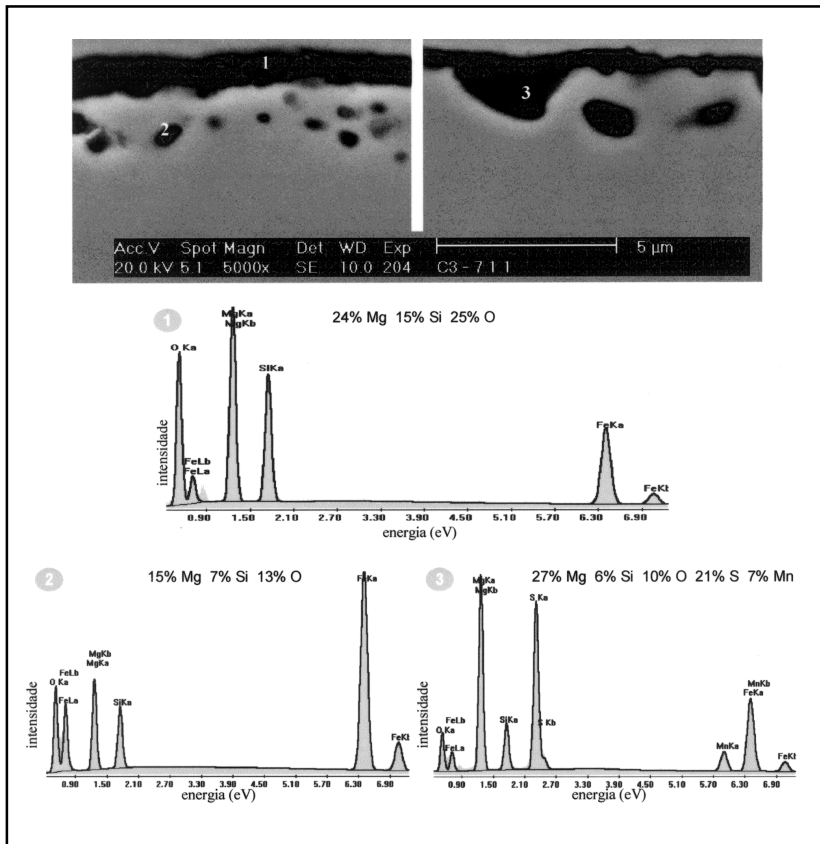


Figura 4: Caracterização por EDS da amostra tratada a 1200 °C.

Ao final do tratamento térmico o filme cerâmico não é uniforme e apresenta regiões bem espessas. As pequenas partículas na sub-camada coalesceram, conforme pode ser visto na Fig. 1e. A região espessa do filme mostrado na Fig. 5 (ponto 1) apresenta a composição química: 31% Mg, 18% Si e 30% O. A partícula que permanece na sub-camada, ponto 2, possui cerca de 21% Mg, 12% Si e 20% O.

O difratograma de raios X indica que para a amostra tratada a 900 °C a fase predominante é a ferrita (Fe- α) referente ao substrato, conforme mostra a Fig. 6a. A presença de periclásio a essa temperatura pode estar relacionada a uma remoção incompleta do excesso de revestimento da amostra. Dessa forma, os óxidos presentes na superfície da tira, observados na Fig. 2, permanecem amorfos.

A 1000 °C, conforme mostra a Fig. 6b, a forsterita e a alabandita já estão cristalinas. A presença da fase forsterita está de acordo com os resultados de composição química do ponto 1 da Fig. 3, avaliados por EDS. O aumento da temperatura para 1200 °C aumenta a quantidade relativa de Mg_2SiO_4 e MnS presentes no revestimento (picos mais intensos e mais bem definidos), Fig. 6c. O aumento da quantidade de forsterita está relacionado com a presença de Mg

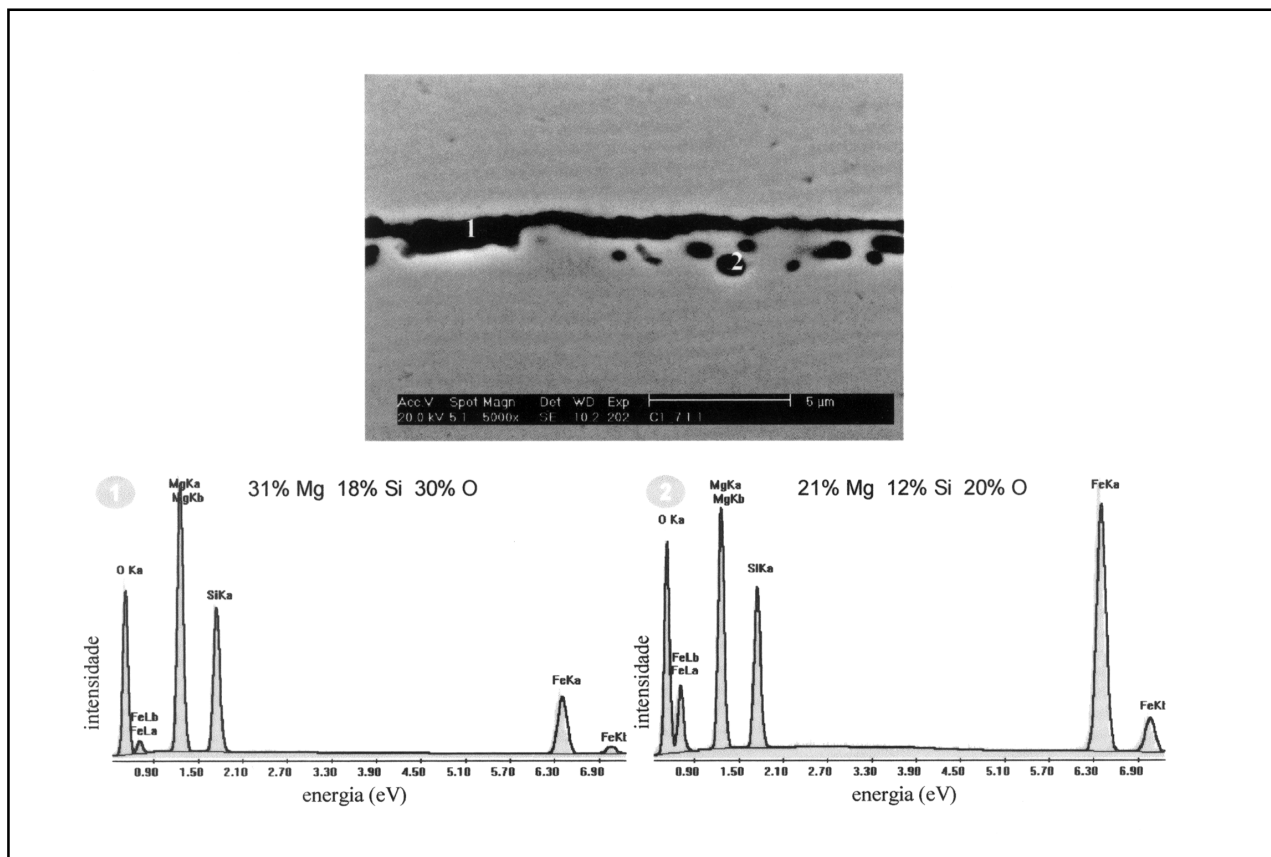


Figura 5: Caracterização por EDS da amostra após 15 h a 1200 °C.

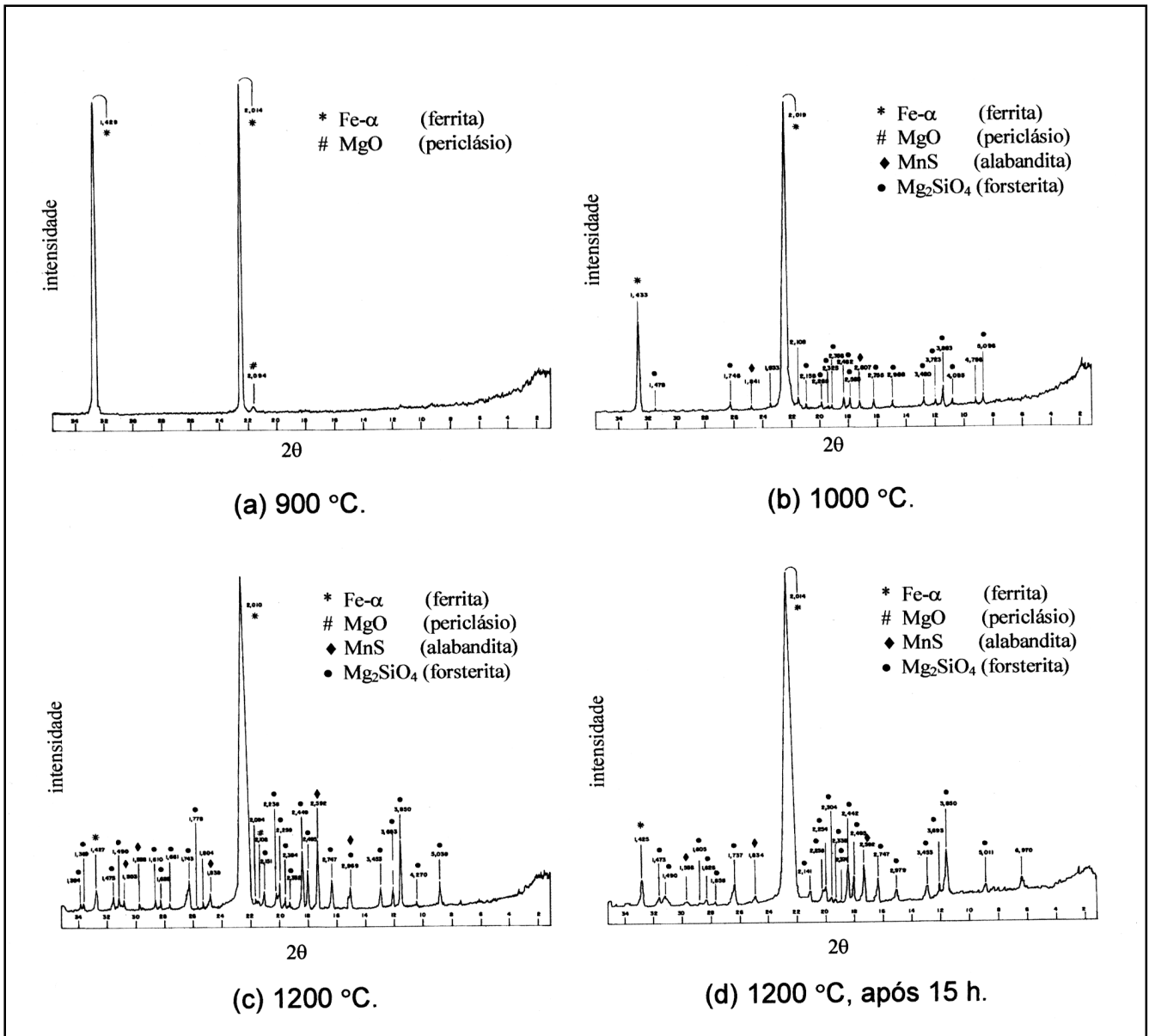


Figura 6: Difração de raios X dos aços silício recobertos com MgO + 1% Sr + 1% Ti.

nas partículas da sub-camada (ponto 2 da Fig. 4) que, em temperaturas mais baixas eram compostas apenas por Si e O.

Os perfis de composição química (obtidos por GDS) a partir da superfície, considerando os elementos Fe, Si e Mg, são mostrados a seguir. O resultado típico do espectrômetro é na forma de intensidade do elemento (V) em função do tempo. O tempo é convertido para perfil de profundidade a partir da medida do tamanho da cratera e da velocidade média de arrancamento de átomos da amostra. As curvas de Ar são apresentadas com a finalidade de indicar a estabilidade dos sinais obtidos.

Para a avaliação da distância de penetração do Mg na tira de aço silício será utilizado o valor de 1/e vezes sua intensidade máxima. O parâmetro 1/e vezes a intensidade máxima do Fe será adotado para a determinação da espessura do filme cerâmico. A distância zero se refere à superfície externa da tira de aço.

A tira de aço silício revestida com MgO + 1% Sr + 1% Ti apresenta um filme cerâmico de cerca de 40 nm de espessura e o Mg está presente até cerca de 75 nm, após o tratamento a 900 °C (Fig. 7).

Para a amostra tratada a 1000 °C o gradiente de Fe é bem acentuado (Fig. 8) e o filme cerâmico passa a apresentar cerca de 240 nm de espessura. A Fig. 8 também mostra uma difusão mais

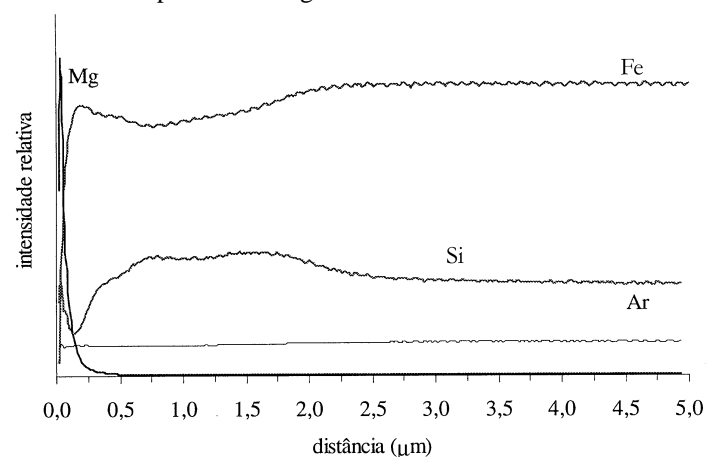


Figura 7: Perfil de composição química para a amostra tratada a 900 °C

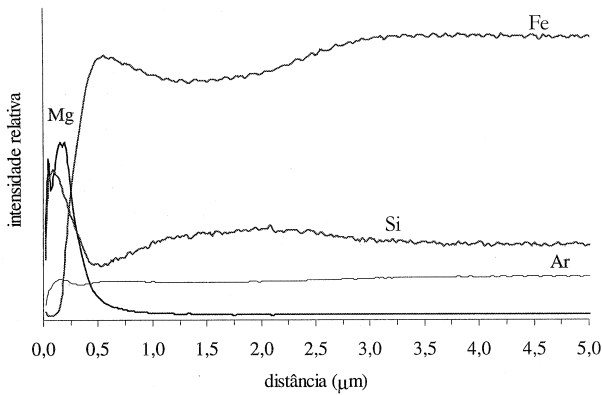


Figura 8: Perfil de composição química para a amostra tratada a 1000 °C.

extensa do Mg, que penetra cerca de 350 nm a partir da superfície. O Mg e o Si se concentram em torno de 200 nm e 90 nm, respectivamente.

As distâncias de penetração do Mg, a 900 °C e a 1000 °C, estão de acordo com os resultados de EDS para os pontos 1 da Fig. 3 e da Fig. 4, onde a presença de Mg está restrita à camada mais externa da tira.

O aumento da temperatura de tratamento para 1200 °C favorece a difusão do Mg e suaviza o gradiente de Fe, conforme mostra a Fig. 9. O filme possui cerca de 1,0 μm de espessura e o Mg se concentra em torno de 600 nm e atinge uma distância de penetração de cerca de até 1,9 μm, aproximadamente. A extensão de penetração do Mg está de acordo com sua presença, verificada por EDS, nas partículas da sub-camada e com o aumento da quantidade relativa de forsterita, verificada pela difração de raios X. Observa-se também, uma elevada concentração de Si entre 60 e 260 nm.

Ao final do ciclo o filme cerâmico tem uma espessura de cerca de 1,1 μm e o Mg é encontrado até cerca de 2,1 μm. O perfil do Mg e do Si revelam intensidades máximas bem definidas e concentradas em torno de 700 nm para o Mg e em torno de 180 nm e 820 nm para o Si, conforme mostra a Fig. 10.

O encharque de 15 h a 1200 °C não alterou de forma significativa a espessura do filme e a profundidade de penetração do Mg. O Si que se concentrava próximo à superfície externa passa a apresentar também uma intensidade elevada numa região mais interna da camada cerâmica.

Antes do encharque, a intensidade do Fe passa a ser estável (correspondendo ao Fe do substrato) a partir de cerca de 2,5 μm e após o encharque a estabilidade é verificada somente a partir de cerca de 3,5 μm, sugerindo que o Fe seja o elemento responsável pelo suave alargamento dos picos de forsterita e alabandita mostrados na Fig. 6d.

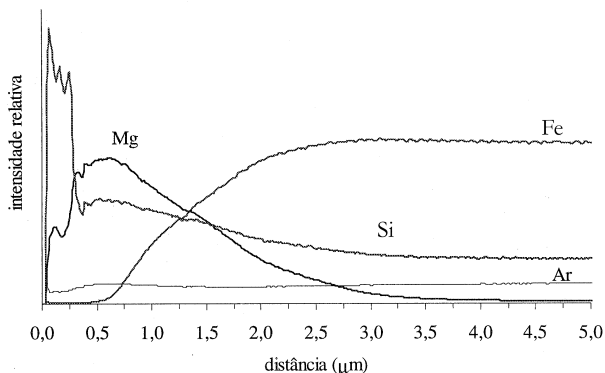


Figura 9: Perfil de composição química para a amostra tratada a 1200 °C.

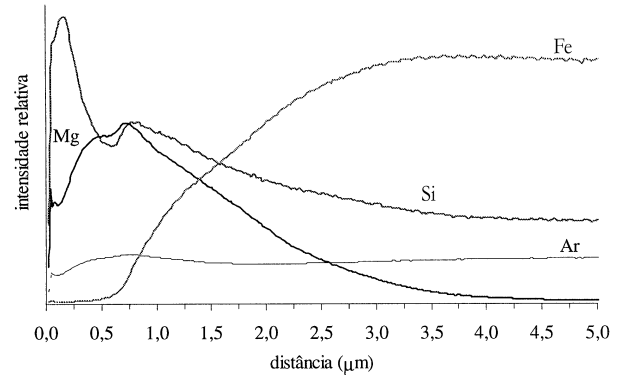


Figura 10: Perfil de composição química para a amostra após 15 h a 1200 °C.

CONCLUSÕES

A evolução morfológica do filme cerâmico se passa com a formação de uma camada contínua de óxidos na superfície mais externa do material. Com a elevação da temperatura ocorre um aumento na espessura da camada mais externa e um aumento no teor de Mg nas partículas presentes na sub-camada.

REFERÊNCIAS

- [1] M. A. Cunha, M. G. M. M. Cesar, IEE Transaction on Magnetics **30**, 6 (1994) 4890.
- [2] H. Masui, M. Shiozaki, N. Takahashi, H. Kabayashi, T. Nagashima, S. Yamazaki, H. Fujii, "Grain Oriented Silicon Steel Sheet Having Excellent Primary Film Properties" NIPPON STEEL CORPORATION, Japan, Int. C16. B32B15/04. U.S.P. nº 5,565,272. Jul. 10 (1992); Oct. 15 (1996).
- [3] T. Takamiya et al., "Method of Producing Grain Oriented Silicon Steel Sheets Having Improved Magnetic Properties", KAWASAKI STEEL CORPORATION, Japan, Int. C15. C21D9/46. U.S.P. nº 5,296,050. Nov. 15 (1990); Mar. 22 (1994).
- [4] D. C. L. Vasconcelos, M. G. M. M. Cesar, W. L. Vasconcelos, Acta Microscopica **7**, suplement A (1998) 457.
- [5] D. C. L. Vasconcelos, "Influência de Aditivos da Magnésia na Estrutura do Recobrimento Cerâmico e nas Propriedades Magnéticas de um Aço Silício de Grão Orientado", Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais (1998).
- [6] N. Morito, T. Sugiyama, Y. Yokoyama, T. Ichida, "Method of Forming an Insulating Film on a Grain Oriented Silicon Steel Sheet", KAWASAKI STEEL CORPORATION, Japan, Int. C13. H01F1/04. U.S.P. nº 4,242,155. Apr. 23 (1979); Dec. 30 (1980).
- [7] W. S. Wright, R. A. Murphy, "Magnesium Oxide Coating for Electrical Steels and the Method of Coating", ARMCO INC., Int. C15. H01F1/04. U.S.P. nº 5,192,373. Apr. 12 (1991); Mar. 9 (1993).
- [8] T. Konno et al., "Annealing Separator Used in the Finishing Annealing Step for Producing Grain Oriented Silicon Steel Sheet", NIPPON STEEL CORPORATION, Japan, Int. C14. H01F1/04. U.S.P. nº 4,632,708. Apr. 4 (1986); Dec. 30 (1986).
- [9] Y. Hayakawa et al., "Method of Producing Grain Oriented Silicon Steel Sheets Having Less Iron Loss", KAWASAKI STEEL CORPORATION, Japan, Int. C15. C21D8/12. U.S.P. nº 5,306,353. Jun. 17 (1992); Apr. 26, (1994).

(Rec. 16/08/99, Rev. 11/09/00, Ac. 22/09/00)