

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Departamento de Metalurgia

**CARACTERIZAÇÃO DE INCLUSÕES EM AÇOS:
TÉCNICAS E LIMITAÇÕES**

Ayumi Yoshioka

Trabalho de Diplomação

Orientador: Prof. Dr. Antonio C. F. Vilela

Porto Alegre
2004

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Orientador Antonio Cezar Faria Vilela e à equipe de Engenharia de Inclusões do Laboratório de Siderurgia, em especial ao mestrando Wagner Viana Bielefeldt pelo apoio a este tema.

Ao Professor Francisco José Kiss, profundo conhecedor dos fundamentos, operação e manutenção do microscópio eletrônico de varredura, pelos seus ensinamentos.

Aos Professores Telmo Roberto Strohaecker e Afonso Reguly, coordenadores do Laboratório de Metalurgia Física e a todos os seus integrantes.

À empresa e aos colegas da Gerdau Aços Finos Piratini.

Aos colegas e amigos da Engenharia Metalúrgica pelo excelente convívio.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul e aos cidadãos que contribuem para a sua manutenção.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	II
LISTA DE FIGURAS	V
LISTA DE TABELAS	VI
1.0 INTRODUÇÃO	1
2.0 PROPOSTAS DO TRABALHO	2
3.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1 Origem das inclusões não-metálicas em aços	3
3.2 Métodos para avaliar a limpeza dos aços	5
3.2.1 Métodos diretos	5
3.2.2 Métodos indiretos	8
3.3 Fundamentos de MEV / Microanálise	9
3.3.1 Componentes do MEV	9
3.3.2 Interação do feixe de elétrons com o corpo de prova	10
3.3.3 Emissão de elétrons / Formação de imagens	12
3.3.4 Emissão de raios-X / Microanálise	13
3.3.5 Análise quantitativa por EDS	15
3.3.6 Recomendações / Limitações da técnica	16
3.4 Caracterização versus Simulação	19
4.0 MATERIAIS E MÉTODOS	21
4.1 Aço SAE 8620	21
4.2 Processo de produção / Amostragem	21
4.3 Preparação dos corpos de prova de aço	24
4.4 Análise por MEV / EDS	24
5.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES	28
5.1 Análises químicas de provas e escórias	28
5.2 Imagens de inclusões	30

5.3	Análises químicas de inclusões.....	32
6.0	CONCLUSÕES	39
7.0	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	40
8.0	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	41

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Fluxograma do processo de fabricação em aciaria elétrica (BIELEFELDT 2003)	3
Figura 3.2 Esquema geral do MEV (KISS 1992)	9
Figura 3.3 Canhão de elétrons (KISS 1992)	10
Figura 3.4 Simulação da trajetória de elétrons de Monte Carlo (ASM HANDBOOK 1992)	11
Figura 3.5 Distribuição de energias dos sinais gerados pelo feixe de elétrons (ASM HANDBOOK 1992)	11
Figura 3.6 Origem das diferentes emissões de um corpo de prova atingido por um feixe de elétrons (KISS 1992)	12
Figura 3.7 Espectro esquemático de raios-X (KISS 1992)	14
Figura 3.8 Representação esquemática de tempo morto (KISS 1992)	15
Figura 3.9 Configurações do feixe em relação às diferentes geometrias de inclusões que podem ocasionar erros de análise por EDS: (a) inclusão côncava, feixe sobre a borda e outra com duas fases distintas; (b) intersecção da amostra e posição da inclusão.	17
Figura 3.10 Modelo empírico da modificação de inclusões de MnS pela adição de cálcio	17
Figura 4.1 Vista aérea da usina [20]	22
Figura 4.2 Fluxograma do processo de produção da Gerdau Aços Finos Piratini [20]	22
Figura 4.3 Amostra de aço, corte recomendado e, à direita, amostra cortada	24
Figura 4.4 Tela do MEV	25
Figura 4.5 Tela do EDS	26
Figura 5.1 Gráficos de composição química das provas de aço	29
Figura 5.2 Gráficos de composição química das provas de escória	30
Figura 5.3 (a) sem recobrimento; (b) com recobrimento	31
Figura 5.4 (a) Inclusão de alumina; (b) Inclusão de sílica	31
Figura 5.5 Imagem de inclusões contaminadas com Zr: (a) P6; (b) P7; (c) P11	33

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1	Composição Química do aço SAE 8620 em %	21
Tabela 5.1	Porcentagem dos óxidos da amostra P6	34
Tabela 5.2	Porcentagem dos óxidos da amostra P7	34
Tabela 5.3	Porcentagem dos óxidos da amostra P11	35
Tabela 5.4	Porcentagem dos óxidos da amostra P12	36
Tabela 5.5	Porcentagem dos óxidos da amostra P13	37
Tabela 5.6	Porcentagem dos óxidos da amostra PF	37

1.0 INTRODUÇÃO

A produção de aços especiais exige um profundo conhecimento de todos os processos e fenômenos que ocorrem desde a fusão da carga até a obtenção do produto final. É importante minimizar elementos considerados impurezas no aço tais como As, Sn, Sb, Cu, Zn, Pb, Cd, Te, e Bi, além de controlar os teores de enxofre, fósforo, oxigênio, hidrogênio, nitrogênio e até mesmo de carbono.

Outro aspecto relevante em relação à pureza do aço refere-se às inclusões não metálicas: sua distribuição, morfologia e composição química. Este tipo de impureza prejudica a conformabilidade e o desempenho do material, especialmente sob cargas dinâmicas.

Este trabalho apresenta os métodos usuais de caracterização de inclusões não-metálicas, os procedimentos e as limitações das técnicas adotadas pela equipe de Engenharia de Inclusões coordenada pelo Laboratório de Siderurgia - LASID da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. O material analisado foi o aço SAE 8620, complementando o estudo apresentado no Trabalho de Diplomação do aluno Wagner Viana Bielefeldt (2003).

O grupo de Engenharia de Inclusões, existe há pelo menos cinco anos, em parceria com a empresa GERDAU S.A.. Atualmente, a UFRGS e a UNISINOS participam de um convênio (FNDCT / VERDE AMARELO nº 01.02.0269.00) em conjunto com a Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP e a GERDAU S.A., cujo projeto intitula-se “Desenvolvimento de Novos Produtos e Otimização de Processos de Fabricação de Aços Especiais no Grupo Gerdau”. Através deste convênio busca-se a continuidade do desenvolvimento nas áreas de aciaria, laminação e acabamento mecânico, procurando atender as crescentes demandas por produtos de maior conteúdo tecnológico.

2.0 PROPOSTAS DO TRABALHO

Os objetivos deste trabalho são:

- apresentar o estado da arte da caracterização de inclusões não-metálicas em aços, incluindo dados de diferentes centros de pesquisa;
- detalhar a técnica de microscopia eletrônica de varredura e apresentar normas relativas à análise de inclusões;
- aplicar o método de caracterização adotado pelo grupo Engenharia de Inclusões da UFRGS por MEV para duas corridas da qualidade SAE 8620 obtidas na empresa Gerdau Aços Finos Piratini;
- disponibilizar os dados de composição química das inclusões destas duas corridas para a Equipe de Modelamento Termodinâmico do LASID para fins comparativos entre os resultados reais e os calculados.

Enfim, este trabalho tem o propósito de deixar um registro das técnicas aplicadas para a caracterização de inclusões, associando os fundamentos teóricos pertinentes. Assim, espera-se que este contribua para a continuidade dos trabalhos do grupo Engenharia de Inclusões, servindo como guia, especialmente aos iniciantes nesta área de pesquisa.

3.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Origem das Inclusões não metálicas em aços

A produção de aços especiais em aciaria elétrica geralmente compreende os seguintes estágios:

- Fusão da carga, descarburação e desfosforação em Forno Elétrico a Arco (FEA);
- Desoxidação, dessulfuração e ajuste da composição química no Forno-Panela (FP);
- Desgaseificação por sistema de tanque de vácuo (VD/VOD);
- Lingotamento contínuo e/ou convencional.

A Figura 3.1 mostra um fluxograma básico das etapas envolvidas na fabricação de aço na Gerdau Aços Finos Piratini, onde este trabalho foi desenvolvido (BIELEFELDT 2003).

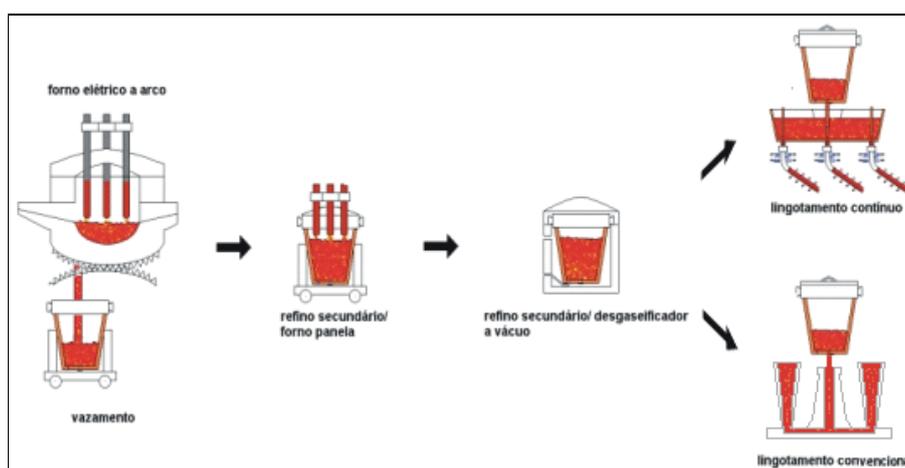


Figura 3.1 Fluxograma do processo de fabricação em aciaria elétrica (BIELEFELDT 2003)

O objetivo da desoxidação é remover o oxigênio dissolvido no aço e evitar a formação de CO (bolhas). Formam-se óxidos, que posteriormente são removidos por flotação para a escória. O tamanho, a morfologia, a distribuição e as propriedades destes óxidos (inclusões) remanescentes no lingotamento e na solidificação são essenciais para o

desempenho do material nas etapas posteriores de conformação e nas propriedades finais do material (VÄINÖLÄ 1995).

As reações de desoxidação podem ser previstas através de seu equilíbrio termodinâmico (VÄINÖLÄ 1995). Nesta etapa, por exemplo, podem se formar inclusões poligonais de alumina através da reação do alumínio, um dos agentes desoxidantes comumente utilizados, com o oxigênio do banho (ZHANG 2003).

Durante o refino no forno-panela ocorre a modificação e a remoção da maior parte das inclusões. Não se conhece, entretanto, os exatos mecanismos que regem a cinética destas reações, pois elas dependem muito das condições de agitação do banho, e dos tipos de tratamentos realizados no forno-panela (VÄINÖLÄ 1995). Existem ainda técnicas de modificação de inclusões como, por exemplo, a injeção de cálcio. Importante salientar que, quando não bem controlado, este procedimento pode produzir inclusões prejudiciais à limpeza final do aço (ZHANG 2003).

Durante todo o processo de elaboração do aço deve se tomar cuidados para prevenir a reoxidação através do ar atmosférico, dos revestimentos dos refratários e também durante as transferências – do forno-panela para o distribuidor e do distribuidor para o molde (VÄINÖLÄ 1995). Pode ocorrer também a formação de alumina através da reação de alumínio residual com o oxigênio do ar ou com componentes tais como FeO, MnO, SiO₂ da escória ou dos revestimentos refratários (ZHANG 2003).

Todas as inclusões citadas anteriormente são classificadas como endógenas, mas ainda existe a classe das inclusões exógenas, que se refere àquelas originadas de revestimentos refratários e inclusões de escória. Estas geralmente são maiores e apresentam geometria irregular. Além disso, elas podem servir como agentes nucleantes de outras fases (ZHANG 2003).

Destaca-se ainda que as condições operacionais também influenciam no controle da limpeza dos aços. Entre outros, podem ser citados o momento e a seqüência de adição de desoxidantes e ligas metálicas, as transferências realizadas no banho, os recobrimentos de escória, a capacidade de absorção dos fluxantes, a geometria do distribuidor, e as práticas de vazamento (ZHANG 2003).

3.2 Métodos para avaliar a limpeza dos aços

O estudo e o controle da limpeza dos aços devem ser realizados a partir de métodos confiáveis. A quantidade, a distribuição por tamanho, a morfologia e a composição das inclusões deve ser avaliada em todos os estágios da fabricação a fim de acompanhar a eficiência dos tratamentos de modificação e eliminação das inclusões. As técnicas disponíveis vão desde os métodos diretos, os quais são precisos, mas onerosos, até os métodos indiretos, mais baratos e rápidos, porém com resultados apenas indicativos (ZHANG 2003).

3.2.1 Métodos Diretos

a) Avaliação do conteúdo de inclusões em seções sólidas de aço. Dependendo da técnica, permite obter resultados tanto quantitativos como qualitativos (ZHANG 2003):

- *Microscopia Ótica:* consiste em examinar superfícies polidas de amostras de aço e quantificar as inclusões por olho humano. Esta técnica apresenta limitações no que se refere a inclusões de geometria complexa e à dificuldade de detecção quando o tamanho individual é muito pequeno (ZHANG 2003). Os métodos de avaliação de inclusões de produtos finais (tarugo, placa, barra) tal como a ASTM E 45 – 97 se baseiam nesta técnica (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS 2002). Compara-se a forma e a distribuição de inclusões desconhecidas com outras de composição química conhecida. Os resultados são expressos na forma de índices que indicam o tamanho médio e o tipo: sulfetos, aluminatos, silicatos ou óxidos globulares. Outra forma de se expressar os resultados é a indicação da quantidade de inclusões encontradas em relação a uma determinada área (BIELEFELDT 2003).

- *Análise de Imagens:* semelhantemente à técnica anterior, uma superfície polida é analisada, mas a quantificação é realizada através da digitalização de imagem. A diferenciação é realizada através dos diferentes tons de cinza e dos fatores de forma das inclusões. As regiões analisadas eventualmente podem ser maiores do que na técnica anterior, porém este método está sujeito a erros de interpretação por considerar todos os defeitos superficiais tais como porosidades, manchas de secagem e riscos provenientes da preparação da amostra (ZHANG 2003). Para esta técnica também existem normas, a ASTM E 1122 – 96 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS 2002) e a

ASTM E 1245 – 00 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS 2002), que se baseiam praticamente nos mesmos princípios da ASTM E 45.

- *Impressão de Bauman*: exame macrográfico apenas indicativo, mas que diferencia porosidades e/ou trincas de macroinclusões ricas em enxofre (ZHANG 2003).

- *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) / Microsonda*: permite a detecção de inclusões menores, fornece a composição química dos elementos presentes e também uma visualização tridimensional, desde que haja uma boa preparação da amostra (ZHANG 2003). As normas ASTM E 1508 –98 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS 2002) e a ASTM E 2142 – 01 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS 2002) apresentam os procedimentos para este tipo de análise. Diversos trabalhos desenvolvidos em universidades e usinas siderúrgicas aplicam esta técnica para acompanhar a evolução inclusionária no processo de fabricação de aço (BIELEFELDT 2003; BLAIS 1997; LEAL 2000; RIBEIRO 2002). Este item será abordado com mais detalhes no capítulo 3.3.

- *Espectrometria de Emissão Ótica com Análise de Discriminação de Pulso*: baseia-se na análise dos elementos dissolvidos no aço líquido. Existe uma técnica na qual se mede o oxigênio total, a distribuição por tamanhos e sua composição em 10 minutos de análise (ZHANG 2003).

- *Espectrometria de Massa a Laser*: um feixe pulsado de laser excita as partículas e se obtém um espectro. Os picos são então associados a elementos químicos, baseando-se em comparações com amostras de referência (ZHANG 2003).

- *Espectroscopia Fotoelétrica de Raios-X*: inclusões individuais maiores de 10µm são mapeadas através de raios-X (ZHANG 2003).

- *Espectroscopia de Elétrons Auger*: um feixe de elétrons mapeia os elementos químicos de uma pequena área da superfície plana (ZHANG 2003).

b) Métodos de inspeção em volumes sólidos de aço.

- *Ultrassom convencional*: através deste método não-destrutivo, são detectadas inclusões maiores que 20µm em amostras de aço solidificadas (ZHANG 2003).

- *Detecção de Inclusões Mannesmann*: amostras laminadas são inspecionadas por ultrassom para detectar inclusões sólidas e porosidades. Só detecta inclusões maiores de 40 μ m (ZHANG 2003).

- *Scanning Acoustic Microscope*: amostras cônicas são inspecionadas automaticamente por um detector em forma de espiral. São detectadas inclusões em todas as profundidades (ZHANG 2003).

- *Detecção por Raios-X*: a amostra subdividida em várias fatias é inspecionada pelo método convencional de raios-X e as radiografias são processadas por análise de imagens (ZHANG 2003).

- *Dissolução / Eletrólise*: amostras de 200g a 2kg são completamente dissolvidas em ácido (HCl) e as inclusões são coletadas para análise posterior. Quando se deseja manter as inclusões de FeO a dissolução pode ser realizada por eletrólise, pela qual se aplica corrente elétrica na amostra submersa em solução de FeCl₂ ou FeSO₄. Este método revela inclusões individuais. A análise da distribuição pode ser realizada através de diferentes métodos tais como a Análise de Coulter e a Análise por Difração de Laser (ZHANG 2003). M. Fernandes et al apresentam os procedimentos e os resultados obtidos por este método para amostras de tarugos de aço da qualidade SAE 1015 desoxidado ao alumínio (FERNANDES 2002).

- *Fusão por Feixe de Elétrons*: amostras de aço acalmado ao alumínio são fundidas sob vácuo para permitir a flotação das inclusões (ZHANG 2003).

- *Cold Crucible melting*: amostras são inicialmente fundidas pelo método anterior. Após o resfriamento, a superfície é dissolvida e as inclusões, coletadas para análise posterior (ZHANG 2003).

- *Decomposição Térmica Fracionada*: as amostras são fundidas a temperaturas acima da temperatura de fusão do aço. A cada patamar de temperatura se mede o oxigênio correspondente aos diferentes óxidos (ZHANG 2003).

c) Avaliação no aço líquido

A avaliação da quantidade e distribuição de inclusões no aço líquido pode ser realizada por Ultrassom, Análise Coulter ou por Laser. Este último acompanha o

movimento de inclusões individuais e avalia sua nucleação, colisão e aglomeração (ZHANG 2003).

3.2.2 Métodos Indiretos

a) Medição do oxigênio total

O oxigênio total do aço é a soma do oxigênio livre (dissolvido) e o combinado na forma de óxidos. A primeira forma é facilmente medida através de sensores e depende basicamente do equilíbrio termodinâmico com os agentes oxidantes do banho. Assim, se for descontado o teor de oxigênio livre do valor total, pode-se inferir o nível de inclusões no aço (ZHANG 2003).

b) Teor de nitrogênio

Este indicador fornece informações sobre a interação do banho líquido com o ar atmosférico durante as operações de transferência. Isto pode ocorrer devido à rápida absorção do ar por causa do alto nível de desoxidação apresentado pelo aço nas etapas finais de sua fabricação (ZHANG 2003).

c) Medição da composição da escória

A análise da evolução da composição química de escória durante as operações de fabricação do aço podem ser interpretadas de modo a se estimar a absorção das inclusões pela escória. Além disso, podem ser feitas correlações entre a composição da escória e das inclusões para se estudar suas origens. Estes métodos, no entanto, são difíceis devido à dificuldade de se obter amostragens representativas e às variações no equilíbrio termodinâmico (ZHANG 2003).

d) Entupimento da válvula submersa (clogging)

Este pode ser um indicador da falta de pureza do aço. O entupimento pode ocorrer devido à presença de pequenas inclusões de alumina associado a uma baixa temperatura de lingotamento (ZHANG 2003).

Nos capítulos subseqüentes serão descritos detalhes de uma das técnicas de avaliação de inclusões em seções sólidas, a microscopia eletrônica de varredura, a qual é empregada pelo grupo Engenharia de Inclusões da UFRGS. Também serão tratadas as formas de avaliar os resultados e algumas das limitações destas análises.

3.3 Fundamentos de MEV / Microanálise

3.3.1. Componentes do MEV

A Figura 3.2 apresenta esquematicamente os componentes do microscópio eletrônico de varredura (SEM, MEV) acoplado ao espectrômetro de raios-X por energia dispersiva (EDS).

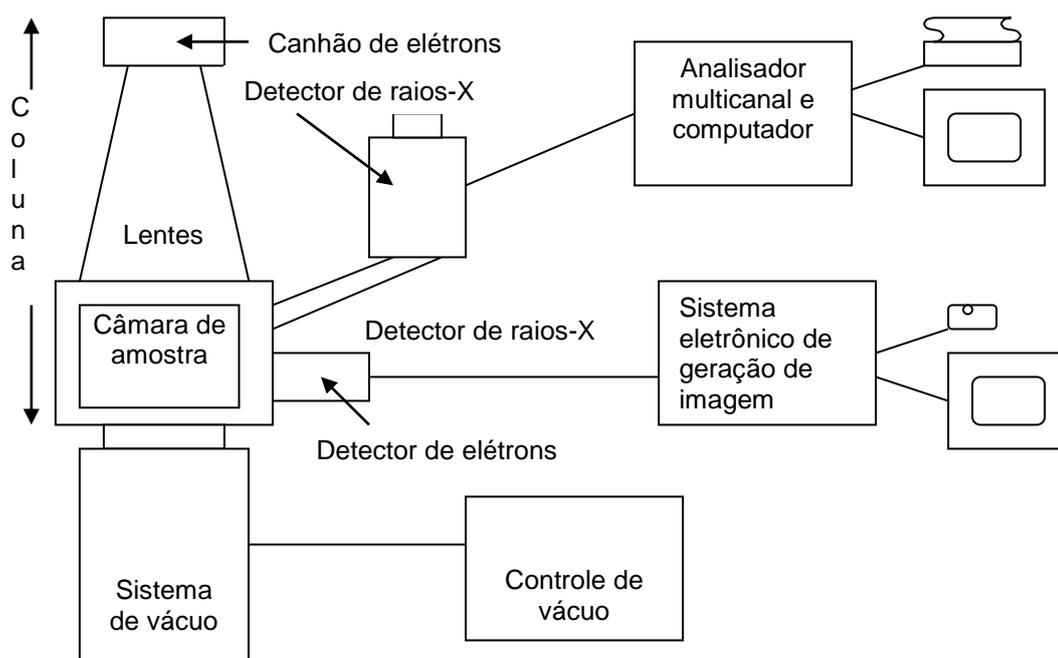


Figura 3.2 Esquema geral do MEV (KISS 1992)

Canhão de elétrons

É o componente que gera o feixe de elétrons. A Figura 3.3 mostra o canhão de tungstênio convencional. O gerador de elétrons (cátodo) é um filamento de tungstênio de 0,1 mm de diâmetro dobrado em forma de V agudo aquecido até aproximadamente 2700°C

por circulação de corrente elétrica [13, 14]. O cátodo é mantido geralmente a uma tensão de -10 a -30kV em relação ao ânodo, que é construído por uma placa furada.

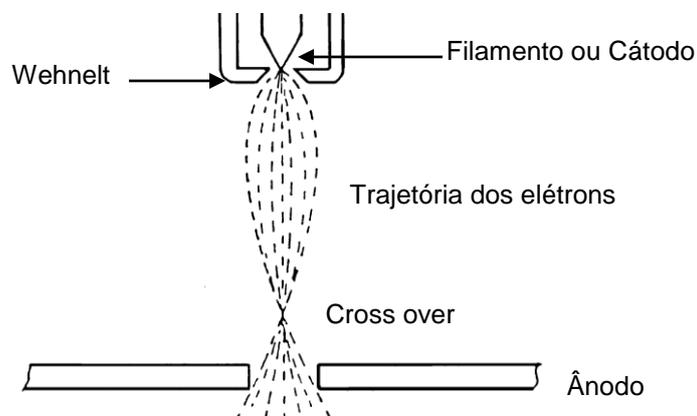


Figura 3.3 Canhão de elétrons (KISS 1992)

Os elétrons são gerados no cátodo, passam pelo wehnelt (que controla o fluxo de elétrons), são acelerados no ânodo, focalizados através de lentes magnéticas e por fim, chegam à amostra (KISS 1992).

Sistema de vácuo

O vácuo pode ser obtido através de bombas turbomoleculares, criogênicas ou difusoras, sendo esta última a mais empregada (ASM HANDBOOK 1992). A pressão interna da câmara de amostra deve ser mantida na faixa de 10^{-6} torr ($1,3 \cdot 10^{-4}\text{Mpa}$). Isto garante o caminho livre dos elétrons até a amostra, que poderiam ser perturbados devido ao choque com as moléculas do ar ou outros gases. Além disso, a presença de oxigênio do ar seria prejudicial ao cátodo emissor de elétrons (KISS 1992).

3.3.2 Interação do feixe de elétrons com o corpo de prova

A maior parte da energia cedida à amostra é na forma de calor. Entretanto, uma pequena, mas importante fração das interações *ionizam* as camadas internas dos átomos-alvo. O feixe de elétrons, de aproximadamente $1\ \mu\text{m}$, ao entrarem em contato com a superfície do corpo de prova, são desacelerados e espalhados para o interior do material. Os elétrons colidem com os átomos do material e sofrem variações direcionais, o que limita a sua profundidade de penetração para aproximadamente $1\ \mu\text{m}$. Este fenômeno é

apresentado na Figura 3.4 através da simulação da trajetória de elétrons de Monte Carlo (ASM HANDBOOK 1992).

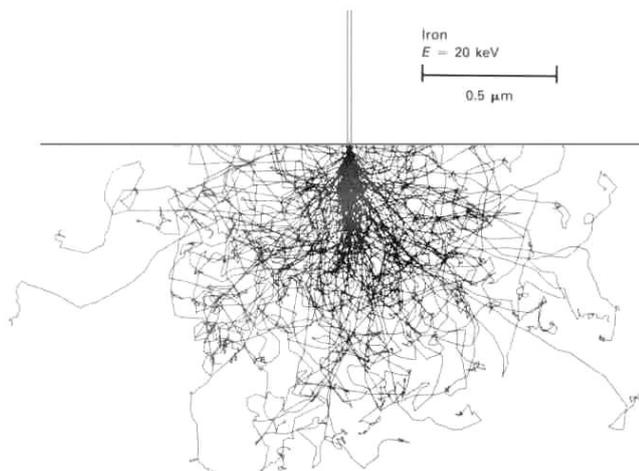


Figura 3.4 Simulação da trajetória de elétrons de Monte Carlo (ASM HANDBOOK 1992)

Os átomos ionizados emitem *raios-X*, *elétrons secundários* e *elétrons retroespalhados*. Também são emitidas radiações de energias mais baixas que o raio-X, conhecido como catodoluminescência e também elétrons Auger, mas estes não serão considerados neste trabalho. A Figura 3.5 (ASM HANDBOOK 1992) apresenta uma distribuição qualitativa destes sinais e a Figura 3.6 (KISS 1992) mostra a origem destas emissões.

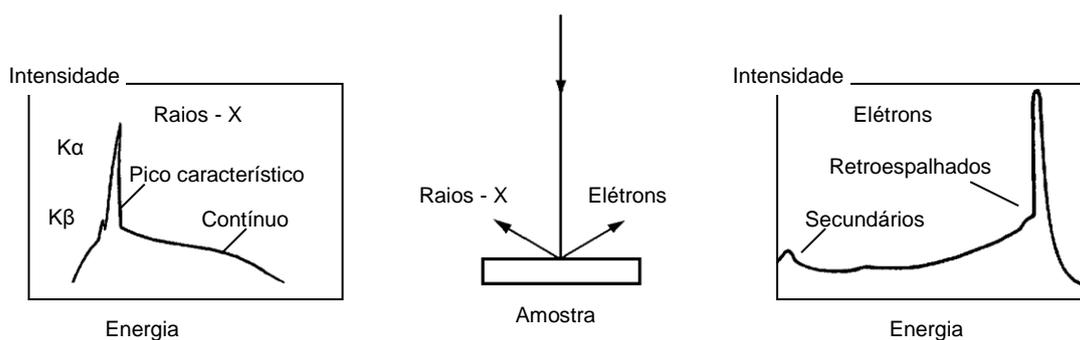


Figura 3.5 Distribuição de energias dos sinais gerados pelo feixe de elétrons (ASM HANDBOOK 1992)

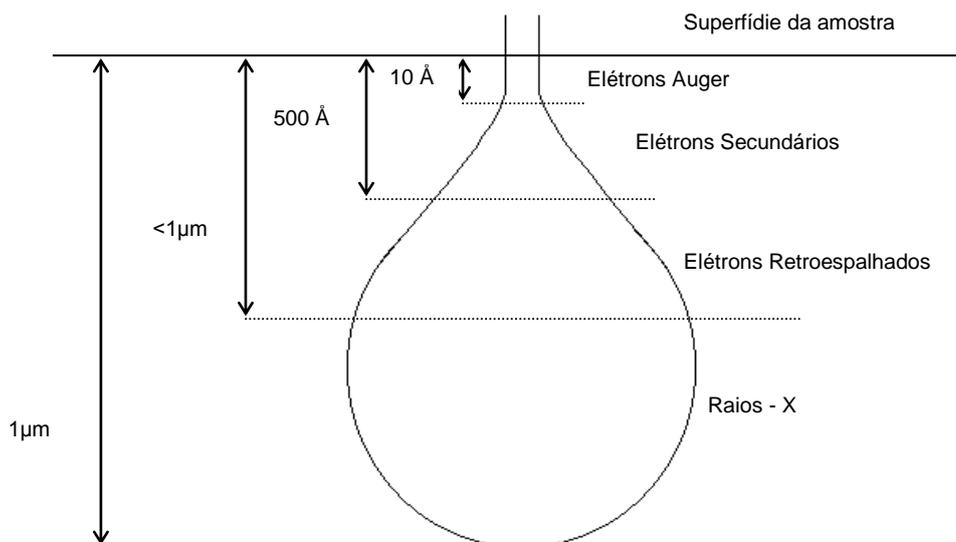


Figura 3.6 Origem das diferentes emissões de um corpo de prova atingido por um feixe de elétrons (KISS 1992)

3.3.3 Emissão de elétrons / Formação de Imagem

O feixe de elétrons é deslocado sobre a amostra através de bobinas de varredura posicionadas sobre a objetiva. Em sincronia, outro feixe varre a tela de um tubo de raios catódicos (TRC, TV) e forma a imagem propriamente dita. A intensidade do segundo feixe pode-se fazer proporcional à intensidade das radiações emitidas pela amostra depois de ocorrer a interação dos elétrons incidentes com os átomos superficiais. Os elétrons emitidos pela amostra podem ser classificados, conforme ilustrado nas Figuras 3.5 e 3.6, como elétrons secundários ou retroespalhados.

Os *elétrons secundários* são aqueles emitidos com energias inferiores a 50 eV, provenientes da interação (choques inelásticos) entre os elétrons do feixe e os das camadas externas dos átomos, que são ejetados (KISS 1992). Como estes provêm de uma zona reduzida, eles permitem uma boa resolução e são, portanto, empregadas para as imagens com grande aumento (ASM HANDBOOK 1992).

Já os *elétrons retroespalhados* provêm de choques elásticos e atingem profundidades maiores, portanto, sua resolução é reduzida (KISS 1992). Entretanto, a imagem resultante pode ter uma qualidade maior, conforme o ajuste de contraste realizado. No caso de partículas não condutoras, há outra vantagem: os detectores utilizados para os elétrons retroespalhados são menos sensíveis ao efeito de *carregamento eletrostático*

(ASM HANDBOOK 1992). Isto é importante para a obtenção de imagens de inclusões não-metálicas, as quais são compostas essencialmente de óxidos não condutores.

O fenômeno de carregamento ocorre devido ao acúmulo de cargas elétricas em regiões não condutoras da amostra (KISS 1992). Isto cria um campo eletrostático que desloca e distorce o feixe, resultando em imagens com alto brilho se for utilizado o detector de elétrons secundários. Mas este problema pode ser minimizado realizando-se recobrimento (sputtering) com material condutor, tal como ouro, alumínio ou carbono. Este último é preferencial quando se deseja aplicar microanálise, como será descrito posteriormente.

3.3.4 Emissão de raios-X / Microanálise

Os *raios-X* característicos resultam do choque do feixe de elétrons com os elétrons das camadas (K, L ou M, dependendo do número atômico do elemento) dos átomos da superfície da amostra (ASM HANDBOOK 1992). A identificação do elemento pode ser realizada através da energia do fóton ou do comprimento de onda, dependendo do tipo de detector. Podem ser utilizados, respectivamente, o *sistema dispersivo em energia (EDS)* ou o *sistema dispersivo em comprimento de onda (WDS)* (KISS 1992), sendo que neste trabalho será detalhado o primeiro, por ser o tipo mais empregado e por ter sido o equipamento utilizado no procedimento experimental.

A Figura 3.7 apresenta, em escala ampliada, o espectro obtido por EDS. As *energias dos fótons* identificam os elementos presentes na amostra e suas porcentagens são obtidas após cálculos corretivos. Nota-se a presença de um *espectro contínuo* (bremsstrahlung). Este tem origem no freamento dos elétrons incidentes e é a energia cinética dos mesmos que se transforma em radiações por choques inelásticos (KISS 1992).

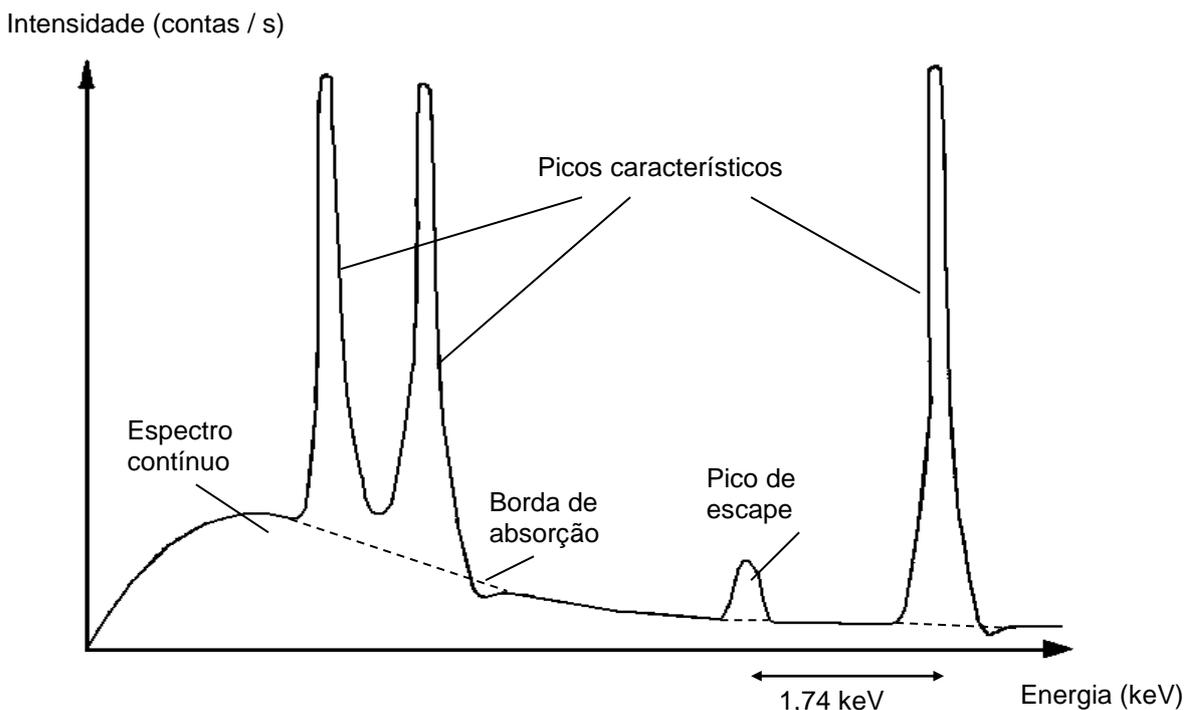


Figura 3.7 Espectro esquemático de raios-X (KISS 1992)

O *detector* utilizado neste tipo de equipamento consiste em um *crystal de silício*, mantido a baixas temperaturas com nitrogênio líquido e sob vácuo. Os *fótons* emitidos pelos átomos da amostra são absorvidos pelo cristal, que por sua vez, emitem *pulsos elétricos* proporcionais às energias dos fótons absorvidos. Estes pulsos são então amplificados e após, convertidos e classificados em um analisador multicanal: durante a análise, o espectro vai sendo construído pela superposição destes sinais; isto é, a contagem corresponde a cada faixa de energia (canal), típica para cada elemento (KISS 1992).

A interpretação do espectro exige a atenção sobre os fenômenos de empilhamento, tempo morto e pico de escape de silício (KISS 1992; ASM HANDBOOK 1992).

- o *empilhamento* ocorre para altas taxas de contagem e resulta da chegada simultânea de dois fótons ao detector, que são convertidos erroneamente em um pulso com a soma das energias dos fótons (ASM HANDBOOK 1992);

- o *tempo morto* (dead time, DT) representa o tempo em que o sistema está ocupado processando o sinal de um fóton. Se outro fóton chegar ao detector, haverá erro no valor do pulso (KISS 1992). A norma ASTM E 1508 – 98 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS 2002) recomenda que o tempo morto seja mantido abaixo de 40% através do ajuste adequado de corrente do feixe de elétrons. A Figura 3.8 mostra o esboço do gráfico de tempo morto de 40%. Neste esquema de 100s, o sistema está ocupado

durante 40s e nos outros 60s, ele está esperando pela chegada de um novo fóton a ser processado (ASM HANDBOOK 1992).

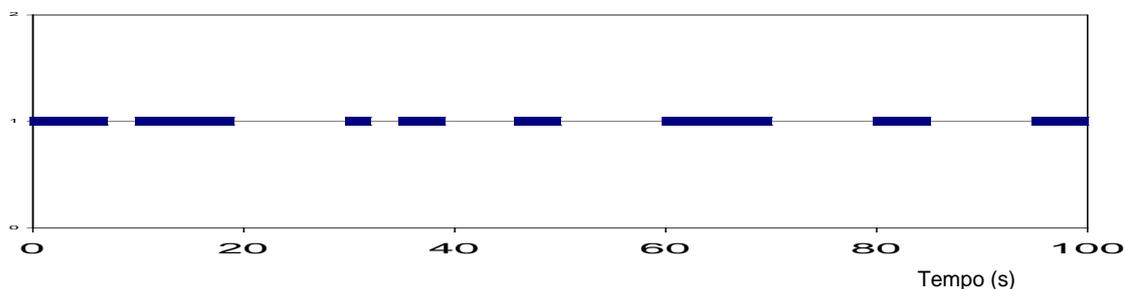


Figura 3.8 Representação esquemática de tempo morto (KISS 1992)

- o *pico de escape de silício* pode aparecer quando os átomos ionizados do cristal do detector emitirem raios-X. No espectro, é observado como um pico exatamente a 1,74keV abaixo do pico característico de um elemento (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS 2002), conforme foi apresentado na Figura 3.7.

3.3.5 Análise Quantitativa por EDS

Experimentos anteriores demonstraram a proporcionalidade entre a intensidade dos raios-X com as concentrações em massa dos elementos emissores (ASM HANDBOOK 1992). Porém, antes de iniciar qualquer tipo de cálculo, é importante descontar o espectro contínuo (bremstrahlung) – Figura 3.7 - do valor individual dos picos. Este não pode ser subtraído por simples interpolação, pois a curva não apresenta um comportamento linear. Assim, os equipamentos têm programas de modelamento ou filtros para separar o espectro contínuo dos picos característicos (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS 2002).

A identificação correta de todos os picos presentes também é muito importante, pois embora os programas sugiram os elementos correspondentes para cada pico, alguns se sobrepõem. Neste momento, a habilidade do operador e o conhecimento sobre o tipo de amostra analisada são essenciais (KISS 1992).

Uma vez identificados todos os picos e subtraído o espectro contínuo, se fazem correções para cada um dos elementos químicos em função do número atômico (Z), da absorção (A) e da fluorescência (F), também conhecido como correção ZAF:

- a correção Z leva em consideração os elétrons retroespalhados que podem ter contribuído para a produção de fótons de raios-X e também outros fatores em função da maior ou menor probabilidade de um elétron do feixe interagir com o átomo, conforme seu número atômico (KISS 1992);

- a correção A relaciona os raios-X detectados e os realmente emitidos pela amostra. A absorção ocorre em função do caminho percorrido pelo raio-X até este sair do corpo de prova, do ângulo de emergência, entre outros (KISS 1992);

- a correção F considera os raios-X característicos produzidos por fluorescência; isto é, por excitação de raios-X emitidos por outros elementos e não pelos elétrons do feixe incidente (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS 2002).

Por fim, o programa do detector de EDS permite exibir a composição química em porcentagem em massa dos elementos químicos ou então convertidos para óxidos. Esta conversão considera os elementos obtidos e faz o cálculo estequiométrico em relação ao oxigênio dos óxidos mais estáveis ou outro definido pelo usuário (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS 2002).

3.3.6. Recomendações / Limitações da microanálise

O EDS é aplicável às análises quantitativas de elementos:

a) com massa atômica igual ou maior que o sódio, uma vez que o erro para a análise de elementos tais como carbono, boro e oxigênio são grandes devido às baixas energias de raios-X emitidas;

b) presentes em porcentagens em massa maiores a 1%;

c) ocupando alguns micrometros cúbicos (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS 2002).

As amostras devem ser estáveis sob o impacto do feixe de elétrons e sob vácuo, além de serem homogêneas no volume de emissão de raios-X (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS 2002). O artigo escrito por C. Blais et al (BLAIS 1997) apresenta, neste contexto, como a posição do feixe, Figura 3.9, pode afetar o resultado das análises. Nele, se descreve um método integrado de análise de imagens e EDS para definir os parâmetros estereológicos e as composições das inclusões. Em paralelo, são apresentadas as transformações de forma das inclusões de sulfeto de manganês (MnS)

modificadas por injeção de cálcio em um aço acalmado ao alumínio. Este estudo apresenta um modelo empírico deste fenômeno, conforme a Figura 3.10. Um modelo muito semelhante também é descrito por R. V. Väinölä, em sua pesquisa sobre a influência da adição de cálcio na modificação das inclusões (VÄINÖLÄ 1995).

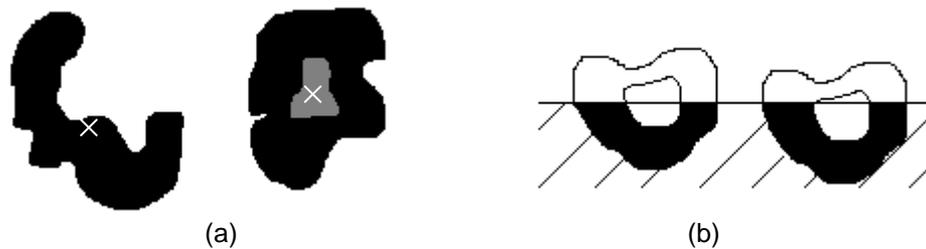


Figura 3.9 Configurações do feixe em relação às diferentes geometrias de inclusões que podem ocasionar erros de análise por EDS: (a) inclusão côncava, feixe sobre a borda e outra com duas fases distintas; (b) intersecção da amostra e posição da inclusão.

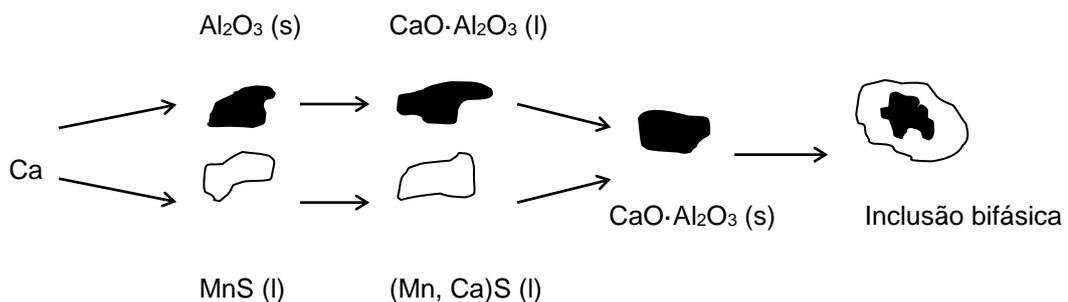


Figura 3.10 Modelo empírico da modificação de inclusões de MnS pela adição de cálcio

Outra característica importante para a obtenção de resultados confiáveis por EDS é que a amostra seja plana na região de análise e estar isenta de sujeira ou outras impurezas provenientes da preparação. Também se recomendam amostras sem ataque ou então levemente atacadas. D. K. Biswas et al sugerem, em seu artigo sobre a caracterização de inclusões em aço resulfurado, o uso de uma mistura de metabissulfito de potássio (3g), tiosulfato de sódio (10g) e água (100mL). Este ataque, segundo os autores, delinea as partículas de sulfeto de manganês e os diferenciam das demais inclusões (BISWAS 1991). Em outro estudo, de H. Kim et al, se sugere o ataque em solução de metabissulfito de potássio (10g) em água (100mL). Esta permite, conforme o autor, uma boa preparação para o exame em microscópio, sem que haja dissolução dos componentes das inclusões (KIM 2002).

O recobrimento (sputtering), muito importante para a obtenção de boas imagens de inclusões por EDS, pode ser feito de alumínio, ouro ou carbono. Recomenda-se, entretanto, o uso de carbono, pois metais pesados, apesar de serem excelentes para a obtenção de imagens, absorvem raios-X. Por isso, seus picos podem aparecer no espectro da análise e se confundirem com os componentes das inclusões (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS 2002).

Em amostras embutidas em materiais não-condutores (baquelite ou resina polimérica) deve ser feito contato elétrico com a base do microscópio. Isto pode ser realizado utilizando-se uma tira de carbono ou um 'esmalte' contendo pó de prata (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS 2002).

Outros aspectos referentes aos parâmetros operacionais também devem ser observados:

i) a voltagem de trabalho deve ser de aproximadamente 2,5 vezes o potencial excitação crítico do elemento analisado com maior energia. Uma sobrevoltagem muito baixa pode ser insuficiente para excitar os elétrons dos átomos e se for alta, pode haver erros por absorção, uma vez que os sinais são emitidos de volumes grandes. É recomendado se trabalhar com 20 a 30 kV, pelo qual se obtém a resposta das linhas K da maior parte dos elementos presentes, sendo que elementos mais pesados podem apresentar respostas das linhas L ou M nestas condições (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS 2002).

ii) a análise pode ser pontual (spot), no qual se analisa um volume mínimo, ou então através de uma janela (window, select area) (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS 2002). Esta última opção deve ser aplicada com cuidado para a análise de inclusões, feitas em grandes aumentos. Isto porque o sistema eletrônico, que aparentemente varre a janela de forma uniforme, funciona de modo que alguns pontos recebam maior quantidade de elétrons. Assim os resultados podem ser pouco representativos (KISS 1992).

iii) a corrente do feixe, que determina o fluxo de elétrons, deve ser ajustada de modo a manter um tempo morto (DT) de aproximadamente 40%. Se este tempo morto for menor, a análise será mais demorada e, se for maior, pode ocorrer erro pelo fenômeno de empilhamento, conforme abordado em capítulo anterior (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS 2002).

iv) a posição da amostra em relação ao detector deve obedecer às recomendações do fabricante do equipamento. Esta regra vale para a distância da amostra ao detector (working distance, WD) e para o ângulo (tilt) em relação ao detector (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS 2002).

3.4 Caracterização versus Simulação

A caracterização de inclusões pode ser utilizada como uma ferramenta para verificar a limpeza do aço nas condições normais do processo. Além disso, pode servir para validar os experimentos ou os modelamentos computacionais desenvolvidos pelos centros de pesquisa. A seguir serão apresentados alguns estudos sobre este assunto.

A cristalização das inclusões não metálicas em aços é um ponto ainda pouco estudado, mas sabe-se que estes óxidos devem se deformar durante as etapas de conformação dos materiais. Para que isso ocorra, a reologia deve ser adequada e, portanto, as condições de cristalização devem ser consideradas: quantidade, morfologia e propriedades dos cristais. P. Rocabois et al apresentam uma técnica experimental no qual uma mistura de óxidos puros é selada por soldagem TIG em um aço baixo carbono. Este material é submetido a diferentes tratamentos térmicos e temperado em água. A seguir os óxidos encontrados em uma superfície polida são analisados por MEV / EDS ou por difração de raios-X. Os resultados são apresentados em uma curva tempo – temperatura – transformação (TTT) para indicar o tempo necessário, a uma dada temperatura, para o aparecimento dos cristais (ROCABOIS 2001).

Em outro experimento, de H. Kim et al, foram preparadas amostras em um forno de indução a partir de ferro eletrolítico, sulfeto de ferro e carbono com desoxidação por Mn, Si e Ti. As amostras obtidas foram submetidas a diferentes tratamentos térmicos e as inclusões, analisadas por MEV / EDS. Em paralelo, os dados foram comparados com os resultados de simulação termodinâmica pelo programa ChemSage (KIM 2002).

O Laboratório de Siderurgia da UFRGS desenvolve atualmente um projeto de modelamento combinado: o modelo termodinâmico das reações metal / escória / inclusões (FactSage) e o modelo matemático do escoamento do aço líquido na panela (CFX). Com o acoplamento destes dois modelos será possível estudar arraste de escória, dessulfuração, desoxidação e composição química das inclusões. W. Bielefeldt, apresenta, em seu

trabalho, comparações de dados coletados na planta siderúrgica com os resultados de composição química de amostras de aço e de escória obtidos por simulação termodinâmica de duas corridas da qualidade SAE 8620. As amostras de aço das diferentes etapas do processo também foram preparadas e analisadas para avaliar a distribuição das inclusões por microscopia ótica e para determinar as composições químicas das inclusões encontradas por MEV / EDS (BIELEFELDT 2003).

4.0 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Aço SAE 8620

O aço em estudo é o da qualidade SAE 8620: aço-liga com baixo teor para cementação, uso em engrenagens, buchas e mancais. A Tabela 4.1 apresenta a composição típica deste material:

Tabela 4.1 Composição Química do aço SAE 8620 em % (ASM HANDBOOK 1991)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo
Mínimo.	0,18	0,15	0,70	-	-	0,40	0,40	0,15
Máximo.	0,23	0,35	0,90	0,035	0,040	0,60	0,70	0,25

4.2 Processo de produção / Amostragem

A Gerdau Aços Finos Piratini, siderúrgica da Gerdau S.A., comercializa e produz aços especiais longos destinados principalmente para a indústria automotiva. São produzidos aços ao carbono, ligados e microligados, além de aços inoxidáveis, resulfurados e ferramenta. Eles estão disponíveis em barras laminadas (redondas, quadradas e fio-máquina) ou em barras forjadas (redondas, quadradas e chatas). Existem ainda opções de acabamento e tratamento térmico, oferecendo ao mercado produtos de qualidade superior de acordo com os mais exigentes padrões.

Sua planta industrial, Figura 4.1, está localizada no município de Charqueadas no Rio Grande do Sul, distante 55 quilômetros da capital Porto Alegre.



Figura 4.1 Vista aérea da usina [20]

Conforme a Figura 4.2, o aço é obtido por processo em aciaria elétrica e conformado mecanicamente nas laminações, forjaria e trefila, podendo ainda ser tratado termicamente.

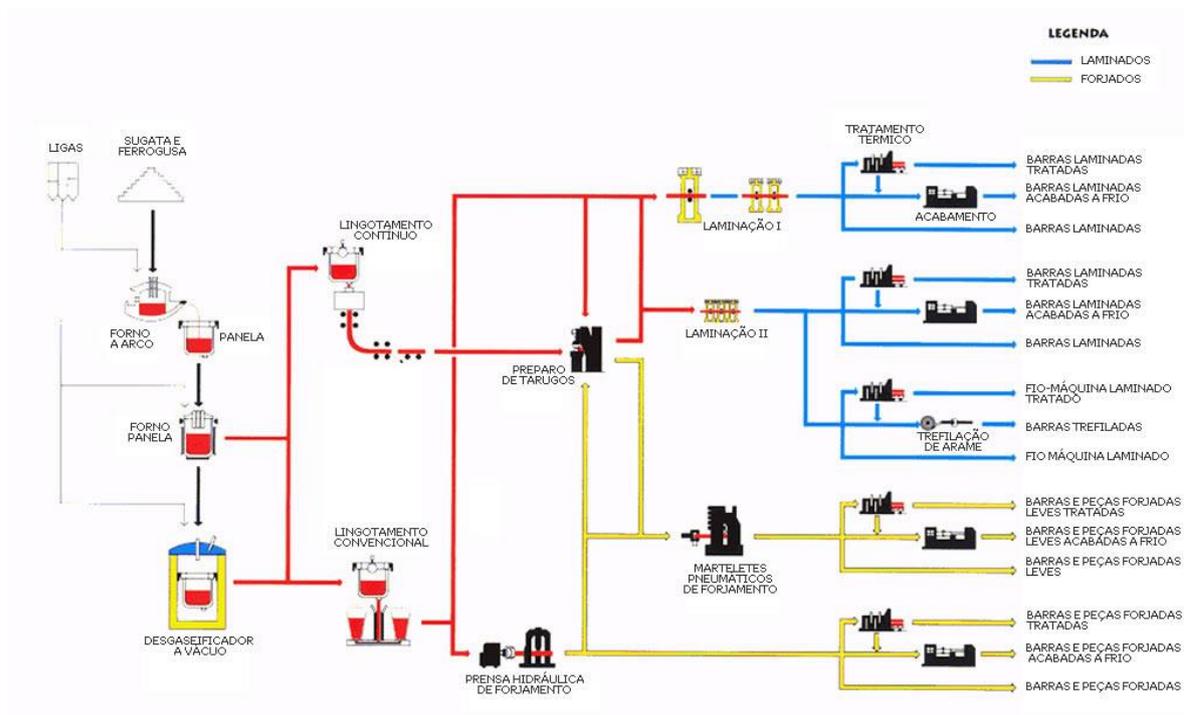


Figura 4.2 Fluxograma do processo de produção da Gerdau Aços Finos Piratini [20]

A seguir, serão descritas as etapas da fabricação do aço SAE 8620 e os momentos das retiradas de amostras, conforme procedimentos específicos.

O forno elétrico a arco (FEA) é carregado de sucata, gusa, cal calcítica e cal dolomítica. A fusão ocorre pelo acionamento dos eletrodos de grafite, havendo também a injeção de oxigênio, carbono e gás natural. Nesta etapa, além da fusão e descarburagem, ocorre a desfosforagem devido ao ambiente oxidante.

Após cerca de 1 hora é feito o vazamento para a panela. Durante este processo são adicionados FeSi e FeSiMn (desoxidantes) e cal e alumina (escorificantes).

A panela é transportada via ponte rolante para a estação do forno-panela (FP) e são adicionados os redutores de escória, geralmente FeSi e CaC_2 . As provas de aço e escória P6 e E6, respectivamente, foram retiradas neste momento.

A partir dos resultados de composição química destas provas, fornecidas pelo laboratório químico, são adicionadas ligas e escorificantes para o ajuste de composição química do aço e do índice de basicidade da escória. O banho é homogeneizado por agitação com argônio e é feita a correção da temperatura. Nesta etapa foi realizada nova amostragem de aço e escória, chamada de P7 e E7. Com o resultado destas provas é realizada a segunda adição de ligas no FP.

Após a homogeneização final das ligas, a panela é transportada até a estação de vácuo (VD/VOD) para a redução do teor de hidrogênio do aço. Após o vácuo foram retiradas as provas P11 e E11.

A panela é transportada para o lingotamento contínuo e ocorrem as adições, em seqüência, dos fios de alumínio e de cálcio-silício (CaSi). Foi retirada a prova P12, imediatamente antes da injeção do fio de CaSi. Após a adição do fio de CaSi a escória é recoberta com casca de arroz calcinada para isolamento térmico e são adicionadas as últimas ligas, tipicamente níquel eletrolítico e fio de enxofre. Pouco antes da injeção do fio de S foram retiradas as amostras P13 e E13.

O processo segue pelo transporte da panela até a torre do LC, enchimento do distribuidor e início do lingotamento. No distribuidor foi obtida a última amostra de aço, chamada de PF.

Todas estas amostras foram analisadas pelo laboratório químico da empresa. A análise das provas foi feita em espectrômetro de emissão ótica ARL, modelo 3560 e a de escórias, em espectrômetro de fluorescência de raios-X Philips PW-2600, conforme procedimentos internos.

4.3 Preparação das provas de aço

Foram utilizados amostradores de aço do tipo lollypop, marca Heraeus Electro-Nite. Para a análise de inclusões, recomenda-se o corte da amostra conforme a Figura 4.3.



Figura 4.3 Amostra de aço, tipo de corte recomendado e, à direita, amostra cortada.

Após o corte, as amostras foram lixadas (lixa 200 até 1000, em água) e polidas com pasta de diamante (4 e 1 μm , em álcool).

As amostras planas e polidas foram então recobertas com carbono no equipamento da marca Balzers do Laboratório de Metalurgia Física. Este é realizado sob vácuo e é feito através da evaporação de um fio de carbono especial no qual se faz passar corrente elétrica. A camada depositada não passa de alguns nanômetros e adquire de um tom dourado a azulado.

4.4 Análise por MEV / EDS

Foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura, instalado no Laboratório de Metalurgia Física, modelo Philips com EDS acoplado, modelo EDAX – XL 20. Foram adotados os seguintes parâmetros operacionais:

- Ângulo em relação ao detector (Tilt): 0°
- Distância ao detector (WD): 12
- Voltagem: 20 kV
- Tempo de análise: 100s

- Tempo morto *: 40%
- Taxa de contagem *: 2000

* Estes dois parâmetros foram obtidos em função do ajuste do tamanho do feixe (spot) para aproximadamente 6,2.

As Figuras 4.4 e 4.5 ilustram algumas das telas do MEV e do EDS utilizadas com a indicação dos ícones e menus.

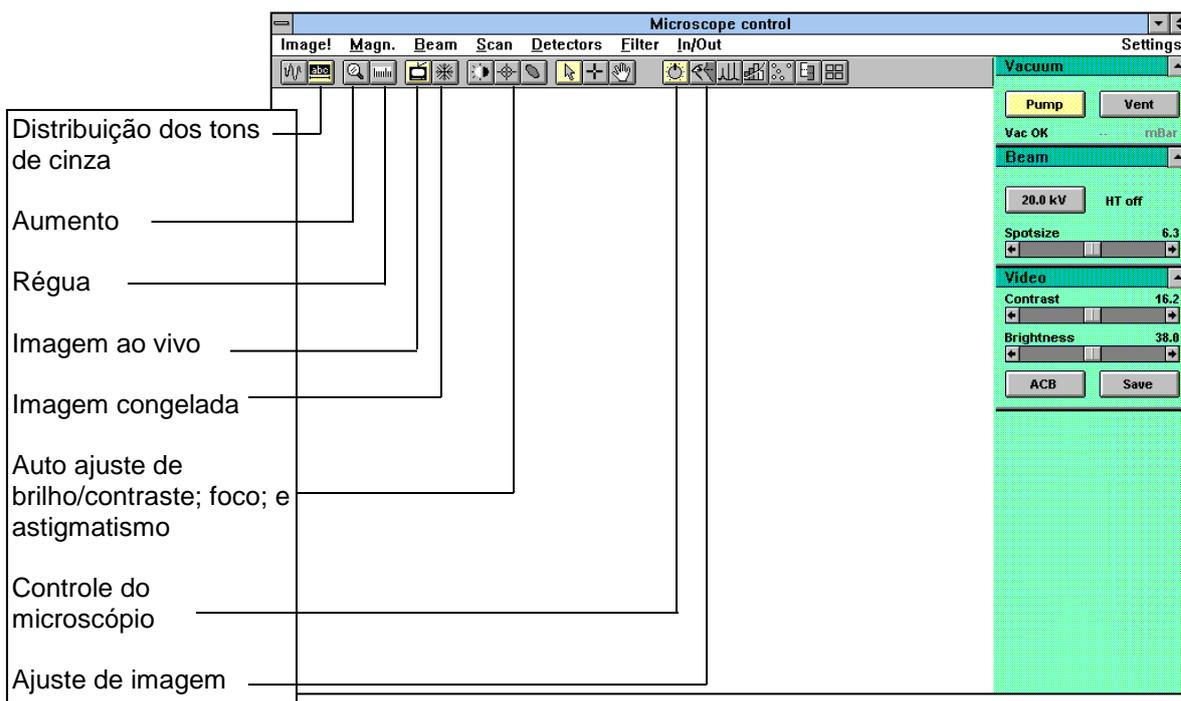


Figura 4.4 Tela do MEV

Esta tela apresenta os menus, os ícones e à direita, os comandos para o controle do microscópio:

MENUS: *Image!:* Uma imagem com 100x de aumento é obtida automaticamente

Magn.: Pode-se escolher o aumento desejado. Para a análise de inclusões, usualmente se aplica até 10000 vezes.

Beam: Escolhe-se a voltagem e o tamanho do feixe. Para a análise de inclusões, se aplica 20kV e 6,2, respectivamente. Para se obter imagens, se recomendam tamanhos de feixe menores (2 ou 3) e, se possível, distâncias menores (5 a 6).

Scan: Apresenta opções de varredura; quanto menor a velocidade, mais ruído se elimina e melhor a imagem obtida.

Detector: Permite optar pelo detector de elétrons secundários ou retroespalhados, mas neste caso apenas o primeiro está instalado.

Filter: Pode se selecionar o tipo de filtro mais adequado para a visualização na tela do computador.

In / Out: Fornece opções para salvar a imagem

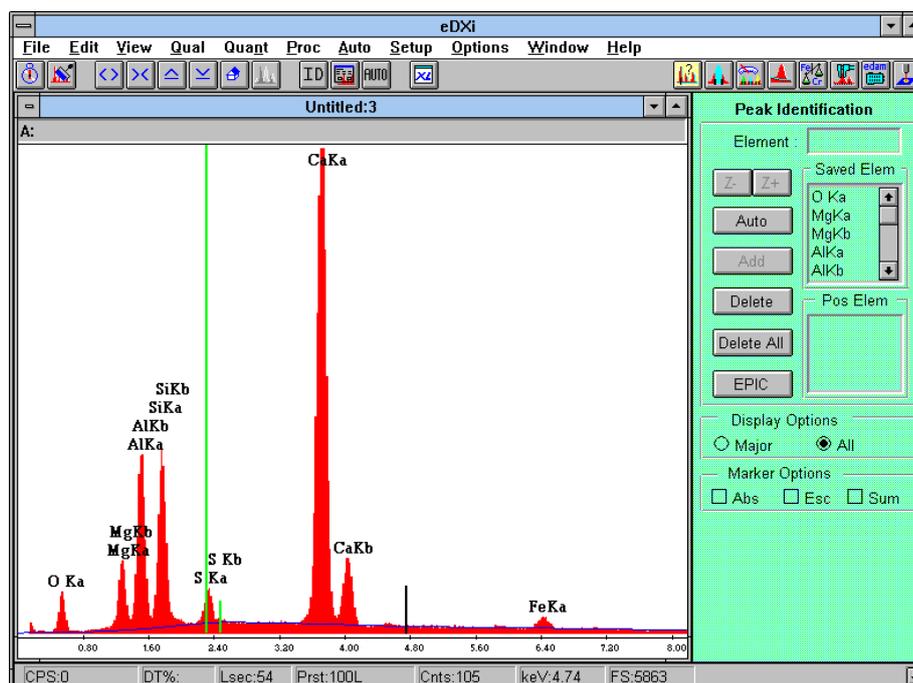


Figura 4.5 Tela do EDS

A figura acima mostra o menu, os ícones para início e fim da análise e para visualização do espectro. À direita e acima, os ícones para identificação dos picos, quantificação e ajuste dos parâmetros do microscópio. Abaixo se mostram as condições de operação:

CPS: taxa de contagem

DT%: tempo morto

Lsec: tempo de análise

Prst: tempo estipulado, neste caso, 100s

Cnts, keV: Neste exemplo, é a contagem de 105 para o pico de 4,75keV

FS: fundo de escala

Cada corpo de prova (P6, P7, P11, P12, P13 e PF), com superfície de aproximadamente 200mm², foi analisada de modo a se encontrar o número máximo de inclusões possível. Foram registradas imagens de inclusões representativas e feitas análises pontuais daquelas maiores de 4µm.

O oxigênio, por se um elemento leve (peso atômico menor que o sódio) e, portanto, sujeito a erro, não foi incluído no cálculo do espectro. Também o pico de ferro, quando pequeno, foi desconsiderado. Este pode aparecer devido a uma eventual interação do feixe com a matriz de aço por isso a análise de inclusões muito pequenas (<4µm) deve ser realizada com cuidado.

O programa do EDS apresenta os resultados em porcentagem elementar em massa e atômica, sendo que o primeiro foi utilizado para os cálculos de conversão para óxido através de uma tabela em MS Excel, desenvolvida pelo grupo Engenharia de Inclusões. Esta tabela utiliza fórmulas básicas de proporção direta entre a massa molecular do óxido em questão, a massa atômica do elemento e a massa encontrada na análise. O oxigênio, portanto, é calculado por estequiometria. Por exemplo:

$$\% \text{ Ca} = 5\% \rightarrow \% \text{ CaO} = 5 \times (40 + 16) / 40 = 7\%$$

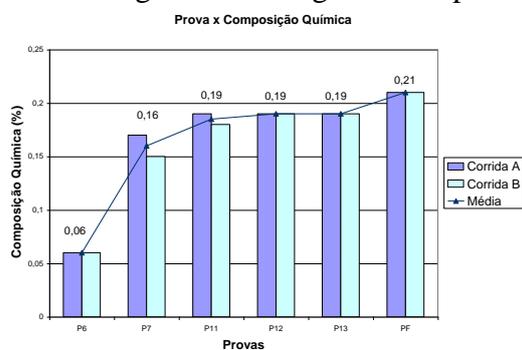
Após esta conversão, a soma dos percentuais de óxidos ultrapassa os 100%, sendo necessário, portanto, normalizar através de novos cálculos de proporção.

5.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES

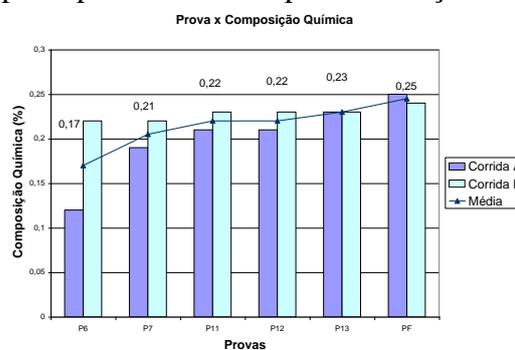
5.1 Análises químicas de provas e escórias

Foram obtidos, junto à aciaria da usina, os dados de composição química das corridas identificadas neste trabalho como A e B.

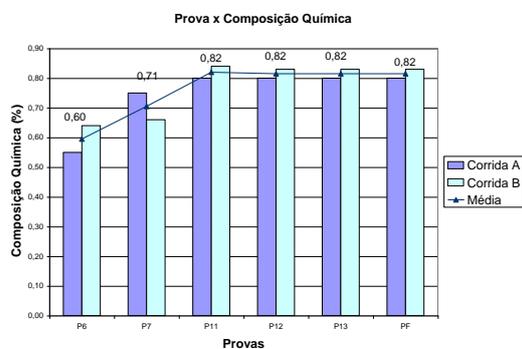
Os gráficos da Figuras 5.1 apresentam as principais análises de provas de aço:



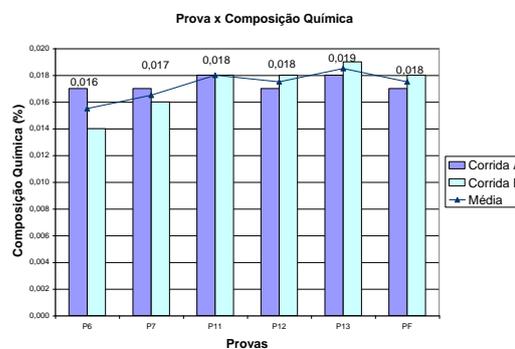
(a) Carbono



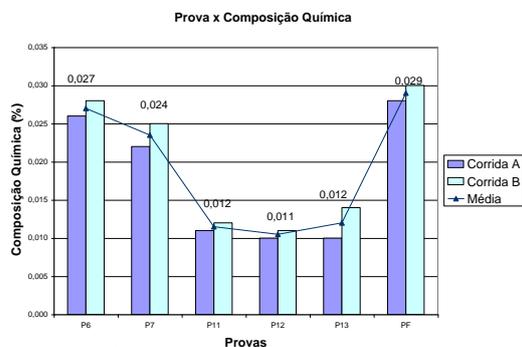
(b) Silício



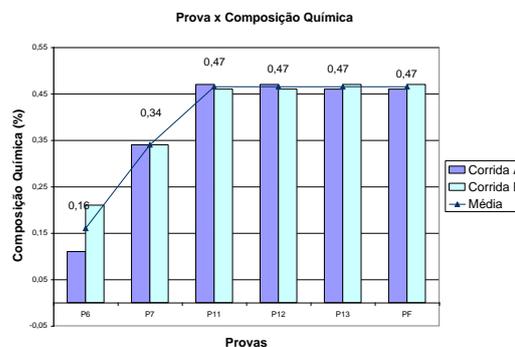
(c) Manganês



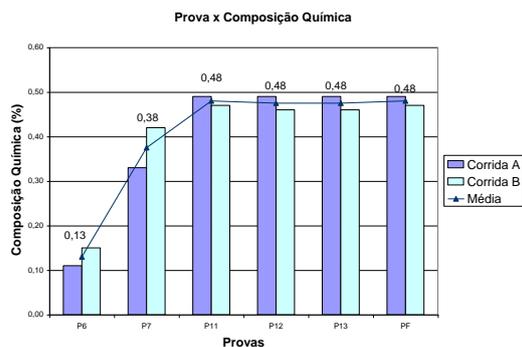
(b) Fósforo



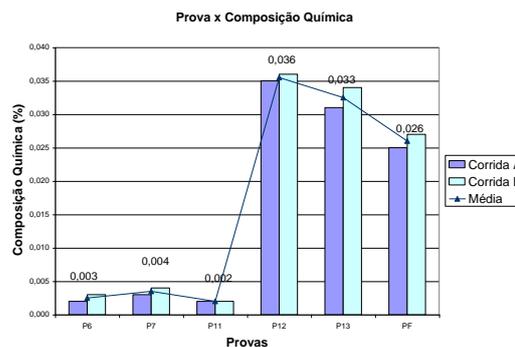
(d) Enxofre



(e) Cromo



(f) Níquel



(g) Alumínio

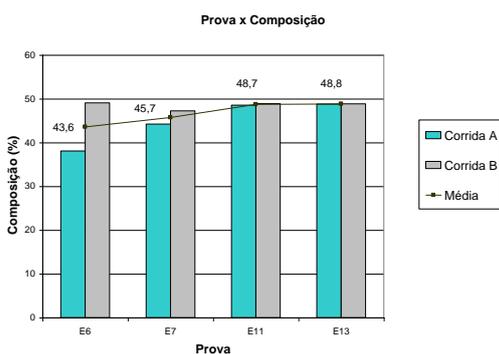
Figura 5.1 Gráficos de composição química das provas de aço

Conforme apresentado na Figura 5.1, os elementos C, Mn, Si, Cr e Ni foram ajustados pela adição de ligas entre a P6, P7 e P11 para atingir os teores objetivados. Já o P encontra-se como uma impureza característica do processo de fabricação e se mantém em teores constantes, devido ao ambiente redutor.

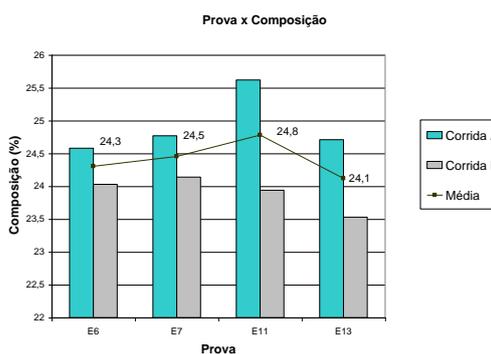
O S foi eliminado pela escória até a P13, destacando-se o efeito da agitação e o contato maior do banho com a escória durante a degaseificação, quando se observa a maior redução dos teores de enxofre. Entre a P13 e a PF é adicionado o fio de enxofre para atender a faixa especificada.

Com relação ao alumínio, até a P12, momento no qual se adiciona fio de Al, seu teor atende o tipo de aço acalmado ao silício – manganês (máx. 5ppm).

A seguir, na Figura 5.2, são apresentadas as análises dos principais compostos da escória.



(a) CaO

(b) SiO₂

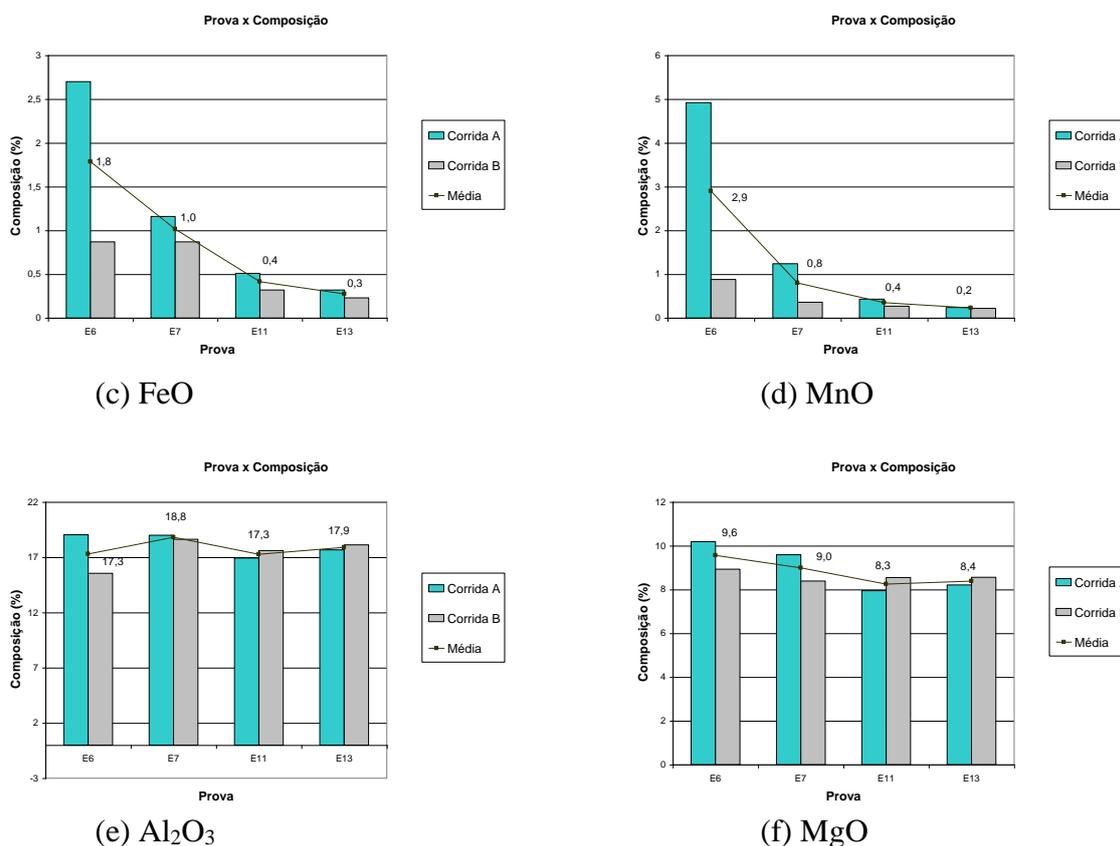


Figura 5.2 Gráficos de composição química das provas de escória

Os gráficos da figura 5.2 apresentam as principais modificações ocorridas durante o tratamento na panela. Os níveis de FeO e MnO decrescem, indicando ao final uma escória pouco oxidada. O teor de alumina é praticamente constante, para o ajuste da fluidez da escória. Também o teor de MgO é estável, de modo a evitar o desgaste excessivo de refratários.

5.2 Imagens de inclusões

Com o objetivo de obter imagem de inclusões em amostras atacadas com reativos, foram realizados testes com os dois reativos citados na bibliografia:

- Solução A: metabissulfato de potássio (3g), tiosulfato de sódio (10g) e água (100mL)
- Solução B: metabissulfato de potássio (10g) e água (100mL)

Em ambos os ataques, observou-se uma falta de homogeneidade devido a microrechupes oriundos da solidificação da amostra. Assim, este procedimento, recomendado para facilitar a identificação das inclusões, não se mostrou adequado para as amostras tipo lollypop deste estudo.

A Figura 5.3 apresenta, respectivamente, imagens de inclusões sem e com recobrimento de carbono.

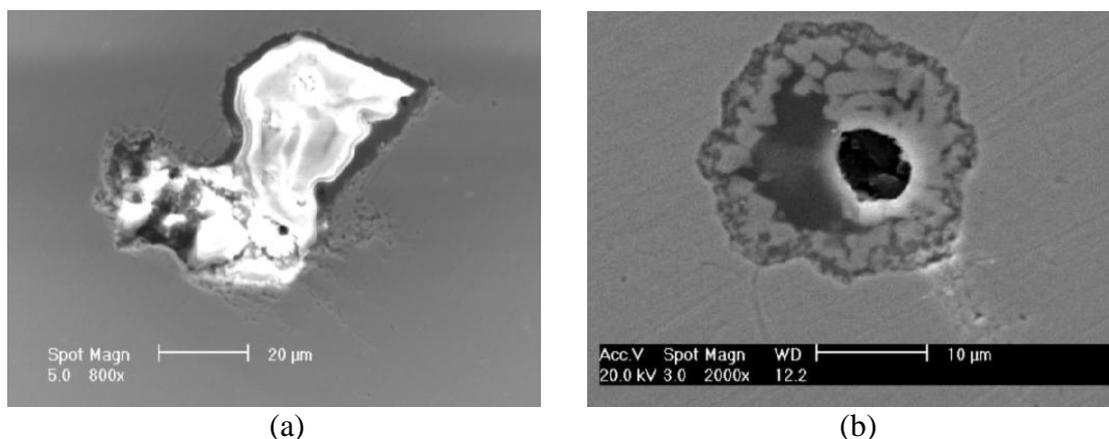


Figura 5.3 (a) sem recobrimento; (b) com recobrimento.

A Figura 5.3 permite identificar claramente o efeito de carregamento eletrostático que ocorre no MEV com elétrons secundários. Na Figura 5.3 (a) se observa apenas uma mancha brilhante, enquanto que na Figura 5.3 (b) se identifica uma fase mais clara no contorno, uma mais escura no centro e também uma porosidade na própria inclusão. Este recurso, inclusive permitiu identificar fases ricas em zircônio, o qual será discutido posteriormente.

As imagens a seguir, Figura 5.4, apresentam aspectos geométricos das inclusões de alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2).

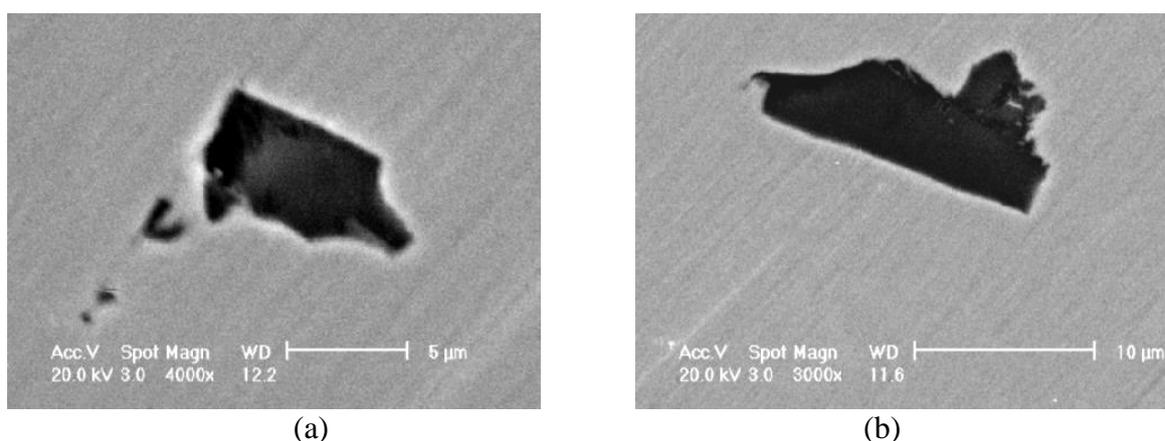
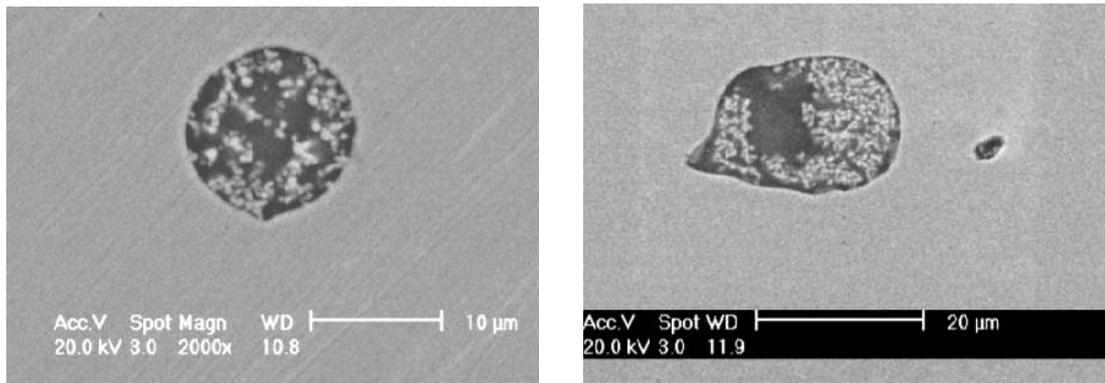


Figura 5.4 (a) Inclusão de alumina; (b) Inclusão de sílica.

Observa-se grande semelhança, sendo ambas poligonais e de tamanho relativamente pequeno, diferente do que se encontra em inclusões mistas, geralmente circulares. Este tipo de inclusões pode ter efeito deletério se presente no produto final, mas observou-se sua eliminação eficaz no decorrer do processo, pois não ocorreram problemas operacionais na aciaria ou rejeição de material nas etapas de conformação.

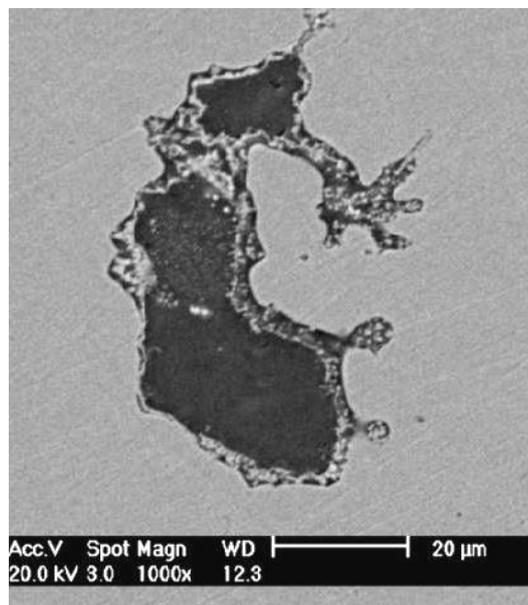
5.3 Análises químicas de inclusões

A seguir, serão apresentados os resultados de análise das inclusões, já com as conversões para óxidos. Em praticamente todas as amostras foi detectada a presença de zircônio (Zr). As Figuras 5.5 (a), (b) e (c) apresentam esta influência. Foram realizadas análises pontuais de algumas fases, as quais foram identificadas como sendo ricas em Zr. Isto ocorreu devido ao uso de amostradores com este elemento como desoxidante. É conhecido o efeito do Zr nos amostradores, mas devido a testes realizados na planta na época deste estudo, ocorreu uma mistura entre amostradores com e sem Zr. Desta forma, os resultados podem ser interpretados apenas de forma indicativa, pois houve uma nítida interação do Zr na formação das inclusões encontradas.



(a)

(b)



(c)

Figura 5.5 Imagem de inclusões contaminadas com Zr: (a) P6; (b) P7; (c) P11.

Nas Figuras 5.5 (a) e (b), o Zr se manifestou como pontos brancos aleatoriamente distribuídos em toda a inclusão. Já na Figura 5.5 (c), o Zr está concentrado nas bordas de uma inclusão relativamente grande. Sabe-se que este elemento atua como nucleante de fases, mas neste caso, ele formou uma ‘capa’ sobre a inclusão já formada. Isto pode ser explicado pela grande afinidade com o oxigênio e, por isso, ele estaria circundando as inclusões, essencialmente formadas por óxidos.

A Tabela 5.1 apresenta a composição, em óxidos, das inclusões encontradas na amostra de aço P6.

Tabela 5.1 Porcentagem dos óxidos da amostra P6

CORRIDA	PROVA	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaS	K ₂ O	CaO	MnO	TiO ₂	ZrO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO
A	p6	0,0	4,3	7,1	38,9	0,0	0,0	13,0	26,9	0,0	9,9	0,0	0,0
A	p6	0,0	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
A	p6	0,0	0,0	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
B	p6	0,0	0,0	5,8	24,5	0,0	0,0	0,0	22,5	2,1	45,1	0,0	0,0
B	p6	0,0	0,0	5,3	44,4	0,0	0,0	0,0	42,1	0,0	8,2	0,0	0,0
B	p6	0,0	0,0	0,0	52,4	0,0	0,0	0,0	37,7	0,0	9,9	0,0	0,0
B	p6	0,0	0,0	0,0	43,7	0,0	0,0	0,0	50,1	0,0	6,2	0,0	0,0
B	p6	0,0	0,0	3,9	14,9	0,0	0,0	0,0	17,6	0,0	63,7	0,0	0,0

A Tabela 5.1 indica que as inclusões da P6, amostra retirada antes da primeira adição de ligas, apresentaram, em geral, altos teores de Si e Mn provenientes dos agentes desoxidantes. Em ambas as corridas foram encontradas muitas inclusões pequenas (<4µm) de sílica e de alumina além das apresentadas na tabela acima. Esta última pode ter sido originada como impurezas de alumínio na sucata e/ou nas ferro-ligas.

A Tabela 5.2 apresenta a composição, em óxido, das inclusões encontradas na amostra de aço P7.

Tabela 5.2 Porcentagem dos óxidos da amostra P7

CORRIDA	PROVA	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaS	K ₂ O	CaO	MnO	TiO ₂	ZrO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO
A	p7	0,0	0,0	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
B	p7	0,0	14,0	86,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
B	p7	0,0	0,0	57,1	42,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
B	p7	0,0	17,0	83,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
B	p7	0,0	16,0	84,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
B	p7	0,0	3,6	96,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
B	p7	0,0	8,0	41,2	0,0	0,0	0,0	2,7	0,0	0,0	48,1	0,0	0,0
B	p7	0,0	16,2	79,1	0,0	0,0	0,0	4,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
B	p7	0,0	0,0	57,8	42,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
B	p7	0,0	0,0	71,9	13,4	0,0	0,0	0,0	14,7	0,0	0,0	0,0	0,0
B	p7	0,0	0,0	10,0	15,5	0,0	0,0	0,0	14,9	0,0	59,6	0,0	0,0
B	p7	0,0	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

A Tabela 5.2 indica que na P7, amostra retirada antes da segunda adição de ligas, foram encontradas apenas inclusões de sílica para corrida A. Já na corrida B, encontrou-se

inclusões mistas de Mg, Al e Si. Está evidente a falta de CaO nas inclusões, diferente do encontrado na análise de inclusões no trabalho de W. Bielefeldt. Em contrapartida, os teores de MgO e Al₂O₃ aumentaram, o que também foi observado no trabalho de W. Bielefeldt.

A Tabela 5.3 apresenta a composição, em óxidos, das inclusões encontradas na amostra de aço P11.

Tabela 5.3 Porcentagem dos óxidos da amostra P11.

CORRIDA	PROVA	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaS	K ₂ O	CaO	MnO	TiO ₂	ZrO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO
A	p11	0,0	7,6	8,8	0,0	0,0	0,0	27,4	0,0	0,0	56,2	0,0	0,0
A	p11	0,0	9,9	10,5	6,5	1,1	0,0	34,2	0,0	0,0	37,8	0,0	0,0
A	p11	0,0	0,0	53,5	39,6	0,0	2,3	0,0	0,2	4,3	0,0	0,0	0,0
A	p11	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	12,0	0,0	88,0
A	p11	0,0	0,0	49,5	41,2	0,0	0,0	0,0	9,3	0,0	0,0	0,0	0,0
B	p11	0,0	0,0	0,0	0,0	68,2	0,0	31,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
B	p11	0,0	0,0	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
B	p11	0,0	6,2	29,6	0,0	15,1	0,0	6,1	0,0	0,0	43,0	0,0	0,0
B	p11	0,0	0,0	24,5	0,0	0,0	0,0	28,0	0,0	0,0	47,5	0,0	0,0
B	p11	0,0	0,0	33,5	0,0	0,0	0,0	36,9	0,0	0,0	29,6	0,0	0,0
B	p11	0,0	11,3	64,2	0,0	10,7	0,0	6,3	0,0	0,0	7,5	0,0	0,0
B	p11	0,0	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
B	p11	0,0	19,9	80,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
B	p11	0,0	0,0	16,9	0,0	13,3	0,0	17,5	0,0	0,0	52,3	0,0	0,0

A Tabela 5.3 indica que na P11, amostra retirada após a desgaseificação, observou-se grande interferência do Zr. Pode ser observado, entretanto, o aparecimento de enxofre combinado com o cálcio, provavelmente pelas condições de interação do aço e escória durante o vácuo (forte agitação).

A Tabela 5.4 apresenta a composição, em óxidos, das inclusões encontradas na amostra de aço P12.

Tabela 5.4 Porcentagem dos óxidos da amostra P12.

CORRIDA	PROVA	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaS	K ₂ O	CaO	MnO	TiO ₂	ZrO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO
A	p12	0,0	0,0	55,3	44,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
A	p12	0,0	0,0	45,5	37,7	0,0	0,0	0,0	13,7	0,0	3,0	0,0	0,0
A	p12	0,0	0,0	33,3	10,3	0,0	0,0	0,0	4,2	0,0	52,2	0,0	0,0
A	p12	0,0	0,0	61,9	0,0	0,0	0,0	38,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
A	p12	0,0	0,0	55,6	30,8	0,0	6,3	5,3	0,0	1,9	0,0	0,0	0,0
A	p12	0,0	0,0	50,7	43,7	0,0	2,6	0,0	0,0	3,0	0,0	0,0	0,0
A	p12	0,0	0,0	46,8	46,6	0,0	3,5	0,0	0,0	3,0	0,0	0,0	0,0
A	p12	0,0	0,0	53,3	39,1	0,0	2,7	0,0	0,0	5,0	0,0	0,0	0,0
A	p12	0,0	8,7	37,2	0,0	0,0	0,0	4,3	0,0	0,0	49,8	0,0	0,0
A	p12	0,0	0,0	53,3	43,4	0,0	3,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
A	p12	0,0	0,0	58,7	36,0	0,0	1,0	0,0	0,0	4,2	0,0	0,0	0,0
B	p12	0,0	6,7	15,6	7,4	0,0	0,0	35,1	0,0	0,0	35,2	0,0	0,0
B	p12	0,0	24,2	0,0	75,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
B	p12	0,0	4,1	48,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	47,7	0,0	0,0
B	p12	0,0	37,5	0,0	62,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
B	p12	0,0	0,0	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
B	p12	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	12,0	0,0	0,0	88,0	0,0	0,0
B	p12	0,0	0,0	10,1	0,0	0,0	0,0	24,8	0,0	0,0	65,1	0,0	0,0

A Tabela 5.4 indica que na P12, retirada antes do fio de CaSi, também aparece o Zr. No geral podem ser classificadas no sistema Al₂O₃-SiO₂-MgO e Al₂O₃-SiO₂-CaO.

No trabalho de W. Bielefeldt, o sistema ternário enquadrado para a P12 foi o Al₂O₃-CaO-MgO, com percentuais de 59, 29 e 12%, respectivamente. Novamente se verifica uma grande diferença com os resultados encontrados para estas corridas.

A Tabela 5.5 a seguir apresenta a composição, em óxido, das inclusões encontradas na amostra de aço P13.

Tabela 5.5 Porcentagem dos óxidos da amostra P13

CORRIDA	PROVA	Na2O	MgO	Al2O3	SiO2	CaS	K2O	CaO	MnO	TiO2	ZrO2	Cr2O3	FeO
A	p13	0,0	0,0	4,7	1,0	77,4	0,0	16,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
B	p13	0,0	0,0	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
B	p13	0,0	56,6	11,1	0,0	7,2	0,0	2,2	0,0	0,0	22,9	0,0	0,0
B	p13	0,0	0,0	53,4	46,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
B	p13	0,0	0,0	57,7	42,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
B	p13	0,0	0,0	52,3	47,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

A Tabela 5.5 indica que na P13, retirada antes da adição de S, também aparece a interferência do Zr. A análise desta prova foi inconclusiva devido à pequena quantidade de inclusões mistas encontradas. Ressalte-se que foram encontradas muitas inclusões pequenas (<4 μ m) de SiO₂.

A Tabela 5.6 apresenta a composição, em óxidos, das inclusões encontradas na amostra de aço PF.

Tabela 5.6 Porcentagem dos óxidos da amostra PF

CORRIDA	PROVA	Na2O	MgO	Al2O3	SiO2	CaS	K2O	CaO	MnO	TiO2	ZrO2	Cr2O3	FeO
A	pf	0,0	18,5	76,5	0,0	0,0	0,0	5,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
A	pf	0,0	19,1	66,7	0,0	12,7	0,0	1,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
A	pf	0,0	11,1	64,4	0,0	0,0	0,0	24,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
A	pf	0,0	19,4	79,5	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
A	pf	0,0	17,4	71,9	0,0	5,4	0,0	5,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
A	pf	0,0	17,6	82,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
B	pf	0,0	4,7	56,0	0,0	0,0	0,0	39,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
B	pf	0,0	4,2	77,6	0,0	0,0	0,0	0,0	18,2	0,0	0,0	0,0	0,0
B	pf	0,0	20,0	80,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
B	pf	0,0	7,0	60,8	5,6	7,3	0,0	14,0	5,4	0,0	0,0	0,0	0,0
B	pf	0,0	18,6	78,9	0,0	0,0	0,0	2,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
B	pf	0,0	3,9	53,9	0,0	2,4	0,0	39,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
B	pf	0,0	4,8	62,4	5,5	2,9	0,0	24,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
B	pf	0,0	17,1	82,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
B	pf	0,0	16,0	78,2	0,0	0,0	0,0	5,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
B	pf	0,0	0,0	50,9	0,0	6,4	0,0	42,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
B	pf	0,0	0,0	16,8	0,0	55,0	0,0	28,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
B	pf	0,0	5,5	56,6	6,1	2,6	0,0	29,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

A Tabela 5.6 indica que a PF foi a amostra que apresentou um maior número de inclusões e aparentemente foi utilizado o amostrador sem Zr. Sua composição média aponta a predominância de Mg, Al e Ca, sendo que também se observa a presença de enxofre.

O cálculo de média para o sistema MgO-Al₂O₃-CaO resulta em 11, 65 e 14%, respectivamente. No trabalho de W. Bielefeldt estes teores foram de 8, 59 e 33% para os mesmos níveis de desvio padrão (7, 16 e 15%). Novamente se nota uma diferença maior no teor de CaO, entre estes dois estudos, o que pode representar que houve diferenças no processo de produção.

6.0 CONCLUSÕES

- O método de análise de inclusões é um método bastante consolidado, porém exige atenção aos parâmetros de operação.
- A análise de inclusões via MEV/EDS é um método que fornece informações importantes, permitindo um ajuste mais acurado dos parâmetros de operação na elaboração dos aços.
- As inclusões das amostras analisadas não apresentaram os resultados esperados, uma vez que houve contaminação das mesmas com o material do amostrador. Assim, a composição química das inclusões das corridas analisadas não pode ser utilizada para comparações com o modelamento termodinâmico.
- A análise de inclusões realizadas permitiu observar a modificação das inclusões ao longo do processo de elaboração.
- As imagens obtidas apresentaram uma qualidade relativamente boa graças ao recobrimento com carbono. Isto permitiu, inclusive, a identificação das fases ricas em zircônio.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a técnica de mapeamento químico de inclusões por MEV/EDS: encontrar uma forma de definir fases (cristais) presentes e relacioná-los com o processo produtivo.
- Aplicar a técnica de análise de imagens junto às imagens de MEV para identificar as melhores posições de feixe.
- Testar os métodos para isolar as inclusões da matriz tal como a dissolução / eletrólise ou a fusão por feixe de elétrons para se obter informações tridimensionais e descartar a interferência do ferro nas análises.

7.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM E 45 - 97**: Practice for Determining the Inclusion Content of Steel. Philadelphia, PA, 2002.
2. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM E 1122 - 96**: Practice for Obtaining JK Inclusion Ratings Using Automatic Image Analysis. Philadelphia, PA, 2002.
3. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM E 1245 - 00**: Practice for Determining the Inclusion Content of Metals by Automatic Image Analysis. Philadelphia, PA, 2002.
4. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM E 1508 - 98**: Guide for Quantitative Analysis by Energy-Dispersive Spectroscopy. Philadelphia, PA, 2002.
5. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM E 2142 - 01**: Test Method for Rating and Classifying Inclusions in Steel Using the Scanning Electron Microscope. Philadelphia, PA, 2002.
6. ASM Handbook: **Heat Treating**. Vol 4, ASM International, 1991
7. ASM Handbook: **Materials Characterization**: Electron Probe X-Ray Microanalysis, Vol 10, ASM International, 1992.
8. ASM Handbook: **Materials Characterization**: Scanning Electron Microscopy, Vol 10, ASM International, 1992
9. BIELEFELDT, W. V. **Engenharia de Inclusões Aplicada a Produção do Aço SAE 8620 na Aciaria**. Trabalho de Diplomação, Departamento de Metalurgia: UFRGS, 2003.
10. BISWAS D. K. et al. ISIJ International, Vol. 31, No. 7, p. 712 - 720, 1991.
11. BLAIS C. et al. **Development of an Integrated Method for Fully Characterizing Multiphase Inclusions and Its Application to Calcium Treated Steels**. Materials Characterization 38, p. 25 – 37, 1997.
12. FERNANDES M. et al. **Investigation of Nonmetallic Inclusions in Continuously Cast Carbon Steel by Dissolution of the Ferritic Matrix**. Materials Characterization 48, p. 255 – 261, 2002.
13. KIM, H. et al. **Evolution Size, Composition, and Morfology of /primary and Secondary Inclusions in Si / Mn and Si / Mn and Si / Mn / Ti Deoxidized Steels** ISIJ International, Vol. 1404 - 1411, No. 12 , 2002.

14. KISS F.J. **Introdução à Operação do Microscópio Eletrônica de Varredura.** Apostila de Aula. Departamento de Metalurgia: UFRGS, 1992.
15. LEAL, P. **Caracterização e Controle de Macroinclusões em Tarugos de Lingotamento Contínuo.** Dissertação. PPGEM:UFRGS, 2000.
16. RIBEIRO, L. P. **Desenvolvimento de um Aço Médio Carbono com Inclusões Controladas para Melhoria de Usinabilidade.** Trabalho de Diplomação, Departamento de Materiais: UFRGS, 2002.
17. ROCABOIS, P. **Criticalizations kinetics of Al_2O_3 -CaO-SiO₂ based oxide inclusions** Journal of Non-Crystalline Solids 282, p. 98 – 109, 2001.
18. VÄINÖLÄ, R. V. et al. **Modern steelmaking technology for special steels.** Journal of Materials Processing Technology, 53, p. 453 – 465, 1995.
19. ZHANG L., THOMAS B. G. **State of the Art in Evaluation and Control of Steel Cleanliness.** ISIJ International, Vol. 43, No. 3, p. 271 - 291, 2003.
20. <http://www.gerdau/acofinospiratini.com.br>