

AVALIAÇÃO DO ESTADO DA ARTE DA CARACTERIZAÇÃO DE INCLUSÕES NA FABRICAÇÃO DE AÇOS LIMPOS¹

Walter Andrey Fontana,²
Carlos Alberto Mendes Moraes,³

Resumo

Dentro do projeto TECOMAT, que envolve 8 instituições de pesquisa brasileiras e empresas siderúrgicas, a primeira atividade tem como objetivo o estabelecimento de um procedimento de caracterização de inclusões pré-normativo e caráter pré-competitivo. Assim, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o estado da arte da caracterização de inclusões na fabricação de aços limpos. Vários trabalhos desenvolvidos e publicados ao redor do mundo sobre a caracterização de inclusões em aços foram analisados, e os métodos foram agrupados em métodos diretos e métodos indiretos. Os métodos diretos apóiam-se na observação ou mensuração das inclusões “in-loco”, enquanto que os métodos indiretos embasam-se em mensurações de gases associados à formação de inclusões. Cada método é discutido, e suas vantagens e desvantagens são apresentadas. Este trabalho visa identificar os métodos de análise de inclusões disponíveis atualmente, de forma que uma empresa possa adequar seus processos de controle de inclusões às exigências de mercado. São listados métodos de análise diretos, indiretos e formas de previsões estatísticas que podem ser aplicados. De uma forma geral, os métodos diretos apresentam maior exatidão e obtêm uma quantidade maior de parâmetros das inclusões, tendo-se como desvantagem o elevado tempo de análise e maiores custos. Os métodos indiretos são rápidos e de custos reduzidos, porém são confiáveis apenas como indicadores relativos. Além disso, a correlação entre tempo de resposta, precisão de análise, abrangência de análise (tamanho da amostra, ou tipos de parâmetros necessários), e custo de equipamento, e o nível inclusionário desejado num determinado aço devem ser cuidadosamente observados.

Palavras-chave: Fabricação de aço; Inclusões; Métodos de caracterização.

EVALUATION OF THE STATE OF ART OF INCLUSION CHARACTERIZATION IN THE CLEAN STEEL PRODUCTION

Abstract

From the aims of TECOMAT project, which involves 8 Brazilian research institutions and some steel companies, the first activity is the establishment of a characterization procedure of inclusions as a pre-normative and pre-competitive character. The present work aims to evaluate the state of art of inclusion characterization in the clean steel production. Several works, which have been developed and published around the world about inclusion characterization in steels, were analyzed. The methods were classified as direct and indirect methods. The direct methods are based on observation or measurement “in-locus”, while the indirect methods are based on gas measurement associated to the inclusion formation. Each method is discussed and, their advantages and disadvantages are presented. This work also intends to identify which available methods are more adequate to steelmaking processes to control inclusions based on market desires. It is possible to conclude that the direct methods are more precise and obtain a more number of parameters of inclusions, on the other hand have higher answer time and cost than the indirect methods. The indirect ones are fast with reduced cost, however their confidence is restricted to relative evaluation. Moreover, it is necessary to observe the correlation between answer time, analysis precision, wideness of the analysis (sample size, or the necessary information parameters) and the equipment/analysis cost with the inclusionary profile desired.

Key words: Steel production; Inclusion; Characterization methods; Clean steel.

¹ Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

² Prof Ms. Engenharia Mecânica - Núcleo de Caracterização de Materiais - Universidade do Vale do Rio dos Sinos/UNISINOS. Av. Unisinos, 950 São Leopoldo – RS, Brasil, CEP 93022-000. wfontana@unisinos.br

³ Membro da ABM, Prof. Dr. - Engenharia Mecânica – Coordenador Núcleo de Caracterização de Materiais - Universidade do Vale do Rio dos Sinos/UNISINOS. cmoraes@unisinos.br

1 INTRODUÇÃO

O controle das inclusões em aços está fortemente associado ao conceito de “aço limpo” (*Clean Steel*). A limpeza do aço é definida pelos baixos teores de impurezas danosas, tais como o oxigênio, enxofre, fósforo, hidrogênio, nitrogênio, e em alguns casos mesmo carbono.⁽¹⁾ O conceito de limpeza do aço também está associado à pequena quantidade de inclusões não-metálicas, principalmente inclusões de óxidos e sulfetos. Além disso, a idéia de um “aço limpo” normalmente agrega requisitos especiais das inclusões, relacionado-as com a sua composição química, tipo, tamanho e distribuição no aço líquido, no lingote e no produto final. Portanto, o termo “controle de inclusões” primordialmente significa evitar os efeitos prejudiciais das inclusões, e secundariamente também acompanhar as influências geradas pelas modificações das inclusões na usina, nos processos de fabricação ou no produto final.⁽²⁾

Com o objetivo de estudar e controlar a limpeza dos aços é importante considerar métodos com a maior exatidão possível para a sua avaliação. Os métodos devem ser capazes de qualificar e quantificar diversos parâmetros de interesse. Os principais parâmetros no controle de inclusões são os seguintes:⁽³⁾ parâmetros quantitativos (quantidade presente, tamanho), forma, distribuição, composição química, propriedades específicas (físicas, corrosão, elétricas), efeitos das propriedades nos aços.

A seguir serão apresentados os métodos de avaliação de inclusões que podem ser agrupados em métodos diretos e métodos indiretos.

2 MÉTODOS DIRETOS

Os métodos diretos podem ser divididos em: avaliação de inclusões em seções de aço sólido, avaliação de inclusões em volumes de aço sólido, distribuição de tamanho após a extração das inclusões e avaliação de inclusões em aço líquido.

2.1 Avaliação de Inclusões em Seções de Aço Sólido

Vários métodos estabelecidos podem avaliar diretamente as inclusões em uma seção bidimensional através de amostras de aço sólido. Destes, os três primeiros não apresentam a possibilidade de avaliar a composição química das inclusões.

Observação metalográfica com microscopia ótica (MO)

Neste método estabelecido, seções são produzidas através de preparação metalográfica convencional. As amostras são examinadas com microscopia ótica e os parâmetros inclusionários são identificados em aspectos qualitativos e quantitativos visualmente. Os custos de equipamento são consideravelmente menores que os de outros métodos. Também podem ser verificadas a quantidade de inclusões e a distribuição de tamanho. Operadores experientes podem identificar a morfologia das inclusões. O fato de se analisar estruturas, que têm formação espacial com técnicas de análise bidimensional pode resultar em erros de interpretação. Em geral, os tempos de análise são muitos grandes para uma boa compilação de dados. Também não são possíveis de verificação as composições químicas das inclusões. E como todo método visual, está sujeito a erros de observação e interpretação.

Análise de imagens (AI)

A técnica é uma evolução da microscopia ótica, onde uma câmera digital é empregada para captar as imagens. Em seguida, um software específico efetua a análise, com base em diferenças de tons de cinza, distinguindo fases. Se uma mesa motorizada é acoplada ao microscópio e a programação do software é otimizada e indexada ao

hardware de um computador, pode ocorrer a análise de grandes áreas rapidamente. O método pode ser usado para medir a quantidade, tamanho e distribuição de inclusões. A área de inclusões pode ser medida com maior exatidão, visto que não é necessária a simplificação matemática. Os tipos de inclusões podem ser separados por morfologia, cuja avaliação é feita por fatores de forma, como alongação e circularidade. Se a preparação da amostra for acurada, o método tende a ser mais exato que a análise visual. A técnica é sensível a erros de preparação e iluminação que podem ser interpretados como fases de interesse.

Impressão de Baumann

Esta técnica de baixo custo e de facilidade de emprego utiliza-se do ataque de inclusões de sulfetos com ácido sulfúrico em papel fotográfico. A observação do resultado é feita visualmente. A técnica é extremamente simples, e consegue varrer uma grande área. Pode facilmente detectar segregações de sulfetos. Somente avalia as macro-inclusões de sulfetos, não permitindo quantificação de tamanho, tipo e distribuição.

Microscopia eletrônica de varredura

A técnica usa um canhão de elétrons que varre a amostra e permite a obtenção de imagens em profundidade (tridimensional), sem a perda de foco. Pode ser empregado em magnificações de 10 a 400.000 vezes. Se equipado com microsonda, é capaz de avaliar a composição química qualitativamente das inclusões. O modo de elétrons retroespalhados pode ser usado para fazer um mapa de inclusões em função da sua composição química aproximada. As imagens obtidas podem ser usadas em analisador de imagens e obterem-se dados estatísticos de distribuição e forma. Sem os recursos de automatização, certos equipamentos podem exigir longos tempos de análise.

Espectrometria de emissão ótica com análise de discriminação de pulso

Esta técnica analisa os elementos dissolvidos no aço líquido. As inclusões provocam picos de centelhamento de alta intensidade (relacionados com o sinal dos elementos dissolvidos), que são quantificados para permitir uma correlação com a análise de discriminação de pulso. O método é bastante rápido e permite a medição do oxigênio total, a composição química e a distribuição de tamanhos. Não fornece dados de morfologia e não consegue quantificar inclusões menores que 12 μ m.

Espectrometria de massa com microsonda a laser

O método consiste em submeter a superfície a ação de um feixe de laser pulsado, onde as partículas são irradiadas. A menor intensidade de laser acima de um valor limite de ionização é selecionado pelo padrão característico devido aos estados químicos. Os picos da microsonda são associados aos elementos, baseados em comparação com amostras de referência. O método fornece a composição química das inclusões. Não fornece dados de morfologia e distribuição.

Espectrometria fotoeletrônica de raios X (XPS)

Este método emprega raios X para mapear a composição química de inclusões individuais maiores que 10 μ m. O método avalia a composição química de inclusões. A técnica não permite a avaliação de quantidade, morfologia ou dados de distribuição de inclusões, sendo restrito a inclusões maiores que 10 μ m.

Espectrometria eletrônica de Auger

Este método emprega feixes de elétrons para mapear a composição de pequenas áreas próximas à superfície de amostras planas. O método permite a avaliação de composição química e de inclusões menores que 1 μ m. Não são avaliadas a quantidade, morfologia ou distribuição de tamanhos.

2.2 Avaliação de Inclusões em Volumes Sólidos de Aço

Vários métodos medem diretamente as inclusões em uma matriz de aço tridimensional, sendo mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Métodos de avaliação de inclusões em volumes sólidos de aço

Método	Princípio	Vantagem	Desvantagem
Ultra-som	Reflexão de ondas ultra-sônicas.	Contabiliza a distribuição de tamanhos de forma rápida.	Não distingue trincas de inclusões.
MIDAS	Conformação mecânica de amostras e scaneamento por ultra-som.	Redução de poros e outros defeitos.	Adequado para grandes inclusões.
Microscópio Acústico de Varredura:	Similar ao ultra-som, porém detecta diretamente no lingotamento contínuo.	Inspecciona grandes volumes rapidamente.	Não fornece dados de morfologia.
Deteção por Raios X:	Raios-X em camadas e posterior análise de imagens.	Permite quantificar a quantidade e distribuição de tamanhos.	Não fornece dados de composição química e é um método demorado
Eletrólise:	Dissolução de amostras em ácido.	Exatidão em relação à distribuição e morfologia tridimensional.	O método é demorado.
Fusão por Feixe de Elétrons	Fusão da amostra por feixe de elétrons e flotação das inclusões para a superfície.	Medição da quantidade de inclusões com exatidão.	Não fornece dados morfológicos. Uso somente em aços acalmados.
Refusão em Cadinho Frio	Fusão da amostra por feixe de elétrons e posterior dissolução da superfície da amostra	Detecta inclusões de SiO ₂ . Medição da quantidade de inclusões com exatidão	Presença de inclusões de baixo ponto de fusão induz erros na análise.
Decomposição Térmica Fracional	Redução seletiva das inclusões, a partir de amostras fundidas.	Mede o oxigênio total e a composição química de inclusões.	Não fornece dados de tamanho e distribuição de inclusões

2.3 Métodos de Distribuição de Tamanho após a Extração da Inclusão

Vários métodos podem obter a distribuição de tamanho de inclusão tridimensional após a extração das inclusões. As amostras devem ser inicialmente dissolvidas, o que eleva o tempo de resposta destas análises. Como característica comum a estes métodos, eles não fornecem dados de composição química ou morfologia.

Análise de Contagem Coulter

Neste método, no qual partículas flutuando sobre um sensor de fina abertura são detectadas devido à variação de condutividade elétrica através de um “gap”, medido a distribuição de tamanho de inclusões extraídas pela técnica de eletrólise e suspensas em água. Pode ser verificada a distribuição de tamanhos de 1 a 70µm.

Método de Foto-Dispersão

Sinais de foto-dispersão de inclusões (que foram extraídas pelo método de eletrólise) são analisadas para avaliar a distribuição de tamanhos. Pode ser verificada a distribuição de tamanhos.

Análise de Tamanho de Partícula por Difração a Laser

Esta técnica a laser pode avaliar a distribuição de tamanhos de inclusões que foram extraídas por um método como a eletrólise. A distribuição de tamanhos (maior que 0,4µm) pode ser avaliada.

2.4 Avaliação de Inclusões de Aços Líquidos

Vários métodos podem ser empregados para detectar a quantidade de inclusões e a distribuição de tamanhos de aços líquidos.

Técnicas ultra-sônicas de sistemas líquidos

Este método captura as reflexões de pulsos ultra-sônicos para detectar inclusões no metal líquido. O método permite a detecção da quantidade e distribuição de tamanhos de inclusão diretamente na panela “on-line”. Não fornece dados de morfologia e composição química. O método está disponível comercialmente somente para ligas de alumínio.

Analisador de limpeza de aço líquido

Esta técnica “on-line” usa o princípio do contador Coulter para detectar as inclusões diretamente no metal líquido. Normalmente usado para alumínio e outras ligas, ainda se encontra em desenvolvimento para a aplicação em aços. A detecção pode ser feita diretamente na panela e os resultados obtidos “on-line”. A distribuição tridimensional de inclusões pode ser estimada. Esta técnica não fornece dados de morfologia e composição química. O sucesso da técnica está comprovada somente para alumínio.

Microscópio a laser de scaneamento confocal

Este novo método “in situ” pode observar o comportamento de inclusões individuais movendo-se na superfície do aço líquido, incluindo sua nucleação, colisão e aglomeração. Pode revelar o comportamento transiente das inclusões e o desenvolvimento da morfologia no aço líquido. A técnica permite somente o acompanhamento de inclusões individuais, e no nível de superfície. Também é um método custoso e demorado.

3 MÉTODOS INDIRETOS

As técnicas indiretas, como a correlação da formação de inclusões com a medição de oxigênio total, nitrogênio, alumínio dissolvido, composição de escória e medição do “clogging” formado na válvula submersa podem ser mais atrativas que as técnicas diretas, considerando os custos gerais, assim como os elevados tempos de análise e dificuldades de amostragem. Estas técnicas não fornecem dados de morfologia e distribuição de tamanhos, sendo prevista a composição química das inclusões através de variáveis termodinâmicas e de diagramas ternários. Além disso, as análises químicas podem ficar comprometidas em termos de reprodutibilidade em função da amostragem.

3.1 Medida do Oxigênio Total

O Oxigênio total de um aço é a soma do oxigênio livre (oxigênio dissolvido) e do oxigênio combinado como inclusões não metálicas. O oxigênio livre ou ativo pode ser medido de forma relativamente fácil empregando sensores de oxigênio. Ele é controlado principalmente pelo equilíbrio termodinâmico com elementos desoxidantes, tais como o alumínio. Uma vez que a solubilidade do oxigênio na matriz metálica é extremamente baixa, a fração mássica de inclusões de óxidos pode ser prevista. Os resultados da análise química podem ser convertidos em área de inclusões através de equacionamentos adequados.⁽³⁾

3.2 Diferença de Nitrogênio entre as Etapas de Fabricação do Aço

A diferença da quantidade de nitrogênio nas transferências do aço entre a panela e o distribuidor é um indicador do ingresso de ar durante as operações de transferência. Após a desoxidação, a baixa quantidade de oxigênio dissolvido torna suscetível a rápida

absorção de ar. A diferença de nitrogênio fornece então uma medida indireta do oxigênio total, e por sua vez está relacionado com a limpeza do aço e problemas de qualidade devido a reoxidação.

3.3 Medida da Composição da Escória

A evolução da composição da escória antes e após certas operações pode ser interpretada para estimar a absorção da inclusão pela escória. A origem de inclusões de óxidos complexos pode ser obtida através da composição da escória cruzando as frações minerais e elementares na mesma com a composição da inclusão. Estes métodos não são facilmente aplicáveis, devido à dificuldade de amostragem e porque mudanças no equilíbrio termodinâmico devem ser consideradas.

3.4 Medida do “Clogging” na Válvula Submersa

Uma reduzida vida útil da válvula submersa é às vezes um indicador da baixa limpeza do aço. A composição típica do “clog” de um aço de baixo carbono acalmado com alumínio tem mais de 50% de alumina. Desta forma, a frequência de formação do “clogging” na válvula submersa consiste em um método de estimar a limpeza dos aços de forma bastante sujeita a incertezas, e com baixo nível de informação obtido.

4 TÉCNICAS RECENTES

4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura Controlada por Computador

Atualmente, as inclusões são divididas em macro ($>20 \mu\text{m}$), micro ($1-20 \mu\text{m}$) e submicro-inclusões ($<1 \mu\text{m}$)⁽⁵⁾ e é em geral impossível de analisar inclusões de todas as classes de tamanho simultaneamente.⁽⁶⁾ Portanto, muitos métodos de análise de inclusões que estão em uso podem determinar partículas com um específico intervalo de tamanhos. A Figura 1 mostra as técnicas geralmente empregadas na Voestalpine para determinação do perfil inclusionário, incluindo a técnica de microscopia eletrônica de varredura controlada por computador (CCSEM).

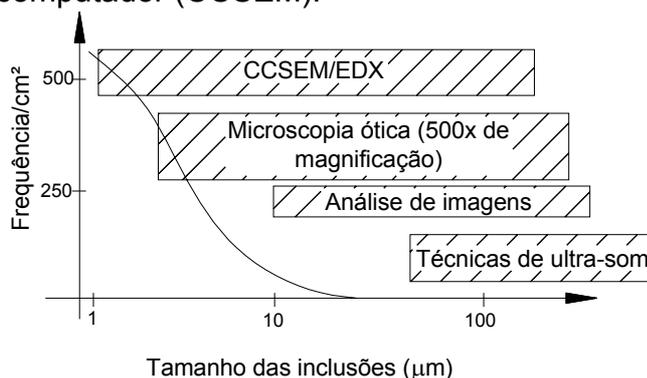


Figura 1. Intervalo de tamanhos usuais para as técnicas de análise de inclusões. Adaptado de Nuspl e Wegscheider.⁽⁶⁾

A Figura 1 mostra duas vantagens do método automatizado SEM-EDX (microscopia eletrônica de varredura – espectrometria de energia por raios X). Tanto o intervalo de tamanho abrangido como o número de inclusões detectáveis é amplo. Este último pode ser observado pelo aumento do número de inclusões como função da redução do tamanho das inclusões.

Como o método SEM-EDX produz uma quantidade de dados bastante grande, é necessário um programa para tabular e agrupar as informações.

A amostragem para as análises parte de tarugos, e necessita de preparação metalográfica. É essencial verificar o resultado da preparação no microscópio ótico para garantir se grãos abrasivos da lixa ou do polimento não permanecem na superfície e se as inclusões não foram quebradas ou arrancadas na preparação.⁽⁷⁾

O equipamento para análise de inclusões pela técnica CCSEM consiste em um microscópio eletrônico de varredura convencional, com filamento de tungstênio e detectores de elétrons secundários e elétrons retroespalhados operando em vácuo. A análise elementar de cada inclusão é determinada por um detector de raios X de energia dispersiva. Os parâmetros usuais do SEM para as análises de inclusão são: magnificação de 600x, tempo de duração do EDX de 3 segundos, modo do detector de elétrons retroespalhados e energia do feixe de 15 kV.

Com o auxílio de um software desenvolvido especialmente para a análise de partículas, a mesa pode ser direcionada e as amostras são analisadas de forma completamente automática pela busca de uma área de inclusões não metálicas especificada previamente pelo usuário. O contraste no modo de elétrons retroespalhados é fortemente dependente do número atômico da área escolhida. Pontos com alto número atômico são mostrados de forma mais brilhante, ao contrário de pontos ou regiões de menor número atômico. As inclusões não metálicas normalmente têm números atômicos muito menores que a matriz metálica. As regiões escuras são separadas da matriz metálica mais brilhante usando um critério baseado na escala de intensidade dos pixels, de forma similar a que ocorre na análise de imagens convencional.

Quando uma partícula é detectada, um algoritmo começa a realizar as outras etapas de análise, como mostrada na Figura 2. Este algoritmo encontra o centro da partícula e desenha 16 linhas a partir desta referência em intervalos angulares constantes.

Como resultado do tamanho e distribuição são computados a partir dos comprimentos das linhas, então um espectro de energia dispersiva é tomado para obter a composição elementar da partícula. Isto é feito varrendo a amostra na forma de linhas.

Uma das características do método é eliminar os dados das partículas que não atendem a um critério de análise previamente estabelecido. Todas as informações sobre as outras partículas são armazenadas em um arquivo de dados. Posteriormente, um programa de avaliação “off-line” é empregado para tornar possível classificar as partículas em classes de inclusões. Em função dos raios X não serem emitidos pela inclusão isoladamente, mas também pela matriz que a circunda, é feito um ajuste no programa para subtrair os dados da matriz.

A composição elementar de cada partícula é então reorganizada para fornecer valores em percentuais do total (100%). Estes cálculos são necessários para uma correta classificação das inclusões porque a matriz metálica é mais influenciada pelo tamanho da inclusão do que pela quantidade de ferro da própria inclusão.

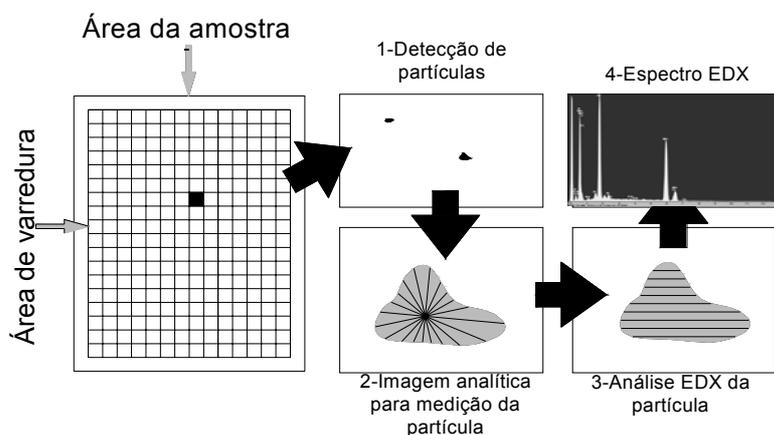


Figura 2. Seqüência de operações para a análise de inclusões via CCSEM.

Quanto menor a partícula detectada, maior tende a ser a quantidade de ferro no espectro observado, porque mais raios X são emitidos pela matriz metálica. Desta, ocorre um aumento na incerteza da composição química se o tamanho médio das partículas analisadas é reduzido. Baseado na hipótese de que as inclusões não contêm ferro (o que é verdadeiro em quase todos os tipos de inclusões), o programa recalcula a composição de todas as partículas. Caso contrário, os elementos presentes seriam superestimados na quantificação por EDX.

O programa de avaliação agrupa as inclusões em classes e calcula os parâmetros morfológicos da inclusão.

Uma tabela detalhada mostrando o resultado de cada partícula pode ser muito útil em casos de dúvida de classificação. Entretanto, esta tabela não fornece a informação global sobre as inclusões para a comparação de amostras de aços. Para tanto, são criadas tabelas e diagramas para fornecer uma visão mais clara da composição química das inclusões na amostra.

Até o presente, dois grupos publicaram dados relatando o desenvolvimento de sistemas CCSEM: um na Universidade de Leoben (Áustria)⁽⁶⁾ em conjunto com a Voestalpine Stahl GmbH e outro grupo de pesquisa, formado por pessoas ligadas ao governo e a empresas norte-americanas com um sistema similar, conhecido como ASCAT (Automated Steel Cleanliness Analysis Tool).

O sistema foi iniciado em setembro de 1999 como um projeto do Departamento de Energia do Estados Unidos em conjunto com o RL Lee Group e apoio de outras empresas com o objetivo de conduzir pesquisas, construir, avaliar, demonstrar e integrar o ASCAT em duas plantas siderúrgicas. Entre os benefícios citados, salienta-se a redução de perdas, aumento do valor agregado dos produtos, redução de custos de processo e melhoria da satisfação do cliente. O sistema emprega um MEV ASPEX Instruments Personal SEM-2000. Na referência de demonstração,⁽⁸⁾ é indicado que o sistema usa um conjunto e técnicas similares ao utilizado pelo grupo austríaco. Porém, algumas diferenças podem ser observadas: o tempo de aquisição é menor que 1 segundo, a tensão de feixe é maior (20kV), as análises ocorrem com uma magnificação menor (100x), e o tamanho das inclusões analisadas é maior (acima de 2 μ m). O tempo de resposta informado é menor que 30 minutos, analisando-se 133 mm² de área da amostra. Em um outro artigo,⁽⁹⁾ o tempo de análise do sistema é maior, analisando cerca de 1500 inclusões.

4.2 A Espectrometria a Plasma Induzida por Laser

Em resposta aos requisitos de análise de distribuição espacial de partículas em amostras, vários tipos de técnicas foram desenvolvidos. Algumas técnicas, particularmente aquelas que empregam íons ou elétrons, são em escala nanométrica, conferindo extrema sensibilidade às análises. Infelizmente, os tempos de análise tendem a ser muito longo. Algumas restrições quanto ao espaço disponível na câmara e condições de vácuo de equipamentos comerciais podem tornar a análise de grandes áreas bastante difícil.

Após um período de pesquisa intensiva, a técnica de espectrometria a plasma induzida por laser (LIPS – Laser-Induced Plasma Spectrometry) foi desenvolvida como uma ferramenta alternativa para a elaboração de um mapa de composição química porque a análise é feita à pressão atmosférica sem restrição de tamanho de amostra. Por esta razão, as análises por meio da técnica LIPS têm sido aplicadas com sucesso em quantificação de inclusões e outras impurezas.⁽¹⁰⁻¹⁴⁾

O desenvolvimento das técnicas LIPS foram bastante impulsionadas pelos equipamentos CCD (Charge coupled device – dispositivo acoplado de carga). Nas técnicas primeiramente empregadas, um laser, estático e puntual, fazia a varredura, consumindo longos tempos de análise. As técnicas mais promissoras usam um feixe de

laser em forma de linha, que acelera grandemente o tempo de análise. A linha então pode ser imageada para dentro do espectrômetro que projeta o eixo do comprimento de onda ao longo do eixo do CCD. A posição de “y” e o comprimento de onda pode ser analisada pelo CCD, e o eixo “x” é mapeada transladando o feixe de laser.⁽¹⁵⁾

A preparação da amostra não aparenta grandes cuidados.⁽¹⁶⁾ Cabalin et al empregaram no seu trabalho o acabamento em lixa 1200, não informando o tratamento dado à amostra posteriormente, mas infere-se da análise da figura apresentada no artigo um acabamento típico de polimento, sugerindo que para a aplicação adequada da técnica é necessário preparar a amostra neste padrão.

O feixe de laser provoca a sublimação do material da superfície, resultando em uma cratera. Com o espectro obtido, podem-se filtrar as linhas de composição química de interesse. O tempo para análise de uma área de cerca de 4 mm² é de aproximadamente 55 segundos.⁽¹⁶⁾

Mateo et al⁽¹⁷⁾ mostram no seu trabalho que os mapas de composição química para vários elementos podem ser gerados simultaneamente, sugerindo uma correlação com os parâmetros morfológicos das inclusões. Entretanto, as dificuldades estão associadas à obtenção de uma imagem sem distorção das inclusões, de maneira que no estágio atual de desenvolvimento da técnica parece não ser possível obter tal correlação.

4.3 Espectrometria de Emissão Ótica com Descarga Individual

A técnica de espectrometria de emissão ótica (OES – optical emission spectrometry) para análise de grandes áreas está em uso há muitos anos. Há muitas diferentes intensidades de emissão em um conjunto de excitação da descarga que podem ser correlacionadas com o conteúdo de inclusões não metálicas em diferentes amostras. Uma forma de avaliar as intensidades da emissão da descarga a partir de diferentes intervalos de tempo de uma medida de várias centenas de excitações pode ser conduzida pela análise de discriminação de pico ou método de integração de pico.

Alguns tipos de algoritmos para a avaliação de sinais de emissão de descarga para a análise de inclusões não conduzem a corretos resultados para todos os tipos de aços. Kuss et al⁽¹⁸⁾ compararam no seu trabalho o desempenho de equipamentos de três fabricantes (ARL, OBLF e Spectrolab) de espectrômetros de descarga individual. As amostras necessitaram de preparação em lixa, e um padrão foi obtido realizando a técnica de ICP-OES (espectrometria de emissão ótica induzida por plasma).

Os resultados da análise são histogramas de intensidade de descarga, onde vários podem ser construídos para cada tipo de composição química esperada. Uma análise estatística deve ser conduzida, e para obter um valor da presença de inclusões de MnS, por exemplo, devem-se obter coincidências de picos de Mn e S. Não são contemplados dados de morfologia. A referência (19) sugere as análises de inclusões com tamanho superior a 20 µm, e a análise de uma amostra de aço de baixo carbono pode ser feita de forma agregada em menos de 1 minuto. Em função do conhecimento do diâmetro da cratera (aprox. 30 µm) e relacionando com uma curva gaussiana, podem ser obtidas informações de quantidade e distribuição de diâmetros.

4.4 Técnicas Estatísticas

Uma vez que a inspeção a 100% não é factível para a fabricação de aço, a previsão da análise de inclusões, especialmente a das macro-inclusões, deve ser elaborada a partir de dados de pequenas amostras. Recentemente, duas técnicas baseadas na estatística de extremos têm sido desenvolvidas para auxiliar nas análises de inclusão. A primeira inclui o método baseado na distribuição generalizada de Pareto e o método baseado na distribuição exponencial. Ambos métodos exigem conhecimento dos dados de tamanho de inclusões maiores que um certo limite crítico em uma amostra de

aço. O segundo tipo de método, conhecido como método de valores extremos, inclui a abordagem na distribuição generalizada de valores extremos e uma abordagem baseada na distribuição de Gumbel. Estes dois últimos utilizam como dados o tamanho máximo das inclusões em cada uma das séries de amostras.

A estatística de valores extremos para a previsão do comportamento de inclusões foi aplicada primeiramente por Murakami e colaboradores, e os resultados foram empregados para prever o menor limite de fadiga de dois aços. O método da distribuição generalizada de Pareto foi desenvolvido recentemente para estimar o tamanho característico da maior inclusão em aços limpos. Os resultados da distribuição generalizada de Pareto foram comparados com aqueles obtidos pela estatística de valores extremos.⁽²⁰⁾ Uma diferença entre os dois métodos é que, em algumas circunstâncias, o método baseado na distribuição de Pareto estima o tamanho característico da maior inclusão em um grande volume ou área, e atinge um valor limite como aumento do volume/área analisada, enquanto que a estatística de valores extremos continua a aumentar o tamanho característico da maior inclusão sem restrições. A exatidão das análises mostra que o intervalo de confiança para o tamanho característico da maior inclusão tende a ser significativamente mais estrito nos métodos de valores extremos.

Em Anderson et al,⁽²¹⁾ uma correlação entre os métodos estatísticos é feita, empregando-se 40 áreas de amostragem de 200 mm², onde foram analisadas todas as inclusões maiores que 5µm, avaliadas por análise de imagem de seções polidas. Entre as conclusões obtidas, salienta-se que os métodos têm essencialmente as mesmas hipóteses iniciais e resultados similares, porém o método de estatística de valores extremos apresenta menores intervalos de confiança.

5 CONCLUSÃO

Uma ampla pesquisa das técnicas atualmente empregadas para análise de inclusões foi feita. Assim, podem-se considerar os seguintes aspectos:

- As técnicas que fornecem a maior quantidade de informações para os requisitos da aciaria são a espectrometria a laser induzida por plasma, a espectrometria de emissão ótica com descarga individual e a microscopia eletrônica de varredura controlada por computador. Os menores tempos de resposta são da espectrometria de emissão ótica (cerca de 1 minuto), da espectrometria a laser (cerca 1 minuto para 4 mm²) e da ordem de 30-50 minutos para uma grande área na técnica de microscopia eletrônica controlada por computador. A maior quantidade de informações obtida (quantidade, morfologia, distribuição de tamanhos por composição química) é na técnica de microscopia eletrônica controlada por computador. O custo destes equipamentos não foi computado, mas devido a aplicação e tecnologia envolvida provavelmente giram em torno de dezenas ou centenas de milhares de dólares.
- As técnicas de microscopia ótica e análise de imagem não fornecem um parâmetro de composição química direto. A técnica de análise de imagem apresenta um potencial de automação que já é explorado pela microscopia eletrônica de varredura controlada por computador.
- Finalmente, pode-se ainda ressaltar que fatores como tempo de análise, precisão de análise, abrangência de aspectos a serem analisados e custo da técnica, devem ser correlacionados para se atingir a melhor ou o grupo de melhores técnicas adequadas para cada situação, ou seja, que nível de limpeza do aço que determinada siderúrgica precisa obter.

Agradecimentos

Os autores agradecem a GERDAU AÇOS ESPECIAIS PIRATINI pelo apoio financeiro a pesquisa.

REFERÊNCIAS

- 1 KIESSLING, R., *Metal Science*, v.5, p.161, 1980.
- 2 HOLAPPA, L.E.K.; HELLE, A.S. *Inclusion control in high performance steels*. *Journal of Materials Processing Technology*; v. 53, p. 177, 1995.
- 3 ATKINSON, H.V; SHI, G. “*Characterization of inclusions in clean steels: a review including the statistics of extreme methods*”, *Progress in Materials Science*; v. 48, p. 457, 2003.
- 4 ZHANG, L.; THOMAS, B.G. “*State of the art in evaluation and control of steel cleanliness*”, *ISIJ International*, v. 43, p. 271, 2003.
- 5 KOCH E et al *BHM*, v. 9, p.338, 1998.
- 6 NUSPL M., WEGSCHEIDER W. “*Qualitative and quantitative determination of micro-inclusions by automated SEM/EDX analysis*”. *Anal Bioanal Chem.* v. 379, p. 640, 2004.
- 7 ANGELI J, FLOSHOLZER H, JANDL K, KALTENBRUNNER T, POSCH W, PRESLINGER H *La Revue de Metallurgie-CIT*, p. 521, 1999.
- 8 STORY S., FRUEHAN R., CASUCIO G. “*Aplicação de rápida identificação e análise*”. Artigo apresentado inicialmente no “AISTech 2004 – The Iron & Steel Technology Conference and Exposition” Tennessee, EUA, 2004.
- 9 STORY S., PICCONE T., FRUEHAN R. “*Inclusion analysis to predict casting behavior*”. Artigo apresentado no ISSTech Indianapolis, EUA, 2003.
- 10 LELOUP C, MARTY P, DALL’AVA D, PERDEREAU M. *J. Anal. Atom. Spectrom.*; v.12, p. 945, 1997.
- 11 ROMERO D, LASERNA JJ. *J. Anal. Atom. Spectrom.*; v.13, p.557, 1998.
- 12 ROMERO D, FERNÁNDEZ JM, LASERNA JJ. *J. Anal. Atom. Spectrom.*; v.14, p. 199, 1999.
- 13 FABRE C, BOIRON MC, DUBESSY J, MOISSETTE A. *J. Anal. Atom. Spectrom.*; v.14, p. 913, 1999.
- 14 HALTER WE, PETTKE T, HEINRICH CA, ROTHEN-RUTISHAUSER B. *Chem.Geol.*; p.183, 2002.
- 15 L. M. CABALIN, M. P. MATEO AND J. J. LASERNA, “*Chemical maps of patterned samples by microline-imaging laser-induced plasma spectrometry*” *Surf. Interface Anal.*; v. 35, p. 263, 2003.
- 16 L. M. CABALIN, M. P. MATEO AND J. J. LASERNA, “*Large area mapping of non-metallic inclusions in stainless steel by an automated system based on laser ablation*” *Spectrochimica Acta Part B*, v. 59, p. 567, 2004.
- 17 M.P. MATEO , L.M. CABALIN , J.M. BAENA , J.J. LASERNA. “*Surface interaction and chemical imaging in plasma spectrometry induced with a line-focused laser beam*” *Spectrochimica Acta Part B*, v.57, p. 601, 2002.
- 18 KUSS, H.M., LÜNGEN S., MÜLLER G., THURMANN U. “*Comparison of spark OES methods for analysis of inclusions in iron base matters*” *Anal Bioanal Chem.* v. 374, p. 1242, 2002.
- 19 *Materials World*, v. 7, p. 20, 1999.
- 20 SHI G, ATKINSON HV, SELLARS CM, ANDERSON CW. *Ironmaking and Steelmaking*; v. 26, p.239, 1999.
- C.W. ANDERSON A, G. SHI B,1, H.V. ATKINSON B, , C.M. SELLARS B, J.R. YATES, *Interrelationship between statistical methods for estimating the size of the maximum inclusion in clean steels*. *Acta Materialia*, v.51, p. 2331, 2003.