

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Dissertação de Mestrado

“Análise de inclusões não metálicas em aço por espectrometria de emissão óptica  
associada ao sistema Spark-DAT”

Autora: Maria Cecília Junqueira Murta

Orientador: Prof. Dr. Dagoberto Brandão Santos

Belo Horizonte, Fevereiro de 2013.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Maria Cecília Junqueira Murta

“ANÁLISE DE INCLUSÕES NÃO METÁLICAS EM AÇO POR ESPECTROMETRIA DE  
EMISSÃO ÓPTICA ASSOCIADA AO SISTEMA SPARK-DAT”

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas  
Gerais

Área de concentração: Metalurgia Extrativa  
Orientador: Prof. Dr. Dagoberto Brandão Santos

Belo Horizonte - Minas Gerais  
Escola de Engenharia da UFMG

2013

Dedico este trabalho aos meus pais Manoel e Fátima pelo amor e dedicação, à meus irmãos Bárbara e Bernardo pelo carinho e apoio e ao meu namorado Geovani, companheiro de todos os momentos.

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar agradeço a todos da minha família e amigos que sempre me incentivaram na constante busca pelo conhecimento e em especial ao Geovani pelo apoio e carinho de todos os dias.

Ao professor Dagoberto Brandão Santos pela disponibilidade e dedicação na orientação que tornaram possível a execução deste trabalho.

A V&M do Brasil e a Escola de Engenharia da UFMG por me proporcionarem esta excelente oportunidade de crescimento profissional.

Ao meu amigo Rafael Neiva pela companhia durante mais esta jornada de estudos e pela amizade de tantos anos.

Aos amigos, Rodrigo Barroso e Antônio Carmanini pelo agradável convívio e pelos valiosos conselhos que sempre contribuem para o sucesso de meus projetos.

Ao amigo Luiz Fernando da Silva pela sugestão do tema e por todo o apoio dispensado para o início desta pesquisa.

Aos amigos Osvaldo Neto e Hudson Asth por acreditarem no projeto e pela ajuda oferecida em sua implantação.

A toda equipe do PSQ e em especial do Laboratório pela amizade e auxílio na execução dos testes experimentais.

A todos aqueles que colaboraram de alguma forma para a realização deste trabalho.

## SUMÁRIO

1	Introdução .....	1
2	Objetivos .....	3
3	Revisão bibliográfica .....	4
3.1	Inclusões não metálicas.....	4
3.2	Técnicas de caracterização de inclusões.....	9
3.2.1	Microscopia óptica (MO) .....	9
3.2.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	11
3.3	Novos métodos para a caracterização de inclusões .....	17
3.3.1	Espectrometria de emissão óptica.....	18
3.3.2	Spark-DAT .....	27
4	Materiais e métodos .....	50
4.1	Materiais .....	50
4.2	Metodologia .....	51
4.2.1	Coleta e preparação das amostras.....	51
4.2.2	Análise das inclusões com as técnicas de microscopia.....	52
4.2.3	Análise das inclusões com a metodologia Spark-DAT.....	53
4.2.4	Determinação do teor de Al solúvel com o Spark-DAT .....	54
5	Resultados e discussão.....	55
5.1	Análise das Inclusões com as técnicas de microscopia .....	55
5.1.1	Análise das inclusões com o microscópio eletrônico de varredura .....	55
5.1.2	Análise das inclusões com o microscópio óptico .....	57
5.2	Análise das inclusões com a metodologia Spark-DAT .....	59
5.2.1	Composição química das inclusões .....	60
5.2.2	Análise qualitativa do tamanho das inclusões. ....	64
5.2.3	Análise quantitativa do tamanho das inclusões .....	66
5.3	Determinação do teor de Al solúvel com o Spark-DAT .....	68
6	Conclusões.....	69

7	Referências bibliográficas.....	70
8	Anexos .....	74
8.1	Micrografias das inclusões e espectros gerados por EDS.....	74
8.2	Análise das inclusões no microscópio eletrônico de varredura (MEV/EDS) .	77
8.3	Diagramas de intensidade gerados com o Spark-DAT.....	82
8.4	Análise quantitativa de tamanho das inclusões com o Spark-DAT.....	94

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3-1:	Micrografia de uma inclusão examinada ao microscópio eletrônico de varredura.....	4
Figura 3-2:	Classificação das inclusões segundo Jernkontoret.....	5
Figura 3-3:	Inclusões de alumina analisadas no MEV: (a) estrutura dendrítica, (b) estruturas em forma de coral, (c) aglomerados de partículas, (d) grandes esferas de óxidos complexos.....	7
Figura 3-4:	Inclusões de sulfeto de manganês: (a) Tipo I, (b) Tipo II, (c) Tipo III.....	7
Figura 3-5:	Inclusão de nitreto de titânio.....	8
Figura 3-6:	Microscópio óptico de reflexão.....	10
Figura 3-7:	Microscópio eletrônico de varredura.....	11
Figura 3-8:	Interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra.....	12
Figura 3-9:	Representação esquemática de um microscópio eletrônico de varredura.....	13
Figura 3-10:	Componentes do microscópio eletrônico de varredura: (a) Coluna óptico-eletrônica, (b) câmara da amostra (c) detectores.....	14
Figura 3-11:	Imagem de elétrons secundários.....	14
Figura 3-12:	Imagem de elétrons retroespalhados.....	15
Figura 3-13:	Esquema ilustrativo da emissão de raios-X.....	16
Figura 3-14:	Espectro de microanálise química por energia dispersiva.....	17
Figura 3-15:	Descarga elétrica aplicada em uma amostra.....	18
Figura 3-16:	Fenômenos de excitação e de emissão de energia.....	19
Figura 3-17:	Elementos mensurados por espectrometria de emissão óptica.....	20
Figura 3-18:	Espectrômetro de emissão óptica.....	20
Figura 3-19:	Componentes de um espectrômetro de emissão óptica.....	21
Figura 3-20:	Marca de centelha formada em uma amostra analisada por espectrometria de emissão óptica.....	22
Figura 3-21:	Câmara de queima do espectrômetro de emissão óptica.....	22
Figura 3-22:	Fluxo de argônio na câmara de queima.....	23
Figura 3-23:	Componentes do sistema óptico.....	23
Figura 3-24:	Porta-fendas.....	24
Figura 3-25:	Fotomultiplicador.....	25
Figura 3-26:	Circulo de Rowland.....	25
Figura 3-27:	Curva de calibração.....	26

Figura 3-28: Componentes do sistema Spark-DAT.....	28
Figura 3-29: Eletrônica de um espectrômetro de emissão óptica com Spark-DAT acoplado.....	28
Figura 3-30: Diagrama de intensidades.....	29
Figura 3-31: Representações gráficas dos resultados do Spark-DAT.....	29
Figura 3-32: Representação gráfica do teor de Al solúvel e insolúvel em uma amostra de aço.....	30
Figura 3-33: Picos gerados pelas inclusões em um diagrama de intensidades.....	31
Figura 3-34: Diagrama de intensidades de uma amostra de aço sem inclusões não metálicas.....	32
Figura 3-35: Princípio de funcionamento do sistema Spark-DAT.....	32
Figura 3-36: Determinação de inclusões de aluminato de cálcio.....	33
Figura 3-37: Sequência analítica.....	34
Figura 3-38: Preparação de amostra por lixamento (a) e em máquina de fresar (b).....	35
Figura 3-39: Algoritmos elementares do Spark-DAT.....	36
Figura 3-40: Algoritmos virtuais do Spark-DAT.....	36
Figura 3-41: Instabilidade do sinal no início da análise com o Spark-DAT.....	37
Figura 3-42: Método de cálculo do número de inclusões em uma amostra.....	38
Figura 3-43: Análise de inclusões contendo Ca e S em duas amostras de aço.....	39
Figura 3-44: Determinação da composição química das inclusões.....	39
Figura 3-45: Determinação qualitativa de tamanho das inclusões.....	41
Figura 3-46: Cálculo do diâmetro esférico equivalente das inclusões (ESD).....	42
Figura 3-47: Distribuição de tamanho das inclusões de $Al_2O_3$ em três amostras de aço baixa liga.....	42
Figura 3-48: Analisador de oxigênio.....	43
Figura 3-49: Comparativo entre o teor de oxigênio obtido pelo método de combustão e o número de inclusões encontradas com o Spark-DAT.....	44
Figura 3-50: Cálculo do teor de Al solúvel e Al insolúvel com o Spark-DAT.....	45
Figura 3-51: Análise em profundidade a partir da extração de um pequeno volume da amostra.....	46
Figura 3-52: Inclusões relatadas como menores que seu tamanho real na microscopia.....	46
Figura 3-53: Tecnologia <i>Time resolved spectroscopy</i> .....	47
Figura 3-54: Inclusões pequenas dando origem a um único sinal.....	48

Figura 3-55: Inclusões grandes necessitam de várias análises para sua completa determinação.....	48
Figura 3-56: Comparativo entre o número de inclusões detectadas pelo Spark-DAT e por técnicas de microscopia. ....	49
Figura 4-1: Amostras preparadas para análise por microscopia: (a) preparação para o microscópio eletrônico de varredura (b) preparação para o microscópio óptico.....	51
Figura 4-2: Região demarcada para análise por microscopia e Spark-DAT.....	52
Figura 4-3: Seleção de inclusões para análise no microscópio eletrônico de varredura.....	52
Figura 4-4: Área analisada pelo Spark-DAT .....	53
Figura 5-1: Micrografia e espectro de EDS da inclusão 11 encontrada na amostra A <sub>3</sub> . ....	55
Figura 5-2: Inclusão encontrada na amostra A <sub>3</sub> com sua respectiva distribuição elementar: (a) micrografia da inclusão, (b) alumínio, (c) oxigênio, (d) cálcio, (e) enxofre e (f) magnésio. ....	56
Figura 5-3: Distribuição de tamanho das inclusões analisadas no MEV. ....	57
Figura 5-4: Diagramas de intensidades gerados pela amostra A <sub>5</sub> .....	62
Figura 5-5: Diferentes níveis inclusionais: (a) amostra 6 “mais suja” (b) amostra 9 “mais limpa”.....	63
Figura 5-6: Classificação qualitativa de tamanho das inclusões. ....	65
Figura 5-7: Distribuição de tamanho das inclusões com o MEV e o Spark-DAT .....	67
Figura 8-1: Imagem e espectro de EDS da inclusão 1 encontrada na amostra A <sub>3</sub> . .	74
Figura 8-2: Imagem e espectro de EDS da inclusão 22 encontrada na amostra A <sub>3</sub>	75
Figura 8-3: Imagem e espectro de EDS da inclusão 26 encontrada na amostra A <sub>3</sub> . .....	76
Figura 8-4: Diagramas de intensidades gerados pela amostra A <sub>1</sub> .....	82
Figura 8-5: Diagramas de intensidades gerados pela amostra A <sub>2</sub> .....	83
Figura 8-6: Diagramas de intensidades gerados pela amostra A <sub>3</sub> .....	84
Figura 8-7: Diagramas de intensidades gerados pela amostra A <sub>4</sub> .....	85
Figura 8-8: Diagramas de intensidades gerados pela amostra A <sub>5</sub> .....	86
Figura 8-9: Diagramas de intensidades gerados pela amostra A <sub>6</sub> .....	87
Figura 8-10: Diagramas de intensidades gerados pela amostra A <sub>7</sub> .....	88
Figura 8-11: Diagramas de intensidades gerados pela amostra A <sub>8</sub> .....	89
Figura 8-12: Diagramas de intensidades gerados pela amostra A <sub>9</sub> .....	90

Figura 8-13: Diagramas de intensidades gerados pela amostra $A_{10}$ .....	91
Figura 8-14: Diagramas de intensidades gerados pela amostra $A_{11}$ . .....	92
Figura 8-15: Diagramas de intensidades gerados pela amostra $A_{12}$ . .....	93

**LISTA DE TABELAS**

Tabela IV-1: Composição química do aço V & M.....	50
Tabela V-1: Micropureza da amostra A <sub>10</sub> .....	58
Tabela V-2: Micropureza da amostra A <sub>11</sub> .....	58
Tabela V-3: Micropureza da amostra A <sub>12</sub> .....	58
Tabela V-4: Compostos avaliados com o Spark-DAT .....	59
Tabela V-5: Comparativo entre os resultados de microscopia óptica e do Spark-DAT .....	66
Tabela V-6: Comparativo entre os valores certificados de alumínio solúvel e os medidos pela técnica Spark-DAT .....	68
Tabela VIII-1: Composição química e tamanho das inclusões da amostra A <sub>1</sub> .....	77
Tabela VIII-2: Composição química e tamanho das inclusões da amostra A <sub>2</sub> .....	77
Tabela VIII-3: Composição química e tamanho das inclusões da amostra A <sub>3</sub> .....	78
Tabela VIII-4: Composição química e tamanho das inclusões da amostra A <sub>4</sub> .....	78
Tabela VIII-5: Composição química e tamanho das inclusões da amostra A <sub>5</sub> .....	79
Tabela VIII-6: Composição química e tamanho das inclusões da amostra A <sub>6</sub> .....	79
Tabela VIII-7: Composição química e tamanho das inclusões da amostra A <sub>7</sub> .....	80
Tabela VIII-8: Composição química e tamanho das inclusões da amostra A <sub>8</sub> .....	80
Tabela VIII-9: Composição química e tamanho das inclusões da amostra A <sub>9</sub> .....	81
Tabela VIII-10: Análise quantitativa do tamanho das inclusões .....	94

## RESUMO

A espectrometria de emissão óptica é uma metodologia de análise de amostras sólidas utilizada pelas indústrias no controle da composição química de seus materiais. Nesta técnica, uma centelha é direcionada à amostra a ser analisada ocasionando a excitação de elétrons de seus elementos seguida pela emissão de radiação que é convertida em concentração química. Um recente avanço obtido nesta área analítica foi o desenvolvimento do sistema Spark-DAT. Esta ferramenta complementa a espectrometria de emissão óptica, permitindo que ela forneça além da composição química da amostra, o seu conteúdo de inclusões não metálicas. Trata-se de um progresso na investigação de inclusões, que atualmente é desempenhada principalmente pelos métodos de microscopia óptica e eletrônica de varredura. Ambas consideradas técnicas consagradas, mas que por exigirem um tempo maior de preparação e análise não podem ser aplicadas durante o processo produtivo. O propósito deste trabalho foi desenvolver uma metodologia de análise de inclusões através do software Spark-DAT e comparar os resultados obtidos com as técnicas clássicas de microscopia para, assim, validar o sistema para a utilização no controle de inclusões durante a fabricação do aço.

**ABSTRACT**

The optical emission spectrometry is an analysis methodology of solid samples used by industries to control the chemical composition of their materials. In this technique, a spark is directed to the sample causing the excitation of electrons from its elements and the subsequent radiation emission that is converted to chemical concentration. A recent advance achieved in this area was the development of the Spark-DAT system. This tool complements the optical emission spectrometry allowing the non metallic inclusions analysis in steel. This is a progress in the inclusions investigation, which is currently performed by the optical microscopy and scanning electron microscopy. Both techniques considered consecrated, but which require a longer preparation and analysis can't be applied during the production process. The purpose of this study was to develop a methodology for inclusions analysis using the software Spark-DAT and compare the results obtained with classical techniques of analysis, thus to validate this system for use in inclusions control during steel manufacturing.

## 1 INTRODUÇÃO

O aumento da competitividade no mercado siderúrgico tem levado as empresas a uma busca constante pela melhoria da qualidade de seus produtos. Diante deste cenário, um dos principais tópicos estudados no processo de fabricação de aço é o surgimento de inclusões não metálicas.

As inclusões não metálicas são impurezas presentes nos aços que alteram suas propriedades em maior ou menor grau, dependendo da quantidade, do tamanho, da morfologia e da composição química das mesmas. Em sua maioria podem ser consideradas deletérias ao produto. Elas são originadas de reações durante o processo de fabricação, de precipitação durante o resfriamento ou ainda são resultantes de incorporação mecânica de materiais com os quais o aço líquido entra em contato.

As indústrias siderúrgicas têm procurado reduzir e controlar o nível de inclusões não metálicas nos aços, no sentido de produzir “aços mais limpos” e, conseqüentemente, mais homogêneos e com melhores propriedades mecânicas.

Como auxílio no controle das inclusões durante as etapas de preparação do aço existem diversas técnicas de caracterização. Os métodos mais utilizados são a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a microscopia óptica (MO). Contudo, a maioria destas técnicas possui alguns inconvenientes que as tornam inaplicáveis para o processo de produção em linha tais como a necessidade de um longo tempo para a execução da análise e a exigência de uma preparação complexa da amostra.

Neste sentido, grandes avanços vêm sendo desenvolvidos para reduzir o tempo requerido para este tipo de análise. Um exemplo é o surgimento do sistema Spark-DAT que foi concebido como técnica complementar à espectrometria de emissão óptica que fornece somente dados de composição química.

O Spark-DAT é um pacote composto por hardware, software e algoritmos que são instalados no espectrômetro de emissão óptica para que se possa avaliar o número, o tipo e o tamanho das inclusões presentes no aço. A aquisição dos dados por este

método é realizada em paralelo com a técnica convencional de análise química, ou seja, a partir da excitação da amostra pelo ataque de uma centelha elétrica.

Desta forma, com a inserção deste sistema, os espectrômetros podem não só fornecer, dentro de um alguns segundos, a composição química do metal como também podem prover informações sobre o conteúdo das inclusões, tornando-se uma rápida ferramenta para este fim.

Neste intuito, o presente trabalho teve como propósito desenvolver uma metodologia de análise de inclusões em amostras de aço da V & M do BRASIL utilizando como técnica de caracterização a espectrometria de emissão óptica acoplada ao Spark-DAT. Deste modo tornou-se possível a utilização desta ferramenta para a identificação destas inclusões durante as etapas de fabricação, permitindo intervenções imediatas que garantam a qualidade do produto final.

## **2 OBJETIVOS**

Desenvolver uma metodologia rápida de análise de inclusões com o auxílio do sistema Spark-DAT para ser utilizada ao longo do processo produtivo dos aços na V & M do BRASIL.

Validar a metodologia desenvolvida através da comparação com as técnicas clássicas de análise: microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 INCLUSÕES NÃO METÁLICAS

As inclusões não metálicas (figura 3-1) são impurezas presentes nos aços retidas durante o processo de solidificação que influenciam suas propriedades conforme a quantidade, o tamanho, a morfologia e composição química. Segundo Hahne (1998), a presença destes contaminantes pode ser desejável ou indesejável dependendo das propriedades requeridas ao produto final.

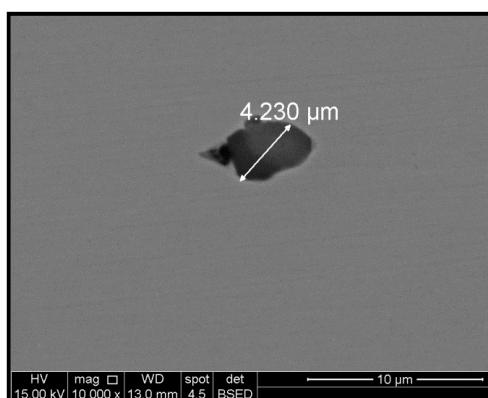


Figura 3-1: Micrografia de uma inclusão examinada ao microscópio eletrônico de varredura.

As inclusões podem ser classificadas segundo diversos critérios. De acordo com sua origem, elas podem ser denominadas: endógenas ou exógenas.

De acordo com Kiessling *et al.* (1978), as endógenas são aquelas que se formam como resultado de reações químicas que ocorrem no aço. São compostas principalmente de óxidos e sulfetos. As reações que lhes dão origem podem ser induzidas através de adições durante o refino ou por mudanças de solubilidade que ocorrem durante o resfriamento (solidificação) do aço. As exógenas formam-se como resultado de incorporações mecânicas de escória, partículas de refratários, ou de outros materiais que têm contato com o aço líquido durante o processamento. Aspectos característicos deste tipo de inclusões compreendem um tamanho geralmente maior, ocorrência esporádica, formas irregulares e complexa estrutura.

Segundo Neto (2001), quanto ao tamanho, as inclusões podem ser divididas em três classes. As submicroscópicas possuem diâmetro inferior a 1 µm e sua influência nas

propriedades do aço não está completamente esclarecida por causa de dificuldades experimentais. As microscópicas, de diâmetros entre 1 a 100  $\mu\text{m}$ , têm significativo efeito nas propriedades mecânicas do aço. E finalmente as macroscópicas ou macroinclusões, de diâmetro superior a 100  $\mu\text{m}$  que são bastante prejudiciais ao produto acabado.

O autor relata ainda que outra classificação possível está associada à morfologia das inclusões. Dentre as diversas opções existentes se sobressai àquela proposta pela Jernkontoret (Associação dos Siderúrgicos Suecos), que as divide em quatro categorias apresentadas na figura 3-2: A (tipo sulfeto), B (tipo alumina), C (tipo silicato) e D (tipo óxido globular).

A Tipo Sulfeto		B Tipo Alumina		C Tipo Silicato		D Tipo Óxido, Globular		
Série fina Espessura até 4 $\mu\text{m}$	Série grossa Espessura até 6 $\mu\text{m}$	Série fina Espessura até 9 $\mu\text{m}$	Série grossa Espessura até 15 $\mu\text{m}$	Série fina Espessura até 5 $\mu\text{m}$	Série grossa Espessura até 9 $\mu\text{m}$	Série fina Espessura até 8 $\mu\text{m}$	Série grossa Espessura até 12 $\mu\text{m}$	
1								
2								
3								
4								
5								

Figura 3-2: Classificação das inclusões segundo Jernkontoret.

Neto (2001)

Cada uma destas classes se subdivide em cinco grupos numerados de um a cinco segundo a quantidade de inclusões por unidade de superfície em uma ampliação de cem vezes. O número 1 indica uma quantidade pequena e o número 5 uma quantidade mais elevada. Estes grupos admitem ainda duas modalidades quanto à espessura: finas ou grossas.

A norma ASTM E45 (2005) estabelece os procedimentos necessários para a correta classificação e determinação do conteúdo de inclusões em amostras de aço. Ela se baseia na comparação com quadros de referência como o de Jernkontoret. Desta forma, o observador ao obter uma imagem da amostra ao microscópio óptico pode confrontá-la com quadros que contém exemplos esquemáticos que facilitam sua classificação.

De acordo com Hahne (1998), as inclusões também podem ser nomeadas em função da sua composição química em três grupos: óxidos, sulfetos e nitretos ou carbonitretos.

Para Moraes (2009), dentre os óxidos podemos encontrar a alumina, a sílica, os aluminatos, os espinélios e os silicatos. Nos aços acalmados ao alumínio e lingotados continuamente, a alumina ( $Al_2O_3$ ) representa um dos seus principais problemas de fabricação. Este óxido, sendo sólido nas temperaturas de lingotamento, pode se acumular nas válvulas submersas provocando obstruções. Além disso, Ribeiro *et al.* (1996) afirmam que após a laminação, a alumina fica na forma de aglomerados de pequenas partículas que são prejudiciais às fases de estampagem do produto por fragilizar as regiões onde ocorrem.

A alumina pode se precipitar em diversas morfologias conforme mostra a figura 3-3: esferas, estruturas em forma de coral, dendritas ou cachos (conjunto de pequenas inclusões).

Para Ribeiro *et al.* (1996) é desejável o controle deste tipo de inclusões para a melhoria da qualidade superficial ou para permitir o lingotamento sem obstruções. Para este fim, são acrescentadas ao aço ligas normalmente à base de cálcio-silício ou de cálcio-silício-manganês. Neste processo, o cálcio adicionado combina-se com a alumina formando aluminato de cálcio. Este por sua vez, sendo líquido na temperatura

de lingotamento não se adere nas paredes das válvulas e tende a flotar com maior velocidade.

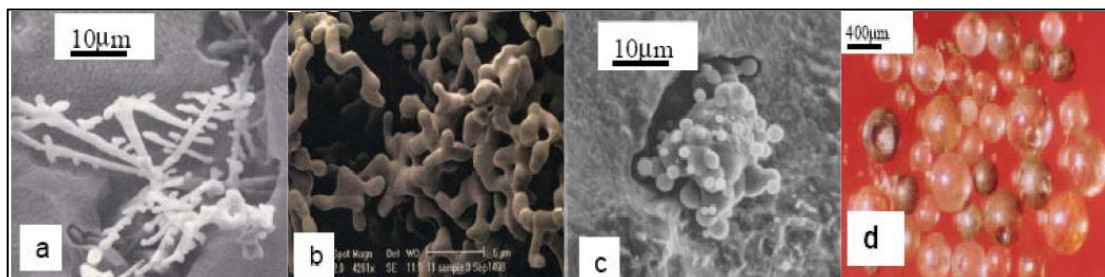


Figura 3-3: Inclusões de alumina analisadas no MEV: (a) estrutura dendrítica, (b) estruturas em forma de coral, (c) aglomerados de partículas, (d) grandes esferas de óxidos complexos.

Moraes (2009)

Quanto aos sulfetos, os principais exemplos encontrados nos processos de fabricação de aço são o sulfeto de manganês e o sulfeto de cálcio.

De acordo com Moraes (2009), o sulfeto de manganês pode se apresentar sob três formas conforme indicado na figura 3-4. Os sulfetos do tipo I são globulares e se apresentam em uma ampla faixa de tamanhos. Normalmente ocorrem em aços desoxidados ao silício ou em aços semi-acalmados que possuem alto teor de oxigênio dissolvido e baixa solubilidade de enxofre. Os sulfetos do tipo II são encontrados em aços acalmados ao alumínio sem excesso de desoxidante. Os sulfetos do tipo III possuem geralmente formas angulares e são encontrados geralmente em aços acalmados ao alumínio com excesso de desoxidante.

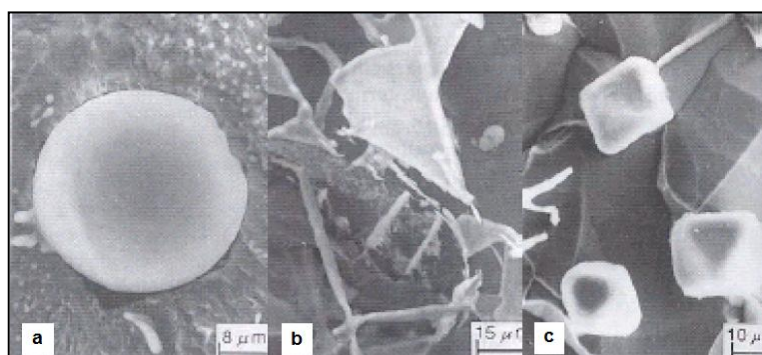


Figura 3-4: Inclusões de sulfeto de manganês: (a) Tipo I, (b) Tipo II, (c) Tipo III.

Faco (2005)

O sulfeto de cálcio costuma aparecer junto à inclusões globulares de aluminatos de cálcio, de alumina ou mesmo de óxido de cálcio. Ele também pode causar entupimento em válvulas de lingotamento contínuo assim como ocorre com as inclusões de alumina.

Os nitretos podem incluir, em função dos elementos de liga do aço, nitretos de alumínio, de titânio ou de outros elementos. Segundo Colpaert (2008), o mais comumente observado como inclusão em aços é o nitreto de titânio mostrado na figura 3-5. Estes precipitados geralmente são formados nos contornos de grãos causando a fragilização do aço.

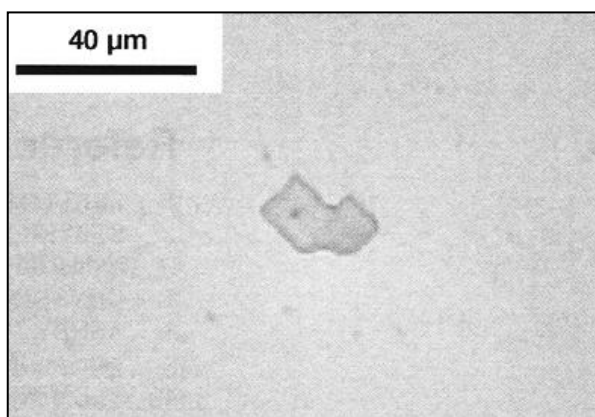


Figura 3-5: Inclusão de nitreto de titânio.  
Colpaert (2008)

As inclusões têm importantes efeitos em várias propriedades dos produtos de aço. De acordo com Faco (2005), elas exercem influência principalmente sobre a ductilidade, a tenacidade, a resistência à fadiga e a usinabilidade. Dependendo das propriedades desejadas para o produto, o processo de fabricação é ajustado de modo a obter aquelas que são menos prejudiciais, ou até benéficas às propriedades do aço. Os aços de corte fácil, por exemplo, foram uma das primeiras aplicações em que o efeito positivo destes contaminantes foi observado. Para Colpaert (2008), partículas dispersas na matriz dúctil do aço ajudam na quebra dos cavacos durante a usinagem e podem ter ainda, efeito lubrificante. O resultado final é o aumento da vida útil da ferramenta de corte, fabricação mais rápida das peças e, muitas vezes, melhor acabamento superficial.

Para a maioria dos aços, contudo, a presença destas impurezas causa um efeito nocivo sobre as propriedades físicas e mecânicas dos produtos. Sendo assim, a aciaria tem buscado controlar o seu teor com o objetivo de produzir aços mais limpos. Para isso, além de cuidados operacionais durante o processo de fabricação, nas etapas de refino primário e secundário, também são adotados procedimentos específicos durante o manuseio de aço líquido e na alimentação dos moldes de máquinas de lingotamento contínuo.

O controle metalúrgico do processo de fabricação inclui não somente a análise microestrutural dos produtos, mas também o controle de composição química, da quantidade de inclusões, de seu tamanho, de sua morfologia e de sua tipologia em amostras colhidas a partir do aço líquido.

Atualmente existem diversas técnicas de análise que auxiliam os siderurgistas no controle das inclusões. Estes métodos são de fundamental importância uma vez que fornecem informações que possibilitam alterar ou controlar o processo de fabricação de aço, buscando evitar condições que resultem em grandes quantidades ou distribuição de inclusões que prejudiquem as propriedades do produto final.

## 3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE INCLUSÕES

Dentre os diferentes métodos utilizados para a análise de inclusões, a microscopia óptica e a microscopia eletrônica de varredura acoplada a um sistema de análise de raios-X por energia dispersiva (EDS) são os mais empregados.

### 3.2.1 Microscopia óptica (MO)

Segundo Mansur (2012), a microscopia óptica é uma técnica de exames com ampliações das dimensões físicas que vão de 10 a cerca de 1.500 vezes. Nesta técnica, o contraste da imagem é resultado da diferença de refletividade da luz nas diversas regiões da amostra. De acordo com Maliska (2004), para os materiais que são opacos à luz visível, somente a superfície pode ser observada e a mesma precisa ser cuidadosamente preparada para revelar os detalhes da microestrutura.

O microscópio óptico mais simples consiste de duas lentes, uma objetiva e outra ocular, montadas em uma estrutura com um suporte para o material a ser examinado denominada porta-amostra. A distância entre as lentes e a amostra, pode ser alterada através de um sistema de engrenagens, permitindo o ajuste do foco pelo observador. O equipamento conta ainda com um sistema de iluminação, filtros, colimadores, e outras partes, no sentido de otimizar a qualidade da imagem obtida.

Segundo Neto (2001), os microscópios ópticos podem ser de diversos tipos: de transmissão (materiais translúcidos), de reflexão (materiais opacos), de imagem por fluorescência, dentre outros. O de reflexão também conhecido como metalúrgico (figura 3-6) é utilizado exclusivamente para metais e semicondutores, pois a penetração da luz nestes materiais é muito pequena devido à sua interação com os elétrons de condução. O modelo de transmissão é mais utilizado para materiais cerâmicos e poliméricos.



Figura 3-6: Microscópio óptico de reflexão.

PCE Iberica S.L (2012)

De acordo com Mansur (2012), a ampliação final de um microscópio óptico será o resultado do produto obtido da ampliação da lente ocular pela objetiva. As ampliações das lentes objetivas situam-se na faixa de 4 a 100 vezes. As lentes oculares geralmente oferecem aumentos de 8 a 12 vezes.

No microscópio óptico a análise de inclusões é realizada com o auxílio de cartas padrão que, por meio de desenhos representativos de microtexturas, indicam os tipos, formas, tamanhos, quantidades e distribuição das mesmas. Várias são as cartas existentes, porém a mais representativa é a de Jernkontoret que é adotada pela norma

ASTM E45 (2005). Para Baptista *et al.*, o uso desta carta é, contudo, limitado aos tipos mais comuns de inclusões nos aços por não existir carta representativa para todos os tipos e formas de inclusões.

### 3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Uma das limitações da microscopia óptica é o aumento máximo alcançado. Como consequência, pequenos detalhes estruturais não são possíveis de serem detectados através desta técnica. Para este tipo de análise foi desenvolvida a microscopia eletrônica de varredura que permite alcançar aumentos muito superiores aos da microscopia óptica. Normalmente, o aumento utilizado é da ordem de 10.000 vezes.

O princípio de funcionamento do microscópio eletrônico de varredura, ilustrado na figura 3-7, baseia-se no fato de que a área ou o microvolume a ser analisado é irradiado por um fino feixe de elétrons ao invés da luz.



Figura 3-7: Microscópio eletrônico de varredura.

Brandão (2012)

Segundo Maliska (2004), como resultado da interação do feixe com a superfície da amostra, estes elétrons perdem energia que é então liberada em diferentes formas, conforme mostra a figura 3-8: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X, elétrons Auger e fótons. Estas radiações quando captadas corretamente fornecem informações características sobre a amostra como a topografia da superfície, composição, cristalografia, etc.

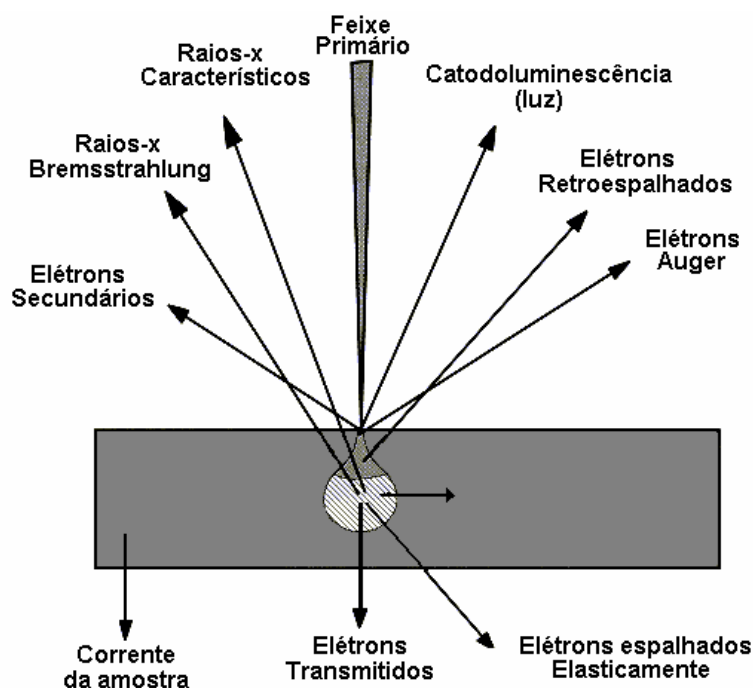


Figura 3-8: Interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra.

Maliska (2004)

O equipamento, conforme pode ser visto na figura 3-9, consiste basicamente da coluna óptico-eletrônica, da unidade de varredura, da câmara de amostra, do sistema de detectores e do sistema de visualização da imagem.

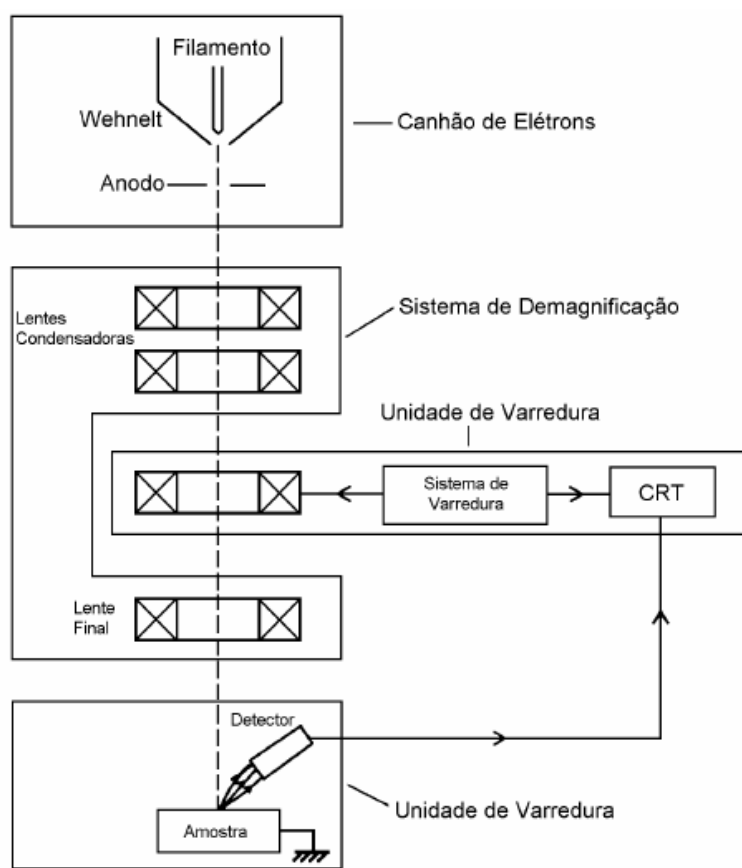


Figura 3-9: Representação esquemática de um microscópio eletrônico de varredura.

Maliska (2004)

De acordo com Maliska (2004), na coluna óptico-eletrônica está localizado o canhão eletrônico, que gera os elétrons primários; as lentes condensadoras, que reduzem o diâmetro do feixe; as bobinas de varredura, e ainda as bobinas que fazem as correções de astigmatismo. Toda a coluna está sob vácuo durante a emissão do feixe de elétrons primários.

O compartimento onde são inseridas as amostras é chamado de câmara (figura 3-10). A parte externa da câmara pode apresentar botões para ajustes manuais que permitem variar deslocamento da amostra segundo três direções (x, y, z).

Segundo Dedavid *et al.* (2007), os detectores (figura 3-10) coletam os diferentes sinais provenientes da interação do feixe incidente com os átomos da amostra (elétrons secundários, retroespalhados, etc) e ficam ligados a uma tela de visualização e a um sistema de gravação de imagens.

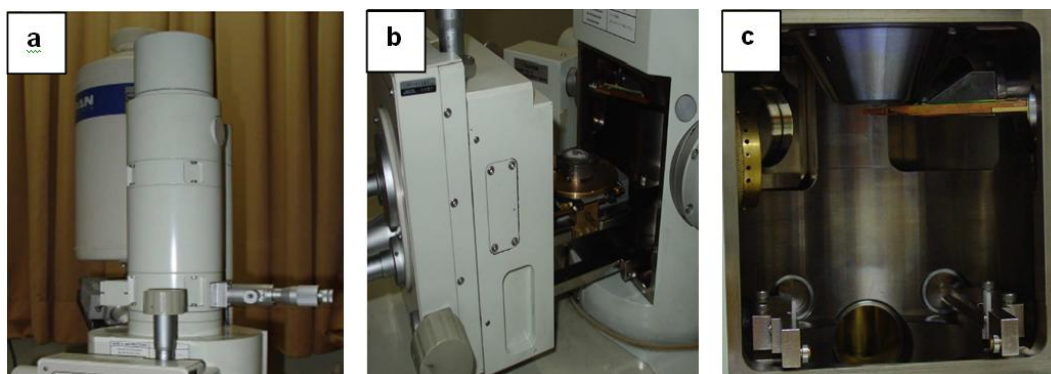


Figura 3-10: Componentes do microscópio eletrônico de varredura: (a) Coluna óptico-eletrônica, (b) câmara da amostra (c) detectores.

Brandão (2012)

Para Maliska (2004), os sinais de maior interesse para a formação da imagem da superfície da amostra são os elétrons secundários e os retroespalhados. À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra, estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações de sua superfície. Os elétrons secundários são resultantes da interação inelástica do feixe primário com a amostra. Nestas colisões, os elétrons do feixe perdem energia para os elétrons da amostra que, em se tratando de elétrons de valência, podem ser removidos do átomo. Eles fornecem imagens de topografia da superfície como mostra a figura 3-11 e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução.

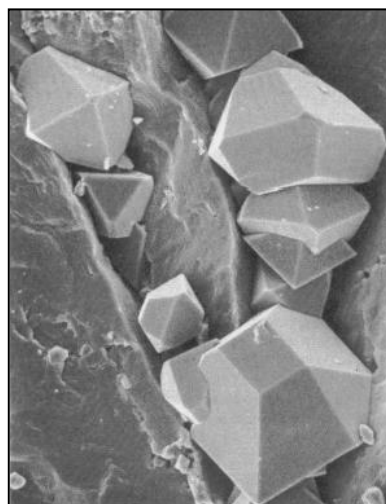


Figura 3-11: Imagem de elétrons secundários.

Brandão (2012)

Os retroespalhados, segundo Mansur (2012), são elétrons do feixe primário que, após choques aproximadamente elásticos com o núcleo dos átomos da amostra, mudam de direção e escapam do material. O contraste nas imagens obtidas decorre das diferenças de número atômico dos elementos que compõem a amostra. Os números atômicos mais elevados retroespalham mais elétrons resultando em pontos mais brilhantes na amostra como ilustra a figura 3-12.

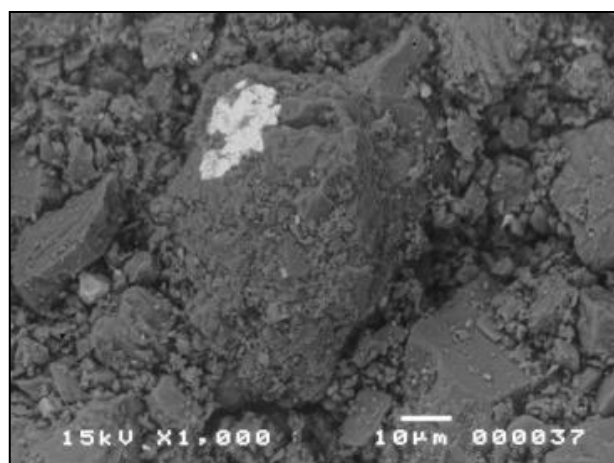


Figura 3-12: Imagem de elétrons retroespalhados  
Brandão (2012)

O microscópio eletrônico de varredura tem seu potencial ainda mais desenvolvido com a adaptação de detectores de raios-X, permitindo a realização de análise química na amostra em observação.

Segundo Dedavid *et al.* (2007), a microanálise eletrônica consiste na medida de raios-X característicos emitidos de uma região microscópica da amostra bombardeada por um feixe de elétrons. As linhas de raios-X característicos são específicas do número atômico da amostra e, o seu comprimento de onda ou sua energia podem ser utilizados para identificar o elemento que está emitindo a radiação.

A figura 3-13 mostra, de forma esquematizada, o processo de excitação de elétrons para produção de raios-X.

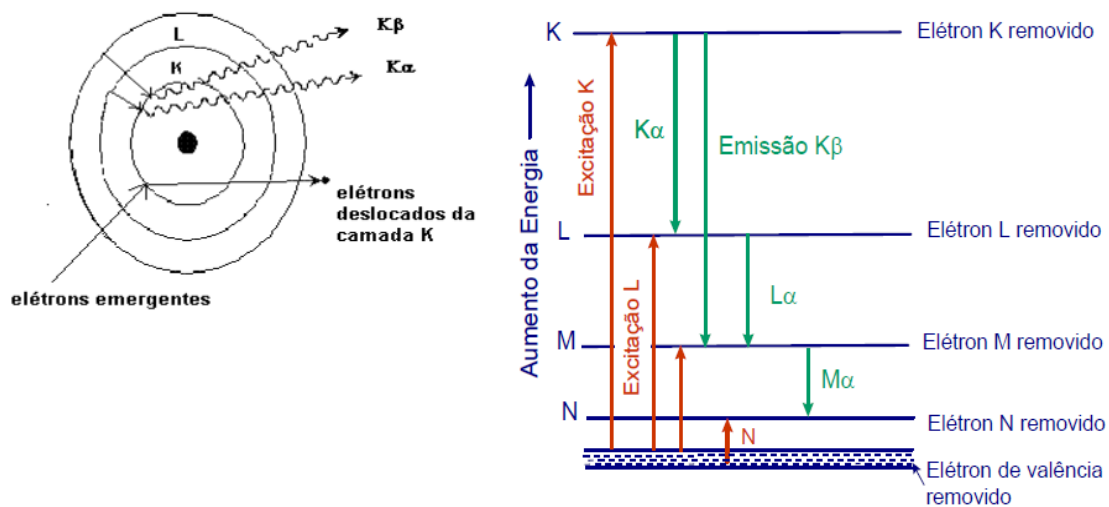


Figura 3-13: Esquema ilustrativo da emissão de raios-X.

Dedavid *et al.* (2007)

Espectros de raios-X podem ser obtidos para todos os elementos da tabela periódica, com exceção do hidrogênio. Dois tipos de detectores podem ser utilizados: por dispersão de energia (EDS) ou por dispersão em comprimento de onda (WDS).

A técnica de EDS, a mais empregada, considera o princípio de que a energia de um fóton ( $E$ ) está relacionada com a frequência eletromagnética ( $\nu$ ) pela relação:

$$E(\text{eV}) = h \nu \quad (3-1)$$

Onde:

$h = 4,14 \times 10^{-15} \text{ eV}\cdot\text{s}$  é a constante de Planck

O detector é capaz de determinar a energia dos fótons que ele recebe. Assim, é possível, obter um gráfico como o da figura 3-14 com a abscissa representando a energia dos fótons (KeV) e a ordenada o número de fótons recebidos (contagens).

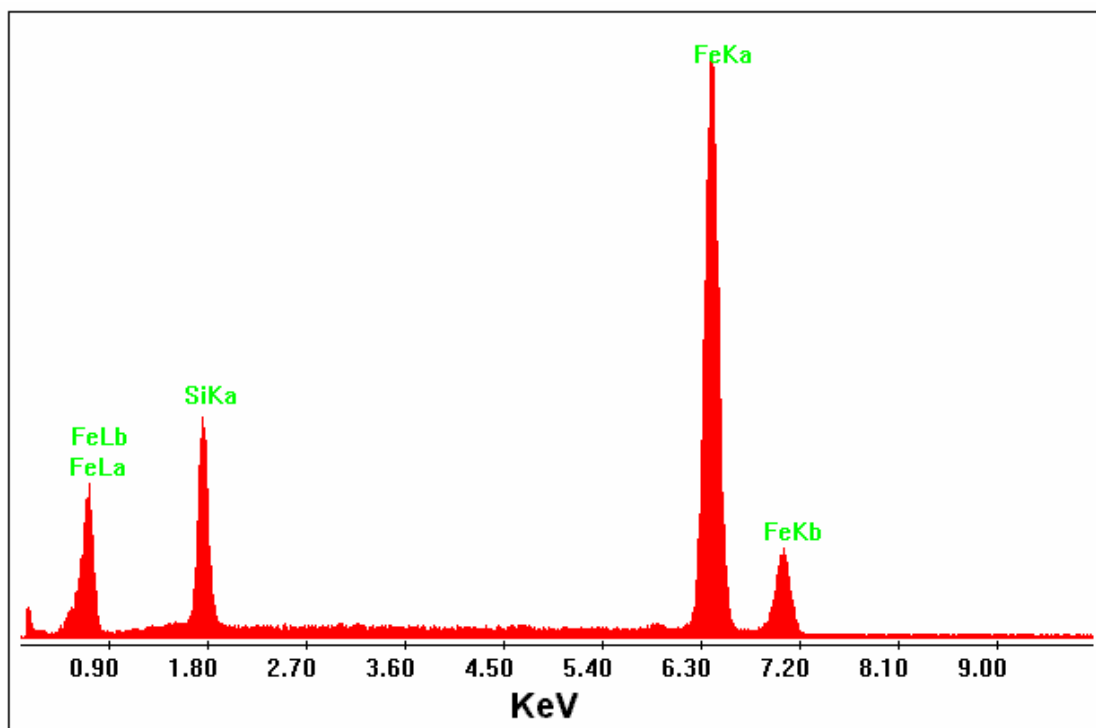


Figura 3-14: Espectro de microanálise química por energia dispersiva.

Maliska (2004)

Existem vários métodos para quantificação dos elementos químicos presentes na amostra, sendo o método mais simples o sem padrões. Neste caso, a análise é denominada semiquantitativa. O princípio consiste em avaliar a superfície dos picos que é proporcional à quantidade de átomos que produziu a raia.

De acordo com Dedavid *et al.* (2007), a análise quantitativa consiste em se obter a concentração a partir de relações de intensidade de raios-X da amostra em estudo e de um ou mais padrões apropriados. Quando a composição do padrão é próxima da composição da amostra, os efeitos da matriz sobre a intensidade de raios-X são insignificantes e a análise se reduz à comparação das intensidades observadas.

### 3.3 NOVOS MÉTODOS PARA A CARACTERIZAÇÃO DE INCLUSÕES

Os avanços na tecnologia de fabricação de aço têm proporcionado uma diminuição notável do conteúdo de inclusões tornando cada vez mais difícil o uso de métodos convencionais para a inspeção. A combinação de baixa concentração e tamanho reduzido das inclusões requer o exame de grandes áreas para dar uma medida

estatisticamente significativa do seu teor. Como a demanda sobre a confiabilidade e vida útil dos componentes de aço continua a aumentar, é necessário o desenvolvimento de métodos mais rápidos, capazes de auxiliar no controle dos processos.

A espectrometria de emissão óptica é uma técnica de análise bastante empregada nas indústrias na quantificação da composição química de seus materiais. Um recente avanço obtido nesta área analítica foi o desenvolvimento de um sistema para a caracterização de inclusões que opera com o auxílio dos mesmos sinais fornecidos pela análise de composição. Este sistema denominado Spark-DAT é uma ferramenta que complementa a espectrometria de emissão óptica, tornando-a uma técnica rápida, versátil e de grande aplicação no controle do processo de fabricação de aço.

### 3.3.1 Espectrometria de emissão óptica

A espectrometria de emissão óptica (EEO) é um método de análise utilizado durante a fabricação de aço para determinar as concentrações dos elementos químicos presentes. O princípio da técnica se baseia na medida da radiação emitida pelos átomos destes elementos após receberem energia de uma fonte externa.

A análise começa pela aplicação de uma descarga elétrica de baixa tensão entre a superfície de uma amostra condutora, cuja composição se deseja descobrir, e um eletrodo, conforme ilustra a figura 3-15.

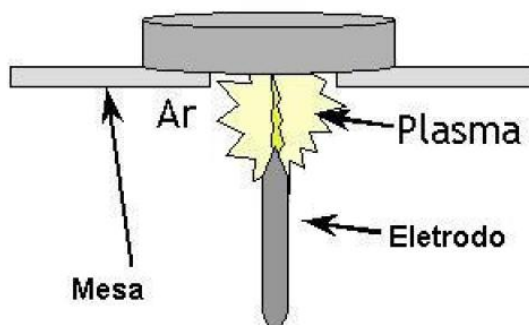


Figura 3-15: Descarga elétrica aplicada em uma amostra  
Martins (2006)

Esta descarga é responsável por promover a excitação dos átomos das espécies que compõem a amostra, levando seus elétrons a níveis mais elevados de energia. Assim, quando estes mesmos elétrons retornam ao seu estado inicial, a energia recebida é liberada na forma de radiação eletromagnética com comprimento de onda característico do átomo.

A figura 3-16 demonstra uma interpretação aproximada dos fenômenos de excitação e emissão de energia:

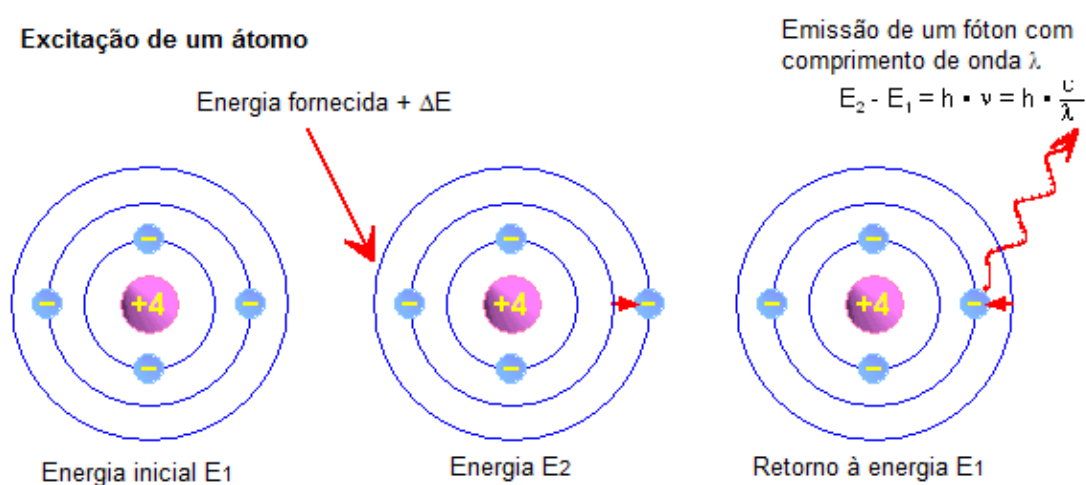


Figura 3-16: Fenômenos de excitação e de emissão de energia.

Thermo Fisher Scientific (2011)

Uma amostra que contém vários átomos diferentes produz uma luz composta de comprimentos de onda específicos relativos a cada um dos seus elementos. Separando esses comprimentos de onda por meio de um sistema de dispersão, podem-se determinar os elementos presentes e sua concentração. Isso é possível pela detecção da intensidade de cada um dos comprimentos de onda emitidos com fotomultiplicadores dedicados e pelo processamento da informação em um computador.

Segundo Martins (2006), no caso da espectrometria de emissão óptica, a faixa de comprimentos de onda mensurados está compreendida entre 130 a 800 nm. Esta técnica, contudo, pode apenas determinar a quantidade de determinado componente, não fornecendo informações acerca da forma no qual ele se encontra, por exemplo, em solução sólida ou composto. Os elementos que podem ser analisados por esta metodologia são mostrados na figura 3-17.

**Elementos mensurados pela técnica EEO**

H																			He
Li	Be											B	C	N	O	F		Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl		Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn	
Fr	Ra	Ac																	
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw			

Elementos mensurados     
  Não aplicável em metais  
 Não mensurados     
  Elementos instáveis

Figura 3-17: Elementos mensurados por espectrometria de emissão óptica.

Thermo Fisher Scientific (2009)

Os equipamentos utilizados para a realização das análises por emissão óptica são denominados espectrômetros de emissão óptica. A figura 3-18 mostra um modelo deste tipo de aparelho.



Figura 3-18: Espectrômetro de emissão óptica.

Thermo Fisher Scientific (2007)

Os espectrômetros de emissão óptica são constituídos dos seguintes componentes ilustrados pela figura 3-19:

- Câmara de excitação;
- Sistema óptico;
- Sistema eletrônico;
- Computador.

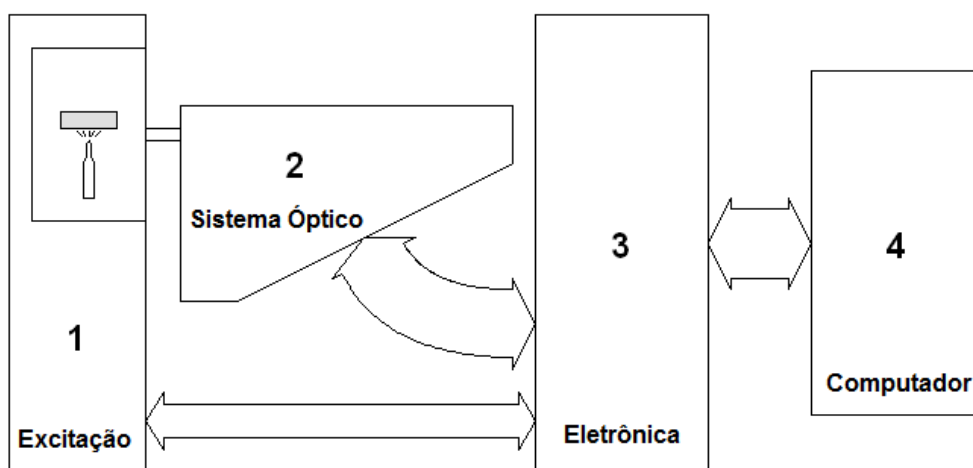


Figura 3-19: Componentes de um espectrômetro de emissão óptica.

Martins (2006)

A fonte de excitação é a região do equipamento com a finalidade de fornecer energia à amostra para que esta emita uma luz com as características espectrais de seus componentes.

De acordo com Martins (2006), em uma análise por espectrometria de emissão óptica são gerados dois tipos de centelhas. Em uma primeira etapa, denominada pré-integração, uma alta tensão de ignição é produzida, destinada a preparar (fundir e homogeneizar) a superfície a ser analisada. Em seguida, o equipamento fornece uma nova centelha (etapa de integração), porém de baixa tensão, cuja luz emitida é a que se mensura. Após o término da análise é possível visualizar na amostra uma marca deixada pelo centelhamento como mostra a figura 3-20.



Figura 3-20: Marca de centelha formada em uma amostra analisada por espectrometria de emissão óptica.

Thermo Fisher Scientific (2010)

A câmara de queima (figura 3-21) que integra o conjunto de excitação é o local que recebe o material para análise.



Figura 3-21: Câmara de queima do espectrômetro de emissão óptica.

Thermo Fisher Scientific (2010)

Para evitar toda interação entre a atmosfera e a superfície do corpo de prova, o espaço onde se estabelece a centelha possui uma atmosfera de argônio. A figura 3-22 ilustra como é feito este isolamento no interior da câmara de queima.

É importante que a amostra tenha uma superfície plana a fim de se evitar a entrada de contaminantes no ambiente da queima.

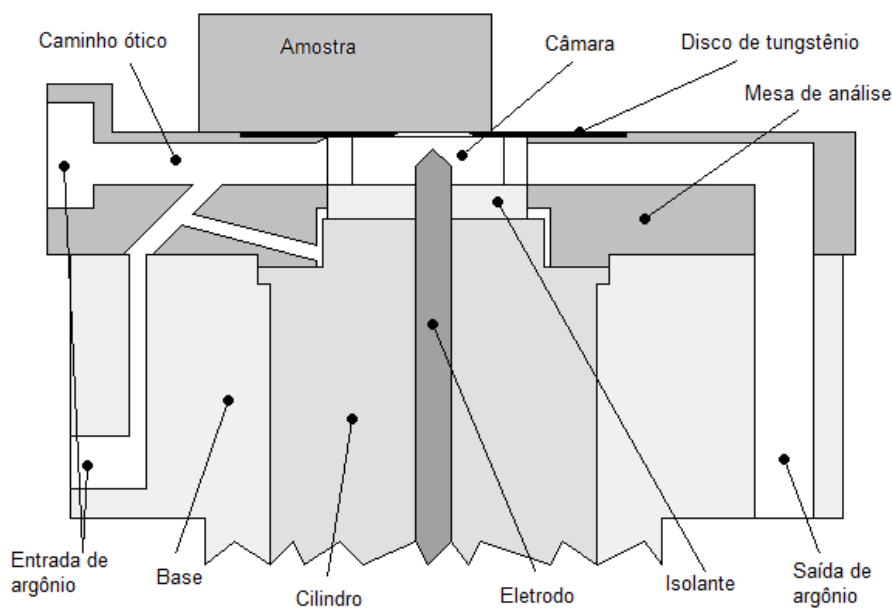


Figura 3-22: Fluxo de argônio na câmara de queima.

Thermo Fisher Scientific (2011)

Segundo Martins (2006), o sistema óptico é a parte do espectrômetro responsável pela separação das radiações emitidas pelos elementos que compõem a amostra. Este sistema é composto de cinco itens principais ilustrados na figura 3-23: a fenda principal ou primária, a rede de difração, as fendas secundárias, os espelhos e os fotomultiplicadores (PMT) ou detectores.

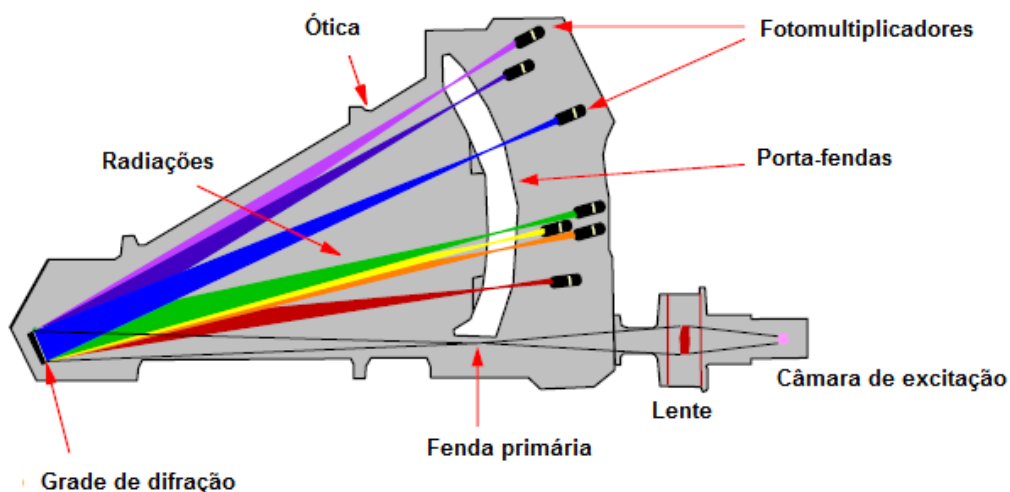


Figura 3-23: Componentes do sistema óptico.

Martins (2006)

A fenda primária mede cerca de 20  $\mu\text{m}$  de largura e tem a finalidade de coletar e transmitir a máxima quantidade de luz emitida pelos átomos.

A rede de difração é um espelho côncavo estriado de raias extremamente finas que provocam a difração e a separação dos comprimentos de onda e os focaliza nas fendas secundárias.

As fendas secundárias com ranhuras de aproximadamente de 20 a 150  $\mu\text{m}$  constituem uma máscara que não deixa passar mais que uma estreita banda de comprimento de onda. Desta forma, elas garantem a passagem de radiação proveniente de um único elemento, bloqueando os demais.

As fendas correspondentes a cada elemento analisado estão fixadas a um porta-fendas como o apresentado na figura 3-24. Um eixo excêntrico permite ajustar com precisão a sua posição.



Figura 3-24: Porta-fendas.  
Thermo Fisher Scientific (2010)

A luz que atravessa as fendas secundárias é refletida por um espelho que a focaliza por sua vez em um fotomultiplicador.

Os fotomultiplicadores ou fototubos (figura 3-25), de acordo com Martins (2006), são dispositivos fotossensíveis constituídos por um cátodo, eletrodos de focalização, um multiplicador de elétrons e um anodo coletor. Os fotomultiplicadores multiplicam a corrente induzida pela luz sobre um fotocátodo por até 100 milhões de vezes, através

de múltiplos estágios de dinodos, permitindo a detecção de fluxos extremamente baixos. Associado ao fotomultiplicador se encontra uma rede de resistências que fixam o potencial de cada eletrodo.

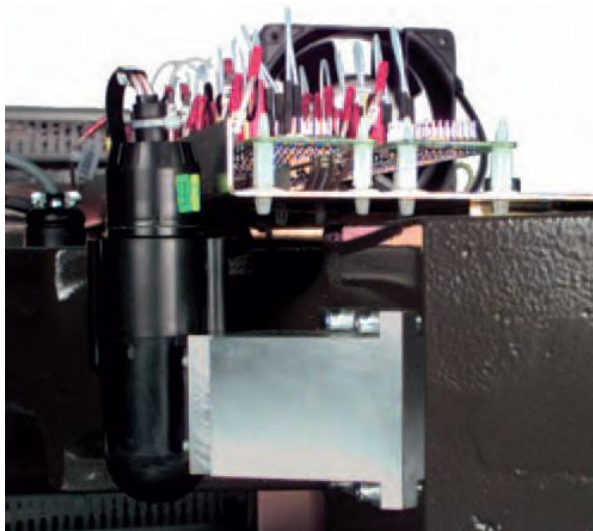


Figura 3-25: Fotomultiplicador.  
Thermo Fisher Scientific (2010)

A fenda primária, a rede de difração e as fendas secundárias, estão dispostas em um círculo imaginário como o da figura 3-26 denominado Círculo de Rowland. Para Martins (2006), esta é uma condição necessária para obter a focalização sobre as fendas secundárias.

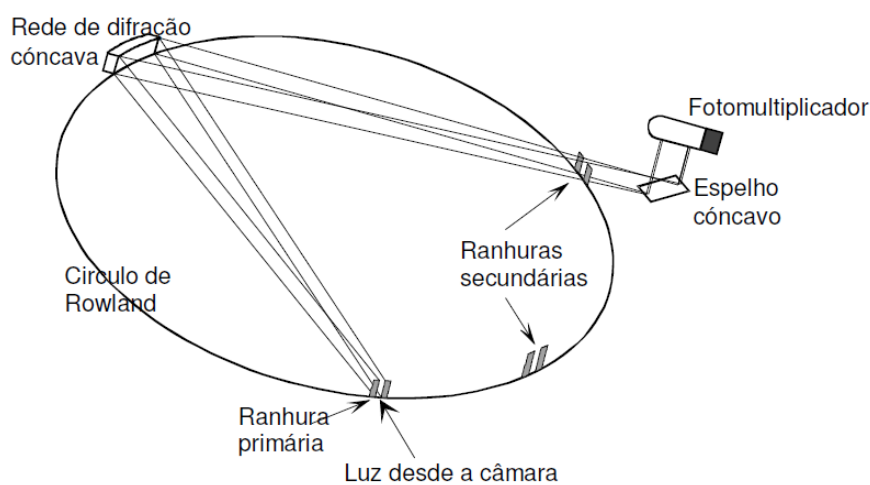


Figura 3-26: Circulo de Rowland  
Martins (2006)

Para evitar qualquer deformação devida à dilatação, o espectrômetro deve estar alojado em um recinto climatizado a  $38 \pm 0,1$  °C. O trajeto percorrido pela luz dentro do espectrômetro é de cerca de 2 m. Como a luz ultravioleta é absorvida pelo ar, é necessário fazer um vácuo dentro do espectrômetro para evitar este efeito.

O sistema eletrônico do espectrômetro tem três funções principais: a interface com o computador, o controle do instrumento (espectrômetro, excitação) e a aquisição de dados. A maioria dos componentes eletrônicos está fixada em um *rack* localizado no interior do instrumento. Ele contém todos os circuitos necessários para a comunicação entre o computador, o espectrômetro e a excitação.

O computador é o responsável pelo controle operacional do instrumento e com o auxílio de programas ele efetua o cálculo das concentrações. Os softwares desenvolvidos para esta tecnologia contêm as informações necessárias para a execução das análises e para o tratamento dos resultados. Como a espectrometria é um método comparativo, é necessário elaborar previamente uma curva de calibração para ser utilizada no cálculo das concentrações dos materiais de rotina.

A construção das curvas de calibração consiste na análise de amostras padrão (com composição química conhecida) para a coleta das intensidades de radiação emitidas por cada elemento. Como estas intensidades são proporcionais às concentrações dos elementos presentes, estas relações podem ser expressas por curvas, como a apresentada na figura 3-27.

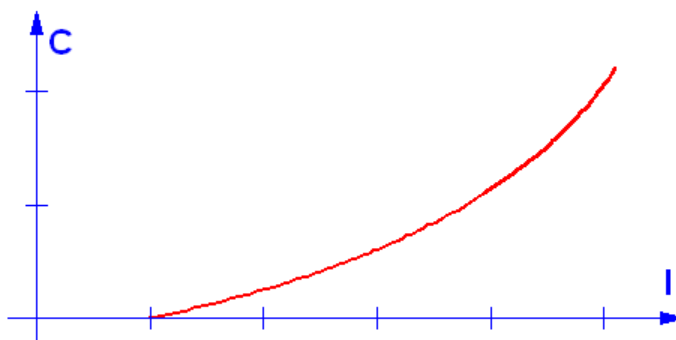


Figura 3-27: Curva de calibração.

Thermo Fisher Scientific (2011)

A equação matemática 3-2 que resume a relação entre a concentração (C) em função da intensidade (I) é do tipo polinomial:

$$C(\%) = A_0 + A_1 I + A_2 I^2 + A_3 I^3 \quad (3-2)$$

Os coeficientes para cada curva preparada ( $A_0$ ,  $A_1$ ,  $A_2$  e  $A_3$ ) são armazenados no computador do instrumento. Assim, quando uma amostra desconhecida é avaliada, o software calcula sua composição química aplicando as equações das curvas sobre as intensidades medidas.

Além da criação das curvas de calibração, outros cuidados devem ser tomados previamente à execução das análises, principalmente quanto à preparação das amostras. Preparar uma amostra significa tornar sua superfície limpa, lisa e plana. O rigor e a precisão das análises dependem principalmente do estado da superfície a ser analisada. Geralmente a preparação das amostras é realizada com o auxílio de lixadeiras de discos rotativos de material abrasivo. Outros equipamentos como as máquinas de fresar ou os fornos de indução podem também ser utilizados para este fim. Estes últimos são adotados quando é necessário fundir a amostra para a confecção de uma pastilha.

### 3.3.2 Spark-DAT

Segundo Li *et al.* (2011), a metodologia de análise Spark-DAT (aquisição e tratamento de dados das centelhas) também designada por PDA/OES (análise de discriminação de pulsos por espectrometria de emissão óptica), é uma opção oferecida pelo espectrômetro óptico que permite a detecção rápida de inclusões não metálicas em amostras de aço.

O sistema é composto por um hardware que promove a aquisição dos dados da análise e um software no qual estão instalados os algoritmos de cálculo. Estes algoritmos são funções desenvolvidas para fornecer informações sobre as inclusões presentes a partir dos sinais de intensidade gerados devido às centelhas. As figuras 3-28 e 3-29 mostram os componentes do sistema Spark-DAT instalados em um espectrômetro de emissão óptica.

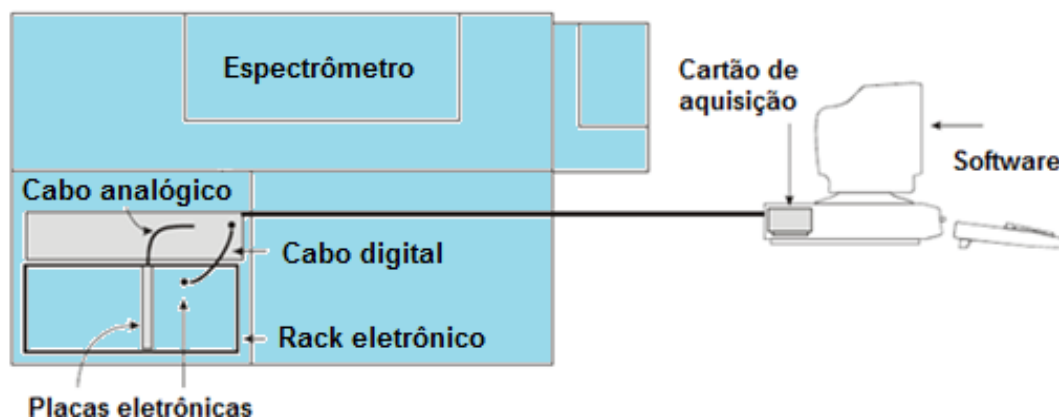


Figura 3-28: Componentes do sistema Spark-DAT  
Thermo Fisher Scientific (2003)

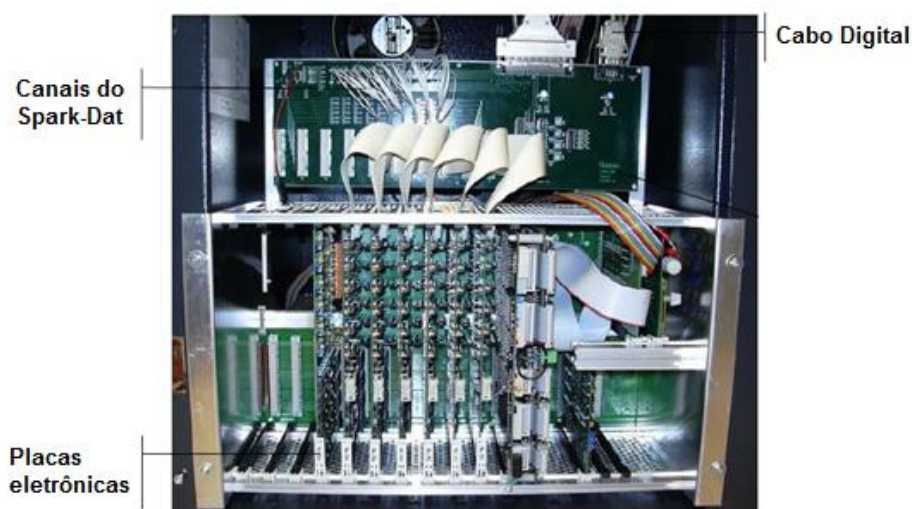


Figura 3-29: Eletrônica de um espectrômetro de emissão óptica com Spark-DAT acoplado.  
Thermo Fisher Scientific (2003)

Em uma análise com o Spark-DAT a aquisição dos dados pode ser realizada em paralelo com a análise química convencional. Desta forma, quando uma descarga elétrica é aplicada entre o eletrodo e uma amostra, as radiações emitidas que caracterizam os elementos que a constituem também podem caracterizar as inclusões. No entanto, de acordo com Li *et al.* (2011), ao contrário do que ocorre na análise de composição, quando os valores de intensidade obtidos são somados e transformados em concentração, neste método, as intensidades originadas por cada centelha são adquiridas separadamente e submetidas a um tratamento matemático especial. O resultado pode ser visto em um diagrama de intensidades como o da figura 3-30, onde

o eixo y representa as intensidades mensuradas para cada centelha e o eixo x, o número de centelhas descarregadas.

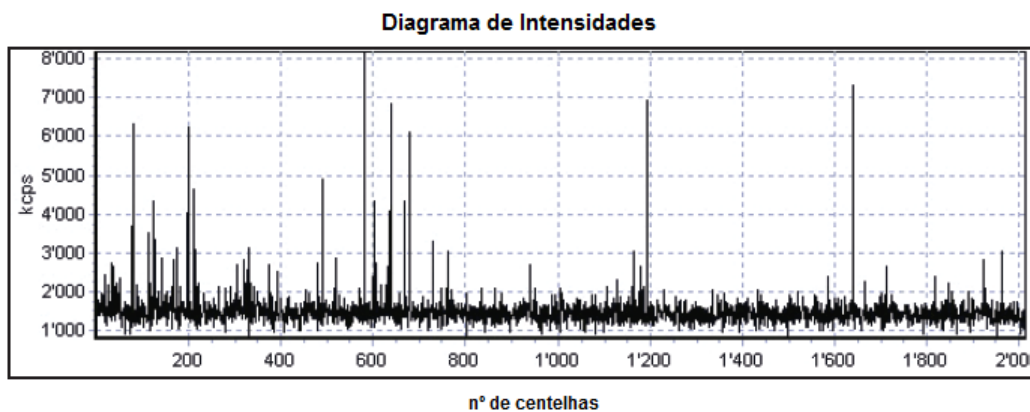


Figura 3-30: Diagrama de intensidades.

Thermo Fisher Scientific (2007)

Outra forma de visualizar estes resultados é através do diagrama de distribuição de intensidades mostrado na figura 3-31. Nesta figura, as intensidades são divididas por faixas e plotadas versus a frequência em que aparecem.

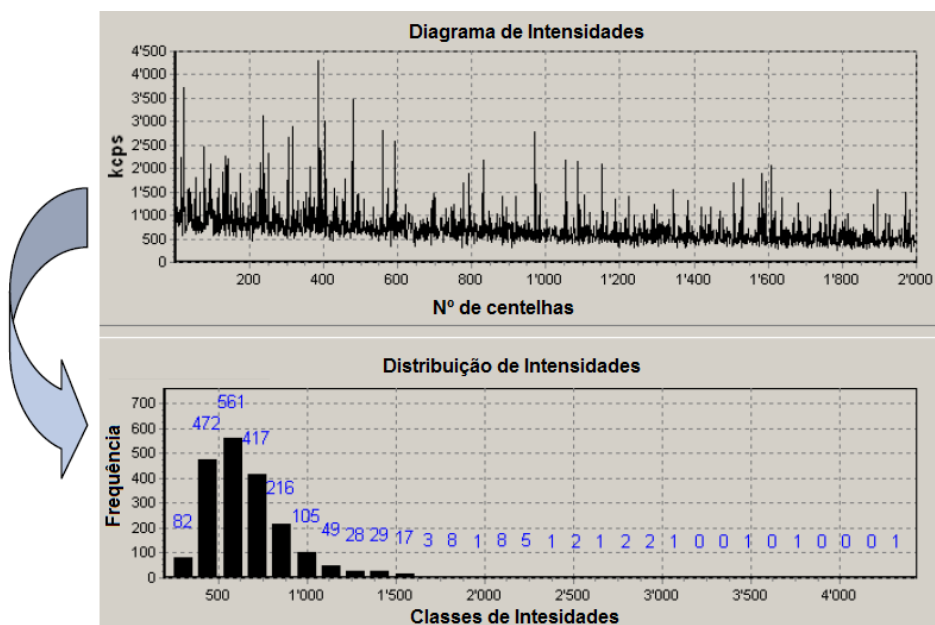


Figura 3-31: Representações gráficas dos resultados do Spark-DAT.

Thermo Fisher Scientific (2007)

A metodologia Spark-DAT começou a ser desenvolvida nos anos setenta, quando Onodera *et al.* (1977) e Tohyama *et al.* (1978) a utilizaram como uma ferramenta para a avaliação do teor de alumínio solúvel e insolúvel no aço. Registrando as intensidades geradas por cada centelha para o alumínio, estes cientistas observaram uma distribuição normal para porção solúvel do elemento. No entanto, esta distribuição estava deslocada no sentido das intensidades mais elevadas provenientes de pontos de alta concentração, ou seja, da fração insolúvel como mostra a figura 3-32.

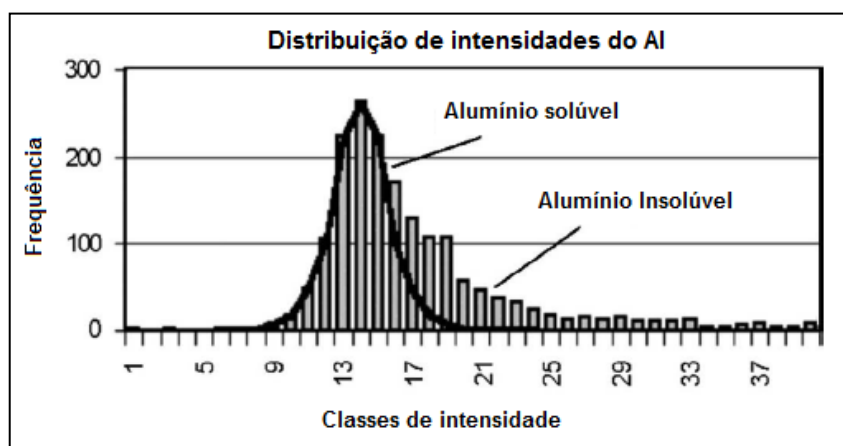


Figura 3-32: Representação gráfica do teor de Al solúvel e insolúvel em uma amostra de aço.  
Thermo Fisher Scientific (2007)

Através destas observações a quantificação do teor de alumínio solúvel e insolúvel foi desenvolvida pela relação entre as partes simétricas e assimétricas do gráfico de distribuição de intensidades.

Na década de noventa, Auclair *et al.* (1996) aprimoraram a técnica permitindo a quantificação de outros elementos em amostras de aço para rolamento. Eles também demonstraram que a distribuição de tamanho das inclusões de óxidos determinadas pela metalografia óptica combinada com a análise de imagens correlacionava-se bem com os resultados da técnica de PDA/OES.

Nos anos recentes, o Spark-DAT vem aumentando sua popularidade em particular pela sua capacidade de fornecer informações sobre o conteúdo de elementos solúveis ou insolúveis (tipicamente Al, B, Ca e Ti) e informações sobre a quantidade e tipo de inclusões. Segundo Li *et al.* (2011), recentes desenvolvimentos foram realizados com o intuito de aumentar ainda mais sua atratividade, ampliando sua capacidade para

realizar a determinação quantitativa do tamanho de inclusões e a análise de oxigênio em concentrações menores do que 30 ppm.

### 3.3.2.1 Princípio de funcionamento do Spark-DAT

A intensidade das radiações emitidas pelos elementos devido à ação de uma descarga elétrica em uma amostra depende da sua composição na posição analisada. Se o teor de um elemento em uma região é maior do que a sua concentração na matriz, o resultado é um pico de intensidade. Isto é o que acontece quando a centelha atinge uma área que contém uma inclusão como mostra a figura 3-33.

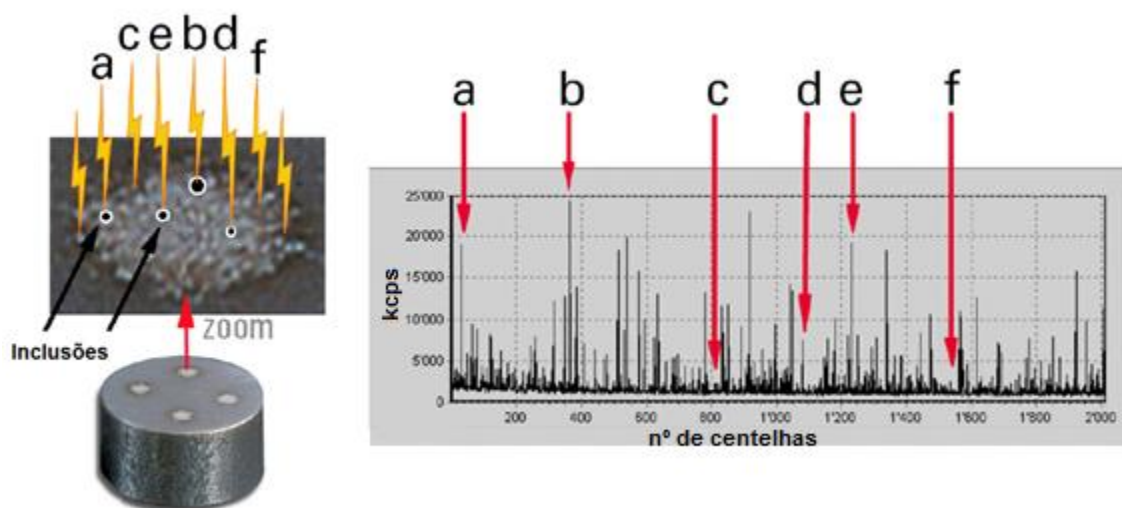


Figura 3-33: Picos gerados pelas inclusões em um diagrama de intensidades.

Li *et al.* (2011)

Quando uma amostra de aço não contém inclusões, as espécies presentes se encontram uniformemente distribuídas na matriz. A intensidade dos sinais originados é proporcional à concentração dos átomos dissolvidos, desta forma, o gráfico fornecido é semelhante ao mostrado na figura 3-34.

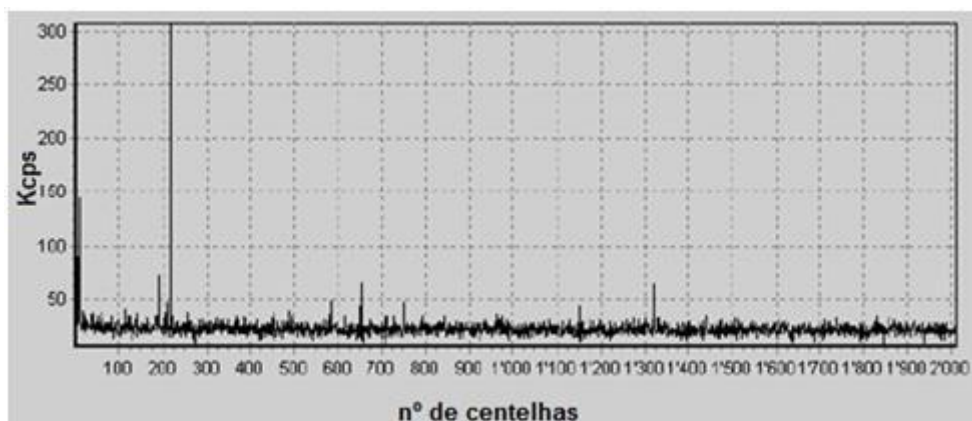


Figura 3-34: Diagrama de intensidades de uma amostra de aço sem inclusões não metálicas.  
Böhlen (2006)

De acordo com Li *et al.* (2011), a intensidade dos picos exibidos em uma análise depende da quantidade de átomos contidos nas inclusões excitadas pelas centelhas. Assim, ela está relacionada com o tamanho da inclusão e com a concentração do elemento analisado na mesma. Já o número de picos encontrados está relacionado ao número de inclusões presentes como ilustra a figura 3-35.

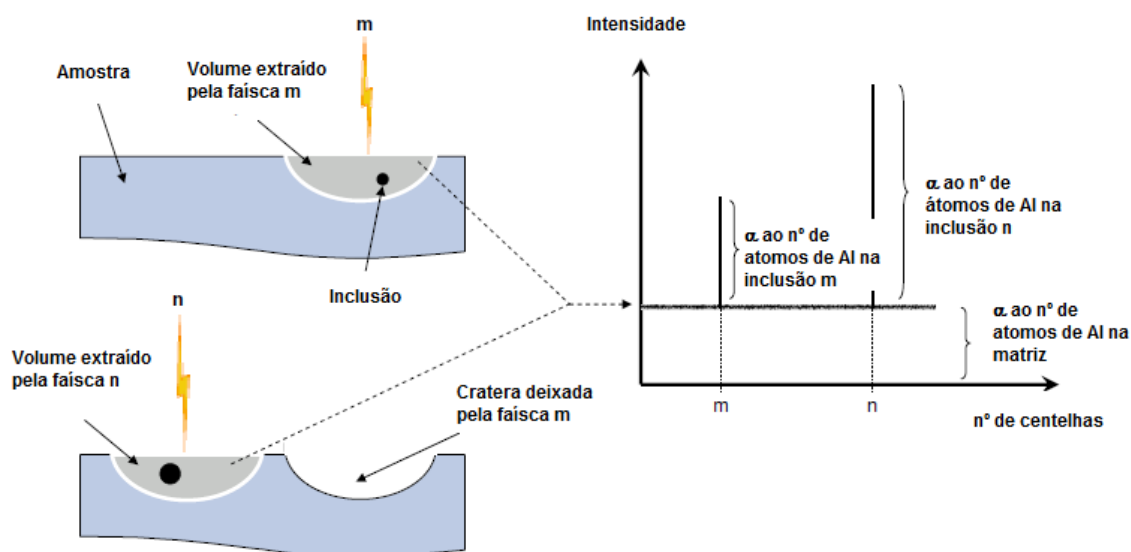


Figura 3-35: Princípio de funcionamento do sistema Spark-DAT.  
Li *et al.* (2011)

O Spark-DAT possibilita a avaliação do número de inclusões através da contagem dos picos exibidos para cada elemento. Além disso, ele também permite a correspondência dos picos que aparecem simultaneamente em diferentes elementos tornando possível a determinação da composição química das inclusões.

A figura 3-36 mostra a correlação de picos detectados para os elementos Al, Ca e O para a determinação de inclusões de aluminato de cálcio.

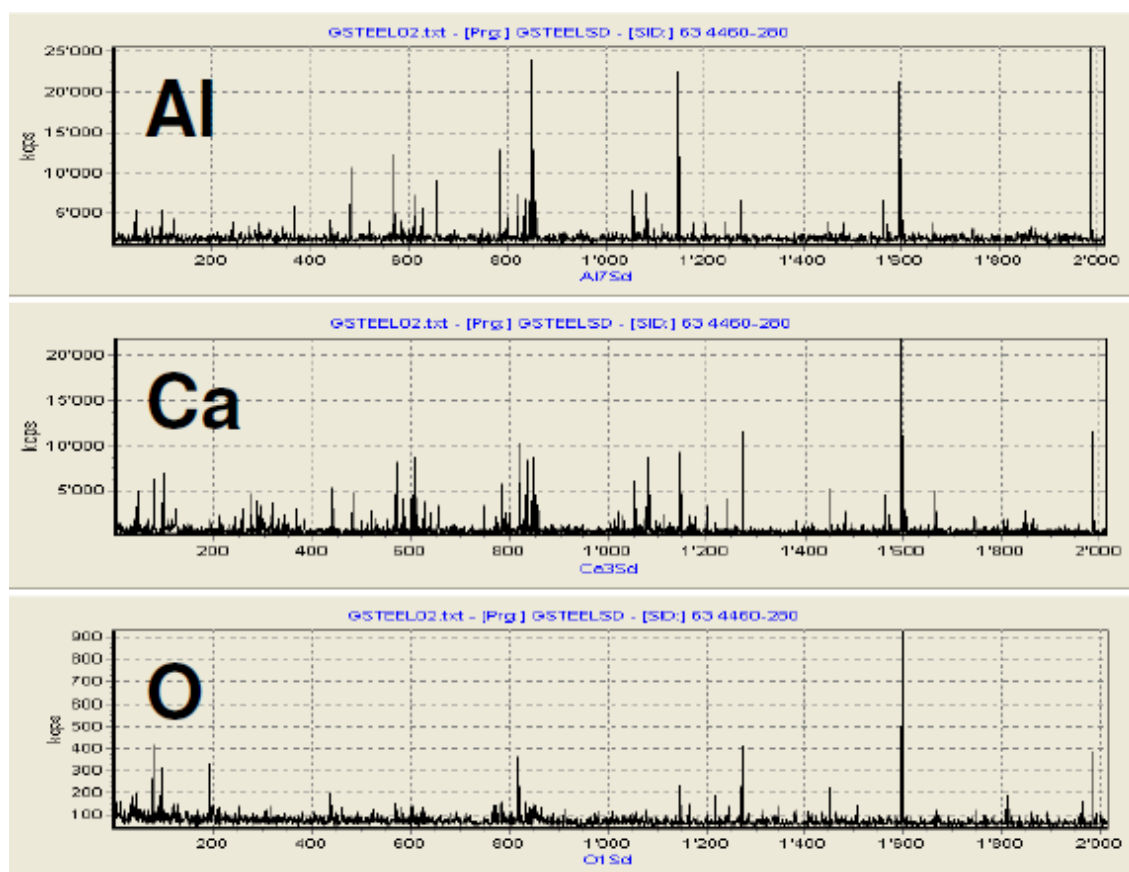


Figura 3-36: Determinação de inclusões de aluminato de cálcio.

Thermo Electron S.A. (2001)

Nos aços, muitos tipos de inclusões podem ser determinadas considerando as correlações de até quatro elementos para uma mesma inclusão. Podem ser detectadas por exemplo inclusões de óxidos ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ , ...), sulfetos ( $\text{CaS}$ ,  $\text{MnS}$ , ...), nitretos ( $\text{TiN}$ ,  $\text{AlN}$ , ...), carbonetos ( $\text{TiC}$ , ...), silicatos, etc.

O método não é dedicado apenas à aplicações em aços. Inclusões estão presentes na produção de todos os metais e ligas e os princípios aplicados na análise do aço também são válidos para outros materiais. No alumínio, por exemplo podem ser detectados os óxidos ( $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ...), sais ( $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ , ...) e vários outros compostos.

A sequência analítica seguida pelo equipamento é demonstrada na figura 3-37. Na primeira etapa da análise, um fluxo de argônio é acionado para a “inertização” do ambiente. Em seguida ocorre a etapa de pré-queima, quando são adquiridos os sinais referentes às inclusões. Por fim, na etapa de integração, os sinais oriundos dos elementos dissolvidos na matriz são somados e convertidos em concentração. Os resultados são então processados e disponibilizados pelo software do aparelho.

Em uma análise apenas de composição química existe a etapa de pré-queima para a remoção das inclusões no início da análise. No caso do Spark-DAT essa etapa é removida a fim de preservar as inclusões.

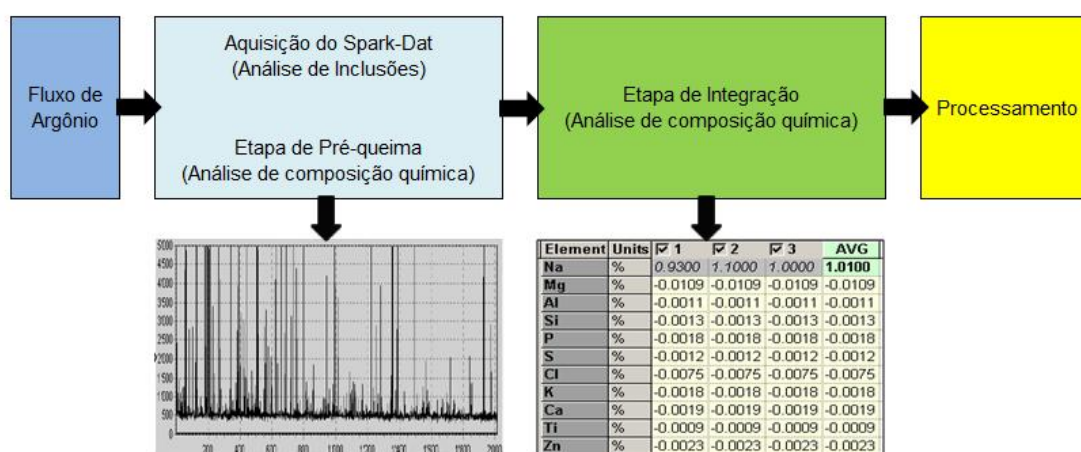


Figura 3-37: Sequência analítica.

Böhlen (2011)

A preparação de amostras para a análise de composição química também pode ser usada para a avaliação de inclusões como ilustra a figura 3-38. No entanto, as lixas utilizadas para a preparação da superfície devem ser escolhidas de forma a evitar qualquer influência sobre a análise das inclusões de interesse. Por exemplo, deve-se utilizar uma lixa de carboneto de silício (SiC) quando se deseja analisar inclusões de alumina, pois uma lixa de óxido de alumínio pode interferir nos resultados. Para análises que exigem uma melhor precisão, a preparação com máquina de fresar é necessária para a garantia de resultados quantitativos.



Figura 3-38: Preparação de amostra por lixamento (a) e em máquina de fresar (b)  
Herzog Maschinenfabrik GmbH (2012)

### 3.3.2.2 Algoritmos do Spark-DAT

Um algoritmo do Spark-DAT é uma função matemática que utiliza os sinais coletados pelos canais dos elementos, juntamente com outros parâmetros definidos pelo usuário, para gerar os resultados sobre o conteúdo de inclusões na amostra estudada.

O sistema pode adquirir os sinais das centelhas individuais de até 32 canais do instrumento. Desta forma, se forem adquiridos 2000 sinais por elemento,  $32 \times 2000$  valores serão processados através dos algoritmos antes de serem transmitidos pelo software de controle.

Os algoritmos são divididos em duas famílias: algoritmos elementares e algoritmos virtuais.

Os algoritmos elementares podem ser aplicados a qualquer um dos canais que compõem o sistema. Por exemplo, se o alumínio é um dos canais interligados, um algoritmo elementar pode ser aplicado a este canal para fornecer um resultado sobre o conteúdo de inclusões deste elemento. A figura 3-39 exemplifica o funcionamento deste algoritmo.

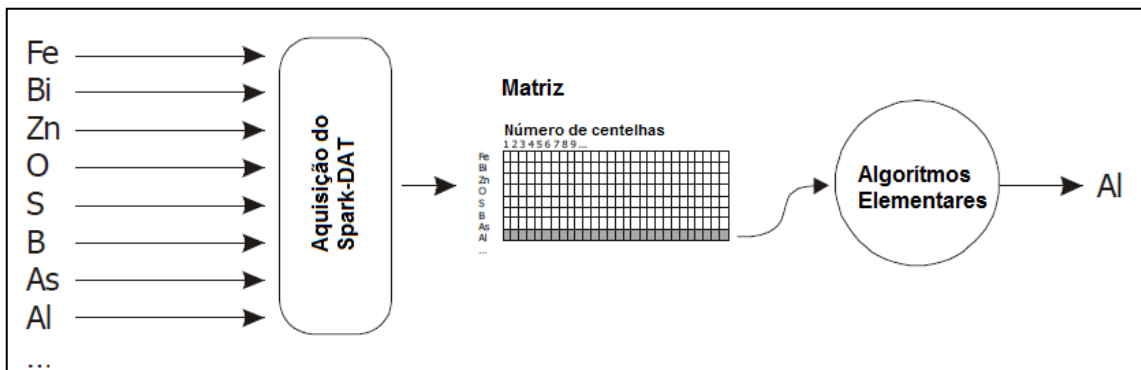


Figura 3-39: Algoritmos elementares do Spark-DAT.

Thermo Fisher Scientific (2003)

Os algoritmos virtuais não são aplicados somente a um determinado canal, mas a todos os canais. Eles emitem o resultado de um canal virtual que não existe fisicamente no sistema. Por exemplo, as inclusões de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (canal virtual) podem ser calculadas pela relação entre os sinais de alumínio e os de oxigênio. A figura 3-40 mostra como um algoritmo virtual define um ou mais canais virtuais.

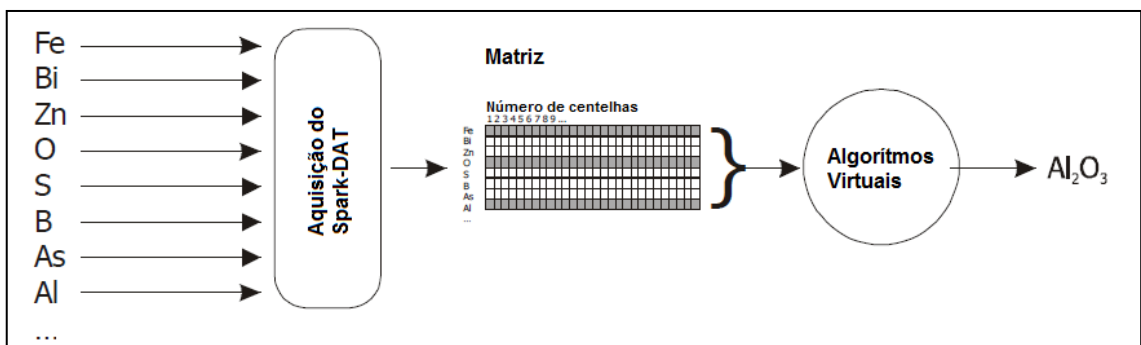


Figura 3-40: Algoritmos virtuais do Spark-DAT.

Thermo Fisher Scientific (2003)

Ambos os tipos de algoritmos pode ser alimentados com um ou mais parâmetros definidos pelo usuário para produzir funções de cálculo que atendam as suas necessidades. As fórmulas elaboradas tem a forma da equação 3-3:

$$\text{Função (parâmetro}_1 = x ; \text{parâmetro}_2 = y) \cdot \text{Valor de saída} \quad (3-3)$$

Caso exista mais de um parâmetro, eles são separados por ponto e vírgula (;).

No software do Spark-DAT já existem algoritmos elementares e virtuais elaborados pelo fabricante para determinar as frações solúveis e insolúveis de diversos elementos em aço (Al, B, Ca, Ti), avaliar o número de inclusões presentes, seus tamanhos e tipos (composição).

De acordo com Li *et al.* (2011), o algoritmo “Picos” é o responsável por informar o número de inclusões presentes nas amostras contando os picos de intensidade apresentados pelos elementos avaliados.

A contagem do número de picos é realizada da seguinte forma: Primeiramente, os sinais oriundos das 200 primeiras centelhas são descartados dos cálculos devido a uma instabilidade inicial da análise. Como pode ser observado na figura 3-41, no começo da medição, os pulsos originários da matriz de ferro possuem pouca intensidade e aumentam até atingir um nível de baixa variabilidade. De forma semelhante, os sinais relativos às inclusões iniciam com intensidades mais elevadas até se estabilizarem. Slickers (1977) demonstrou em seus estudos que estes picos iniciais são causado pela extração preferencial de inclusões no início da ignição.

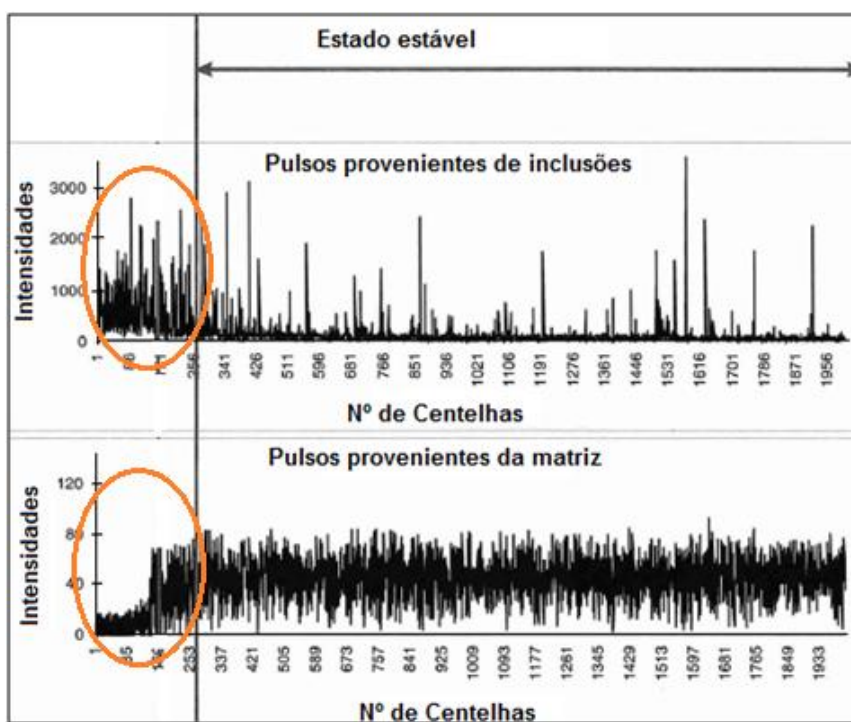


Figura 3-41: Instabilidade do sinal no início da análise com o Spark-DAT  
Meilland (2002)

Segundo Böhlen (2011), após o descarte inicial, o aparelho detecta as intensidades originadas pela porção solúvel do elemento analisado e calcula a média (M) e o desvio padrão (SD) destes valores. Por fim, é definido o valor limite de intensidade (equação 3-4), acima do qual o algoritmo irá considerar como proveniente de uma inclusão ( $I_{\text{Limite}}$ ). Neste estudo, utilizou-se o critério sugerido pelo fabricante para a determinação da  $I_{\text{Limite}}$ :

$$I_{\text{Limite}} = M + 3 \text{ SD} \quad (3-4)$$

Onde:

$I_{\text{Limite}}$ : valor limite de intensidade acima do qual se considera proveniente de uma inclusão.

M: média das intensidades encontradas para o elemento dissolvido na matriz.

SD: desvio padrão das intensidades encontradas para o elemento dissolvido na matriz.

A figura 3-42 exemplifica este método de cálculo.

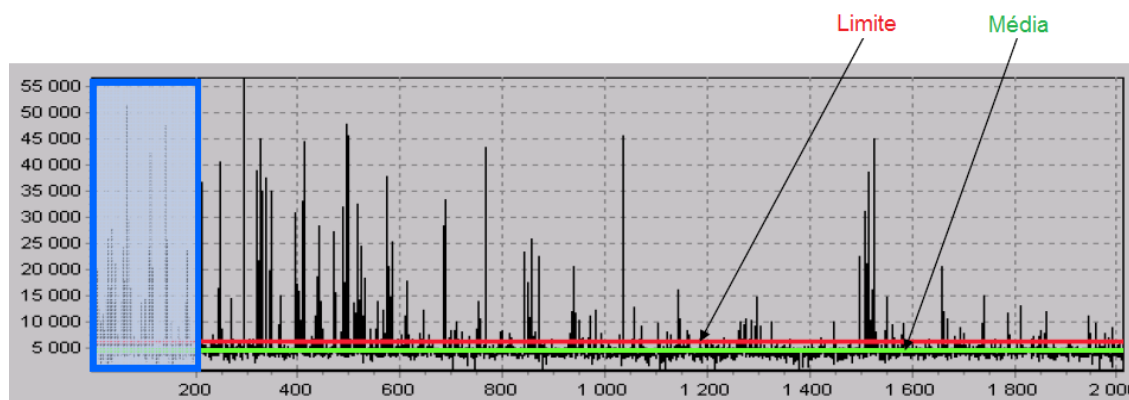


Figura 3-42: Método de cálculo do número de inclusões em uma amostra.

Böhlen (2011)

A partir do cálculo da intensidade limite, pode-se contabilizar o número de picos gerados em uma análise considerando-se um pico como um sinal com intensidade maior que o valor limite (equação 3-5).

$$I_{\text{Pico}} > I_{\text{Limite}} \quad (3-5)$$

A figura 3-43 mostra ilustra a contagem de inclusões contendo os elementos Ca e S em duas amostras diferentes de aço.

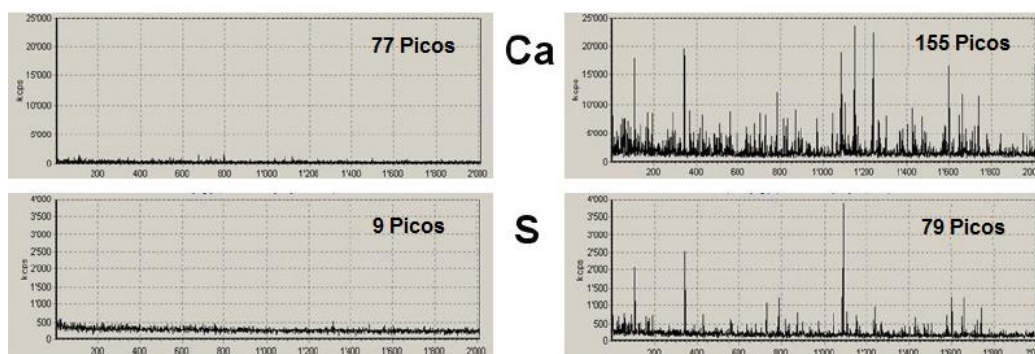


Figura 3-43: Análise de inclusões contendo Ca e S em duas amostras de aço.

Li *et al.* (2011)

O algoritmo “Composição” permite a avaliação do número de inclusões formadas por até quatro elementos através da contagem de picos exibidos simultaneamente. A figura 3-44 mostra as correlações obtidas nos diagramas de Al e Ca em uma amostra de aço baixa liga. As setas apontam as coincidências de picos referentes à inclusões que contêm tanto Al como Ca, indicando a presença de aluminato de cálcio.

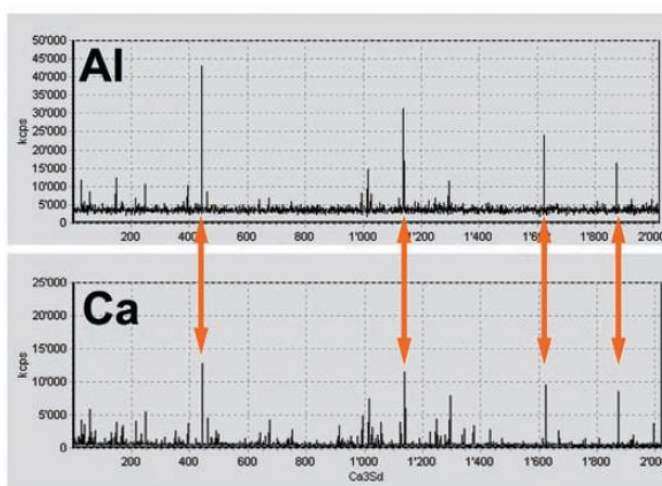


Figura 3-44: Determinação da composição química das inclusões.

Böhlen (2011)

Os algoritmos “Picos” e “Composição” podem ser utilizados para a contagem de inclusões promovendo a diferenciação das mesmas por tamanhos. Para que isso seja possível devem ser estabelecidos primeiramente os valores de intensidade que delimitam cada faixa de tamanho. Estes limites são definidos através de cálculos que utilizam o valor médio (M) e o desvio padrão (SD) das intensidades obtidas para o elemento dissolvido na matriz (equações 3-6 a 3-8) Assim, na determinação de inclusões pequenas, são contados os picos de intensidade obtidos com valores compreendidos entre:

$$M + 3 SD < I_{\text{Pequenas}} < M + 9 SD \quad (3-6)$$

Para as inclusões médias contam-se aqueles picos com valores compreendidos entre:

$$M + 9 SD < I_{\text{Médias}} < M + 15 SD \quad (3-7)$$

E para inclusões grandes, aqueles picos maiores que a média (M) mais 15 vezes o desvio padrão (SD) das intensidades obtidas para o elemento dissolvido.

$$I_{\text{Grandes}} > M + 15 SD \quad (3-8)$$

A figura 3-45 ilustra este método qualitativo de determinação do número de inclusões conforme tamanho.

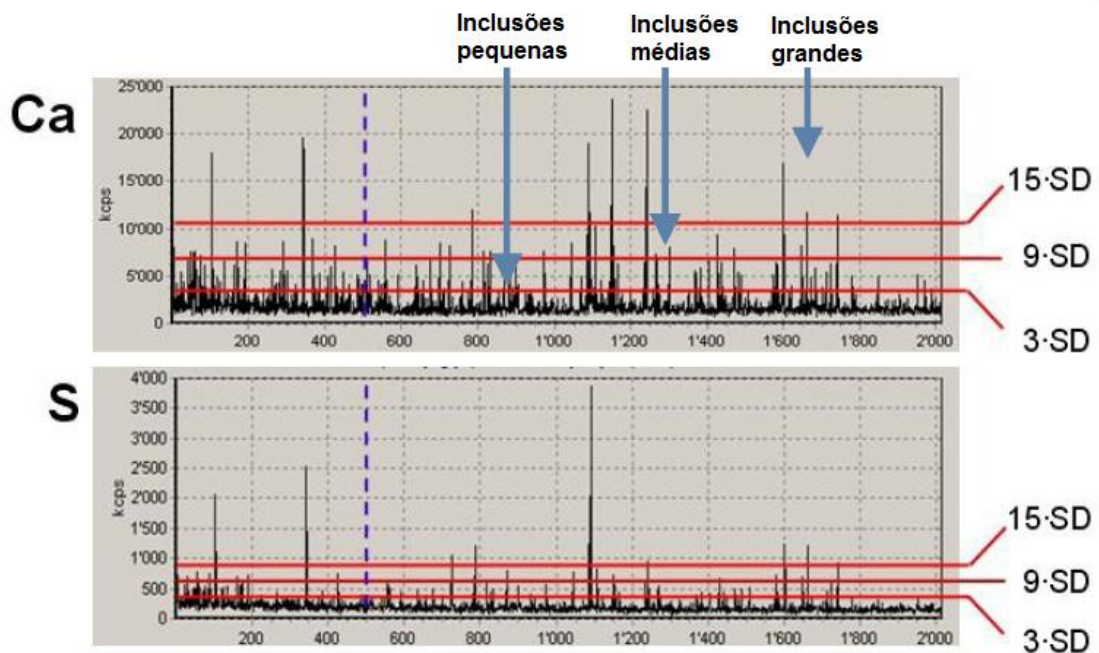


Figura 3-45: Determinação qualitativa de tamanho das inclusões.

Böhlen (2011)

Uma outra opção para a avaliação do tamanho das inclusões é através do algoritmo “QulC” (Quantificação do conteúdo de inclusões). Neste caso, o cálculo é realizado pela estimativa do diâmetro esférico equivalente das inclusões (ESD: Equivalent Spherical Diameter).

Segundo Böhlen (2011), o diâmetro esférico equivalente é determinado considerando a inclusão como uma esfera de mesma massa. A massa média das inclusões pode ser obtida de duas formas: levando em consideração a concentração média do elemento principal das inclusões ou a massa extraída por uma única centelha durante a análise.

O cálculo do diâmetro também pode ser determinado por faixa de tamanho utilizando a classificação qualitativa (inclusões pequenas, médias e grandes).

A figura 3-46 mostra os resultados obtidos na determinação do diâmetro esférico equivalente de uma amostra de aço.

FAIXAS	AMOSTRA	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			CaO		
		Ø médio (µm)	SD (µm)	Nº de inclusões (µm)	Ø médio (µm)	SD (µm)	Nº de inclusões (µm)
3 SD - 9 SD	A	2,3	0,03	176	0,6	0,01	103
9 SD - 15 SD		2,5	0,06	34	0,7	0,01	1
> 15 SD		3,1	0,46	36	0,8	0,01	1

Figura 3-46: Cálculo do diâmetro esférico equivalente das inclusões (ESD).

Böhlen (2011)

De acordo com Li *et al.* (2011), a partir do cálculo do tamanho da inclusão, pode-se avaliar a distribuição de tamanhos das inclusões na amostra em estudo. Na figura 3-47 pode-se observar um exemplo de diagrama de distribuição de tamanhos para três amostras com base na aplicação do algoritmo “QuIC”.

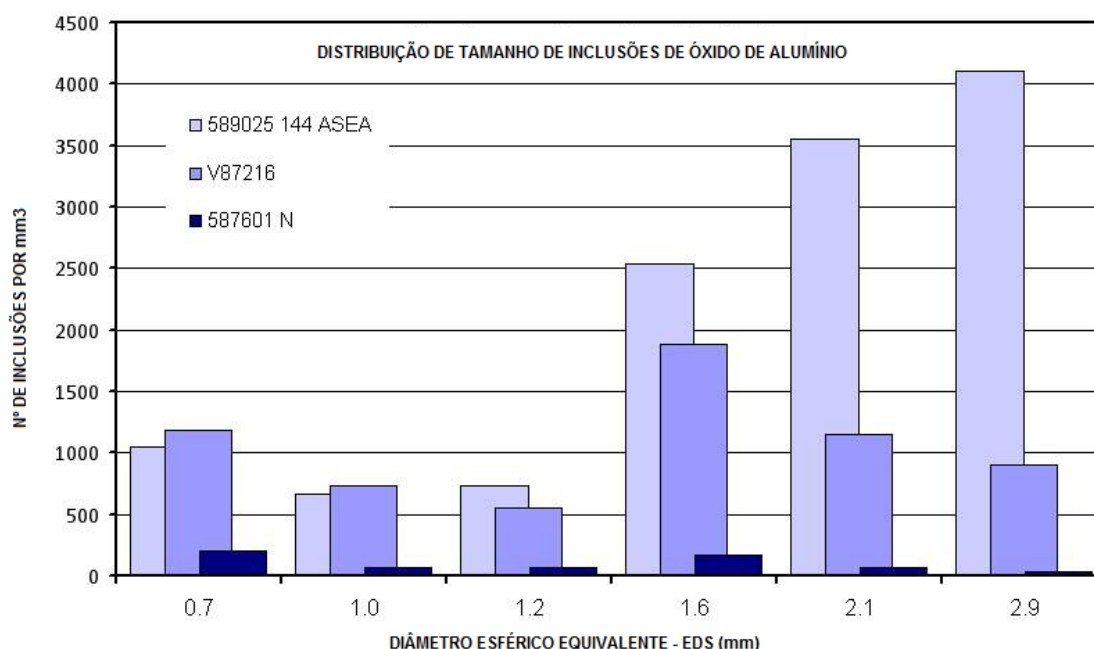


Figura 3-47: Distribuição de tamanho das inclusões de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em três amostras de aço baixa liga.

Li *et al.* (2011)

O algoritmo “QuIC” também pode ser utilizado para a determinação de outros parâmetros como por exemplo do teor de oxigênio total em aço.

Por causa da sensibilidade relativamente baixa do espectrômetro óptico para o oxigênio, essa análise sem o uso do Spark-DAT é semi-quantitativa abaixo de 60 ppm e muito limitada abaixo 30 ppm. Por isso, nas indústrias de aço, o oxigênio com concentrações muito baixas, normalmente é analisado em analisadores dedicados.

Nestes aparelhos o princípio de funcionamento é baseado na fusão da amostra em um cadinho de grafite de alta pureza sob um fluxo de gás inerte. O oxigênio presente na amostra sob a forma solúvel e sob a forma de inclusões reage com o carbono do cadinho para formar CO ou CO<sub>2</sub>. Estas espécies são então levadas pelo gás inerte até uma célula de infravermelho, onde são detectadas e utilizadas para fornecer o conteúdo de oxigênio total. A figura 3-48 mostra um exemplo de analisador de oxigênio por fusão.



Figura 3-48: Analisador de oxigênio.

Leco Corporation (2007)

Uma vez que a maior parte do oxigênio no aço sólido está presente sob a forma de inclusões de óxidos, pode-se relacionar a sua concentração com a quantidade de inclusões encontradas pelo Spark-DAT. Contando essas inclusões, o sistema pode levar a excelentes correlações entre a concentração de oxigênio medido pelo métodos de fusão e o número de inclusões de óxidos encontradas.

A figura 3-49 mostra a correlação obtida entre estes dois métodos em amostras de aço para rolamento.

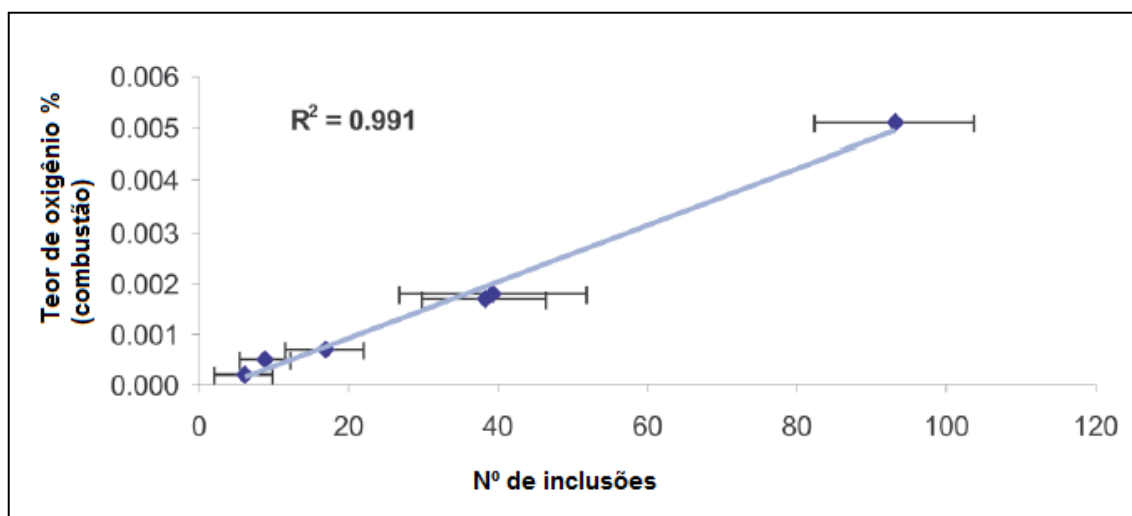


Figura 3-49: Comparativo entre o teor de oxigênio obtido pelo método de combustão e o número de inclusões encontradas com o Spark-DAT.

Thermo Fisher Scientific (2007)

O método é quantitativo e permite a determinação de oxigênio abaixo de 30 ppm, contudo o seu sucesso depende de como a amostra é recolhida e da uniformidade da distribuição das inclusões.

Além da análise de inclusões e de oxigênio, uma aplicação muito útil do Spark-DAT é a determinação da concentração das frações solúveis e insolúveis de alguns elementos. Esta análise já é realizada nos espectrômetros que não contam com essa tecnologia, contudo em alguns casos a sensibilidade destes métodos é insuficiente. Como o sistema permite a discriminação dos sinais emitidos devido às inclusões daqueles derivados da parte solúvel, ele pode fornecer o teor de solúveis e insolúveis na amostra estudada. Isso é possível, pois no diagrama de distribuição de intensidades mostrado na figura 3-33, estas frações possuem comportamentos diferentes. A porção solúvel, localizada na região de baixas intensidades, se comporta aproximadamente como uma função de Gauss. Já a fração insolúvel, localizada na região de intensidades mais elevadas, apresenta uma forma assimétrica de distribuição.

O algoritmo “Solúvel” possibilita a detecção da parte normal do gráfico de distribuição de intensidades e, por meio dos cálculos seguintes, permite a determinação do conteúdo de solúveis e insolúveis:

Primeiramente a razão entre as intensidades emitidas pela fração solúvel (numerador) e a soma de todas as intensidades coletadas (denominador) é calculada e denominada fator R, conforme mostra a equação 3-9:

$$R = \frac{\sum_{j=1}^n I_i \leq I_{Limite}}{\sum_{j=1}^n I_j} \quad (3-1)$$

Em seguida, a concentração total do elemento estudado ( $X_{tot}$ ) é mensurada pelo método normal de análise quantitativa.

O teor  $X_{tot}$ , é então multiplicado pelo fator R para estimar a concentração da fração solúvel ( $X_{sol}$ ), segundo a equação 3-10:

$$X_{sol} = R X_{tot} \quad (3-10)$$

A concentração da fração insolúvel pode ser então obtida pela equação 3-11.

$$X_{insol} = X_{tot} - X_{sol} \quad (3-11)$$

A figura 3-50 demonstra graficamente como é feito o cálculo do teor de solúveis e insolúveis para o alumínio em uma amostra de aço.

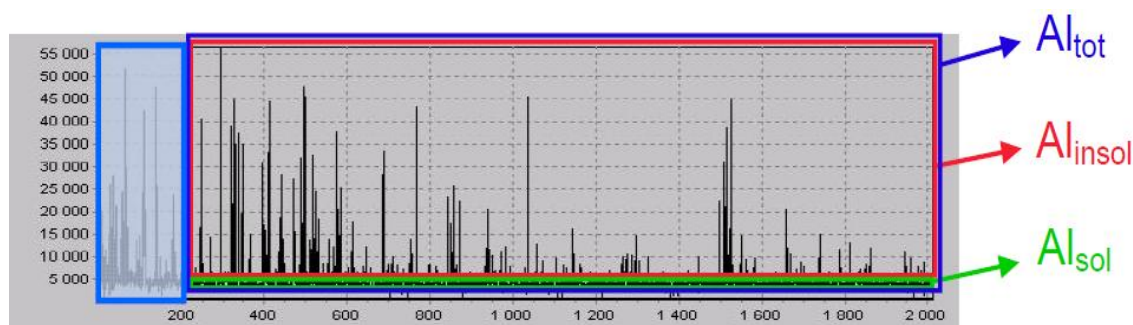


Figura 3-50: Cálculo do teor de Al solúvel e Al insolúvel com o Spark-DAT.

Böhlen (2011)

### 3.3.2.3 Spark-DAT versus demais técnicas:

O Spark-DAT possui algumas vantagens quando comparado com as metodologias convencionais de microscopia. Em primeiro lugar, a possibilidade de fornecer a análise química e informações sobre o conteúdo de inclusões com um único instrumento reduz o investimento e custos operacionais. Isso também simplifica e encurta o processo analítico, tornando-o adequado para controle de produção.

Como cada centelha remove um pequeno volume da amostra, como ilustra a figura 3-51 a técnica permite uma melhor avaliação do tamanho das inclusões que a microscopia. Nesta última, elas podem ser consideradas menores do que realmente são, caso o corte da amostra se dê em uma seção superficial como pode ser observado na figura 3-52.

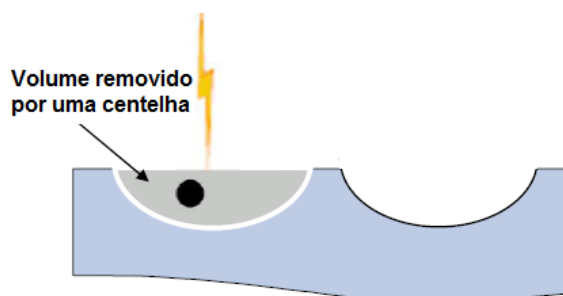


Figura 3-51: Análise em profundidade a partir da extração de um pequeno volume da amostra.  
Böhlen (2011)

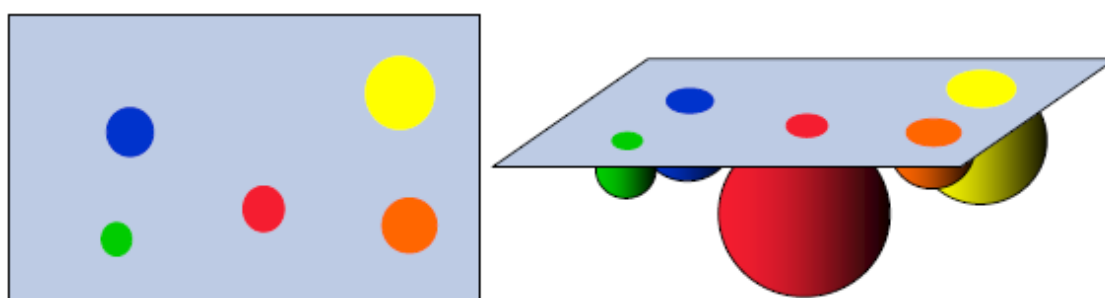


Figura 3-52: Inclusões relatadas como menores que seu tamanho real na microscopia.  
Böhlen (2011)

Outra vantagem importante está relacionada à representatividade da análise. Uma vez que o Spark-DAT é um método rápido ele permite avaliar uma área muito maior da amostra e em menos tempo que as outras técnicas alternativas.

Para Böhlen (2011), estes benefícios proporcionados pelo método dependem fortemente das condições de excitação. O sistema CCS (fonte de corrente controlada) gera centelhas reproduzíveis e permite o controle da descarga elétrica de acordo com a matriz analisada. Com a tecnologia TRS (Time Resolved Spectroscopy) (figura 3-53), o sinal de emissão não é integrado durante todo o processo de ignição, mas durante janelas de tempo bem definidas repetidas na frequência das centelhas individuais.

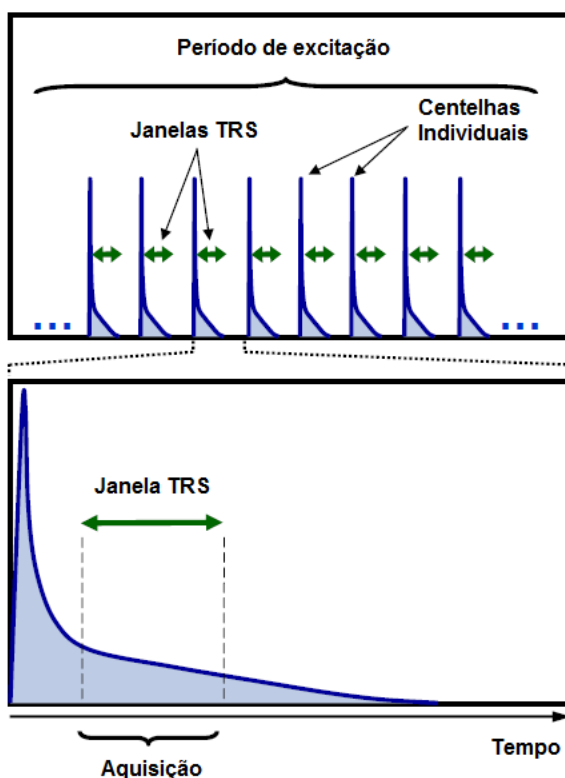


Figura 3-53: Tecnologia *Time resolved spectroscopy*.  
Thermo Fisher Scientific (2009)

O autor afirma contudo que o sistema, apresenta algumas desvantagens como a baixa sensibilidade para inclusões muito pequenas. Neste caso, por exemplo, várias inclusões pequenas podem dar origem a um único sinal indicando a presença de apenas uma inclusão como está exemplificado na figura 3-54.

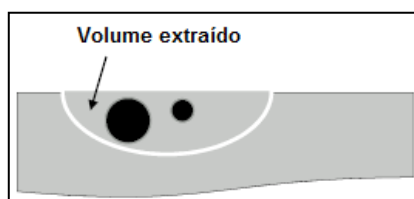


Figura 3-54: Inclusões pequenas dando origem a um único sinal.

Böhlen (2011)

Outro problema pode ocorrer na presença de inclusões muito grandes como a da figura 3-55, que podem dar origem a vários sinais. Por exemplo, quando várias centelhas são necessárias para a extração completa da inclusão o sistema pode indicar a presença de mais de uma.

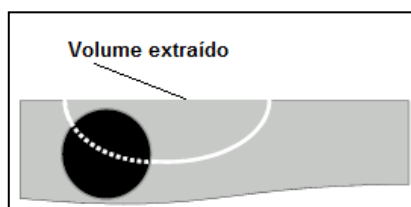


Figura 3-55: Inclusões grandes necessitam de várias análises para sua completa determinação.

Böhlen (2011)

Também, quando a concentração do elemento contido na inclusão é elevada na matriz pode ocorrer a ocultação de alguns picos, dificultando a detecção da inclusão (Böhlen, 2011).

Por fim, a técnica também é limitada na detecção da composição química das inclusões. Caso a espécie analisada seja bastante complexa e contenha muitos elementos em sua composição, o sistema só identificará quatro deles.

A figura 3-56 mostra um comparativo entre uma análise de Spark-DAT e uma análise de microscopia em uma mesma amostra. Pode-se perceber que ambas as técnicas possuem limitações que levam à erros de análise, contudo na maioria das vezes apresentam resultados confiáveis e que podem ser úteis no controle de qualidade durante o processo de fabricação.

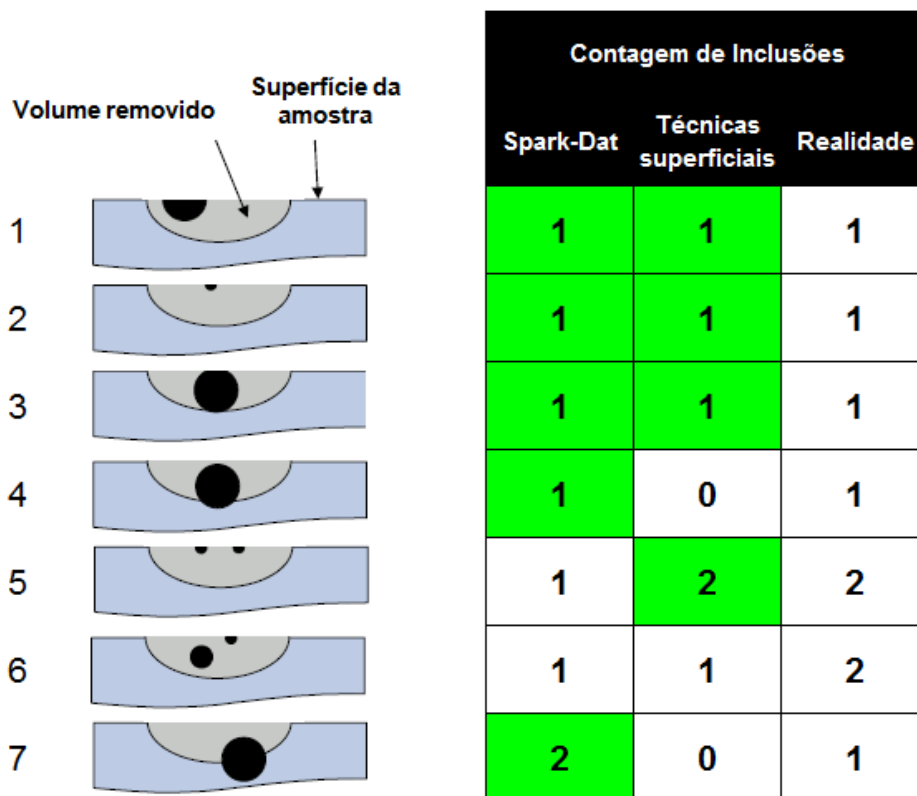


Figura 3-56: Comparativo entre o número de inclusões detectadas pelo Spark-DAT e por técnicas de microscopia.

Böhlen (2011)

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS

Para avaliar a possibilidade de aplicação da metodologia proposta na caracterização das inclusões em aços, foram coletadas doze amostras de tubos produzidos em diferentes corridas na V & M do BRASIL. A composição química típica do aço selecionado para os testes está listada na tabela IV-1.

Tabela IV-1: Composição química do aço V & M

%C	%Mn	%P	%S	%Si	%Ni	%Cr	%Mo	%Al	%V	%Ti
0,35	1,00	0,020	0,005	0,40	0,15	1,50	1,00	0,055	0,070	0,020

As amostras foram submetidas a ensaios efetuados com o auxílio dos seguintes equipamentos:

- Análises de imagens, composição química e tamanho das inclusões: Microscópio eletrônico de varredura do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG, modelo Inspect S-50 e marca FEI, com um detector de raios-x por energia dispersiva modelo Gêneses e marca EDAX, acoplado ao mesmo.
- Avaliação do número e tipo de inclusões segundo o Método D da norma ASTM E45 (2005): Microscópio óptico modelo Metalloplan e marca Leitz do Departamento de Pesquisa da V & M do BRASIL.
- Análises com o sistema Spark-DAT: Espectrômetro de emissão óptica modelo ARL 4460 da marca Thermo Scientific do Laboratório Químico da V & M do BRASIL.

A configuração eletrônica do espectrômetro óptico foi modificada com a instalação do sistema Spark-DAT para permitir a aquisição dos dados de intensidades após cada centelha individual. Os canais de 28 elementos químicos foram interligados a este sistema, dentre eles Al, Si, Mn, S, Mg, Ca e Ti.

## 4.2 METODOLOGIA

A primeira etapa do trabalho consistiu na contagem e caracterização das inclusões encontradas nas amostras com o auxílio das técnicas de microscopia. Com base nas informações obtidas nestes equipamentos, foi desenvolvido um método de análise no espectrômetro de emissão óptica acoplado com o Spark-DAT para permitir a detecção das mesmas inclusões e a posterior comparação dos resultados.

### 4.2.1 Coleta e preparação das amostras

Para a realização dos testes foram coletadas doze amostras de tubos do aço V & M. Estas, nomeadas de  $A_1$  a  $A_{12}$ , foram preparadas previamente para a análise por microscopia no laboratório do Departamento de Pesquisa da V & M do BRASIL. O procedimento adotado foi o descrito na norma ASTM E45 (2005) (corte, lixamento e polimento). A figura 4-1 mostra o resultado final desta etapa.

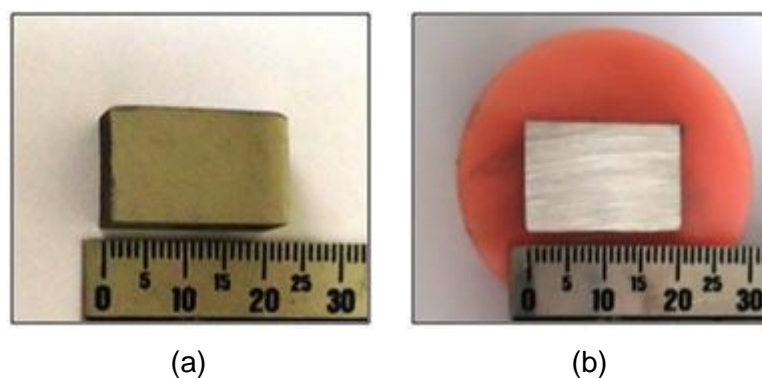


Figura 4-1: Amostras preparadas para análise por microscopia: (a) preparação para o microscópio eletrônico de varredura (b) preparação para o microscópio óptico.

Após a preparação, uma região circular de diâmetro de 10 mm foi marcada no centro da superfície polida de cada amostra como mostra a figura 4-2. O objetivo desta marcação foi restringir a um mesmo local a área avaliada por todas as técnicas. O diâmetro de 10 mm foi escolhido em função da região atingida pelo centelhamento em uma análise por espectrometria óptica.

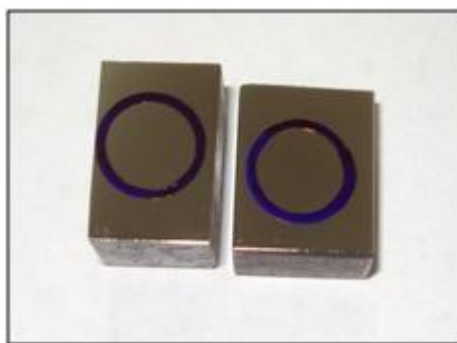


Figura 4-2: Região demarcada para análise por microscopia e Spark-DAT.

#### 4.2.2 Análise das inclusões com as técnicas de microscopia.

No microscópio eletrônico de varredura foram avaliadas nove das doze amostras ( $A_1$  a  $A_9$ ). Em cada uma delas foram escolhidas aleatoriamente 30 inclusões para análise localizadas no interior da região delimitada, conforme indicado na figura 4-3. Para cada inclusão foi determinado o tamanho e a composição química por EDS.

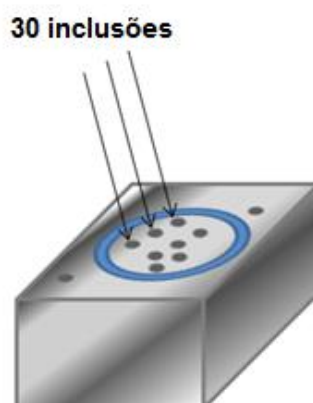


Figura 4-3: Seleção de inclusões para análise no microscópio eletrônico de varredura.

Outras três amostras ( $A_{10}$  a  $A_{12}$ ) foram examinadas no microscópio óptico para a caracterização segundo o Método D proposto na norma ASTM E45 (2005).

Cada uma das inclusões encontradas foram classificadas segundo os seguintes critérios:

- Tipo de Inclusão: Tipos A (Sulfetos), B (Alumina), C (Silicatos) e D (Óxidos).
- Espessura: séries grossa ou fina.

- Severidade: 6 níveis variando de 0,5 a 3,0, segundo a quantidade de inclusões por unidade de superfície. Esta medida é obtida a partir do comprimento total das inclusões dos tipos A, B e C, e a partir da contagem de inclusões do tipo D.

#### 4.2.3 Análise das inclusões com a metodologia Spark-DAT

Uma vez identificados os componentes das inclusões avaliadas pela microscopia, foi desenvolvido um programa de análise no software do espectrômetro óptico para possibilitar a avaliação dos mesmos com o Spark-DAT.

Para cada característica mensurada (tipo, tamanho e número), o programa utilizou os algoritmos desenvolvidos pelo fabricante para coletar os sinais de cada elemento e gerar informações sobre as inclusões encontradas. Foram aplicados os algoritmos de contagem do número de inclusões por elemento (Picos) e de compostos multielementares com até quatro espécies (Composição). Além disso, também foi utilizado o algoritmo que efetua o cálculo do tamanho das inclusões através da determinação do diâmetro esférico equivalente (QuIC).

As condições analíticas utilizadas foram as indicadas pelo fabricante para este tipo de medição:

- Tempo de fluxo de argônio antes da análise de 4 s, para a limpeza do ambiente da câmara de queima.
- Tempo de análise pelo Spark-DAT de 5 s.
- Descarte dos primeiros 500 sinais de intensidade para evitar os efeitos de instabilidade inicial da análise.

As amostras foram mensuradas respeitando o limite da região demarcada previamente com caneta, conforme pode ser visto na figura 4-4.



Figura 4-4: Área analisada pelo Spark-DAT

#### 4.2.4 Determinação do teor de Al solúvel com o Spark-DAT

Com o auxílio dos algoritmos que compõem o sistema Spark-DAT é possível calcular o teor de alguns elementos tais como de Ca, B e Al em sua forma solúvel e insolúvel. Neste trabalho pretendeu-se avaliar a aplicação desta técnica para a determinação de alumínio solúvel e insolúvel. Para tal os algoritmos matemáticos  $Al_{tot}$  e  $Al_{sol}$  foram integrados ao programa elaborado no software do espectrômetro.

A validação do método de medição foi realizada por comparação com valores certificados de um conjunto de padrões de referência de diferentes teores. Os padrões foram escolhidos de forma a abranger a faixa de teores dos aços da V & M do BRASIL a ser analisada na rotina pelo laboratório químico.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 ANÁLISE DAS INCLUSÕES COM AS TÉCNICAS DE MICROSCOPIA

#### 5.1.1 Análise das inclusões com o microscópio eletrônico de varredura

O exame das amostras realizado por MEV/EDS indicou a predominância de inclusões contendo Al, O, Ca, S e Mg como pode ser observado no espectro obtido da figura 5-1. A avaliação destes componentes e de seu percentual em massa dado pela microanálise química por energia dispersiva revelou a presença de inclusões de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), sulfeto de cálcio ( $\text{CaS}$ ), e aluminatos de cálcio ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \cdot \text{CaO}_y$ ) puros ou combinados com óxidos de cálcio e de magnésio ( $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$ ). Estas espécies são comumente encontradas em aços desoxidados ao alumínio, como é o caso do material estudado. Em algumas análises também foram observados traços de Ti, Nb e N, indicando a presença de nitretos destes metais.

No anexo 8.1, estão apresentadas outras micrografias geradas para as amostras, juntamente com seus respectivos espectros de EDS.

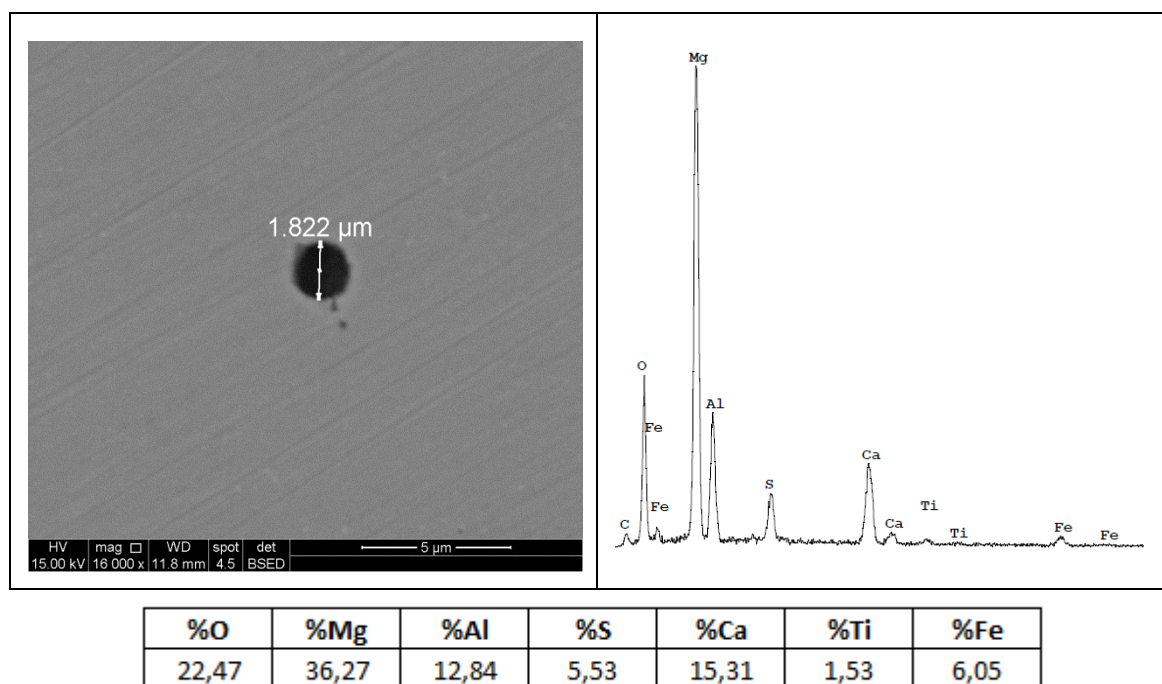


Figura 5-1: Micrografia e espectro de EDS da inclusão 11 encontrada na amostra  $A_3$ .

A ferramenta de mapeamento fornecida pelo microscópio eletrônico de varredura e EDS possibilitou a visualização da distribuição destes elementos detectados nas inclusões, como mostra a figura 5-2.

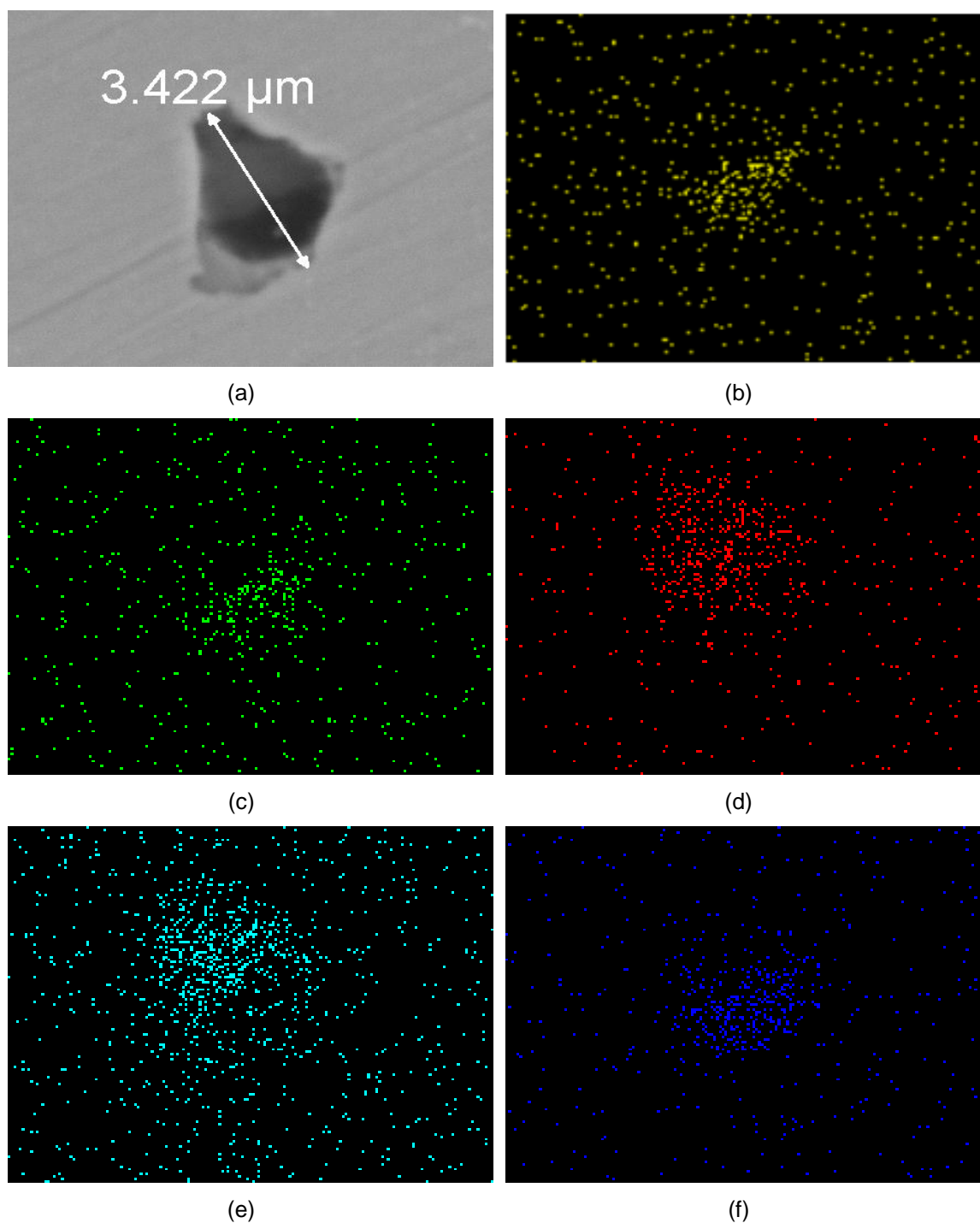


Figura 5-2: Inclusão encontrada na amostra A<sub>3</sub> com sua respectiva distribuição elemental: (a) micrografia da inclusão, (b) alumínio, (c) oxigênio, (d) cálcio, (e) enxofre e (f) magnésio.

Com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura também foi possível mensurar o tamanho de cada inclusão, conforme foi feito nas figuras 5-1 e 5-2. Todas as inclusões avaliadas situam-se na classe das microscópicas, pois apresentam tamanhos dentro da faixa de 1  $\mu\text{m}$  a cerca de 9  $\mu\text{m}$ . A maior parte delas possui diâmetro entre 1  $\mu\text{m}$  e 5  $\mu\text{m}$ , como mostra a figura 5-3 a seguir.

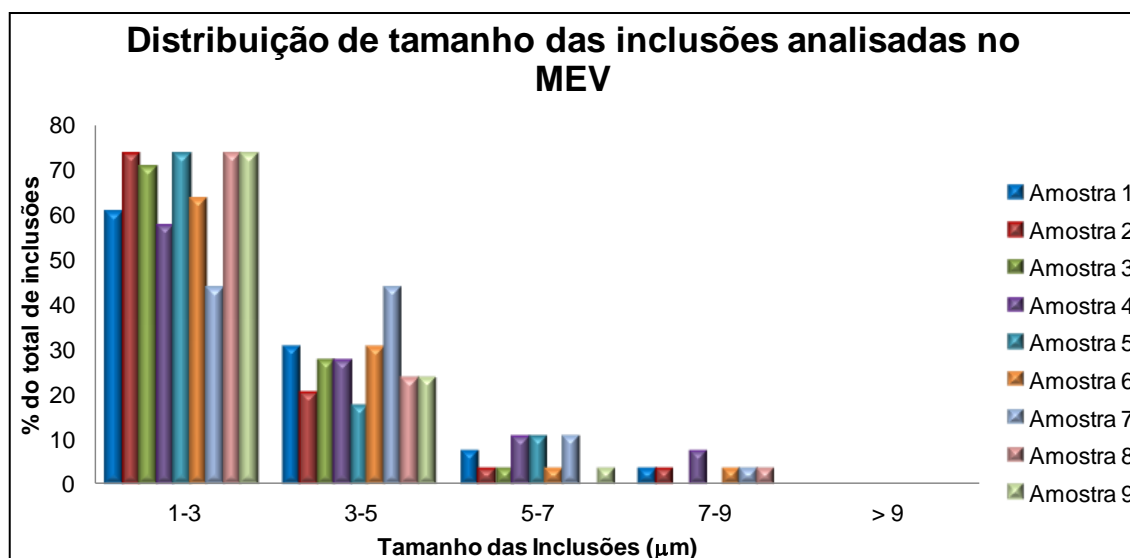


Figura 5-3: Distribuição de tamanho das inclusões analisadas no MEV.

Os resultados das medições de tamanho das inclusões obtidos nas amostras estudadas estão descritos nas tabelas VIII-1 a VIII-9 do anexo 8.2, onde também podem ser encontrados seus componentes químicos.

#### 5.1.2 Análise das inclusões com o microscópio óptico

As tabelas V-1 a V-3 apresentam os resultados da contagem de inclusões executada nas amostras  $A_{10}$  a  $A_{12}$  pelo microscópio óptico em conformidade com o método D da norma ASTM E45. Para cada amostra foram medidos campos com uma ampliação de 100 vezes e com uma área de 0,50  $\text{mm}^2$ .



As três amostras estudadas apresentaram resultados bastante semelhantes. Nelas foram encontradas inclusões não metálicas de óxidos globulares (tipo D), sulfetos (tipo A) e alumina (tipo B), sendo estas duas últimas em menor número. Este resultado vem ratificar as informações encontradas pela análise de microscopia eletrônica em amostras do mesmo aço que sugeriu a presença de óxidos e aluminatos, além do sulfeto de cálcio.

A maior parte das inclusões detectadas encontra-se nos níveis de severidade iguais a 0.5 e 1.0 e com espessura fina. Isto comprova a predominância de inclusões pequenas que não acarretam em grande prejuízo para as propriedades mecânicas do aço estudado. Não foram observadas inclusões de silicato (tipo C).

## 5.2 ANÁLISE DAS INCLUSÕES COM A METODOLOGIA SPARK-DAT

No programa elaborado para a análise de inclusões no espectrômetro foram utilizados os mesmos elementos encontrados predominantemente nas inclusões pela microscopia óptica e eletrônica: Al, O, Ca, S e Mg. Os componentes foram inseridos na forma dos compostos multielementares sugeridos pela microscopia como apresentado na tabela V-4.

Tabela V-4: Compostos avaliados com o Spark-DAT

COMPOSTOS	Al	Ca
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaS
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .CaO	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .CaO.CaS	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .CaO.MgO	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .CaO.MgO.CaS	

Para a detecção de inclusões de alumina pura (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) foram contadas as correlações entre os picos de Al e O que não se correlacionaram com picos de Ca e Mg para excluir os aluminatos. No caso dos aluminatos de cálcio puros (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.CaO), foram contados os picos formados simultaneamente entre Al e Ca que não se combinaram com picos de Mg e S. Para os aluminatos combinados com CaS e/ou MgO, foram adotadas as seguintes correlações:

- Entre picos de Al, Ca e S sem a presença do Mg para avaliar a presença de inclusões de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.CaO.CaS;

- Entre Al, Ca e Mg sem S para visualizar inclusões de  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaO}\cdot\text{MgO}$ ;
- Todas as combinações entre Al, Ca, S e Mg para a detecção de  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{CaS}$ .

Na detecção dos aluminatos não foi necessário avaliar as correlações entre o oxigênio e os demais elementos, uma vez que ele está certamente presente nestas espécies. Este artifício possibilita a detecção de inclusões que contém até 5 elementos: 4 elementos distintos e o oxigênio.

Por fim, para a detecção de inclusões de sulfeto de cálcio foram contadas as correlações entre os picos de Ca e S sem a presença de Al.

#### 5.2.1 Composição química das inclusões

Nos diagramas de intensidade gerados para as amostras analisadas pelo Spark-DAT, é possível verificar a presença de picos dos mesmos elementos químicos encontrados predominantemente pelo MEV/EDS: Al, O, Ca, S, Mg. Este resultado demonstra que existe uma coerência entre as técnicas quanto à composição química das inclusões detectadas.

Na figura 5-4 são apresentandos, como exemplo, os diagramas obtidos para cada elemento avaliado na amostra  $A_5$ . Nestes gráficos, o eixo y representa as intensidades mensuradas pelas centelhas individuais e o eixo x, o número de centelhas descarregadas. Se combinados, estes diagramas confirmam a presença de inclusões de alumina, de sulfeto de cálcio, óxidos e aluminatos, como foi sugerido pela microscopia. Este fato pode ser observado pela ocorrência de picos de intensidade simultaneamente entre os elementos químicos destes compostos.

As setas na figura apontam algumas coincidências encontradas entre os picos de Al, O, Ca, S e Mg, indicando a presença de aluminato de cálcio combinado com sulfeto de cálcio e óxido de magnésio. Também podem ser visualizadas claramente as correspondências existentes entre picos de Ca e S comprovando a presença de sulfeto de cálcio.

Outras coincidências obtidas são mais difíceis de serem notadas pela simples avaliação dos gráficos. Principalmente quando se tratam de inclusões pequenas nas

quais os picos possuem menor intensidade. O software, contudo, consegue detectá-las facilmente pois se baseia nos cálculos citados na seção 3.3.2.2.

No anexo 8-3 podem ser encontrados os diagramas obtidos para as demais amostras avaliadas.

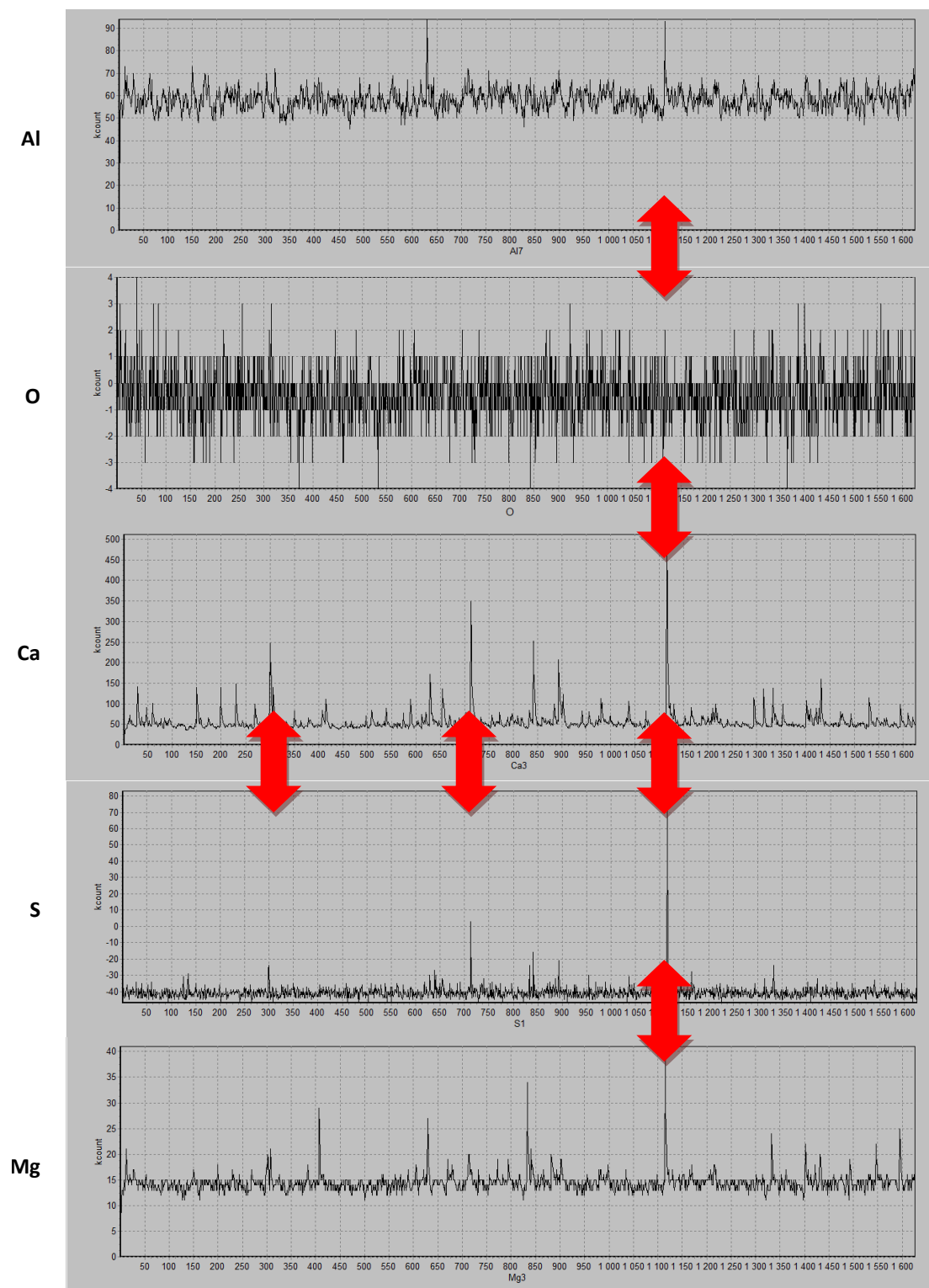


Figura 5-4: Diagramas de intensidades gerados pela amostra A<sub>5</sub>.

Outra funcionalidade identificada pela avaliação dos diagramas de intensidade está relacionada à possibilidade de comparação do nível inclusional apresentado por diferentes amostras. A figura 5-5 ilustra esta aplicação confrontando a quantidade de inclusões de CaS encontradas em duas das amostras avaliadas. Pode-se perceber claramente que a amostra “A” apresenta um número maior de inclusões de sulfeto que a amostra “B”.

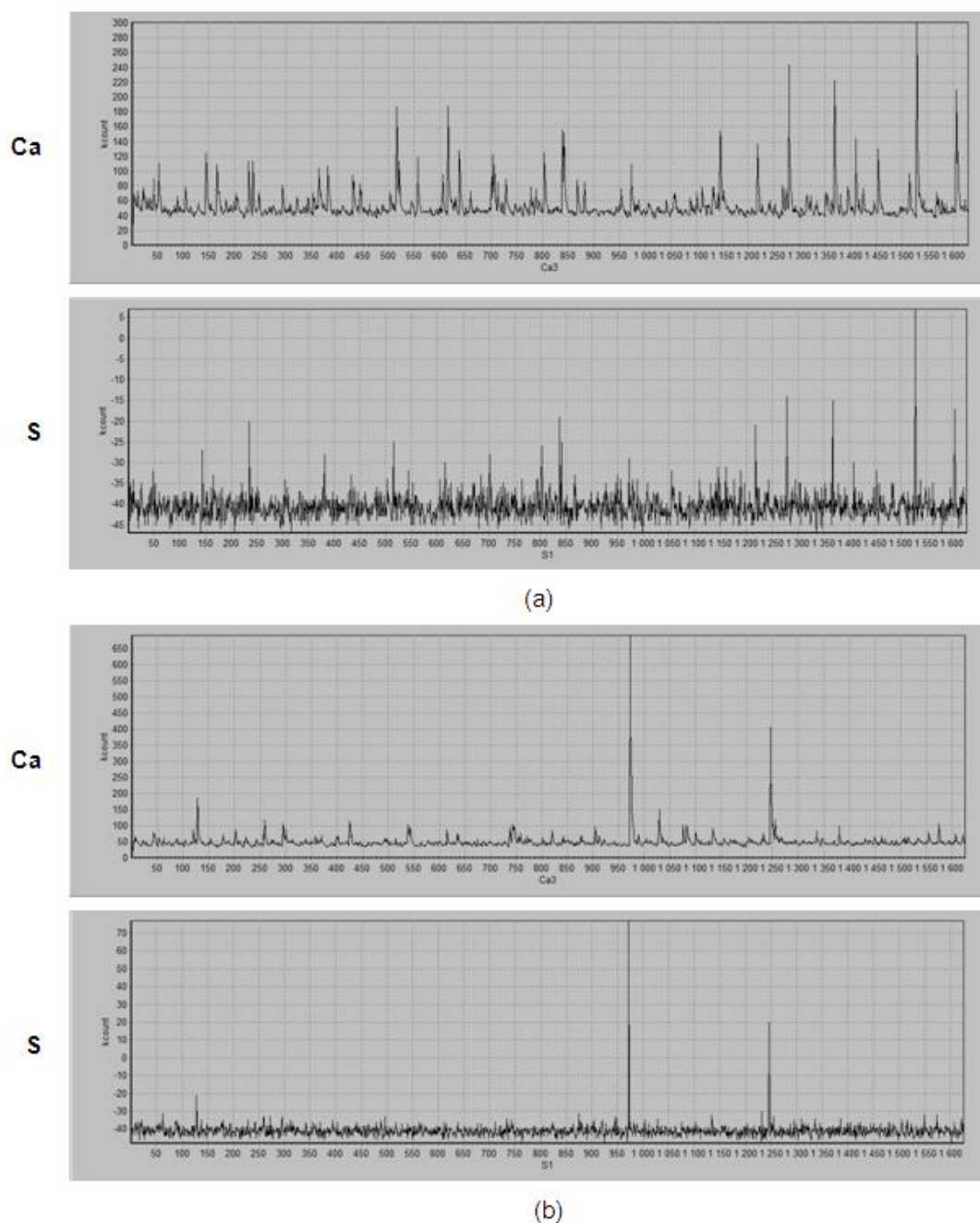


Figura 5-5: Diferentes níveis inclusionais: (a) amostra 6 “mais suja” (b) amostra 9 “mais limpa”

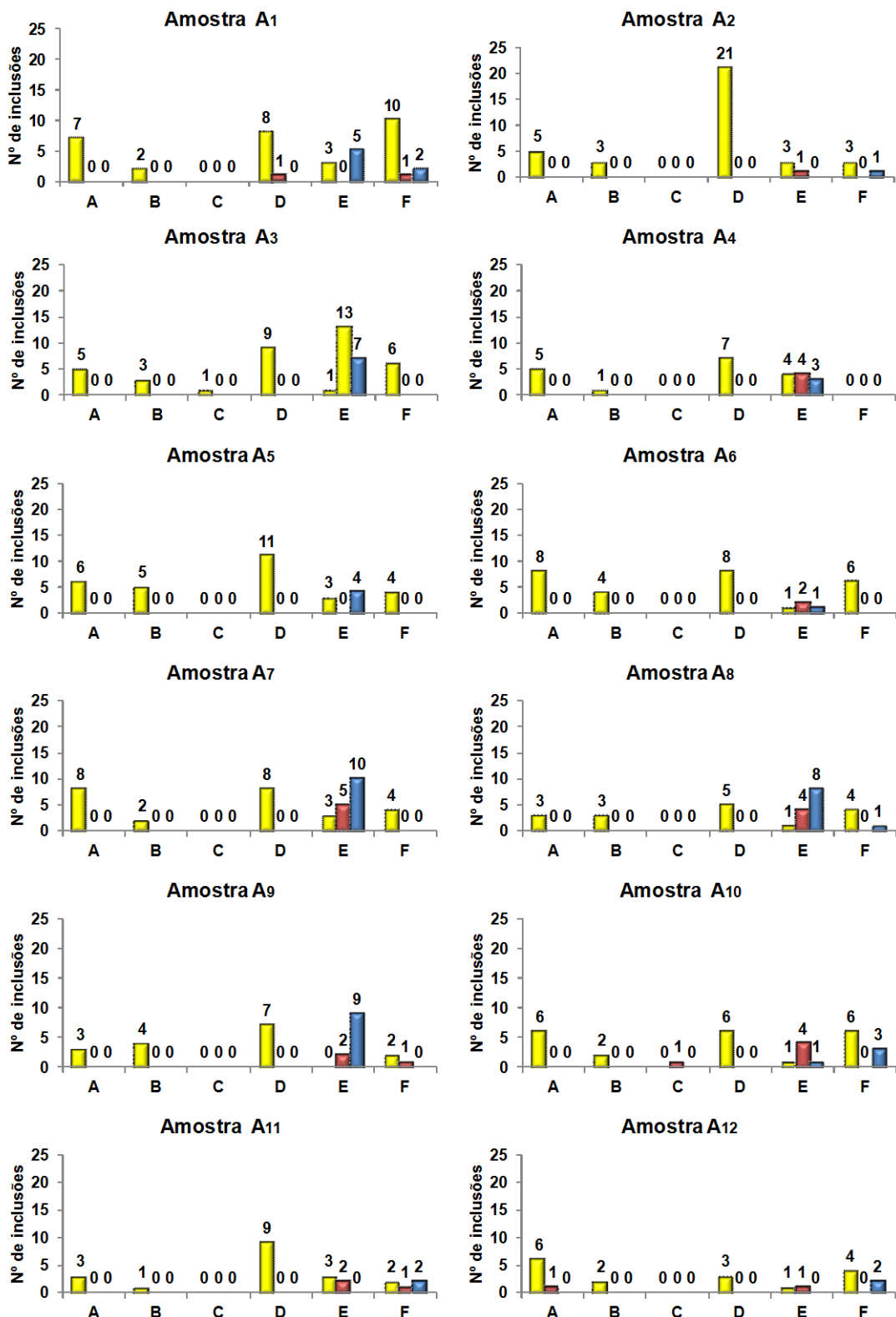
### 5.2.2 Análise qualitativa do tamanho das inclusões.

Na análise qualitativa com o Spark-DAT foram encontradas inclusões predominantemente compostas de alumina, aluminatos e sulfeto de cálcio. Em sua maioria estas inclusões foram classificadas como pequenas de maneira semelhante como o ocorrido nos testes com métodos convencionais.

A figura 5-6 ilustra estes resultados das inclusões encontradas nas amostras  $A_1$  a  $A_{12}$ .

Nos cálculos, os pulsos gerados com baixa intensidade foram considerados como fornecidos pelos elementos presentes na matriz metálica e aqueles com intensidades elevadas (picos) como fornecidos pelos elementos contidos nas inclusões.

Os parâmetros escolhidos para indicar as três faixas de tamanho adotadas (pequenas, médias e grandes) foram os apresentados nas equações da seção 3.3.2.2.



Legenda:

<b>A</b> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>D</b> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . CaO. MgO	<span style="display:inline-block; width:15px; height:15px; background-color:yellow; border:1px solid black;"></span> Pequenas
<b>B</b> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . CaO	<b>E</b> CaS	<span style="display:inline-block; width:15px; height:15px; background-color:red; border:1px solid black;"></span> Médias
<b>C</b> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . CaO. CaS	<b>F</b> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . CaO. MgO. CaS	<span style="display:inline-block; width:15px; height:15px; background-color:blue; border:1px solid black;"></span> Grandes

Figura 5-6: Classificação qualitativa de tamanho das inclusões.

Quanto ao número de inclusões detectadas, ao confrontar os resultados das amostras A<sub>10</sub> a A<sub>12</sub> no Spark-DAT com aqueles encontrados no microscópio óptico, verifica-se que os resultados são coerentes. Embora no microscópio óptico tenha sido avaliada uma área maior que a que foi delimitada para o Spark-DAT, em virtude do procedimento exigido pelo Método D, a predominância de inclusões de óxido é observada nos dois métodos. Os resultados obtidos para alumina e sulfeto foram bem semelhantes, ocorrendo uma divergência um pouco maior para a contagem de óxidos.

Tabela V-5: Comparativo entre os resultados de microscopia óptica e do Spark-DAT

Amostra	Microscopia Óptica				Spark-DAT			
	Sulfeto	Alumina	Silicato	Óxido	Sulfeto	Alumina	Silicato	Óxido
A10	9	3	0	98	6	6	0	18
A11	7	6	0	94	5	3	0	15
A12	4	10	0	84	2	7	0	11
Área média avaliada = 293 mm <sup>2</sup>					Área média avaliada = 79 mm <sup>2</sup>			

### 5.2.3 Análise quantitativa do tamanho das inclusões

Na análise quantitativa, a distribuição de tamanho das inclusões dadas em micrometros pelo Spark-DAT foi confrontada com os resultados fornecidos pela microscopia eletrônica de varredura. Os gráficos da figura 5-7 mostram este comparativo entre as duas técnicas.

A avaliação dos resultados mostra que as duas técnicas de medição apresentam uma distribuição de tamanho deslocada para inclusões pequenas de até aproximadamente 5 µm. Contudo, para a microscopia eletrônica, a maior parte das inclusões presentes possuem tamanhos na faixa de 1 a 3 µm, e para o Spark-DAT na faixa de 1 a 5 µm.

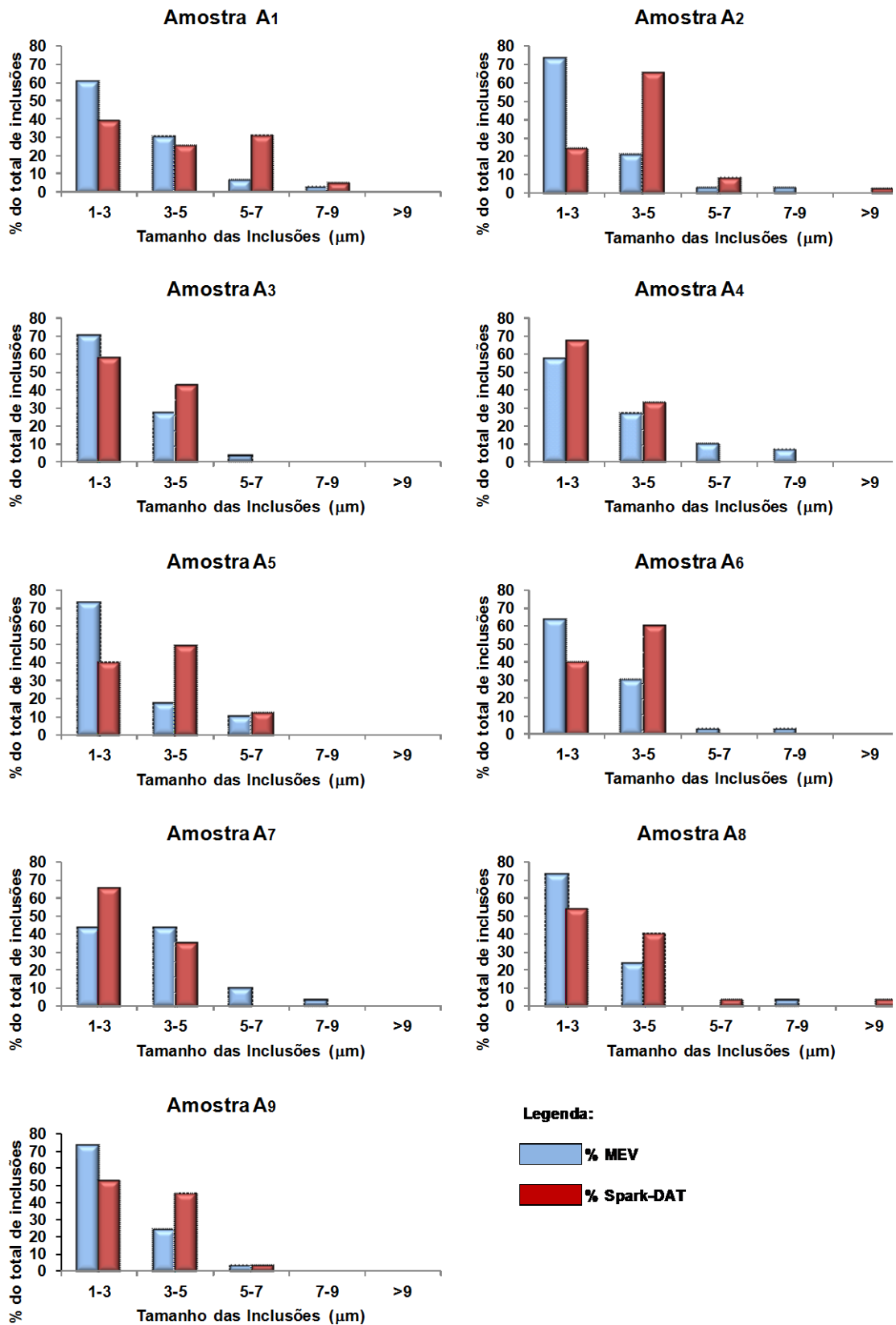


Figura 5-7: Distribuição de tamanho das inclusões com o MEV e o Spark-DAT

Este comportamento do Spark-DAT que favorece a detecção de inclusões maiores que o MEV também foi observado em algumas pesquisas encontradas na literatura a respeito desta medição de tamanhos. Segundo Pande *et al.* (2011), esse fato pode significar que duas ou mais inclusões muito pequenas podem estar sendo removidas em uma única centelha, dando a impressão de que foi encontrada uma inclusão de tamanho maior que o real.

Outra explicação pode estar no fato de o Spark-DAT ser um método de análise em volume. Assim, como cada centelha remove uma pequena quantidade da amostra, a técnica pode detectar inclusões com um melhor alcance em profundidade. Na microscopia, por ser uma técnica de análise superficial, as inclusões podem ser consideradas menores do que realmente são, caso o corte da amostra se dê em uma seção superficial. Contudo esta diferença encontrada entre as duas técnicas de medição não é significativa para impossibilitar a utilização do sistema para essa aplicação na rotina de produção.

### 5.3 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE AL SOLÚVEL COM O SPARK-DAT

Na tabela V-6 são apresentados os dados comparativos entre valores medidos de  $Al_{sol}$  e  $Al_{tot}$  e os valores certificados dos padrões utilizados. Pode-se observar que os valores medidos encontram-se dentro dos limites da incerteza dos padrões, demonstrando que o método de Spark-DAT oferece resultados com boa precisão para a este tipo de análise.

Tabela V-6: Comparativo entre os valores certificados de alumínio solúvel e os medidos pela técnica Spark-DAT

Material de Referência	Valores Certificados		Spark-DAT	
	$Al_{tot}$	$Al_{sol}$	$Al_{tot}$	$Al_{sol}$
<b>CKD 181-B</b>	0,016 +-0,001	0,014+-0,001	0,0162	0,0132
<b>CKD 186-B</b>	0,042+-0,002	0,038+-0,003	0,0440	0,0382
<b>CKD 188-A</b>	0,093+-0,003	0,083+-0,004	0,0960	0,0870

## 6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, é possível afirmar que o Spark-DAT é uma ferramenta capaz de efetuar com boa confiabilidade uma rápida avaliação da composição química, do tamanho e número de inclusões presentes em amostras de aço. Esta caracterização pode ser realizada juntamente com a análise química do material, o que a torna ainda mais atrativa para aplicação na siderurgia.

A grande vantagem oferecida pelo método quando comparado com os convencionais é a elevada quantidade de informações fornecidas em pouco segundos, o que o torna bastante útil para diversas aplicações na área siderúrgica. Além disso, com uma única análise podem ser mensuradas centenas de inclusões, tarefa difícil para as demais técnicas atuais.

Os resultados deste comparativo mostraram coerência entre todas as metodologias utilizadas quanto à composição química das inclusões detectadas e seus respectivos tamanhos. No aço estudado foram detectadas inclusões contendo Al, O, Ca, S e Mg que, no Spark-DAT, foram traduzidas em alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), sulfeto de cálcio (CaS) e aluminatos de cálcio ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \cdot \text{CaO}_y$ ) puros ou combinados.

Quanto ao tamanho, observou-se que o Spark-DAT apresentou uma tendência a informar resultados um pouco maiores que os produzidos pelo MEV, mas este desvio não inviabiliza a utilização do método, pois é pouco significativo. A técnica possui uma vantagem sobre a microscopia eletrônica, pois permite a análise da inclusão com uma maior profundidade e não somente em sua superfície. Desta forma, uma medida mais realista dos tamanhos das microinclusões pode ser obtida.

Outra aplicação estudada para a nova metodologia foi na análise da fração solúvel de alguns elementos, informação bastante relevante para o controle das inclusões durante as etapas de fabricação do aço. O algoritmo foi testado para a determinação de alumínio solúvel e foi comprovada a capacidade de oferecer resultados com precisão.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASTM INTERNATIONAL – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, West Conshohocken. *ASTM E45-05*; Standard Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steel. 2005. 19p.

AUCLAIR G.; MEILLAND R. MEYER F. Methods for assesement of cleanliness in superclean steels: Application to bearing steels. *Revue de Metallurgie*.Vol 1, pp119-130, January, 1996.

BAPTÍSTA A. L. B.; SOARES A. R; NASCIMENTO I. A. *O ensaio metalográfico no controle de qualidade*. Volta redonda, Rio de Janeiro. UFF/EEIMVR. Disponível em: [http://www.spectru.com.br/ensaio\\_metal.pdf](http://www.spectru.com.br/ensaio_metal.pdf). Acesso em: junho de 2011.

BÖHLEN, J. M. *Latest Developments in Optical Emission Spectroscopy*. In: MEETING SPARK-DAT & AUTOMATION, 2011, Belo Horizonte: Thermo Fisher Scientific, 2011. p.71

BRANDÃO P. R. *Microscopia eletrônica de varredura - MEV: Notas de Aula da disciplina Métodos de Instrumentação e Análise*. Belo Horizonte, 2012.

COLPAERT H. *Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns*. 4ª edição. São Paulo: Blucher, 2008.

DEDAVID B.A.; GOMES C.I.; MACHADO G. *Microscopia eletrônica de varredura: Aplicações e preparação de amostra*. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. 60p.

FACO R. J. *Levantamento das inclusões nos principais grupos de aço produzidos em aciaria do tipo LD*. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2005. 108p. (Dissertação de mestrado em Engenharia Metalúrgica).

HAHNE C. *Otimização do processo de desoxidação do aço e tratamento de inclusões com cálcio para fundição no lingotamento contínuo*. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 1998. 124p. (Dissertação de mestrado em Engenharia Metalúrgica).

HERZOG Maschinenfabrik GmbH+Co, 2012. Disponível em: <http://www.herzog-maschinenfabrik.de>. Acesso em: dezembro de 2012.

KIESSLING, R.; LANGE, N. *Non-metallic Inclusions in steel*. London: The Metals Society, 1978.

LECO Corporation, 2007. Disponível em: [http://www.leco.com/resources/application\\_notes/InorganicAppNotes.html](http://www.leco.com/resources/application_notes/InorganicAppNotes.html). Acesso em 10 de novembro de 2012.

LI, K.; HALÁSZ, E.; BÖHLEN, J. M. Ultra-fast quantitative analysis of non-metallic inclusions in steel. *Millennium Steel*, Londres p. 179-182, maio 2011.

MALISKA, A. M. *Microscopia eletrônica de varredura*. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC. 2004. 98 p. Disponível em: [http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV\\_Apostila.pdf](http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_Apostila.pdf). Acesso em: 15 de novembro de 2011.

MANSUR, H. S. Biomateriais. Versão pré-editorial parte.1. Capítulo 7. Técnicas de Caracterização de Materiais. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG. p. 44. Disponível em: <http://www.biomaterial.com.br/capitulo7part01.pdf>. Acesso em: 15 de novembro de 2012.

MARTINS. Espectrometria para usuários. Belo Horizonte: DAC Instrumentos, 2006.

MEILLAND R.; DOSDAT L. Rapid characterization of inclusionary cleanliness in steels by PDA-OES mapping. *Revue de Métallurgie*. Vol. 99. Nº 4, 2002.

MORAES L. A. B. *Caracterização de Macro e Micro-inclusões em aços acalmados ao alumínio produzidos por lingotamento contínuo*. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2009. 162p. (Dissertação de mestrado em Engenharia Metalúrgica).

NETO, M. F. *Análise de inclusões não metálicas em aço de baixo carbono desoxidado ao alumínio produzido por lingotamento contínuo*. Campinas: Faculdade Estadual de Campinas, 2001, 248p. (Dissertação de mestrado em Engenharia Metalúrgica).

ONODERA M.; NISHIZAKA K.; SAEKI M.; SAKATA T. Nippon Steel Technical Report Overseas. Vol. 9. 1977.

PANDE M. M.; GUO M.; DUMAREY R.; DEVISSCHER S; BLANPAIN B. Determination of steel cleanliness in ultra low carbon steel by pulse discrimination analysis optical emission spectroscopy technique. *ISIJ International*. Vol. 51, Nº 11, pp. 1778–1787, 2001.

PCE Iberica S.L. Disponível em: <http://www.pce-instruments.com>. Acesso em: 22 de Janeiro de 2013.

REINHOLDSSON F.; LIND A.; NILSSON R.; Reinholdsson, F; Lind, A; Nilsson, R; Rapid determination of inclusion characteristic in bearing steel production. In: Fifth International Conference on Clean Steel. Balatonfured, Hungria, 1997.

RIBEIRO D.; SAMPAIO R. S.; CASTRO, L. F. A.; TAVARES R. P.; QUINTÃO H. A.; CRUZ C. A.; SILVA C. A.; FERREIRA M. A. C.; AZEVEDO F. R. S. *Refino Secundário dos Aços*. Curso da ABM, 1996.

SLICKERS K. *Automatic emission spectroscopy*. Giessen, Alemanha, 1977.

THERMO ELECTRON S.A. *Ultra-fast evaluation of non-metallic inclusions in low alloy steel samples: Application Report: AR-OE-06-01*, Ecublens, Suíça, 6p. 2001.

THERMO FISCHER SCIENTIFIC. *Spark-Dat option: Report Manual nº AA83432-04* Waltham, 2003.

THERMO FISCHER SCIENTIFIC. *Spark-DAT Option: On-Line Single Spark Analysis: Application Note: 41232*, Ecublens, Suíça, 4p. 2007.

THERMO FISCHER SCIENTIFIC. Recent Advances in Spark AES In: MEETING SPARK-DAT, 2009.

THERMO FISCHER SCIENTIFIC. *Optical Emission Parts & Consumables*. Estados Unidos, 2010.

THERMO FISCHER SCIENTIFIC. *Ultra-fast analysis of inclusions with the ARL 4460 Spark-DAT* MEETING SPARK-DAT, 2010.

THERMO FISCHER SCIENTIFIC. *Contextual Help of Thermo OXSAS, the Optical Emission and X-Ray Fluorescence Analysis Software from Thermo Fisher Scientific*, 2011.

TOHYAMA J. I.; ONODERA M.; SAEKI M. Research and Development in Japan, The Okochi Memorial Prize 24 th. 1978.

## 8 ANEXOS

### 8.1 MICROGRAFIAS DAS INCLUSÕES E ESPECTROS GERADOS POR EDS

As figuras 8-1 a 8-3 apresentam algumas das micrografias e espectros de EDS obtidos para as amostras avaliadas com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura.

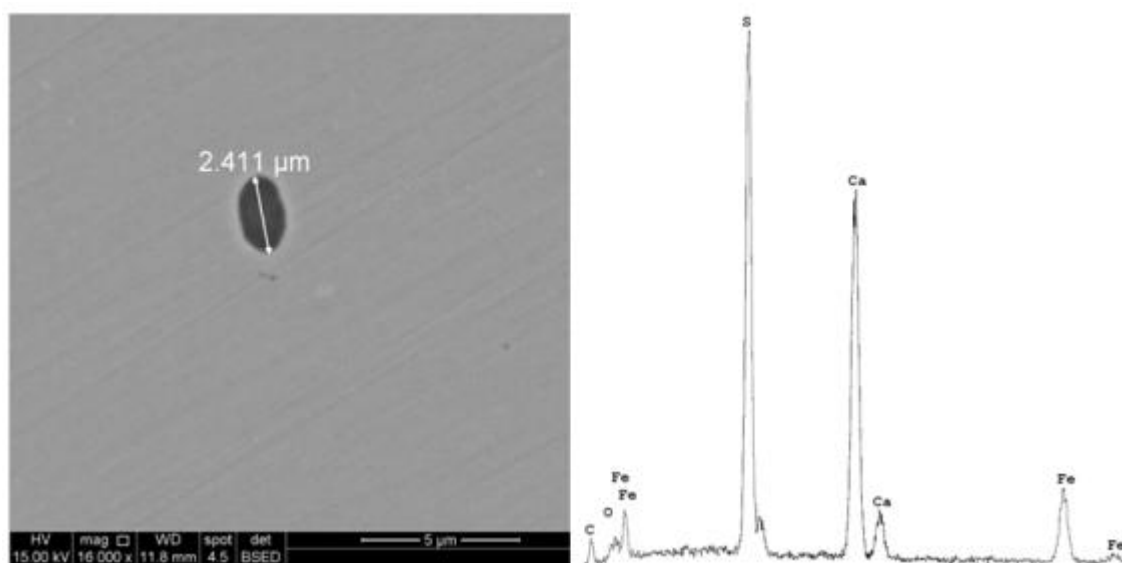
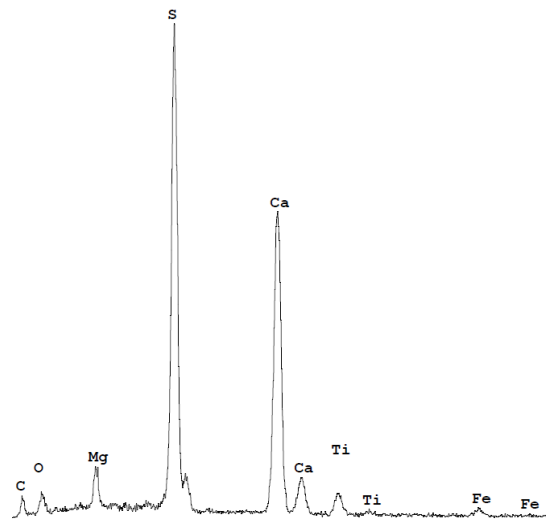
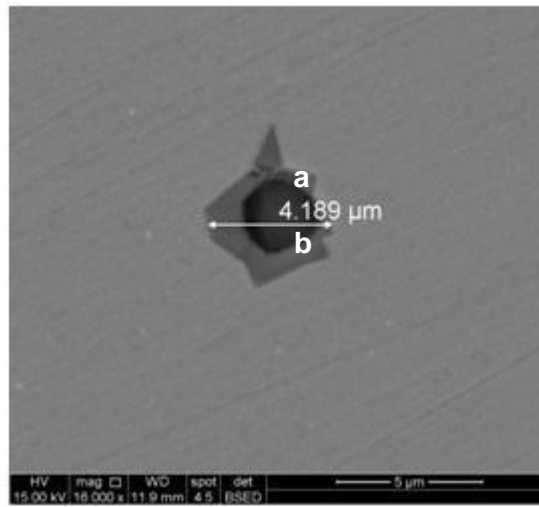


Figura 8-1: Imagem e espectro de EDS da inclusão 1 encontrada na amostra A<sub>3</sub>.

EDAX ZAF Quantification  
Element Normalized  
SEC Table : Default

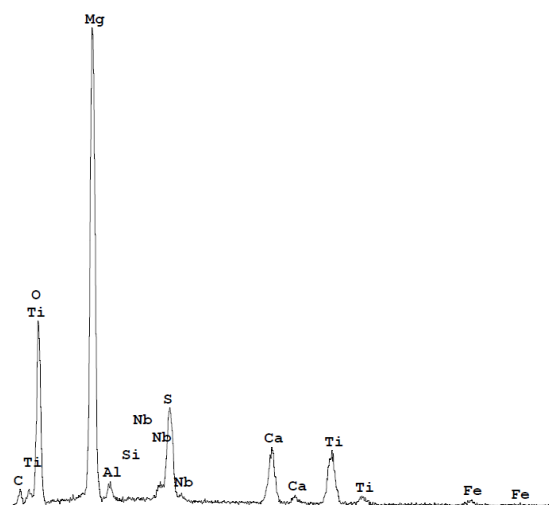
Element	Wt %	At %
O K	2.18	5.30
S K	30.07	36.50
CaK	40.01	38.86
FeK	27.74	19.34
Total	100.00	100.00



(a)

**EDAX ZAF Quantification  
Element Normalized  
SEC Table : Default**

Element	Wt %	At %
O K	4.83	10.42
MgK	2.76	3.93
S K	36.31	39.09
CaK	46.53	40.08
TiK	5.48	3.95
FeK	4.08	2.52
Total	100.00	100.00



(b)

**EDAX ZAF Quantification  
Element Normalized  
SEC Table : Default**

Element	Wt %	At %
O K	27.99	43.36
MgK	33.49	34.14
AlK	1.42	1.30
SiK	0.11	0.09
NbL	3.63	0.97
S K	8.71	6.73
CaK	8.42	5.21
TiK	13.47	6.97
FeK	2.76	1.22
Total	100.00	100.00

Figura 8-2: Imagem e espectro de EDS da inclusão 22 encontrada na amostra A<sub>3</sub>

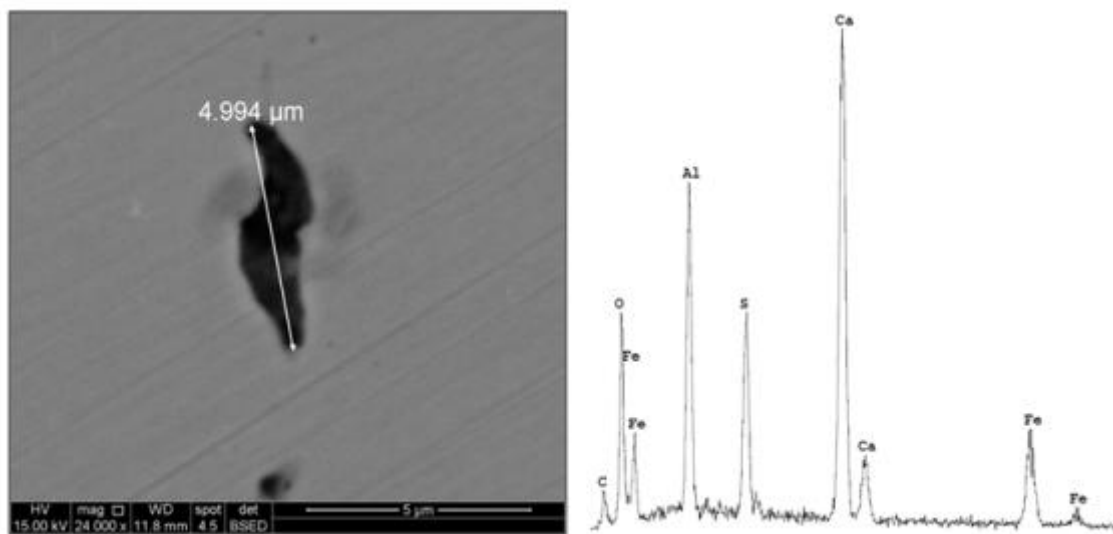


Figura 8-3: Imagem e espectro de EDS da inclusão 26 encontrada na amostra A<sub>3</sub>.

**EDAX ZAF Quantification**  
**Element Normalized**  
**SEC Table : Default**

Element	Wt %	At %
O K	18.16	35.55
AlK	11.70	13.58
S K	8.43	8.23
CaK	36.38	28.43
FeK	25.33	14.21
Total	100.00	100.00

## 8.2 ANÁLISE DAS INCLUSÕES NO MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV/EDS)

As tabelas VIII-1 a VIII-9 apresentam os resultados obtidos para a composição química e o tamanho de cada inclusão avaliada nas amostras A<sub>1</sub> a A<sub>9</sub> com o auxílio do MEV/EDS.

Tabela VIII-1: Composição química e tamanho das inclusões da amostra A<sub>1</sub>

Inclusão	Tamanho (μm)	Elementos presentes
1	2,1	Ca, S, Al, O, Mg
2	2,5	Ca, S, Al, O, Mg, Ti
3	2,5	Ca, S, Al, O, Mg, Ti
4	3,6	Ca, S, Al, O, Mg
5	2,2	Ca, S, Al, O, Mg
6	2,6	Ca, S, Al, O, Mg
7	2,6	Ca, S, Al, O, Mg, Ti
8	3,7	Ca, S, Al, O, Mg
9	4,9	Nb, Ti
10	5,8	Ca, S, Al, O, Mg, Ti, Nb
11	3,4	Ca, S, Al, O, Mg
12	2,1	Ca, S, Al, O, Mg
13	1,4	Ca, S, Al, O, Mg, Ti
14	3,5	Ca, S, Al, O, Mg, Ti
15	1,3	Ca, S
16	1,0	Ca, S, Al, O, Mg, Ti
17	1,5	Ca, S, Al, O, Mg
18	1,4	Ca, S, Al, O, Mg, Ti
19	1,7	Nb, Ti
20	4,8	Ca, S, Al, O, Mg
21	2,6	Ca, S, Al, O, Mg, Ti, Nb
22	1,8	Ca, S, Al, O, Mg
23	2,0	Ca, S, Al, O, Mg
24	6,3	Ca, S, Al, O, Mg
25	2,5	Ca, S, Al, O, Mg
26	3,2	Ca, S, Al, O, Mg
27	4,2	Ca, S, Al, O, Mg, Ti
28	4,0	Ca, S, Al, O, Mg
29	7,1	Nb, Ti
30	2,7	Ca, S, Al, O, Mg

Tabela VIII-2: Composição química e tamanho das inclusões da amostra A<sub>2</sub>

Inclusão	Tamanho (μm)	Elementos presentes
1	2,1	Ca, S, Al, O, Mg
2	1,87	Ca, S, Al, O, Mg, Ti, Nb
3	1,44	Ca, S, Al, O, Mg
4	7,9	Ca, S, Al, O, Mg
5	3,38	Ca, S, Al, O, Mg
6	1,2	Ca, S, Al, O, Mg
7	2,4	Ca, S, Al, O, Mg
8	2,5	Ca, S, Al, O, Mg
9	1,6	Ca, S, Al, O, Mg
10	1,81	Ca, S, Al, O, Mg
11	2,6	Ca, S, Al, O, Mg
12	4,0	Ca, S, Al, O, Mg
13	2,1	Ca, S, Al, O, Mg
14	2,6	Ca, S, Al, O, Mg
15	5,5	Nb, Ti
16	4,8	Ca, S, Al, O, Mg
17	1,7	Ca, S, Al, O, Mg
18	1,4	Ca, S, Al, O, Mg
19	4,6	Ca, S, Al, O, Mg
20	3,27	Ca, S, Al, O, Mg
21	3,0	Ca, S, Al, O, Mg
22	2,0	Ca, S, Al, O, Mg
23	1,9	Ca, S, Al, O, Mg, Ti
24	2,9	Ca, S, Al, O, Mg
25	2,0	Ca, S, Al, O, Mg
26	2,6	Ca, S, Al, O, Mg
27	2,3	Ca, S, Al, O, Mg
28	1,8	Ca, S, Al, O, Mg
29	2,8	Ca, S, Al, O, Mg
30	2,4	Ca, S, Al, O, Mg

Tabela VIII-3: Composição química e tamanho das inclusões da amostra A<sub>3</sub>

Inclusão	Tamanho (μm)	Elementos presentes
1	2,41	Ca, S,O
2	4,13	Ca, Al, O
3	2,25	Ca, S
4	3,21	Ca, O, S
5	1,89	Ca, S, Al, O
6	4,83	Nb, Ti
7	,65	Ca, S, Nb, Ti
8	4,86	Ca, S, O, Mg, Ti
9	1,75	Ca, S
10	3,13	Ca, S, Al, O, Mg
11	1,82	Ca, S, Al, O, Mg
12	2,20	Ca, S, Al, O, Mg
13	2,59	O, Mg
14	5,96	Nb, Ti
15	2,60	Nb, Ti
16	1,65	Nb, Ti, Mg
17	1,48	Ca, S
18	2,72	S, Mg, Nb, Ti
19	1,08	Ca, S
20	1,51	Ca, S, Al, O, Mg
21	1,62	Ca, S, Al, O
22	4,19	Ca, S,O, Mg, Ti, Nb
23	3,39	Nb, Ti
24	1,63	Ca, S, Al, O
25	1,19	Ca, Al, O, Mg
26	4,98	Ca, S, Al, O
27	2,93	Ca, S, Al, O, Mg
28	1,97	Nb, Ti
29	2,89	Ca, S, Al, O, Mg
30	2,36	Ca, S, Al, O, Mg, Ti, Nb

Tabela VIII-4: Composição química e tamanho das inclusões da amostra A<sub>4</sub>

Inclusão	Tamanho (μm)	Elementos presentes
1	3,7	Ca, S, Al, O, Mg
2	4,0	Ca, S, Al, O, Mg
3	7,2	Ca, S, Al, O, Mg
4	6,2	Ca, S, Al, O, Mg, Ti, N
5	1,8	Ca, S, Al, O, Mg
6	4,2	Al, O, Mg, Ti, Nb
7	1,8	Ca, S, Al, O
8	1,1	Ca, S, Al, O, Mg, Ti
9	1,2	Ca, S, Al, O, Mg
10	1,	Ca, S, Al, O, Mg
11	2,7	Ca, S, Al, O, Mg
12	4,0	Ca, Al, O, Mg
13	7,6	Ca, S, Al, O, Mg, Ti, Nb
14	2,0	Ca, S, Al, O, Mg, Ti
15	1,5	Ca, S, Al, O, Mg, Ti
16	4,8	Nb, Ti
17	6,2	Ca, S, Al, O, Mg
18	2,3	Ca, S, Al, O, Mg
19	3,1	Ca, S, Al, O, Mg
20	2,7	Ca, S, Al, O, Mg
21	2,8	Nb, Ti
22	1,0	Ca, S, Al, O, Mg, Ti
23	1,8	Ca, S, Al, O, Mg
24	1,2	Ca, S, Al, O, Mg
25	1,4	Ca, S, Al, O, Mg
26	1,9	Ca, S, Al, O, Mg
27	3,3	Ca, S, Al, O, Mg, Ti
28	6,5	Ca, S, Al, O, Mg
29	3,9	Ca, S, Al, O, Mg
30	1,7	Ca, S, Al, O, Mg

Tabela VIII-5: Composição química e tamanho das inclusões da amostra A<sub>5</sub>

Inclusão	Tamanho (μm)	Elementos presentes
1	2,8	Ca, S, Al, O, Mg
2	1,4	Ca, S, Al, O, Mg
3	1 0	Ca, S, Al, O, Mg
4	2,1	Ca, S, Al, O, Mg
5	1,3	Ca, Al, O, Mg
6	1,6	Nb, Ti
7	4,2	Nb, Ti
8	3,5	Ca, S, Al, O, Mg, Ti, Nb
9	1,9	Ca, Al, O
10	6,5	Nb, Ti
11	1,7	Ca, Al, O, Mg
12	1,4	Ca, S, Al, O, Mg, Ti
13	1,4	Al, O, Mg, Ti
14	2,3	Ca, S, Al, O, Mg, Ti
15	4,3	Ca, S, Al, O, Mg, Ti, Nb
16	2,6	Ca, S, Al, O, Mg
17	2,2	Ca, S, Al, O, Mg
18	5,9	Nb, Ti
19	1,7	Ca, S, Al, O, Mg
20	2,5	Ca, S, Al, O, Mg
21	3,1	Ca, S, Al, O
22	1,4	Al, O, Mg, Ti
23	2,8	Ca, S, Al, O, Mg
24	8,0	Ca, S, Al, O, Mg
25	5,0	Ca, S, Al, O, Mg
26	1,9	Ca, S
27	2,8	Ca, S, Al, O, Mg
28	1,6	Ca, S, Al, O, Mg, Ti
29	1,8	Ca, S, Al, O
30	3,7	Ca, S, Al, O, Mg, Ti, Nb

Tabela VIII-6: Composição química e tamanho das inclusões da amostra A<sub>6</sub>

Inclusão	Tamanho (μm)	Elementos presentes
1	5,32	Ca, S Ti, Nb
2	3,46	Ca, S, Al, O, Mg, Ti, Nb
3	2,96	Ca, S, Al, O, Mg, Ti, Nb
4	2,92	Ca, S, Al, O, Mg
5	2,23	Ca, S, Al, O, Mg
6	2,53	Ca, S, Al, O, Mg
7	2,88	Nb, Ti
8	1,61	Ca, S, Al, O, Mg
9	8,05	Nb, Ti
10	2,86	Ca, S, Al, O, Mg, Ti, Nb
11	2,90	Ca, S, O, Mg
12	1,70	Ca, S, Al, O, Mg
13	1,97	Ca, S, Al, O, Mg
14	1,87	Ca, S, O
15	3,94	Ca, S, Al, O, Mg, Ti, Nb
16	2,17	Ca, S, Al, O, Mg
17	3,99	Nb, Ti
18	1,85	Nb, Ti
19	4,66	Ca, S, Al, O, Mg, Ti, Nb
20	2,47	Ca, S, Al, O
21	4,93	Ca, S, Al, O
22	3,15	Ca, S, O
23	2,63	Ca, S, Al, O, Mg
24	3,28	Ca, S, Al, O, Mg, Ti, Nb
25	1,15	Ca, S, Al, O, Mg
26	3,15	Nb, Ti
27	3,12	Ca, S, O
28	1,56	Ca, S, Al, O, Mg
29	1,46	Ca, S, O
30	2,57	Ca, S, Al, O, Mg

Tabela VIII-7: Composição química e tamanho das inclusões da amostra A<sub>7</sub>

Inclusão	Tamanho (μm)	Elementos presentes
1	3,2	Ca,S, Al, O
2	3,8	Nb, Ti
3	2,68	a, Al, O
4	3,24	Ca,S, Al, O, Mg
5	5,46	Ca,S, Al, O, Mg
6	6,49	Ca,S, Al, O, Mg
7	5,5	Ca,S, Al, O, Mg
8	1,49	Al, O, Mg, Ti
9	1,9	Ca, S, O, Mg, Ti, Nb
10	3,7	Ca,S, Al, O, Mg, Ti, Nb
11	2,5	Ca,S, Al, O
12	1,5	Nb, Ti
13	5,0	Ca,S, Al, O
14	5,8	Ca,S, Al, O, Mg
15	3,4	Ca,S, Al, O
16	2,25	Ca,S, Al, O
17	3,47	Nb, Ti
18	7,77	Ca,S, Al, O, Mg
19	4,68	Ca,S, Al, O
20	3,5	Ca,S, Al, O, Mg
21	1,0	Ca, O, Mg
22	4,48	Ca, S, Al, O, Mg, Ti, Nb
23	6,3	Ca,S, Al, O
24	4,4	Ca,S, Al, O, Mg
25	3,2	Ca,S, Al, O, Mg, Ti
26	3,5	Ca,S, Al, O
27	3,5	Ca,S, Al, O
28	2,4	Nb, Ti
29	3,0	Ca,S, Al, O, Mg
30	4,8	Ca,S, Al, O, Mg

Tabela VIII-8: Composição química e tamanho das inclusões da amostra A<sub>8</sub>

Inclusão	Tamanho (μm)	Elementos presentes
1	,2	Ca, S,
2	2,5	Ca, S,
3	1,8	Ca, Al O, Mg
4	3,2	Ca, S, O, Mg, Ti, Nb
5	1,5	Nb, Ti
6	1,0	Ca, Al, O
7	1,9	S, O, Mg
8	2,8	Nb, Ti
9	1,7	Ca, Al, O, Mg
10	2,4	Ca, S, Al, O, Mg
11	1,5	Ca, S, Al, O, Mg
12	8,0	Nb, Ti
13	1,7	Nb, Ti
14	1,4	Ca, Al, O, Mg
15	1,5	Ca, Al, O
16	1,0	Ca, Al, O
17	1,0	Ca, Al, O
18	3,5	Ca, S
19	4,0	Nb, Ti
20	3,2	Ca, S, Al, O
21	2,0	Ca, S
22	2,7	Nb, Ti
23	4,2	Ca, S, O, Mg, Ti, Nb
24	1,3	Ca, S, Al, O, Mg, Ti
25	1,1	Ca, S
26	2,7	Ca, S, Al, O, Mg
27	1,0	Ca, S, Al, O, Mg
28	3,7	Ca, S, O, Mg, Ti, Nb
29	3,2	Ca, S, O, Mg, Ti, Nb
30	2,9	Ca, Al, O

Tabela VIII-9: Composição química e tamanho das inclusões da amostra A<sub>9</sub>

Inclusão	Tamanho (μm)	Elementos presentes
1	1,51	Ca, S, Al, O, Mg
2	1,62	Ca, S, Al, O
3	4,19	Ca, S, O, Mg, Ti, Nb
4	3,39	Nb, Ti
5	1,87	Ca, S, O
6	3,94	Ca, S, Al, O, Mg, Ti, Nb
7	2,17	Ca, S, Al, O, Mg
8	5,0	Ca, S, Al, O
9	5,8	Ca, S, Al, O, Mg
10	3,4	Ca, S, Al, O
11	2,25	Ca, S, Al, O
12	2,1	Ca, S, Al, O, Mg
13	2,5	Ca, S, Al, O, Mg, Ti
14	2,5	Ca, S, Al, O, Mg, Ti
15	3,6	Ca, S, Al, O, Mg
16	2,2	Ca, S,
17	2,5	Ca, S,
18	1,8	Ca, Al, O, Mg
19	3,2	Ca, S, O, Mg, Ti, Nb
20	3,1	Nb, Ti
21	4,9	Ca, S, Al, O, Mg
22	1,4	Ca, S, Al, O, Mg
23	1,61	Ca, S, O
24	4,0	Ca, S, Al, O, Mg, Ti, Nb
25	3,75	Nb, Ti
26	2,77	Ca, S, Al, O, Mg, Ti, Nb
27	3,33	Ca, S, Al, O, Mg, Ti
28	1,1	Ca, S, Al, O, Mg
29	1,41	Ca, S, Al, O, Mg, Ti
30	1,1	Ca, S, O

### 8.3 DIAGRAMAS DE INTENSIDADE GERADOS COM O SPARK-DAT

As figuras 8-4 a 8-15 apresentam os diagramas de intensidade obtidos na análise das amostras pelo Spark-DAT. O eixo y representa as intensidades mensuradas para cada centelha (Kcounts) e o eixo x, o número de centelhas descarregadas.

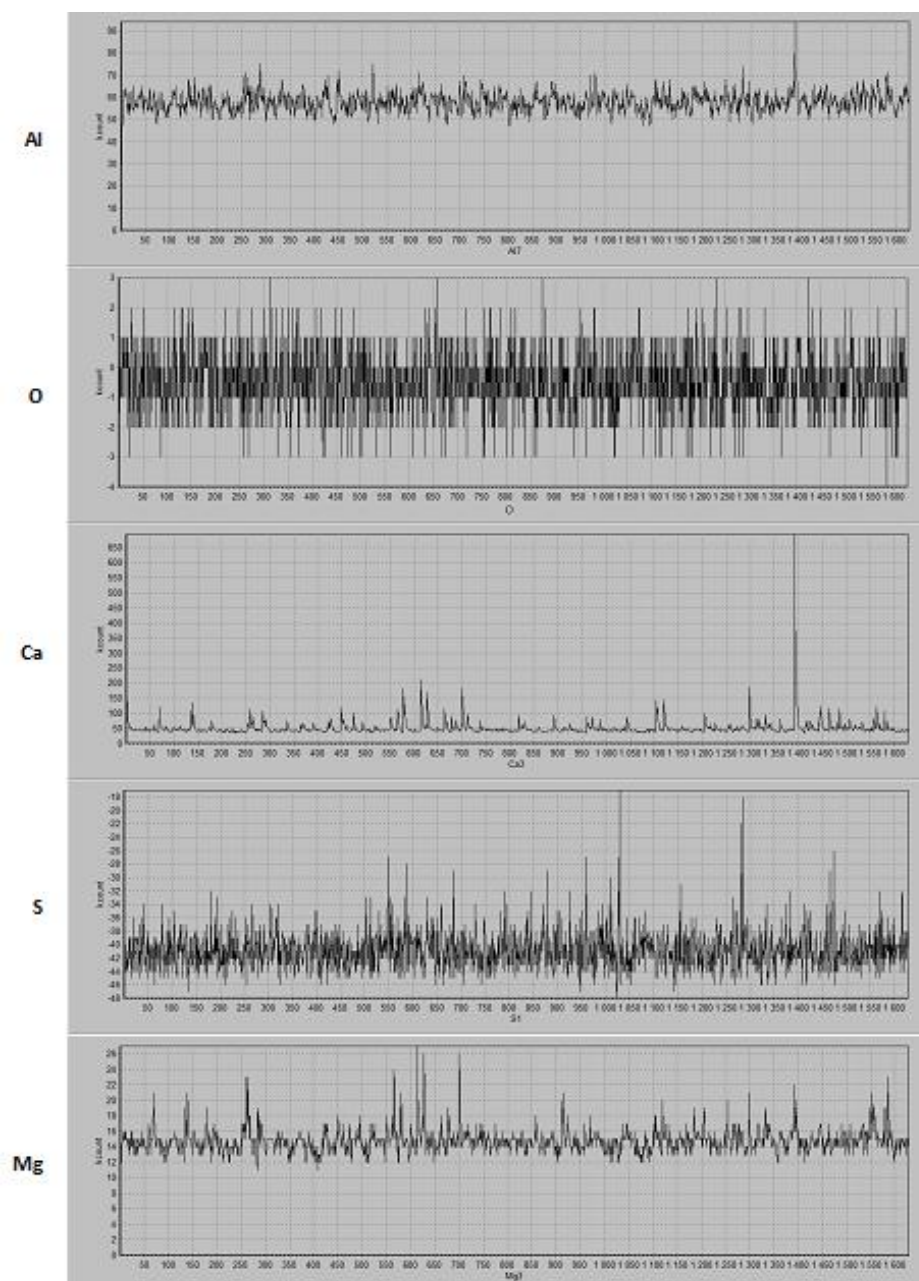


Figura 8-4: Diagramas de intensidades gerados pela amostra A<sub>1</sub>.

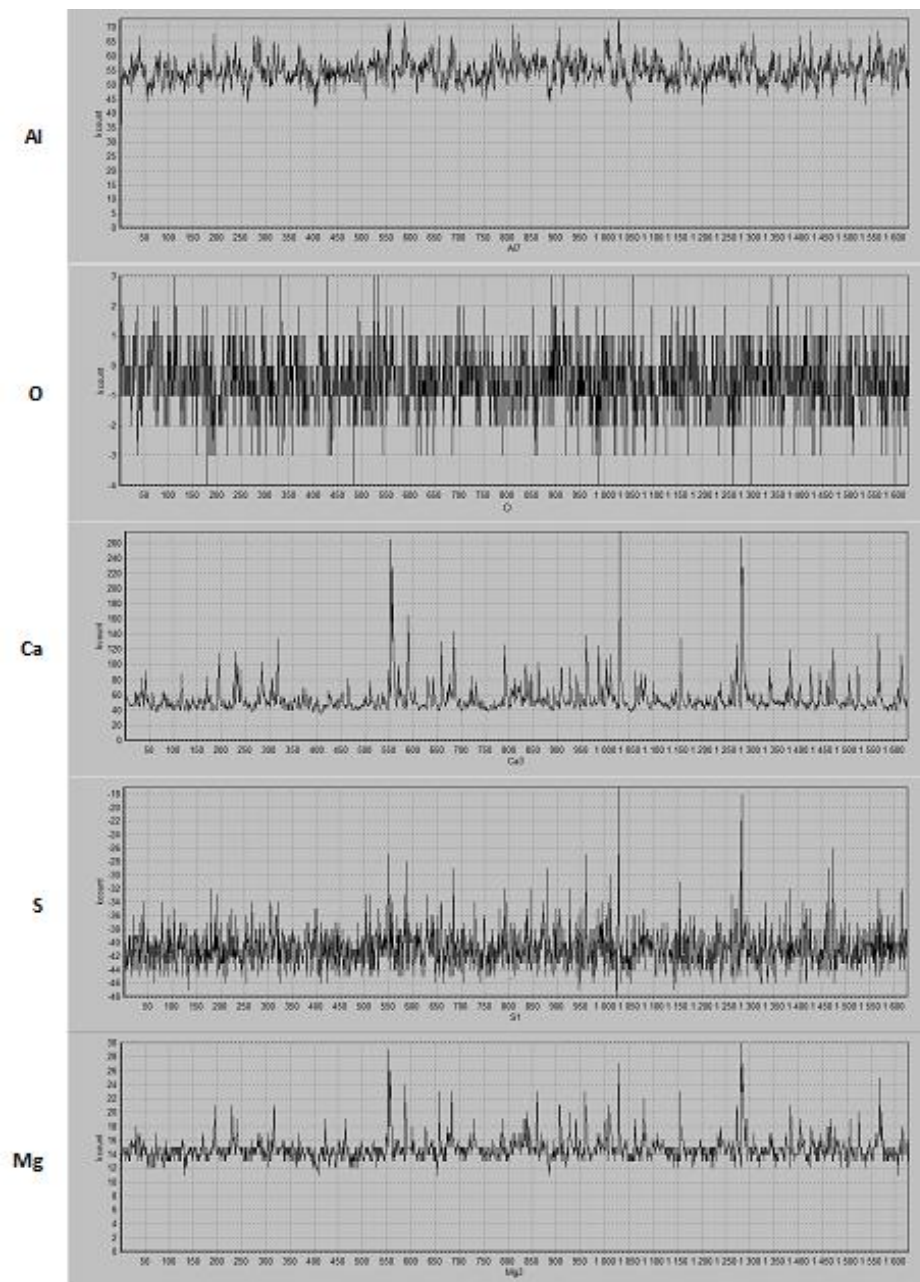


Figura 8-5: Diagramas de intensidades gerados pela amostra  $A_2$ .

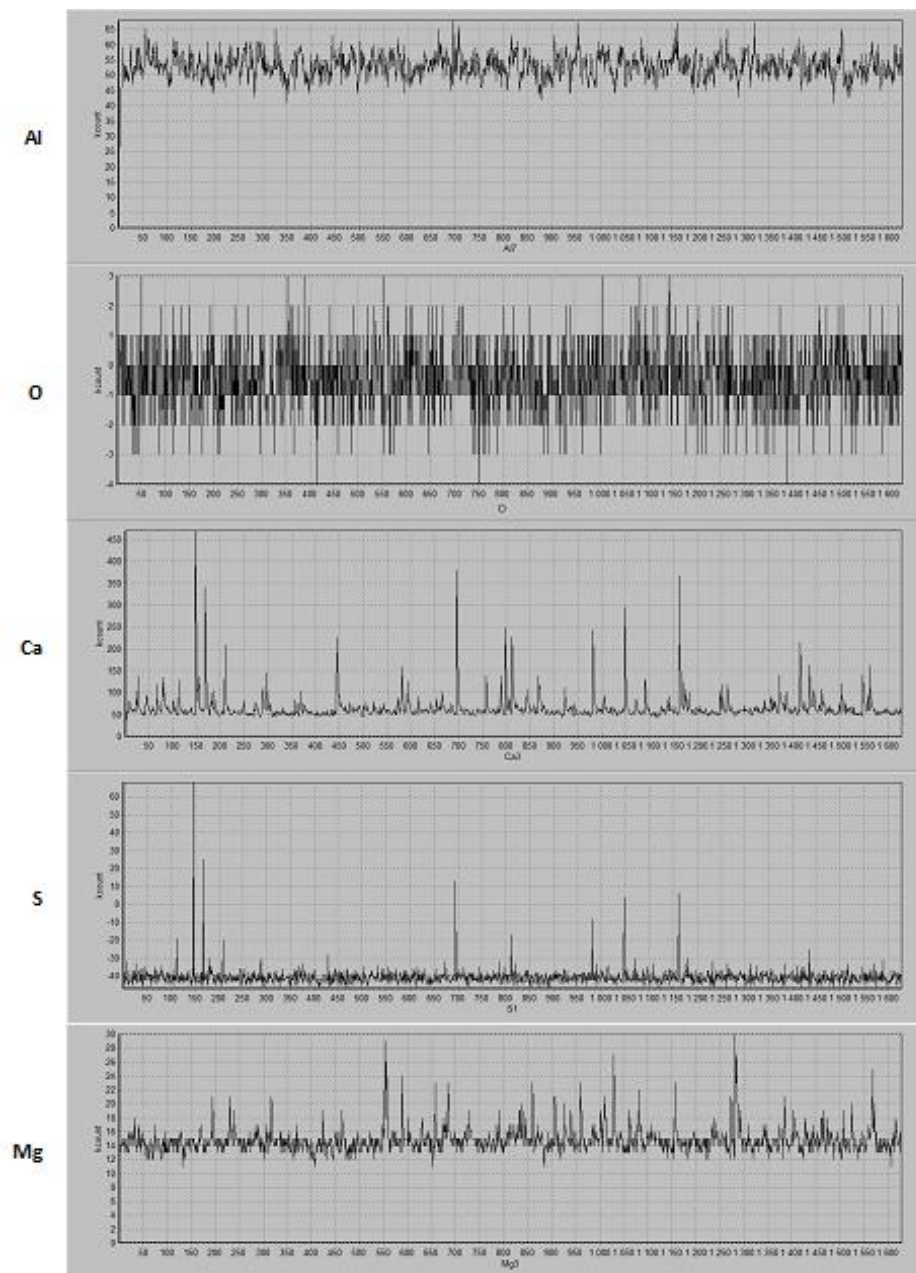


Figura 8-6: Diagramas de intensidades gerados pela amostra A<sub>3</sub>.

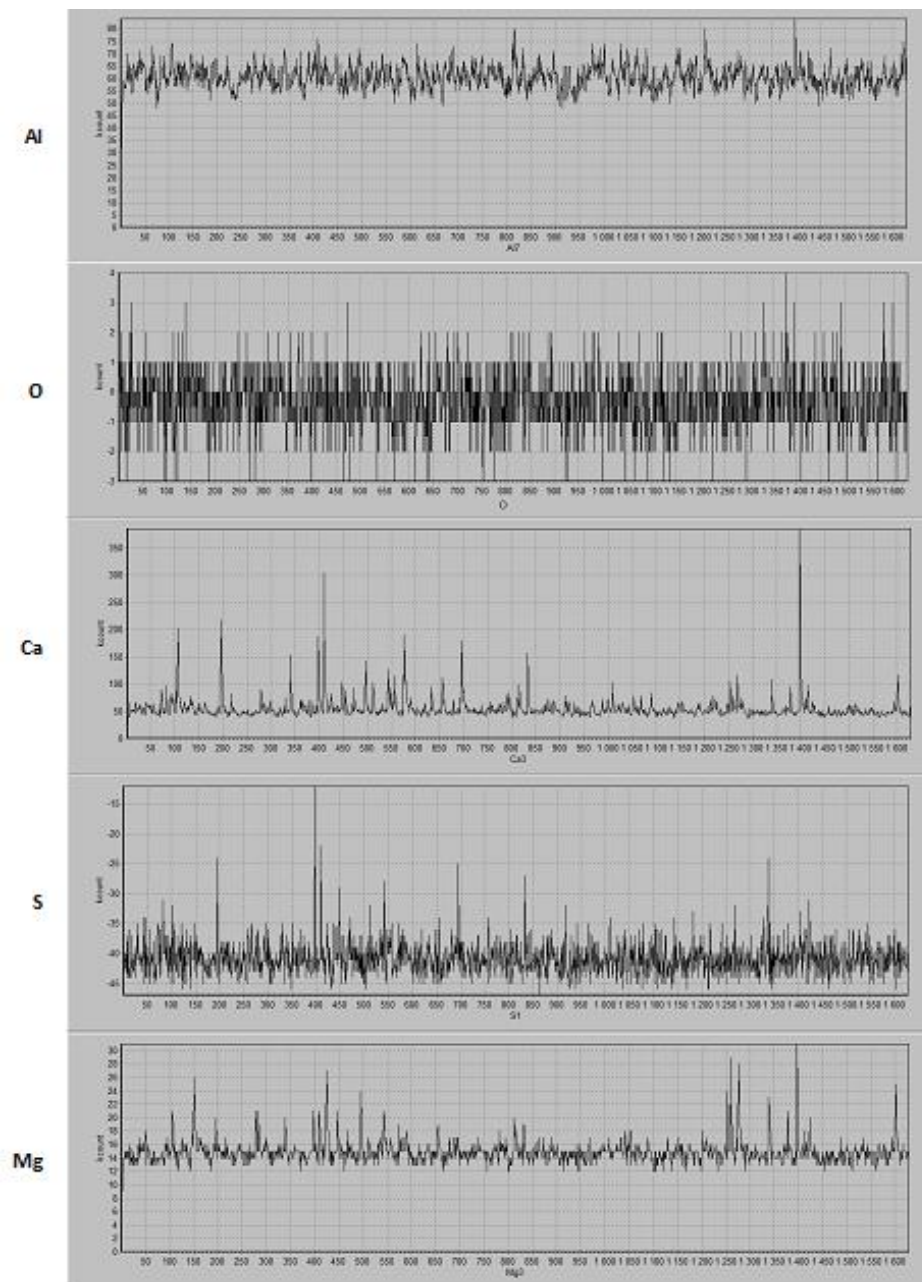


Figura 8-7: Diagramas de intensidades gerados pela amostra A<sub>4</sub>.

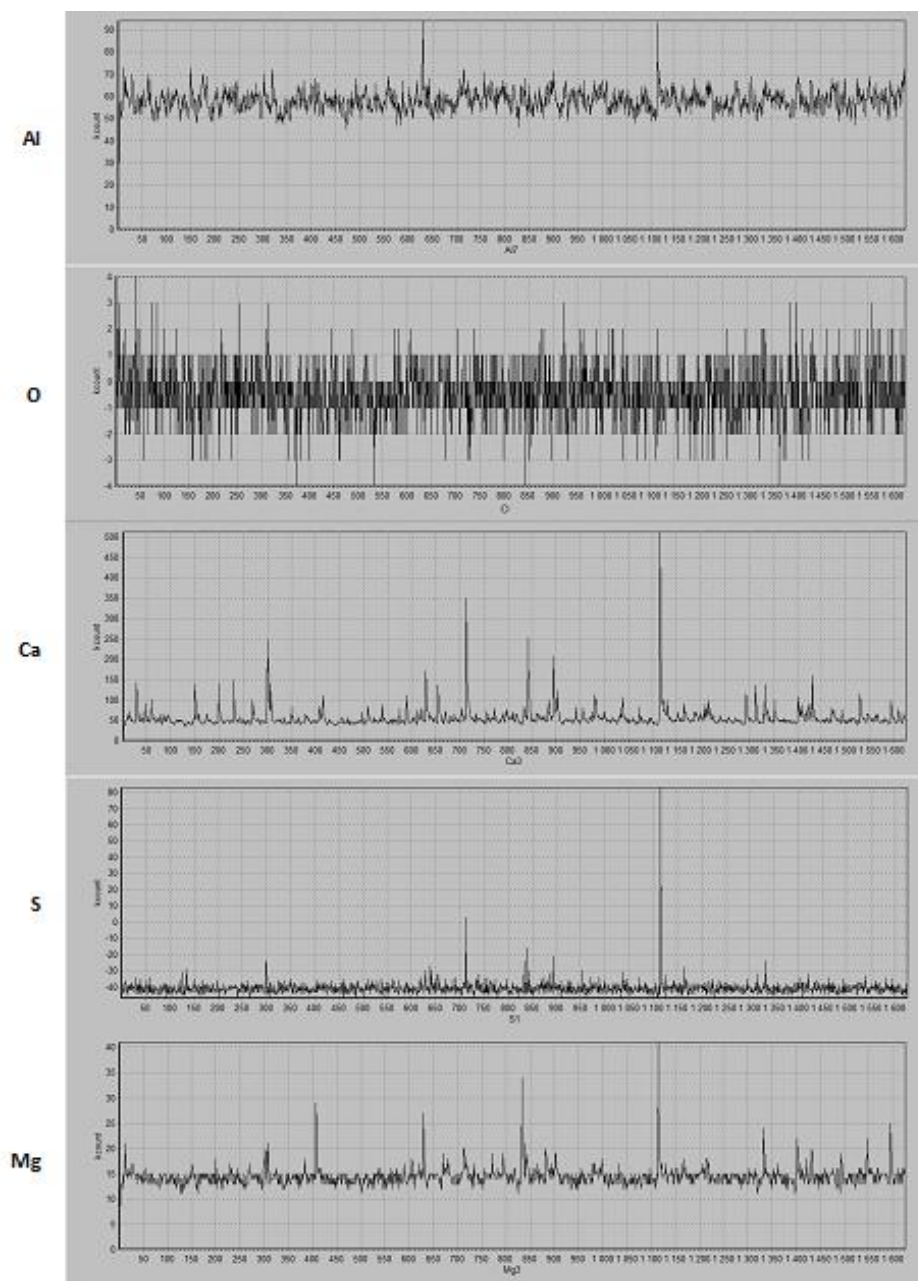


Figura 8-8: Diagramas de intensidades gerados pela amostra A<sub>5</sub>.

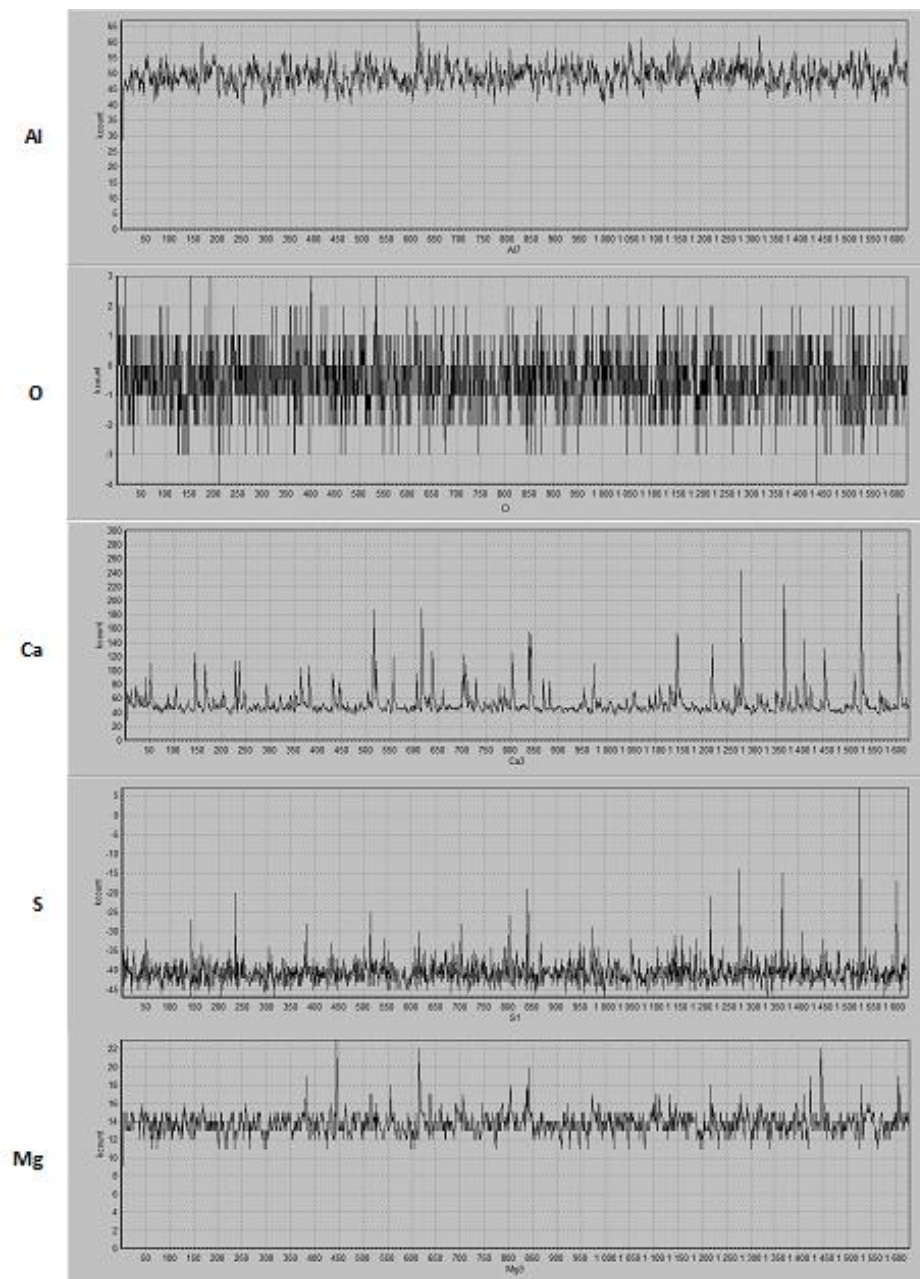


Figura 8-9: Diagramas de intensidades gerados pela amostra A<sub>6</sub>.

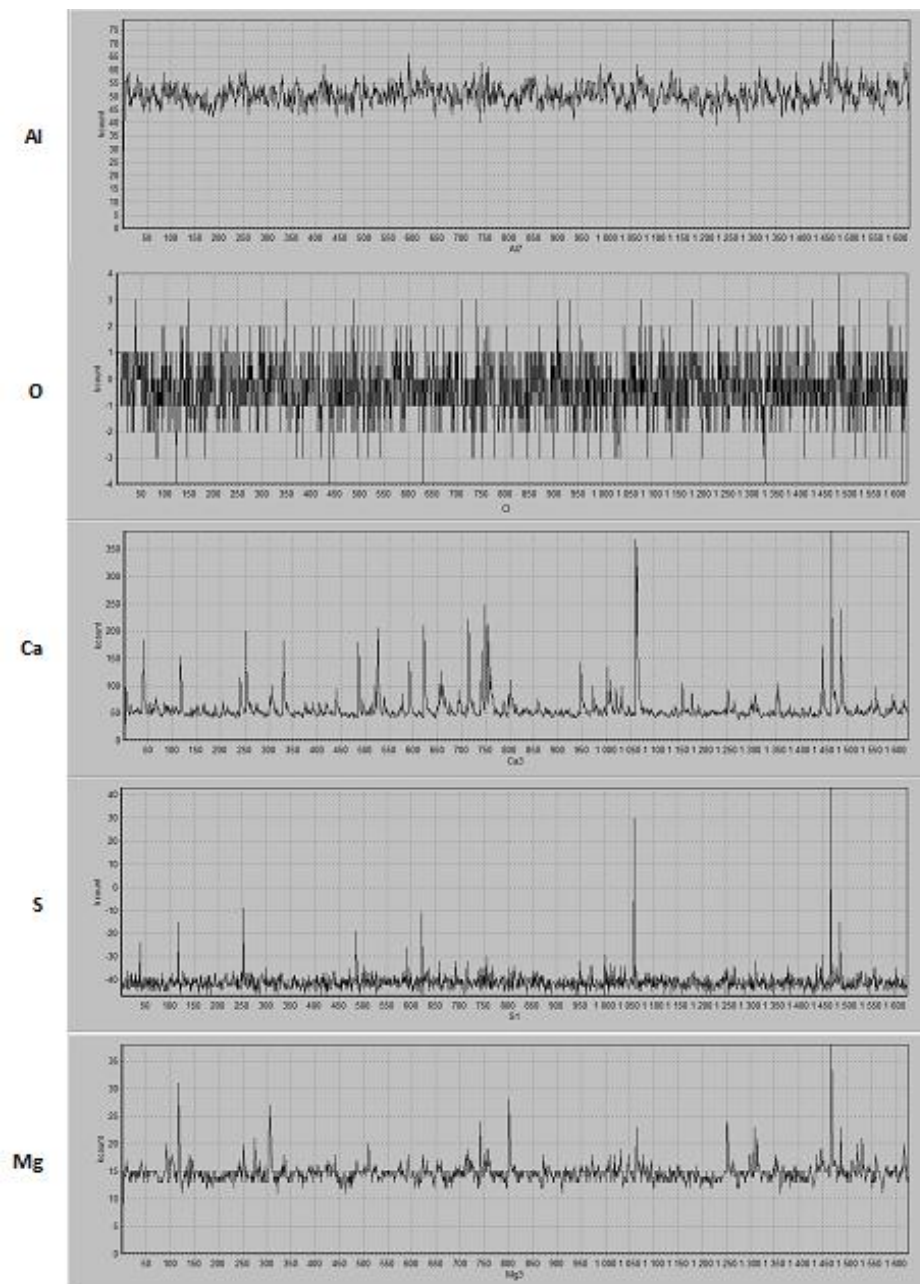


Figura 8-10: Diagramas de intensidades gerados pela amostra A<sub>7</sub>.

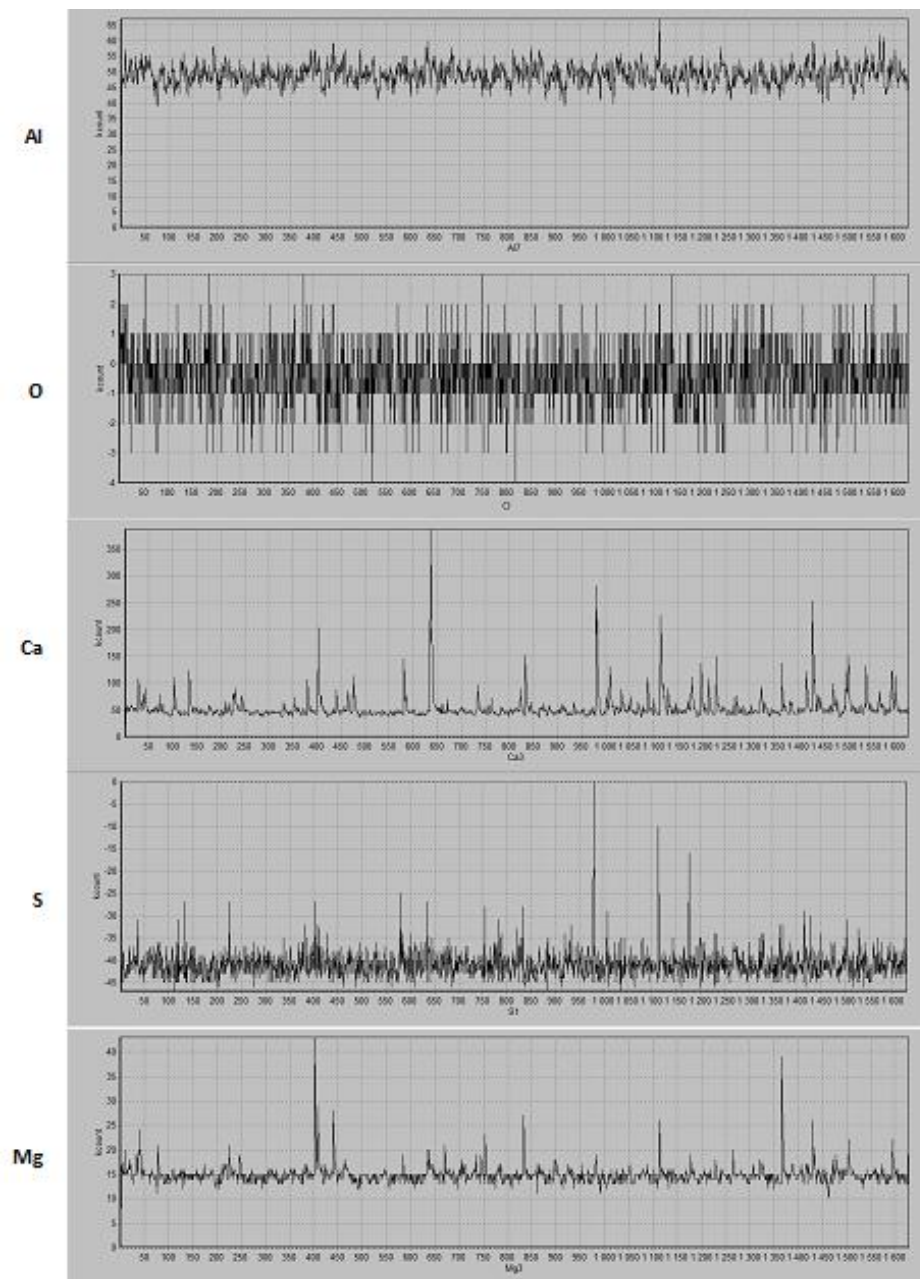


Figura 8-11: Diagramas de intensidades gerados pela amostra A<sub>8</sub>.

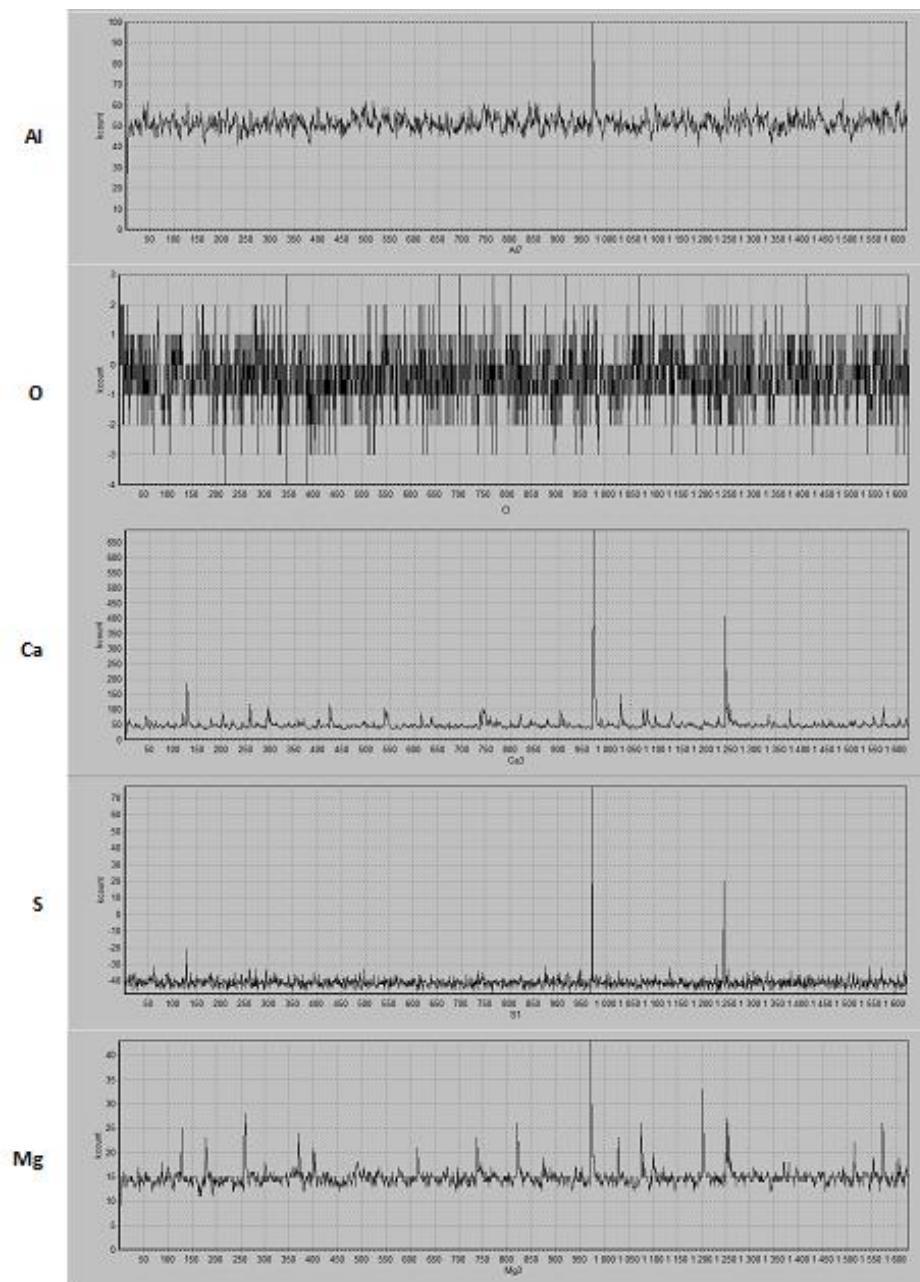


Figura 8-12: Diagramas de intensidades gerados pela amostra A<sub>9</sub>

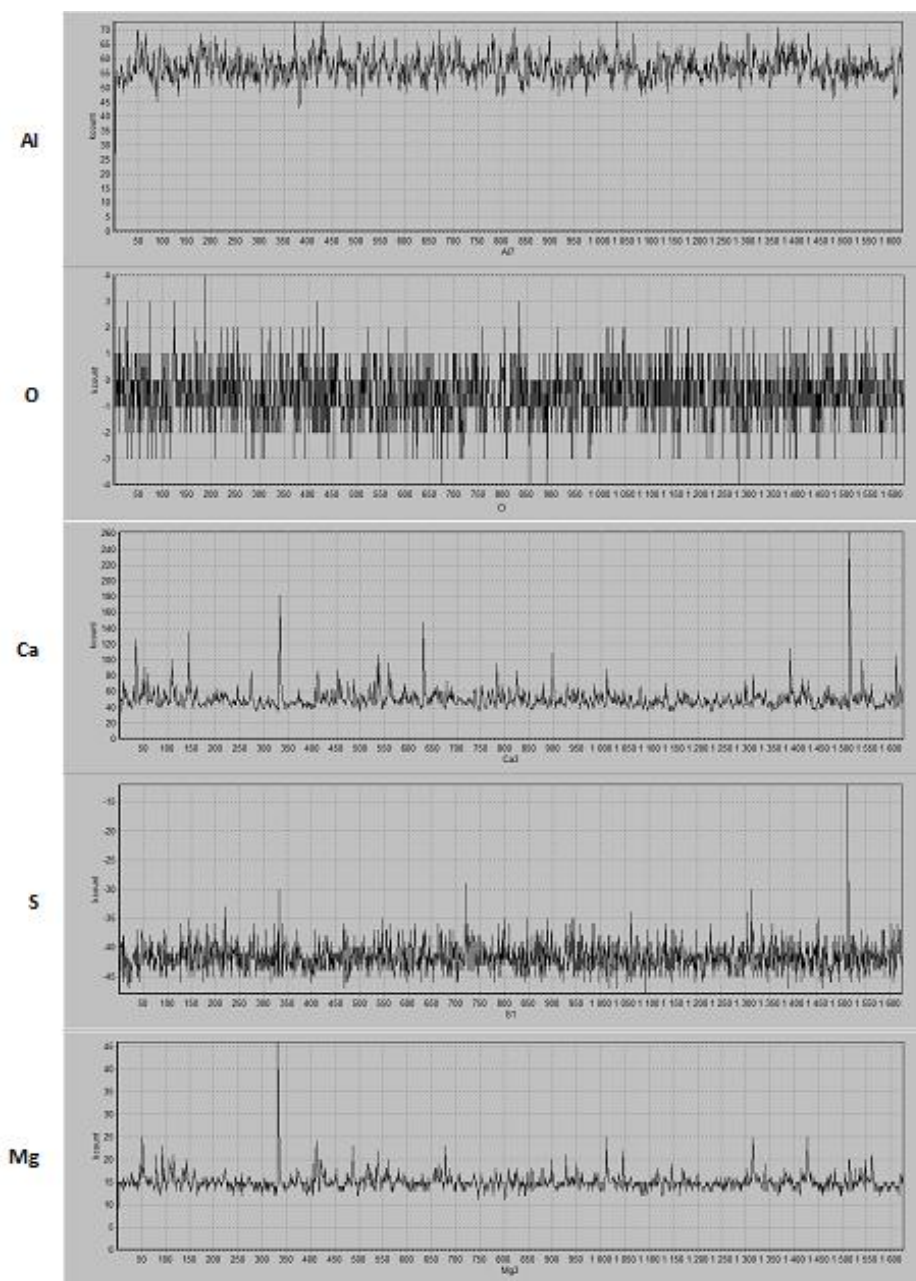


Figura 8-13: Diagramas de intensidades gerados pela amostra A<sub>10</sub>

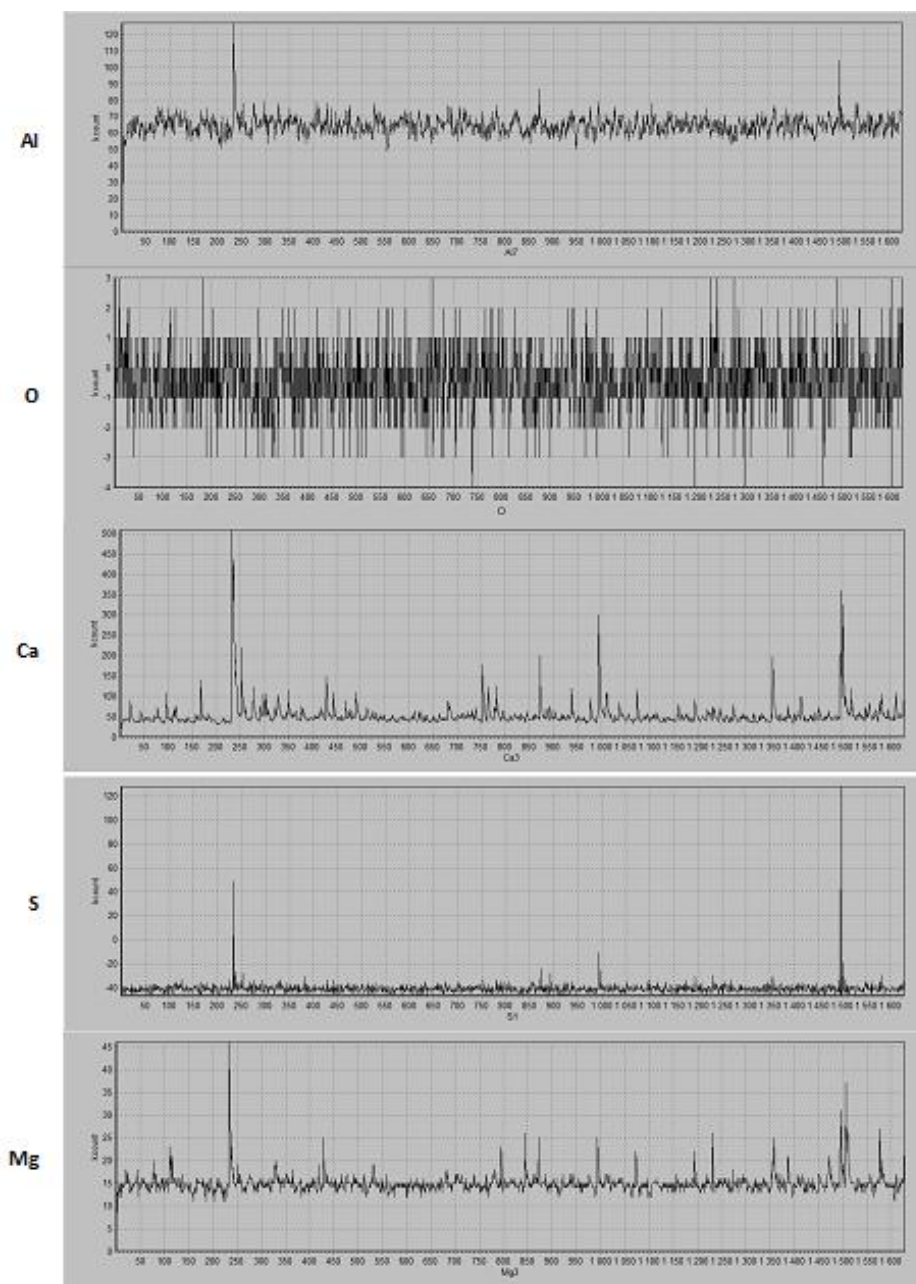


Figura 8-14: Diagramas de intensidades gerados pela amostra A<sub>11</sub>.

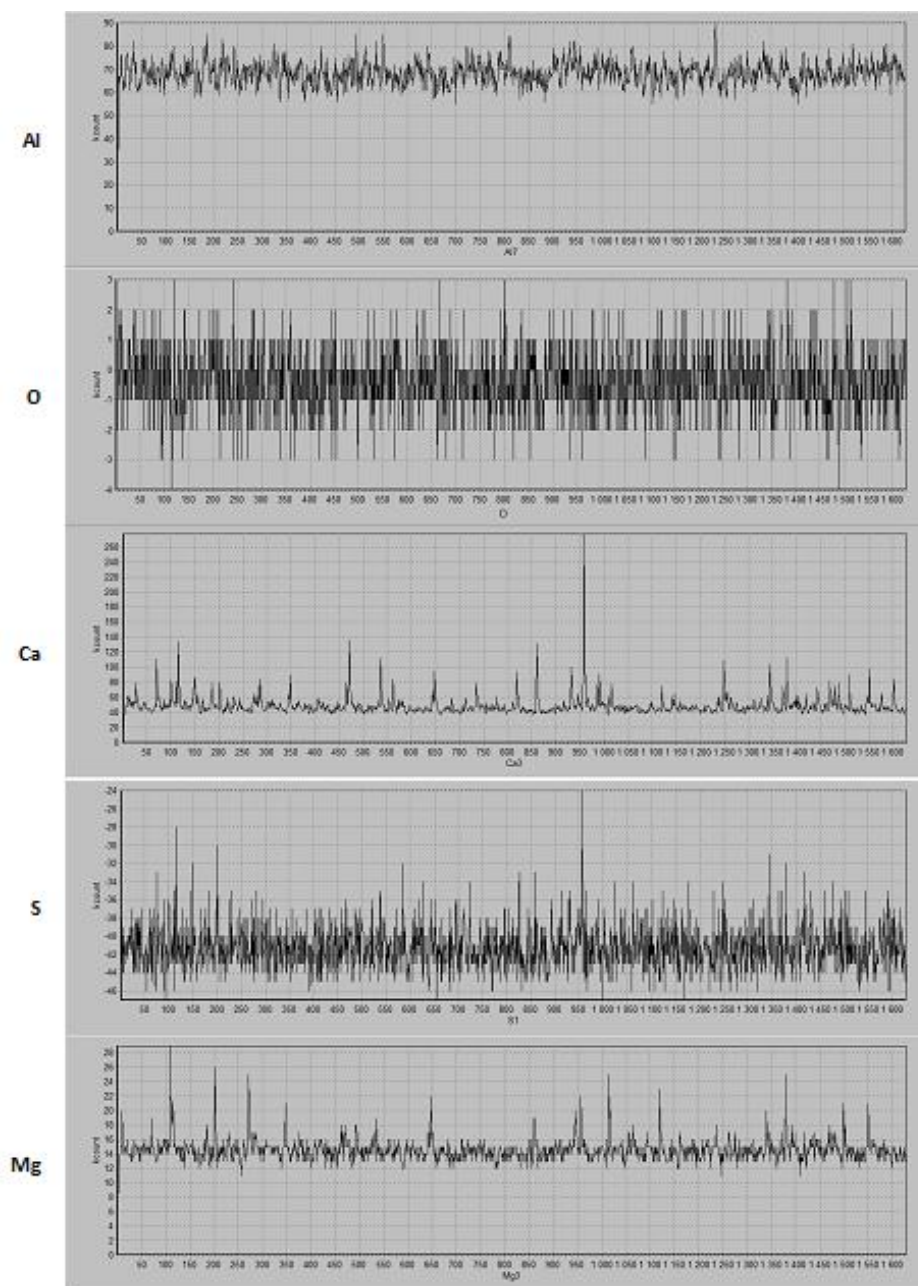


Figura 8-15: Diagramas de intensidades gerados pela amostra A<sub>12</sub>.

## 8.4 ANÁLISE QUANTITATIVA DE TAMANHO DAS INCLUSÕES COM O SPARK-DAT

A tabela VIII-10 apresenta os resultados obtidos para a medição do tamanho das inclusões utilizando o cálculo do diâmetro esférico equivalente (ESD). As letras P, M e G representam as classificações qualitativas: pequenas, médias e grandes.

Tabela VIII-10: Análise quantitativa do tamanho das inclusões

		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .CaO		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .CaO.CaS		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .CaO.MgO		CaS		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .CaO.MgO.CaS	
		ESD (µm)	Nº	ESD (µm)	Nº	ESD (µm)	Nº	ESD (µm)	Nº	ESD (µm)	Nº	ESD (µm)	Nº
A1	G	-	0	-	0	-	0	-	0	2,0	5	9,0	2
	M	-	0	-	0	-	0	5,7	1	-	0	6,3	1
	P	2,9	7	3,7	2	-	0	4,1	8	1,4	3	5,0	10
A2	G	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	11,0	1
	M	-	0	-	0	-	0	-	0	1,6	1	-	0
	P	3	5	3,6	3	-	0	3,9	21	1,3	3	5,2	3
A3	G	-	0	-	0	-	0	-	0	2,3	7	-	0
	M	-	0	-	0	-	0	-	0	1,9	13	-	0
	P	2,9	5	3,5	3	3,8	1	3,6	9	1,2	1	4,5	6
A4	G	-	0	-	0	-	0	-	0	1,9	3	-	0
	M	-	0	-	0	-	0	-	0	1,6	4	-	0
	P	3,0	5	3,5	1	-	0	4,2	7	1,4	4	-	0
A5	G	0,0	0	-	0	-	0	-	0	2,1	4	-	0
	M	0,0	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0
	P	3	6	3,6	5	-	0	4,0	11	1,2	3	5,0	4
A6	G	-	0	-	0	-	0	-	0	2,0	1	-	0
	M	-	0	-	0	-	0	-	0	1,7	2	-	0
	P	2,8	8	3,3	4	-	0	4,0	8	1,2	1	4,6	6
A7	G	-	0	-	0	-	0	-	0	2,1	10	-	0
	M	-	0	-	0	-	0	-	0	1,7	5	-	0
	P	2,8	8	3,4	2	-	0	3,7	8	1,4	3	4,1	4
A8	G	-	0	-	0	-	0	0	0	2,2	8	6,8	1
	M	-	0	-	0	-	0	0	0	1,7	4	-	0
	P	2,6	3	3,3	3	-	0	3,8	5	1,5	1	4,3	4
A9	G	-	0	-	0	-	0	-	0	2,1	9	-	0
	M	-	0	-	0	-	0	-	0	1,8	2	5,9	1
	P	2,8	3	3,4	4	-	0	4,0	7	-	0	4,2	2