

C. N. E. A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
NO 1	AÑO 1982

04.82.05

CNEA-NT 21/82

REPUBLICA ARGENTINA
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
Dependiente de la Presidencia de la Nación

ESTUDIO DE LA COMPOSICION QUIMICA DE INCLUSIONES EN ACEROS
MEDIANTE TECNICAS DE MICROANALISIS DE LAMINAS DELGADAS

Raúl VERSACI, Estela RODRIGUEZ de SCHIAPPARELLI y Sergio MURO

Buenos Aires

1982

ESTUDIO DE LA COMPOSICION QUIMICA DE INCLUSIONES EN ACEROS MEDIANTE
TECNICAS DE MICROANALISIS DE LAMINAS DELGADAS

Raul Versaci , Estela Rodríguez de Schiapparelli y Sergio Muro^{*}

RESUMEN

Se extrajeron inclusiones de una probeta de acero calmado con aluminio utilizando la técnica de réplica de carbono y se analizaron empleando un microscopio electrónico de barrido equipado con un espectrómetro dispersivo en energías (EDAX 711) .

Utilizando la relación propuesta por Lorimer(4) se transformaron los valores de intensidad de Rx en porcentajes en peso de cada elemento y con ellos se calcularon las fases presentes en inclusiones de un tamaño desde 0.1µm a 10 µm aproximadamente .

Los resultados obtenidos son satisfactorios e indican a la técnica como una buena alternativa para profundizar en el estudio de inclusiones en aceros.

* Comisión Nacional de Energía Atómica .ARGENTINA.

1. INTRODUCCION

El estudio de inclusiones en aceros por microscopía óptica es necesario como un primer paso para obtener información general, sobre las dimensiones forma y distribución de las mismas, a partir de un cierto tamaño. En cuanto a la identificación de fases por esta técnica es somera, pero dada su simplicidad es habitual en la práctica de acería.

Para profundizar en el conocimiento de inclusiones en diferentes aspectos tales como, mecanismos de formación, comportamiento frente a la corrosión, influencia en las propiedades mecánicas, procesos de acería, etc. es preciso recurrir a las técnicas de microanálisis de Rx para la caracterización de la o las fases presentes en una inclusión.

Cuando las inclusiones no han sido separadas de la matriz, como ocurre habitualmente en la literatura (1)(2)(3), el principal inconveniente es la radiación proveniente de la matriz que se suma a la propia de la inclusión. Esta dificultad invalida cualquier cálculo estequiométrico.

El presente trabajo ofrece la alternativa de analizar inclusiones extraídas de la matriz desde 0.1 μm hasta 10 μm aproximadamente, mediante un espectrómetro de Rx, EDAX, asociado a un microscopio electrónico de barrido empleando el mismo formalismo que para el caso de láminas delgadas. Los datos obtenidos servirán para inferir los compuestos químicos presentes mediante cálculos estequiométricos simples.

2. MICROANALISIS EN LAMINAS DELGADAS

Para el análisis de pequeñas partículas o de láminas delgadas Lorimer (4) propuso la siguiente relación entre intensidades y composiciones:

$$\frac{C_x}{C_y} = K_{xy} \frac{I_x}{I_y} \quad (2.1)$$

C_x C_y - Concentraciones
 I_x I_y - Intensidades de Rx
 K_{xy} - Cte.

En primera aproximación se supone que los efectos de número atómico, absorción y fluorescencia son despreciables, debido al tamaño del volumen que produce la emisión de Rx.

De ser necesario, por ejemplo cuando es violado el criterio de delgadez

$$(C_x X_x - C_y X_y) \rho t / 2 \leq 0.1 \quad (2.2)$$

donde: C: es la concentración del elemento x.

X: es el coeficiente másico de absorción (5) multiplicado por la cosecante del ángulo de salida de los rayos x. Este es el ángulo formado entre la superficie de la muestra y el eje del detector.

ρ : densidad de la muestra.

t: espesor de la muestra en cm.

o cuando es violado el criterio de absorción para cualquier par de elementos X e Y.

$$ABS \left\{ \frac{1}{2} \rho t \operatorname{cosec} \alpha \left[\eta/\rho \Big|_{ESPEC.}^x - \eta/\rho \Big|_{ESPEC.}^y \right] \right\} < 0.1 \quad (2.3)$$

se puede aplicar la corrección por absorción:

$$\frac{C_x}{C_y} = K_{xy} \frac{I_x}{I_y} \left[\frac{\eta/\rho \Big|_{ESPEC.}^x}{\eta/\rho \Big|_{ESPEC.}^y} \right] - \left[\frac{1 - \rho \eta/\rho \Big|_{ESPEC.}^y \operatorname{cosec}(\rho t)}{1 - \rho \eta/\rho \Big|_{ESPEC.}^x \operatorname{cosec}(\rho t)} \right]$$

donde η/ρ es el coeficiente másico de absorción.

Los valores de K_{xy} se pueden determinar teóricamente y comparar estos valores con los obtenidos utilizando minerales o aleaciones de composiciones conocidas.

2.1.1 CALCULO DE LOS VALORES DE K_{xSi}

Para este cálculo se utiliza el método empleado por Schereise (6) utilizando como elemento de referencia el Si.

La intensidad de los rayos x generados por el elemento x está dada por una expresión de la forma:

$$\phi_x = \frac{C_x}{A_x} Q_x w_x a_x t \quad (2.5)$$

Donde:

ϕ_x : es la intensidad generada por el elemento x.

C_x : es la concentración en peso del elemento x.

A_x : peso atómico del elemento x.

Q_x : sección de ionización.

w_x : rendimiento de fluorescencia.

a_x : factor de intensidad.

t ; espesor de la muestra.

La intensidad medida por el detector esta dada por:

$$I_x = \epsilon_x \Phi_x \quad (2.6)$$

Donde ϵ_x es la eficiencia del detector para el elemento x.

Comparando las ecuaciones (2.5) y (2.6) se obtiene

$$I_{x,l} = cte \epsilon_x \frac{C_x}{A_x} Q_x \omega_x a_x t$$

donde el valor de l corresponde a las líneas (K,L ó M). Como es posible medir las intensidades de varios elementos simultaneamente, la relación entre las intensidades de dos elementos cualesquiera es:

$$\frac{I_x}{I_y} = \frac{C_x A_y \epsilon_x Q_x \omega_x a_x}{C_y A_x \epsilon_y Q_y \omega_y a_y} \quad (2.7)$$

Si se la compara con la formula (2.1) se obtiene:

$$K_{xy} = \frac{A_x}{A_y} \frac{\epsilon_y Q_y \omega_y a_y}{\epsilon_x Q_x \omega_x a_x} \quad (2.8)$$

En las secciones siguientes se realizarán los cálculos de los elementos intervinientes en los factores de escala K_{xy} .

2.1.2 - CALCULO DE LA EFICIENCIA DEL DETECTOR ϵ_x .

La eficiencia del detector puede ser escrita como:

$$\epsilon_x = \left\{ \epsilon_{xp} \left[-\frac{\eta^x}{\rho_{Be}} \rho_{Be} (WT) + \frac{\eta^x}{\rho_{Si}} \rho_{Si} (DL) + \frac{\eta^x}{\rho_{Au}} \rho_{Au} (AT) \right] \right\} \\ \times \left\{ 1 - \text{Exp} \left[-\frac{\eta^x}{\rho_{Si}} \rho_{Si} (DT) \right] \right\}$$

Donde:

$\frac{\eta}{\rho}$: coeficiente de absorción másico para la línea del elemento x en el subscripto (Be, Si o Au)

WT : el espesor de la ventana de Be en cm.

DL : el espesor de la capa inactiva del detector en cm.

AT : el espesor de la capa de oro en el detector en cm.

DT : el espesor del detector en cm..

2.1.3 - CALCULO DEL RENDIMIENTO DE FLUORESCENCIA w .

La fracción de ionización que da como resultado los rayos x producidos puede ser calculada por la fórmula

$$\left[\frac{w_x}{1-w_x} \right]^{1/4} = A + BZ + CZ^3 \quad Z: \text{número atómico}$$

Los coeficientes A, B y C para las líneas K son:

$$A: 0.015 \quad ; \quad B: 0.0327 \quad \text{y} \quad C: -0.64 \times 10^{-6}$$

2.1.4 - CALCULO DEL FACTOR DE INTENSIDAD RELATIVA a_k .

Este es un factor que pone de manifiesto la fracción del total de rayos x emitidos por una capa. Está dado por una expresión en función del número atómico.

número atómico	ecuación
11 a 19	$a_k = 1.052 - 4.39 \times 10^{-4} Z^2$
20 a 29	$a_k = 0.896 - 6.575 \times 10^{-4} Z$
30 a 60	$a_k = 1.0366 - 6.82 \times 10^{-3} Z + 4.815 \times 10^{-5} Z^2$

2.1.5 - SECCION DE IONIZACION Q .

Este valor es una medida de la probabilidad de que un electrón incidente produzca ionización en una determinada capa.

La expresión de Q está dada por :

$$Q_{x,l} = \pi e^4 Z \frac{b \ln(C U_x)}{E_x^2 U_x^a}$$

donde:

$Q_{x,l}$: la sección de ionización de la capa , para el elemento x.

πe^4 : una constante atómica, 6.4924×10^{-20} .

Z : el número de electrones de la capa .

E_x : el canto de absorción en Kv, para la capa del elemento x.

U_x : el sobrevoltage E_0/E_x , donde E_0 es el voltage de aceleración en Kv.

a, b y c: son funciones del número atómico que pueden variar con los datos experimentales.

$$d_k : 1.0667 - 0.00476 Z$$

$$C_k : 1$$

$$b_k : 8.874 - 8.158 \ln Z + 2.9055 (\ln Z)^2 - 0.35778 (\ln Z)^3 \quad \text{para } Z \leq 30.$$

$$b_k : 0.661 \quad \text{para } Z > 30.$$

Por lo tanto es posible escribir $Q_k(Z)$ como:

$$Q_k(Z) = \pi e^4 Z \frac{b K (\ln U_x)}{E_x^2 U_x^d}$$

2.1.6. CALCULO DEL FACTOR DE ESCALA K_{xSi}

Los valores de K_{xSi} calculados según ec. (2.8.) se pueden observar en la Fig.1. Estos valores se los compara con los obtenidos experimentalmente utilizando minerales o aleaciones de composición conocida .

2.1.7. CALCULO DE LA COMPOSICIÓN

Para este cálculo se toma el número de cuentas debajo de los picos de los elementos que se desea analizar y una vez eliminado el fondo se lo multiplica por el correspondiente valor K_{xSi} y se lo normaliza al valor 100 o a algún otro valor de ser conveniente. El resultado obtenido es la composición en peso de los distintos elementos presentes y el error en los valores de la composición es menor del 10% .

3. EXPERIMENTAL

Se emplea una probeta de acero calado con aluminio de la siguiente composición química, expresado en porcentaje en peso :

C: 0.14 , S:0.006 , Si:0.25 , Al^{*}: 0.05 , Mn:1.11 , Ca<0.005 , Cr:0.002 .-

* El contenido de aluminio indicado , es la diferencia entre el aluminio total y el que está combinado como Al_2O_3 .

Las probetas se pulen hasta $3\mu m$ con pasta de diamante y se atacan con una solución de bromo en metanol, la cual disuelve la matriz dejando las inclusiones en relieve . luego se deposita carbón, se marcan y se despegan con la misma solución . Debe tenerse la precaución de que el metanol utilizado sea de extrema pureza, a fin de evitar presencia de agua , pues el ácido HBr disuelve los sulfuros habituales en aceros .

4. OBSERVACIONES

La distribución , cantidad y morfología se aprecia en las Figuras 2 y 3 , a través de microscopía electrónica de barrido , en probetas atacadas con la solución de bromo en metanol .

Se analizó la composición química de aproximadamente 20 inclusiones , cuyos datos de forma , tamaño de partícula , zona analizada y valores porcentuales

de cada elemento se indican en las tablas III y IV . Debe tenerse en cuenta que se omite el oxígeno en la determinación .

En la primera serie de mediciones ,tabla III ,se corrigieron los valores correspondientes al azufre ,utilizando minerales puros como patrones . Los valores correspondientes al Silicio no son los correctos por problemas de contaminación del carbón con este elemento .

En base a datos termodinámicos y diagramas de equilibrio (7) entre las posibles fases (teniendo en cuenta los elementos detectados) se pueden mencionar

- 1- Al_2O_3
- 2- SiO_2
- 3- $MnAl_2O_3$
- 4- $MnO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$
- 5- $2MnO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$
- 6- $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$
- 7- $MnO \cdot SiO_2$
- 8- $3MnO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$
- 9- $2MnO \cdot SiO_2$
- 10 - MnS
- 11- $MnS \cdot MnO$
- 12 - $(Mn,Fe) S$
- 13 - $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$
- 14- $Ca Al_2Si_2O_8$
- 15 - $S Ca$
- 16- $MnO \cdot Mn_2O_3$
- 17 - Al_2S_3

Considerando en las mediciones las relaciones entre elementos por ejemplo Mn/S , Si/ Al etc. se predicen las fases más probables .

En la primera serie de mediciones las B,D,E,K,L,LL,M,N,O, la relación Mn/S es la correspondiente a MnS , como el porcentaje de silicio es dudoso ,las fases de óxidos posibles serían $XAl_2O_3 \cdot YSiO_2$ y Al_2O_3 .

La medición C correspondería a un carburo . Los valores correspondientes a G son dudosos ,por la ausencia de manganeso y la relación S/Fe no corresponde al FeS . Es de destacar además que los valores correspondientes al azufre en las mediciones A,P y G son demasiado altos , como si parte se hubiera combinado con el aluminio formando sulfuro de aluminio, situación que puede ser probable en la práctica de acería cuando hay exceso de aluminio .

En la segunda serie de mediciones , tabla IV , pueden hacerse las siguientes consideraciones : en las mediciones B',D',G',K',L',LL', en general las fases más probables serían MnS y $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, en proporciones variables . Si bien en algunas la relación Mn/S excede el valor 1.7 correspondiente al MnS el excedente de manganeso estaría combinado como óxido . Lo mismo puede decirse de la relación Si/Al en las mediciones G'y L' , alrededor de 5.2 , también en la C' e I' , aunque en otras proporciones , además de las dos fases mencionadas el excedente de aluminio se habría combinado como alúmina .

Las mediciones A' y E' , fueron realizadas en el centro de dos inclusiones de aproximadamente $10 \mu m$ x $3 \mu m$ de diámetro mayor y menor respectivamente . En ambas mediciones las fases más probables son MnS y Al_2O_3 , esta última en gran proporción , esta observación estaría de acuerdo con predicciones teóricas en cuanto a que la alúmina actúa como núcleo en la formación de sulfuros .

En la medición C' , la relación Si/al correspondería a $3 Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ y Al_2O_3 . En cuanto a la relación Mn/S puede decirse que el 45.89% de manganeso está combinado como óxido y el resto como MnS .

Solo se detectó calcio en las mediciones H' , e I' , en la H' , las fases posibles son Al_2O_3 , OCa , CaS , y en la I' , donde el calcio está en menor proporción que la anterior , las fases posibles son MnS, CaS y Al_2O_3 . Teniendo en cuenta que este acero no ha sido tratado con calcio (menor que 0.005% en peso) , las inclusiones H' , I' serían provenientes de refractarios u otras contaminaciones exógenas, por esa razón no se hace incapié en su análisis en las conclusiones.

5. RESUMEN

Podría decirse que en la mayoría de las inclusiones , descartando los carburos, los compuestos presentes serían MnS y $3Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$. En varias mediciones aparece además Al_2O_3 en proporciones variables . la presencia de esta última fase junto con $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ está de acuerdo con lo citado por otros autores (7) .

Con respecto al manganeso podría decirse que la proporción del mismo que está combinado como óxido es muy baja ,casi siempre está en la forma de MnS. Esto nos daría idea de las condiciones de desoxidación del acero.

No aparece FeS , el cual tiene relación con la velocidad de enfriamiento.

También es importante destacar que a pesar de que las inclusiones grandes presentan una gran deformación plástica ,a diferencias de las pequeñas de $1\mu\text{m}$ que no la presentan, no se pudo apreciar diferencias en la composición química que justifique tal diferencia de comportamiento. Quizás son más relevantes en la deformación plástica de estas inclusiones las fuerzas de fricción, que son mayores en las inclusiones grandes ,que la composición química.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1- Ito Y., Yonezawa N., and Matsubara K., Transactions ISIJ, vol 120(1980)19-25
- 2- Takada H., Bessho J., Itó T., Transactions ISIJ vol 18(1978)564-573
- 3- Baker T., and Charles J., Journal of the iron and steel Institute. September 1972 . 702-706.
- 4- Cliff G., and Lorimer G., J. Microsc. (London) 103, (1975), 20
- 5- Handbook of Spectroscopy vol 1, J.N. Robinson., C.R.C. Press, Inc. (1979)
- 6- Schreiber T.P. and Wins A., Ultramicroscopy 6(1981)323-334.
- 7- Kiessling R., and Lange N., Non-metallic inclusions in steel. Part. II (1966)

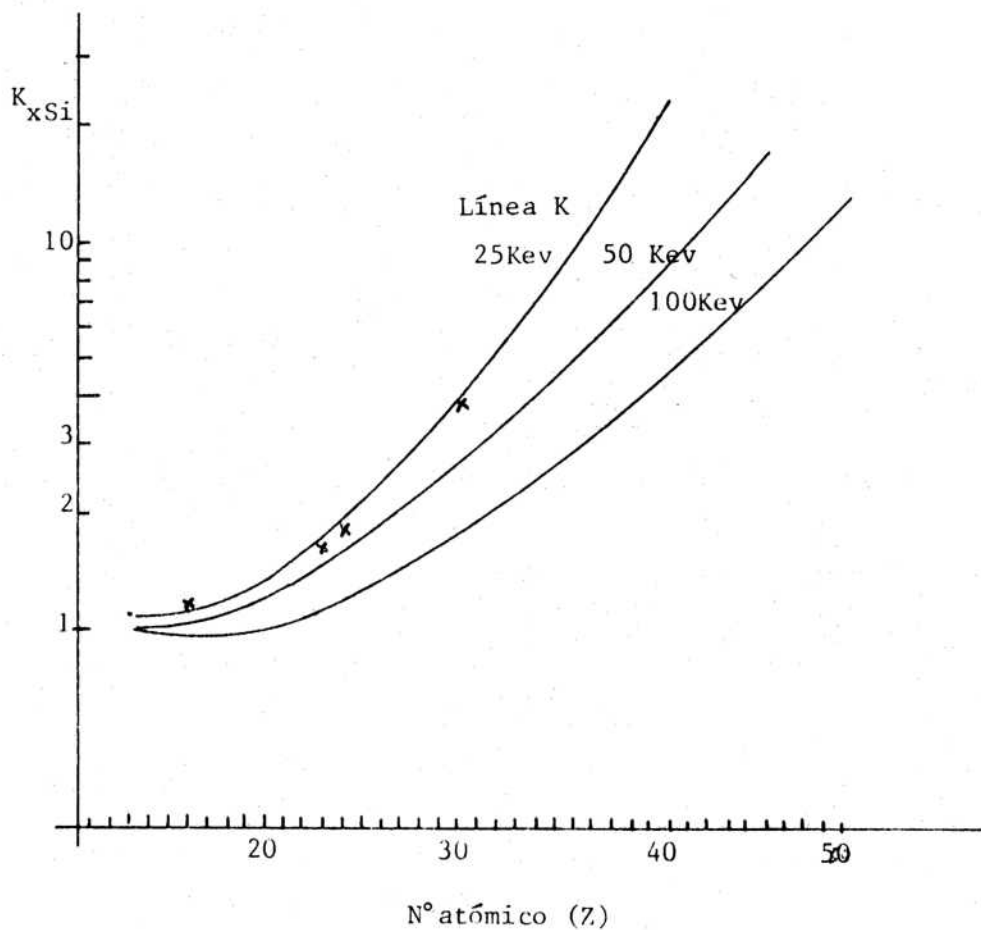


FIGURA 1 - Curvas continuas corresponden a los calculados utilizando la ecuación (2.0) para 25 y 50 Kev . La curva para 100Kev corresponde al trabajo de Schreiber y Wims. Valores experimentales para 25Kev(x)

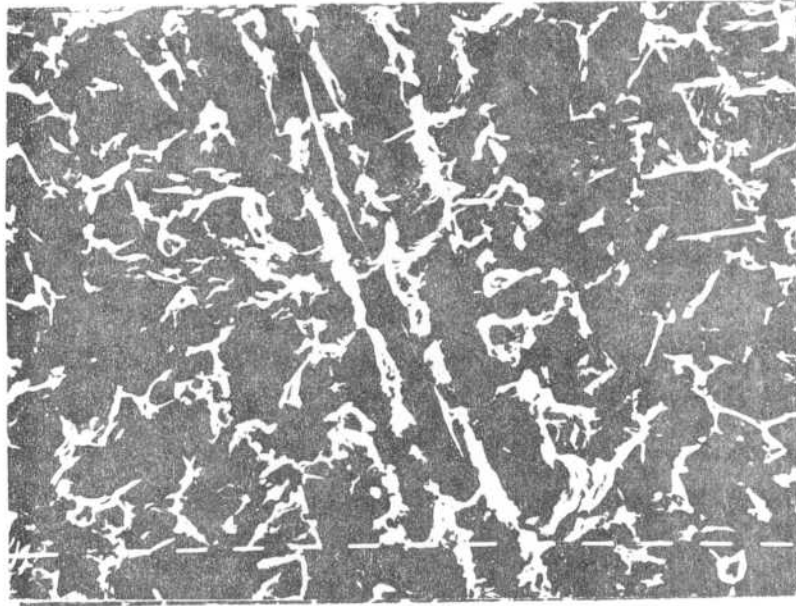


Figura 2. Observación por microscopía electrónica de barrido, de inclusiones entre bandas de perlita. Se aprecian inclusiones grandes y pequeñas. La escala corresponde a $10\ \mu\text{m}$.

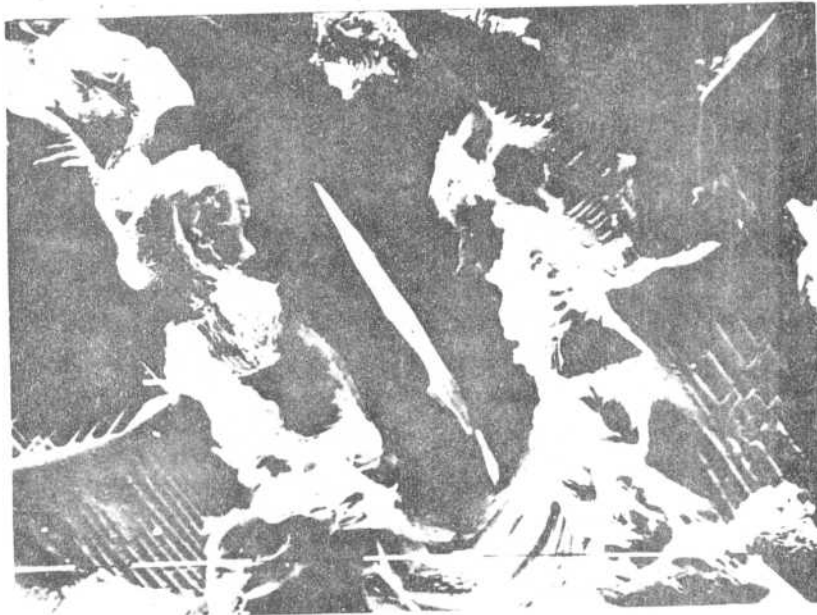


Figura 3: Observación por microscopía electrónica de barrido. Detalle de una inclusión. La escala corresponde a $10\ \mu\text{m}$.

TABLA I

MEDICION	INTENSIDADES MEDIDAS					FONDO		
	Aluminio	Silicio	Azufre	Manganeso	hierro	1	2	3
A	391	2265	802	488	-	38	144	70
B	544	1562	2598	2356		64	132	98
C	298	1206	385	118	4864	53	146	115
D	378	1257	3649	2865	-	101	133	83
E	736	1166	6652	5493	-	120	181	90
F	487	595	571	282	13305	215	364	181
G	280	255	170	-	118	31	53	67
I	407	553	5954	10896	-	181	244	131
J	1788	940	8363	8610	-	129	249	130
K	407	1132	3242	2631	-	67	112	66
L	396	1079	2740	2075	-	61	117	55
LL	696	1084	3727	3896	-	72	165	73
N	1601	1135	9417	8678	-	122	242	138
O	821	1178	3157	2933	-	72	133	73
P	12778	481	7451	1760	-	450	221	112

TABLA II

MEDICION	INTENSIDADES MEDIDAS					FONDO		
	aluminio	silicio	azufre	manganeso	hierro	1	2	3
A	2452	356	6027	5578	-	132	216	90
B	219	108	784	952	-	35	72	23
C	592	220	3132	2660	-	106	135	66
D	407	208	3155	2784	-	81	112	45
E	2772	241	3210	3360	-	85	155	79
F	696	340	6337	5800	-	147	195	91
G	683	239	3856	3923	-	110	116	66
H	864	110	1051	-	Calcio 4509	103	186	63
I	8815	267	2364	1118	calcio 414	132	172	89
J	aluminio solamente							
K	350	209	3202	2477	-	110	117	64
L	1174	438	7979	6817	-	162	273	98
LL	310	141	401	225	-	40	91	34

TABLA III

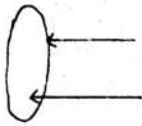


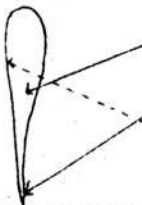

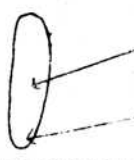
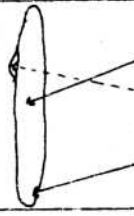
Medición	tamaño(en μm)	morfología	(porcentajes en peso)				
			aluminio	silicio	azufre	manganeso	hierro
A	} 10 x 3.5		8.1	52.7	19.5	19.8	-
B			5.1	15.2	29.4	50.3	-
C	5	geométrica 	1.7	8.7	2.5	-	87.1
D	2	esférica	2.5	10.1	35.9	52.1	-
E	1	esférica	3.2	4.96	35.88	56.0	-
F	3	geométrica 	0.69	0.97	1	0.68	96.6
G	0.1	esférica	34.7	28.2	19.2	-	17.1
K	} 12 x 3		3.4	10.0	34.3	52.3	-
L			3.9	11.6	34.9	49.5	-
LE			4.6	7.0	29.6	58.7	-
M	} 10 x 2		5.0	3.1	33.5	38.4	-
N			5.1	7.4	32.3	55.2	-
O			6.6	9.2	30.6	53.6	-
P	5	poco def.	53.8	1.1	31.9	10.2	-

TABLA IV

Medición	tamaño (en μm)	morfología	porcentajes en peso					
			aluminio	silicio	azufre	manganeso	hierro	calcio
A'	} 10 μm x 3 μm		12.0	0.9	31.6	55.5	-	-
B'			6.1	1.8	27.5	64.6	-	-
C'	1 μm	esférica	8.0	1.5	5.3	85.1	-	-
D'	1 μm	esférica	3.5	1.1	35.6	59.7	-	-
E'	} 12 μm x 2 μm		21.7	0.90	25.9	51.5	-	-
F'			2.9	0.85	35.2	61.1	-	-
G'			4.2	0.8	32.3	62.7	-	-
H'	3 μm	esférica	11.0	-	14.2	-	-	74,8
I'	3.5 μm	esférica	65.1	0.8	17.1	14.4	-	2.6
J'	1 μm	esférica	carburo					
K'	1 μm	esférica	2.9	1.1	38.9	57.1	-	-
L'	3 μm	esférica	4.3	0.9	36.2	58.6	-	-
LL'	0.1 μm	esférica	24.3	6.8	34.4	34.5	-	-