

04.82.60

JORNADAS DE METALURGIA 1982

Volumen II

- Propiedades y Comportamiento de los
Metales, Aleaciones y Materiales
Compuestos.

Comisión Nacional de Energía Atómica
BIBLIOTECA

Vaquerías, Córdoba, Abril de 1982

ALGUNAS CONSIDERACIONES SOBRE TECNICAS NO CONVENCIONALES DE ESTUDIO DE INCLUSIONES EN ACEROS

E.R.de Schiaparelli, A.M.Hey (Investigadores del Dto. de Materiales, C.N.E.A.).

RESUMEN: Se analizan y comparan los resultados obtenidos en el estudio de inclusiones no metálicas, particularmente sulfuros, en aceros. Utilizando emulsiones nucleares de AgBr, se analiza una variante microscópica de la tradicional impresión Baumann, que permite el análisis de la distribución de sulfuros por microscopía de barrido. Mediante una consideración de las reacciones químicas que ocurren, se analizan resultados y se puntualizan errores de interpretación de los resultados obtenidos. Se comparan los resultados mediante técnicas alternativas de disolución selectiva de la matriz ferrosa y observaciones fractográficas.

Considerations on Non-Conventional Techniques for the Study of Non-Metallic Inclusions in Steels.

SUMMARY: Results obtained in the study of non-metallic, particularly sulphur, inclusions in steels are analysed and compared. Utilizing nuclear AgBr emulsions, a microscopic variant of the traditional Baumann impression which permits the analysis of sulphur distribution by scanning microscopy is discussed. Through a consideration of the occurring chemical reactions, results are analysed and possible errors in their interpretation are pointed out. Results are compared by means of alternative techniques of selective dissolution of the ferrous matrix and fractographic studies.

INTRODUCCION

Con el objeto de profundizar en el conocimiento de la distribución de azufre en aceros se desarrolló recientemente una técnica "Microimpresión Baumann" (1), basada en los principios de la tradicional impresión Baumann.

Dicha técnica ha sido utilizada en recientes trabajos (2) (3) (4) en aleaciones de Ni, como un método de análisis de la distribución de azufre.

La técnica metalográfica Baumann (5) usada desde principios de siglo para observar segregación de azufre en aceros, se basa en la precipitación de Ag_2S , a partir de H_2S sobre papel fotográfico, que se produce por disolución de los sulfuros cuando se pone en contacto con la superficie del metal papel fotográfico sumergido previamente en una solución de H_2SO_4 . Esta técnica, por su sencillez, resulta de gran utilidad en la práctica industrial, presentando además la ventaja de aplicarse a probetas de tamaño grande.

La misma puede utilizarse como control de proceso, siempre y cuando los resultados se evalúen en forma comparativa para un mismo material en que la técnica se empleó en las mismas condiciones en cuanto a concentración de ácido y tiempo de contacto con el mismo.

La técnica microimpresión Baumann (1), basada en el mismo principio de la impresión Baumann, utiliza una emulsión nuclear de AgBr en vez de papel fotográfico, con un poder de resolución muy superior por el tamaño de partícula de AgBr y permitiría observar inclusiones muy pequeñas que no se revelan por las técnicas convencionales.

La gran profundidad de campo del Microscopio Electrónico de Barrido permite la observación de la forma real de las inclusiones siempre que las mismas puedan separarse de la matriz. Ello sucede normalmente en la superficie de fracturas dúctiles.

Alternativamente puede obtenerse la disolución selectiva de la matriz ferrosa poniendo en relieve las inclusiones.

Las posibilidades y limitaciones de estas técnicas se analizan en el presente trabajo teniendo en cuenta detalles del mecanismo de funcionamiento de cada método.

PRACTICA EXPERIMENTAL

Se emplea probetas de acero resulfurado 1214 de la siguiente composición química:

Ca	0.001%	C	0.008 %	Si	0.02 %
Al	0.02 %	S	0.31 %		
Cr	0.21 %	Mn	1.1 %		

Las probetas se cortan en secciones transversales a la dirección de laminación, se pulen con diamante hasta $3 \mu\text{m}$ y se observan las inclusiones de sulfuro mediante microscopía electrónica de barrido; la composición química se sigue mediante un analizador EDAX.

Procedimiento impresión Baumann:

Se utiliza papel fotográfico comercial, sumergido en H_2SO_4 al 2% en volumen, el cual se coloca en contacto con la superficie de la probeta a analizar durante 2, 4 y 6 segundos. Luego se fija en la forma convencional.

Procedimiento microimpresión Baumann:

Se emplea una emulsión nuclear de AgBr, de un tamaño de grano de aproximadamente 1400 \AA , en una proporción de 50% en peso en agua destilada. Se coloca una película muy delgada de la emulsión nuclear sobre la probeta pulida hasta $3 \mu\text{m}$. Luego se coloca una gota de solución de H_2SO_4 sobre cada probeta con las siguientes concentraciones de ácido:

Probeta A - H_2SO_4 5% en volumen durante 60 segundos

Probeta B - H_2SO_4 5% en volumen durante 30 segundos

Probeta C - H_2SO_4 2% en volumen durante 30 segundos

Las probetas se enjuagan en agua destilada y se sumergen durante algunos minutos en fijador.

Procedimiento de disolución selectiva de la matriz ferrosa:

Las probetas pulidas hasta $3\ \mu\text{m}$ se sumergen en una solución de Br en metanol al 20% en volumen, durante diez minutos a temperatura ambiente; luego se enjuaga con metanol para eliminar el bromo.

Técnica de observación mediante fractografía:

Las muestras fractográficas se obtuvieron por fractura por flexión a temperatura superior a la ambiente, para asegurar ductilidad total.

OBSERVACIONES Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS

El tamaño de las inclusiones en una probeta pulida sin ataque depende del plano de corte, como se puede observar en la Fig. 1, pues el tamaño y forma real sólo puede observarse utilizando alguna técnica que disuelva selectivamente la matriz sin disolver las inclusiones, lo cual se logra mediante el ataque con una solución de bromo en metanol, siempre y cuando las inclusiones sean electroquímicamente más nobles que la matriz. O por fractografía siempre que la fractura haya sido dúctil.

En las figuras 2, 3, 4, 5 y 6 pueden verse las inclusiones en una probeta atacada con bromo. Se observa que este acero, con alto contenido de azufre presenta una distribución bimodal de inclusiones grandes, alargadas durante la deformación y de inclusiones pequeñas-esféricas que tendrían diferencias en su composición química (6). Ambas fueron analizadas con EDAX, apareciendo picos de S, Mn en las inclusiones grandes y S, Mn, Fe en las pequeñas, aunque el pico del Fe es dudoso en estas últimas pues puede deberse a excitación de la matriz. Es de destacar que pueden revelarse partículas desde $10\ \mu\text{m}$ hasta $0.1\ \mu\text{m}$.

En las figuras 7 y 8 se observan las inclusiones por fractografía del mismo material; en la misma se observan claramente las inclusiones grandes, pero no se revelan con claridad las inclusiones pequeñas, excepto en las zonas donde la mayor distancia entre inclusiones grandes ha permitido la formación de huecos alrededor de las más pequeñas y su posterior incorporación al camino de fractura y la con

siguiente aparición de hoyuelos pequeños.

La impresión Baumann se observa por microscopía óptica en las figuras 9, 10 y 11, para tiempos de 2, 4 y 6 segundos de contacto entre la probeta y el papel fotográfico húmedo en solución ácida. En la figura 12 el tiempo de exposición fue de 2 segundos, pero la probeta se pulió hasta $1/4 \mu\text{m}$.

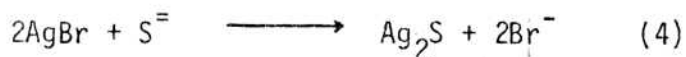
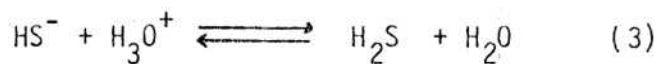
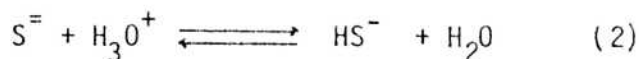
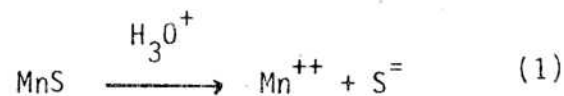
Sobre el tamaño de la impresión con respecto al tamaño real de la inclusión pueden hacerse las siguientes consideraciones:

El tamaño de la mancha por precipitación del Ag_2S dependerá de la disponibilidad de $\text{S}^{=}$, que depende de las siguientes variables:

- Concentración del H_2SO_4 .
- Tiempo de contacto con el ácido.
- Solubilidad del sulfuro en medio ácido.
- Tamaño de la superficie expuesta de la inclusión, la cual estará ligada al plano de corte ya sea transversal o longitudinal.

Se analiza la importancia de cada una de estas variables sobre la impresión.

Las posibles reacciones químicas que ocurren son las siguientes:



Ya que el Kps (producto de solubilidad) del Ag_2S es alrededor de 10^{-49} a temperatura ambiente, bastará una muy pequeña cantidad de $\text{S}^{=}$ para producir la precipitación del mismo.

El desplazamiento del equilibrio hacia la derecha en las reacciones (2) y (3) depende del pH, el cual dependerá de la concentración de ácido inicial y del tiempo de contacto, pues una vez iniciada la disolución de sulfuro en el micro-pits formado, por hidrólisis del anión agresivo el pH descenderá en forma considerable desplazando --

aún más el equilibrio hacia la derecha.

Se puede calcular en base a las constantes de equilibrio K_1 y K_2 del ácido H_2S , al Kps del sulfuro (en este caso sulfuro de manganeso) para distintos valores de pH las variaciones en las concentraciones de $S^{=}$, HS^- y H_2S en el equilibrio.

Concentración de aniones				
pH	Mn ⁺⁺	$S^{=}$	HS^-	H_2S
7	$4 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-13}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$
6	$4 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-13}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$
4	$4 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-2}$
1	$4 \cdot 10^2$	$3 \cdot 10^{-18}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^2$

La forma del precipitado de Ag_2S será copia más fiel de la inclusión, cuando el equilibrio no se haya desplazado totalmente hacia la derecha (Fig. 12). En este aspecto tiene importancia fundamental el estado superficial de la probeta, pues si en el inicio ya existen los micro-pits, el equilibrio se desplazará hacia la derecha más rápidamente.

En la Fig. 12 la probeta fue pulida hasta $1/4 \mu m$, a fin de evitar la presencia de microcavidades, se expuso sólo 2 segundos en contacto con el ácido; se observa la inclusión por la reacción $S^{=} + 2Ag \longrightarrow Ag_2S$ en el momento inicial y luego la evolución de H_2S que también precipita Ag_2S .

Si bien este trabajo no pretende hacer un estudio de cinética de la disolución de sulfuro, se considera la variable tiempo y su relación con el pH por ser la variable fundamental en cuanto a tamaño y características de la impresión.

Es de destacar que entre las inclusiones de sulfuros presentes en aceros hay considerables diferencias en cuanto a solubilidad. En la tabla siguiente se mencionan los valores de solubilidad de algunos de ellos

Compuesto	Solubilidad expresada en g/100 cc de agua	Solubilidad en medio ácido
CrS	i	muy s.
Cr ₂ S ₃	i	s. en HNO ₃ concentrado
CuS	0.00003 a 18°C	i.
FeS	0.00062 "	muy s.
MnS	0.00047 "	s. en ácido diluido
MnS ₂	0.00006 "	"
NiS	0.00036 "	poco s. en medio ácido
Ni ₃ S ₂	i.	s. en HNO ₃
Ni ₃ S ₄	i	s. en HNO ₃
FeS ₂ (cúbico)	0.00049 a 18°C	s. en ácido diluido
FeS ₂ (rómboico)	0.00049 "	i. en ácido diluido s. en HNO ₃
Fe ₂ S ₃	poco soluble	s. en ácido diluido

Abreviaturas: i = insoluble s = soluble

En las figuras 13 a 17 se observan resultados de la microimpresión Baumann. Ya que la microimpresión Baumann está basada en el mismo principio de la impresión Baumann, las consideraciones hechas para la impresión Baumann son válidas para esta técnica.

En la Fig. 13 se observa la precipitación de Ag₂S causada por la disponibilidad de S⁼, por disolución del sulfuro, cuando se colocó sobre la película de AgBr una gota de H₂SO₄ al 2% en volumen durante 30 segundos. Como el Ag₂S que se forma es permeable al ácido la disolución del sulfuro continúa, produciéndose una acidificación localizada en el micro-pits, acelerándose la disolución del sulfuro, generando abundante H₂S. En esta figura se observa además en las zonas marcadas con los números 1, 2 y 3 cómo empieza a romperse la emulsión que contiene el precipitado de Ag₂S cuando el equilibrio se desplaza hacia la derecha por efecto del H₂S.

El mismo efecto puede observarse en las figuras 14 y 15, donde se empleó la misma concentración de ácido durante 30 segundos.

En las figuras 15 y 16, para una mayor concentración del ácido -

sulfúrico, 5% en volumen, durante 30 y 60 segundos, la cantidad de H_2S producida es suficiente para despegar el precipitado de Ag_2S que además puede desprenderse totalmente en los enjuagues posteriores con agua destilada, quedando en las zonas más alejadas una precipitación puntual de Ag_2S , que no se eliminó por los enjuagues, a partir del azufre del sulfuro original. Esta precipitación puntual del precipitado, presenta un aspecto muy similar al que se observa en las impresiones Baumann (Figs. 9, 10 y 11).

En resumen, las posibles fuentes de errores de interpretación de la técnica microimpresión Baumann empleadas en aceros son las siguientes:

1. Un acero que contenga inclusiones de diferentes Kps, dará diferentes respuestas conforme a las condiciones del ensayo. Por ejemplo el CuS no acusará respuesta si está presente en el acero mientras el MnS brinde un abundante precipitado de Ag_2S .
2. Para una misma composición química las respuestas dependen del área de inclusión expuesta, es decir, del tamaño de la inclusión y del plano de seccionamiento.
3. Posibilidad de fractura y desprendimiento de la película de emulsión y/o del Ag_2S precipitado por la presión interna del H_2S .

En términos comparativos es evidente que las tres técnicas de observación de inclusiones por MEB, que someramente se han comparado, presentan inconvenientes y ventajas relativas.

Las superficies de fractura dúctil permiten la observación de todos los tipos de inclusiones independientemente de su composición en su forma real. Las inclusiones grandes se realzan más que las pequeñas.

Las probetas deben prepararse por algún tipo de ensayo mecánico. No se observa la estructura de la matriz. La interpretación es directa y no se requiere puesta a punto del método.

La microimpresión Baumann es específica para sulfuros o eventualmente azufre precipitado en forma elemental. La respuesta depende de las características químicas y geométricas de las inclusiones. Se detectan preferentemente las inclusiones grandes. No es posible observar morfología y tamaño real. Requiere una adecuada puesta a punto y-

una interpretación cuidadosa.

La disolución selectiva revela inclusiones (si son más nobles - que la matriz). Las mismas se aprecian en su forma y tamaño real; pueden detectarse inclusiones muy pequeñas. Se revelan preferentemente - inclusiones grandes especialmente si el ataque es profundo. La interpretación es directa, el método requiere cuidadosa puesta a punto y - se revelan características estructurales de la matriz.

CONCLUSIONES

La observación de inclusiones en su forma real por MEB puede realizarse mediante observación de superficies de fractura dúctil y por disolución selectiva de la matriz.

En condiciones favorables la distribución de sulfuros es detectada en escala microscópica a través de la microimpresión Baumann. La misma debe realizarse luego de una cuidadosa puesta a punto, tomando recaudos suficientes que eviten errores de interpretación.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo prestado por el personal de la Sección Metalografía, en particular al Sr. T. Peralta por su colaboración en la obtención de las impresiones Baumann y fractografías. Las microimpresiones Baumann se obtuvieron con la colaboración y asesoramiento del Dr. J. Ovejero García. Este trabajo se realizó con el apoyo de Propulsora Siderúrgica.

REFERENCIAS

1. Moulin G., Ovejero García J., Haut C., Aucouturier M. Revue de Métallurgie, novembre 1978.
2. Larere A., Moulin G., Ovejero García J., Haut C., Scripta Met. 14, 7, (1980) 703-708.
3. Moulin G., Aucouturier M., Lacombe P., J. of Mat.Sci. 15 (1980) - 3025 - 3035.
4. Moulin G., Aucouturier M., Lacombe P., J. of Nuclear Mat. 82 (1979) 347 - 371.
5. Baumann R., Métallurgie (1906), 416.
6. Muro S., Rodríguez E., Investigación en desarrollo.



Figura 1- Observación de inclusiones por microscopía óptica. x 500 aumentos. Zona - A, corte de la probeta transversal a la dirección de laminación. Zona B, corte longitudinal a la dirección de laminación.



Figura 2- Observación mediante MEB de una probeta de acero resulfurado, atacada durante 10- minutos con una solución de - bromo en metanol.

10 μ m



Figura 3- Observación mediante MEB, de inclusiones y aspectos relacionados con la estructura. La forma de ataque es idem Fig. 2

10 μm

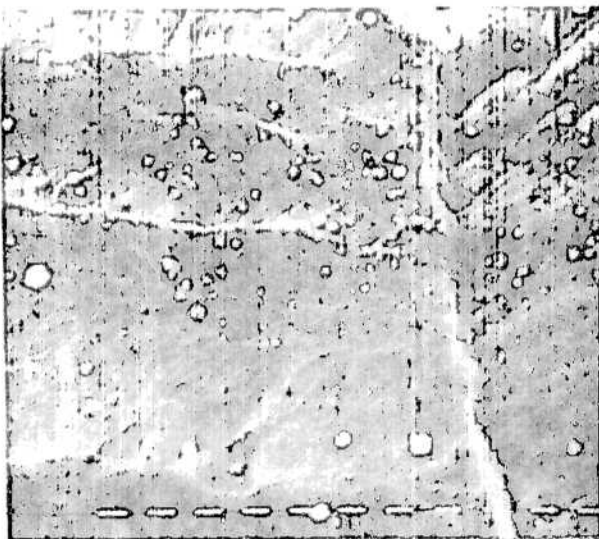


Figura 4- Observación mediante MEB, de zonas de segregación - de inclusiones de sulfuros muy pequeñas. La composición química de dichas partículas se puede seguir mediante el analizador EDAX hasta un tamaño de - 0,1 μm . La forma de ataque es idem Fig. 2.

1 μm

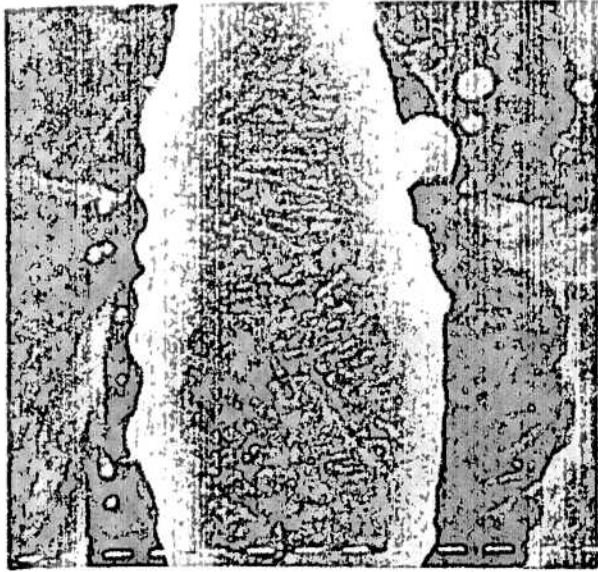


Figura 5- Observación mediante MEB de fases presentes en una-inclusión de sulfuro. La forma de ataque es idem Fig. 2.

1 μm

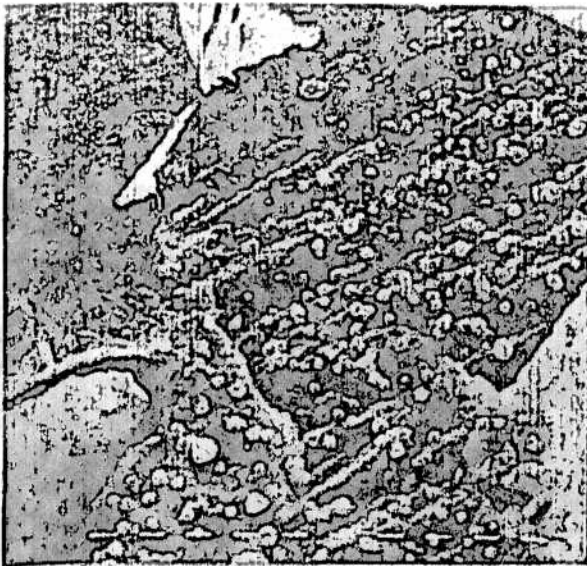


Figura 6- Observación mediante MEB de inclusiones grandes y pequeñas. Forma de ataque idem - Fig. 2.

1 μm

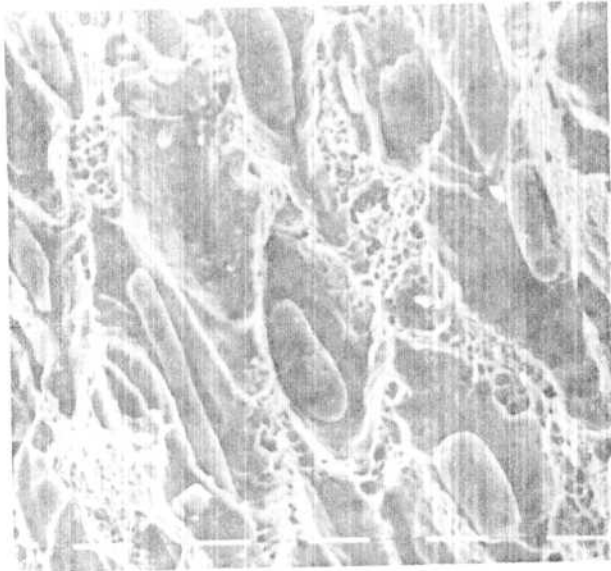


Figura 7- Observación de la superficie de fractura dúctil, mediante MFB

10 μm



Figura 8- Detalle de una inclusión observada por fractura dúctil. En la zona marcada con la letra A, aparece en el espectro EDAX los picos correspondientes a Fe y S. En cambio en la zona B, aparecen los picos del S y Mn.

1 μm

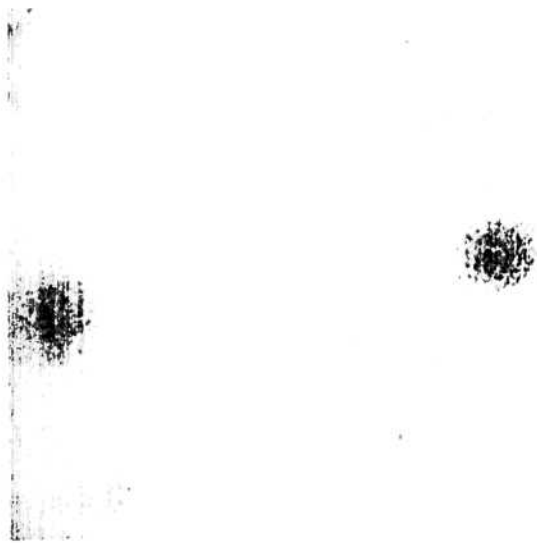


Figura 9- Impresión Baumann. Ob-
servación mediante microscopía-
óptica. Tiempo de exposición en
medio ácido 2 segundos. La su -
perficie de la probeta fue puli
da hasta $3 \mu\text{m}$. x 475 aumentos.

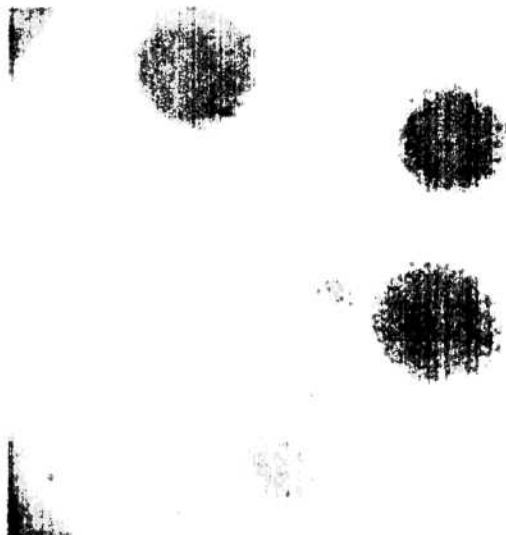


Figura 10- Impresión Baumann.
Condiciones de ensayo idem Fig.
9. Tiempo de exposición en me--
dio ácido: 4 segundos.
x 475 aumentos.



Figura 11- Impresión Baumann. -
Condiciones de ensayo idem Fig.
9. Tiempo de exposición en me -
dio ácido: 6 segundos. x 475 -
aumentos

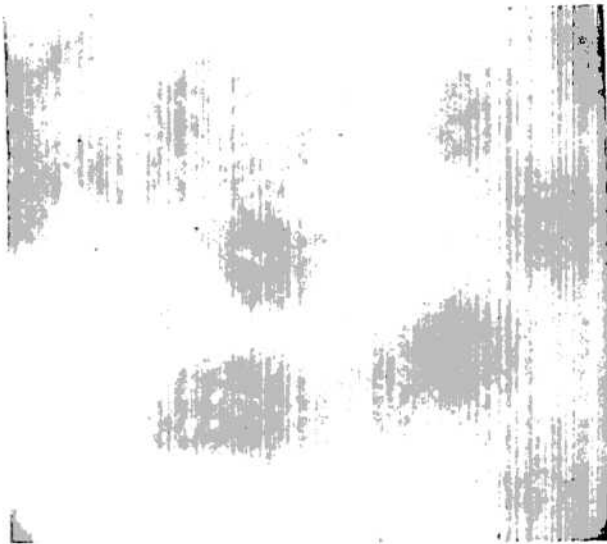


Figura 12- Impresión Baumann.
La superficie de la probeta se
pulio hasta $1/4 \mu\text{m}$. Tiempo de-
exposición en medio ácido: 2 -
segundos. x 475 aumentos

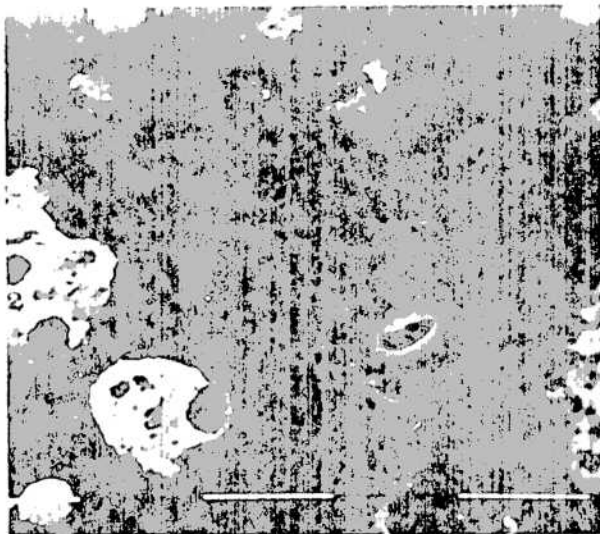


Figura 13- Observación median -
te MEB de una micro impresión -
Baumann. Tiempo de exposición -
en medio ácido: 30 segundos.
 SO_4H_2 2% en vol.

10 μm

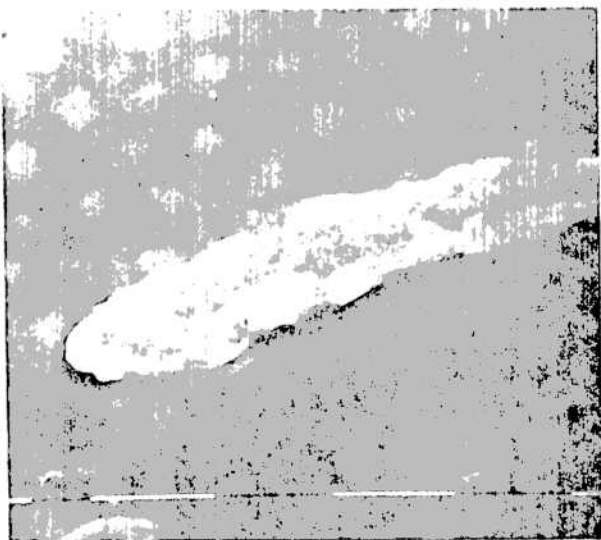


Figura 14- Micro impresión -
Baumann. Condiciones de ensayo
idem Fig. 13.

10 μm



Figura 15- Micro impresión Bau
mann. Condiciones de ensayo -
idem Fig. 13

10 μm

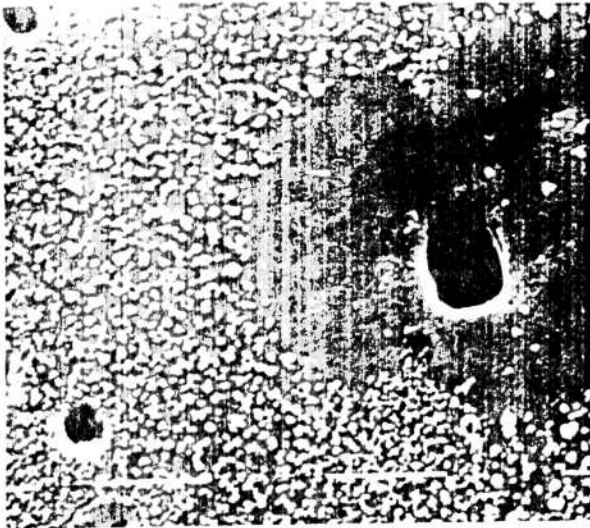


Figura 16- Micro impresión Bau
mann. Tiempo de exposición en-
medio ácido: 30 segundos SO_4H_2
5% en vol.

10 μm

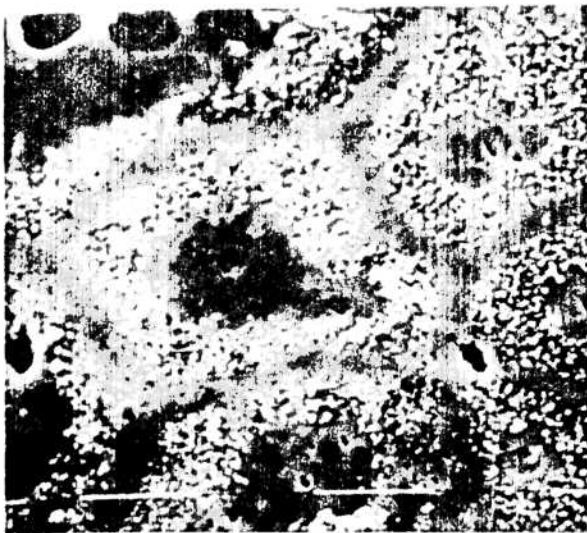


Figura 17- Micro impresión Bau
mann. Tiempo de exposición en-
medio ácido: 60 segundos.
 SO_4H_2 5% en volumen.

10 μm