INTERCORR2008_001

Copyright 2008, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2008, em Recife/PE, no mês de maio de 2008.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Efeito da Distribuição da Cementita e de Inclusões em Aços para Esmaltação Vítrea na Resistência ao Defeito "Escama de Peixe"

Egnalda P. S. Pimenta[1]

Abstract

Enamelling is one of the oldest techniques of covering of the steels and widely used due to their excellent characteristics. This technique is not only resistant corrosion and abrasion but also resistant to high temperatures and radiation. The most consequential defect that is possible to occur in this cover is vulgarly called "fish scaling". This defect is caused by an excess of hydrogen dissolved into the steel during the enamelling process. The hydrogen solubility in steel steeply decreases during subsequent cooling, and, in the absence of any binding agent, it will progressively migrate at the steel-enamel interface in quantities that can cause "fish scaling". To avoid "fish scaling", steel producers have developed enameling grade steels with higher H-absorption capacities like a correct distribution of cementite and inclusions. The test named hydrogen permeation index expresses the susceptibility of steel to present "fish scaling" and, as the index increase the probability fish scale increase too. This work shows the results about inclusions and cementite particle distributions and its effect in hydrogen permeation index. Although was verified that the inclusions shows strong influence in the coefficient, but, separately, they don't affect it. On the other hand, the cementite particles are as important as inclusions to trap the hydrogen.

Key words: vitreous enamelling, inclusions, hydrogen, cementite, fish scaling

Resumo

A esmaltação vítrea é uma das técnicas mais antigas de revestimento dos aços e é amplamente utilizada devido às suas excelentes características, como resistência à corrosão, à abrasão, à altas temperaturas e à radiações. O defeito mais grave que pode ocorrer nesse revestimento é o denominado "escama de peixe" que é causado pelo excesso de hidrogênio dissolvido no aço durante a esmaltação. Como a solubilidade do hidrogênio diminui com o resfriamento do aço, a ausência de agentes que possam retê-lo permitira a sua migração para interface aço-revestimento em quantidade que poderá causar o defeito. Para evitar esse defeito, os aços têm que apresentar alta capacidade de reter o hidrogênio em seu interior, o que é possível com uma distribuição adequada da cementita e das inclusões. O coeficiente de permeação do hidrogênio expressa a susceptibilidade dos aços à ocorrência do defeito e, quanto mais elevado for, maior é a possibilidade de ocorrência do defeito. Neste estudo são apresentados resultados das caracterizações das inclusões e da cementita e o seu efeito no coeficiente de permeação. Constatou-se que as inclusões exercem forte influência no coeficiente, mas, isoladamente, não o afetam. Por outro lado, as partículas de cementita são tão ou mais eficazes que as inclusões para a retenção o hidrogênio.

Palavras-chave: Esmaltação vítrea, Inclusões, Hidrogênio, Cementita, Escama de peixe.

1 Mestre, Engenheira Química – Usinas Siderúrgicas Minas Gerais - USIMINAS

Introdução

O emprego de microscopia ótica é simples e exige equipamentos de custo relativamente baixo, por isso é utilizado para avaliar o nível de inclusões e de partículas de cementita de produtos siderúrgicos. Por outro lado, seus resultados deixam sempre uma margem de incerteza quando se trata de obter informações mais apuradas da qualidade de um aço, como, por exemplo, o tamanho e a forma das inclusões e das partículas de cementita[1]. Tem sido observado que aços com classificação de inclusões semelhante, quando realizada via microscopia ótica, segundo a carta padrão I da norma ASTM E45/97[2], apresentam diferentes susceptibilidades ao defeito "escama de peixe". Nesse estudo foi aplicada a microscopia eletrônica de varredura, técnica mais refinada, para a avaliação de inclusões e de partículas de cementita em aços destinados à esmaltação vítrea, de forma a se obter um melhor entendimento da influência delas na permeação do hidrogênio.

Os Aços para Esmaltação

Para se obter uma superfície esmaltada com características morfológicas adequadas e com boa aderência do esmalte vítreo, os aços laminados a frio devem apresentar várias propriedades adicionais, próprias para esmaltação, além das propriedades mecânicas características de cada classe. Portanto, deve-se minimizar a quantidade de carbono na superfície do aço, de modo a prevenir o aparecimento de defeitos no esmalte vítreo, tais como "bolhas" e "microporosidades", e aumentar a sua capacidade de absorção do hidrogênio pela dispersão correta das fases secundárias, tais como inclusões e precipitados, evitando a ocorrência do defeito conhecido como "escama de peixe".

A diminuição da quantidade de inclusões, visando à melhoria das propriedades mecânicas, é um fator detrimental para a esmaltação, pois essas geralmente constituem-se em sítios para o aprisionamento do hidrogênio. No entanto, sabe-se que uma quantidade excessiva de inclusões pode prejudicar as propriedades mecânicas dos materiais e, por isso, devem ser tomadas medidas adicionais para que os produtos tenham propriedades adequadas de esmaltação e de estampagem[3].

A princípio, a origem de micro-vazios, tão necessários à retenção do hidrogênio, pode estar relacionada à presença de inclusões não-metálicas e de partículas grosseiras de cementita. No caso dessas últimas, é importante a obtenção de partículas grosseiras na tira laminada a quente, devendo, para isso, visar-se, o emprego de temperatura de bobinamento elevada. Posteriormente essas partículas serão quebradas durante a laminação a frio, gerando micro-vazios, adequados ao aprisionamento de átomos de hidrogênio.

O Processo de Esmaltação Vítrea

Na figura 1 é mostrado o fluxograma simplificado dos processos de esmaltação pelos métodos de acabamento direto e convencional com duas camadas, embora existam diversas variações dentro desses processos[4].

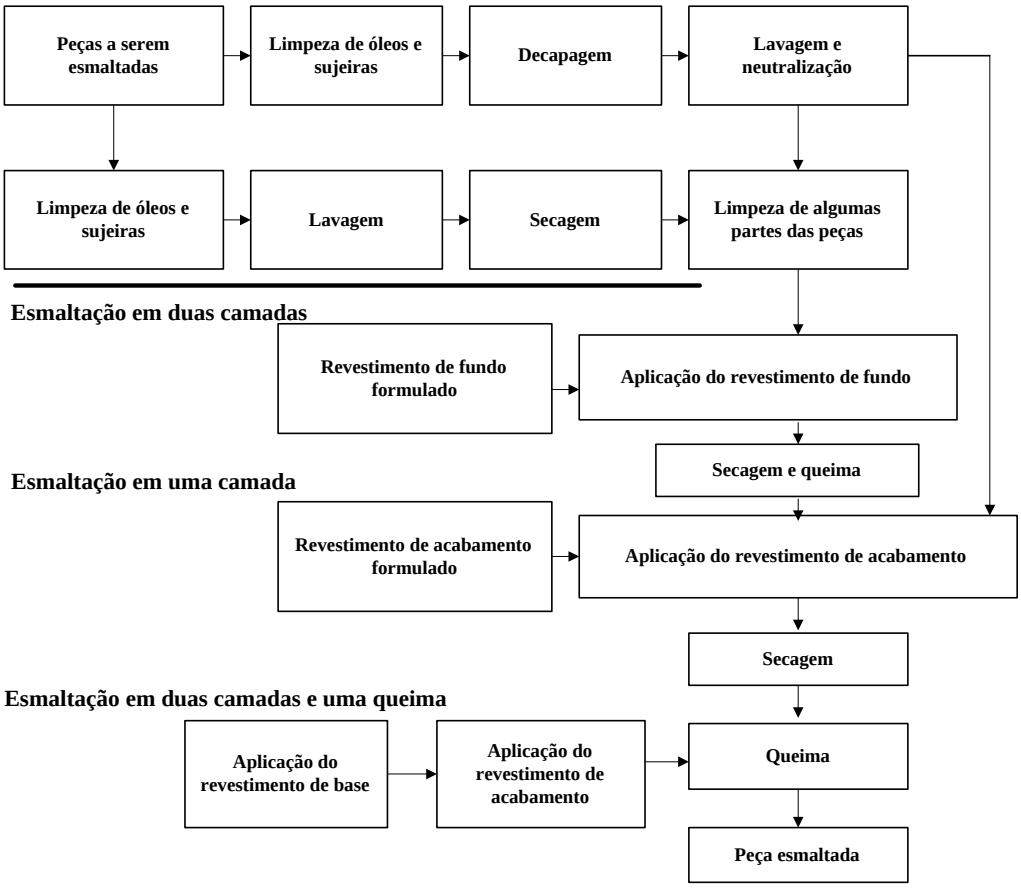


Figura 1 – Fluxograma dos processos de empregados na esmaltação vítrea[4].

O Defeito "Escama de Peixe"

É o defeito mais grave que os produtos esmaltados podem apresentar, pois pode ocorrer depois de várias semanas do processo de esmaltação, quando da utilização final do produto, podendo ter origem no processo de esmaltação ou nas características do aço. Ele ocorre quando o hidrogênio atômico difunde-se para a interface do esmalte vítreo com o aço e se combina em moléculas, que geram pressões e desplacam o esmalte no formato de escamas, cujo aspecto pode ser observado na figura 2. O defeito será evitado se o hidrogênio atômico ficar preso em vazios internos ou precipitados no aço. Se, entretanto, esses sítios forem insuficientes, o hidrogênio continuará a se difundir[4, 5]. Muitas etapas do processo de esmaltação podem gerar hidrogênio, como por exemplo, a etapa de queima do esmalte, caso a atmosfera do forno de queima esteja com muita umidade[5].

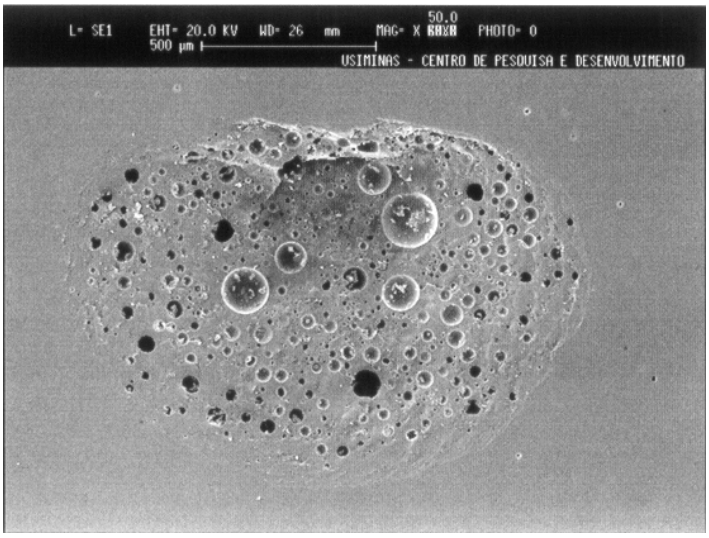


Figura 2 – Aspecto via microscopia eletrônica de varredura do defeito “escama de peixe”.

Para evitar o defeito “escama de peixe” têm sido desenvolvidos aços com alta capacidade de absorção de hidrogênio, ou seja, aços com “armadilhas”, que são locais preferenciais de aprisionamento, nos quais a probabilidade de escape do hidrogênio é menor do que de um sítio normal de solução sólida. A tendência para o hidrogênio ser aprisionado é influenciada pela sua mobilidade e pela natureza da “armadilha”(5).

Como pode ser observado na figura 3, a solubilidade do hidrogênio no aço aumenta com o aumento da temperatura. Então, quando é atingida a temperatura de queima do esmalte vítreo, o aço tem maior facilidade de absorver hidrogênio. Na temperatura de queima da frita, a solubilidade do hidrogênio no aço pode ser 1000 vezes maior do que na temperatura ambiente(4). Por outro lado, quando a peça esfria, a solubilidade do hidrogênio diminui e o mesmo se difunde para a interface metal-esmalte, dando origem a altas pressões que podem provocar o aparecimento de “escamas de peixe”. Assim, o processo de esmaltação deve ser muito bem controlado, em termos de geração de hidrogênio, para se evitar o defeito.

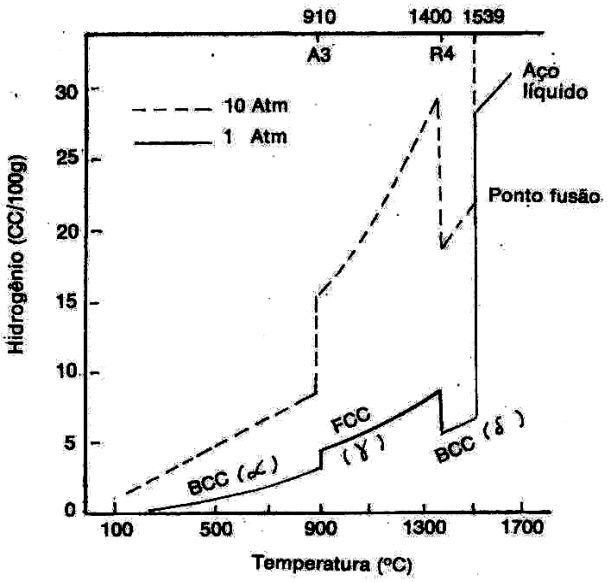


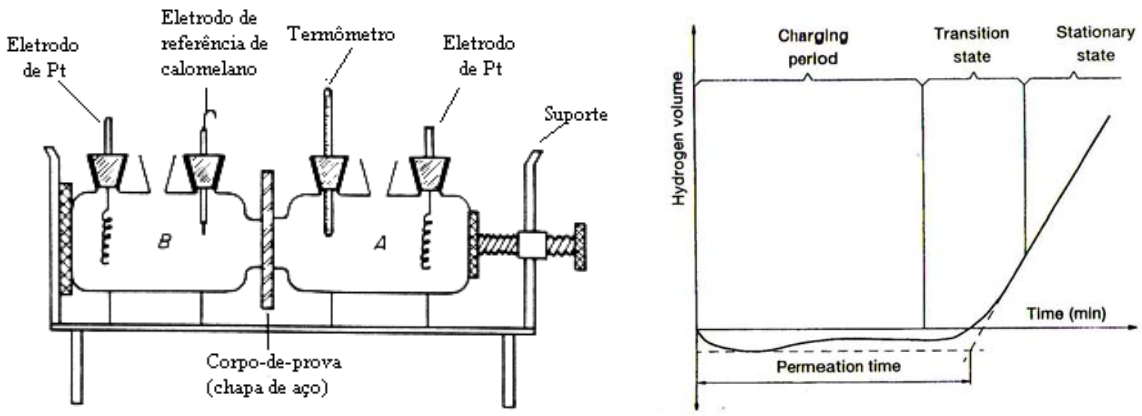
Figura 3 – Variação da solubilidade do hidrogênio no aço com a temperatura(5).

Vários métodos são utilizados para medir a eficiência das armadilhas ou a resistência a escamas de peixe do aço. Nas Usiminas, é utilizado o método de determinação em chapas não esmaltadas, empregando-se a célula do tipo Devanathan-Stachurski[6], como mostrado na figura 4(a)[7, 8]. Nesse método é medido o tempo para a saturação das "armadilhas" pelo hidrogênio[5, 7], ou seja, o tempo que o hidrogênio gerado num lado da chapa de aço difunde até o outro lado. Essa célula contém dois compartimentos separados pelo aço a ser analisado, que funciona como uma membrana. O compartimento A da célula contém uma solução de H_2SO_4 + As_2O_5 e o compartimento B uma de NaOH[7, 9]. O H_2SO_4 é o meio eletroquímico necessário à eletrólise para geração do hidrogênio que irá difundir através do aço. O As_2O_5 funciona como inibidor da corrosão e catalisador, favorecendo a formação de hidrogênio atômico. A solução de NaOH é o eletrólito que mantém o aço em estado passivado, contribuindo para uma melhor identificação do hidrogênio que difunde através da amostra, e é mantida a um potencial anódico constante por intermédio de um potenciostato. O hidrogênio, que surge nesta face será oxidado, sendo registrada a corrente. A figura 4(b) apresenta uma curva esquemática obtida nesse ensaio[7, 9].

Assim, o coeficiente de permeação do hidrogênio (DH) é calculado através da seguinte equação[8, 10]:

$$DH = \frac{e^2}{k \cdot t} (mm^2/min).$$

Na qual "e" é a espessura do corpo-de-prova (mm), "t" é o tempo de permeação, conforme a curva da figura 4(b) (min) e "k" é o fator de correção da temperatura.



(a) Célula do tipo Devanathan-Stachurski[6] (b) Curva de permeação do hidrogênio[9]

Figura 4 – Célula do tipo Devanathan-Stachurski (a). Curva de corrente versus tempo, obtida no ensaio para determinação do tempo de permeação do hidrogênio no aço (b).

Materiais e Métodos

Foram estudadas as inclusões e as partículas de cementita de amostras de 54 corridas industriais de aços destinados a esmaltação vítrea do tipo NBR6651QCV e EEV[10]. No presente trabalho, serão apresentados os resultados de 4 dessas corridas. A seleção das amostras

foi em função de semelhanças na classificação das inclusões, segundo a carta padrão I da norma ASTM E 45[2], e de diferenças no coeficiente de permeação do hidrogênio.

Na tabela 1 estão apresentadas faixas para os elementos químicos C, Mn, P e S das amostras estudadas.

Tabela 1 – Faixa dos elementos químicos C, Mn, P e S das amostras estudadas (em percentagem em massa).

C	Mn	P	S
0,030 – 0,050	0,25 – 0,28	0,009 - 0,015	0,014 – 0,018

Foi determinado o coeficiente de permeação do hidrogênio das amostras, utilizando-se a célula de Devanathan-Stachurski[6].

Classificaram-se, via microscopia ótica, as inclusões, segundo a carta padrão I da norma ASTM E45/97[2], o tamanho de grão ferrítico, segundo a carta padrão I da norma ASTM E112/96[11], e a cementita, segundo metodologia interna da Usiminas na qual as partículas de cementita são classificadas quanto ao tipo, à quantidade e à espessura. Em seguida, as amostras foram avaliadas em seção longitudinal à de laminação, ao longo da sua espessura, via microscópio eletrônico de varredura (MEV) acoplado a um espectrômetro de dispersão de energia (EDS). O MEV/EDS é uma poderosa ferramenta para se obter informações quantitativas sobre tamanho, forma e composição química de inclusões, sendo necessária uma amostragem estatisticamente representativa das inclusões de interesse nas propriedades de um dado material[10].

Utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura, fez-se a contagem das inclusões e das partículas de cementita em seções polidas e atacadas com nital 4%, respectivamente, em vários campos selecionados aleatoriamente em cada amostra. Foi utilizada uma ampliação de 2000X[12]. Com essa ampliação foi possível visualizar partículas a partir de 0,1 μm. A classificação foi feita de acordo com as seguintes classes de tamanho: menores do que 0,5 μm, entre 0,5 e 1,0μm, entre 1,0 μm e 1,5 μm, entre 1,5 μm e 2,0 μm e assim sucessivamente[13].

Resultados

Resultado das análises via microscopia ótica e do coeficiente de permeação do hidrogênio

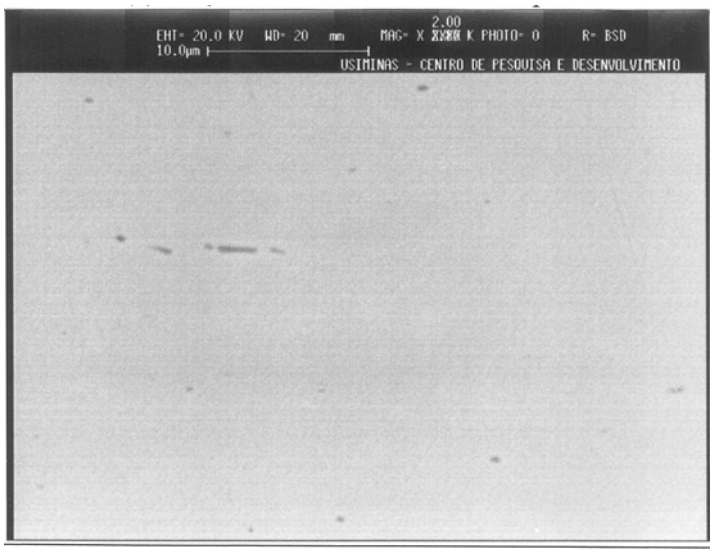
Na tabela 2 são apresentados os resultados da classificação das partículas de cementita e das inclusões de sulfeto e de alumina, segundo a carta padrão I da norma ASTM E45/97[2], o tamanho de grão ferrítico (TG), segundo a norma ASTM E112/96[11], e o índice de difusão do hidrogênio (d) das amostras.

Tabela 2 - Resultados da classificação das partículas de cementita, segundo metodologia interna da Usiminas, das inclusões, segundo a carta padrão I da norma ASTM E45/97[2], e da determinação do diâmetro de grão ferrítico (TG), segundo a norma ASTM E112/96[11], e o índice de difusão do hidrogênio (DH) das amostras.

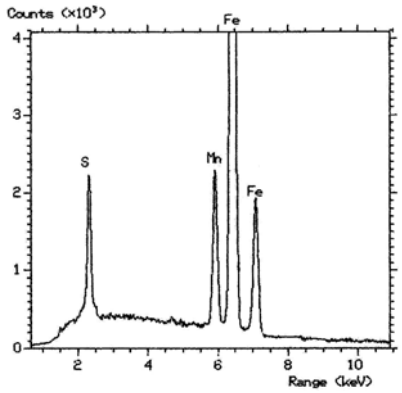
Amostras	Cementita			Inclusões		TG (μm)	DH (mm^2/min)
	Tipo	Quantidade	Espessura	Sulfeto	Alumina		
1	Perlita em transformação			1,0F	1,0F	12	0,05
2	Perlita em transformação			1,0F	1,0F	11	0,05
3	Esferoidizada	Elevada	Fina	1,0F	1,0F	10	0,30
4	Mista	Elevada	Fina	1,0F	1,0F	11	0,34

Resultado das análises via microscopia eletrônica de varredura

Apresenta-se, na figura 5, o aspecto típico das inclusões observado ao microscópio eletrônico de varredura e respectivas análises por EDS. A ampliação original de todas as fotografias é de 2000X.

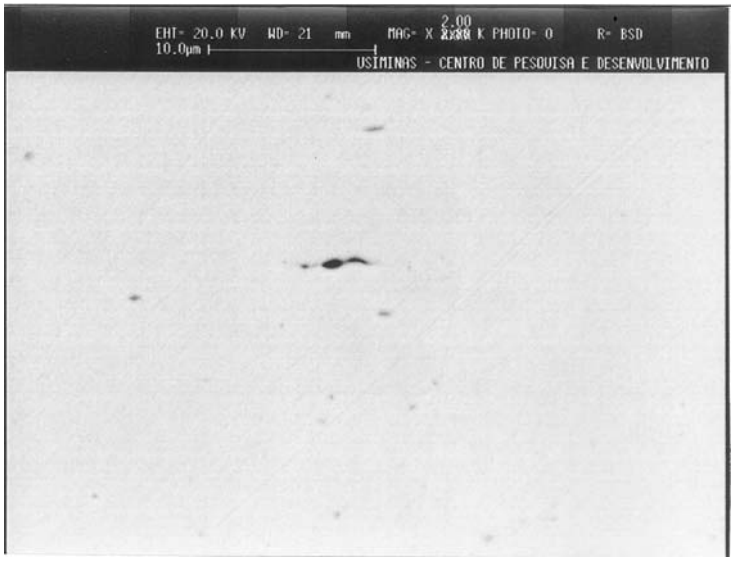


(a) Aspecto das inclusões da Amostra 1

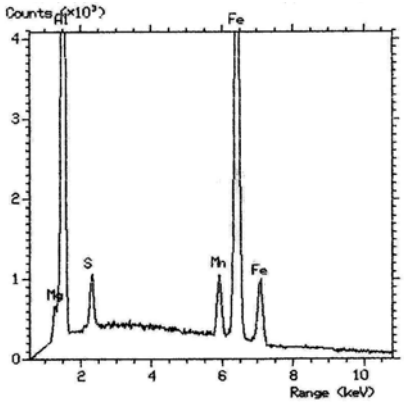


(b) EDS das inclusões da Amostra 1

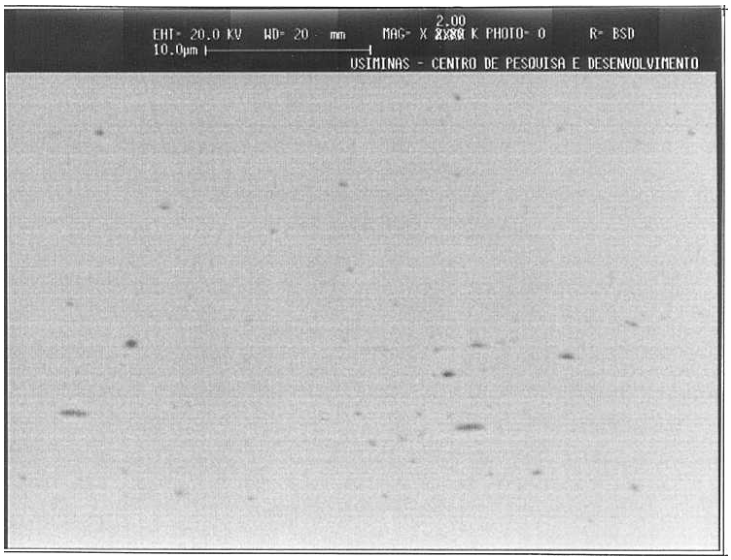
Figura 5 – Aspecto das inclusões das amostras via microscopia eletrônica de varredura e respectivas análises por espectrometria por dispersão de energia (EDS).



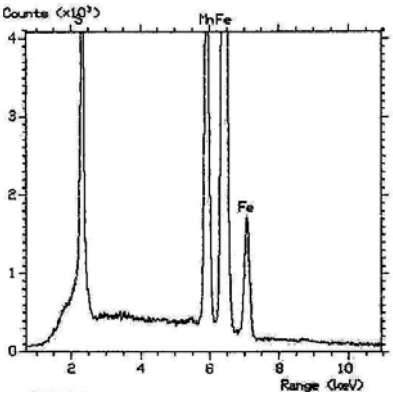
(c) Aspecto das inclusões da Amostra 2



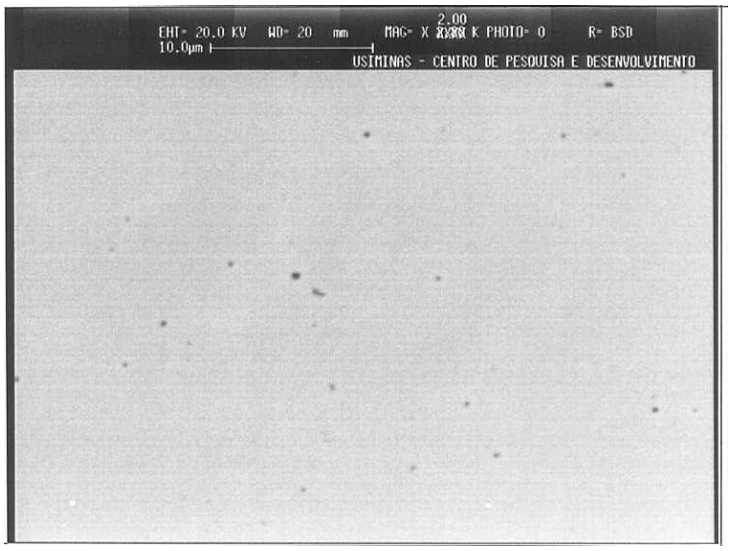
(d) EDS das inclusões da Amostra 2



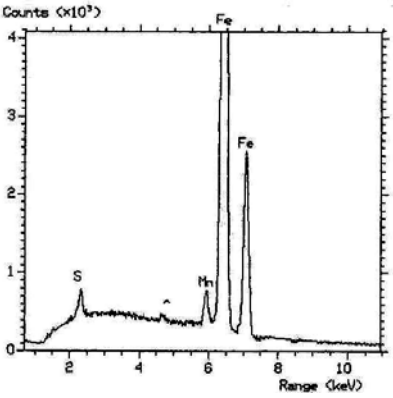
(e) Aspecto das inclusões da Amostra 3



(f) EDS das inclusões da Amostra 3



(g) Aspecto das inclusões da Amostra 4



(h) EDS das inclusões da Amostra 4

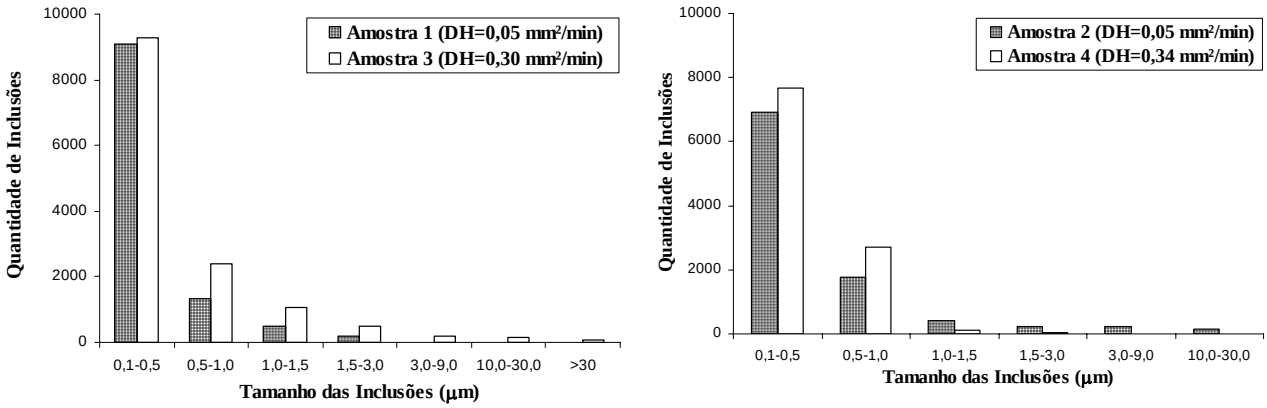
Figura 5 – Continuação.

Apresenta-se na tabela 3 o resultado da quantidade de inclusões por tamanho, determinado através do microscópio eletrônico de varredura.

Tabela 3 - Resultado da quantidade de inclusões por tamanho através do microscópio eletrônico de varredura.

Tamanho (μm)	Quantidade de inclusões/mm² (DH em mm²/min)			
	Amostra 1 (0,05)	Amostra 2 (0,05)	Amostra 3 (0,30)	Amostra 4 (0,34)
0,1-0,5	9091	6902	9259	7677
0,5-1,0	1347	1785	2391	2694
1,0-1,5	505	404	1077	101
1,5-3,0	202	236	505	34
3,0-9,0	—	236	201	—
10,0-30,0	—	135	169	—
>30	—	—	68	—
Total	11145	9698	13670	10506

Na figura 6 é apresentado o resultado da determinação da quantidade de inclusões por tamanho, avaliada através do microscópio eletrônico de varredura, comparativamente entre pares de amostras. A escolha dos pares das amostras foi feita em função da semelhança na sua quantidade de inclusões, conforme visto na tabela 3. Observa-se que as amostras que apresentaram menores coeficientes de difusão do hidrogênio, amostras 1 e 2, nem sempre apresentaram maior quantidade de inclusões.

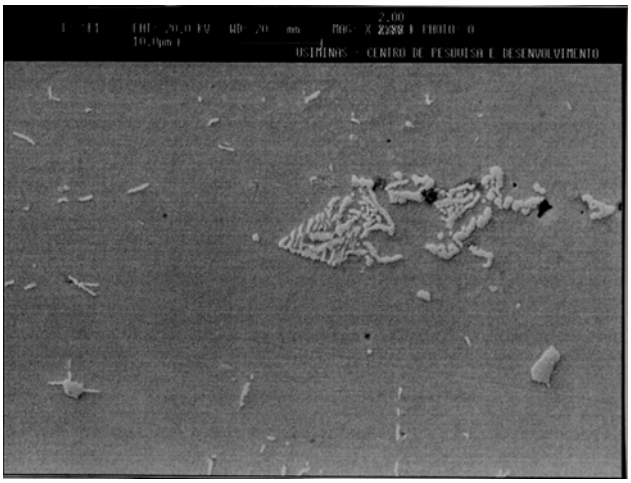


(a) Amostras 1 e 3 (b) Amostras 2 e 4

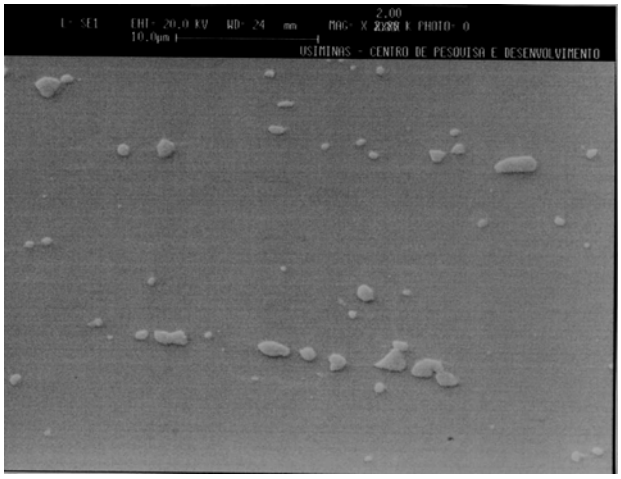
Figura 6 – Resultado da determinação da quantidade de inclusões por tamanho através do microscópio eletrônico de varredura, comparativa entre pares das amostras.

É mostrado, na figura 7, o aspecto das partículas de cementita observado ao microscópio eletrônico de varredura e respectivas análises por EDS. Todas as fotografias foram feitas com ampliação original de 2000X.

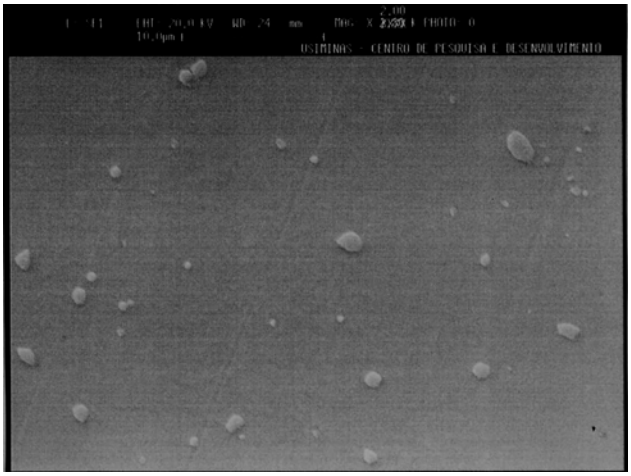
(a) Aspecto da cementita da Amostra 1



(b) Aspecto da cementita da Amostra 2



(c) Aspecto da cementita da Amostra 3



(d) Aspecto da cementita da Amostra 4

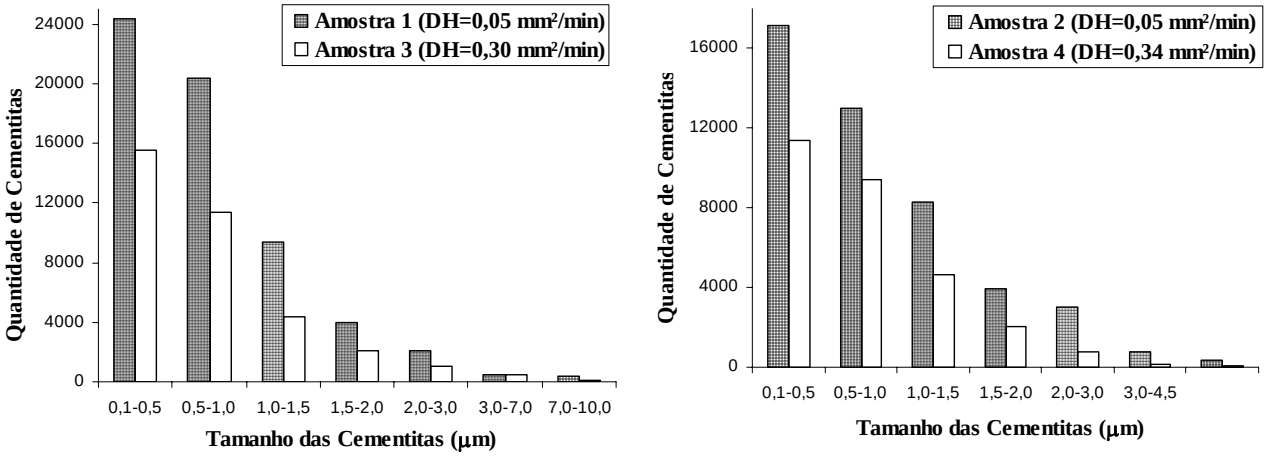
Figura 7 – Aspecto das partículas de cementita das amostras via microscopia eletrônica de varredura.

Apresenta-se na tabela 4 o resultado da determinação da quantidade de partículas de cementita por tamanho através do microscópio eletrônico de varredura.

Tabela 4 - Resultados da contagem da quantidade de partículas de cementita por tamanho.

Tamanho (μm)	Quantidade de partículas de cementita/mm² (DH em mm²/min)			
	Amostra 1 (0,05)	Amostra 2 (0,05)	Amostra 3 (0,30)	Amostra 4 (0,34)
0,1-0,5	24377	17138	15488	11380
0,5-1,0	20337	12997	11380	9428
1,0-1,5	9394	8316	4310	4613
1,5-2,0	4007	3939	2054	2054
2,0-3,0	2087	2997	1010	741
3,0-4,5	438	774	472	134
4,5-20,0	337	371	68	68
Total	60977	46532	34782	28418

Na figura 8 é mostrado o resultado da determinação da quantidade de partículas de cementita por tamanho através do microscópio eletrônico de varredura, comparativamente entre pares de amostras. Observa-se que as amostras que apresentaram os menores coeficiente de permeação do hidrogênio, amostras 1 e 2, foram aquelas que apresentaram maiores quantidades de cementita.



(a) Amostras 1 e 3 (b) Amostras 2 e 4

Figura 8 – Resultado da determinação da quantidade de inclusões por tamanho através do microscópio eletrônico de varredura, comparativa entre pares de amostras.

Discussão dos Resultados

Conforme referido anteriormente, a seleção de amostras do presente estudo envolveu 4 aços com a mesma classificação de inclusões, segundo a carta padrão I da norma ASTM E45/97[(2)] , porém com diferentes valores para o coeficiente de permeação do hidrogênio. A sua análise envolveu pares com quantidades semelhantes de inclusões. Assim, serão discutidos os resultados comparativos de composição química e quantidade de inclusões e de partículas de cementita através do microscópio eletrônico de varredura.

Amostras 1 e 3

Na determinação da quantidade de inclusões via microscópio eletrônico de varredura observou-se que a amostra 1 apresentou 11145 inclusões por mm² e a amostra 3 apresentou 13670 inclusões por mm², tabela 3, sendo obtido coeficiente de permeação maior na segunda (0,05 e 0,30mm²/min, respectivamente), o que não seria esperado.

Já com a determinação da quantidade das partículas de cementita pôde-se explicar a diferença nos coeficientes de permeação do hidrogênio entre as duas amostras. A amostra 1 apresentou 60976 partículas de cementita/mm² e a amostra 2 apresentou 34871/mm², ou seja, a amostra com o coeficiente de permeação do hidrogênio menor apresentou uma quantidade de partículas de cementita 1,74 vezes maior.

Amostras 2 e 4

A análise das inclusões via microscópio eletrônico de varredura mostrou que a amostra 2 tinha 808 inclusões/mm² a menos do que a amostra 4 sendo esse resultado contrário ao esperado pois

a amostra que apresentou uma quantidade de inclusões maior também apresentou o maior coeficiente de permeação do hidrogênio, tabelas 2 e 3.

A análise da quantidade de cementita, via microscópio eletrônico de varredura, mostrou 18114 partículas/mm² a mais para a amostra 2, justificando, assim, os valores medidos para o coeficiente de permeação do hidrogênio, tabelas 2 e 4.

Comparando-se as tabelas 3 e 4 com as figuras 6 e 7 nota-se que os resultados do coeficiente de permeação do hidrogênio foram mais influenciados pela quantidade de partículas de cementita do que de inclusões. Portanto, foi possível observar o quanto a presença de uma quantidade elevada de cementita é importante no aprisionamento do hidrogênio no aço, diminuindo o coeficiente de permeação do hidrogênio.

A quantidade de inclusões das amostras não foi muito diferente, porém a quantidade de partículas de cementita para as amostras 1 e 2 foi em torno de 1,70 vezes maior. A formação das partículas de cementita ocorre na etapa de bobinamento na laminação a quente sendo essas quebradas quando os aços são laminados a frio. Portanto, o aço, após passar pela etapa de laminação a frio já contém uma determinada quantidade de cementita e, assim, uma quantidade definida de micro-vazios que são aprisionadores do hidrogênio. Dependendo da rota do material essa quantidade de micro-vazios pode diminuir ou permanecer.

Observou-se ainda que as partículas de cementita das amostras 1 e 2 eram mais quebradas e finamente dispersas, sendo mais efetivas para o aprisionamento do hidrogênio, conforme apresentado na figura 7.

Conclusões

Embora as inclusões exerçam influência no aprisionamento do hidrogênio no aço, elas sozinhas não são capazes de explicar as variabilidades no coeficiente de permeação do hidrogênio. Aparentemente, a quantidade e as características das partículas de cementita têm maior efeito no coeficiente de permeação do hidrogênio do que as inclusões.

A princípio, a origem de micro-vazios, tão necessários à retenção do hidrogênio, pode estar relacionada à presença de inclusões não-metálicas e de partículas grosseiras de cementita formadas na tira a quente. No caso de partículas de cementita, é importante a obtenção de partículas grosseiras na tira laminada a quente, por meio do emprego de temperatura de bobinamento elevada, para que sejam quebradas posteriormente na laminação a frio.

O formato das partículas de cementita exerceu uma forte influência no coeficiente de permeação do hidrogênio, ou seja, quanto mais quebrada e finamente dispersa mais efetiva para o aprisionamento do hidrogênio.

A técnica empregada para a caracterização de inclusões e partículas de cementita, ou seja, a microscopia eletrônica de varredura, mostrou-se eficiente para explicar as diferenças no coeficiente de permeação do hidrogênio.

O parâmetro coeficiente de permeação do hidrogênio mostrou-se adequado para medir a eficiência das partículas de cementita no aprisionamento do hidrogênio no aço.

Referências bibliográficas

1) NETO, M. F., CHEUNG, N.; GARCIA, A. Investigação de inclusões não-metálicas em aço produzido por lingotamento contínuo através do método de dissolução da matriz ferrítica. **XXXI Seminário de Fusão, Refino e Solidificação dos Metais – ABM**, Vitória, Maio 2000.
2) Norma ASTM E 45 – Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steel, 2005.
3) YASUDA, A., ITO, K., IKEHIRA, J., IRIE, T., TAKASAKI, J.; FURUKAWA, Y. Prodution of deep drawing quality steel sheets for porcelain enamelling by continuous casting. **Kawasaki Steel Technical Report**. n.12, p.45-54, July1995.
4) OLIVEIRA, H. V.; COOK, J. K.; *MAZZUCA*, A. R.; WRIGHT, J. F. and SAUDER, D. R. Technical Guide for Porcelain Enamel Troubleshooting (1201), Nashville: p.1-61, 1995.
5) ABELOOS, C., HARLET, P., HOUPERT, C.; CANTINIEAUX, P. New development of hot-rolled products for double-face vitreous enameling. **MWSP Conference Proc. ISS**, 41,v.37, p.891-903, Liège, Belgium 1999.
6) DEVANATHAN, M. A. V.; STACHURSKI, Z. Proceedings of the Royal Society, v. 128, p.1668, 1962.
7) PINTO, J. A. Q.; ARAI, T.; SOUSA, J. G. Ensaio de difusão do hidrogênio no aço para avaliar ocorrência de escama de peixe. . In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 34, 1976, Porto Alegre. Anais... São Paulo: ABM, 1976. p.313-319.
8) VENTI, R. F.; GOMES, J. A. C. P. Estudo comparativo de soluções empregadas como oxidantes em ensaios de permeação de hidrogênio pela técnica de Devanathan. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO (CONBRACORR), 22, 2002, Salvador. Anais. Rio de Janeiro: ABRACO, 2002.
9) Norma EN 10209 – Cold rolled low carbon steel flat products for vitreous enamelling. Technical delivery conditions, 1996.
10) Norma NBR6651 - Chapas e bobinas finas a frio de aço-carbono para esmaltagem vítrea, 1991.
11) Norma ASTM E 112 – Test Methods for Determination Average Grain Size, 1996.
12) LEE, R. J.; KELLY, J. F. Overview of SEM-based automated image analysis. **International Journal of Scanning Electron Microscopic**,. p.303-310, 1980.
13) EVERETT, R. K.; GELTMACHER, A. B. Spatial distribution of MnS inclusions in HY-100 steel. **Scripta Materialia**, v.40, n.5, p.567-571, Nov.1999.
14) Norma ASTM E 112 – Test Methods for Determination Average Grain Size, 1996.