



## ATIVIDADES DE OXIGÊNIO NO AÇO LÍQUIDO COM DESOXIDAÇÃO COMPLEXA UTILIZANDO Al, Si E Ti<sup>1</sup>

Lucas Silva Ciarin<sup>2</sup>  
Antônio Augusto de Resende Martins<sup>3</sup>  
Octávio Alves Junior<sup>4</sup>  
Katsujiro Susaki<sup>5</sup>

### Resumo

Determinaram-se as atividades do oxigênio em aços baixo carbono desoxidado com Al, Si e Ti. O objetivo foi o de analisar o comportamento do oxigênio solúvel, relacionando-o com o teor de Al e demais desoxidantes, e caracterizar as inclusões formadas no processo. Os valores de atividade foram medidos utilizando sensores de oxigênio. Simultaneamente, amostras de aço líquido foram retiradas para análise química completa, inclusive Al solúvel, e caracterização das inclusões geradas, através de Microscopia Óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Desenvolveu-se equações de correlação entre o Al solúvel e a atividade do oxigênio para cada método de desoxidação empregado. Os exames no MEV mostraram que na desoxidação complexa as inclusões não metálicas eram constituídas essencialmente por Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Palavras-chave:** Inclusão; Desoxidação; Atividade do oxigênio.

### OXYGEN ACTIVITY OF Al, Si AND Ti DEOXYDIZED STEEL

### Abstract

Deoxidation of low carbon steel were studied in both bench-scale and industrial conditions by measuring Aluminium content in melts as foreseen by oxygen probes. Samples were taken for complete chemical analysis and to characterize the generated inclusions through Optical Microscopy and Scanning Electron Microscopy. It was noticed that for melts deoxidized only with Al, or with Al plus Si, soluble Al can be successfully measured by oxygen probes. As for the melts with complex deoxidation with Al and Ti, it was noticed that plain oxygen probes does not give any reliable Al content, requiring specially made probes.

SEM examinations showed that in Al plus Si deoxidized melts inclusions are consisted essentially by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In those melts deoxidized with Al plus Ti, it was seen the presence of small amount of titanium oxide.

**Key words:** Inclusions; Deoxidation; Oxygen activity.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 43º Seminário de Aciaria – Internacional, 20 a 23 de maio de 2012, Belo Horizonte, MG, Brasil.

<sup>2</sup> Estudante de Engenharia de Materiais da Fundação Educacional Inaciana – FEI.

<sup>3</sup> Membro da ABM. Engenheiro Metalurgista, Coordenador de projetos especiais, Companhia Siderúrgica Nacional – CSN, Volta Redonda – RJ.

<sup>4</sup> Membro da ABM. Engenheiro Metalurgista, M. Eng. Gerente Comercial e Logística, Heraeus Electro-Nite, Diadema – SP.

<sup>5</sup> Membro da ABM. Engenheiro Metalurgista, M. Eng. Professor do Departamento de Engenharia de Materiais da Fundação Educacional Inaciana – FEI.



## 1 INTRODUÇÃO

A desoxidação é uma das etapas mais importantes do processo de fabricação de aços planos porque constitui uma parcela importante do custo variável e seu montante varia entre as aciarias em função de um grande número de parâmetros. O custo direto da desoxidação é simplesmente aquele associado ao consumo de desoxidantes. Entretanto, à desoxidação estão associados outros custos tais como consumo de ferroligas, desvios e sucata de corridas por composição química não conforme, cortes de sequência de lingotamento contínuo etc.

No caso particular dos aços baixo carbono comuns, existe diferentes estratégias de desoxidação incluindo o tipo de vazamento, mas em todos os casos é necessário acertar o teor de Al numa faixa a mais estreita possível e rapidamente. Tradicionalmente os sensores de oxigênio vêm sendo aplicados na determinação rápida do teor de Al via relação termodinâmica  $[Al] \times [O]$ . Mas não é consenso entre especialistas que resultados confiáveis de Al podem ser obtidos na desoxidação complexa, por exemplo, quando se adiciona Si e ou Ti, além do Al.

Neste trabalho sugere-se uma prática otimizada de acerto do teor de Al em aços baixo carbono via medição da atividade de oxigênio e analisar a confiabilidade de medidas de Al solúvel em condições de desoxidação complexa, com base em experimentos laboratoriais e resultados operacionais em aciarias.

Uma das características comuns a todos os desoxidantes é o atingimento de um valor mínimo de  $[O]$  solúvel a partir do qual adições subseqüentes de desoxidante resultam no aumento do teor de  $[O]$ <sup>(1,2)</sup> (Figura 1). Tal comportamento é tradicionalmente tratado pelo modelo de Wagner através do conceito de coeficientes de interação. Entretanto os valores destes coeficientes publicados na literatura são muito variáveis. Por exemplo,<sup>(1)</sup> no caso de  $e_O^{Al}$  o valor sugerido por Gokcen & Chipman é -12 enquanto Schenck sugere -0,22. A consequência é que a partir de valores de Al solúvel superiores a cerca de 2% o modelo de Wagner não é aplicável, pois resulta em teores absurdos de Oxigênio solúvel. É certo que nos aços comuns a especificação de Al solúvel não ultrapassa 0,1%, mas persiste a questão do referido mínimo do produto  $[Al] \times [O]$ . De acordo com os dados termodinâmicos recomendados pela JSPS,<sup>(2)</sup> o mínimo ocorre a 0,2% Al, Jung et al.<sup>(3)</sup> sugerem 0,05% Al e num trabalho recente Kang et al.<sup>(1)</sup> chegaram ao valor experimental de 1,5%, todos a 1.600°C.

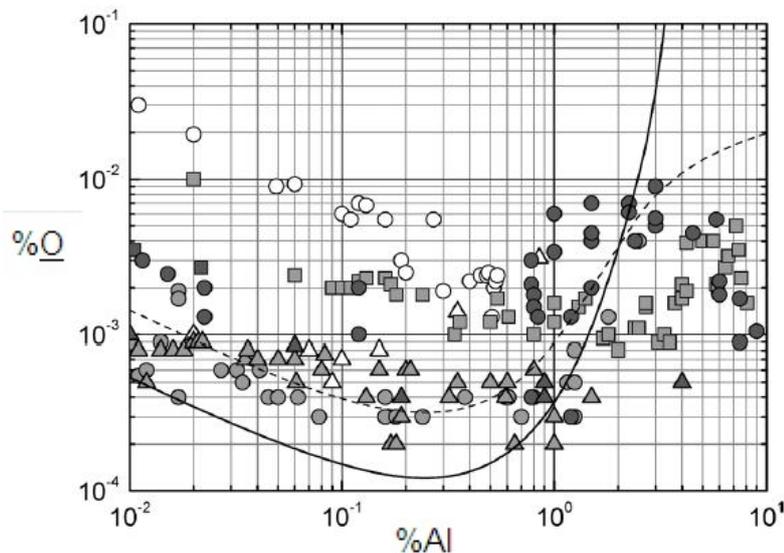


Figura 1. Equilíbrio Al x O no aço líquido a 1.873K.<sup>(1)</sup>



A exata localização do ponto de mínimo de O solúvel é importante na precisão da determinação rápida de Al utilizando sensores de oxigênio. Matematicamente, na região próxima ao mínimo verifica-se uma grande variação de Al para uma pequena variação de O; portanto, a estratégia ótima de desoxidação e correção do teor de alumínio deve levar em consideração este comportamento.

O segundo aspecto importante a considerar na reação de desoxidação  $2[Al] + 3 [O] \rightleftharpoons <Al_2O_3>$  é a atividade dos produtos da desoxidação. Direta ou indiretamente, variáveis como o tipo de refratário da panela, a escória de cobertura e as adições de elementos de liga afetam a atividade de  $Al_2O_3$  e conseqüentemente a previsão do teor de Al através das medidas de atividade de O com sensores. Por exemplo, na desoxidação complexa com Al e Si (reação  $4 [Al] + 3 <SiO_2> \rightleftharpoons 2 <Al_2O_3> + 3 [Si]$ ) a composição de equilíbrio do produto da desoxidação é dada simplificada por:

$$\frac{X_{Al_2O_3}^2}{X_{SiO_2}^3} = \frac{\%Al^4}{\%Si^3} \cdot \exp\left(\frac{78611}{T} - 7,9265\right) \quad (1)$$

Esta equação mostra que em condições típicas de temperatura e teor de Al solúvel praticados na desoxidação (0,02 ~ 0,06%) o produto da desoxidação é praticamente  $Al_2O_3$  puro; entretanto são raros os trabalhos publicados que mostram efetivamente a composição dos produtos. De qualquer forma, em condições típicas de desoxidação com Al e Si, a abordagem termodinâmica indica que o teor de Oxigênio solúvel é governado somente pelo Al devido ao fato de este elemento apresentar afinidade pelo oxigênio muito superior ao Si.

Industrialmente a adição de Ti, caso típico dos aços IF, é feita após forte desoxidação com Al. Van Ende et al.<sup>(4)</sup> mostraram que nestas condições, o produto da desoxidação é essencialmente  $Al_2O_3$  puro (Figura 2), que a perda de Ti por oxidação é baixa no período restante do tratamento de refino secundário e que a oxidação afeta apenas o Al; segundo o autor é necessário  $\%Al > 0,03$  para prevenir a formação de óxido de titânio. Van Ende et al.<sup>(4)</sup> mostraram também que inclusões complexas de óxido de alumínio e de titânio podem se formar caso o banho não esteja suficientemente desoxidado por ocasião da adição de titânio.

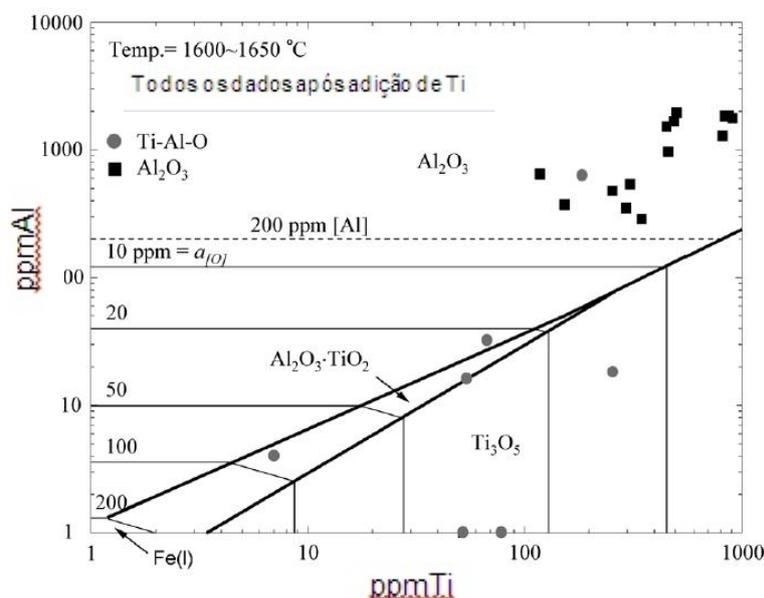


Figura 2. Diagrama de equilíbrio Fe-Al-Ti-O a 1.620°C.<sup>(4)</sup>



## 2 MÉTODO EXPERIMENTAL E RESULTADOS

A parte experimental do trabalho constituiu de duas partes. Na primeira foram analisados os resultados industriais de desoxidação de aços baixo carbono comuns com alumínio com o objetivo de analisar a melhor estratégia de desoxidação para tirar o máximo proveito da utilização de sensores de oxigênio na avaliação do Al solúvel e maximizar o acerto de Al especificado. Na segunda parte, foram realizadas três séries de experimentos de desoxidação, com Al, Al+Si e Al+Ti em forno de indução ao ar para verificar a confiabilidade de avaliação de Al solúvel utilizando sensores de oxigênio; os teores abrangidos foram: Al = 0,03% a 0,10%, Si = 0,10% a 0,70% e Ti = 0,02% a 0,06%. As amostras, tanto as experimentais como as industriais, foram analisadas por espectrometria de emissão óptica e o teor de Al solúvel foi calculado subtraindo do Al total o Al combinado cujo valor foi calculado através do mapeamento de inclusões de cada amostra por microscopia ótica e análise no MEV.

### 2.1 Resultados Industriais de Alumínio Durante o Refino Secundário

Foram examinados os resultados de desoxidação e ajuste do teor de Al em unidades de refino secundário de aço de aços baixo e/ou ultra baixo carbono desoxidados exclusivamente com alumínio nas aciarias A e B.

As Figuras 3a e 3b apresentam os resultados de %Al previsto pelo sensor de oxigênio e o valor analisado da amostra correspondente com espectrômetro de emissão óptica. Nota-se que nas duas aciarias a correlação entre os dois valores começa a ficar mais fraca para valores de %Al superiores a aproximadamente 0,03%.

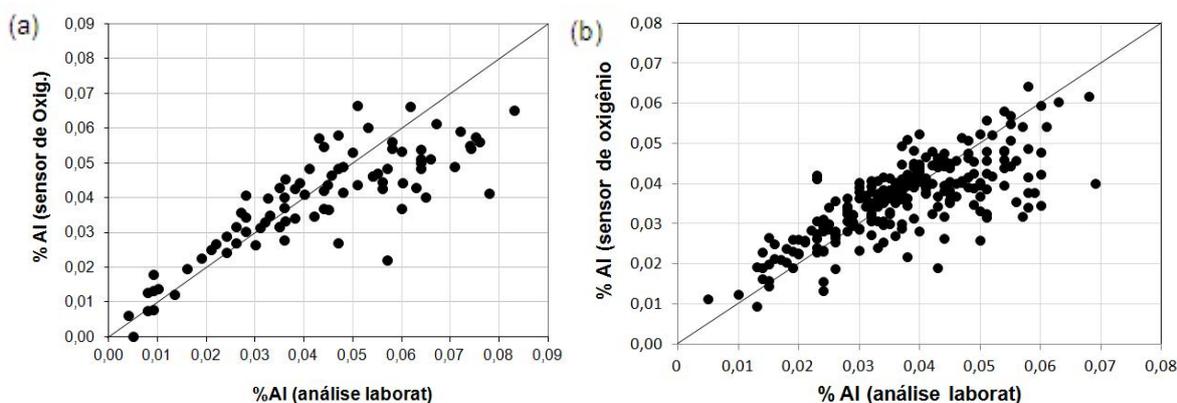


Figura 3. Resultados de Al obtidos nas aciarias, sendo (a) aciaria A e (b) aciaria B.

### 2.2 Experiências de Desoxidação Complexa no Forno de Indução

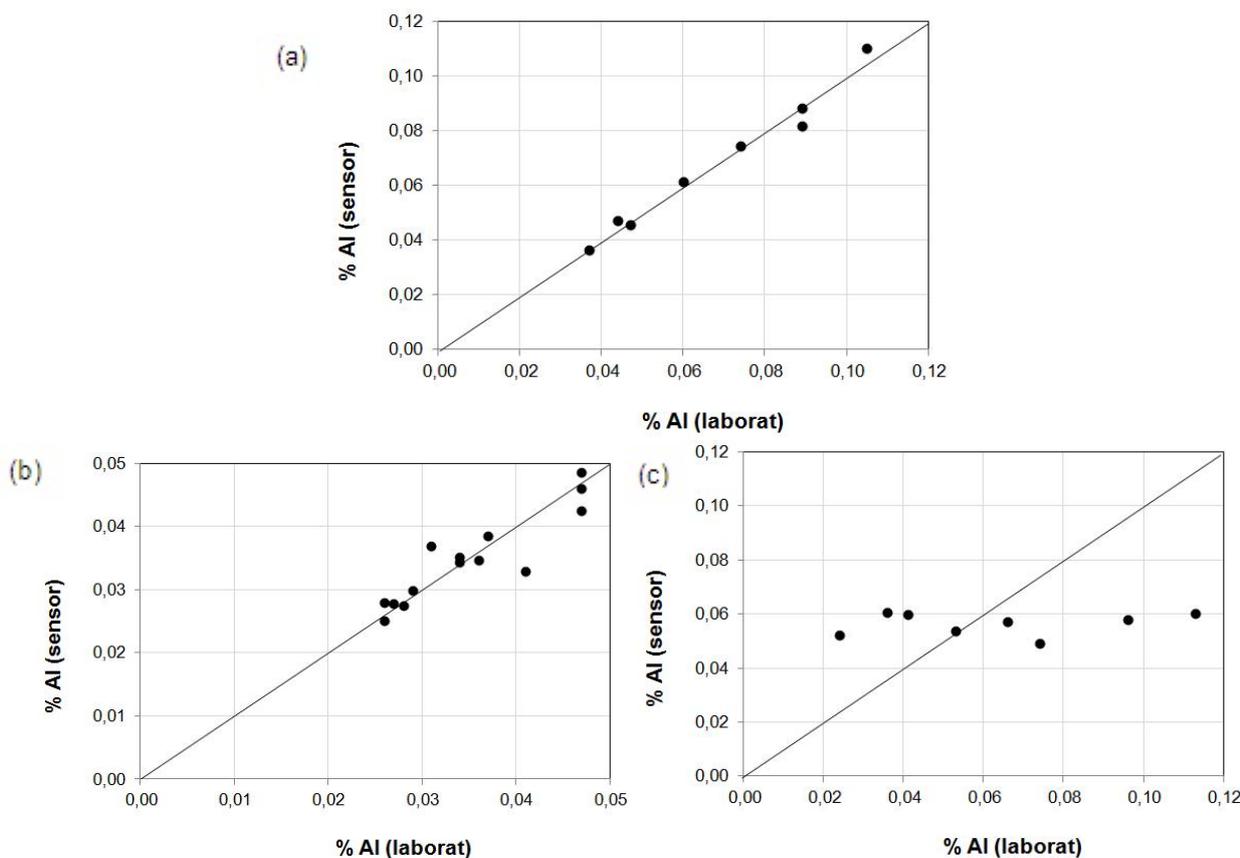
Na primeira série de experimentos, após fusão da carga de sucata de baixo carbono e estabilização da temperatura do banho em torno dos 1.590°C, efetuou-se forte desoxidação com alumínio. Em seguida foram feitas medições com sensor de oxigênio seguido de amostragem quase simultânea (cerca de 20 s de defasagem) em intervalos regulares. A partir das medições de temperatura, força eletromotriz gerada pelo sensor de oxigênio e teor de Al analisado no laboratório, determinou-se uma equação de previsão de %Al por regressão. A equação utilizada apresenta o formato:



$$\log(\% Al) = a \cdot \frac{mV}{T} + b \cdot \exp\left(\frac{-mV}{T}\right) + \frac{c}{T} \quad (2)$$

Os resultados de previsão de Al utilizando esta equação e os valores analisados por espectrometria de emissão ótica estão apresentados na Figura 4a.

A segunda e a terceira série de experimentos foram conduzidas de maneira semelhante. Partindo-se de banho desoxidado com Al, adicionou-se quantidades fixas de FeSi (2ª série) e FeTi (3ª série). Manteve-se a temperatura do banho constante em torno de 1.590°C e entre os intervalos de adição das ferroligas foram efetuadas medições de atividade de Oxigênio e retirada de amostras. Os resultados comparativos de Al entre o previsto pelo sensor de Oxigênio e o analisado por estequiometria de emissão ótica estão apresentados nas Figuras 4b e 4c, respectivamente para as corridas com adição de Si e de Ti.



**Figura 4.** Correlação entre os teores de Al previstos pelo sensor e os valores analisados. Desoxidados: (a) apenas com Al; (b) Al + Si; e (c) Al + Ti.

## 2.3 Exame das Amostras no MEV

As amostras retiradas com *lollypop* tanto nos testes experimentais como nos obtidos via processo LD, foram examinadas no microscópio eletrônico de varredura para cada um dos métodos de desoxidação, isto é, Al, Al+Si e Al+Ti.

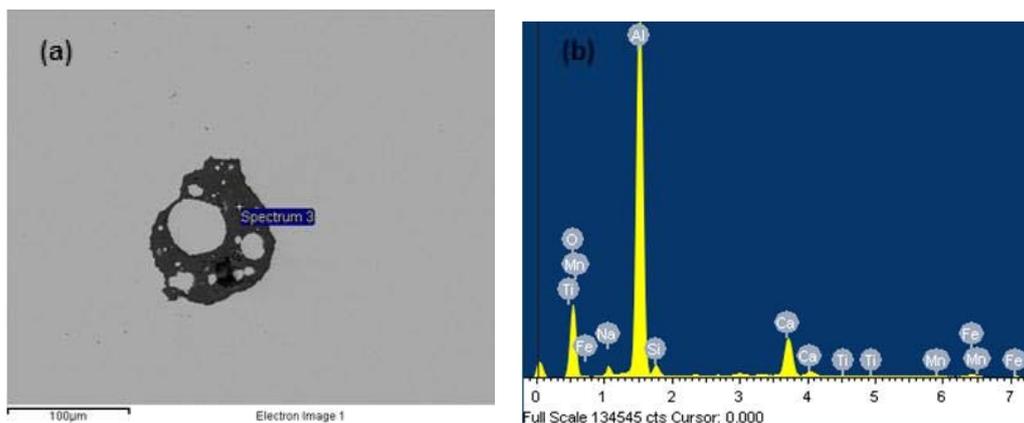
Nas corridas desoxidadas somente com Alumínio verificou-se apenas a presença de inclusões de  $Al_2O_3$ . Como se tratam de casos previsíveis, não serão detalhados.



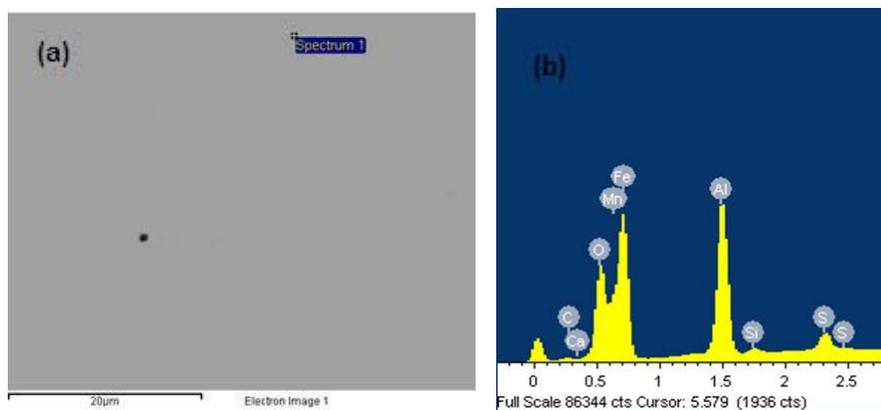
## 2.3.1 Aços desoxidados ao Al e Si

Amostras de aços desoxidados ao Al e Si, processados industrialmente via processo LD, foram coletados no distribuidor do lingotamento contínuo e examinados no MEV; a Figura 5 apresenta um dos resultados típicos. Verificaram-se ocorrências de picos de Oxigênio e de Alumínio; os picos de Silício eram tênues.

Características semelhantes foram observadas nas inclusões em aços preparados no forno de indução, desoxidados ao Al e Si (Figura 6). Apesar dos teores mais elevados de Si do que nos aços elaborados no LD, os picos de Si nos espectros eram igualmente tênues e, em algumas amostras até inexistentes.



**Figura 5.** Espectro MEV-EDS das inclusões em aços desoxidados com Al e Si (escala industrial; processo LD; composição química do aço: 0,13%C; 0,050%Al; 0,058%Si; 0,54%Mn; análise semi-quantitativa da região examinada: 49,75% O; 39,56% Al; 2,20% Si; 0,34% Mn). (a) Micrografia onde detalha a região analisada; (b) Espectro.



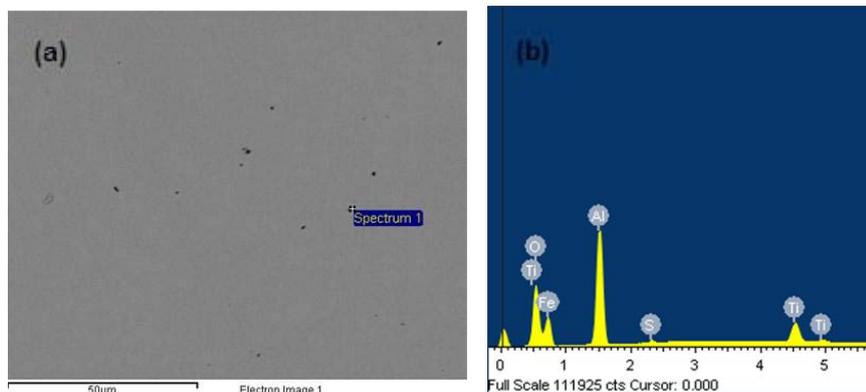
**Figura 6.** Espectro MEV-EDS das inclusões em aços desoxidados com Al e Si (corrida experimental; forno de indução; composição química do aço: 0,049%C; 0,037%Al; 0,20%Si; 0,16%Mn; análise semi-quantitativa da região examinada: 12,49 % O; 10,16% Al; 0,28 % Si; 0,33% Mn). (a) Micrografia detalhada da região analisada; (b) Espectro.

## 2.3.2 Aços desoxidados ao Al e Ti

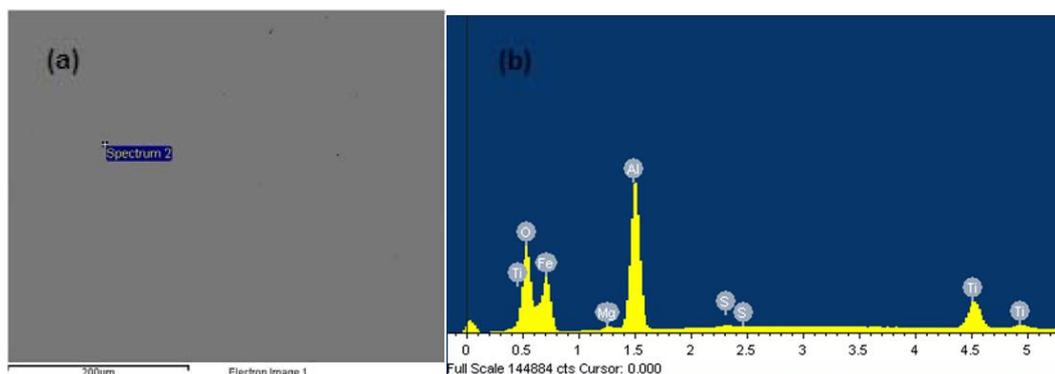
Para o estudo dos efeitos de Al e Si foram examinadas inclusões em aços IF descarburados sob vácuo, desoxidados com Al e com adição final de FeTi. As amostras analisadas se referem àquelas coletadas no distribuidor da máquina de lingotamento contínuo. As inclusões típicas formadas nestes aços apresentavam predominância de Al, mas com presença não desprezível de Ti, como mostra o espectro à Figura 7. Frequentemente, mas não sempre, os precipitados acusaram presença considerável de S e N, o que é compreensível ao se levar em conta a função do Ti nos aços IF.



Da mesma forma que no caso da desoxidação simples com Al e na desoxidação com Al e Si, foram examinadas as amostras retiradas nas corridas experimentais preparadas no forno de indução. Nesta série de experimentos, o teor de C foi da ordem de 0,020% devido ao fato da fusão e refino não ser a vácuo como no caso do IF industrial. A análise semi-quantitativa das inclusões se mostrou semelhante àquelas encontradas nos aços IF: predominância de Al, mas teores não tão baixos de Ti como os verificados com relação ao Si nos aços desoxidados ao Al e Si (Figura 8).



**Figura 7.** Espectro MEV-EDS das inclusões em aços IF ao Ti (escala industrial; processo LD; composição química do aço: 0,0020%C; 0,028%Al; 0,054% Ti; 0,10% Mn; análise semi-quantitativa da região examinada: 19,37% O; 15,31% Al). (a) Micrografia detalhada da região analisada; e (b) Espectro.



**Figura 8.** Espectro MEV-EDS das inclusões em aços desoxidados ao Al e Ti (corrida experimental; forno de indução; composição química do aço: 0,019% C; 0,053% Al; 0,021% Ti; 0,073% Mn; análise semi-quantitativa da região examinada: 20,94% O; 15,65% Al; 3,66% Ti). (a) Micrografia detalhada da região analisada; e (b) Espectro.

### 3 DISCUSSÃO

Os resultados industriais apresentados nas Figuras 3a e 3b sugerem que existe relação entre o aumento da imprecisão na determinação do teor de Al solúvel medido através do sensor de oxigênio e as características do mínimo da curva [Al] x [O]; na região do mínimo da curva, para pequena variação de %O corresponde uma grande variação de %Al. Embora muitos especialistas indiquem que este mínimo ocorre para valores de %Al substancialmente maiores, os resultados industriais obtidos neste estudo mostram que as correlações mais precisas são obtidas para valores de %Al menores que 0,03%.

Desta forma, no caso de se utilizar sensores de oxigênio para desoxidar e corrigir o teor de Al no banho, a melhor estratégia é a de corrigir por partes. No início, partindo do teor de [O] solúvel do aço ainda não desoxidado, calcula-se a quantidade de Al a



adicionar objetivando %Al inferior a 0,03%. Se houver necessidade de correções intermediárias, o valor a ser objetivado continua a ser menor do que 0,03%. Somente após ter certeza de que o banho não será mais “trabalhado” deve-se efetuar a correção objetivando o valor final de Al.

Tipicamente, a perda de Al por reoxidação entre a liberação da corrida da estação de refino secundário e o lingotamento contínuo é da ordem de 0,010%. Se a especificação final do aço determina 0,040%, por exemplo, deve-se liberar a corrida da estação de refino secundário com 0,050%. Assim, se a última medição de Al solúvel com o sensor indicar, por exemplo, valor de 0,015%, então a correção a ser feita corresponde a  $\Delta\%Al = 0,050 - 0,015 = 0,035\%$ .

O que se advoga neste estudo é que deve-se evitar acertar o teor de Al “de um só golpe”. Neste método, prevendo a queda de Al devido ao tempo maior, a tendência é a de objetivar teor de Al igual a 0,070%, por exemplo. Mas para estes teores, a precisão da previsão através da atividade do oxigênio não é tão boa, o que pode resultar em valores finais muito diferentes do objetivado.

Obviamente, correções de Al podem ser baseadas nas análises das amostras de aço via processos tradicionais. Nestes casos deve-se atentar para o fato de que: (i) os resultados correspondem ao Al total; (ii) é necessário um certo tempo após a adição de Al no banho para que o valor do Al solúvel, que é o que interessa, se aproxime do valor do Al total.

### 3.1 Aços Desoxidados com Al e Si

Comparando-se as Figuras 4a e 4b, nota-se que nos aços desoxidados com Al e Si a previsão de %Al com o sensor de oxigênio apresenta menor precisão do que nos aços desoxidados simplesmente com Al. Segundo Fujisawa e Sakao,<sup>(5)</sup> na desoxidação complexa com Al, Si e Mn, para  $\%(Mn+Si) = 1$ , formam-se produtos de desoxidação transitórios constituídos de  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  e  $MnO$  líquidos mas que com o decorrer do tempo a desoxidação é estabelecida pela reação  $2 [Al] + 3 [O] = <Al_2O_3>$ , independentemente da relação Mn/Si. Kusakawa e Yoshida<sup>(6)</sup> em seus estudos sobre desoxidação com liga Al-Si apresenta uma série de considerações sobre o maior rendimento de Al quando comparado à desoxidação simples com Al. Por outro lado, o exame no MEV das amostras retiradas no forno de indução após sucessivas adições de FeSi num banho desoxidado previamente com Al, indicou presença muito pequena de Si nas inclusões.

Considerando-se estas observações é possível interpretar que na desoxidação com Al e Si, a presença de teores variáveis de  $SiO_2$  nas inclusões em equilíbrio transitório com o banho ( $4 Al + 3 SiO_2 \rightleftharpoons 2 Al_2O_3 + 3 Si$ ) afeta a atividade do oxigênio, o que se reflete na precisão mais baixa do sensor de oxigênio para determinação indireta do teor de Al. Considerando-se a observação de Fujisawa, a precisão do sensor de oxigênio na previsão do teor de Al seria maior para períodos mais longos decorridos após adição de Al e Si.

Embora antigos, os dados estatísticos de utilização de sensores de oxigênio na siderurgia japonesa<sup>(7)</sup> indicam a utilização dos mesmos no controle do teor de Al em aços desoxidados ao Al e Si, com bom índice de sucesso.

Para o índice de sucesso deve contribuir um extenso tratamento estatístico de adequação das Equações do tipo (1) para grupos específicos de características de tratamento do aço, considerando não só o tipo de aço, mas também o momento de medição da atividade do oxigênio.



## 3.2 Aços Desoxidados com Al e Ti

A Figura 4c indica que não existe qualquer relação entre os valores de %Al determinados por análise laboratorial e os previstos com o uso de sensores de oxigênio. Adicionalmente, verificou-se durante a série de experimentos frequentes insucessos de medição da atividade de oxigênio nos aços desoxidados desta maneira.

A análise dos motivos destes insucessos está fora do escopo deste estudo, mas um dos fenômenos que podem ser considerados é a largamente conhecida facilidade com que o óxido de titânio adere às superfícies de outros sólidos, sejam metais ou óxidos. As análises das amostras no MEV mostraram que, ao contrário dos aços desoxidados com Al e Si, na desoxidação com Al e Ti a presença deste último nas inclusões, seja sob forma de óxido ou de nitreto, não era desprezível. Então é possível associar os insucessos das medidas de atividade de oxigênio à formação destes precipitados.

Sabe-se que empresas produtoras de sensores de oxigênio desenvolveram produtos específicos para este tipo de desoxidação, porém não foram testados neste estudo. O que se pode afirmar é que sensores comuns de oxigênio não podem ser utilizados na avaliação da atividade de oxigênio em aços contendo titânio.

## 4 CONCLUSÃO

Estudou-se a desoxidação de aços baixo carbono através de medições de atividade de oxigênio e sua relação com o teor de alumínio em banhos desoxidados com Al, Al+Si e Al+Ti. Medições e amostras de aço foram retiradas em corridas experimentais preparadas num forno de indução e também em corridas em escala industrial preparadas segundo rota conversor LD → refino secundário → lingotamento contínuo. O estudo foi complementado com o exame das inclusões por microscopia ótica e eletrônica de varredura. As principais conclusões são:

- A confiabilidade da previsão de teor de alumínio utilizando sensores de oxigênio é maior para valores inferiores a 0,03% Al;
- nos aços desoxidados ao Al e Si, a correlação entre o oxigênio solúvel e Al solúvel é inferior ao obtido nos aços desoxidados simplesmente por Al;
- as inclusões formadas na desoxidação com Al e Si são constituídas essencialmente por  $Al_2O_3$ . O teor de  $SiO_2$  nestas inclusões é muito baixo;
- é possível determinar o teor de Al solúvel em aços desoxidados com Al e Si, porém deve-se efetuar tratamento estatístico de dados para derivar equações de previsão adequadas para cada grupo de condições operacionais;
- os sensores de oxigênio comuns não podem ser utilizados para determinar o teor de Al em aços desoxidados por Al e Ti ou desoxidados com Al e com adições de Ti; e
- nos aços desoxidados ao Al e Ti, as inclusões são preponderantemente formadas por alumina, mas notou-se quantidades apreciáveis de precipitados de óxidos, nitretos e sulfetos de titânio.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à Companhia Siderúrgica Nacional, à Heraeus Electro-Nite e ao Laboratório de Materiais da FEI pela utilização de seus equipamentos produtivos e de caracterização na realização deste trabalho.



## REFERÊNCIAS

- 1 KANG, Y. et al. Aluminum deoxidation equilibrium of molten iron-aluminum alloy with wide aluminum composition range at 1873K. *ISIJ International*, v.49, n.10, p.1483-1489, 2009.
- 2 MATSUSHITA, S. (editor). Valores recomendados de equilíbrio das reações de refino de aços. Sociedade Japonesa para a Promoção da Ciência. JSPS, 1984
- 3 JUNG, I. et al. A Thermodynamic Model for Deoxidation Equilibria in Steel. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v.35B, p.493-507, June 2004.
- 4 VAN ENDE, M.A. et al. Formation and evolution of Al-Ti oxide inclusions during secondary steel refining. *ISIJ International*, v.49, n.8, p.1133-1140, 2009.
- 5 FUJISAWA, T.; SAKAO, H. Equilibrium relations between the liquid iron alloys and the deoxidation products resulting from Mn-S-Al complex deoxidation. *Tetsu to Hagane*, v.63, n.9, p.1494-1503, 1977.
- 6 KUSAKAWA, T.; YOSHIDA, C. Behavior of Si in the deoxidation of molten iron with Al-Si alloys. *Tetsu to Hagane*, v.60, n.3, p.337-347, 1974.
- 7 NAGATA, K. Use of oxygen sensors in steelmaking companies during 1987 year and their new uses. *Tetsu to Hagane*, v.77, n.6, p.798-804, 1991.