



# DETERMINAÇÃO DE NITROGÊNIO EM AMOSTRAS DE AÇO ACALMADAS COM ZIRCÔNIO ATRAVÉS DA TÉCNICA DE ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA<sup>1</sup>

Renato Wanderley Dias<sup>2</sup>

Thais Fernandes<sup>3</sup>

André M. Giglio<sup>4</sup>

## Resumo

O grande desafio dos laboratórios de controle de processos que suportam a produção de aço é atingir um elevado nível de exatidão no menor tempo possível. Esse desafio se torna ainda maior quando são requeridas determinações de elementos importantes para o processo em baixas concentrações, como é o caso do nitrogênio. Em função da possível necessidade de se utilizar agentes desoxidantes na amostragem de aço durante o processo produtivo foi observada uma tendência de flutuação dos resultados de nitrogênio quando havia presença de zircônio no amostrador utilizado, em análise por espectrometria de emissão óptica (spark OES). Com objetivo de entender melhor a influencia deste elemento nas análises de nitrogênio foi realizado um estudo comparativo utilizando as duas técnicas instrumentais mais difundidas para sua determinação em aço: spark OES e combustão direta em atmosfera inerte. Os resultados obtidos mostraram que a técnica de combustão é menos susceptível a interferências interelementares, porém demanda um tempo de resposta mais elevado. Por outro lado, foi observada uma grande discrepância de resultados quando se utilizou a técnica de espectrometria de emissão óptica o que indica a possibilidade de formação de pontos segregados de zircônio na superfície da amostra.

**Palavras-chave:** Espectrometria de emissão óptica; Zircônio; Nitrogênio; Combustão direta.

## NITROGEN DETERMINATION ON STEEL SAMPLES KILLED WITH ZIRCONIUM USING OPTICAL EMISSION SPECTROMETRY

### Abstract

A big challenge of process control laboratories that support the production of steel is to achieve a high level of accuracy in the results within the shortest time. This challenge becomes even greater when it is required determinations of important elements for the process at low concentrations, such as nitrogen. In case of using deoxidizing agents in steel samples during production process it was observed a tendency of fluctuation of the nitrogen content in the presence of zirconium when analyzed by Spark OES technique. With the objective of better understanding the influence of this element on the analysis of nitrogen, it was carried out a comparative study using the two most widespread instrumental techniques of analyses in steel: Spark OES and direct combustion in inert atmosphere. Results showed that the combustion technique is less susceptible to interelement interference, but demands a higher response time. On the other hand, it was observed a wide discrepancy of the results when using the technique of Spark OES which indicated the possibility of formation of zirconium segregated points on the sample surface.

**Key words:** Optical emission spectrometry; Zirconium; Nitrogen; Direct combustion.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 42º Seminário de Aciaria – Internacional, 15 a 18 de maio de 2011, Salvador, BA, Brasil.

<sup>2</sup> Engenheiro Químico (UFMG), coordenador do laboratório de processos da Thyssenkrupp CSA.

<sup>3</sup> Doutora em metalurgia e materiais (PUC-Rio), engenheira química senior da Thyssenkrupp CSA

<sup>4</sup> Químico (UFRJ), gerente de laboratórios da Thyssenkrupp CSA



## 1 INTRODUÇÃO

A demanda atual por aços de alta qualidade vem exigindo cada vez mais que os laboratórios de controle de processo reduzam as incertezas associadas às medições de concentração dos elementos presentes no mesmo, através de técnicas analíticas que associem alta precisão e exatidão às determinações e, ao mesmo tempo, baixos tempos de resposta. Um dos maiores desafios enfrentados por esses laboratórios nas siderúrgicas onde estão instalados é a determinação de baixos teores de nitrogênio nas amostras de processo das diferentes etapas de refino metalúrgico com a acurácia desejada e no menor tempo possível.

Usualmente, os teores de nitrogênio em amostras de aço são determinados através da técnica de combustão em atmosfera inerte, seguida por detecção via condutividade térmica. Entretanto, esta técnica exige uma etapa de preparação de amostra que é lenta e passível de contaminação. Com isto o tempo total do ensaio chega a aproximadamente 5 minutos.

Uma alternativa para a execução desse ensaio é a utilização da técnica de spark OES que apresenta um tempo de resposta reduzido e adequado às necessidades da área produtiva. Graças às recentes melhorias dos equipamentos, tanto de hardware quanto de software, estes apresentam uma incerteza aceitável para o processo produtivo. Outra vantagem a se destacar desta técnica é a redução substancial da possibilidade de contaminação da amostra durante a etapa de preparação. Como desvantagem pode-se citar sua susceptibilidade a qualidade da amostra e possibilidade de interferências interelementares.

Usualmente, as amostras retiradas durante os processos de refino metalúrgico utilizam de algum tipo de agente desoxidante visando minimizar a ocorrência de poros na superfície e, normalmente, é possível utilizar alumínio ou zircônio para esta finalidade. Como o teor de alumínio é importante para a composição do aço, esse elemento não é utilizado em amostradores durante o refino secundário, dando-se preferência a utilização de zircônio.

Foi verificado que a presença de zircônio interfere bastante na determinação correta dos teores de nitrogênio, quando amostras de produção são analisadas via spark OES.

Neste artigo, pretende-se mostrar que é possível a determinação de baixos teores de nitrogênio com nível de confiança adequado através da técnica de spark OES, desde que não haja presença de zircônio como agente desoxidante no amostrador.

## 2 EXPERIMENTAL

O estudo comparativo das técnicas analíticas foi conduzido no laboratório de processo da ThyssenKrupp CSA Siderúrgica do Atlântico (TKCSA), a partir de amostras de produção obtidas utilizando-se amostradores com e sem zircônio nas diversas etapas de produção e refino metalúrgico.

A amostragem de aço é tradicionalmente conduzida através da imersão de amostradores, que consistem em um tubo de aço carbono revestido por material cerâmico, os quais são introduzidos no aço líquido na parte da panela imediatamente inferior a camada de escória.<sup>(1)</sup> Para realização dos testes foram consideradas apenas amostras representativas do banho com boas características superficiais e de formação.



As técnicas de análise química aplicadas no controle do processo produtivo do aço apresentaram uma grande evolução a partir da década de 70 quando os métodos tradicionais de análise por via úmida foram substituídos gradualmente por análises instrumentais. A utilização de espectrômetros de emissão ótica para análise de aço diminuiu de forma considerável o tempo de resposta e aumentou muito a exatidão. A análise de nitrogênio neste tipo de equipamento só começou a ser difundida a partir da década de 90 e o desenvolvimento se estende até os dias de hoje.<sup>(2)</sup>

A técnica de combustão é utilizada para análise de nitrogênio com eficiência há mais tempo, por se tratar de técnica confiável e amplamente difundidas.

Durante aproximadamente 15 dias todas as amostras de aço recebidas no laboratório que atende a aciaria foram analisada no spark OES ThermoFisher modelo 4460 e no equipamento de combustão modelo Eltra ON 900. Na rotina do laboratório os resultados de nitrogênio são reportados para produção a partir da análise em spark OES, porém a observação de variações nesses resultados levou a necessidade de realização desse estudo comparativo.

Antes da utilização dos equipamentos os procedimentos cotidianos de normalização e controle foram conduzidos visando garantir a exatidão dos resultados, padrões primários (CRM 064-1, IPT 501, TRP 1045, CRM 059-2, IPT 29 A, ELTRA 91100-28) foram utilizados e os equipamentos se mostraram estáveis.

**Tabela 1** – Valores de concentração de nitrogênio (%) obtidos em análises feitas no spark-OES e Eltra

Spark OES			
padrão	Valor lido	Valor certificado	Desvio padrão
CRM 064-1	0,0025	0,0026	0,0001
IPT 501	0,0076	0,0076	0,0004
TRP 1045	0,0045	0,0046	0,0002
Combustão direta			
CRM 059-2	0,0051	0,0051	0,0002
Eltra 91100-28	0,0056	0,0054	0,0003
IPT 29A	0,0039	0,0038	0,0003

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante o acompanhamento dos resultados de nitrogênio (aproximadamente 1000 análises) foram observadas grandes diferenças comparando-se os resultados obtidos nas duas diferentes técnicas instrumentais de análise. As etapas de produção conhecidas como AHF (*Aluminium heat furnance*) e LTS (*ladle treatment station*) foram as que apresentaram maiores variações (Tabela 2).

**Tabela 2** – Valores médios das diferenças de resultados obtidas utilizando-se a técnica de Spark-OES comparada com a técnica de combustão nas diferentes etapas do processo produtivo de aço

Origem	Diferença média
BOF (conversor)	0,0001
LTS ( <i>ladle treatment station</i> )	0,0009
AHF ( <i>Aluminium heat furnance</i> )	0,0010
CCM (máquina de lingotamento)	-0,0001

Após inúmeras avaliações a única diferença encontrada entre as amostras do AHF e do LTS para as demais etapas do refino do aço foi a utilização de agente desoxidante no amostrador utilizado.



Buscando essa confirmação, no decorrer da produção foram feitas amostragens aleatórias e em duplicata, tanto no AHF quanto no LTS, utilizando-se amostradores com e sem zircônio, e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 3 e mostram diferenças mais expressivas sempre que o amostrador contendo zircônio foi utilizado.

**Tabela 3** – Valores de % N obtidos utilizando-se a técnica de Spark-OES e análise por combustão direta de amostras oriundas do AHF e LTS utilizando-se amostradores com e sem zircônio

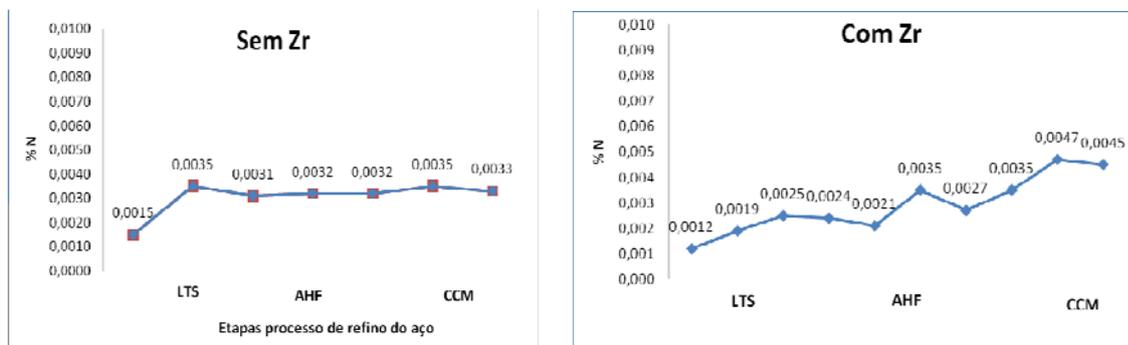
origem	Amostrador <b>com</b> zircônio			Amostrador <b>sem</b> zircônio		
	OES	Eltra	diferença	OES	Eltra	diferença
LTS	0,0031	0,0037	0,0006	0,0042	0,0040	-0,0002
AHF	0,0030	0,0043	0,0013	0,0037	0,0044	0,0007
LTS	0,0016	0,0026	0,0010	0,0022	0,0026	0,0004
AHF	0,0038	0,0055	0,0017	0,0049	0,0052	0,0003
LTS	0,0014	0,0010	-0,0004	0,0012	0,0014	0,0002
AHF	0,0016	0,0019	0,0003	0,0011	0,0012	0,0001
LTS	0,0018	0,0010	-0,0008	0,0022	0,0018	-0,0004
AHF	0,0055	0,0084	0,0029	0,0067	0,0072	0,0005
LTS	0,0061	0,0083	0,0022	0,0080	0,0083	0,0003
LTS	0,0034	0,0042	0,0008	0,0038	0,0038	0,0000
AHF	0,0029	0,0042	0,0013	0,0032	0,0034	0,0002
AHF	0,0033	0,0051	0,0018	0,0046	0,0051	0,0005
AHF	0,0036	0,0042	0,0006	0,0041	0,0043	0,0002
AHF	0,0039	0,0045	0,0006	0,0043	0,0046	0,0003
AHF	0,0034	0,0046	0,0012	0,0038	0,0043	0,0005
AHF	0,0036	0,0049	0,0013	0,0038	0,0044	0,0006
AHF	0,0030	0,0037	0,0007	0,0035	0,0033	-0,0002
AHF	0,0031	0,0041	0,0010	0,0035	0,0035	0,0000
AHF	0,0029	0,0033	0,0004	0,0032	0,0036	0,0004
AHF	0,0034	0,0037	0,0003	0,0032	0,0032	0,0000
Media			0,0011			0,0002
Desvio padrão			0,0011			0,0003

Com base nos dados levantados foi observada uma alta discrepância nos teores de nitrogênio entre as técnicas de caracterização (spark OES X combustão direta) sempre que a amostragem do aço foi feita utilizando-se amostrador com zircônio. É importante destacar que visualmente não foram observadas variações no aspecto superficial das amostras antes ou depois da preparação independente do tipo de amostrador utilizado e todas as amostras utilizadas no estudo foram consideradas representativas por apresentarem baixo índice de imperfeições.

Também foi observado que quando o zircônio está presente nos amostradores, o teor de nitrogênio encontrado pela técnica spark OES apresenta um



comportamento instável como pode ser visto na Figura 1. Nas amostragens realizadas sem a presença de zircônio no amostrador esse comportamento não é observado e é possível perceber uma estabilidade dos resultados ao longo do processo produtivo.



**Figura 1** – Resultados analíticos do teor de nitrogênio ao longo de uma corrida onde foram utilizados amostradores sem e com zircônio, respectivamente, nas etapas de LTS e AHF.

Dois caminhos diferentes foram seguidos com objetivo de solucionar o problema, minimizando ou eliminando a divergência de resultados entre as técnicas:

1. Cálculo de um fator de correção entre as duas técnicas analíticas empregadas
2. Eliminação definitiva do problema atuando na causa fundamental

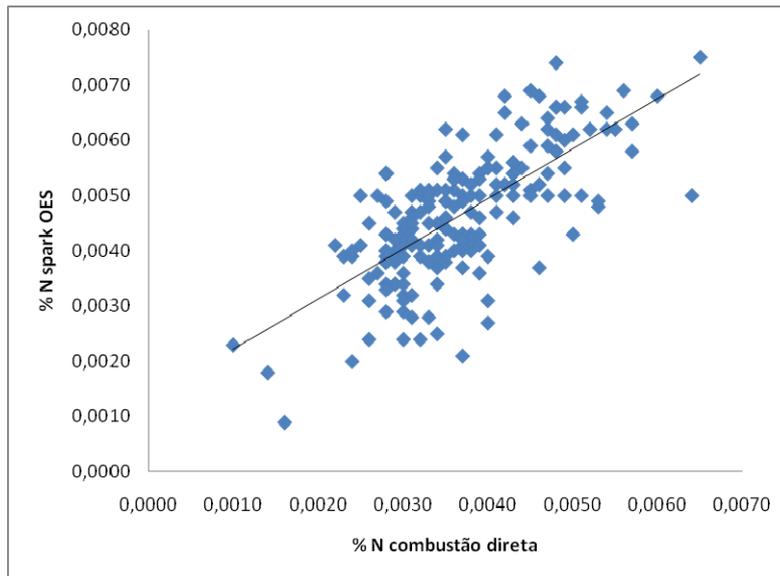
Tendo-se como base o resultado de aproximadamente 1000 análises de amostras obtidas com a presença de zircônio no amostrador foi calculado um fator de correção visando diminuir a diferença de valores dos resultados encontrados nas duas técnicas (Tabela 4). A introdução do fator de correção diminuiu a diferença média dos resultados porém o desvio padrão não sofreu alteração e continuou alto (Tabela 5 e Figura 2).

**Tabela 4** – % de nitrogênio obtido nos equipamento de spark-OES e Eltra com e sem a utilização de fator de correção

Sample	% Nitrogen		
	Spark-OES	Spark-OES com fator de correção	Eltra
LTS	0,0018	0,0028	0,0027
AHF	0,0016	0,0026	0,0026
LTS	0,0016	0,0026	0,0028
LTS	0,0016	0,0026	0,0027
AHF	0,0018	0,0028	0,0027

**Tabela 5** – Desvios calculados antes e após a introdução do fator de correção nas análises de nitrogênio utilizando as duas técnicas

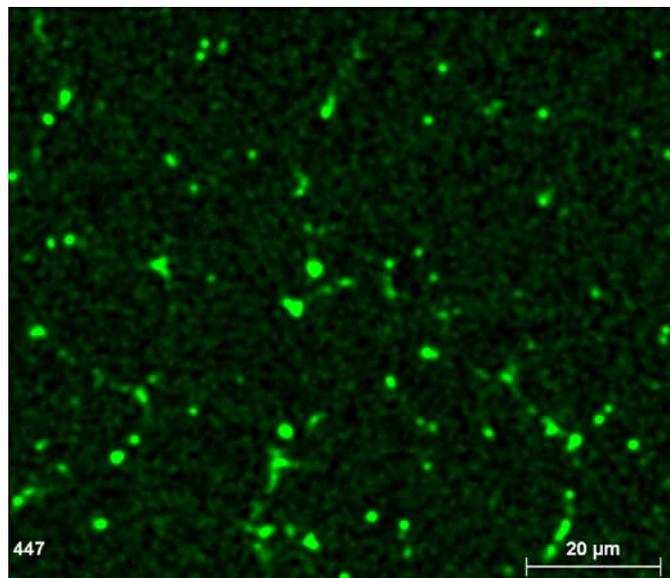
	Antes da correção	Depois da correção
Diferença média	0,0010	0,0001
Desvio padrão	0,0009	0,0009



**Figura 2** – resultados comparativos da concentração de nitrogênio pelas duas técnicas.

Segundo Fucco,<sup>(3)</sup> o zircônio é um forte agente formador de nitreto, e o nitreto de zircônio uma vez formado, normalmente se deposita no contorno de grãos. Essa tendência pode causar uma distribuição heterogênea de zircônio (e nitrogênio) na amostra levando a variações de resultados nas análises por espectrometria.

Utilizando a microscopia eletrônica de varredura como técnica de caracterização superficial, foram observados indícios de que em amostras com zircônio a distribuição preferencial desse elemento na amostra se dá de acordo com o previsto na literatura.



**Figura 3** – Micrografia da superfície de amostra retirada no processo de refino (AHF) utilizando amostrador contendo zircônio, os pontos verdes foram analisados qualitativamente por EDS e caracterizados como zircônio.

## 4 CONCLUSÃO

Uma possível interação entre Zr e nitrogênio poderia explicar uma distribuição desigual desse elemento na superfície das amostras ocasionando imprecisão nas análises de nitrogênio por spark OES.



Esse estudo inicial indica que a presença de zircônio nos amostradores de processo pode interferir diretamente nos resultados analíticos de nitrogênio quando se utiliza spark OES para tal caracterização. A técnica de combustão direta se mostra mais eficiente uma vez que a análise requer uma quantidade maior e mais homogênea do material, diminuindo assim o efeito de possível segregação.

A eficácia e exatidão do spark OES para análise de baixas concentrações de nitrogênio durante o processo produtivo do aço justifica um estudo mais aprofundado dessa interferência de modo a viabilizar a implementação da técnica sem restrição em todas as etapas produtivas.

### Agradecimentos

- A Thyssenkrupp CSA pela infra estrutura e apoio;
- Aos técnicos do laboratório de processos da Thyssenkrupp CSA pela realização das análises;
- A Otávio Gomes, pelas análises em microscópio eletrônico de varredura (MEV) realizadas no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM).

### REFERÊNCIAS

- 1 HEMMERLIN, M.; PAULARD, L.; SCHOTTER, G. Determination of ultra-low carbon and nitrogen contents in steel: combustion versus electrical spark source optical emission spectrometry for steelmaking process control. J. Anal. At. Spectrom., 2003, 18, 282–286.
- 2 SOMMER, D.; FLOCK, J.; THIEMANN, E.; SCHLOTHMANN, B.J. Die analytische Chemie in der Stahlindustrie. Analytical chemistry in the steel industry. Stahl und eisen 130 (2010) Nr 10
- 3 FUCCO R. Fratura intergranular em peças fundidas de aço devido à precipitação de nitretos de alumínio (“Rock Candy”). Tec. Em Metalurgia e Materiais, 2005, v.1, n.3, 35-39.