



DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CARBONO EM AÇOS ULTRA-BAIXO CARBONO VIA ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓTICA POR CENTELHAMENTO¹

Renato Wanderley Dias²
Thais Fernandes³
André M. Giglio⁴
Edson Barros⁵

Resumo

A evolução da siderurgia, mais especificamente dos processos de refino metalúrgico, tem tornado viável a produção de aços especiais com faixas cada vez mais restritas. Aliado a busca pela qualidade, procura-se a otimização do consumo de matérias-primas e insumos. Uma classe que vem ganhando destaque comercial são aços conhecidos como baixo e ultra baixo carbono (C < 50 ppm). A demanda do mercado vem impulsionando o desenvolvimento de técnicas instrumentais de caracterização química que conjuguem rapidez, eficiência e baixos custos. A rápida determinação dos teores de carbono em amostras destes aços sempre foi um grande desafio para os laboratórios químicos, devido ao elevado tempo de resposta característico da técnica tradicionalmente utilizada - combustão direta, seguida por absorção por infravermelho, sem considerar a possibilidade de contaminação das limalhas utilizadas para esta análise durante a preparação da amostra. Novos desenvolvimentos na técnica de espectrometria de emissão ótica por centelhamento estão tornando cada vez mais vantajosa a utilização desta em detrimento da técnica tradicional. Fatores como a utilização de linhas espectrais mais sensíveis, melhora na qualidade das amostras e aperfeiçoamento das técnicas de preparação tem mostrado que a espectrometria de emissão ótica é um eficaz aliado na determinação de baixos teores de carbono com uma precisão maior do que se obtém com a técnica convencional e com a rapidez que processo produtivo necessita.

Palavras-chave: Refino metalúrgico; Baixo e ultra-baixo carbono; Espectrometria ótica por arco voltaico; Combustão direta.

CARBON DETERMINATION ON ULTRA LOW CARBON STEEL USING SPARK OPTICAL EMISSION SPECTROMETRY

Abstract

The evolution of siderurgy, most specifically of secondary metallurgy processes, is making possible the production of special steels with ranges even more restricted. Together with the searching for quality, the optimization of consuming of raw materials and metallurgical inputs are becoming even more urgent. Some materials that are gaining commercial importance are steels known as low and ultra low carbon (C < 50 ppm) steels. The demand of the market is forcing the development of instrumental techniques for chemical characterization that put together agility, efficiency and low costs. The quickly determination of carbon concentration on samples of this kind of steel was always a big challenge for chemical laboratories, due the high response time of the technique usually used for this kind of determination – direct combustion, followed by infrared absorption, without considering the possibility of contamination of the chips used for this one during the sample preparation. New developments on spark optical emission spectrometry are making the use of this technique more advantageous than the traditional one. Factors as the utilization of spectral lines more sensible, development of samplers for a better sample and better sample preparation are showing that spark optical emission spectrometry is an efficient allied for the determination of low levels of carbon with a precision higher than one obtained with the traditional technique and with the response time that the production needs.

Key words: Low and ultra low carbon; Spark optical emission spectrometry; Direct combustion.

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

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

³ Doutora em metalurgia e materiais (PUC-Rio), pesquisadora Cetem.

⁴ Químico (UFRJ), gerente de laboratórios da Thyssenkrupp CSA.

⁵ Técnico em química (CM Presidente Castello Branco), técnico em laboratório da ThyssenKrupp CSA.



1 INTRODUÇÃO

Genericamente, aço é uma mistura de elementos químicos com diferentes organizações inter-elementares e composições. Alterando as ligas e os tratamentos é possível adequar características mecânicas (resistência à tração, ductilidade, dureza, fadiga), físicas (densidade, expansão, resistência ao calor), resistência à corrosão, soldabilidade, entre outros.⁽¹⁾ A evolução do grau de exigência do mercado consumidor impulsionou fortemente o desenvolvimento da siderurgia nos últimos anos.

Um dos gargalos da evolução dos processos siderúrgicos era o tempo requerido para a realização de análises químicas de acompanhamento do processo de refino do aço. São necessárias análises multielementares, precisas e rápidas, baseadas em amostras, relativamente pequenas, mas rigorosamente representativas da corrida em tratamento. O desenvolvimento, a partir da década de 1940, de técnicas analíticas instrumentais, como a espectrometria de emissão ótica (*Spark-OES*) e a combustão seguida de detecção por infravermelho, bem como o aprimoramento dos processos de amostragem do aço, contribuíram enormemente para essa evolução.⁽²⁾ Hoje, a busca por redução dos tempos de resposta nas análises de aços e dos custos analíticos, independente do tipo de material que está em produção, continua a ser um grande desafio para os laboratórios de controle de qualidade das usinas siderúrgicas. Porém, a crescente demanda por aços *Interstitial Free* (IF), principalmente pela indústria automotiva, faz com que sejam desenvolvidas novas e complexas especificações, contendo faixas analíticas consideravelmente restritas. Uma importante característica dos aços IF é a baixa concentração dos elementos C e N em sua composição, e essa característica se tornou foco de novos estudos e implementações.

Por muitos anos a determinação de C em aços e outras ligas de ferro foi feita pela combustão da amostra, normalmente na forma de limalhas ou pequenos pedaços, seguida pela quantificação do dióxido de carbono produzido. Tal quantificação podia ser feita por gravimetria, métodos volumétricos e, mais recentemente, em equipamentos dotados de células de infravermelho capazes de quantificar de forma rápida e muito precisa tal elemento.⁽³⁾

Em um passado recente, o limite de detecção de carbono conseguido via espectrometria de emissão ótica não era adequado para atender às exigências de qualidade para a produção de aços IF. Com isto, a determinação da concentração de Carbono em teores baixos ou ultra-baixos (ULC), normalmente menores do que 100 ppm, exigia uma análise em separado, utilizando o método de combustão associado a detecção por infravermelho. Tal necessidade levava a um incremento no tempo de resposta e no custo da análise (Tabela 1).

Tabela 1. Comparativo entre tempo de resposta e custo de análise para diferentes tipos de aços, considerando envio de 1 e 2 amostras, respectivamente

Tipo de aço	Tempo estimado de resposta (min)	Custo estimado da análise (R\$)
Considerando o envio de 1 amostra		
Aço carbono	2,5	4,50
Aço IF	5,5	6,00
Considerando o envio de 2 amostras		
Aço carbono	2,5	4,50
Aço IF	3,0	> 10,00



Embora seja possível conseguir uma redução no tempo de resposta fazendo-se a opção de envio, concomitante, de duas amostras independentes para o laboratório ao invés de apenas uma, essa prática implica em incremento de custos graças à necessidade de duplicação do número de amostradores utilizados, aumento de demanda de mão de obra (analista) para possibilitar a realização de análises em paralelo e de um equipamento adicional.

O caminho encontrado para solucionar essa dificuldade foi focar no aprimoramento da técnica de espectrometria, buscando um aumento de sensibilidade para detecção de baixas concentrações de carbono, agregando o baixo custo, facilidade de operação e rapidez, característicos desta técnica.

Para a quantificação de traços de carbono, os espectrômetros precisam incorporar em sua ótica detectores que trabalham na faixa do baixo ultravioleta, com janela espectral de 120 nm – 330 nm. As condições elétricas da centelha também precisam ser ajustadas de modo a otimizar a resposta das linhas referentes ao elemento em questão. (linha do C: 133,571 nm; linha atômica, segunda ordem, fenda de saída 25 µm).⁽¹⁾

Outro cuidado especial requerido na análise de traços, por espectrometria (*Spark-OES*), de amostras com características de ULC, diz respeito a preparação destas. Visando minimizar problemas referentes a possíveis contaminações e a garantir a reprodutibilidade das análises, é recomendável a utilização de fresas no lugar de lixadeiras.

2 EXPERIMENTAL

Todos os ensaios foram realizados com amostras provenientes da ThyssenKrupp CSA retiradas de placas produzidas pelos métodos normais de produção, no mês de setembro e outubro/2011.

Os equipamentos utilizados para a realização dos ensaios foram o espectrômetro de emissão ótica, modelo ARL 4460, com o opcional CNO e o analisador de C/S Eltra, modelo CS800.

O objetivo do trabalho foi comparar os resultados de análise de um mesmo material utilizando-se a técnica de espectrometria de emissão ótica (*Spark-OES*) e combustão seguida por detecção em célula de infravermelho. Foi utilizado um pedaço de placa de aço IF, cuja preparação consistiu em:

1. preparação da superfície utilizando lixadeira;
2. preparação da superfície utilizando fresa semi-automática; e
3. preparação de limalhas utilizando furadeira industrial.

Foram realizadas diversas análises desta mesma amostra nas duas técnicas analíticas e os resultados foram tabulados para efeito de comparação e determinação daquela que apresenta o menor desvio entre as leituras. O resumo dos resultados encontrados estão apresentados na Tabela 2 e plotados na Figura 1.

Tabela 2. Resumo dos resultados de análise de carbono encontrados

	IR	EOS LIXA	EOS FRESA
Média (ppm)	0,0027	0,0028	0,0027
Desvio Padrão	0,00023	0,00018	0,00014
Máximo	0,0033	0,0032	0,0030
Mínimo	0,0020	0,0024	0,0025

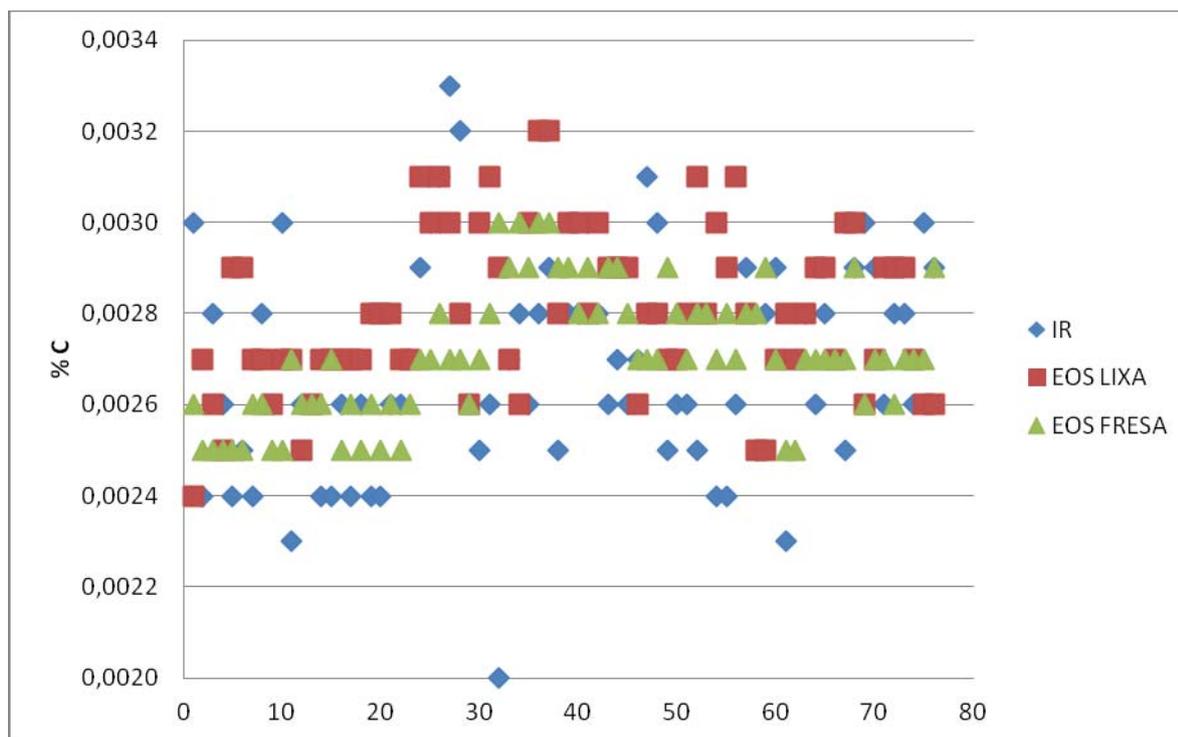


Figura 1. Comparativo do teor de carbono entre técnicas de espectrometria e combustão.

3 DISCUSSÃO

Conforme os resultados obtidos, a técnica de *Spark OES*, associada a uma preparação de amostra adequada, apresenta um resultado semelhante à técnica tradicionalmente utilizada, porém com uma menor dispersão (maior precisão). Esta maior dispersão dos dados na análise via IR pode ser explicada por diversos motivos.

3.1 Preparação da Amostra

Durante o processo de retirada das limalhas para a análise via IR, pode ocorrer contaminação das mesmas pela ferramenta utilizada, já que esta é fabricada a partir de material com elevado teor de carbono e qualquer mínima contaminação é suficiente para uma alteração significativa do resultado obtido. A retirada da amostra deve ser feita com muito cuidado, pois, neste caso, pode ocorrer a “queima” das limalhas, levando a uma redução no teor de carbono encontrado ao final da análise.

3.2 Materiais Utilizados na Análise Via IR

Toda e qualquer contaminação, por mínima que seja, nos materiais necessários para realizar análise via IR (cadinho, acelerador de combustão) pode causar interferência nos resultados obtidos. Até mesmo a utilização incorreta do material, como manipulação dos cadinhos sem ferramentas adequadas, pode vir a modificar o resultado real da análise.



3.3 Contaminação do Analisador Via IR

Como o mesmo equipamento pode ser utilizado para realização de análise de diferentes materiais, uma amostra analisada anteriormente e que possua um teor elevado de carbono pode causar interferência na análise seguinte.

3.4 Limpeza do Analisador Via IR

Por se tratar de teores muito baixos, o analisador deve estar muito limpo e corretamente calibrado. Um cuidado maior deve ser observado na calibração, pois é possível que se obtenham fatores de calibração muito altos, fazendo com que se aumente o erro da análise.

4 CONCLUSÃO

A determinação de teores ultra-baixos de carbono pode ser feita através da técnica de *Spark OES* com uma precisão dos resultados maior do que a técnica tradicionalmente utilizada para esta determinação e com diversos ganhos frente a esta:

- redução do tempo de resposta: o tempo total de reposta pode ser reduzido em cerca de 2 minutos, o que proporciona diversos ganhos;
- possibilidade de correção da corrida em tempo real;
- facilidade na produção de aços IF com faixa restrita de carbono (min-max);
- redução do custo de análise: a análise apenas via Spark OES não necessita de insumos, mão de obra e equipamentos extras, pois utiliza a mesma análise feita para a determinação dos demais elementos presentes no aço.
- redução de custo de amostragem, já que apenas uma amostra é necessária e não há a necessidade amostras com formatos diferentes ou preparação especial; e
- redução da variabilidade no processo analítico, já que a análise das amostras de aços IF é feita da mesma forma das amostras dos demais tipos de aço.

Porém esta análise necessita de cuidados especiais, para que se consiga obter bons resultados:

- configuração do equipamento: no momento da especificação do analisador para compra, deve-se considerar a montagem de um canal extra para a análise do carbono ultra-baixo. Este canal deve ser acompanhado de dispositivo que garanta uma pressão no sistema ótico muito baixa, pois toda e qualquer contaminação com ar atmosférico é extremamente maléfica para esta análise;
- normalização e limpeza frequente do equipamento: como o comprimento de onda utilizado neste tipo de análise (133 nm) é muito baixo, na região do baixo ultravioleta, ocorre uma perda de intensidade muito rápida pela contaminação da lente de entrada, o que não é observado nos demais elementos que são analisados na região do visível. Esta perda de intensidade pode ser corrigida através da normalização, até certo ponto, quando se faz necessária a limpeza completa da lente de entrada; e
- a qualidade superficial da amostra deve ser alta, já que qualquer defeito, mesmo que microscópico, pode levar a alteração no resultado obtido. Esta fragilidade é contornada pela facilidade em se fazer mais de uma análise na mesma amostra rapidamente.



A espectrometria de emissão óptica (*Spark-OES*) tem mostrado bom desempenho na caracterização de amostras de aços especiais, como os IF e, por essa razão, está sendo usada como técnica principal, qualquer que seja o tipo de aço em análise, no laboratório de processos (apoio à produção) da Thyssenkrupp CSA.

A redução no tempo de resposta possibilita que a área produtiva utilize os resultados obtidos em tempo real, diminuindo a necessidade de envio de amostras extras, possibilitando a redução do tempo total do processo e, desta forma, aumentando a produtividade da empresa.

REFERÊNCIAS

- 1 M. Hemmerlin, L. Paulard and G. Schotter 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, 18, 282–286, 2003.
- 2 Renato Dias, Thais Fernandes, André Giglio, Determinação de nitrogênio em amostras de aço acalmadas com zircônio através da técnica de espetrometria de emissão optica (*Spark-OES*), 42º Seminário de Aciaria Internacional, 18/05/2011
- 3 W.E.Clarke Determination of Carbon in Iron and Steel by an Air-combustion Method, , Analyst, Vol. 102, 1977.