

# SENSOR PARA MEDIÇÃO DIRETA DO TEOR DE ALUMÍNIO SOLÚVEL <sup>(1)</sup>

*Roberto Showe <sup>(2)</sup>*  
*José Carlos Rossoni Júnior <sup>(3)</sup>*  
*Artur Hess Júnior <sup>(4)</sup>*  
*Everson Luís dos Santos <sup>(5)</sup>*  
*Paulo Sérgio Bringhenti Lascosqui <sup>(6)</sup>*  
*Rodrigo José Ferreira <sup>(7)</sup>*  
*Bruno Rodrigues Henriques <sup>(8)</sup>*  
*Dimas Bahiense Moreira <sup>(9)</sup>*

## Resumo

A determinação rápida da concentração de Alumínio Solúvel no aço líquido tem sido feita eletroquimicamente por sensores de Oxigênio. Nas condições de concentração de [Al] relativamente baixas, o Alumínio está muito próximo do equilíbrio com o Oxigênio. Assim a atividade do Oxigênio medida pelos sensores convencionais está relacionada com a concentração de Alumínio de forma bastante satisfatória. Porém, em condições de extra-baixo Oxigênio, devido a certa interação com elementos de liga, tais como: Si, Mn, Ti, Cu e outros, o equilíbrio [Al] – [O] é destruído e os sensores convencionais falham na determinação do Alumínio. A ECIL MET TEC, em parceria com a CST, desenvolveu um novo sensor que permite a determinação rápida e direta da atividade de Alumínio (%Al), sem sofrer a influência dos elementos de liga.

**Palavras-chave:** Sensor, Atividade de Alumínio, Elementos de liga.

---

*(01) Contribuição técnica a ser apresentada no XXXVI Seminário sobre Fusão, Refino e Solidificação dos Metais, Maio de 2005 – Vitória – ES – Brasil.*

*(02) Técnico de desenvolvimento da ECIL MET. TEC. Ltda.*

*(03) Engenheiro Metalurgista*

*(04) Gerente da Engenharia da ECIL MET. TEC. Ltda.*

*(05) Assistente técnico da ECIL MET. TEC. Ltda.*

*(06) Membro da ABM, Eng° Metalúrgico, Especialista de Controle Técnico do Aço da CST.*

*(07) Membro da ABM, Eng° Metalúrgico, M. Sc, Especialista de Controle Técnico do Aço da CST.*

*(08) Membro da ABM, Eng° Metalúrgico, Especialista de Controle Técnico do Aço da CST.*

*(09) Membro da ABM, Eng° Metalúrgico, Gerente de Divisão do Controle Técnico da Aciaria da CST.*

## 1 INTRODUÇÃO

É de domínio público o conhecimento relativo ao uso de Sensores Eletroquímicos para a determinação do teor de Oxigênio dissolvido  $[a_O]$  em banho de aço líquido, como o mostrado na Figura 1.



Figura 1. Sensores para de medição de Oxigênio

Este tipo de sensor é composto por um Termopar de Platina/Platina Ródio e uma célula para a determinação da concentração de oxigênio, que combina um eletrólito sólido de zirconia (condutor de íons de oxigênio) e um eletrodo de referência (metal + óxido). Esta combinação, também chamada de pilha eletroquímica, é mostrada esquematicamente na Figura 2.

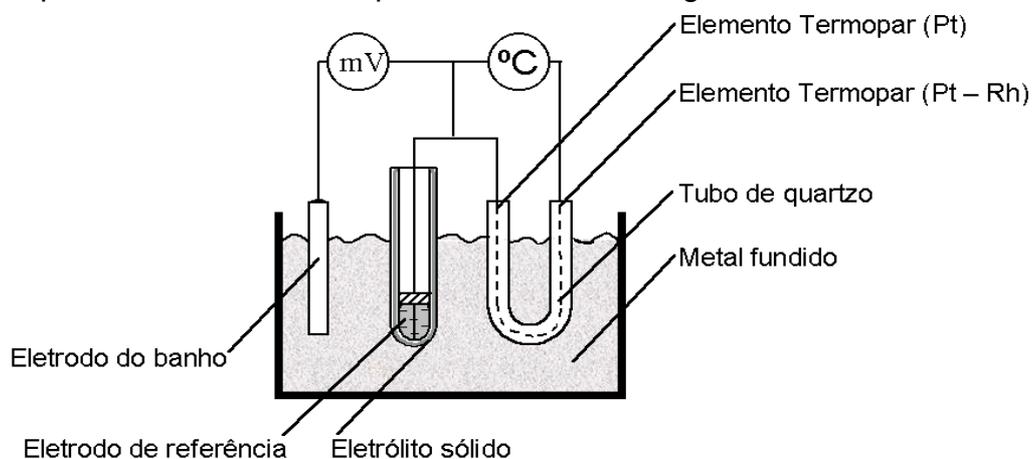


Figura 2. Princípio do Sensor de Oxigênio

Quando o sensor é imerso no metal fundido, uma F.E.M. (Força Eletro Motriz) é gerada (Princípio de Nernst) a partir de uma pilha eletroquímica básica, representada da seguinte forma :



Essa Força Eletromotriz pode, de maneira simplificada, ser descrita por meio da seguinte equação:

$$E = \frac{RT}{4F} \cdot \ln\left(\frac{Po2}{Po1}\right)$$

Sendo:

E = F.E.M. (mV)

R = Constante dos gases perfeitos

T = Temperatura (K)

F = Constante de Faraday

Po1 = Pressão O2 metal líquido

Po2 = Pressão O2 eletrodo de referência

Sabendo-se que  $\log Po2^{1/2(atm.1/2)} = -\frac{19,700}{T} + 4,47$ , e conhecidas as demais constantes, podemos determinar o Oxigênio ativo através da equação:

$$\log a_o = f1 + f2.(E + f3T + f4.T.E)$$

As constantes  $f1, f2, f3$  e  $f4$  são ajustáveis e permitem uma otimização dos resultados, já que há uma variação apreciável das condições de processo de usina para usina.

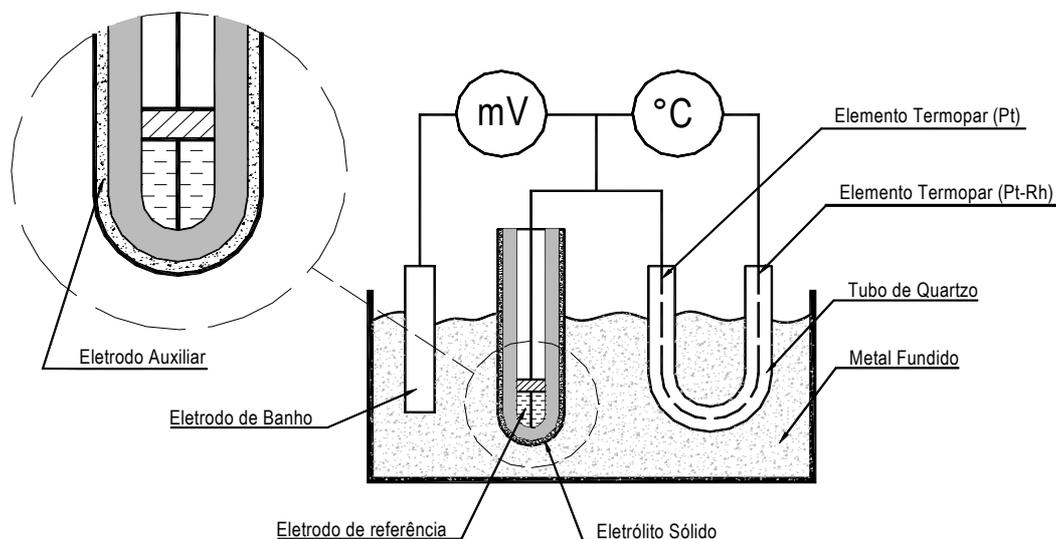
Com este sensor tradicional é possível determinar indiretamente o teor de Alumínio solúvel, ou seja, o teor de Alumínio dissolvido no banho de aço líquido e ainda não combinado com outros elementos. A fórmula abaixo é típica e aplicada rotineiramente:

$\% Al = 10^{f1 + f2x\frac{e}{T} + f3xe\frac{-1}{T} + \frac{f4}{T}}$	<p><u>Sendo:</u>  T = temp + 273,15 (°C)  E = emf + 24 (mV)</p>
--	---

São também conhecidos sensores que utilizam como base o Sensor de Oxigênio convencional acima descrito, porém através da adição de um “Eletrodo Auxiliar”, podem ser usados para determinar outros elementos. Um exemplo típico é o sensor utilizado para a determinação do teor de Silício no Gusa Líquido.

## 2 CARACTERÍSTICA E FUNCIONAMENTO DO SENSOR PARA MEDIÇÃO DIRETA DO TEOR DE ALUMÍNIO SOLÚVEL

Visando atender a necessidade de um sensor mais preciso para a medição do Alumínio solúvel em aços com maiores teores de elementos de liga, sem a interferência destes no resultado da análise, baseados na Teoria do Eletrodo Auxiliar, desenvolveu-se este novo sensor para medição de Al, esquematizado na Figura 3.



**Figura 3.** Princípio do novo sensor para medição de Al

O eletrodo auxiliar do novo sensor promove uma reação direta com o Alumínio solúvel contido no banho de aço líquido, mesmo que estejam presentes elementos como Titânio, Silício, Manganês, e outros. A Força Eletromotriz gerada permite então uma determinação mais precisa do Alumínio solúvel, sem nenhuma interferência destes outros elementos acima citados.

### 3 RESULTADOS

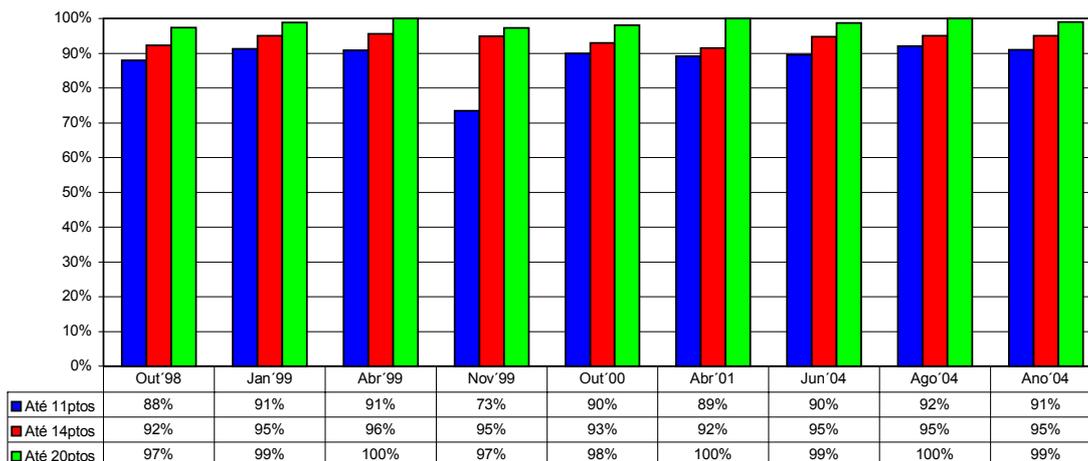
Os testes com o novo sensor foram realizados no Desgaseificador a Vácuo (RH-KTB) da Companhia Siderúrgica de Tubarão (CST), utilizando os equipamentos e acessórios (lanças, cabos e receptáculos) existentes. Os testes foram realizados com todos os tipos de aço produzidas pela CST, ou seja, aços AA (acalmado ao Alumínio), AS (acalmado ao Alumínio e Silício) e UBC (Ultra baixo carbono), neste último caso, antes e após a adição do Titânio. É importante salientar que os sensores de Oxigênio convencionais não são utilizados nos aços AS e IF (após a adição do Ti) por não apresentarem resultados confiáveis.

Este desenvolvimento foi dividido em duas fases etapas, em uma primeira etapa conduzida entre Julho e Novembro de 2003, em que foram realizados testes para avaliar a possibilidade de funcionamento deste novo sensor. Nesta etapa foram realizadas 58 medições em corridas de aços UBC e AS, sendo 32 medições após a adição de titânio. Os resultados obtidos estão mostrados abaixo.

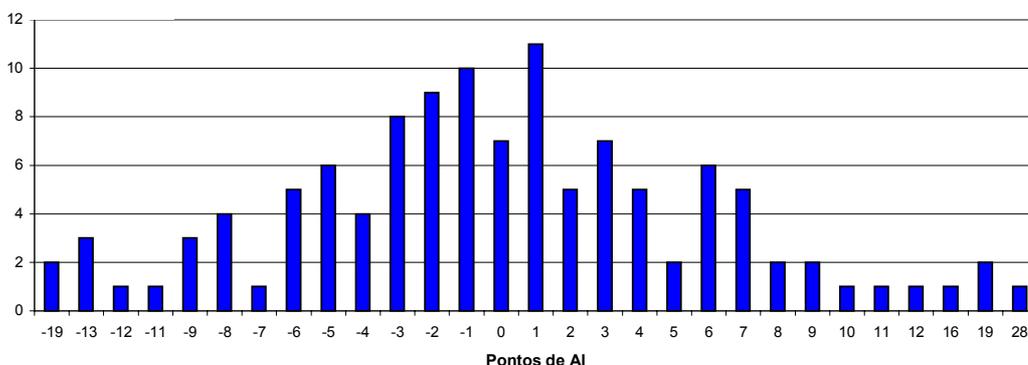
$\Delta$ sensor - laboratório	Até 11 pontos	Até 14 pontos	Até 20 pontos
% de acerto	93,2	97,7	100,0

Obs.: 1 ponto = 0,001%

Nas Figuras 4 e 5 podemos verificar o índice de acerto do sensor de Oxigênio convencional nos aços AA e UBC (**antes** da adição do Titânio).



**Figura 4.** Histórico da variação do %AI entre o Laboratório e o Sensor convencional



**Figura 5.** Histograma da freqüência da variação do %AI entre o Laboratório e o novo sensor

Numa segunda etapa foram feitos testes em escala industrial, terminando em Setembro de 2004, com 342 medições, sendo 124 medições em aços AA, 148 medições em aços AS e 70 medições em aços UBC (após a adição de Ti), e obtivemos os resultados abaixo mostrados.

#### Aços AA

$\Delta$ sensor - laboratório	Até 5 pontos	Até 7 pontos	Até 11 pontos	Até 14 pontos	Até 20 pontos
% de acerto	64,3	79,7	95,1	99,2	100,0

#### Aços AS

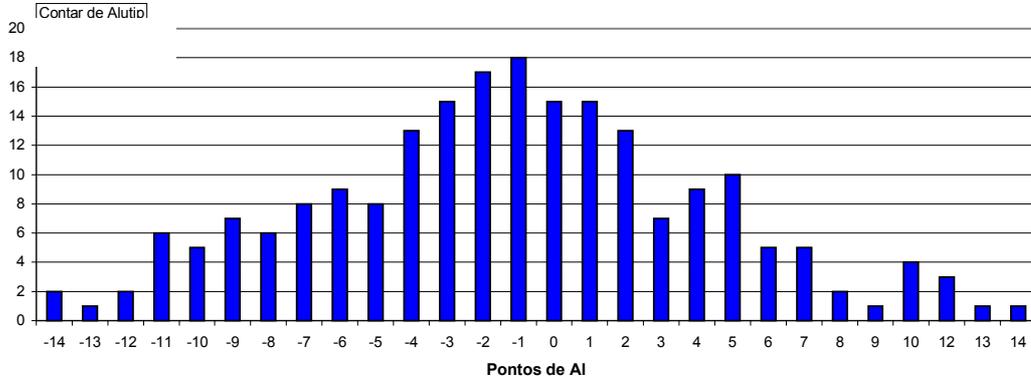
$\Delta$ sensor - laboratório	Até 5 pontos	Até 7 pontos	Até 11 pontos	Até 14 pontos	Até 20 pontos
% de acerto	68,1	81,4	98,2	100,0	100,0

#### Aços UBC

$\Delta$ sensor - laboratório	Até 5 pontos	Até 7 pontos	Até 11 pontos	Até 14 pontos	Até 20 pontos
% de acerto	71,5	86,6	100,0	100,0	100,0

Iniciamos ainda os testes para a utilização dos novos sensores em aços para fins elétricos com %Al  $\geq 0,100$ , porém ainda não temos medições suficientes para mostrarmos os dados.

A Figura 6 apresenta a dispersão dos resultados obtidos nas medições realizadas com o novo sensor (exceto em corridas de aços para fins elétricos) .

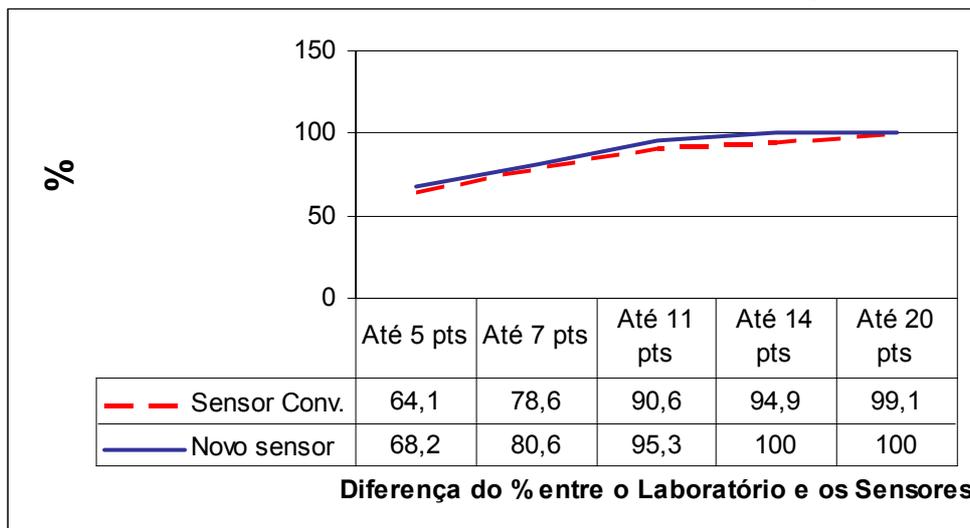


**Figura 6.** Histograma da frequência da variação do %Al entre o Laboratório e o novo sensor

Como resultado geral das medições realizadas, obtivemos os resultados abaixo.

$\Delta$ sensor - laboratório	Até 5 pontos	Até 7 pontos	Até 11 pontos	Até 14 pontos	Até 20 pontos
% de acerto	67,4	81,8	97,5	99,7	100,0

Comparamos os resultados obtidos com o novo sensor e os obtidos com o sensor convencional, os resultados estão demonstrados na Figura 7.



**Figura 7.** Comparativo do desempenho dos sensores em aços onde ambos podem ser utilizados

#### **4 DISCUSSÕES FINAIS**

O novo sensor mostrou-se mais preciso que o sensor de Oxigênio convencional, quando aplicado aos aços onde ambos podem ser utilizados (AA por exemplo) e além disso mostrou também ser uma nova e importante ferramenta a ser aplicada na medição direta do Alumínio Solúvel nos aços IF (após a adição do Ti) e nos aços AS (acalmado ao Al e Silício).

Devido a este fato, foram substituídos no RH da CST os sensores convencionais, pelo novo sensor.

Algumas das grandes dificuldades encontradas durante o desenvolvimento deste trabalho, além de uma nova situação de equilíbrio no eletrodo de referência, foram: a definição dos materiais que compõe o eletrodo auxiliar a custos compatíveis e o método de aplicação destes materiais. Devido às severas condições de utilização deste sensor torna-se essencial o emprego de materiais nobres, de alta pureza e um processo de aplicação controlado que garanta precisão e repetibilidade.

# DEVELOPMENT OF NEW SENSOR FOR DIRECT MEASUREMENT OF THE ALUMINUM CONTENT IN MELTING STEEL

*Roberto Showe* <sup>(2)</sup>  
*José Carlos Rossoni Júnior* <sup>(3)</sup>  
*Artur Hess Júnior* <sup>(4)</sup>  
*Everson Luís dos Santos* <sup>(5)</sup>  
*Paulo Sérgio Bringhenti Lascosqui* <sup>(6)</sup>  
*Rodrigo José Ferreira* <sup>(7)</sup>  
*Bruno Rodrigues Henriques* <sup>(8)</sup>  
*Dimas Bahiense Moreira* <sup>(9)</sup>

## Abstracts

The quick determination of soluble aluminum content in liquid steel has been done by Oxygen sensor applying electrochemistry. In conditions that Al content is relatively low, the aluminum is very near of equilibrium with oxygen. Thus oxygen activity measured by usual sensors is related with aluminum content with a good percentage of hit. However, in conditions of very low content of Oxygen, due the interactions with other alloy elements like silicon, manganese, titanium, cooper and others, [Al] – [O] equilibrium is destroyed and the usual sensors failure in determine aluminum content. ECIL MET TEC, in partnership with CST (Cia Siderúrgica de Tubarão), developed a new sensor that permits a direct and quick determination of aluminum activity (% Al), without influence of others alloy elements.

**Key-words:** Sensor, Aluminum activity, Alloy elements.