Universidade de São Paulo

PECE – Programa de Educação Continuada

Antonio Eli Nunes

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO HIDROGÊNIO NA FABRICAÇÃO DO AÇO

ESP/SO
2008
N922e

São Paulo

2008

Antonio Eli Nunes

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO HIDROGÊNIO NA FABRICAÇÃO DO AÇO

Monografia apresentada ao Programa de Educação Continuada da Universidade de São Paulo para conclusão do curso de MBA em Siderurgia.

Área de Concentração: Metalurgia

Orientador: Prof. Dr. Eduardo C. de Oliveira Pinto

São Paulo

2008

DEDALUS - Acervo - EPMT



31800007510

MBA/SI 2008 N 922e

M 2008 I

FICHA CATALOGRÁFICA

Nunes, Antonio Eli
Estudo do comportamento do hidrogênio na fabricação do aço / A. E. Nunes. -- São Paulo, 2008.
52 p.

Monografia (MBA em Siderurgia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Programa de Educação Continuada em Engenharia.

1. Aço (Fabricação) 2. Hidrogênio I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Programa de Educação Continuada em Engenharia II. t.

1825005

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho, em primeiro lugar, a minha esposa Ana Paula Simões Álvaro, que foi a maior incentivadora e minha maior assistente e companheira durante a realização dessa revisão bibliográfica e onde jamais mediu esforços para ajudar-me e em segundo lugar, a minha filha Ana Luísa Simões Álvaro Nunes que por vários momentos teve que suportar a minha ausência.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus por me proporcionar saúde, disposição e persistência para realizar mais um trabalho com sucesso.

Agradeço ao Sistema USIMINAS por proporcionar junto com a Escola Politécnica da Universidade de São Paulo esse excelente curso de Pós-graduação com especialização em siderurgia.

Agradeço ao superintendente da aciaria da COSIPA, Engº Antonio Márcio de Carvalho Junqueira e ao gerente do suporte técnico da aciaria da COSIPA, Engº Danilo Di Napoli Guzela, minha indicação e o apoio demonstrado durante todo o transcorrer do curso e elaboração desta monografia.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Eduardo C. de Oliveira Pinto, pela disposição, dedicação, conhecimentos transmitidos e principalmente pelo incentivo dado.

Agradeço ao Prof. Dr. Marcelo Breda Mourão, pela eficiente coordenação do curso.

Agradeço a todos os professores do curso a dedicação na preparação das aulas, exercícios e os conhecimentos transmitidos em todas as aulas.

Agradeço ao meu amigo, engenheiro Carlos Alexandre Azevedo que durante o curso sempre esteve disponível para estudarmos e realizarmos vários trabalhos juntos.

Agradeço ao meu amigo Carlos Roberto Vidal Moura pela grande ajuda dada para a conclusão desta monografia.

Agradeço à engenheira Lara Cristine Paes Rett e ao técnico Edison José Santana pela ajuda dada nas consultas feitas à USIMINAS.

Agradeço aos meus colegas de curso, os engenheiros Bartolomeu Rabello Dalbonne, Ricardo Monteiro da Costa e Ricardo César R. Alves a ajuda e companheirismo dado durante todo o curso.

Agradeço ao meu colega, engenheiro Rubens José Faco, MSc, a sua sugestão para o tema de minha monografia e referências dadas para o início da minha revisão.

Agradeço aos meus colegas Engº Dr. Antonio Malynowskyj e Engº Dr. Ulisses Antonio Vieira pelas orientações e sugestões dadas.

Agradeço a todos os colegas do curso que durante esses 2 anos se mostraram companheiros demonstrando que nós somos um verdadeiro time.

Agradeço a bibliotecária da COSIPA, Vanessa Pereira, pelo pronto atendimento em suas pesquisas.

Agradeço ao meu pai, engenheiro Eli Nunes e minha mãe, Maria Luisa Fariña Nunes, por terem acreditado em mim e priorizado sempre os meus estudos.

RESUMO

Devido à demanda mundial por aços de alta qualidade e à competitividade aumentando a cada ano, esta monografia aborda um tema bastante pertinente. O entendimento do comportamento de um dos principais elementos nocivos ao aço: o hidrogênio.

Esta revisão busca reunir as principais fontes contaminadoras de hidrogênio, os métodos para evitar a sua absorção, os processos para redução do hidrogênio no aço sólido ou líquido, descrever os principais métodos para medição do hidrogênio e os danos causados pelo hidrogênio durante a fabricação do aço e no produto final.

ABSTRACT

Due to the world demand for high quality steel and to the competitivity increasing every year, this study covers a very pertinent theme. The understanding of the behavior of one of the most important elements that is harmful to steel: the hydrogen.

This review aimed at presenting the most important hydrogen contaminating sources, the methods to avoid its pick-up, the processes for the reduction of the hydrogen in solid or liquid steel, describing the most important methods for measuring the hydrogen and the damages caused by the hydrogen during steel production and in the final product.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....10
LISTA DE TABELAS.....12
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....12
1. OBJETIVOS.....13
2. INTRODUÇÃO.....14
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....15
3.1. Fluxo de produção e breve descrição dos processos de fabricação do aço.....16
3.2. Fontes contaminadoras de hidrogênio e mecanismos de incorporação do hidrogênio no aço.....21
3.3. Como prevenir a contaminação.....29
3.4. Principais métodos para medição do teor de hidrogênio no aço.....31
3.4.1. Amostragem com colher e solidificada em molde de cobre.....31
3.4.2. Amostragem em tubo com preenchimento ferrostático.....31
3.4.3. Amostragem em tubo de pirex preenchido a vácuo.....32
3.4.4. Sistema de medição *on-line*.....33
4. MATERIAIS E MÉTODOS: remoção do hidrogênio do metal.....35
4.1. Remoção do hidrogênio no aço líquido.....35
4.2. Remoção do hidrogênio no aço sólido.....38
5. DISCUSSÃO: Danos causados pelo hidrogênio ao aço.....40
5.1. Introdução.....40
5.2. Mecanismos associados aos danos.....40
5.3. Formação de micro porosidades.....42
5.4. Avaliação da micro porosidade.....46
6. CONCLUSÕES.....50
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....52

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxo de produção parcial de uma usina siderúrgica integrada. [3] 16
Figura 2: Visão lateral de uma máquina de lingotamento contínuo de placas. [13].....20
Figura 3: Perfis obtidos a partir do processo de lingotamento contínuo. [1] 20
Figura 4: Efeito da temperatura sobre a solubilidade do hidrogênio no aço à pressão de 1 atm. [7] 21
Figura 5: Solubilidade do hidrogênio em função dos elementos de liga presentes no aço, à pressão de 1 atm e temperatura de 1600º C. [7] 22
Figura 6: Relação entre o teor de umidade do ar e o teor de hidrogênio do aço. [5] 24
Figura 7: Concentrações de hidrogênio e oxigênio em ferro líquido a 1600°C em equilíbrio com mistura de H2-H2O. [4] 25
Figura 8: Pick-up de hidrogênio devido adição de Ca(OH)2 sobre a escória. [4] 26
Figura 9: Relação entre as adições de CaO, finos de CaSi e o hidrogênio contido no aço. [6] 27
Figura 10: Foto do molde de cobre e amostra retirada do aço líquido. [11] 31
Figura 11: Foto dos amostradores e amostras retiradas do aço líquido. [11] 32
Figura 12: Desenho esquemático do princípio de medição com Hydris®. [11] 33
Figura 13: Foto do equipamento Hydris®. [11] 34
Figura 14: Comparação entre os métodos de medição de hidrogênio: *off-line* (laboratório) e *on-line* (Hydris®). [11] 34
Figura 15: Desenho esquemático de um desgaseificador a vácuo RH. [13] 35
Figura 16: Relação entre o hidrogênio contido no aço antes e após o tratamento no RH de corridas desoxidadas e oxidadas. [5] 36
Figura 17: Efeito do aumento da injeção de argônio na perna de subida durante a desgaseificação no RH. [5] 37

Figura 18: Tendência a trincas em função dos teores de hidrogênio e enxofre em um aço para o chapas grossas acalmado ao silício. [5] 41
Figura 19: Trinca induzida por hidrogênio. [5] 41
Figura 20: Formação de *micro porosidade* em concentrações de oxigênio mais baixos (O<20ppm) como relacionada pelas pressões combinadas de H_2, N_2 e CO no ponto final de solidificação excedendo 1 atm. [6] 43
Figura 21: Formação de *micro porosidade* para teores de nitrogênio de 0 a 40 ppm, teores de oxigênio de 20 a 50 ppm e várias porcentagens de carbono. [6] 44
Figura 22: Formação de *micro porosidade* para teores de nitrogênio de 40 a 60 ppm, teores de oxigênio de 20 a 50 ppm e várias porcentagens de carbono. [6] 44
Figura 23: Formação de *micro porosidade* para teores de nitrogênio de 60 a 80 ppm, teores de oxigênio de 20 a 50 ppm e várias porcentagens de carbono. [6] 45
Figura 24: Formação de *micro porosidade* para teores de nitrogênio de 80 a 100 ppm, teores de oxigênio de 20 a 50 ppm e várias porcentagens de carbono. [6].....45
Figura 25: Pressões parciais combinadas e *micro porosidade*s superficiais resultantes. [6].....47
Figura 26:Teor de hidrogênio no lingotamento e *micro porosidade*s superficiais resultantes. [6].....48
Figura 27: Relação entre espessura da camada da escória, *micro porosidade*s e hidrogênio antes das adições de escorificantes e no lingotamento. [6].....49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição média do gusa produzido pela COSIPA.....17

Tabela 2: Composição média do aço líquido no final de sopro na COSIPA.....17

Tabela 3: Efeito da adição de coque no teor de hidrogênio do aço líquido. [4].....28

Tabela 4: Teores de hidrogênio obtidos em medições realizadas com o equipamento Hydris® em diferentes rotas de refino secundário na aciaria da USIMINAS.....37

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

USIMINAS	Usinas Siderúrgicas de Minas Gerais
COSIPA	Companhia Siderúrgica Paulista
Fig.	Figura
Tab.	Tabela

1. OBJETIVOS

Os objetivos desse trabalho são:

a. Conhecer as fontes contaminadoras de hidrogênio durante os processos de fabricação do aço em uma siderúrgica;

b. Rever os métodos para evitar a absorção de hidrogênio;

c. Discutir processos para redução do hidrogênio no aço sólido ou líquido;

d. Descrever os principais métodos para medição do teor de hidrogênio no aço;

e. Rever os danos causados pelo hidrogênio ao aço.

2. INTRODUÇÃO

A demanda mundial por aço cresce a cada ano e a necessidade por aços de alta qualidade, alto desempenho e menor custo cresce em uma proporção ainda maior.

Desse modo, a competitividade no mundo aumentou entre os fabricantes de aço e eles estão buscando práticas operacionais, equipamentos e processos para obter aços cada vez mais limpos, livres de defeitos e com o menor custo possível de fabricação para sobreviverem à concorrência.

Para isso, o controle de processo durante a fabricação torna-se cada vez mais fundamental para o sucesso e dentro desse cenário o controle de certas impurezas que são prejudiciais às propriedades mecânicas do aço torna-se indispensável.

Esses elementos prejudiciais, na maioria das vezes, são incorporados durante a fabricação ou são residuais contidos na matéria prima para a fabricação do aço.

Os principais elementos "nocivos" chamados de "veneno para o aço" são: o fósforo, enxofre, nitrogênio, oxigênio e o hidrogênio.

Quanto menor o nível desses elementos no aço, maior a homogeneidade das propriedades mecânicas e menores as chances de retrabalho do cliente e falha em serviço da peça fabricada, possibilitando maior segurança na utilização do produto.

O controle do fósforo, enxofre e oxigênio tem sido bem feito há anos . O foco agora mudou para o entendimento de gases dissolvidos no aço: hidrogênio, nitrogênio e monóxido de carbono.

Esse trabalho pesquisou o hidrogênio, que apesar de bastante estudado e conhecido no mundo, ainda é um elemento que as siderúrgicas brasileiras pouco controlam durante o processo de fabricação do aço e na aciaria da COSIPA não é diferente.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Essa revisão bibliográfica foi feita de maneira a cobrir, de maneira simples e direta, pela visão de um profissional ligado à área tecnológica e não à acadêmica, todos os aspectos ligados ao hidrogênio durante a fabricação do aço.

Desse modo, deve-se iniciar com o conhecimento das etapas de produção do aço em uma siderúrgica integrada, para isso utilizando um fluxograma de produção onde cada etapa é apresentada através de uma breve descrição do processo, temperaturas além da composição química de cada produto no final de cada etapa.

Em seguida, iremos de encontro ao tema para conhecer o comportamento do hidrogênio na fabricação do aço, reunindo as principais fontes contaminadoras, quais os métodos para evitar a sua absorção, os processos para redução do hidrogênio no aço sólido ou líquido.

Serão descritos os principais métodos de medição dos teores de hidrogênio e quais os danos causados pelo hidrogênio durante a fabricação do aço e no produto final.

3.1. FLUXO DE PRODUÇÃO E BREVE DESCRIÇÃO DOS PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DO AÇO

O fluxo de produção de uma usina siderúrgica integrada é descrito abaixo na figura 1 [3]. Cada etapa é destacada em algarismos romanos.

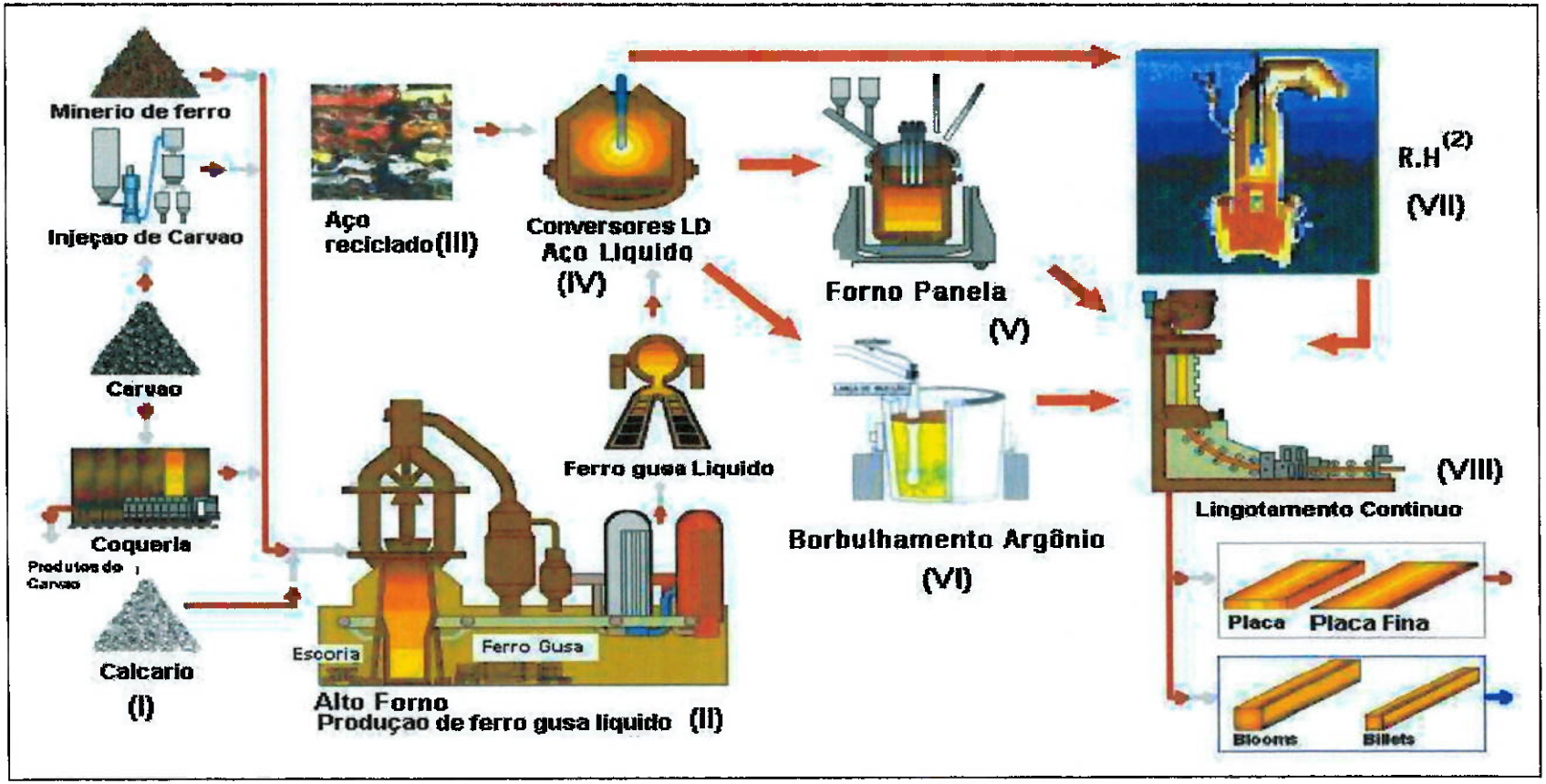


Fig. 1: Fluxo de produção parcial de uma usina siderúrgica integrada. [3]

O processo inicia-se com a preparação das matérias-primas (I) tendo como principais: o coque, o calcário e o minério de ferro. Elas são levadas até o alto forno (II), são introduzidas pelo topo e descem em contra-corrente à passagem de ar quente, desencadeando uma série de reações onde ocorre a redução do minério de ferro até obtenção do ferro gusa líquido.

A tabela 1 apresenta a composição média do ferro gusa líquido produzido na Companhia Siderúrgica Paulista (COSIPA).

COMPOSIÇÃO QUÍMICA (%)				
C	Mn	Si	P	S (*) [1]
4,5	0,60	0,45	0,090	0,025

Tab. 1: Composição média do gusa produzido pela COSIPA.

O ferro gusa líquido produzido no alto forno (II) segue para a aciaria através de carros torpedos, onde chega a aproximadamente 1300° C e juntamente com uma parcela de sucata (III) (15% do valor da carga do forno), formará a carga para alimentar o conversor LD (IV). Nos conversores da aciaria (IV), através do sopro de oxigênio por uma lança refrigerada e com a adição de escorificantes (cal e dolomita, para o refino), obtêm-se o refino do gusa e cada carga é chamada de corrida.

A temperatura média obtida após sopro no conversor é de 1650° C e na tabela 2, é apresentada a composição média do aço líquido no final de sopro, produzido pela COSIPA.

COMPOSIÇÃO QUÍMICA (%)				
C	Mn	Si	P	S
0,054	0,156	0,003	0,0156	0,0084

Tab. 2: Composição média do aço líquido no final de sopro na COSIPA.

[1] (*) Teor de enxofre no gusa antes de dessulfurar em carro torpedo ou em panela de gusa.

Após o sopro no conversor (IV) a corrida será vazada e durante o seu vazamento são realizadas adições de ferroligas, desoxidantes e escorificantes a fim de aproximar o então aço líquido da sua composição química final.

Após o vazamento do aço do conversor para uma panela, a corrida pode tomar rotas diferentes no chamado refino secundário (V, VI e VII) conforme a aplicação. A figura 1 [3] apresenta uma opção de equipamentos de refino secundário, pois existem outros equipamentos além dos apresentados neste fluxo.

Uma das opções chama-se estação de borbulhamento de argônio (V), conforme figura 1, onde a corrida tem a sua composição química e temperatura homogeneizada através da injeção de um gás inerte (argônio) no banho metálico através de plugue ou lança. Os ajustes desses dois parâmetros são importantes para o processo seguinte, pois vão interferir no seu desempenho e na qualidade do produto gerado. Nessa etapa do refino, a corrida pode receber algum ajuste fino através da adição de elementos como alumínio ou carbono, geralmente em fios, adicionados por meio de uma máquina que injeta o fio proveniente de uma bobina.

Em (VI), tem-se o forno panela. Esse equipamento é capaz de realizar ajustes estreitos de temperatura através de eletrodos, desoxidação do aço, homogeneização de temperatura e composição química, dessulfuração, controle da morfologia das inclusões que é feito por meio de injeção de Ca-Si em fios. A injeção de fios é feita por uma máquina, que faz parte da planta do forno panela.

Em (VII), tem-se o RH que realiza o tratamento do aço sob vácuo. Nessa etapa pode-se reduzir o hidrogênio e o carbono associado à desoxidação.[6]

Esta etapa do processamento é a que lida mais diretamente com o hidrogênio, que em princípio deve ser o menor possível e que é o foco deste estudo.

As principais reações nesse processo são as seguintes: [1]

- $\underline{H} \Leftrightarrow \frac{1}{2} H_{2\,(g)}$ (1)

- $\underline{C} + \underline{O} \Leftrightarrow CO_{(g)}$ (2)

Tanto no forno panela quanto no desgaseificador a vácuo é possível fazer correções de composição química, pois esses sistemas são dotados de silos para armazenamento de ferroligas e escorificantes.

Após o tratamento do aço no chamado refino secundário em (V), (VI) e (VII), a corrida está pronta, com a sua composição química e temperatura homogêneas e dentro dos limites especificados para cada tipo de aço. O aço líquido é então enviado para o lingotamento contínuo (VIII), onde será realizada a última etapa do processo na aciaria: a solidificação.

A aciaria ilustrada na figura 1 possui lingotamento contínuo (VIII). A panela, logo após o tratamento no refino secundário é posicionada na torre de panelas. O aço líquido é vazado para o distribuidor por intermédio da válvula instalada no fundo da panela (gaveta). A passagem do aço líquido do distribuidor para o molde é feita por intermédio de outra válvula, tipo tampão, instalada no fundo do distribuidor. Essas válvulas tem a função de regular a vazão do aço.

O distribuidor tem por finalidade regular o fluxo do aço líquido para um ou mais moldes. Quando o metal atinge uma altura pré-determinada abre-se a válvula do distribuidor iniciando-se o enchimento do molde por meio de um tubo refratário (válvula submersa). O aço rapidamente solidifica ao contato com a cabeça da barra falsa que é então extraída, à uma taxa crescente, até atingir-se um estado estacionário de velocidade, definido em função da produtividade e qualidade requeridas.

Impõe-se um fluxo térmico pelas paredes do molde, que são placas de ligas de cobre refrigeradas à água, onde se processa o resfriamento primário, com o objetivo de formar uma camada solidificada com uma espessura tal que a torne resistente para suportar a pressão ferrostática do líquido e as tensões mecânicas externas. Durante todo o processo o molde está sujeito a um movimento de oscilação vertical que aumenta a possibilidade de fechamento de pequenas trincas que podem se originar em seu interior.

A figura 2 apresenta o desenho das principais partes de uma máquina de lingotamento contínuo

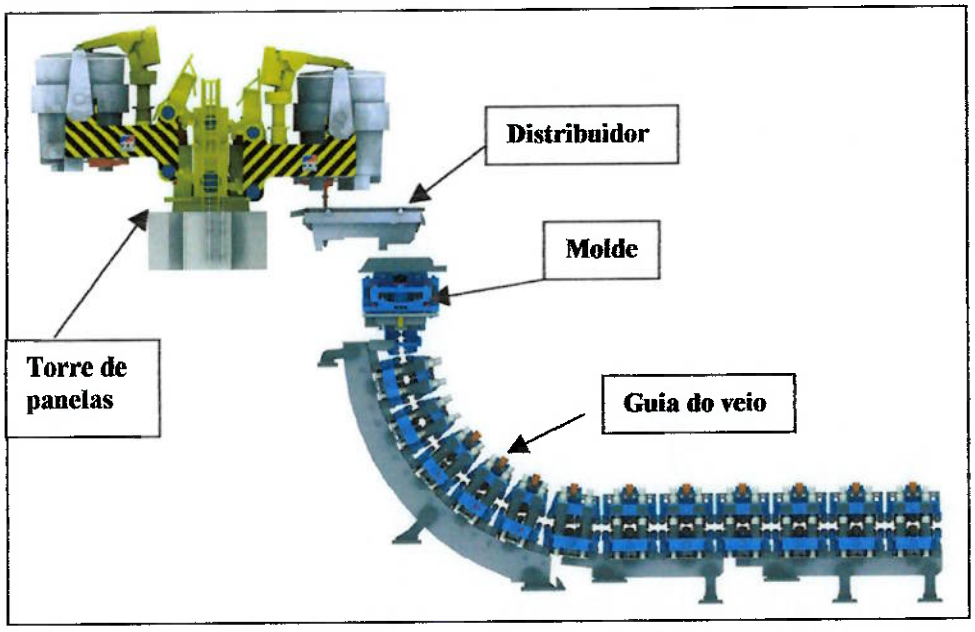


Fig.2: Visão lateral de uma máquina de lingotamento contínuo de placas. [13]

Forma-se um longo corpo, denominado de veio, que possui em seu interior uma porção ainda não solidificada de aço, que completará sua solidificação à medida que avança pelo interior da máquina. No final, o veio é seccionado em pequenas partes que podem ser denominadas de placas, tarugos e *"blooms"* (ver figura 3) conforme projeto da máquina. Tem-se, então, um produto semi-acabado, pronto para seguir para uma outra etapa de produção do processo siderúrgico: o de conformação.

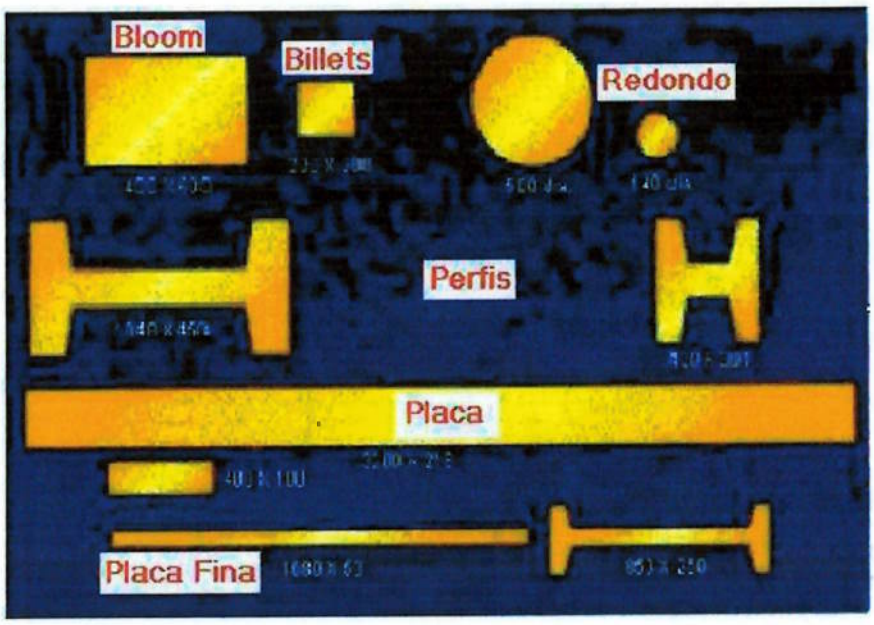


Fig.3: Perfis obtidos a partir do processo de lingotamento contínuo. [1]

3.2. FONTES CONTAMINADORAS DE HIDROGÊNIO E MECANISMOS DE INCORPORAÇÃO DO HIDROGÊNIO NO AÇO

Existem numerosas fontes contaminadoras de hidrogênio durante todo o fluxo de produção do aço. Essas fontes tem sido intensamente investigadas para prevenir e controlar a contaminação.

O hidrogênio é muito mais solúvel no aço líquido do que no sólido, como os outros gases em geral, e por isso o processo de fabricação do aço líquido é importante para a garantia de níveis baixos, gerando produtos livres de bolhas ou suscetibilidade a defeitos, como por exemplo, trincas.

A figura 4 apresenta o efeito da temperatura sobre a solubilidade do hidrogênio no aço à pressão de 1 atm. [7]

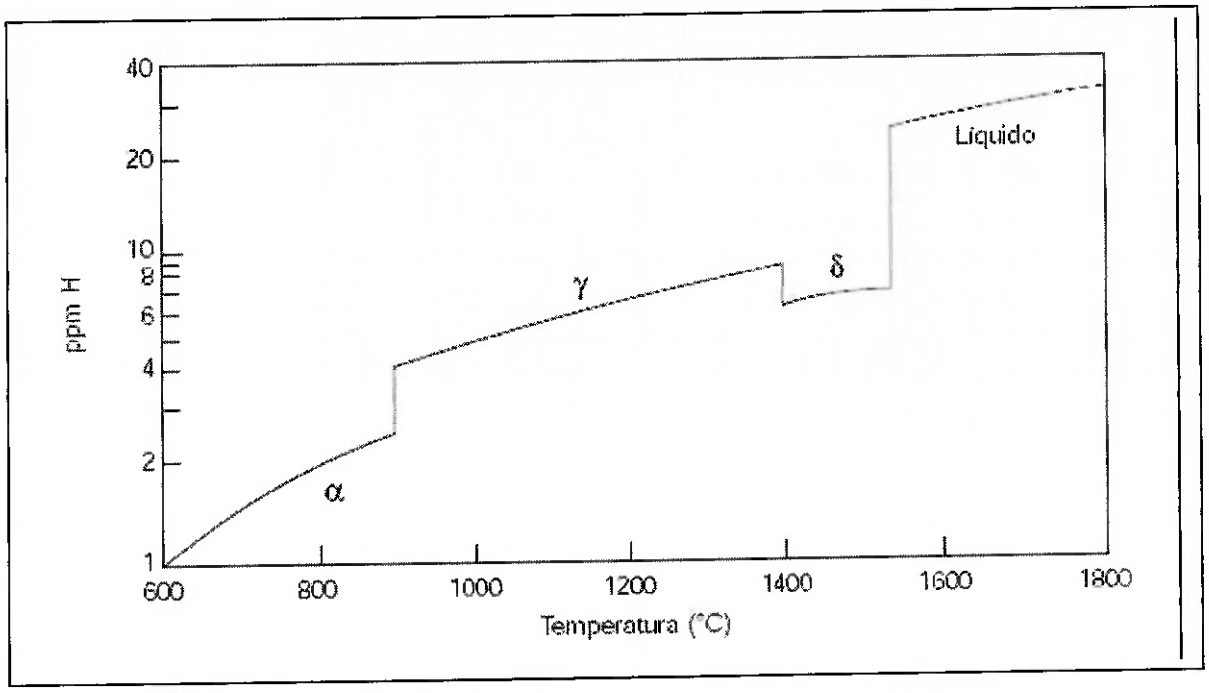


Fig.4: Efeito da temperatura sobre a solubilidade do hidrogênio no aço à pressão de 1 atm. [7]

Além da temperatura, alguns elementos dissolvidos no aço podem influenciar a solubilidade do hidrogênio, sendo esta influência proporcional à sua concentração. A presença de titânio, nióbio, vanádio, cromo e manganês aumenta a solubilidade. A presença do carbono, boro, silício e alumínio diminui a solubilidade. A figura 5 apresenta a solubilidade do hidrogênio em função dos elementos presentes no aço. [7]

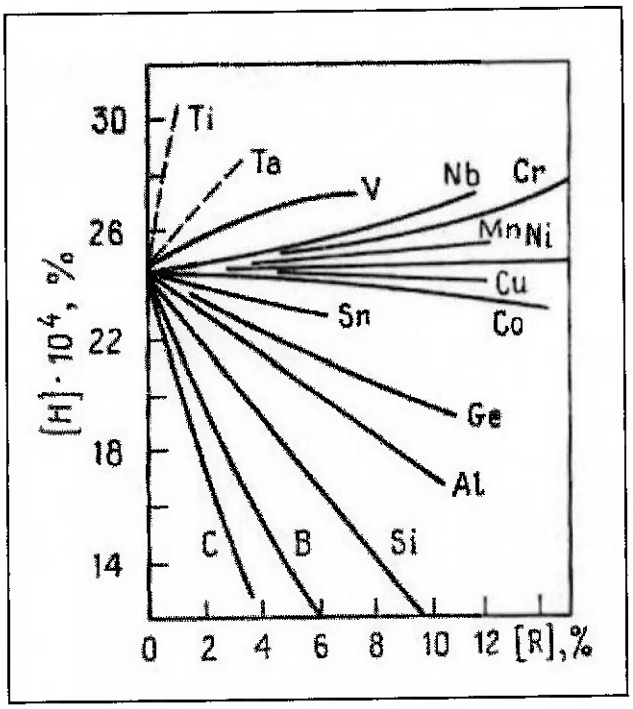


Fig.5: Solubilidade do hidrogênio em função dos elementos de liga presentes no aço, à pressão de 1 atm e à temperatura de 1600º C. [7]

Como visto, na primeira etapa do processo dentro da aciaria, tem-se o refino do gusa.

A sucata carregada junto com o gusa pode conter umidade, porém esse pick-up de hidrogênio tem vida curta pois a ebulição de carbono, durante o sopro no conversor, na forma de bolhas de CO age de modo a dissipar consideráveis quantidades de hidrogênio e o teor de oxigênio alto inibe a dissolução de hidrogênio. [6]

Segundo Fitzgerald [5] o gusa pode ter uma quantidade de hidrogênio na ordem de 3 a 7 ppm e cai para 2,5 a 3,5 ppm no aço após o sopro. Caso haja necessidade de um ressopro, os níveis sobem para 4,5 a 5,0 ppm. Isto deve ocorrer devido a diminuição da geração de CO e o conseqüente efeito de arraste da bolhas, dissipando o hidrogênio.

De acordo com Boom [2] os valores de hidrogênio alcançados no BOF[2] após o sopro podem ser baixos e reafirma o efeito de lavagem devido a ebulição das bolhas de CO durante a descarburação do gusa que promove a remoção do hidrogênio dissolvido no banho. Níveis de hidrogênio no vazamento de 2 ppm são possíveis de serem atingidos.

[2] BOF – Basic oxigen furnace

O hidrogênio alcançado no fim de sopro pode ser influenciado pela umidade relativa do ar dentro do conversor e a água pode se dissociar da forma representada pela reação de equilíbrio abaixo: [12]

$$H_2O_{(g)} \Leftrightarrow (H^+) + (OH^-) \quad (3)$$

Em seguida, por difusão, os ânions formadores e portadores de hidrogênio atingem a interface metal/escória onde transferem hidrogênio para o banho. [12]

$$2(OH^-) \Leftrightarrow 2\underline{H} + (O^{2-}) \quad (4)$$

Outra forma de representar a reação de equilíbrio que rege a absorção de hidrogênio na escória é descrita abaixo:

$$H_2O_{(g)} \Leftrightarrow 2\underline{H} + \underline{O} \quad (5)$$

Dessa reação relaciona-se a pressão parcial de vapor de água e o hidrogênio absorvido na escória que se difunde para o aço através da interface metal/escória. [5]

$$\%\underline{H} = \alpha \cdot \frac{p_{H_2O}^{\frac{1}{2}}}{\%\underline{O}^{\frac{1}{2}}} \quad (6)$$

onde p_{H_2O} é a pressão parcial do vapor de água na atmosfera (de dentro ou de fora do conversor) e [%O] é a concentração de oxigênio no aço. [5]

A figura 6 mostra a relação entre o teor de umidade do ar e o teor de hidrogênio. [5]

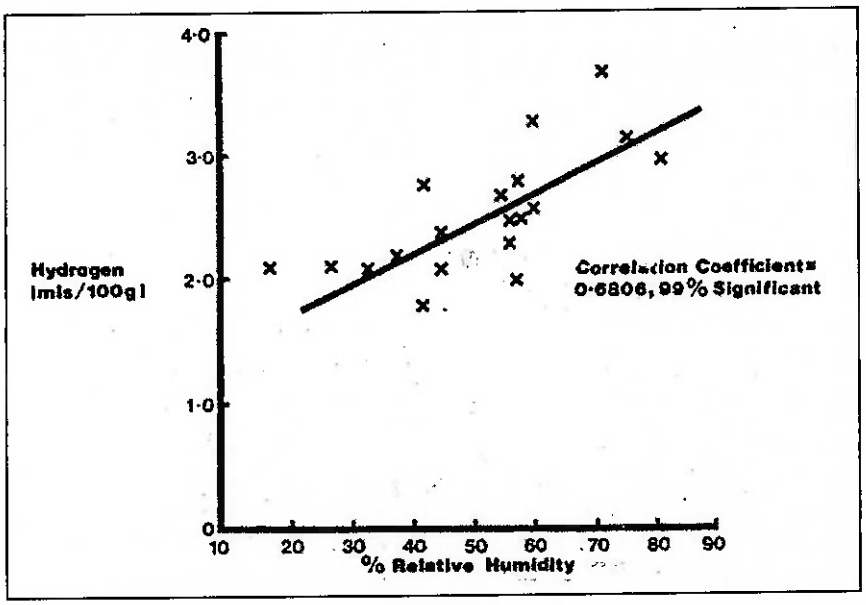


Fig. 6: Relação entre o teor de umidade do ar e o teor de hidrogênio do aço. [5]

A umidade do ar é um fator que deve ser levado em conta durante todas as etapas de fabricação do aço. Todos os equipamentos, panelas e distribuidores com tijolos novos e conjuntos de lingotamento podem conter umidade devido a sua preparação, armazenamento ou transporte e também é um ponto de preocupação.

Outro destaque, ainda no refino do gusa, é o pick-up de hidrogênio atribuído à água associada aos materiais usados para fazer escória durante o refino ou para refrigerar a corrida.

Quantidades significativas de hidrogênio podem ser introduzidas no aço diretamente em adições de fundentes e escorificantes. Eles possuem cerca de 2 a 6 % de H_2O em peso. [5]

Portanto, a adição de cal e dolomita como refrigerante após o sopro pode aumentar o hidrogênio do aço para vazamento.

Como visto, após o refino do gusa no conversor, tem-se o vazamento do aço para posterior tratamento no refino secundário.

Nessa etapa temos a utilização de fundentes, escorificantes e ligas que podem conter umidade.

Tanto no conversor quanto durante as etapas de refino secundário a umidade contida nos fundentes, escorificantes e ligas podem incorporar hidrogênio através da dissociação da água.

No caso do óxido de cálcio (CaO), sua adição serve para facilitar a remoção das inclusões e dessulfuração durante a metalurgia secundária. Devido às condições atmosféricas prevalecentes, essa cal pode trazer hidratos na forma de hidróxido de cálcio antes de iniciar a adição ao aço. Essa cal hidratada, quando adicionada ao banho, decompõe-se de acordo com a reação abaixo: [4]

$$Ca(OH)_{2\,(s)} \Leftrightarrow (CaO) + H_2O_{\,(g)} \qquad (7)$$

O vapor de água formado dissociado na superfície do aço líquido, causa a absorção de hidrogênio de acordo com as reações 8, 9 e 10, apresentadas anteriormente: [4]

$$H_2O_{\,(g)} \Leftrightarrow (H^+) + (OH^-) \qquad (8)$$

$$2(OH^-) \Leftrightarrow 2\underline{H} + (O^{2-}) \qquad (9)$$

$$H_2O_{(g)} \Leftrightarrow 2\underline{H} + \underline{O} \qquad (10)$$

A figura 7 mostra que a solubilidade do hidrogênio no ferro líquido diminui com o aumento do teor de oxigênio para uma dada pressão de vapor de água. [4]

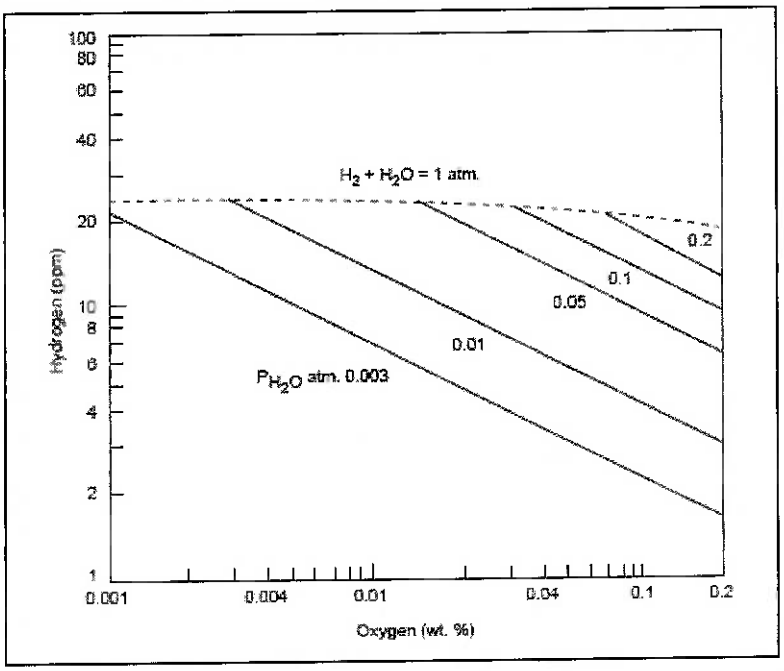


Fig. 7: Concentrações de hidrogênio e oxigênio em ferro líquido a 1600°C em equilíbrio com mistura de H_2-H_2O. [4]

A variação do conteúdo de hidrogênio em função da adição de $Ca(OH)_2$ é mostrada na figura 8, onde pode ser visto que o teor de hidrogênio aumenta com as adições de $Ca(OH)_2$. [4]

Para a construção do gráfico da figura 8, Misra et al [4] fez um experimento onde um total de 1260 g de $Ca(OH)_2$ foi adicionado ao banho, no qual fornece 34 moles de hidrogênio. Se todo esse hidrogênio resultasse dentro do banho, o conteúdo total seria de um valor hipotético de 150 ppm. Entretanto, um aumento de somente 2,2 ppm, que é menos de 1,5 % da quantidade adicionada foi observada.

A água é o óxido de hidrogênio e pode se dissolver, embora pouco, conforme visto acima, nas escórias que são de soluções de óxidos. [12]

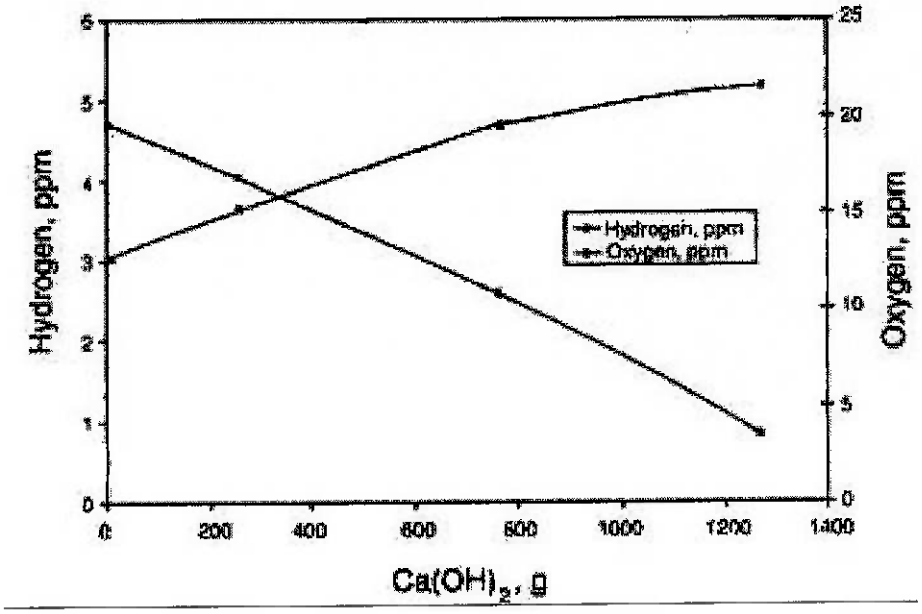


Fig. 8: Pick-up de hidrogênio devido adição de $Ca(OH)_2$ sobre a escória.[4]

A capacidade do banho em absorver o hidrogênio diminui a medida que o teor de hidrogênio no metal se aproxima do valor de equilíbrio. Nota-se também que o hidrogênio de equilíbrio diminui com o aumento do conteúdo do oxigênio (figura 8). [4]

Um aspecto interessante do comportamento do hidrogênio diz respeito ao efeito das inclusões de sulfeto. No caso da produção de aços para tubos

contendo enxofre na ordem de 0,001%, é necessário que haja uma modificação da morfologia do sulfeto. Usualmente, o cálcio é injetado no aço de maneira que as inclusões, após a laminação, permaneçam globulares e não alongadas. A forma globular reduz a suscetibilidade à trinca por hidrogênio. [5]

Para modificação da morfologia das inclusões é necessário a injeção de cálcio na proporção de 2,5 para 1 a quantidade de enxofre. A dessulfuração e a modificação da morfologia das inclusões são geralmente realizadas após a desgaseificação e a adição de alumínio, através de injeção profunda de CaSi em pó por meio de gás inerte ou em fios. Esse processo promove forte agitação e conseqüente tendência à absorção de hidrogênio proveniente da atmosfera. [5]

Um estudo de Junker et al confirma que a quantidade de hidrogênio aumenta com as adições de cal na escória e CaSi para tratamento do aço devido a forte agitação provocada pela reação. [6]

A figura 9 mostra que com as adições de cal na panela para formação da escória para o refino secundário e injeções de CaSi, a quantidade de hidrogênio no aço aumentou também. [6]

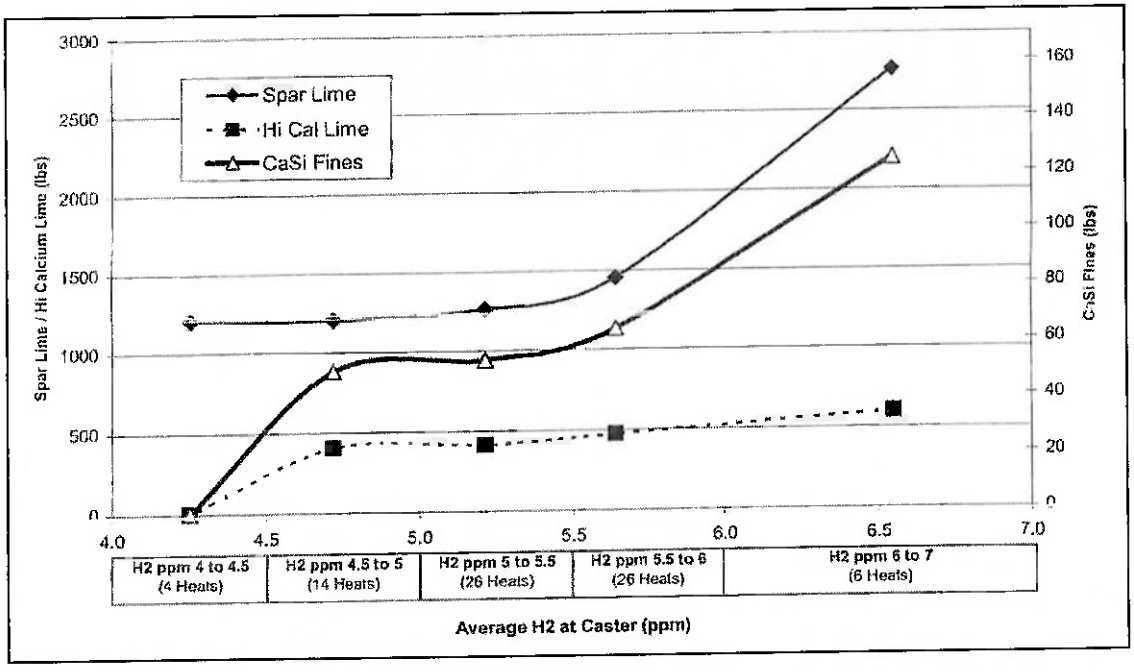


Fig.9: Relação entre as adições de CaO, finos de CaSi e o hidrogênio contido no aço. [6]

Portanto, a principal causa de absorção de hidrogênio no aço líquido é a utilização de cal hidratada em aço desoxidado, pois o uso de cal se dá em todas as corridas e a injeção de CaSi é eventual.

Outros materiais utilizados na aciaria têm quantidades significantes de impurezas contendo hidrogênio que podem ser uma fonte de pick-up de hidrogênio. Carburizantes, tais como o coque é um exemplo.

Com base no experimento de Misra et al [4], a tabela 3 mostra o conteúdo de hidrogênio antes e após a adição de coque. O conteúdo de oxigênio em cada medição de hidrogênio também é mostrado. O coque contém aproximadamente 0,2% de hidrogênio. É visto na tabela 3 que o hidrogênio do aço diminui após cada adição de coque.

EFEITO DA ADIÇÃO DE COQUE NO TEOR DE HIDROGÊNIO DO AÇO LÍQUIDO				
	Antes da adição de coque		**Após a adição de coque**	
Adição de coque (g)	**Oxigênio (ppm)**	**Hidrogênio (ppm)**	**Oxigênio (ppm)**	**Hidrogênio (ppm)**
0	5,7	3,8	--	--
1140	59,5	6,28	5,2	4,84
1140	4,3	6,68	13,7	6,07
1140	8,0	8,28	6,2	6,86

Tab. 3: Efeito da adição de coque no teor de hidrogênio do aço líquido. [4]

O valor de hidrogênio diminuiu após cada adição de coque. A diminuição observada do hidrogênio após cada adição de coque pode ser devido à evolução de gás CO, que arrastou hidrogênio para fora do aço. Desse modo, fica evidenciado que o coque metalúrgico não é uma fonte de hidrogênio para os aços, segundo Misra et al. [4].

3.3. COMO PREVENIR A CONTAMINAÇÃO

De acordo com o artigo de Boom [2], os valores de hidrogênio alcançados no BOF podem ser baixos através de um controle cuidadoso dos materiais utilizados no sopro. Deve-se controlar a umidade do minério de ferro e de cal adicionados e sua utilização deve ser minimizada ou evitada no último período de sopro, pois o efeito da lavagem do gás CO, que é responsável pela remoção do hidrogênio dissolvido no banho, não é tão efetivo.

Desse modo, torna-se evidente a necessidade de estocagem de insumos protegidos da chuva.

A cal deve ser usada rapidamente, pois é um produto altamente higroscópico.

Vazamentos de água dentro do vaso do conversor aumentam o hidrogênio contido no aço. Portanto, vazamento devem ser evitados. Esses vazamentos podem ser provenientes, na maioria dos casos, do sistema de refrigeração da coifa do conversor, chamada de saia ou da lança que é refrigerada com água.

Panelas com tijolos novos e conjuntos de lingotamento contém quantidades significativas de umidade e contribuem para o aumento do hidrogênio no aço.

Sendo assim, todos os equipamentos envolvidos devem ser aquecidos a altas temperaturas antes da utilização para a eliminação da umidade.

Em resumo, recomenda-se: [5, 7]

- Adicionar no conversor, cal e outros fundentes ou refrigerantes o quanto antes, no início do sopro para o gás CO eliminar o hidrogênio proveniente da umidade.
- Manter o nível de oxigênio no metal o mais alto possível por mais tempo. Acalmar o aço mais tarde reduz o pick-up de hidrogênio.
- Controlar a passagem de escória do forno a fim de minimizar a quantidade de cal utilizada para formação de escória para o refino secundário.
- Minimizar o tempo após a desoxidação a fim de minimizar o pick-up de hidrogênio.
- Utilizar adições secas, estocadas cobertas e se necessário pré-aquecidas antes do uso.

- Insumos para o lingotamento como: pó fluxante, pó de cobertura de distribuidor ou panela também devem estar secos.
- Usar panelas, pré usadas e aquecê-las antes da utilização. O mesmo para distribuidores e válvulas de lingotamento.
- Minimizar a pressão parcial de vapor de água nos gases do vaso. Em termos práticos: dia seco e sem vazamento de água dentro do vaso e utilizar todas proteções possíveis para o aço não ter contato com a atmosfera.
- Utilizar tampas para tratamento de aços com injeção profunda de fio ou de pó de CaSi para modificação da morfologia de inclusões.

Para se obter um aço onde haja necessidade de baixo enxofre, deve-se promover a dessulfuração no gusa e evitar ao máximo a dessulfuração no aço devido a forte agitação em função da injeção de argônio e Ca ou CaSi, pois a incorporação de hidrogênio em aço desoxidado é maior do que em aço oxidado.

É desejável que seja feito um monitoramento do hidrogênio em cada estágio da fabricação a fim de verificar os efeitos nas mudanças das práticas operacionais.

3.4. PRINCIPAIS MÉTODOS DE MEDIÇÃO DO TEOR DE HIDROGÊNIO

Neste item serão apresentados alguns dos principais métodos para amostrar ou determinar o teor de hidrogênio contido no aço líquido.

3.4.1. Amostragem com colher e solidificada em molde de cobre:

Uma amostra de aço líquido é retirada com uma colher e vazada em um molde. A amostra, já solidificada, é rapidamente retirada do molde e resfriada em água. Esse método requer muita habilidade do operador para retirar a amostra e removê-la do molde.

A figura 10 contém uma foto exibindo o molde de cobre e a amostra já solidificada do aço.

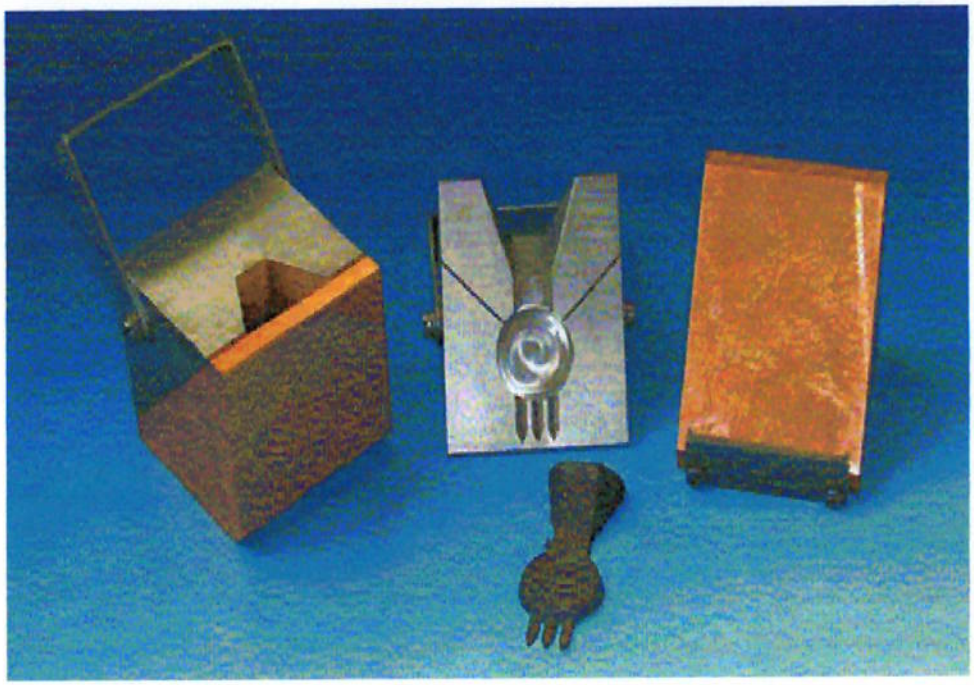


Fig.10: Foto do molde de cobre e amostra retirada do aço líquido. [11]

3.4.2. Amostragem em tubo com preenchimento ferrostático:

Um amostrador em forma de tubo, feito de metal, quartzo ou pirex é imerso no aço e é preenchido por pressão ferrostática.

3.4.3. Amostragem em tubo de pirex preenchido a vácuo:

Um amostrador em forma de tubo, feito de pirex é imerso no aço e é preenchido a vácuo.

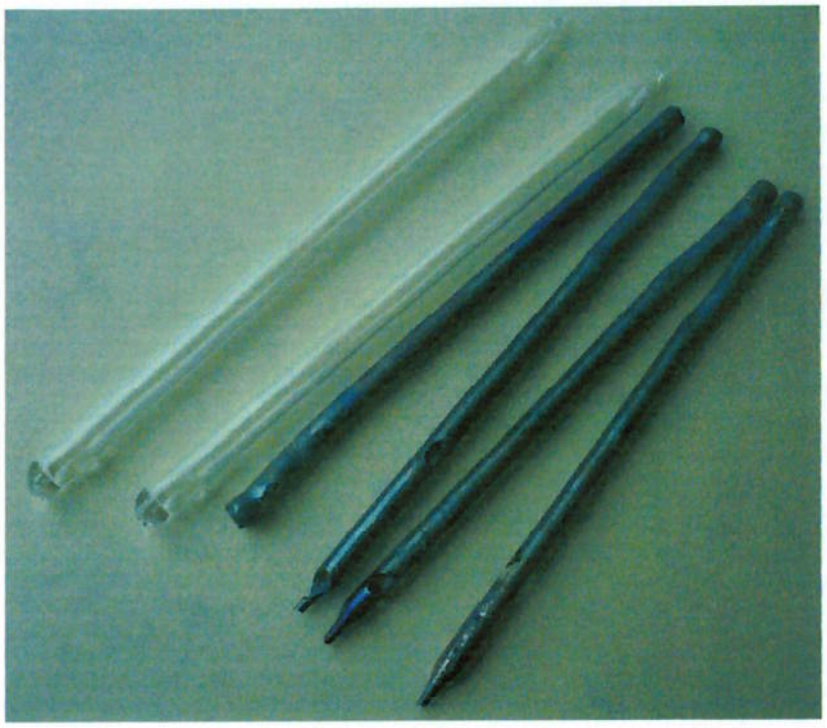


Fig.11: Foto dos amostradores e amostras retiradas do aço líquido. [11]

Todos os métodos apresentados requerem armazenagem das amostras, para o transporte até o laboratório, em gelo seco ou em nitrogênio líquido, para evitar a difusão de hidrogênio até a análise.

Porém, do instante da retirada da amostra até a armazenagem, há difusão do hidrogênio. Isto influencia no resultado real.

O operador tem grande influência no sucesso da amostragem e resultado final.

3.4.4. Sistema de medição *on-line*

Para obter dados mais precisos, experimentos foram desenvolvidos pela Electro-Nite na Filadélfia, Pa, usando o chamado Hydris®, um sistema *on-line* para medição do hidrogênio. [4]

O nitrogênio é injetado no aço líquido e recirculado entre o aço líquido e a unidade pneumática. Haverá uma absorção de hidrogênio no nitrogênio durante a passagem pelo aço líquido. A medição é parada assim que o equilíbrio é atingido entre o hidrogênio dissolvido no aço líquido e o hidrogênio no nitrogênio. [11]

O sistema mede o hidrogênio por meio de um detector de condutividade térmica. Ele analisa a concentração de hidrogênio no gás nitrogênio. [11]

A figura 12 apresenta um desenho esquemático do sistema de medição Hydris® e a figura 13 uma foto do equipamento. [11]

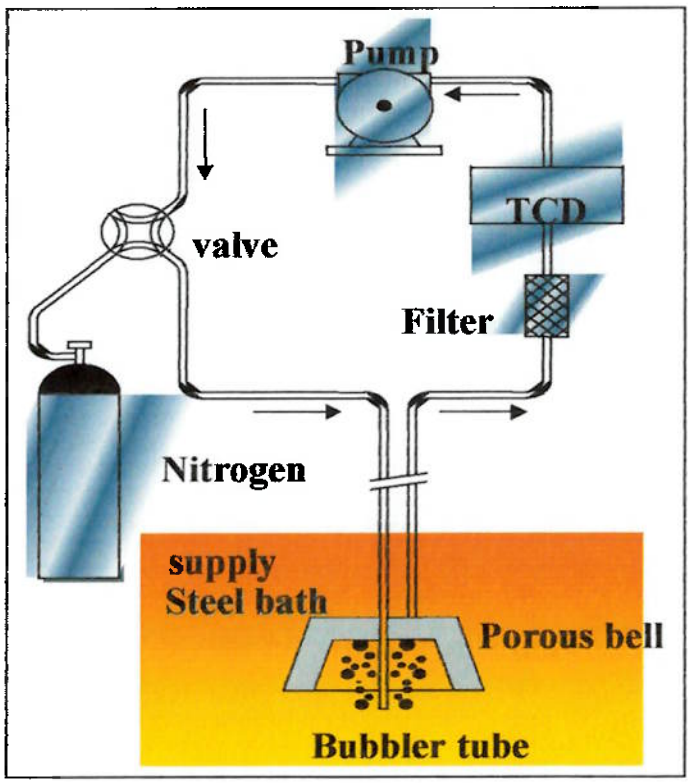


Fig.12: Desenho esquemático do princípio de medição. [11]



Fig.13: Foto do equipamento Hydris®. [11]

A figura 14 apresenta uma comparação entre os métodos *off-line* (laboratório) e *on-line* (Hydris®).

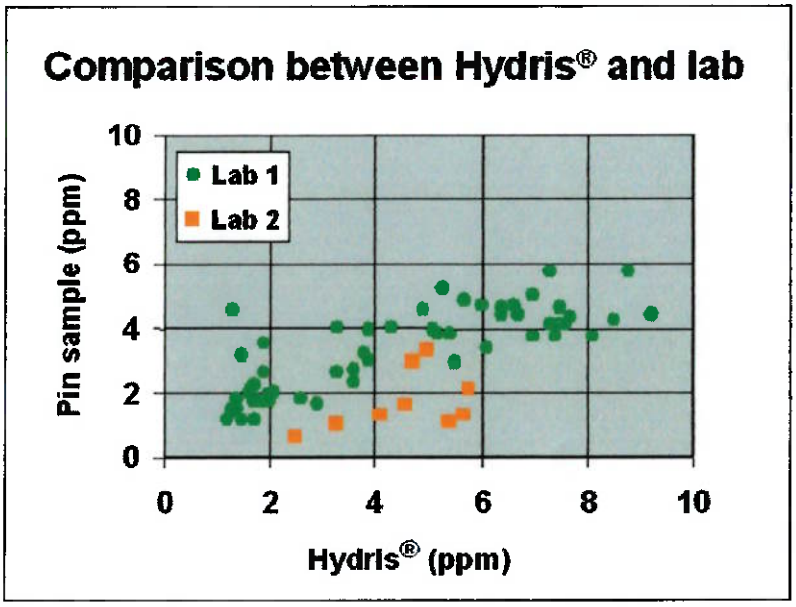


Fig.14: Comparação entre os métodos de medição de hidrogênio: *off-line* (laboratório) e *on-line* (Hydris®). [11]

A difusão do hidrogênio nas amostras influenciou os resultados. As análises feitas no laboratório não passaram de 6 ppm, enquanto as realizadas pelo Hydris® chegaram próximas a 9 ppm. [11]

4. MATERIAIS E MÉTODOS: remoção do hidrogênio do metal

4.1. Remoção do hidrogênio do aço líquido

Sem promover uma agitação do aço é impossível de se remover o hidrogênio. O método mais comum de promover a agitação é a injeção de argônio na panela. O processo de desgaseificação a vácuo mais utilizado é o RH, mostrado na figura 15, onde o aço é recirculado da panela para o vaso sob vácuo, onde o hidrogênio é removido com mais eficiência. O fluxo de metal é estimulado pela introdução de gás argônio na perna de subida.

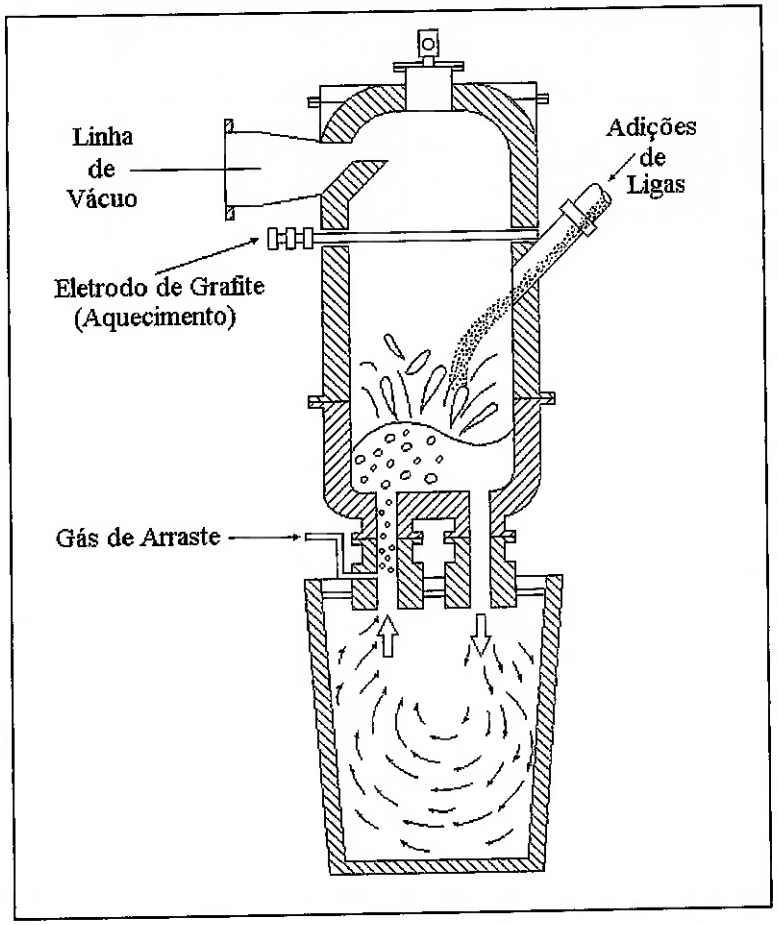


Fig.15 Desenho esquemático de um desgaseificador a vácuo RH. [13]

Este processo tem muitas vantagens: a perda de temperatura é baixa (1°C/min), o superaquecimento do aço necessário é mínimo. No tratamento de aços não desoxidados as bolhas de CO promovem a remoção do hidrogênio.

A figura 16 mostra a relação entre o hidrogênio contido no aço antes e após o tratamento no RH de corridas desoxidadas e oxidadas. [5]

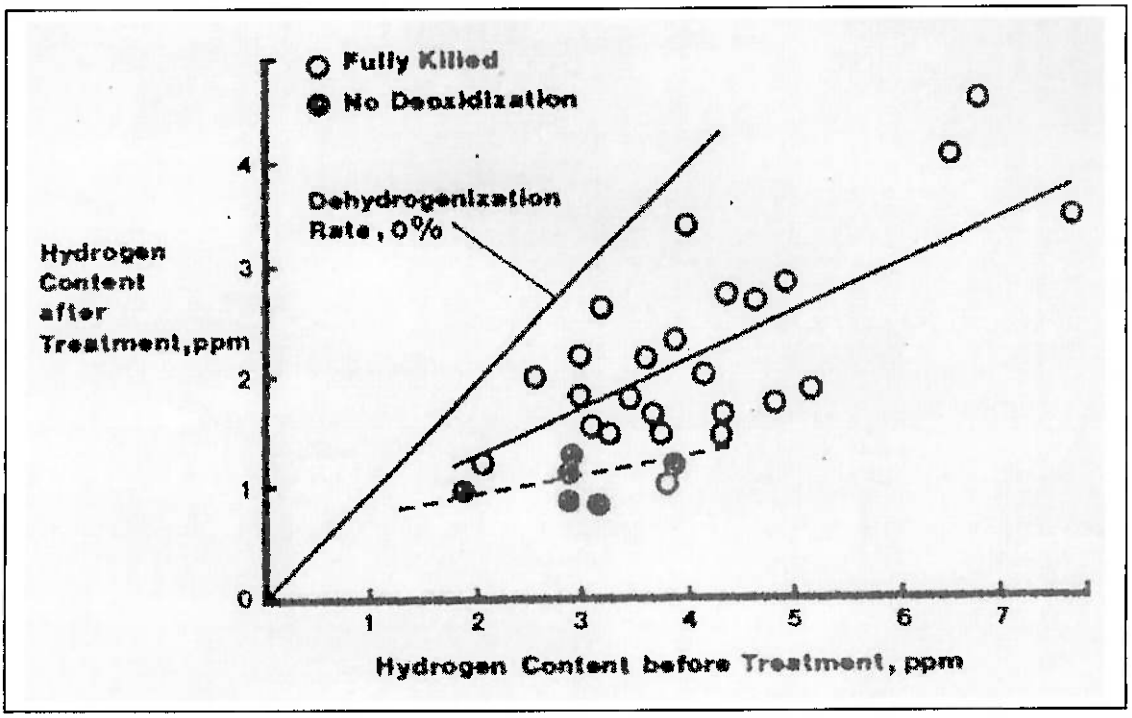


Fig. 16: Relação entre o hidrogênio contido no aço antes e após o tratamento no RH de corridas desoxidadas e oxidadas. [5]

Desenvolvimentos no Japão melhoraram a eficiência da desidrogenação através da injeção de 60 a 160 Nl/min de argônio na perna de subida do RH através de bicos de 300 a 450 mm separados verticalmente. Deste modo, a circulação aumentou e a remoção do hidrogênio do aço através do argônio foi obtida, como mostra a figura 17. [5]

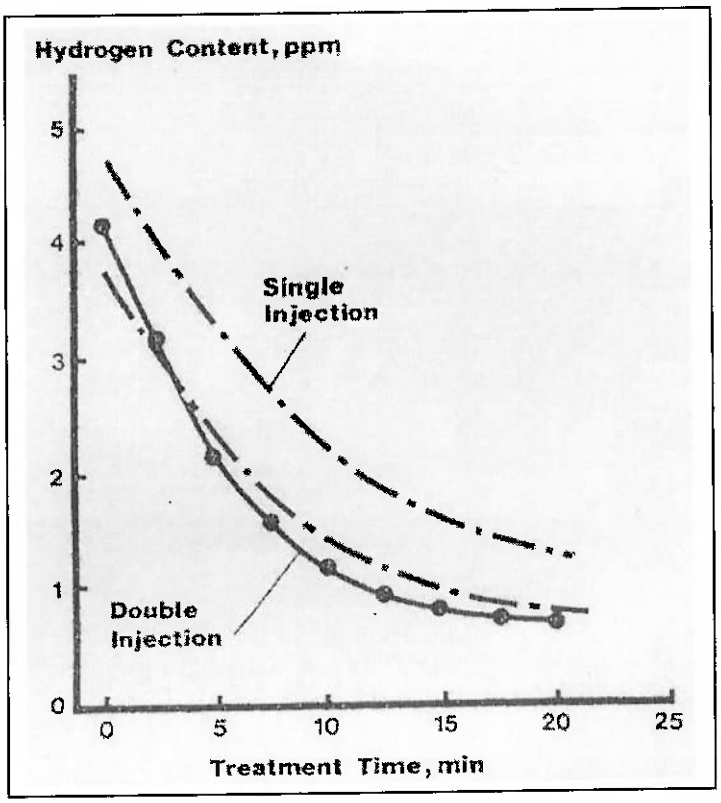


Fig. 17: Efeito do aumento da injeção de argônio na perna de subida durante a desgaseificação no RH. [5]

Níveis de hidrogênio de aproximadamente 2 ppm podem ser atingidos pela desgaseificação de aços desoxidados em conjunto com as precauções descritas no item: como previnir a contaminação.

A tabela 4 apresenta os teores de hidrogênio obtidos, na USIMINAS, nas diversas rotas possíveis de refino secundário. A medição foi realizada com o equipamento de medição *on-line* – Hydris® (apresentado no item 3.4.4).

ROTA	TEOR DE HIDROGÊNIO MÉDIO (ppm)
CAS-OB [3]	8,0
FORNO PANELA	7,7
FORNO PANELA + RH	3,0
CAS-OB + RH	2,9

Tab.4: Teores de hidrogênio obtidos em medições realizadas com o equipamento Hydris® em diferentes rotas de refino secundário na aciaria da USIMINAS em Ipatinga - MG.

[3] Equipamento similar ao AHF – aquecimento do aço realizado através de aluminotermia.

Após tratamento do aço nas rotas CAS-OB ou forno panela, o teor de hidrogênio no aço era de 8 ppm. Com a utilização do RH para desgaseificação reduziu-se para 3 ppm o teor de hidrogênio. Isto mostra a eficiência do equipamento para eliminação do hidrogênio contido no aço.

4.2. Remoção do hidrogênio no aço sólido

O hidrogênio aprisionado no aço durante a solidificação difunde através do aço e sai pela superfície. A taxa de difusão aumenta com o aumento da temperatura.

O hidrogênio pode então ser removido do aço sólido, na forma de placas ou chapas grossas, se mantido a uma temperatura constante, em um forno ou empilhado, sendo que a última opção tem um custo menor. [5]

Como o hidrogênio tem baixa solubilidade na ferrita, em comparação a austenita, o controle do resfriamento é a melhor maneira de difundir o hidrogênio no aço, e a temperatura inicial é da ordem de 700°C . [5]

A equação 11 governa a difusão intersticial do hidrogênio no ferro sólido em estado instável ou não-estacionário, simplificada, resultando em: [8]

$$D = D_0 . \exp\left(\frac{-\Delta H}{R.T}\right) \qquad (11)$$

onde:

T = temperatura absoluta, (K)

R = constante universal dos gases, 1,9872 cal/mol.K

ΔH = entalpia de ativação, que para o sistema Fe-H é igual a 3.200 cal/mol.K

D_0 = constante de difusividade, para Fe-H, 0,001 cm^2/s tratamento.

A equação 9 mostra que a temperatura é a variável mais importante para remoção do hidrogênio em aço sólido. Quanto maior a temperatura, maior a difusividade do hidrogênio.

O resfriamento lento após a laminação promove maior difusão do hidrogênio do aço e deste modo, diminui a quantidade de hidrogênio absorvido na microestrutura da chapa.

A concentração final de hidrogênio na chapa depende dos seguintes fatores:

- Temperatura inicial
- Tempo para resfriamento lento
- Espessura da chapa
- Constante de difusividade

Um experimento realizado na COSIPA por Kato et al [9] demonstrou que o empilhamento de chapas logo após a laminação para difusão do hidrogênio foi responsável pela diminuição do desvio no teste de ultra-som de 21 % para menos de 1 %. [9]

5. DISCUSSÃO: Danos causados pelo hidrogênio ao aço

5.1. Introdução

O hidrogênio é reconhecido como sendo nocivo para o aço e ele pode promover problemas como a fragilização por hidrogênio levando a trincas induzidas por hidrogênio, *micro porosidade*s, blisters (bolhas superficiais), e até rompimentos de veio (break-out) e quebra de placas em fornos de reaquecimento de placas para laminação a quente. Esses problemas afetam as propriedades mecânicas e acarretam falhas prematuras do aço. O teor de hidrogênio pode aumentar durante a etapa de solidificação e causar sangria (pequenos rompimentos de veio) ou porosidade nos lingotes ou placas. Portanto, o controle do hidrogênio deve ser uma prioridade na aciaria. [4]

Esses problemas são mais pronunciados em aços de alta resistência. Dessa forma o hidrogênio deve ser removido ou controlado no aço sólido ou líquido. [5]

5.2. Mecanismos associados aos danos

O hidrogênio é rejeitado pelo aço na solidificação. Ele migra para os contornos de grão ao redor das inclusões não metálicas, principalmente sulfetos, eventualmente escapam por difusão através da superfície do aço. [5]

Para aços de alta resistência, aços de alta soldabilidade, aços para tubos, é requisitado limpidez, diminuindo assim a quantidade de enxofre no aço, ocasionando dessa forma, diminuição de sulfetos e diminuição de locais para migração do hidrogênio. [5]

A figura 18 mostra a relação entre o enxofre e o hidrogênio para evitar trincas. Com a diminuição do teor de enxofre no aço, diminuem-se os sulfetos, diminuem-se os locais para migração de hidrogênio e consequentemente a concentração do hidrogênio aumenta nos locais onde há sulfetos e dessa forma aumenta a probabilidade de ocorrência de trincas conforme mostra a figura 18. [5]

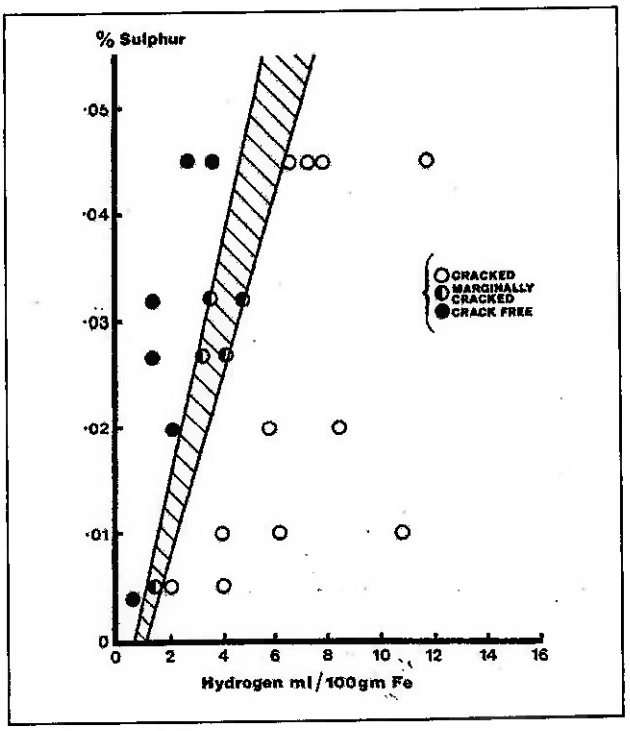


Fig. 18: Tendência a trincas em função dos teores de hidrogênio e enxofre em um aço para o chapas grossas acalmado ao silício. [5]

A figura 19 mostra uma trinca induzida por hidrogênio com segregação central de MnS e formação de martensita em uma chapa laminada de uma placa de lingotamento contínuo. Tipicamente, a trinca não é contínua. [5]

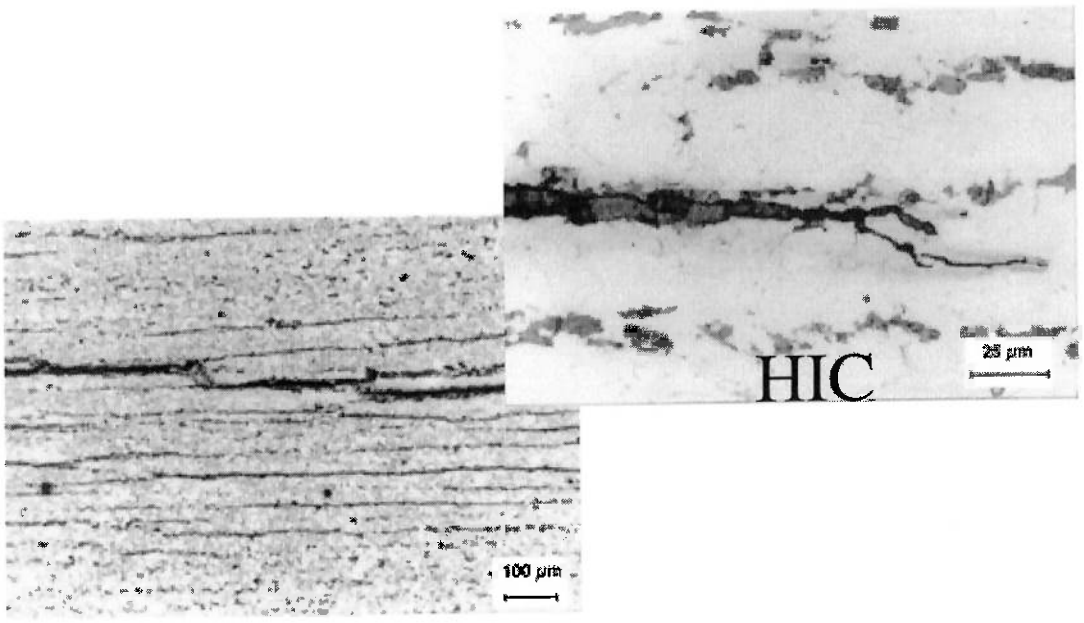


Fig. 19: Trinca induzida por hidrogênio. [10]

Evidências mostram que as trincas ocorrem a temperaturas relativamente baixas e vários dias após o processo final de fabricação. [5]

As trincas por hidrogênio são associadas à segregação e os agitadores eletromagnéticos instalados no molde ou logo após ele, na guia do veio, podem ser usados para controlar a formação de trincas por hidrogênio. [5]

As trincas por hidrogênio também são um fenômeno relacionados à baixa temperatura e a incidência dessas trincas pode ser reduzida pela manutenção da temperatura no aço sólido usando operações contínuas, lingotamento, enfornamento a quente das placas, laminação seguida de recozimento ou controle de resfriamento de chapas por empilhamento. Essas práticas também promovem uma economia significativa de energia. [5]

5.3. Formação de micro porosidades

Segundo Junker et al [6] as micro porosidades e bolhas (*blowholes*) se formam quando as pressões parciais combinadas de gases dissolvidos (H, N e CO) excedem uma atmosfera.

$$P_T = P_{H2} + P_{N2} + P_{CO} \qquad (12)$$

As micro porosidades superficiais podem ocasionar problemas durante o lingotamento através do abaixamento da condutividade térmica dentro do molde até o ponto onde o pó do molde (fluxante) tem contato íntimo com as micro porosidades. O ponto quente resultante pode contribuir para a ocorrência de rompimentos de veios durante o lingotamento. [6]

Os gráficos a seguir podem ser usados para verificar prontamente se as concentrações mensuráveis de H, N, C e O no aço podem levar a micro porosidades. [6]

A figura 20 pode ser usada para aços contendo menos de 20 ppm de oxigênio. Neste nível, o efeito do monóxido de carbono no total das pressões parciais fica limitado e os maiores contribuintes à formação de micro porosidades são o hidrogênio e o nitrogênio. As linhas sólidas tem o carbono de 0,05 % e as pontilhadas tem carbono maior que 0,10 % e estão agrupadas em várias

concentrações de nitrogênio (0 a 100 ppm). As linhas representam o ponto onde as pressões parciais totais excedem 1 atm e as micro porosidades podem formar-se. O eixo x representa o teor de oxigênio e o eixo y o teor de hidrogênio. [6]

Quanto mais para cima das linhas estiver o teor de hidrogênio no aço, maiores as chances de que micro porosidades se formem e maiores as chances de que problemas relacionados com micro porosidades possam ocorrer. [6]

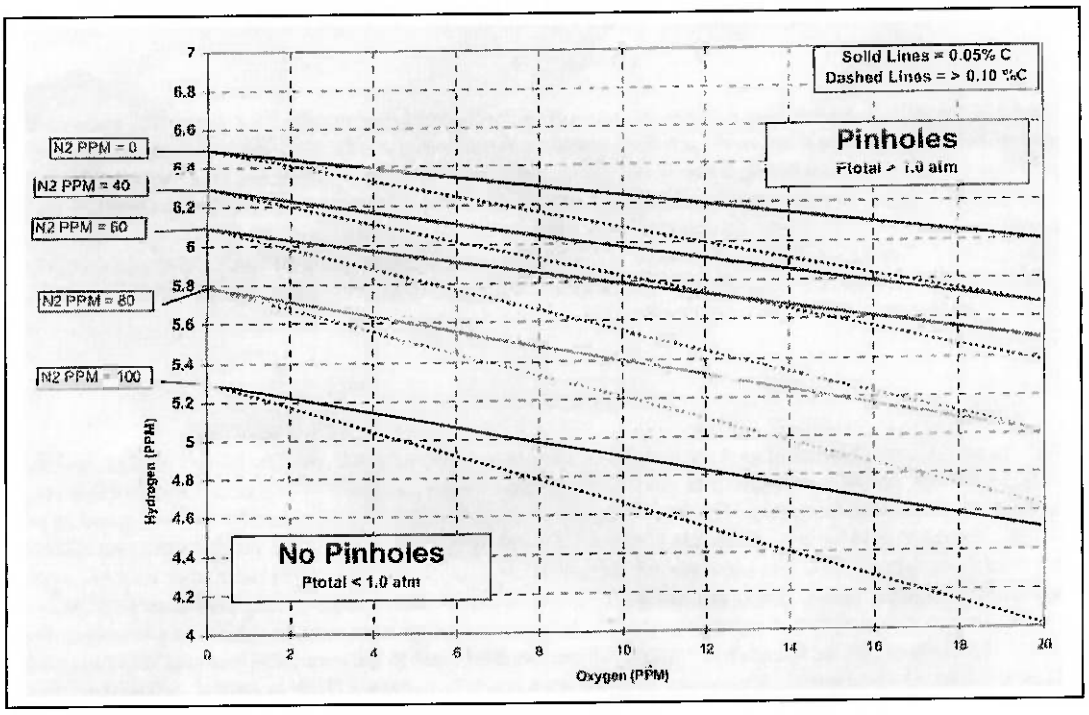


Fig.20: Formação de micro porosidade em concentrações de oxigênio mais baixos (O<20ppm) como relacionada pelas pressões combinadas de H_2, N_2 e CO no ponto final de solidificação excedendo 1 atm. [6]

As figuras 21 até 24 representam as curvas de aços contendo oxigênio entre 20 e 50 ppm e estão agrupadas em várias concentrações de nitrogênio. Como na figura 20, as linhas representam os pontos nos quais os gases combinados excedem 1 atm e podem formar micro porosidades. As linhas, no entanto, estão combinadas em várias porcentagens de carbono, pois o efeito da pressão parcial do CO é crescente devido os teores mais altos de oxigênio e carbono no aço. [6]

A mesma regra se aplica para a severidade de formação de micro porosidade em pontos mais distantes das linhas: acima da linha tem-se maior tendência a formação de micro porosidades. [6]

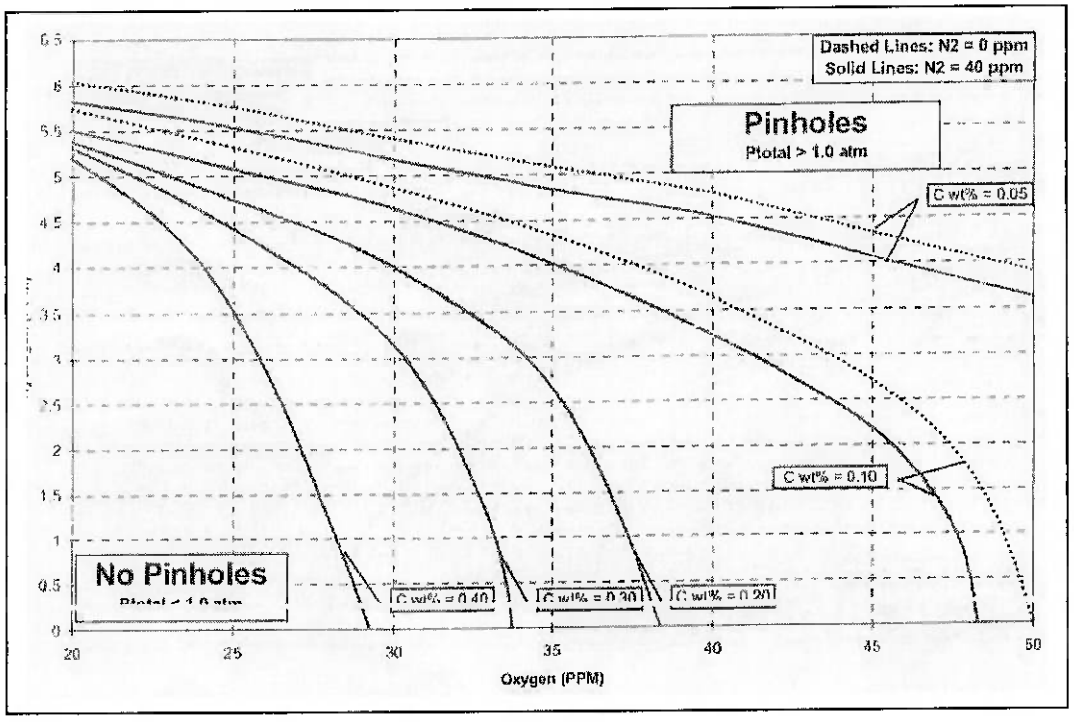


Fig.21: Formação de micro porosidade para teores de nitrogênio de 0 a 40 ppm, teores de oxigênio de 20 a 50 ppm e várias porcentagens de carbono.[6]

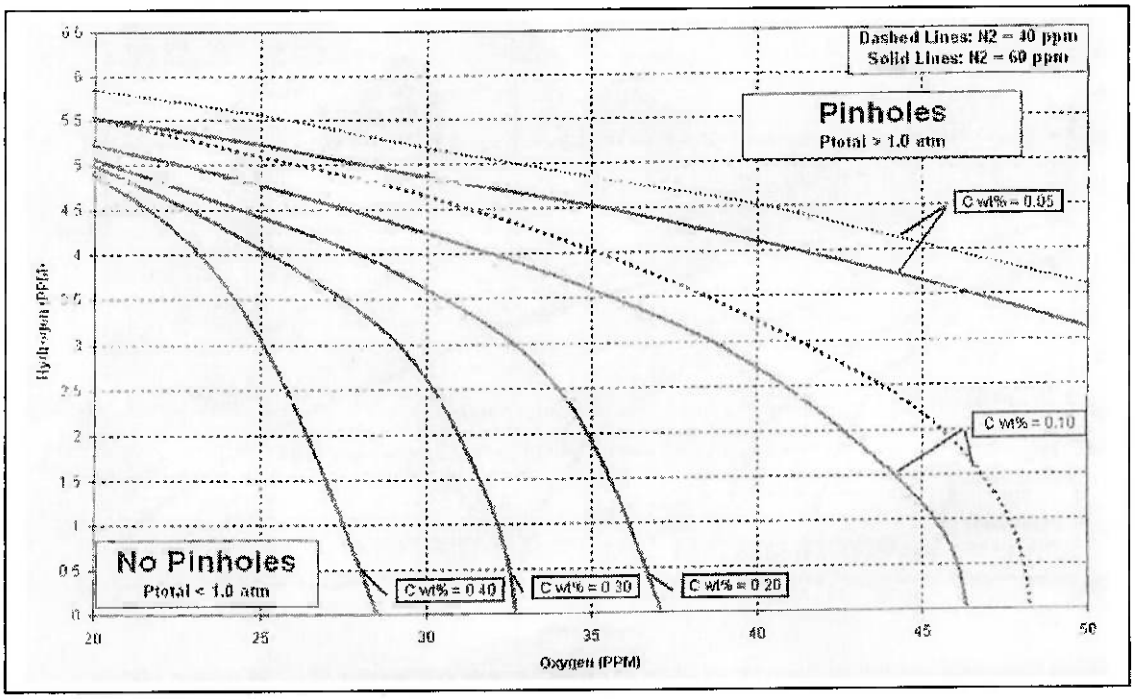


Fig.22: Formação de micro porosidade para teores de nitrogênio de 40 a 60 ppm, teores de oxigênio de 20 a 50 ppm e várias porcentagens de carbono. [6]

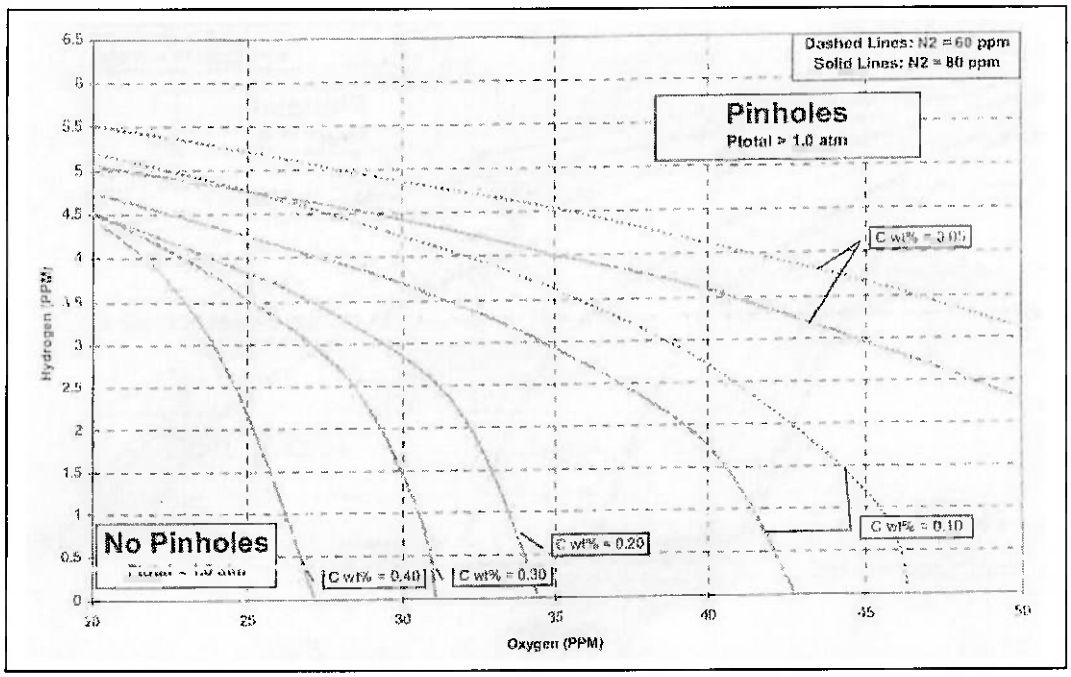


Fig.23: Formação de micro porosidade para teores de nitrogênio de 60 a 80 ppm, teores de oxigênio de 20 a 50 ppm e várias porcentagens de carbono. [6]

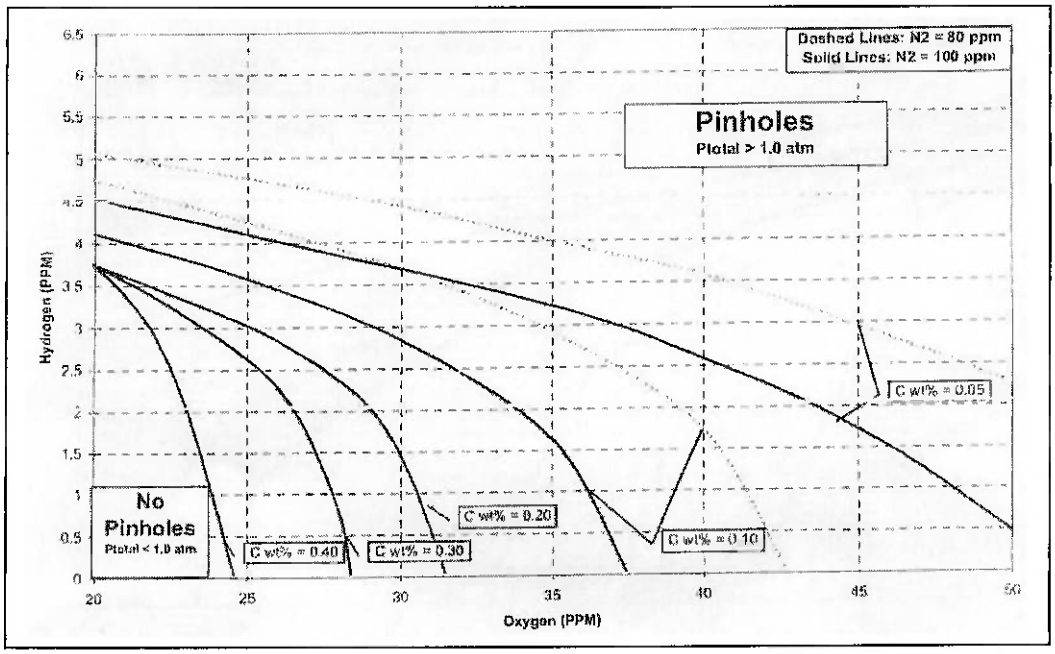


Fig.24: Formação de micro porosidade para teores de nitrogênio de 80 a 100 ppm, teores de oxigênio de 20 a 50 ppm e várias porcentagens de carbono [6]

Como o hidrogênio desempenha um papel crucial na formação das micro porosidades, estes gráficos são muito úteis para determinar o teor de hidrogênio máximo permitido para isentar o aço de micro porosidades. [6]

Uma aciaria que produz aços de grau 1010 (C=0,10%), com uma faixa típica de nitrogênio entre 80 e 100 ppm e oxigênio médio de 25 ppm, a figura 24 pode ser usada. O aciarista simplesmente localizaria a quantidade de oxigênio no eixo X, segue a linha para cima até ela encontrar as linhas representadas pela % de carbono igual a 0,10 % e as linhas de nitrogênio de 80 a 100 ppm. [6]

No caso, para assegurar o mínimo de micro porosidade, o hidrogênio deverá ser mantido abaixo de 3,6 ppm para nitrogênio alto (100 ppm) e abaixo de 4,3 ppm para o teor de nitrogênio mais baixo (80 ppm). [6]

Uma vez que o nível de hidrogênio que contribuirá para a formação de micro porosidades é conhecido, a próxima questão deve ser: qual o nível de hidrogênio, neste cenário, que resultará em micro porosidades graves? [6]

5.4. Avaliação da micro porosidade

Um projeto de pesquisa foi conduzido em uma aciaria elétrica para descobrir qual a principal causa de altos desvios de produtos de graus específicos de aço ao carbono. O material desviado encontrava-se repleto de micro porosidades (bolhas) formadas na superfície e na sub-superfície do tarugo lingotado continuamente. [6]

As micro porosidades que se formaram dentro dos tarugos brutos de fusão criaram longas trincas ao longo do produto final laminado a frio, causando uma grande quantidade de rejeição do produto final. [6]

Os tarugos foram inspecionados em busca de micro porosidades, na sua extensão, através de ataque ácido em amostras cortadas de 4 polegadas de espessura e por jateamento de areia ao longo de toda a extensão da superfície exposta dos tarugos. [6]

Os tarugos atacados por ácido deram uma noção das micro porosidades na sub-superfície que podem vir a formar micro porosidades na superfície. Os tarugos jateados com areia mostraram mais representativamente (por corrida) micro porosidades na superfície devido à quantidade da área que pode ser

inspecionada à procura de micro porosidades. As micro porosidades superficiais foram contadas e registradas como micro porosidades por polegada quadrada. [6]

As amostras das 14 corridas inspecionadas eram de um grau similar, com teores de carbono na faixa de 0,15% a 0,20%, nitrogênio de 80 a 90 ppm, oxigênio médio de 20 ppm e resultados de hidrogênio de 4,5 a 7 ppm. Com base na figura 23, as pressões parciais combinadas exercidas pelas concentrações específicas de gases dissolvidos de H, O e N (média de 80 ppm) foram determinadas para cada corrida inspecionada e comparada ao seu resultado de micro porosidade superficial. [6]

A figura 25 ilustra que todas as 14 corridas tiveram concentrações de gases dissolvidos superiores a 1 atm e que as micro porosidades também foram vistas em todos os casos. [6]

As micro porosidades superficiais não tiveram maiores conseqüências no produto final ou durante o lingotamento com a pressão parcial total abaixo de 1,2 atm. Entre as pressões parciais totais de 1,2 e 1,5 atm, o produto final apresentava risco de ter problemas relacionados a micro porosidade, mas nesse caso, nada foi relatado. Somente quando a pressão excedeu 1,5 atm que as micro porosidades superficiais tornaram-se um problema maior, tanto na quantidade de micro porosidades quanto na quantidade de produto final rejeitado. [6]

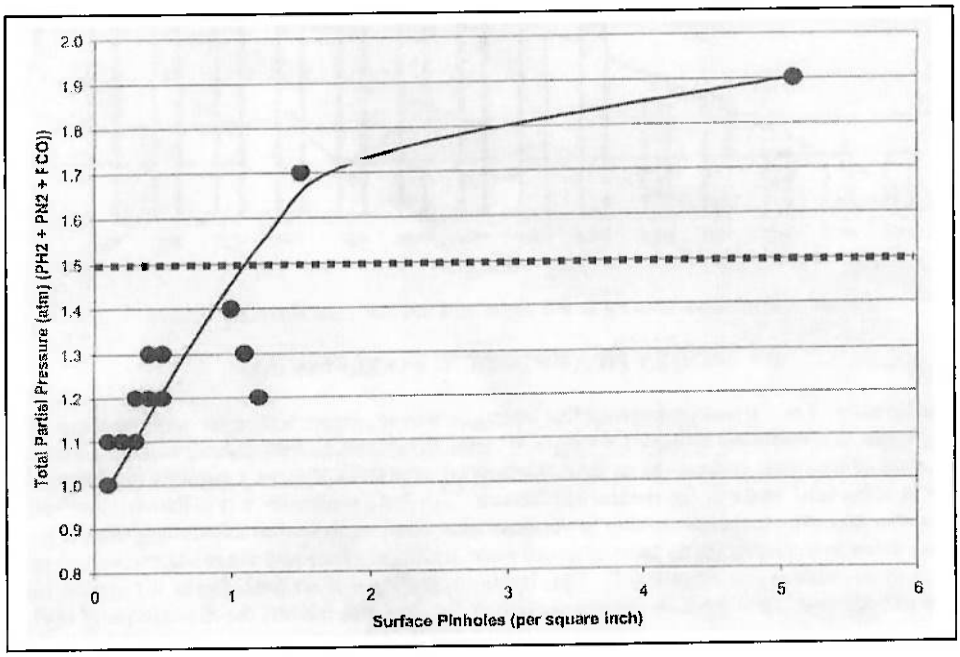


Fig.25: Pressões parciais combinadas e micro porosidades superficiais resultantes. [6]

A quantidade de oxigênio durante a fabricação do aço era bem controlada através da adição de SiMn durante o vazamento e através da adição de CaSi em fio durante o tratamento da panela. [6]

Reduzindo o oxigênio abaixo da média de 20 ppm não seria benéfico em inibir a formação da micro porosidade como visto na figura 20. Reduzindo o nitrogênio significativamente o suficiente para fazer a diferença na propagação de micro porosidade seria difícil em uma aciaria elétrica sem a remoção da prática de desoxidação durante o vazamento. A faixa de hidrogênio é de 4 a 7 ppm no lingotamento. Como a figura 23 mostra, para este grau de aço especificamente, para limitar-se a quantidade de micro porosidades, o hidrogênio deve ser melhor controlado e limitado a um nível mais próximo de 4,5 ppm, o quanto possível. [6]

Como mencionado anteriormente e visto em resultados de micro porosidades, quanto mais para cima da linha estiver a concentração do gás, pior a micro porosidade se tornará. Um aumento pequeno como 1,5 ppm de hidrogênio do limite de 4,5 ppm designado pode criar uma situação de micro porosidade. A figura 26 ilustra o fato de que o hidrogênio é o maior contribuidor de micro porosidades. [6]

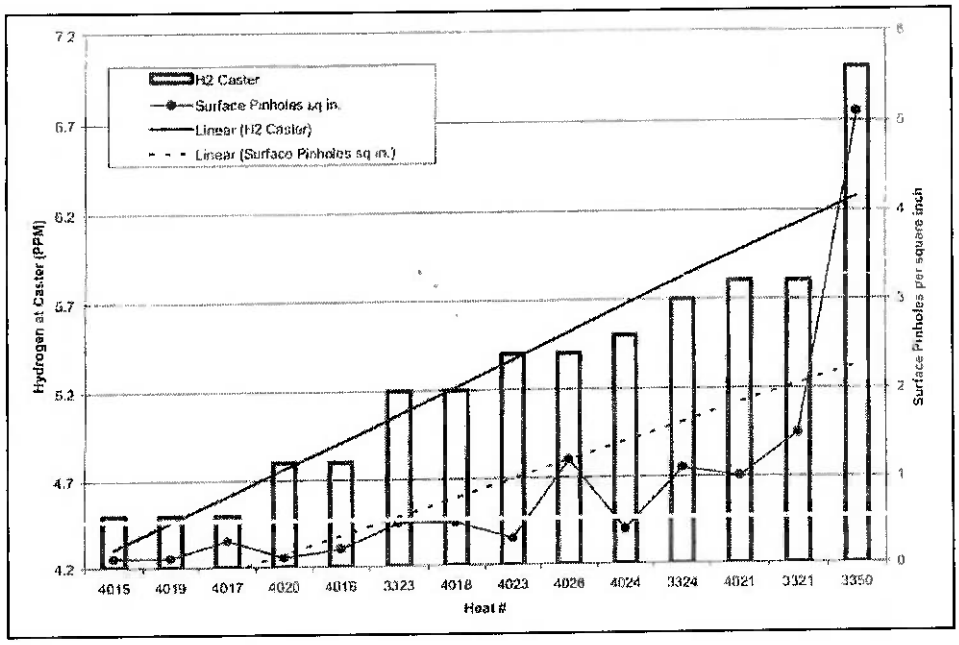


Fig.26: Teor de hidrogênio no lingotamento e micro porosidades superficiais resultantes. [6]

A figura 27 também mostra as micro porosidades resultantes no produto lingotado devido ao aumento do teor de hidrogênio no aço após adições de cal. Como visto no capítulo 3.2, o principal causador da absorção de hidrogênio no aço líquido é a cal. [6]

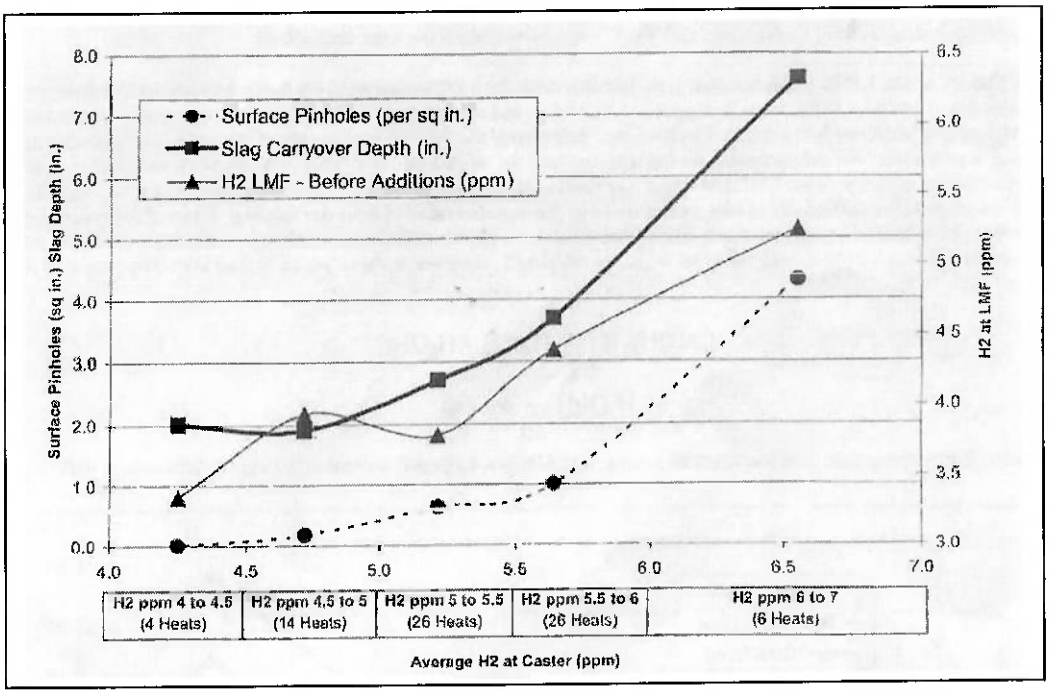


Fig.27: Relação entre espessura da camada da escória, *micro porosidades* e hidrogênio antes das adições de escorificantes e no lingotamento.[6]

6. CONCLUSÕES

O objetivo deste trabalho foi alcançado visto que a revisão bibliográfica conseguiu reunir as principais informações referentes ao comportamento do hidrogênio durante a fabricação do aço: fontes contaminadoras, métodos para evitar a sua absorção, processos para redução do hidrogênio no aço sólido ou líquido, métodos de medição dos teores e os danos causados pelo hidrogênio durante a fabricação do aço e no produto final.

Como visto no texto as principais conclusões são as seguintes:

- ❖ Para minimizar a absorção do hidrogênio no aço líquido:
  - Controlar a umidade de todos os insumos utilizados para fabricação do aço: pós de cobertura, pós fluxantes, ferroligas, cal e dolomita, etc. Principalmente estes últimos por se tratarem de materiais altamente higroscópicos;
  - Evitar a passagem de escória do forno para panela, a fim de minimizar a quantidade cal utilizada;
  - Pré-aquecer e/ou pré utilizar equipamentos ou peças que entrarão em contato com o aço líquido: panelas, distribuidores, tubos, válvulas, etc;

- ❖ Para reduzir o hidrogênio absorvido:
  - Em aço líquido: utilizar o desgaseificador a vácuo - RH;
  - Em aço sólido: empilhar chapas;

- ❖ Com relação a probabilidade da formação de trincas e micro porosidades:
  - A redução da quantidades de sulfetos através da redução do teor de enxofre no aço tende a aumentar a probabilidade de formação de trincas;
  - A alteração da morfologia das inclusões através da adição de CaSi tende a diminuir a probabilidade de formação de trincas;

- A redução dos teores de gases dissolvidos nos aços, principalmente do hidrogênio e nitrogênio tende a diminuir a probabilidade a formação de micro porosidades.

Os itens relacionados para minimizar o hidrogênio absorvido são controlados na aciaria da COSIPA, porém não há uma diferenciação no controle da absorção de hidrogênio em aços comuns ou aços que exijam menores teores de hidrogênio.

Para os aços que exijam garantia de sanidade interna através do teste de ultra som, os teores de hidrogênio devem ser baixos. A COSIPA tem como procedimento, para fabricação desses aços, utilizar o desgaseificador a vácuo RH para desidrogenar o aço líquido, empilhar as chapas após a laminação a quente para difusão do hidrogênio no aço sólido, especificar e garantir níveis mais baixos de nitrogênio para minimizar a pressão parcial dos gases combinados.

Um último ponto abordado neste trabalho, e que merece destaque, é a medição do teor de hidrogênio no aço. O controle do hidrogênio é fundamental e quanto menor o nível de elementos indesejáveis no aço, maior a homogeneidade das propriedades mecânicas e menores as chances de retrabalho do cliente bem como redução das falhas da peça fabricada em serviço, possibilitando maior segurança na utilização do produto.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. FACO, R. - Levantamento das inclusões nos principais grupos de aços produzidos em aciaria do tipo LD. - Dissertação apresentada a Escola Politécnica da USP em 2005.
2. BOOM, R. – Ultra refining processes – Will steel ultimately transform into pure iron? – Turkdogan Symposium Proceedings, 1994, pp. 245.
3. AMERICAN IRON AND STEEL INSTITUTE – AISI: "www.steel.org/learning/flowline/index.htm " site consultado em Janeiro de 2008.
4. MISRA, S.; FRUEHAN, R.J. – Hydrogen and nitrogen control in ladle and casting operations – Iron & Steel Technology, Abril 2004, pp. 34-39
5. FITZGERALD, F. – Hydrogen in steelmaking and casting – The Institution of Metallurgists. Hydrogen in steel. Spring residential conference nº 19, Abril 1982.
6. JUNKER, T. W.; KREUSER, J. J. – Hydrogen pick-up in steel and new methods for precise hydrogen analysis – AISTech 2005 Proceedings, Vol. 1, pp. 931-938.
7. Fujii, T.: Manetta, H.; Neto, O;Castro, L. – Estudo da incorporação do hidrogênio na aciaria da V&M do Brasil – Trabalho apresentado no XXXIV Seminário de Fusão, Refino e Solidificação dos Metais. Belo Horizonte, 2003.
8. Malynowskyj, A – Estimativa do tempo de difusão do hidrogênio em chapas grossas empilhadas. – Trabalho da gerência de pesquisa e desenvolvimento de produto da COSIPA.
9. Kato, H.; Silveira, J; - Influência da desidrogenação no estado sólido para melhoria da qualidade interna de chapas grossas. – Trabalho apresentado no 47º Congresso anual da ABM. Belo Horizonte.
10. Silva, A – Termodinâmica do hidrogênio no aço. - Workshop hydrogen in steel – RJ. 2007.
11. Hydris® application guide – Heraeus Electro-Nite.
12. Pinto, E. – Físico-química do refino do aço. Curso de MBA para COSIPA – 2007. Itens 3.11 e 3.12.
13. Manuais de treinamento de operadores da COSIPA.