

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Departamento de Metalurgia

REDUÇÃO DE HIDROGÊNIO FORA DE FAIXA NO AÇO DIN 38MnS6 MOD EM
ACIARIA ELÉTRICA DE AÇOS ESPECIAIS

Ana Clara Dias Oliveira

Trabalho de Diplomação

Orientador: Professor Dr. Wagner Viana Bielefeldt

Porto Alegre

2021

Dedico esse trabalho à minha família e aos meus amigos
próximos que sempre me incentivaram muito.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Carla e Geraldo que sempre se dedicaram a mim e às minhas irmãs, e sempre nos incentivaram a buscar nossos objetivos não importando as dificuldades;

A minha irmã Ana Luisa, pelo amor e apoio emocional que eu sempre posso contar não importando onde ela esteja;

Ao Raphael, pelo amor, compreensão, pela paciência e por sempre estar ao meu lado em todos os momentos;

Ao Me. Vitor Hugo, por toda oportunidade e confiança em mim depositada;

Ao meu orientador Dr. Wagner Viana Bielefeldt por todo o suporte e empenho dedicado durante o desenvolvimento deste trabalho;

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul e o comprometimento do corpo docente com qualidade de ensino;

Aos meus colegas de Gerdau por todo o conhecimento compartilhado;

Aos meus colegas do curso de graduação que compartilharam dos inúmeros desafios que enfrentamos;

Aos meus amigos e familiares que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	6
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	7
RESUMO.....	8
ABSTRACT.....	9
1. INTRODUÇÃO	10
2. OBJETIVOS	11
Objetivo geral.....	11
Objetivos Específicos.....	11
3. REVISÃO DA LITERATURA	12
3.1. Aciaria Elétrica de Aços Especiais	12
3.1.1. Forno Elétrico a Arco – FEA.....	13
3.1.2. Forno-Panela – FP	14
3.1.3. Desgaseificador a Vácuo – VD.....	15
3.1.4. Lingotamento contínuo – LC.....	17
3.2. Escória.....	18
3.2.1. Redes de Silicatos.....	19
3.3. Lei de Sievert e solubilidade do hidrogênio no aço	20
4. METODOLOGIA	22
4.1. Material	24
4.2. Análise de causa: histórico de hidrogênio fora de faixa.....	25
4.3. Equipamentos	27
4.4. Procedimento experimental	27
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
5.1. Análise do histórico de ocorrências de hidrogênio fora de faixa.....	29
5.2. Análise de fervura via Braincube.....	34
5.3. Análise de fontes de umidade na aciaria.....	38
5.4. Análise do gás de rinsagem versus desgaseificação eficiente	42
5.5. Resultados do plano de ação proposto	43
6. CONCLUSÕES.....	49
7. SUGESTÃO PARA FUTUROS TRABALHOS.....	50
8. REFERÊNCIAS.....	51

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Equipamentos e uma aciaria elétrica.....	12
Figura 2 – Esquema de um forno elétrico a arco	14
Figura 3 – Esquema de um FP.....	15
Figura 4 – Esquema de um VD	16
Figura 5 – Esquema de um LC.....	18
Figura 6 – Redes de silicatos cristalina, amorfa e após rompimento por óxido básico	20
Figura 7 – Solubilidade do hidrogênio no aço versus temperatura	21
Figura 8 – Fluxograma das etapas do trabalho	23
Figura 9 – Pareto dos aços com hidrogênio fora de faixa	24
Figura 10 – Avaliação de fervura nas corridas com hidrogênio fora de faixa.....	29
Figura 11 - Análise de causas de hidrogênio fora de faixa em corridas sem fervura.	30
Figura 12 - Posição no sequencial de corridas com hidrogênio fora de faixa	32
Figura 13 – Relação de cal na E7 versus fervura no VD	34
Figura 14 - Relação de cal na E11 versus fervura no VD.....	35
Figura 15 – Média e desvio padrão de quantidade de Cal adicionada no FP versus fervura	36
Figura 16 - Relação de sílica na E7 versus fervura no VD	37
Figura 16 - Relação de BAS na E7 versus fervura no VD.....	38
Figura 17 - Relação de sílica na E11 versus fervura no VD	38
Figura 19 – Perfil de aquecimento dos distribuidores em duas corridas com pick-up de hidrogênio maior que 1,2 ppm	39
Figura 20 – Pareto dos aços com maiores ocorrências de hidrogênio fora de faixa versus gás de rinsagem.....	42
Figura 21 – Esquema de ternário CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	43
Figura 22 - Esquema de ternário CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ após alteração de Al ₂ O ₃	44
Figura 23 – Avaliação de fervura das corridas após a alteração da escória	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Percentual em massa (%) do aço DIN 38MnS6 MOD.....	24
Tabela 2 - Plano de ação de redução de hidrogênio fora de faixa.....	28
Tabela 3 - Média dos percentuais de enxofre em provas de aço e escória nas corridas com hidrogênio fora de faixa. P significa prova de aço e E significa prova de escória	32
Tabela 4 – Resultado do teste de pick-up de hidrogênio	39
Tabela 5 – Resultado dos testes de teor de umidade em insumos	41
Tabela 6 – Resultado antes e depois da alteração da basicidade da escória	44
Tabela 7 – Percentual da fase sólida e fase líquida das corridas analisadas no FACTSAGE.....	45
Tabela 8 – Teor de umidade da casca de arroz após troca de local de armazenamento	46
Tabela 9 – Pick-up de hidrogênio após alteração do local de armazenamento da casca de arroz.....	47
Tabela 10 – Resultado do teste de gás de rinsagem.....	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

B2	Basicidade binária
CaO	Cal
CO	Monóxido de carbono
E7	Prova da escória na saída do Forno-Panela
E11	Prova da escória na saída do Desgaseificador a Vácuo
FEA	Forno Elétrico a Arco
FP	Forno-Panela
H ₂	Gás hidrogênio
LC	Lingotamento Contínuo
N ₂	Gás nitrogênio
P7	Prova do aço na saída do Forno-Panela
P11	Prova do aço na saída do Desgaseificador a Vácuo
SiO ₂	Sílica
VD	Desgaseificador a Vácuo

RESUMO

Esse trabalho tem o objetivo de reduzir o hidrogênio fora de faixa do aço DIN 38MnS6 MOD produzido em aciaria elétrica de aços especiais para evitar retrabalhos como abafamento ou recozimento. Essa ação permite que, a corrida siga o fluxo padrão aciaria-laminação-inspeção sem gerar atrasos ao cliente e custo extra para a usina na produção desse material. Para reduzir a quantidade de ocorrências de hidrogênio fora de faixa desse aço foi realizado um estudo sobre os principais agentes causadores do não atendimento à faixa. O histórico de ocorrências apontou três oportunidades de melhoria divididas em dois grupos: processo de desgaseificação e controle de pick-up de hidrogênio após a desgaseificação. Foram encontradas duas oportunidades em processo de desgaseificação. A primeira foi criar condições adequadas de desgaseificação por meio da alteração da escória com o objetivo de reduzir fervuras durante o vácuo. A análise de fervura foi realizada com a ferramenta Comparator do programa comercial Braincube de modo a comparar corridas que ferveram das que não ferveram e entender o que diferenciou nessas corridas. A segunda oportunidade foi propor uma combinação de gases de rinsagem tanto para atender a faixa de nitrogênio requerida utilizando rinsagem de nitrogênio, quanto aumentar o poder de desgaseificação do processo adicionando argônio nos últimos minutos sob vácuo. Já em relação ao controle de pick-up foram realizadas algumas análises de teor de umidade de insumos. Também foi alterado o local de armazenamento da casca de arroz calcinada, insumo que apresentou maior percentual de umidade perante os outros. As alterações de escória cumpriram o objetivo de redução de fervura, porém com a ressalva que a nova composição da escória prejudicou a limpeza inclusionária. A adição de argônio mostrou que corridas com essa combinação obtiveram menores valores, em torno de 0,1 e 0,3 ppm de hidrogênio a menos medido comparado com as corridas que rinsaram apenas com nitrogênio. As alterações em relação ao armazenamento de casca de arroz se mostraram positivas quanto ao pick-up de hidrogênio após o vácuo passando de 50% das corridas com pick-up maiores que 1,2 ppm para 22% das corridas com essas ocorrências. Houve uma considerável redução de ocorrências de hidrogênio fora de faixa após as ações deste trabalho, em torno de 6 a 0% quando a escória foi alterada e de 25 a 8% com as práticas de combinação de gases e controle de umidade dos insumos.

Palavras-chave: Hidrogênio. Desgaseificação. Fervura no aço. Pick-up de hidrogênio

ABSTRACT

This work aims to reduce the out-of-range hydrogen in DIN 38MnS6 MOD steel produced in special steels electric steel shops to avoid rework such as quenching or annealing. This action allows the heat to follow the standard melt shop-rolling mill-inspection flow without generating delays for the customer and extra costs for the mill in the production of this material. To reduce the amount of out-of-range hydrogen occurrences in this steel, a study was conducted on the main agents causing the non-compliance with the range. The history of occurrences pointed out three opportunities for improvement divided into two groups: degassing process and control of hydrogen pick-up after degassing. Two opportunities were found in the degassing process. The first was to create suitable degassing conditions by altering the slag to reduce boils during vacuum. Boil analysis was performed with the Comparator tool of the commercial Braincube program to compare runs that boiled from those that did not and to understand what differentiated in these heat. The second opportunity was to propose a combination of stirring gases both to meet the required nitrogen range by using nitrogen stirring, and to increase the degassing power of the process by adding argon in the last minutes under vacuum. Regarding the pick-up control, some moisture content analyses of the raw materials were performed. It was also changed the storage location of calcined rice husk, an input that showed a higher percentage of moisture compared to the others. The slag changes met the goal of reducing boiling, but with the caveat that the new slag composition impaired the inclusionary cleaning. The addition of argon showed that heat with this combination obtained lower values, around 0.1 and 0.3 ppm less hydrogen measured compared to heat that stirring with nitrogen alone. The changes from rice husk storage proved positive for post vacuum hydrogen pick-up from 50% of the runs with pick-up greater than 1,2 ppm to 22% of the heat with these occurrences. There was a considerable reduction of out-of-range hydrogen occurrences after the actions of this work, around 6 to 0% when the slag was changed and from 25 to 8% with the practices of gas blending and moisture control of the inputs.

Keywords: Hydrogen. Degassing. Steel boiling. Hydrogen pick-up.

1. INTRODUÇÃO

A demanda por aços especiais é crescente nas últimas décadas, assim como o conceito de qualidade para esses aços tem se tornado cada vez mais exigente. Além disso, é preciso garantir que esses aços tenham um desempenho superior frente às severas condições de serviço impostas. Deste modo, a fabricação desses aços tem se tornado cada vez mais complexa, exigindo das siderúrgicas um grande esforço na total compreensão dos fenômenos metalúrgicos envolvidos na manufatura de aços especiais (BIELEFELDT, 2003)

O hidrogênio é um gás deletério ao aço. Grandes quantidades de hidrogênio dentro dos interstícios e defeitos da rede cristalina do aço podem acarretar trincas no material produzido comprometendo a integridade desse material, pois o hidrogênio cria tensões na rede cristalina que, dependendo da fragilidade do material podem ocorrer fraturas retardadas. Ou seja, a presença do hidrogênio em aços resulta na degradação das suas propriedades mecânicas.

Sabe-se que aproximadamente 70% do custo de produção do aço em usinas semi-integradas provém da aciaria, assim pequenas modificações no sentido de se evitar perdas no processo podem representar ganhos consideráveis para a empresa (MATTIELLO, 2011).

Um dos problemas de ocorrência de hidrogênio fora de faixa é o atraso do recebimento do tarugo pelo laminador. A corrida que apresenta hidrogênio fora de faixa deve ou passar por abafamento ou por recozimento antes de seguir para o restante do fluxo do aço.

O Desgaseificador a Vácuo é o equipamento responsável pela desgaseificação do aço. Ele remove hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e ainda facilita a limpeza inclusionária do aço por meio da interação superfície do aço e escória com o auxílio da rinsagem de gás inerte.

2. OBJETIVOS

Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi o de reduzir retrabalho de abafamento ou recozimento de tarugos do aço DIN 38MnS6 MOD aumentando a assertividade de sua desgaseificação e obtendo valores de até 2,0 ppm de hidrogênio no aço líquido.

Objetivos Específicos

Analisar dados históricos para entender a relação entre resultados de medições altas de hidrogênio no aço após o vácuo.

Correlacionar os parâmetros de processo da produção do aço DIN 38MnS6 por meio de software comercial e verificar as influências de modo a obter relações entre esses parâmetros e reduzir a fervura durante o vácuo para garantir desgaseificação eficaz. Propor alterações de processos mirando na assertividade de hidrogênio desse aço como por exemplo o uso de combinação de gases de rinsagem. Redução do pick-up de hidrogênio analisando o teor de umidade dos insumos e montando um plano de ação para mitigar essas ocorrências.

3. REVISÃO DA LITERATURA

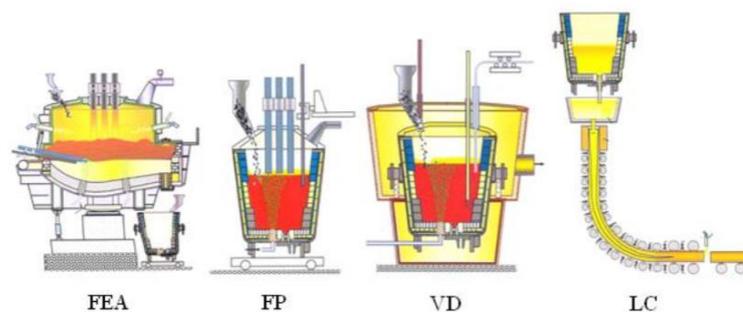
Neste capítulo será realizada a revisão das etapas de produção de aços especiais em aciaria elétrica, seus processos e equipamentos. Também será explicado sobre a Lei de Sievert, bem como a fragilização por hidrogênio, processo de escórias e software Braincube utilizado para análises.

3.1. Aciaria Elétrica de Aços Especiais

Aços especiais são aços de construção mecânica, principalmente aplicados na indústria automotiva. Esses aços têm requisitos específicos quanto à composição química, limpeza inclusionária, propriedades mecânicas e microestrutura de acordo com a aplicação final, quando comparados a outros aços e ou processos de fabricação.

O processo de fabricação dos aços especiais em aciaria elétrica é dividido em preparação da carga metálica a partir de diferentes tipos de sucata e estratificação dessa sucata no cestão, fusão da sucata, refino primário, ajuste da composição química, ajuste de temperatura, degaseificação e, por fim, solidificação do aço. Para cada etapa existe um equipamento adequado. O Forno Elétrico a Arco (FEA) é o responsável pela fusão da sucata e refino primário do aço. O Forno-Panela (FP) faz o ajuste da composição química e temperatura. O Degaseificador a Vácuo (VD) promove a remoção de gases e limpeza do aço. O Lingotamento Contínuo (LC) é onde ocorre a solidificação do aço em tarugos. A figura 1 representa os equipamentos dos processos citados acima.

Figura 1 - Equipamentos e uma aciaria elétrica



Fonte: Adaptado de RIZZO (2005)

3.1.1. Forno Elétrico a Arco – FEA

A primeira patente de FEA foi concedida ao Sir William Siemens em 1878. A primeira planta industrial foi instalada por Paul Héroult nos Estados Unidos em 1907, e todas as plantas até a II Guerra Mundial fabricavam somente aços especiais (JOHN, 2009).

O processo de fabricação do aço em aciaria elétrica começa pelo processamento e limpeza da sucata empregada pelo pátio de sucatas e abastecimento das baias de sucata onde ocorre a seleção e montagem da carga metálica no cestão.

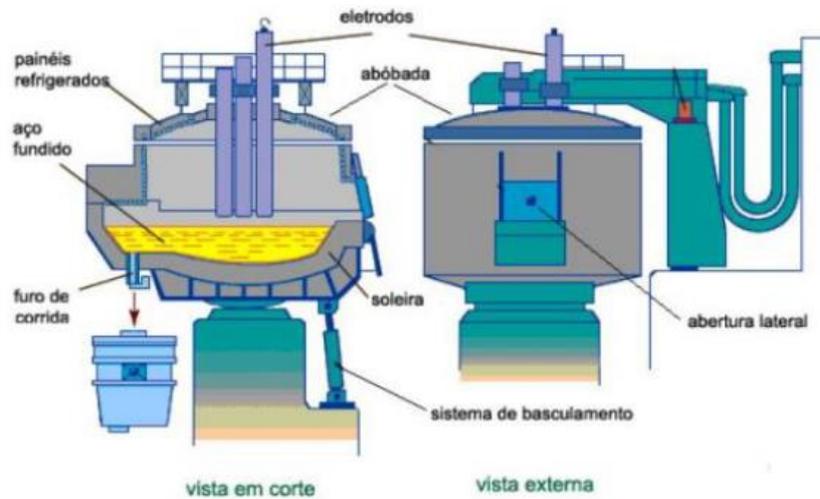
Originariamente, o FEA era simplesmente uma unidade de fusão para reciclar sucata de aço. Hoje devido a numerosas modificações, ele está se tornando um reator elétrico e químico combinado (MOURÃO, 2007). Para acelerar a fusão, pode-se utilizar oxigênio juntamente com uma quantidade de grafita, para que não haja superoxidação (ARAUJO, 2005).

Conforme representado na figura 2, o FEA é composto por uma carcaça metálica revestida por material refratário, painéis refrigerados, abóbada e eletrodos de grafita que são os responsáveis pelo fornecimento de energia de fusão da carga metálica pela formação do arco elétrico com a carga.

As operações do FEA consistem no carregamento da sucata e fundentes (etapa esta que pode levar até três carregamentos), fusão da carga metálica em condições oxidantes, fervura do banho e retirada da escória. O refino primário ou oxidante promove a remoção de fósforo e a descarburização (ajuste do teor de carbono), aumento da temperatura, e posteriormente é feito o vazamento em uma panela siderúrgica (ARAUJO, 2005).

O final da fusão é verificado quando toda ou praticamente toda a sucata carregada se encontra fundida (JOHN, 2009). Após o vazamento do aço, a panela é transferida para o forno-panela onde inicia o refino secundário do aço

Figura 2 – Esquema de um forno elétrico a arco



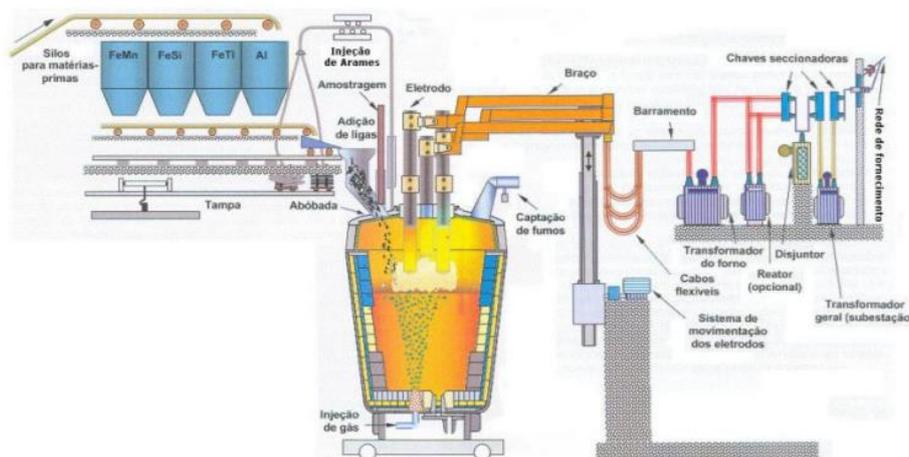
Fonte: MATTIELLO (2011)

3.1.2. Forno-Panela – FP

No FP é realizado o refino secundário do aço, onde as principais funções são o ajuste de composição química, ajuste de temperatura, desoxidação e dessulfuração do aço. A instalação do FP é constituída basicamente de uma abóboda equipada com eletrodos, sistema de adição de ligas via silos ou arames e sistemas de medição de temperatura e amostragem (MOURÃO, 2007). A figura 3 mostra a representação de um forno-panela.

Segundo Milese (2015), o aquecimento do banho metálico é realizado por eletrodos similares ao do FEA, sendo a homogeneização e aceleração das reações facilitadas pela agitação do banho por meio de gases inertes (rinsagem).

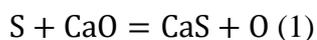
Figura 3 – Esquema de um FP



FONTE: Adaptado de RIZZO (2006)

A incorporação de gases como N_2 e H_2 é minimizada com um correto controle de rinsagem e uma camada ideal de escória sobrenadando o banho, protegendo-o da atmosfera (JOHN, 2009).

Devido aos efeitos deletérios do enxofre ao aço, como a fragilidade a quente, faz-se necessária a remoção deste elemento do aço. O processo de remover o enxofre do aço é denominado dessulfuração. Para que ocorra a dessulfuração são necessárias algumas condições termodinâmicas favoráveis como, por exemplo, escória básica, temperatura alta e atmosfera redutora (BISCARO, 2019). A reação de dessulfuração está representada na equação 1.



A composição química é ajustada conforme o resultado das provas de aço. Ligas são adicionadas na panela na hora do vazamento. Essas ligas são calculadas de acordo com uma prova teórica referente ao histórico e carga utilizada para uma determinada qualidade de aço. Ao chegar no FP, são adicionadas ligas que foram pesadas de acordo com a composição química do aço que resultou de uma prova antes do vazamento no FEA. A cada nova prova são realizados novos ajustes.

3.1.3. Desgaseificador a Vácuo – VD

Feito o tratamento no forno-panela, a panela é então conduzida no processo de VD a um tanque que é fechado hermeticamente por uma tampa, dando início ao

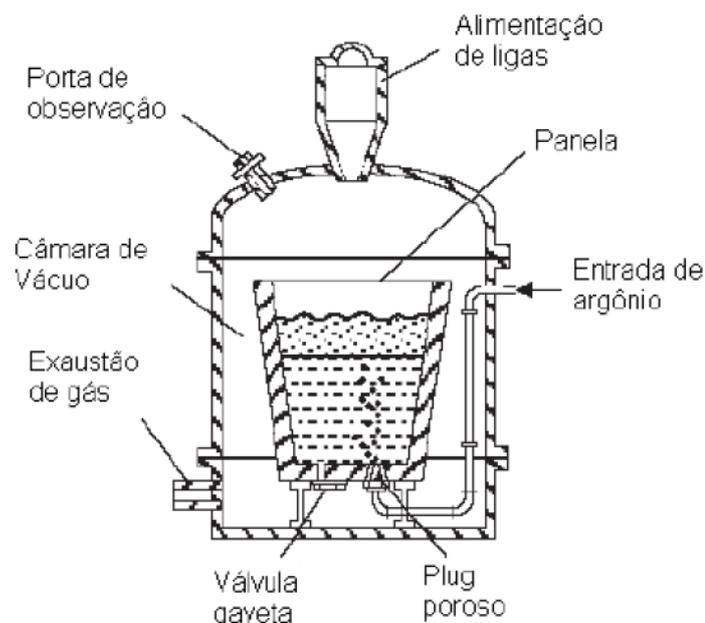
processo de desgaseificação pelo acionamento do sistema de vácuo (RIZZO, 2006). A figura 4 mostra um desenho esquemático de um VD.

A presença de gases no produto solidificado tem influência direta e deletéria nas suas propriedades mecânicas, causando fragilização, por isso a necessidade de remoção (RIZZO, 2006). Bombas realizam a sucção do ar de dentro do tanque, criando uma atmosfera de baixa pressão (vácuo). A desgaseificação é feita pela diferença de pressão na superfície do banho e facilitada pela forte agitação por meio de gases inertes (argônio ou nitrogênio) que expõem o aço ao vácuo.

A remoção de gases nitrogênio e hidrogênio é uma das principais funções do VD, além desta, a dessulfuração, descarburização e acerto final da composição química (pela adição de fios) são também fundamentais (SILVA, 2006).

Além da desgaseificação, a forte agitação do banho e a interação aço escória também promovem a limpeza do aço no que diz respeito a inclusões não metálicas. Após o vácuo, o aço passa pela etapa de flotação, onde é comum a adição de fios de CaSi para alteração da morfologia das inclusões.

Figura 4 – Esquema de um VD



Fonte: BISCARO (2019)

3.1.4. Lingotamento contínuo – LC

No Brasil o processo de lingotamento contínuo foi introduzido pela Siderúrgica Riograndense em 1960 (atualmente pertence ao grupo Gerdau), com uma máquina de lingotamento contínuo de tarugos de dois veios. (RIZZO, 2006).

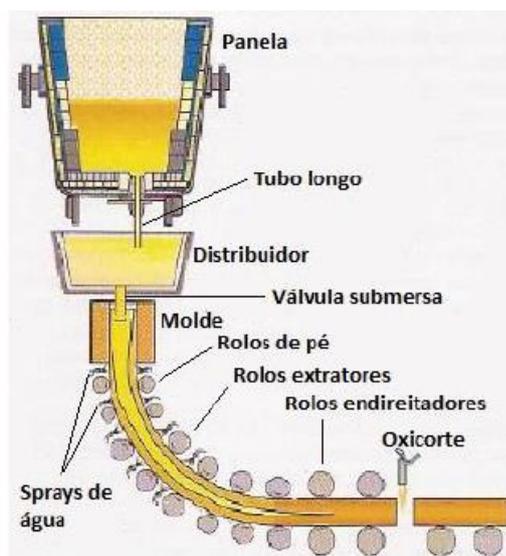
Segundo John (2009), o aço está em condições de ser solidificado assim que estiver em condições pré-estabelecidas de temperatura, composição química, teor de gases e inclusões.

O processo de lingotamento contínuo do aço constitui-se da solidificação continuada do aço líquido num produto semiacabado (placas, tarugos, blocos) por meio da extração de calor e é último estágio onde se trabalha com o aço ainda no estado líquido (ASSUNÇÃO, 2007).

Entre os principais elementos do lingotamento contínuo tem-se: o distribuidor, a válvula submersa, o molde (e seus componentes) que abrande a região de resfriamento primário, as demais zonas, secundária e terciária e, a região de desempenho e corte (ROCHA, 2014). A figura 5 representa o maquinário do LC.

A panela de aço segue para a torre onde é apoiada para que fique posicionada em cima do distribuidor. O aço é vazado da panela ao distribuidor por meio do tubo longo. O distribuidor recebe o aço e, por meio dos veios e válvula submersa o aço é lingotado em moldes continuamente. Ao esgotar o aço de uma panela outra panela pode abastecer o mesmo distribuidor.

Figura 5 – Esquema de um LC



Fonte: RIZZO (2005)

3.2. Escória

Durante a fabricação do aço são adicionados elementos escorificantes que juntamente com os elementos contidos no aço formam uma camada de escória na superfície do aço graças a imiscibilidade provocada pela diferença na densidade das fases.

Segundo Rizzo (2006), a escória desempenha diversas funções dentro do aço como proteção térmica, proteção à reoxidação, remoção de impurezas e modificação e remoção de inclusões do aço líquido.

As escórias metalúrgicas são comumente compostas por uma mistura de óxidos ácidos e óxidos básicos. A adição dos diferentes óxidos à escória é realizada com a finalidade de atingir as propriedades físico-químicas desejadas, como ponto de fusão, viscosidade e potencial de oxidação, por exemplo, e assim promover maior limpidez e qualidade ao aço (ZORZATO, 2013).

As escórias de aciaria são formadas predominantemente por CaO , MgO , SiO_2 e Al_2O_3 . Estas escórias também contêm óxidos de ferro e traços de outros elementos químicos (POLISSENI, 2005).

A viscosidade da escória é dependente das propriedades físico-químicas dela, que por sua vez são altamente dependentes da estrutura formada por sua composição. A

escória fundida é iônica por natureza, consistindo em uma variedade de cátions e de complexos de silicatos, aluminatos e fosfatos como ânions (TURKDOGAN, 1996).

Para correlacionar propriedades físico-químicas das escórias com a composição química é utilizado o índice de basicidade. A basicidade binária, B2, é a razão mássica entre CaO (óxido básico) e SiO₂ (óxido ácido), como mostrado na equação 2.

$$B2 = \frac{\%CaO}{\%SiO_2} \quad (2)$$

3.2.1. Redes de Silicatos

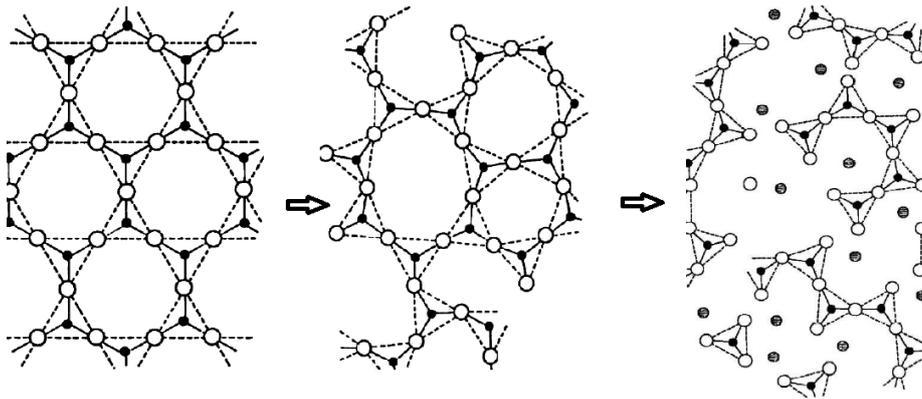
O oxigênio e o silício são os elementos mais abundantes da crosta terrestre. Eles estão presentes no minério de ferro, e, portanto, presentes em todo o processo de redução e refino dos aços (ZORZATO, 2013).

Segundo Zorzato (2013), na sílica cristalina os grupos tetraédricos compartilham átomos de oxigênio em uma estrutura regular. Já na sílica fundida a estrutura passa a apresentar distorções e os grupos tetraédricos são agrupados de forma irregular.

A fórmula molecular da sílica é tetraédrica, o silicato tetraédrico compartilha os átomos de oxigênio com outros silicatos formando uma grande rede de silicatos. Com a adição de óxidos básicos como a cal, ocorre um rompimento da rede de silicato pelo fornecimento de oxigênio.

A figura 6 representa a rede de silicatos cristalina passando para amorfa antes do rompimento e após o rompimento causado pela adição de um óxido básico.

Figura 6 – Redes de silicatos cristalina, amorfa e após rompimento por óxido básico



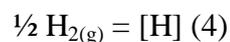
Fonte: Adaptado de ZORZATO (2013)

3.3. Lei de Sievert e solubilidade do hidrogênio no aço

O gás H_2 é uma fonte muito pequena de hidrogênio para o banho. Deve-se considerar então uma fonte de hidrogênio mais abundante na atmosfera, que é a água em forma de vapor. A água se dissolve no aço conforme a reação na equação 3 (ZORZATO, 2013):



Os gases diatômicos, como hidrogênio, dissolvem-se no aço líquido e sólido na forma atômica, sendo que o equilíbrio passa a ser representado da seguinte forma, como mostrado na equação 4 (CELIBERTO, 2004):



Sendo a constante de equilíbrio isotérmico dada pela equação 5:

$$K = \frac{[H]}{(PH_2)^{1/2}} \quad (5)$$

Ou seja, a concentração de hidrogênio é diretamente proporcional a raiz quadrada da pressão parcial de hidrogênio. Sendo essa relação conhecida como Lei de Sievert, e aplicada para outros gases diatômicos.

Quando a reação química estiver no equilíbrio é estabelecida a relação da equação 6.

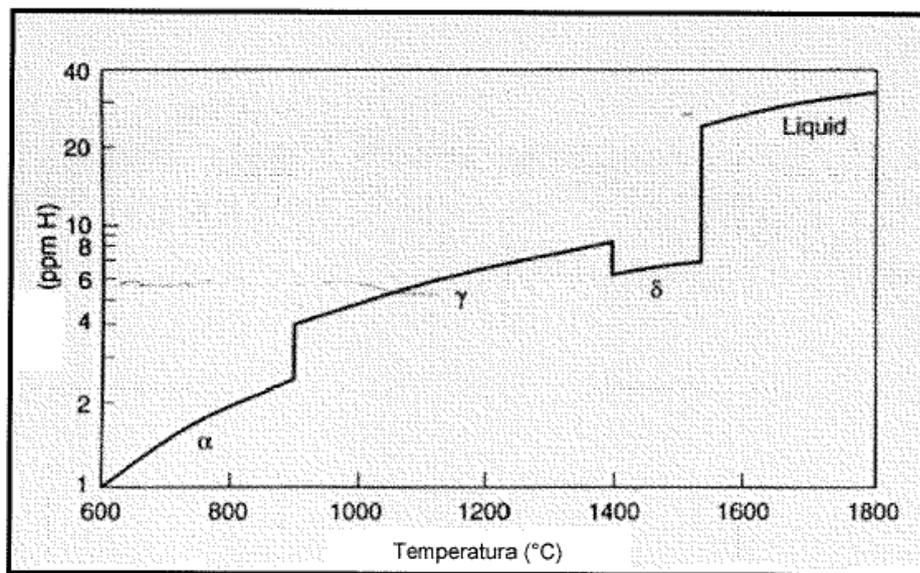
$$\Delta G^\circ = -RT \ln(a[H]) + RT \ln PH_2^{1/2} \quad (6)$$

O somatório das pressões parciais dos gases é igual a 1, ou seja, $f_H = 1$. Dessa forma, é possível prever a quantidade diluída no ferro dependendo da pressão parcial de H_2 na atmosfera e da temperatura do sistema de acordo com a equação (7):

$$[\%H] = e^{\frac{\Delta G^\circ}{RT}} \sqrt{PH_2} \quad (7)$$

A equação 7 mostra a dependência da solubilidade do aço de acordo com a temperatura. A figura 7 mostra o gráfico da solubilidade do hidrogênio no aço de acordo com a temperatura.

Figura 7 – Solubilidade do hidrogênio no aço versus temperatura



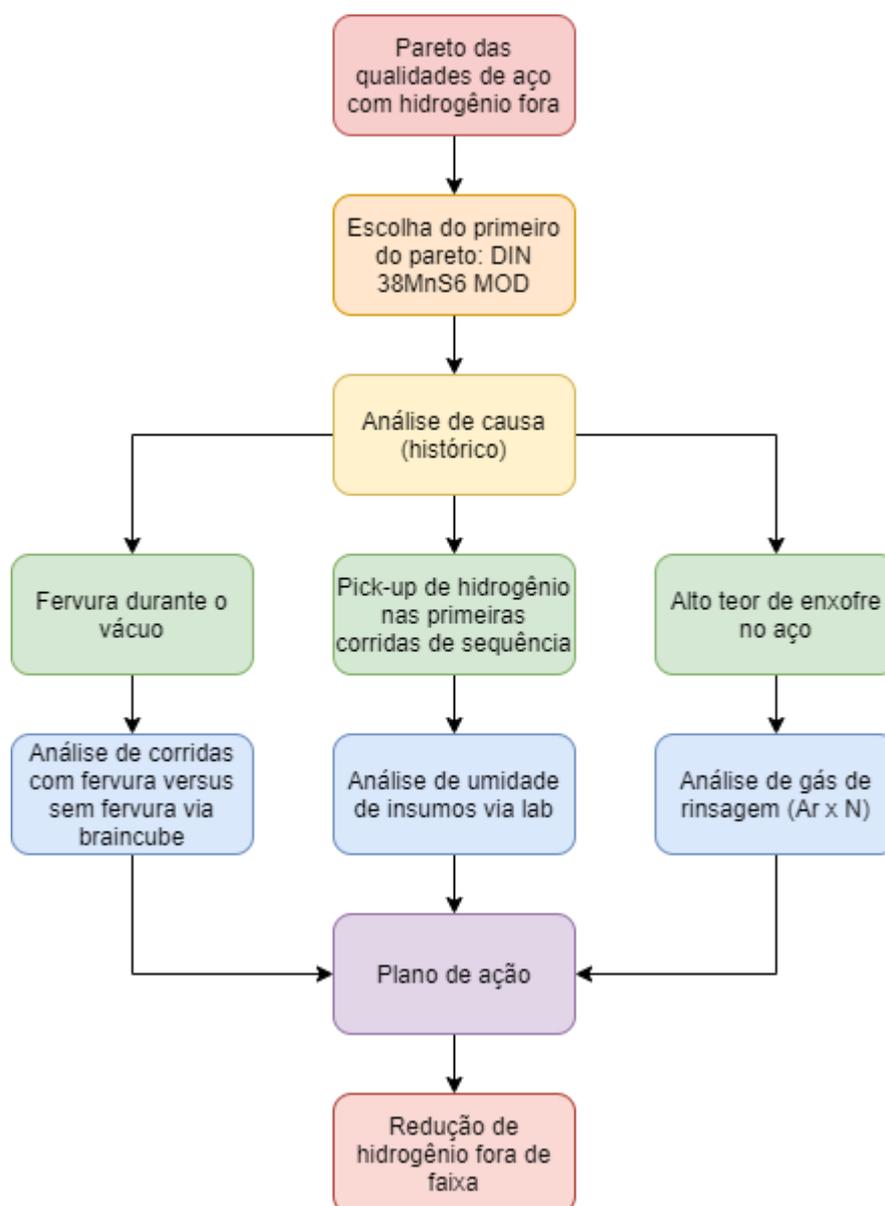
Fonte: CELIBERTO (2004)

Os efeitos prejudiciais do hidrogênio no aço se devem ao comportamento da sua solubilidade (DEKKERS, 2004). À medida que a temperatura diminui, a solubilidade do hidrogênio do aço decresce. Dessa forma, o hidrogênio atômico absorvido no aço se acumula nos interstícios e defeitos da microestrutura e recombina-se em hidrogênio molecular. Sem o tempo e temperatura necessários para difusão do hidrogênio para fora do aço é formada uma tensão na rede cristalina, causando os efeitos deletérios do hidrogênio no aço.

4. METODOLOGIA

Neste capítulo será apresentado o detalhamento da metodologia utilizada bem como os materiais, as análises e os procedimentos experimentais realizados. A figura 8 apresenta o fluxograma com as etapas de realização do trabalho. Foram feitas análises com base no histórico de corridas de aço, em torno de 60 toneladas por corrida, com hidrogênio fora de faixa. A partir da análise feita, foram realizadas algumas modificações no processo de produção do aço visando garantir maior desgaseificação e menores pick-ups de hidrogênio após vácuo.

Figura 8 – Fluxograma das etapas do trabalho

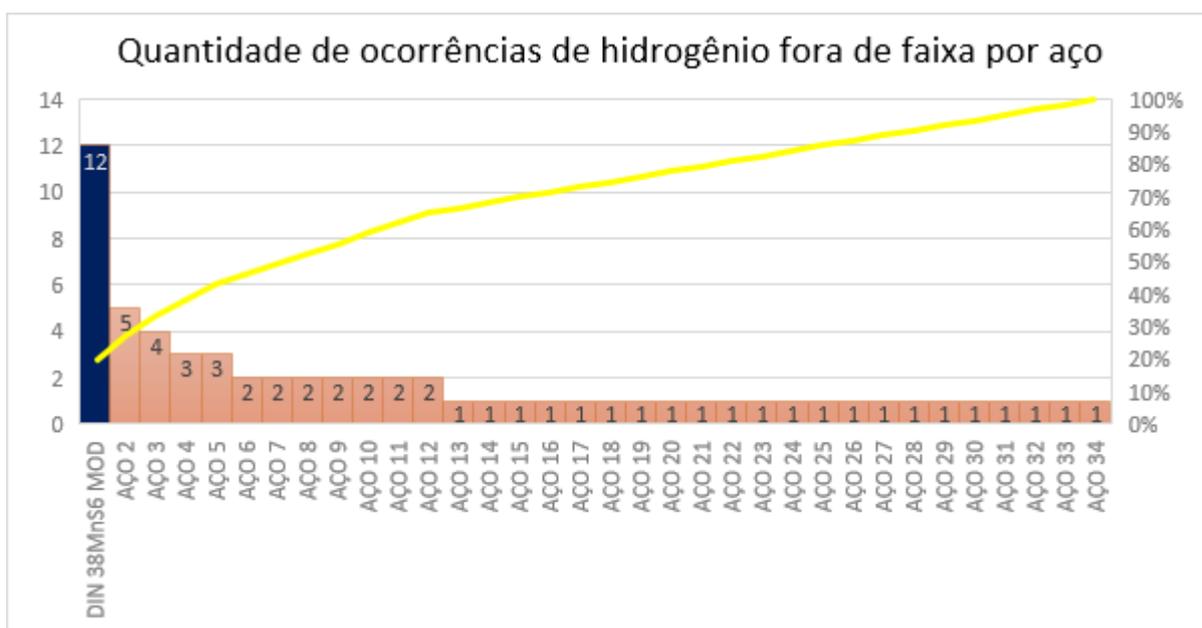


Fonte: A AUTORA

O diagrama de Pareto é uma forma de ordenar a frequências de ocorrências da maior para a menor em um gráfico de colunas. Verifica-se por essa ferramenta que, aproximadamente, 80% dos problemas vêm de 20% das causas. O Pareto, então, estabelece uma ordem de priorização de problemas. Dessa forma, foi realizado um Pareto das 63 corridas com hidrogênio fora de faixa resultado do período de janeiro a maio de 2021 como mostrado na figura 9. O primeiro aço do Pareto foi o DIN 38MnS6 MOD com ocorrência em 12 corridas, representando 19% dos casos, como mostrado na figura 3, e sendo o escolhido como objeto de estudo.

Com o histórico da produção desse aço, foi realizada uma primeira análise de possíveis causas para a ocorrência de hidrogênio fora de faixa nessa qualidade de aço levando em consideração o perfil de comportamento do aço durante o vácuo, a posição da sequência de lingotamento relacionando com o pick-up de hidrogênio e a faixa de composição química do aço relacionando o teor de enxofre com a desgaseificação e o gás de rinsagem utilizado.

Figura 9 – Pareto dos aços com hidrogênio fora de faixa



Fonte: A AUTORA

4.1. Material

O aço utilizado no desenvolvimento deste trabalho é aplicado na fabricação de virabrequins e tem a faixa de composição química de acordo com a norma DIN 38MnS6 MOD conforme apresentado na tabela 1.

Tabela 1 - Percentual em massa (%) do aço DIN 38MnS6 MOD

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	V	Ti	Al	Sn	Cu	Pb	N
Mín.	0,360	0,500	1,300		0,040	0,100					0,010				0,010
Máx.	0,390	0,700	1,500	0,030	0,055	0,200	0,150	0,010	0,010	0,008	0,015	0,020	0,200	0,010	0,016

Fonte: Adaptado da especificação do cliente

De acordo com a tabela Gerdau de Aços Especiais, o DIN 38MnS6 é um aço carbono destinado ao resfriamento controlado do calor de forjamento, obtendo-se as

propriedades mecânicas através da precipitação de carbonetos nos contornos de grão, eliminando operações como têmpera e revenido.

O aço empregado nesse estudo aceita até 2 ppm de hidrogênio. Ou seja, valores informados acima de 2 ppm de hidrogênio em massa são considerados fora de faixa e, dependendo do quão fora está, os tarugos são submetidos a abafamento ou recozimento em forno para garantir a difusão do hidrogênio para fora do aço.

4.2. Análise de causa: histórico de hidrogênio fora de faixa

O histórico de 12 corridas do aço DIN 38MnS6 MOD foi buscado do banco de dados da usina. Foi realizada uma análise comparando alguns dados de variáveis de processo para dividir os casos de ocorrência de hidrogênio fora de faixa em alguns grupos. A análise do histórico levou a três grupos de causas de ocorrência de hidrogênio fora de faixa para esse aço:

- a. Fervura durante o processo de degaseificação;
- b. Pick-up de hidrogênio após a degaseificação;
- c. Alto teor de enxofre presente no aço.

Após o levantamento dos dados, e realizada a divisão das causas nos grupos mencionados acima, foram plotados gráficos e tabelas evidenciando esses grupos escolhidos como base de análises. Para cada grupo foi realizada uma abordagem de análise diferente.

A primeira análise realizada foi a de fervura. Fervura é a espumação que pode ocorrer durante o processo de degaseificação do aço pela interação de elementos formando gás e causando um borbulhamento excessivo dentro do tanque gerando splash de escória e aço. Esse splash causado pela fervura vai acumulando escória e aço nas bordas da panela e no escudo do VD formando o cascão. O cascão vai aumentando de corrida a corrida e, além de dificultar a visualização das câmeras internas do tanque, pode cair dentro da panela de aço comprometendo a composição química da corrida e fazendo com que o aço perca temperatura, sendo necessário retornar a corrida para aquecer no FP.

Na usina, foi convencionada uma nomenclatura de avaliação de fervura. É determinado que a corrida ferveu no início quando houve espumação enquanto a pressão ainda não atingiu valores abaixo de 1,5 mbar. Ferveu pouco quando houve

espumação mesmo após o atingimento do vácuo, porém foi possível controlar. Já a determinação de fervura alta é quando a corrida ferveu o processo todo e não foi possível controlar. O controle de fervura pode ser feito reduzindo a frequência de atingimento de vácuo (retardando o atingimento de baixas pressões), utilizando vazão mínima em torno de 20 NI/min do gás de rinsagem até o atingimento do vácuo a fim de diminuir a interação de elementos formadores de gás, utilização de lança de nitrogênio na superfície do banho como forma de pressão sobre a espumação e, em últimos casos a quebra do vácuo. Não havendo espumação durante o processo é determinado que a corrida não ferveu.

A análise de fervura foi realizada com o auxílio do Braincube. O Braincube é um software do mercado criado por três engenheiros franceses com o objetivo de fornecer soluções à indústria por meio de um algoritmo que trata e analisa os dados disponibilizados pelas empresas. Esse algoritmo conecta os dados enviados à plataforma, mesmo que de sistemas isolados, automatiza a limpeza, a gestão e a manipulação desses dados, e os dispõe de forma estruturada para que sejam analisados. Toda a base de dados da aciaria que se tem de forma digital foi disponibilizada ao Braincube e o algoritmo é alimentado diariamente com esses dados. Dessa forma, foi utilizada a ferramenta Comparator disponibilizada pela plataforma, e foi montada uma comparação entre todas as corridas já produzidas do aço DIN 38MnS6 MOD que se tem os dados de forma digital correlacionando as corridas com fervura alta versus as corridas sem fervura. O software analisou todas as variáveis existentes e trouxe gráficos atribuindo notas dos resultados mais relevantes aos menos relevantes. Essa relevância se dá pela relação estatística dos dados encontrados pelo software. A relevância traz gráficos numa escala de 100 a 1, sendo 100 os resultados mais relevantes e 1 os menos relevantes. Contudo, o Braincube é um modelo que vem sendo aperfeiçoado e precisa que seja avaliado o tipo de resultado que ele identifica como relevante. Dessa forma, não existe uma nota de corte por relevância, pois o Braincube pode trazer relações como, por exemplo, a temperatura de um determinado painel do FEA versus a fervura com uma nota alta de relevância por alguma coincidência estatística que o modelo detectou mesmo que esse tipo de dado não tenha nenhuma relação.

Em relação ao pick-up de hidrogênio, foram realizadas medições do teor de umidade da casca de arroz calcinada, do pó de cobertura e da massa seca utilizada no distribuidor antes e depois da mistura de água. As análises de umidade foram feitas no laboratório

químico da usina. Além disso, foi feita uma auditoria dos aquecedores do distribuidor utilizando o software Aspen Process, verificando o tempo e a temperatura de aquecimento.

Já em relação ao teor de enxofre, foi realizada uma comparação das corridas com hidrogênio fora de faixa e das corridas que atenderam a especificação do aço DIN 38MnS6 MOD. A comparação levou em consideração o teor de enxofre no aço e na escória antes e depois do vácuo.

Após as análises, foi definido um plano de ação para cada grupo de causa. Após a realização do plano de ação os resultados foram obtidos, analisados e expostos no capítulo de resultados e discussão deste trabalho.

4.3.Equipamentos

Este trabalho foi realizado em escala industrial em uma usina siderúrgica semi-integrada de aços especiais. Cada corrida analisada e empregada para a realização desse trabalho passou pelos processos de fusão, refino primário, refino secundário, e lingotamento contínuo. Dessa forma, cada corrida percorreu o fluxo de uma aciaria elétrica utilizando todos os seguintes equipamentos: Forno Elétrico a Arco, Forno-Panela, Tanque de Desgaseificação à Vácuo e Lingotamento Contínuo. Esses equipamentos foram ilustrados na figura 1 e detalhados na revisão da literatura.

Para as análises de pick-up de hidrogênio nas primeiras corridas de sequência foi medido o hidrogênio no aço líquido no VD antes da liberação da corrida para o LC e comparado o valor com o medido no LC durante o lingotamento. A medição de hidrogênio é realizada com o sistema de medição Hydris Sensor System, aparelho da marca Heraeus capaz de medir hidrogênio no aço líquido. Além da medição do pick-up, foi realizada análise de umidade em alguns insumos, para tal amostras foram retiradas e enviadas ao laboratório químico da usina onde foram aquecidas e o percentual de umidade foi determinado por gravimetria.

4.4.Procedimento experimental

A partir das análises realizadas com o histórico, foi montado um plano com uma ação para cada frente de causa de ocorrência de hidrogênio fora de faixa no aço DIN 38MnS6 MOD. As ações estão mostradas na tabela 2.

Tabela 2 - Plano de ação de redução de hidrogênio fora de faixa

O que?	Por quê?	Como?	Onde?	Quando?	Quem?
Aumentar a basicidade da escória	Evitar fervura no VD	Aumentando a adição de cal no vazamento da corrida	FEA	Mai/21	Operador do FEA
Trocar o lugar de estoque da casca de arroz para um lugar menos úmido	Diminuir o pick-up de hidrogênio evitando o aumento do percentual de umidade da casca de arroz pela umidade do ambiente em local pouco protegido	Utilizando empilhadeira	No centro da aciaria entre as linhas de do cestão	Set – Out/21	Operador de materiais
Rinsar com argônio durante os últimos minutos de vácuo	O aço DIN 38MnS6 MOD é rinsado apenas com nitrogênio durante o vácuo. Porém o argônio desgaseifica melhor que nitrogênio	Adicionar mais 2 minutos nas primeiras de sequência e mais 1 minuto nas demais corridas. Após a adição do volume de nitrogênio sugerido pelo sistema adicionar argônio até o final do processo	VD	Out/21	Operador do VD

Fonte: A AUTORA

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

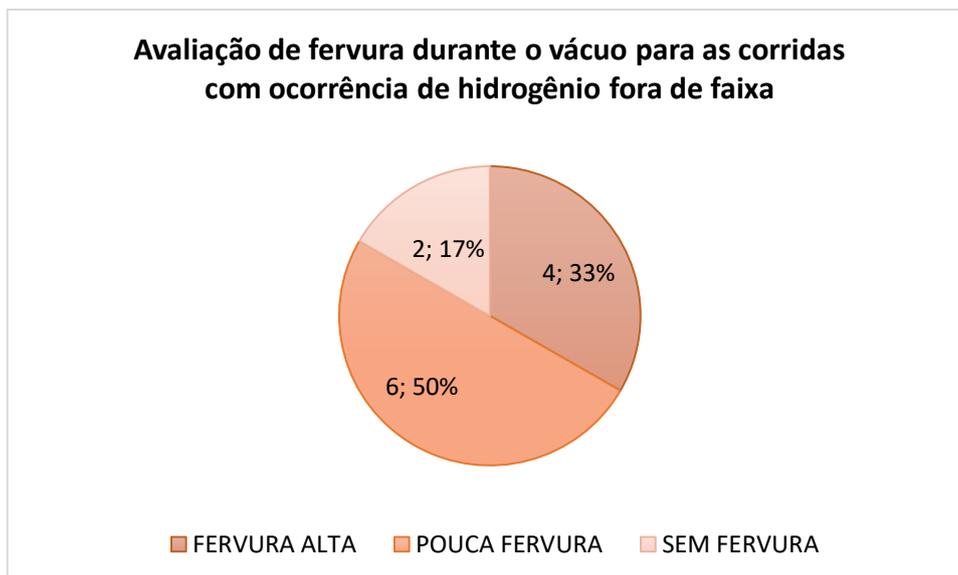
Neste capítulo serão abordados os resultados das análises do histórico de ocorrências de hidrogênio fora de faixa da qualidade de aço DIN 38MnS6 MOD, bem como o resultado das alterações de processo que decorreram dessas análises.

5.1. Análise do histórico de ocorrências de hidrogênio fora de faixa

Das variáveis que se têm disponíveis no banco de dados, a primeira variável utilizada foi a avaliação da fervura por corrida durante o processo no VD.

Das 12 corridas analisadas, 10 apresentaram fervura e apenas 2 dessas corridas foram realizadas sem fervura como mostrado na figura 10. Esse aço apresenta bastante dificuldade de obter uma desgaseificação eficiente, visto que a fervura durante o processo retarda o tempo de atingimento de pressões abaixo de 1,5 mbar. O tempo de processo em pressões baixas (vácuo) é fundamental para uma boa desgaseificação. Corridas em que há a ocorrência de fervura submetem-se a menores tempos sob vácuo, e desgaseificam menos.

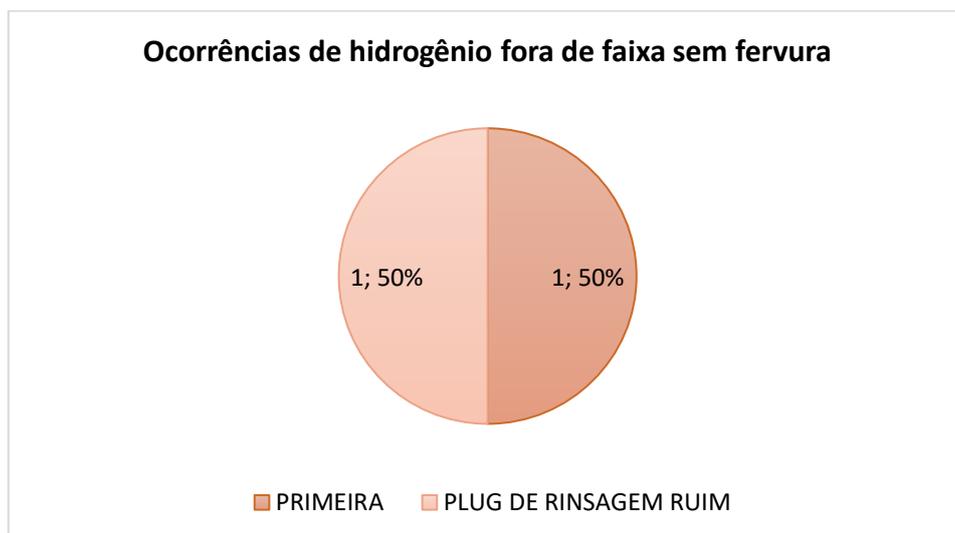
Figura 10 – Avaliação de fervura nas corridas com hidrogênio fora de faixa



Fonte: A AUTORA.

Contudo, o problema não está focado apenas em corridas com fervura. É importante entender o que aconteceu com as corridas sem fervura que também apresentaram hidrogênio fora de faixa. Dessa forma, os casos foram analisados de acordo com os dados disponíveis, e a figura 11 mostra as possíveis causas.

Figura 11 - Análise de causas de hidrogênio fora de faixa em corridas sem fervura.



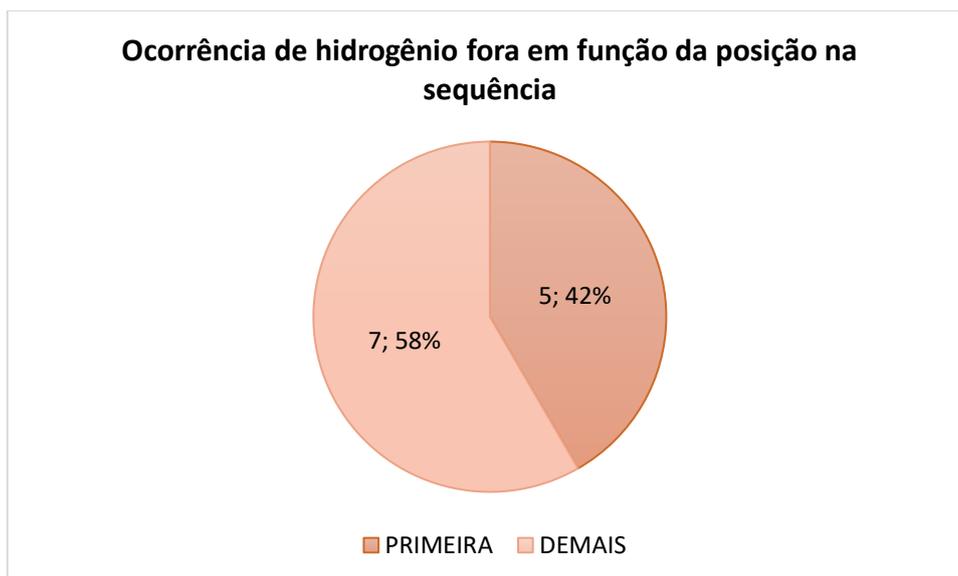
Fonte: A AUTORA.

Das duas corridas, uma foi produzida com o plug de rinsagem da panela em condições inadequadas de operação e a outra se tratava de uma primeira de sequência.

Em relação à corrida com plug ruim, nesse caso essa variável significa que algo estava restringindo a passagem do gás de rinsagem no fundo da panela, dessa forma a vazão de gás e quantidade adicionada não estavam de acordo com o sugerido pelo processo e configurado no sistema. Além do tempo a baixas pressões, a agitação do banho também é fundamental para garantir uma desgaseificação eficaz, visto que é esse gás inerte que carrega os gases indesejados para a superfície do banho, sendo eliminados pelas bombas de sucção.

Já em relação à corrida com hidrogênio fora de faixa que era uma primeira de sequência, também se tornou uma pista dos problemas agravantes de hidrogênio fora de faixa deste aço. A posição na sequência foi a segunda variável analisada neste trabalho. Em um dia de produção, os aços são divididos em algumas sequências de acordo com a vida de válvulas, refratários e a semelhança química dos aços programados para o dia. Não existe um número fixo de quantidade de corridas por sequência. Quanto maior o número de corridas, menor é o custo com montagem de distribuidores e menor é a perda por sobra de aços em distribuidores. Para o aço empregado neste trabalho se tem uma média de quatro corridas por sequência. A primeira corrida de um sequencial tem algumas particularidades. Essa corrida é a primeira que é vazada no distribuidor. O distribuidor utiliza massa seca no seu interior. A massa seca é na verdade uma mistura de massa e 1,5 % de água para dar a liga e ser projetado nas paredes do distribuidor. Após a projeção, o distribuidor é levado para a plataforma é aquecido previamente em temperaturas acima de 1000 °C tendo a curva de aquecimento ser realizada com um tempo de mínimo de 40 minutos. O distribuidor, porém, pode ser foco de umidade caso não seja respeitado o tempo, a temperatura de aquecimento ou o percentual de mistura de água e massa. Além disso, são adicionadas casca de arroz calcinada e pós de cobertura para proteção tanto térmica quanto para reoxidação do aço. Esses insumos adicionados após o vácuo podem ser focos de umidade. Essas primeiras corridas de sequência apresentam os maiores pick-ups de hidrogênio. Em torno de 1 a 1,2 ppm de pick-up de hidrogênio é considerado normal. Dessa forma, as primeiras corridas de uma sequência fazem um maior tempo de vácuo no VD, sendo para o aço analisado 24 minutos de processo para as primeiras de sequência e 20 minutos para as demais. A figura 12 mostra que 42% das ocorrências de hidrogênio fora de faixa (acima de 2 ppm em massa) são em primeiras corridas de um sequencial.

Figura 12 - Posição no sequencial de corridas com hidrogênio fora de faixa



Fonte: A AUTORA.

Finalmente, o último ponto levantado como dificuldade para o processo de degaseificação do aço DIN 38MnS6 MOD foi a composição química do aço no que se refere a faixa de enxofre. Como mostrado na tabela 1 anteriormente, a composição química desse aço é atendida com uma faixa de 0,040 a 0,055 % de enxofre. O enxofre vem sendo trabalhado desde a seleção da sucata empregada. A tabela 3 mostra a média do percentual em massa de enxofre (S) encontrados na prova de aço de saída do FP (P7) e de saída do VD (P11), e nas provas de escória de saída do FP (E7) e final do processo no VD (E11), bem como a diferença entre essas provas de escória para todas as corridas do aço DIN 38MnS6 MOD produzidas de janeiro a maio de 2021.

Tabela 3 - Média dos percentuais de enxofre em provas de aço e escória nas corridas com hidrogênio fora de faixa. P significa prova de aço e E significa prova de escória

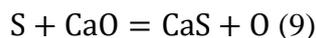
PROVA	[H] < 2 PPM	Ls1	[H] > 2 PPM	Ls2
S na P7	0,02		0,02	
S na E7	0,51		0,58	
S na P11	0,04	19,08	0,04	16,05
S na E11	0,76		0,67	
E11 - E7	0,26		0,09	

Fonte: A AUTORA

A média de enxofre nas provas de aço (P7) da saída do FP tanto para as corridas que ficaram com hidrogênio fora de faixa quanto para as corridas que atenderam a faixa de hidrogênio apresentou o valor de 0,023 % em massa. Segundo as médias da E7, as corridas com hidrogênio maior que 2 ppm apresentaram percentuais maiores de enxofre na escória do que as corridas com hidrogênio menor que 2 ppm. Inversamente proporcional, o percentual de enxofre na escória de saída do VD (E11) está maior para os casos das corridas que atenderam a faixa de hidrogênio e menor para as corridas que não atenderam. Subtraindo E7 de E11, percebe-se que houve maior dessulfuração nos aços que atenderam a faixa de hidrogênio, pois houve uma variação maior de enxofre na escória do que nas corridas que não atenderam a faixa de hidrogênio. Na tabela está Ls1 e Ls2, coeficiente de partição do aço com hidrogênio dentro de faixa e do aço com hidrogênio for de faixa, respectivamente e representado pela equação 8. Pelo coeficiente é possível perceber que o aço com hidrogênio dentro de faixa teve a maior dessulfuração.

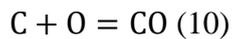
$$L_s = \frac{S_{\text{escória}}}{S_{\text{aço}}} \quad (8)$$

Essa diferença na dessulfuração pode ser explicada pelo equilíbrio das reações. A equação 9 apresenta a reação de dessulfuração.



Segundo a equação, a dessulfuração é facilitada em meios pouco oxidantes. Quanto menor o percentual de S da escória, mais deslocada para o lado dos produtos será a reação. Dessa forma, a escória com menor percentual de enxofre (aços com $[H] < 2$ ppm) tem um maior potencial de dessulfuração.

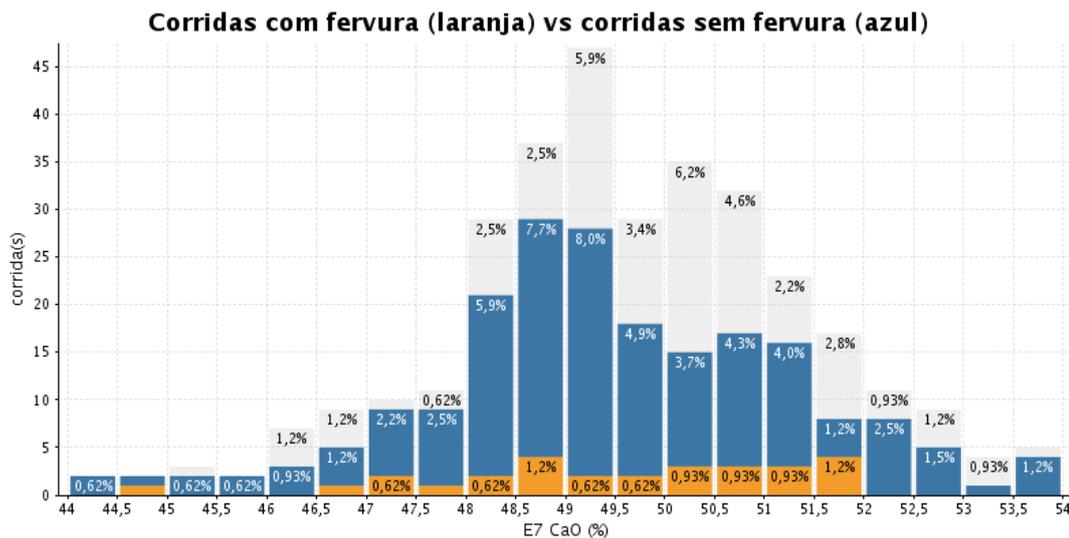
O enxofre no aço se comporta como tensoativo, o que dificulta a remoção de gases. O que explica que aços com pior desempenho de dessulfuração têm maior percentual em massa de enxofre no aço e desgaseifiquem menos. Por outro lado, a reação de dessulfuração libera oxigênio no banho. O oxigênio é um dos elementos com maior afinidade com o carbono. O oxigênio livre no aço pode se ligar com o carbono formando o gás monóxido de carbono (CO) conforme a equação 10. A formação de CO durante o vácuo promove a formação de bolhas (fervura) que, como comentado anteriormente, também dificulta o atingimento do vácuo e, por consequência a eficiência da desgaseificação.



5.2. Análise de fervura via Braincube

Com base na análise de histórico, o primeiro passo foi o combate à fervura. O software Braincube foi utilizado para fazer a análise das variáveis impactantes para a ocorrência da fervura. Essa análise foi possível usando a ferramenta Comparador do software comparando as diferenças das corridas do aço DIN 38MnS6 MOD que tiveram ocorrência de fervura alta das que não ferveram durante o processo de degaseificação no VD. Corridas com pouca fervura ou que ferveram no início foram deixadas de lado para que o foco do comparador fosse apenas as piores corridas contra as melhores. O software trouxe mais de mil relações, pois existem milhares de dados e parâmetros coletados de cada parte do processo produtivo. Uma das relações trazidas pelo modelo ficou bem evidente como mostrada na figura 13.

Figura 13 – Relação de cal na E7 versus fervura no VD

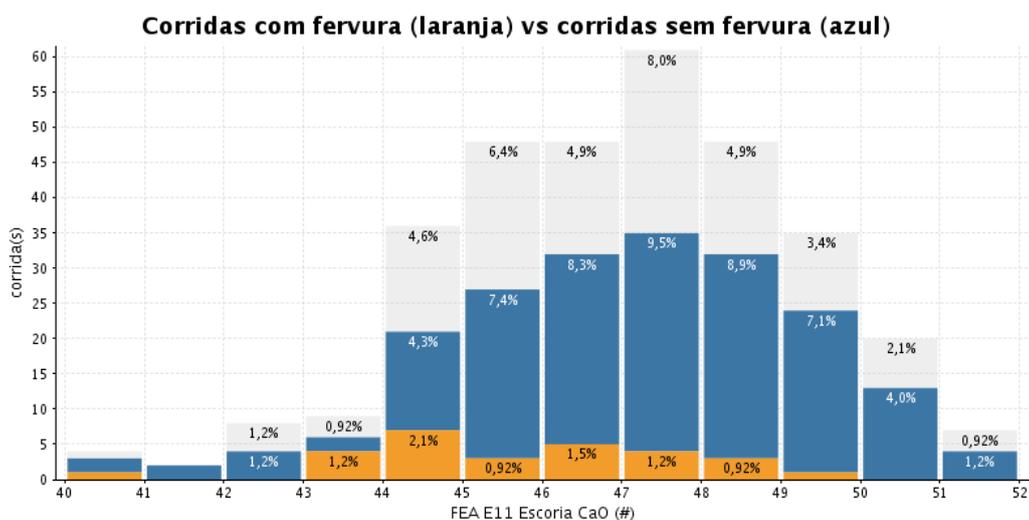


Fonte: A AUTORA.

O eixo X do gráfico mostra o percentual de CaO (cal) na E7 e o eixo Y mostra a quantidade de corridas. Em laranja são as corridas que ferveram e em azul as corridas que não ferveram. As corridas representadas pelas barras brancas são as que não tinham resposta ou que ferveram pouco ou ferveram no início. Essas últimas não foram levadas em consideração no estudo. É possível perceber pelo gráfico que acima de 52% de CaO na escória não há corridas com ocorrência de fervuras.

Para uma análise mais completa, também foi observado o comportamento do percentual de cal na prova de escória após a desgaseificação. A figura 14 mostra que a relação se mantém. A partir de 47% de CaO na escória as ocorrências de fervura durante o processo de desgaseificação vão diminuindo.

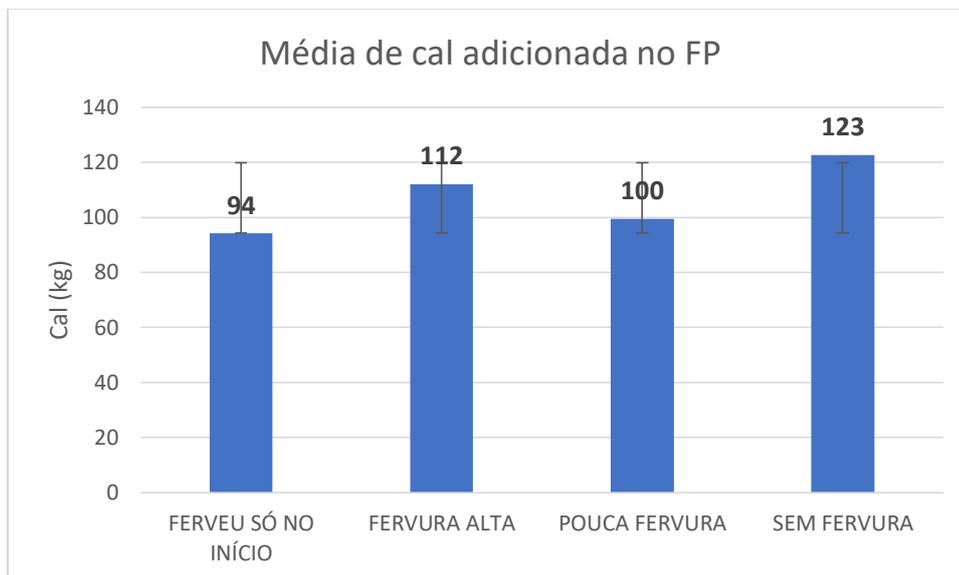
Figura 14 - Relação de cal na E11 versus fervura no VD



Fonte: A AUTORA.

A partir dos gráficos de percentual de CaO na E7 e E11, foi também investigado quanto à quantidade de adição em quilograma de cal no FP e comparando com a ocorrência de fervura no VD. Como mostrado na figura 15 as corridas sem fervura são as que são adicionadas maiores quantidades de cal no FP.

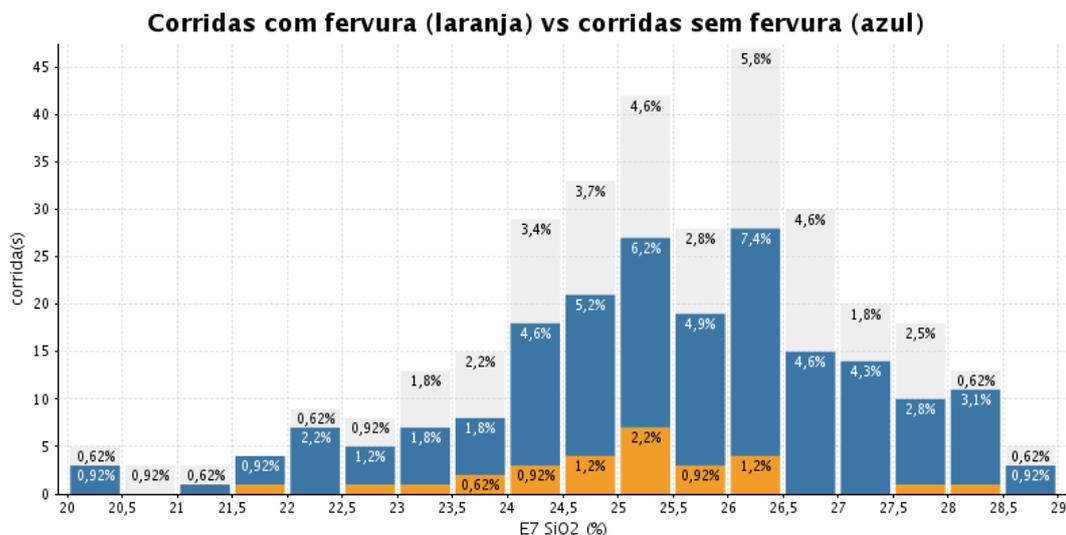
Figura 15 – Média e desvio padrão de quantidade de Cal adicionada no FP versus fervura



Fonte: A AUTORA

Para contribuir mais com a análise, foi analisado quanto ao resultado em relação ao percentual de SiO₂ (sílica) na mesma prova de escória E7. A figura 16 mostra o gráfico gerado pelo software.

Figura 16 - Relação de sílica na E7 versus fervura no VD

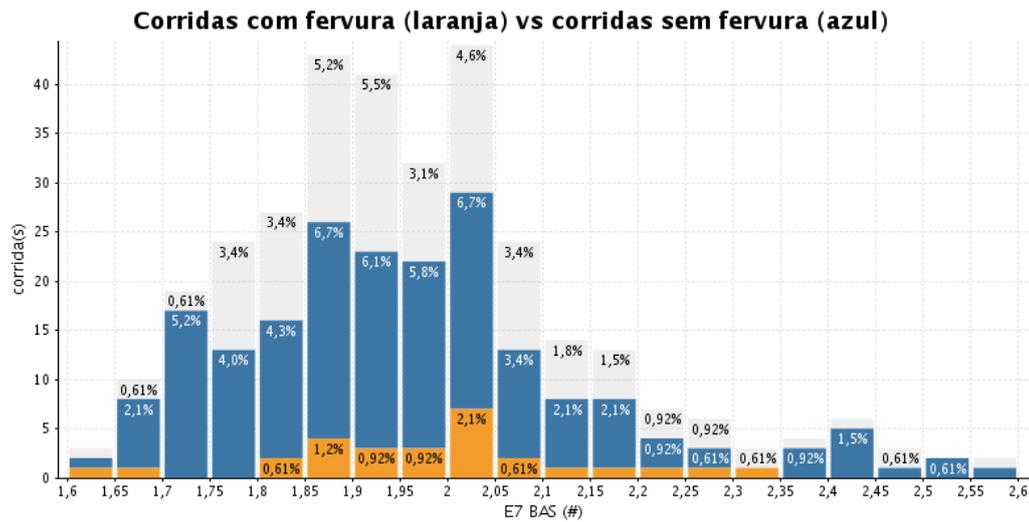


Fonte: A AUTORA.

O gráfico de percentual de sílica não está tão evidente quanto o gráfico de cal, porém é possível ver que existe uma concentração maior de corridas com ocorrência de fervura entre 22,5 e 26,5 % de sílica na escória. Existem pontos ótimos de 22 a 22,5 % de sílica onde não há ocorrência de fervura e valores abaixo dessa faixa onde há pouca ocorrência de fervura. De acordo com os dados obtidos, entre 26,5 e 29% também se tem pouca ocorrência de fervura, porém trabalhar com faixas maiores de sílica implica em trabalhar em meio mais oxidado o que é prejudicial tanto para rendimento de ligas quanto para a dessulfuração do aço.

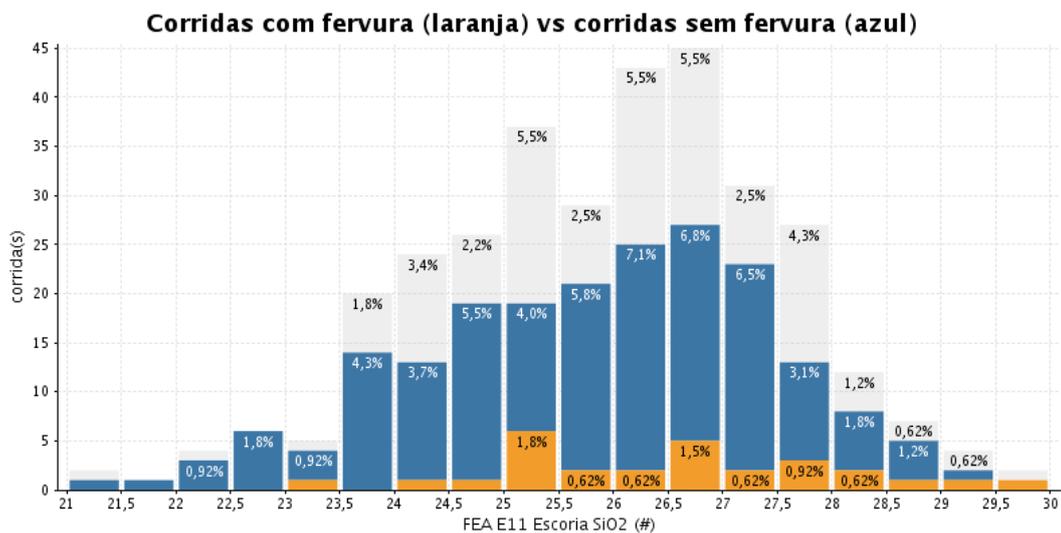
Ao unir as duas informações, sendo ponto ótimo maior percentual de cal e menor percentual de sílica na escória, as corridas com maior basicidade binária (B2) tem menores incidências de fervura durante o processo do VD. De fato, o resultado obtido pelo Braincube mostrado na figura 16 evidencia que a partir de 2,1 de basicidade a ocorrência de fervura durante o vácuo diminui muito, atingindo a zero ocorrência a partir de 2,35 de basicidade. Isso ocorre, pois a adição de cal fornece íons oxigênio para romper a rede de silicatos da escória. Então, a rede é rompida, a superfície do aço expõe mais e a passagem dos gases é facilitada. A figura 17 evidencia que menores percentuais de sílica (até 24%) na E11 (prova de escória no final do processo do VD) estão relacionados com menores ocorrências de fervura.

Figura 17 - Relação de BAS na E7 versus fervura no VD



Fonte: A AUTORA.

Figura 18 - Relação de sílica na E11 versus fervura no VD



Fonte: A AUTORA.

5.3. Análise de fontes de umidade na aciaria

O pick-up de hidrogênio no aço pode colocar o processo de desgaseificação a perder. É estimado um valor de pick-up nas primeiras de sequência entre 1 e 1,2 ppm de hidrogênio. Foi realizado um teste de pick-up de hidrogênio na aciaria medindo o hidrogênio de liberação do VD e comparando com o valor de hidrogênio medido no LC. A tabela 4 mostra o resultado do teste de pick-up realizado em 32 corridas. Para esse teste foram usados diversos aços além do DIN 38MnS6 MOD.

Tabela 4 – Resultado do teste de pick-up de hidrogênio

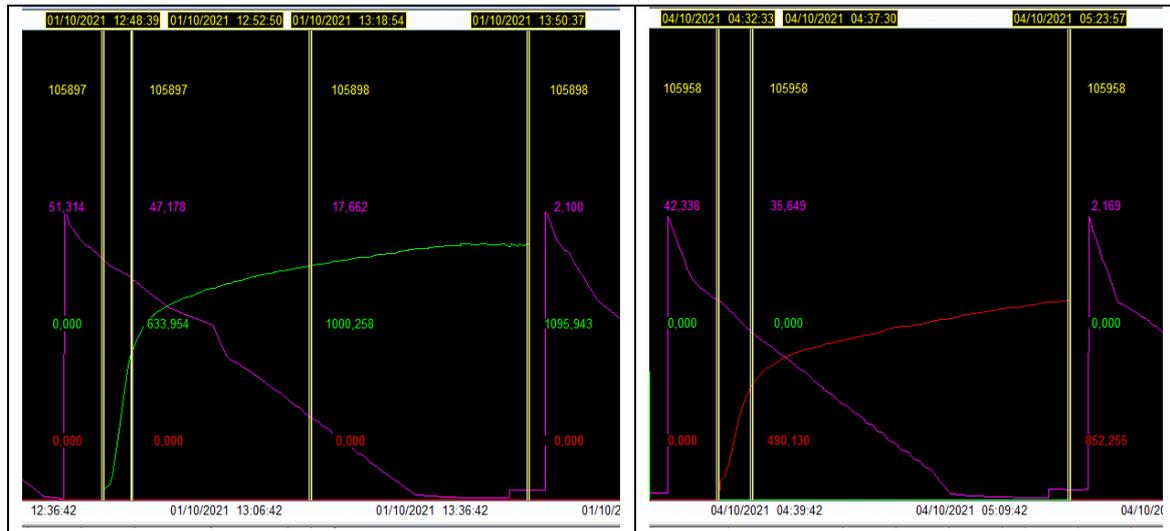
CORRIDA	HVD	HLC	PICK-UP	CORRIDA	HVD	HLC	PICK-UP
1	1,96	4,00	2,04	17	2,40	3,00	0,60
2	1,88	3,10	1,22	18	1,72	2,90	1,18
3	1,40	2,40	1,00	19	1,16	2,50	1,34
4	0,84	2,20	1,36	20	1,06	2,50	1,44
5	1,38	2,70	1,32	21	1,35	2,10	0,75
6	1,83	2,80	0,97	22	1,27	2,30	1,03
7	1,39	2,90	1,51	23	1,43	2,70	1,27
8	0,99	2,20	1,21	24	1,61	2,50	0,89
9	0,50	2,20	1,70	25	3,10	5,30	2,20
10	1,04	1,86	0,82	26	1,73	3,00	1,27
11	0,97	1,90	0,93	27	1,41	2,90	1,49
12	1,27	2,80	1,53	28	0,94	3,10	2,16
13	1,38	2,70	1,32	29	0,80	2,00	1,20
14	0,98	2,10	1,12	30	1,66	3,20	1,54
15	1,91	2,70	0,79	31	1,00	2,30	1,30
16	1,30	2,20	0,90	32	1,33	2,50	1,17

Fonte: A AUTORA

O teste mostrou que o pick-up estava fora do estimado na maior parte das corridas. Em alguns casos como na corrida 1 e na corrida 25 o pick-up quase duplicou o valor estimado. Então foi realizada a auditoria do aquecimento dos distribuidores pelo software Aspen Process que registra o tempo e temperatura dos aquecimentos dos distribuidores. Para a auditoria foi escolhido 2 dos pick-ups maiores que 1,2 ppm de acordo com a figura 19.

Figura 19 – Perfil de aquecimento dos distribuidores em duas corridas com pick-up de hidrogênio maior que 1,2 ppm

Corrida 19 Pick-up de 1,34 ppm	Corrida 25 Pick-up de 2,20 ppm
----------------------------------	----------------------------------



Fonte: A AUTORA.

A linha verde é a curva de aquecimento da corrida 19. Esse foi um aquecimento padrão de uma hora e dois minutos e chegou até a temperatura de 1095 °C. Já a linha vermelha é a curva de aquecimento da corrida 25. O aquecimento do aquecedor da corrida 25 foi fora do padrão. Foram realizados 51 minutos de aquecimento para um padrão de no mínimo 40 minutos de aquecimento, porém a temperatura máxima atingida foi de 852 °C para um mínimo de 1000 °C. As linhas violetas são o peso de painéis na torre durante o lingotamento, elas estão no gráfico apenas como referência para que fossem encontradas as curvas de aquecimento corretas de acordo com o número das corridas durante o lingotamento.

Para completar o entendimento de pick-up de hidrogênio foi realizado o teste de umidade da casca de arroz calcinada, do pó de cobertura, pó de molde e da massa seca do distribuidor antes e depois da mistura com água. O resultado dos testes é mostrado na tabela 6.

Tabela 5 – Resultado dos testes de teor de umidade em insumos

Material	% umidade analisado
Pó de cobertura 1	0,10
Pó de cobertura 2	0,05
Pó de cobertura 3	0,13
Pó de cobertura 4	0,06
Pó de molde 1	0,47
Pó de molde 2	0,27
Casca de arroz 1	1,21
Casca de arroz 2	1,08
Casca de arroz 3	0,87
Casca de arroz 4	1,39
Casca de arroz 5	1,46
Casca de arroz 6	1,45
Casca de arroz 7	1,56
Casca de arroz 8	1,59
Casca de arroz 9	1,13
Casca de arroz 10	1,44
Massa seca s/ água	0,35
Massa seca c/ 1,5% de água	1,92

Fonte: A AUTORA

Pelo resultado dos testes, fica evidente que a casca de arroz é o insumo que merece uma atenção maior, pois é o insumo que apresenta os maiores teores de umidade, passando de 1%. A massa seca após a mistura com água apresentou 1,92% de umidade, porém o distribuidor com a projeção de massa seca é submetido a aquecimento em torno de 60 minutos chegando a temperaturas maiores que 1000 °C. Já a casca de arroz é colocada com o teor de umidade existente direto na superfície do aço. A especificação da casca de arroz é que tenha até 1% de umidade. Sendo assim, somente a casca de arroz 3 está de acordo com o padrão.

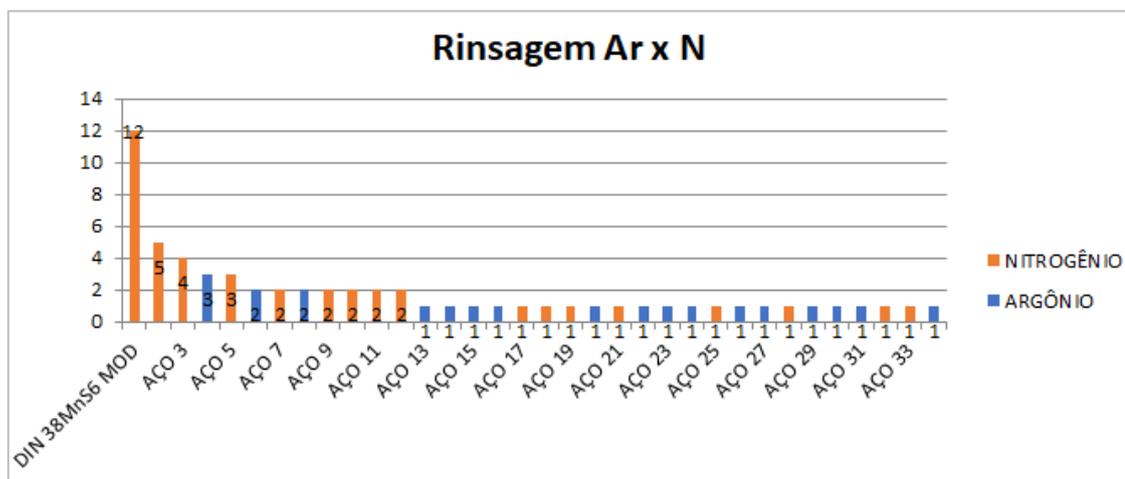
Considerando 1% de umidade da casca de arroz, pode fazer um cálculo aproximado de incremento de hidrogênio por esse insumo. A quantidade de casca de arroz utilizada durante o processo pode variar de acordo com a temperatura ou a qualidade de aço produzida. Estimando que em uma corrida hipotética forem adicionados 17 sacos de casca de arroz, sendo que cada saco tem 10 kg de casca de arroz e que a casca de arroz tenha 1% de umidade, isso representa 1,7 kg de água (H₂O). Em 18 kg de H₂O tem-se 2 kg de hidrogênio, fazendo uma regra de três 1,7 kg de água tem 0,189 kg de hidrogênio que representa 3,15 ppm em uma corrida com 60 t de aço. Desse percentual de umidade parte vaporiza e vai para a atmosfera, contudo é perceptível como um pequeno

incremento de umidade nos insumos pode representar em um grande pick-up de hidrogênio pós-vácuo. Dessa forma, é muito importante ter um alto controle com a umidade dos insumos.

5.4. Análise do gás de rinsagem versus desgaseificação eficiente

A rinsagem é um dos pontos cruciais para uma eficiente desgaseificação. A agitação do banho garante que os gases como hidrogênio e oxigênio sejam levados para a superfície da panela e então removidos pela sucção da bomba. A rinsagem deve ser realizada com gases inertes como o argônio e nitrogênio. O Pareto dos aços com hidrogênio fora de faixa realizado na etapa de análise de problema não só mostrou a qualidade de aço mais crítica para a desgaseificação e objeto de estudo desse trabalho (DIN 38MnS6 MOD), como também ficou evidente que as três primeiras qualidades de aço com maior ocorrência de hidrogênio fora de faixa são rinsadas com nitrogênio. A figura 20 mostra a relação de aços com ocorrência de hidrogênio fora de faixa versus o gás utilizado durante a desgaseificação.

Figura 20 – Pareto dos aços com maiores ocorrências de hidrogênio fora de faixa versus gás de rinsagem



Fonte: A AUTORA

Em termos de desgaseificação do aço, o argônio consegue remover o hidrogênio de forma muito mais efetiva do que o nitrogênio. Comparando os dois gases, o argônio tem uma densidade de $1,784 \text{ kg/m}^3$ enquanto o nitrogênio tem densidade de $1,165 \text{ kg/m}^3$. Diante dessa análise, pode ser considerada a hipótese de que quanto menor a densidade do gás, mais o gás se dispersa no aço líquido, tornando menos eficiente a

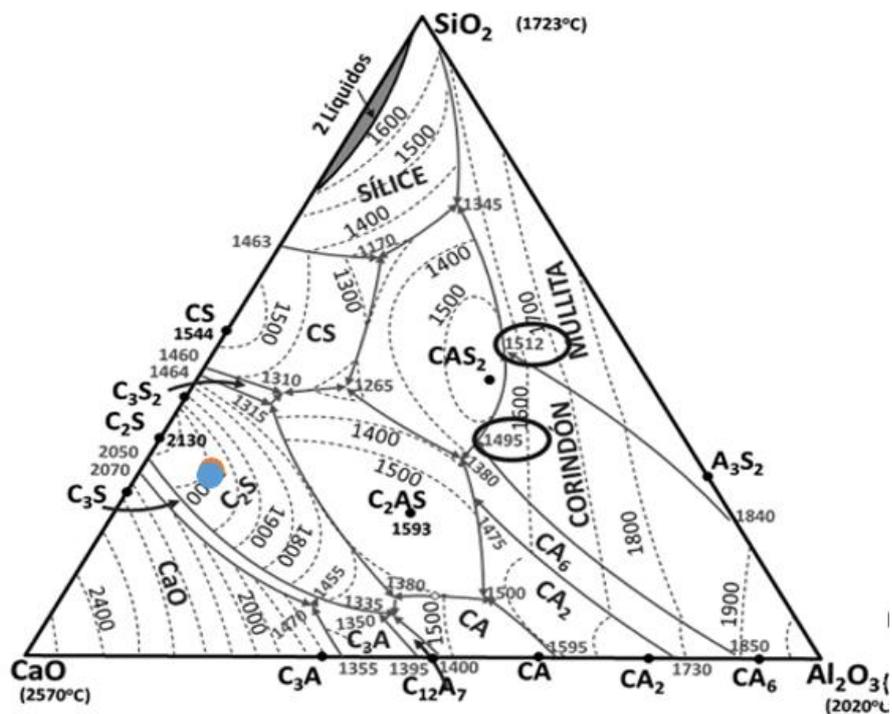
desgaseificação. Dessa forma, o argônio é a melhor opção em termos de eficiência de remoção de gases do aço líquido durante o vácuo.

O aço DIN 38MnS6 MOD tem faixa de 100 a 160 ppm de nitrogênio em sua composição química. A rinsagem durante o vácuo é realizada com nitrogênio como um aporte para auxiliar no atendimento da faixa de nitrogênio, além da utilização de ligas. Contudo, como comentado anteriormente, o aço tem faixa de enxofre em sua composição. O enxofre, por sua vez, é um elemento tensoativo e é encontrado nesse aço desde as provas iniciais. A combinação de rinsagem com nitrogênio e pontos de enxofre no aço durante o vácuo não facilita a remoção de hidrogênio do banho tornando a desgaseificação pouco eficiente.

5.5. Resultados do plano de ação proposto

Como controle de fervura, foi alterada a basicidade da escória com uma quantidade maior de adição de cal no vazamento. Antes da alteração era adicionado em torno de 215 kg de cal calcítica. A adição foi alterada para 260 kg de cal. A figura 22 representa o diagrama ternário teórico se apenas a alteração da adição de cal fosse realizada.

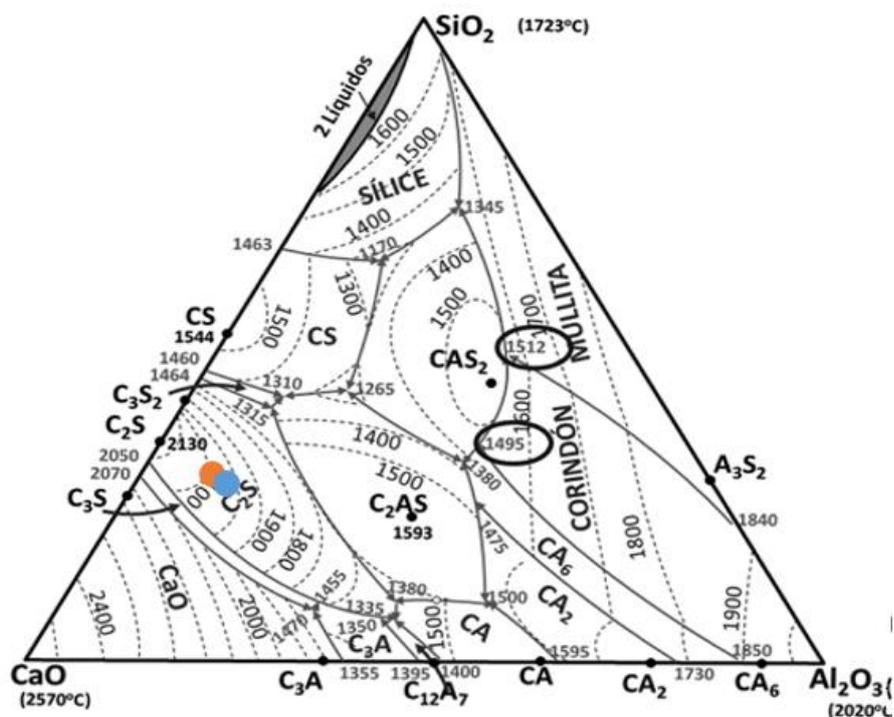
Figura 21 – Esquema de ternário CaO-SiO₂-Al₂O₃



Fonte: A AUTORA.

O ponto azul representa a composição da nova escória um pouco deslocado do ponto laranja que é a composição da escória antes da alteração. Com o intuito de manter uma fração líquida um pouco maior foi também alterada a adição de alumina (Al_2O_3) no vazamento de 25 para 50 kg. Essa alteração deslocou a composição da escória para menores temperaturas de fusão como mostrado na figura 22, onde em laranja é a composição da escória antes das alterações em azul após as alterações.

Figura 22 - Esquema de ternário CaO-SiO₂-Al₂O₃ após alteração de Al₂O₃



Fonte: A AUTORA.

Antes da alteração de adições de vazamento, a basicidade binária da escória tinha média de 2,06 na E6 (escória de chegada ao FP), porém após a alteração a escória da E6 passou a ser de 2,37. A tabela 6 mostra o incremento da basicidade das corridas do DIN 38MnS6 MOD após a alteração da escória.

Tabela 6 – Resultado antes e depois da alteração da basicidade da escória

Escória	BAS antes	BAS depois	Desvio Padrão
E6	2,06	2,37	0,22
E7	2,00	2,13	0,09
E11	1,79	1,92	0,09

Fonte: A AUTORA

Com a composição química das escórias foi realizada uma análise pelo FACTSAGE para verificação do percentual de fração sólida e líquida de duas corridas antes da alteração da escória e depois da alteração. A tabela 7 mostra o resultado da simulação, onde C1, C2, C3 e C4 são as corridas 1, 2, 3 e 4, respectivamente. C1 e C2 as corridas com fervura alta antes da alteração da escória e C3 e C4 as corridas sem fervura após a alteração.

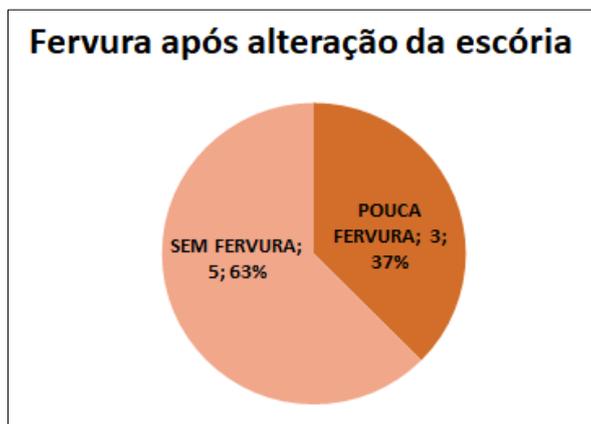
Tabela 7 – Percentual da fase sólida e fase líquida das corridas analisadas no FACTSAGE

	C1 FA	C2 FA	C3 FB	C4 FB
total fase líquida (% em massa)	95,20	91,61	93,54	92,02
total das fases sólidas (% em massa)	4,80	8,39	6,46	7,98

Fonte: A AUTORA

Além da alteração da escória, foi analisado o comportamento do aço nas corridas seguintes. De 8 corridas registradas, 5 foram sem fervura e 3 ainda tiveram pouca fervura como mostrado na figura 23. Não houve ocorrências de fervura alta no período em que se trabalhou com essa basicidade mais alta da escória. Contudo, foi necessário voltar com as condições anteriores de basicidade, pois o material começou a apresentar rejeição nas linhas de inspeção no que diz respeito a limpeza inclusionária. A escória mais endurecida perdeu a eficiência de captação de inclusões durante a desgaseificação e flotação.

Figura 23 – Avaliação de fervura das corridas após a alteração da escória



Fonte: A AUTORA

Nenhuma das 8 corridas após alteração da basicidade e controle de fervura ficou com hidrogênio fora de faixa.

Já em relação a ação de redução de pick-up pela diminuição da umidade da casca de arroz, foi alterado o local de armazenamento da casca para o centro da aciaria, entre as baias de sucata e o forno. Esse local é mais seco e protegido da umidade, pois fica longe de aberturas como portões. Além disso, foi reduzida a nota dada ao fornecedor de casca de arroz de modo que todo novo carregamento de casca que chega na usina é levado uma amostra do lote para análise de umidade no laboratório. Dois lotes foram devolvidos ao fornecedor por chegarem com umidade acima de 1%. Após, passado um período de tempo das alterações foram retiradas amostras de casca de arroz que estavam no local de uso na plataforma do LC e como mostrado na tabela 8 o teor de umidade da casca de arroz diminuiu consideravelmente.

Tabela 8 – Teor de umidade da casca de arroz após troca de local de armazenamento

Material	% umidade analisado
Casca 1	0,72
Casca 2	1,15

Fonte: A AUTORA

No mesmo período de teste de umidade da casca de arroz, os testes de pick-up de hidrogênio continuaram. Foi possível perceber uma diferença grande entre os primeiros resultados e os resultados do segundo teste mostrados na tabela 9. De 9 corridas medidas, apenas duas apresentaram um pick-up maior que 1,20 ppm. Ou seja, antes se tinha 56% das corridas com pick-up maior que o esperado, e agora passou para 22% das corridas com essa ocorrência. Mesmo assim, o esse pick-up não foi tão alto se comparado com de corridas do teste realizado anteriormente. Para o teste do pick-up, novamente foram consideradas corridas de diferentes qualidades, e não somente a DIN 38MnS6 MOD.

Tabela 9 – Pick-up de hidrogênio após alteração do local de armazenamento da casca de arroz

CORRIDA	H VD	H LC	PICK-UP
1	1,33	2,50	1,17
2	1,88	2,90	1,02
3	0,65	1,59	0,94
4	1,82	2,80	0,98
5	1,52	2,50	0,98
6	1,04	2,40	1,36
7	1,72	2,70	0,98
8	1,36	2,60	1,24
9	1,73	2,80	1,07

Fonte: A AUTORA

Como comentando anteriormente, o aço DIN 38MnS6 MOD precisa atender uma faixa de nitrogênio de 100 a 160 ppm. Para isso, a agitação do banho durante a desgaseificação é realizada com gás nitrogênio. Como esse aço apresenta uma dificuldade de desgaseificação levando em consideração o percentual de enxofre contido nele, foi criado um procedimento para que as primeiras corridas de sequência desse aço fossem feitas com nitrogênio durante os primeiros 22 minutos de processo no VD e os últimos 2 minutos fossem rinsados com argônio. A tabela 10 apresenta o resultado do teste realizado em três sequenciais de quatro corridas. As posições das corridas nos três sequenciais foram numeradas de 1 a 4.

Tabela 10 – Resultado do teste de gás de rinsagem

CORRIDA	POSICÃO	H MAX	H INFORMADO	RESULTADO	GÁS DE RINSAGEM
1	1	2,0	2,0	DENTRO	Argônio+Nitrogênio
2	2	2,0	1,6	DENTRO	Argônio+Nitrogênio
3	3	2,0	1,9	DENTRO	Argônio+Nitrogênio
4	4	2,0	2,0	DENTRO	Nitrogênio
5	1	2,0	2,0	DENTRO	Argônio+Nitrogênio
6	2	2,0	2,0	DENTRO	Argônio+Nitrogênio
7	3	2,0	1,9	DENTRO	Argônio+Nitrogênio
8	4	2,0	2,0	DENTRO	Argônio+Nitrogênio
9	1	2,0	2,2	FORA	Nitrogênio
10	2	2,0	1,7	DENTRO	Nitrogênio
11	3	2,0	1,8	DENTRO	Nitrogênio
12	4	2,0	1,4	DENTRO	Argônio+Nitrogênio

Fonte: A AUTORA

As três primeiras corridas do primeiro sequencial foram realizadas com a combinação de argônio e nitrogênio e a última apenas com nitrogênio. A corrida 4 foi rinsada apenas com nitrogênio e deu hidrogênio dentro de faixa, porém apresentou um

valor de 2,0 ppm, igual ao da corrida da corrida 1, que era uma primeira de sequência, ou seja, tinha uma criticidade maior em relação a pick-up. O segundo sequencial foi todo realizado com a combinação de argônio e nitrogênio e ficou todo dentro de faixa, ficando os valores em torno de 2,0 ppm. O quarto sequencial foi realizado de forma contrária de como foi realizado o primeiro sequencial. As primeiras três corridas foram rinsadas apenas com nitrogênio, ficando a primeira corrida fora de faixa. A última corrida que foi realizada com a combinação dos gases apresentou o menor ppm daquele sequencial e de todos os testes.

Apesar do ppm de hidrogênio não se mostrar um valor totalmente controlável por depender muito da umidade do ar e das ligas no dia de realização dos sequenciais, pelo teste realizado foi perceptível um aumento de desgaseificação nas corridas com a combinação dos gases, mostrando que a adição de argônio reflete numa desgaseificação mais efetiva.

6. CONCLUSÕES

O aço DIN 38MnS6 MOD tem algumas particularidades que o fazem ser o aço com maior quantidade de ocorrências de hidrogênio fora de faixa na usina. Esse aço tem uma faixa de nitrogênio para ser atendida e, dessa forma, o gás de rinsagem usado para a desgaseificação é o nitrogênio. O nitrogênio apresentou desempenho inferior em relação à desgaseificação realizada com a combinação argônio-nitrogênio.

Para controle de fervura foi proposto uma alteração de escória passando de uma basicidade de 2,00 para 2,13 na E7 com o intuito de quebrar as redes de silicato e facilitar a passagem de gases evitando a espumação durante o vácuo. A alteração da escória solucionou o problema de fervuras altas, porém dificultou a limpeza inclusionária do aço.

A casca de arroz calcinada foi o insumo analisado que apresentou maiores teores de umidade, enquanto o pó de cobertura e pó de molde não passam de 0,47% de umidade, a casca de arroz ultrapassou valores de 1,00 % de umidade chegando a 1,59% em um dos casos. Dessa forma, foi realizada alteração do armazenamento da casca de arroz dentro da aciaria e a umidade passou a ser analisada em todo lote que chega na usina. Dois lotes de casca de arroz que chegaram com 1,39 % (fora do valor de especificação de 1%) foram devolvidos ao fornecedor.

A combinação de todas as ações resultou na redução de hidrogênio fora de faixa do aço DIN 38MnS6 MOD de 6 a 0% de ocorrência de hidrogênio fora de faixa durante os testes de alteração da basicidade da escória, e de 25 a 8% durante os testes de rinsagem e alteração do armazenamento da casca de arroz.

Como considerações finais, a ação que envolveu a combinação de nitrogênio e argônio como gás de rinsagem durante o vácuo foi aplicada para outras qualidades com faixa de nitrogênio na especificação. Já a ação de mitigação de pick-up de hidrogênio resultou em redução de ocorrências de hidrogênio fora de faixa para todas as qualidades produzidas na usina.

7. SUGESTÃO PARA FUTUROS TRABALHOS

O aumento de basicidade foi eficaz para a redução de fervura durante o vácuo do aço DIN 38MnS6 MOD, porém ao aumentar o teor de cal na escória, diminuiu a fração líquida dessa escória. Ao diminuir a fração líquida da escória, também diminuiu a capacidade de captação de inclusões não metálicas dessa escória. As barras produzidas nessas condições não tiveram bom desempenho em relação à limpeza inclusionária ao passarem pelas linhas de inspeção. Como sugestão de trabalho futuro fica o estudo de desenho de uma escória com falhas na rede de silicatos, contudo com composição adequada que permita uma fração líquida maior a partir da adição de fluorita ou até mesmo um ajuste fino de Al_2O_3 que não comprometa a limpeza do aço por meio de inclusão por alumina.

8. REFERÊNCIAS

- ARAÚJO, L.A., **Manual de Siderurgia**. Vol.1, 2ª edição, São Paulo, 2005.
- ASSUNÇÃO, C. S. **Determinação da distribuição de água no resfriamento secundário do lingotamento contínuo da Vallourec Tubos do Brasil e se seus efeitos sobre o comportamento térmico do aço**. 2014. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.
- BIELEFELDT, W. V. **Engenharia de Inclusões Aplicada a Produção do Aço SAE 8620 na Aciaria**. 2003. Trabalho de Diplomação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.
- BISCARO, M. M., **aumento da assertividade do rendimento do alumínio em aciaria elétrica de aços especiais longos**. 2019. Trabalho de Diplomação em Engenharia Metalúrgica – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.
- JOHN, A. L. **Melhoria no Desempenho de Injetores Supersônicos em Operações em um Forno Elétrico a Arco**. 2009. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
- MILESI, S. V., **Redução de consumo de energia elétrica na produção de aço e aciaria elétrica através da reavaliação das temperaturas liquidus, superaquecimento e controle das temperaturas de lingotamento**. 2015. Trabalho de Diplomação em Engenharia – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.
- MOURÃO, M Bet al. **Introdução a Siderurgia**. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais e Mineração, 2007.
- POLISSENI, A. E. **Estudo da viabilidade técnica da utilização de escória de aciaria elétrica micronizada como material cimentício**. 2005. Tese de doutorado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.
- RIZZO, E. M. S. **Introdução aos processos siderúrgicos**. Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, 2005.

RIZZO, E. M. S. **Introdução aos processos de lingotamento dos aços**. Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, 2006.

SILVA, A.C.; MEI P.R.; **Aços e Ligas Especiais**. Editora Edgard Blücher, 2^a ed, 2006

TURKDOGAN, E. T. **Fundamentals of Steelmaking**. 1. ed. Institute of Materials, 1996.

ZORZATO, M. G. **Análise termodinâmica da incorporação de hidrogênio pelo aço líquido através da escória de refino secundário**. 2013. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013

CIP - Catalogação na Publicação

Oliveira, Ana Clara Dias
REDUÇÃO DE HIDROGÊNIO FORA DE FAIXA NO AÇO DIN
38MnS6 MOD EM ACIARIA ELÉTRICA DE AÇOS ESPECIAIS / Ana
Clara Dias Oliveira. -- 2021.
53 f.
Orientador: Wagner Viana Bielefeldt.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de
Engenharia, Curso de Engenharia Metalúrgica, Porto
Alegre, BR-RS, 2021.

1. Hidrogênio no aço. 2. Desgaseificação. I.
Bielefeldt, Wagner Viana, orient. II. Título.