

ANÁLISE DA CONTAMINAÇÃO POR HIDROGÊNIO NO LINGOTAMENTO CONTÍNUO DA CST⁽¹⁾

Marcelo Macedo Fialho⁽²⁾
Henrique Silva Furtado⁽³⁾
Sandro de Souza Santos⁽⁴⁾

Resumo

O hidrogênio é um elemento que fragiliza o aço e por isto o seu teor deve ser controlado para aços com requisitos de alta resistência mecânica. O presente trabalho objetivou quantificar o teor de hidrogênio no aço do distribuidor durante o processo de lingotamento contínuo e verificar a contaminação por umidade em diversos tipos de aço. Foi também feita uma comparação entre o nível de hidrogênio de aços em distribuidores com partida a quente e a frio⁽¹⁾ e com utilização de diferentes pós de cobertura (pó de cobertura ou palha de arroz). O teor de hidrogênio de aços provenientes do RH e submetidos a vácuo profundo (<50mBar) foi de 2ppm com desvio padrão de 0,6ppm. Aços tratados no RH mas não submetidos a vácuo profundo apresentaram teor de hidrogênio da ordem de 2,7 ppm com grande dispersão, apresentando desvio padrão de 1,3ppm. Aços tratados no IRUT(sem vácuo) apresentaram média de 4,1 e dp de 0,7ppm. Foi verificado que a contaminação no contínuo aumentou o valor de hidrogênio em média 32% sendo verificado um máximo de 60% em relação ao valor de hidrogênio do final da primeira corrida. Podemos concluir que o teor de hidrogênio do aço no distribuidor apresenta níveis baixos, média de 2,5ppm com 113 medidas e desvio padrão de 1ppm e está relacionado com o tipo de tratamento do refino. Ocorre contaminação na primeira corrida do distribuidor sem diferença entre distribuidores com partida a quente e a frio. Esta contaminação deve estar relacionada com o pó de cobertura e palha de arroz calcinada utilizados, não havendo distinção entre eles.

Palavras-chave: Lingotamento contínuo, Hidrogênio, Contaminação

(1) *Contribuição técnica para o XXXVI Seminário de Fusão, Refino e Solidificação dos Metais – Internacional, Vitória, ES, Brasil.*

(2) *Engenheiro Metalurgista, Especialista de controle técnico da produção de aço no lingotamento contínuo da CST*

(3) *Engenheiro Metalurgista, MSc, Especialista de controle técnico da produção de aço no lingotamento contínuo da CST*

(4) *Engenheiro Metalurgista, Especialista de controle técnico da produção de aço no lingotamento contínuo da CST*

1 INTRODUÇÃO

A presença de hidrogênio no aço pode afetar suas propriedades mecânicas e, por isso, materiais com requisitos de alta resistência demandam um controle do teor de hidrogênio no metal líquido.

No caso da CST os aços com restrição de hidrogênio são destinados à aplicação estrutural de alta resistência com $LR \geq 450$ MPa, vaso de pressão e caldeiras de alta e baixa temperatura, chapas grossas com requisito de sanidade interna, tubos de grande diâmetro para oleodutos, e aços destinados à indústria naval de média e alta resistência. Para os aços que apresentam restrição ao teor de hidrogênio, os limites superiores especificados para este elemento podem ser 2ppm (9% dos aços com restrição), 3 ppm (88%), 4 e 5 ppm (3%).

O hidrogênio pode incorporar no aço após a hidrólise da molécula de água. A água é proveniente da umidade de materiais higroscópicos que entraram em contato com o aço durante as adições no processo de refino e ajuste de temperatura do aço ou também do contato do aço com partes refratárias úmidas como, por exemplo, o distribuidor.

O presente trabalho visa a caracterização do teor de hidrogênio nos diversos tipos de aço do lingotamento contínuo da CST levando em consideração fatores do processo como tipo de tratamento e distribuidores com partida a quente e a frio.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Aparelho Utilizado

A medição de hidrogênio foi realizada pelo sistema Hydris (Heraeus Electro-Nite) que é constituído por uma lança, uma unidade pneumática, e uma unidade central de processamento.

A cada medida era utilizado um novo bastão descartável e com revestimento refratário que envolve a lança. Após cerca de quarenta segundos de imersão, o valor de hidrogênio é retornado na tela da unidade central. O bastão mede 1 m e cerca de 25 cm a partir de sua extremidade é imerso no aço líquido.

O sistema Hydris mede a pressão parcial de hidrogênio no aço líquido. A partir do valor da pressão obtém-se o valor de hidrogênio no metal líquido conforme equação abaixo:

$$H(ppm) = \frac{K_H}{f_H} \times \sqrt{PH_2}$$

Onde:

H é o teor de hidrogênio no aço em ppm

K é a constante de equilíbrio da reação de dissociação de hidrogênio gasoso no aço líquido

f é um fator de correção do teor que depende dos elementos de liga presentes.

2.2 Erro de Medição

O erro de medição pode ser decorrente do K_H/f_H impróprio para os valores de temperatura e composição química do aço medido e da profundidade de imersão.

O fator de K_H / f_H depende da temperatura e carbono equivalente conforme Tabela 1:

Tabela 1. Relação entre fator K_H/f_H com temperatura e carbono equivalente.

Temperatura (C°)	Carbono Equivalente (%)		
	~0	0,1	0,2
1510	0,715	0,705	0,696
1520	0,725	0,715	0,705
1530	0,735	0,725	0,715
1540	0,745	0,735	0,725
1550	0,755	0,744	0,734
1560	0,765	0,754	0,744
1570	0,775	0,764	0,754
1580	0,785	0,774	0,763

Observa-se que para o valor de K_H/f_H tem uma variação da ordem de 0,01 a cada 10 graus centígrados de temperatura e a cada 0,1% de carbono equivalente. Os valores de carbono equivalente não variam desta ordem de grandeza para um determinado padrão de aço devido limites de composição química especificados pelos padrões. Nos limitaremos então a considerar um erro devido variação de temperatura. Considerando que os valores podem variar de até 20° C, teremos uma variação de 0,02 em uma variável da ordem de 0,725. O resultado é de um erro de ±3%.

Outro fator de erro é a profundidade de imersão e espessura da escória. A Tabela 2 mostra a variação do erro percentual com os valores de escória e profundidade de imersão.

Tabela 2. Relação do erro percentual com profundidade de imersão e espessura da escória

Espessura da escória (cm)	Profundidade de imersão(cm)							
	15	20	25	30	35	40	45	50
2	-3,0	-1,5	0,0	1,4	2,9	4,3	5,7	7,0
4	-2,7	-1,2	0,2	1,7	3,1	4,5	5,9	7,3
6	-2,4	-1,0	0,5	1,9	3,4	4,8	6,1	7,5
8	-2,2	-0,7	0,8	2,2	3,6	5,0	5,4	7,7
10	-1,9	-0,4	1,0	2,4	3,9	5,2	6,6	8,0
12	-1,7	-0,2	1,3	2,7	4,1	5,5	6,9	8,2
14	-1,4	0,1	1,5	2,9	4,3	5,7	7,1	8,4
16	-1,1	0,3	1,8	3,2	4,6	6,0	7,3	8,7
18	-0,9	0,6	2,0	3,4	4,8	6,2	7,6	8,9
20	-0,6	0,8	2,3	3,7	5,1	6,4	7,8	9,1

Considerando uma variação de imersão de 15 a 35 cm e uma espessura de escória de até 10cm, temos que o erro pode variar de -3,0% até 3,9%. Podemos então considerar como erros percentuais totais:

Para menos: -6,1%

Para mais: +7,0%

Para este trabalho consideraremos um erro máximo de 7% do valor retornado.

A Tabela 3 mostra a ordem de grandeza dos erros para diferentes valores de hidrogênio obtido.

Teor de hidrogênio encontrado (ppm)	Erro máximo (ppm)
1	±0,07
2	±0,14
3	±0,21
4	±0,28
5	±0,35
6	±0,42
7	±0,49

2.3 Método

No presente trabalho o local de medição escolhido foi na linha do veio esquerdo do distribuidor quando o mesmo é visto da plataforma de lingotamento, olhando em direção contrária à velocidade dos veios (Figura 1).

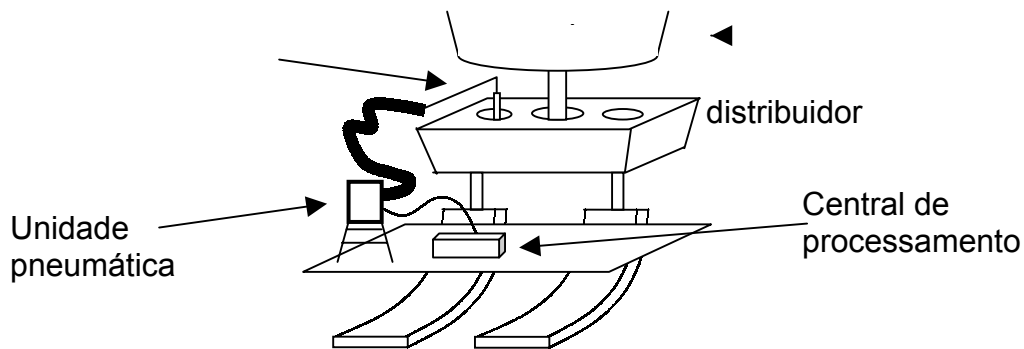


Figura 1. Esquema mostrando posição de medição.

Foram feitas no total 113 medidas em diversos tipos de aço. Para a primeira corrida do distribuidor objetivou-se 4 medidas e foi verificada a variação do teor de hidrogênio com a quantidade de aço lingotado na panela. Para as demais corridas foram feitas no máximo duas medidas.

Para verificar a influência dos diversos fatores no teor de hidrogênio, os dados foram relacionados para verificação de tendências levando em conta as dispersões. Considerações foram feitas de acordo com conhecimento do processo e referências.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Nível de Hidrogênio no Aço do Distribuidor

De forma geral os valores de hidrogênio encontrados foram baixos para todos os aços, com média bem abaixo de 6ppm, valor a partir do qual pode haver formação de bolhas (blow hole) ⁽²⁾. A Figura 2 mostra o teor de hidrogênio nos diversos tipos de aço.

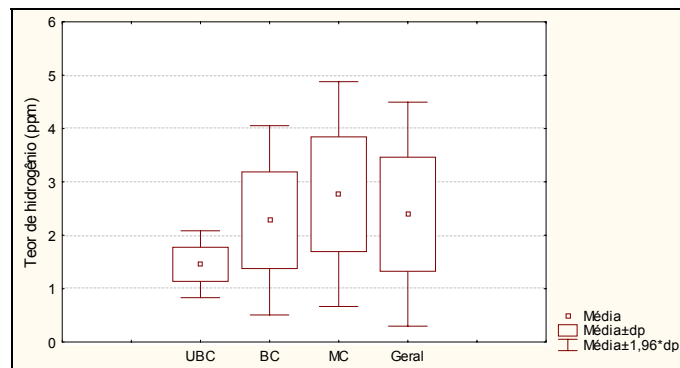


Figura 2. Dispersão do teor de hidrogênio encontrado nos diversos aços.

Pode ser observado que aços ultra baixo carbono apresentam valores menores de hidrogênio. Isto pode ser explicado pelo tipo de tratamento a que estes aços são submetidos. Todos eles são tratados no RH e submetidos a vácuo profundo. Isto não ocorre para todos os aços baixo e médio carbono.

De fato a Figura 3 relaciona o teor de hidrogênio com a presença de vácuo no tratamento e observa-se uma grande diferença entre o teor de hidrogênio de aços submetidos a vácuo profundo e sem vácuo. Para aços tratados no RH com vácuo de 50mBar, observou-se um valor intermediário com grande dispersão.

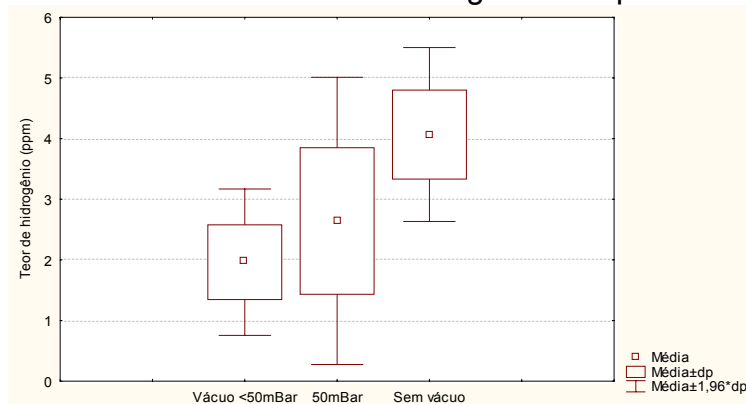


Figura 3. Comparação entre teor de hidrogênio de aços submetidos a vácuo profundo vácuo brando e sem vácuo

3.2 Contaminação Durante o Refino

A adição de material higroscópico como o cal pode ser uma fonte de contaminação de hidrogênio. As Figuras 4 e 5 mostram a relação entre o peso de cal adicionado durante o vazamento do convertedor e o teor de hidrogênio obtido no distribuidor. Para estes gráficos não foram considerados aços tratados com vácuo profundo no RH pois isto diminui o hidrogênio incorporado.

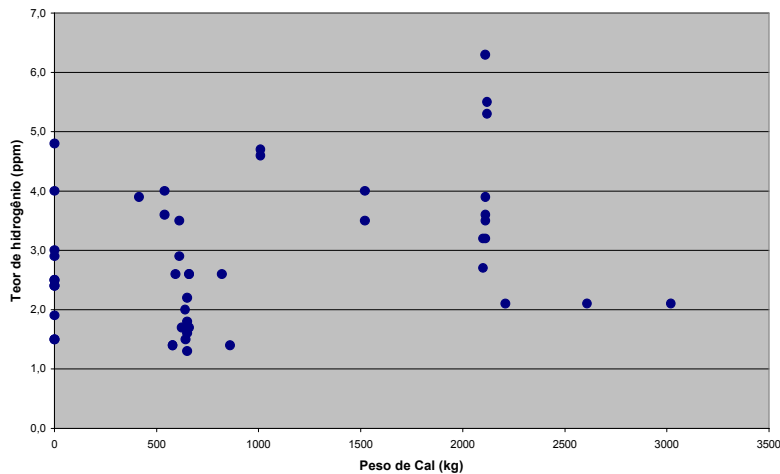


Figura 4. Relação entre peso de cal adicionado e teor de hidrogênio

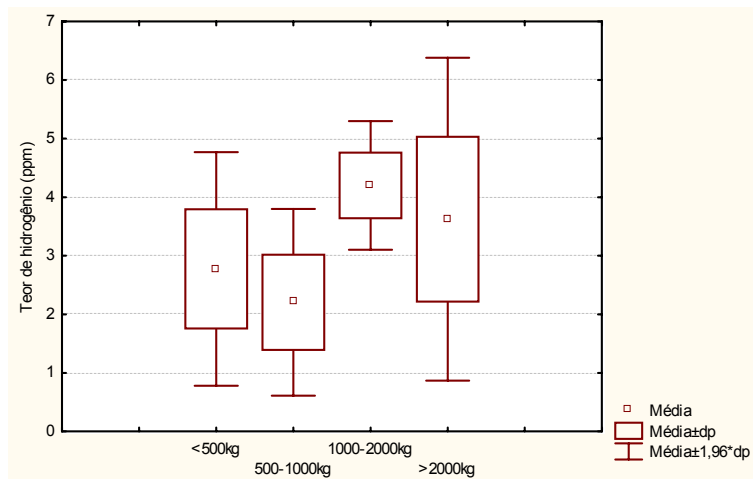


Figura 5. Média e dispersão do teor do hidrogênio com diferentes faixas de adição de cal

Embora exista uma dispersão muito grande dos valores nas várias faixas de adição de cal pode-se observar uma tendência. Os valores mais altos foram para aços com adição de cal acima de 2000 kg. A adição de cal na panela pode ser uma fonte de contaminação mas não se mostrou definidora do valor de Hidrogênio no aço. A grande dispersão pode estar relacionada à umidade relativa do ar, não considerada neste trabalho.

3.3 Contaminação no Lingotamento Contínuo

No lingotamento contínuo a contaminação pode ser dada pela umidade do distribuidor ou do pó de cobertura. Para verificar a influência destes dois fatores, foram feitas quatro medidas ao longo das primeiras corridas do distribuidor, as quais contêm o aço que faz o primeiro contato com o distribuidor. A maior quantidade de pó de cobertura ou palha de arroz calcinada (cerca de 60 % do total do distribuidor) é adicionada na partida. Foi freqüente a observação de um decréscimo no teor de hidrogênio, como mostra a figura 6. Os maiores valores no início da corrida devem estar relacionados com a contaminação de umidade. Com o tempo, a umidade residual do distribuidor acaba e há menos adição de pó de cobertura/palha de arroz. Isto tende a diminuir a contaminação.

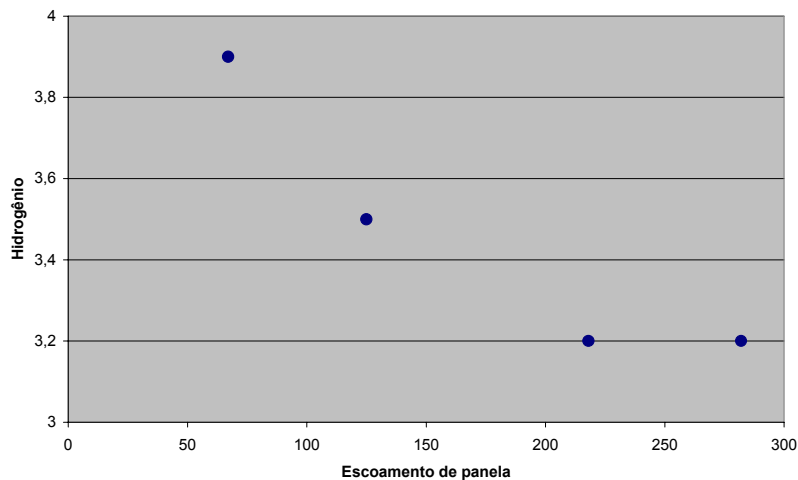


Figura 6. Relação entre escoamento da panela e teor de hidrogênio para aço API.

A Figura 7 mostra que de fato há uma tendência à redução do teor de hidrogênio ao longo da primeira corrida. Isto mostra que existe uma contaminação no início do lingotamento do distribuidor.

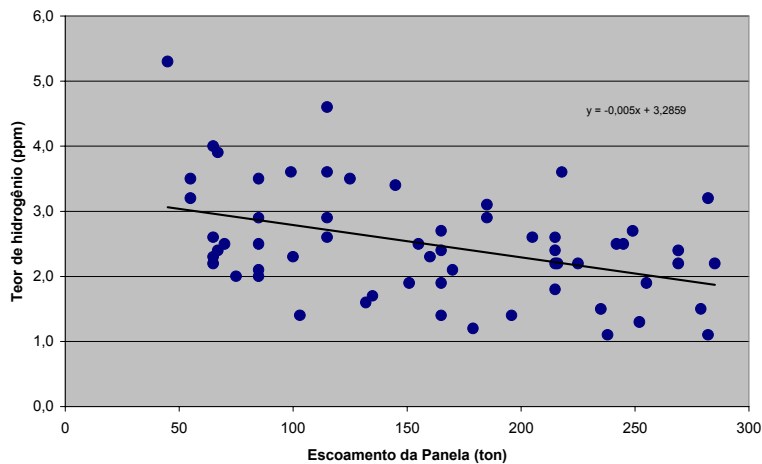


Figura 7. Variação do teor de hidrogênio ao longo da primeira corrida do distribuidor

3.3.1 Comparação entre distribuidores com partida a quente e com partida a frio

Na CST é prática comum a utilização de distribuidores com secagem feita na área de preparação dos mesmos. Esta secagem utiliza uma quantidade de gás bem menor que o aquecimento do distribuidor feito na plataforma de lingotamento. Em consequência, o distribuidor com secagem na área de preparação atinge uma temperatura bem menor que o seco com os aquecedores da plataforma de lingotamento. Utilizamos os termos, distribuidor com partida a frio e distribuidor com partida a quente para distingui-los.

Para compararmos a influência de distribuidores com partida a frio e distribuidores com partida a quente, relacionamos na Figura 8 os valores de teor de hidrogênio relativo ao último valor encontrado na mesma corrida (final do escoamento) com o aço escoado da panela. Isto foi feito para as primeiras corridas do distribuidor para ambas as partidas. A opção pelo teor de hidrogênio relativo (H/H_{final}) foi feita para evitar dispersão dos valores devido ao tipo de aço.

Pode-se observar que em ambas as partidas há uma tendência ao decréscimo do valor de hidrogênio. Este decréscimo, no entanto, não se mostrou distinto entre aços de distribuidores a quente e a frio. Pode-se verificar que a inclinação da reta foi a mesma.

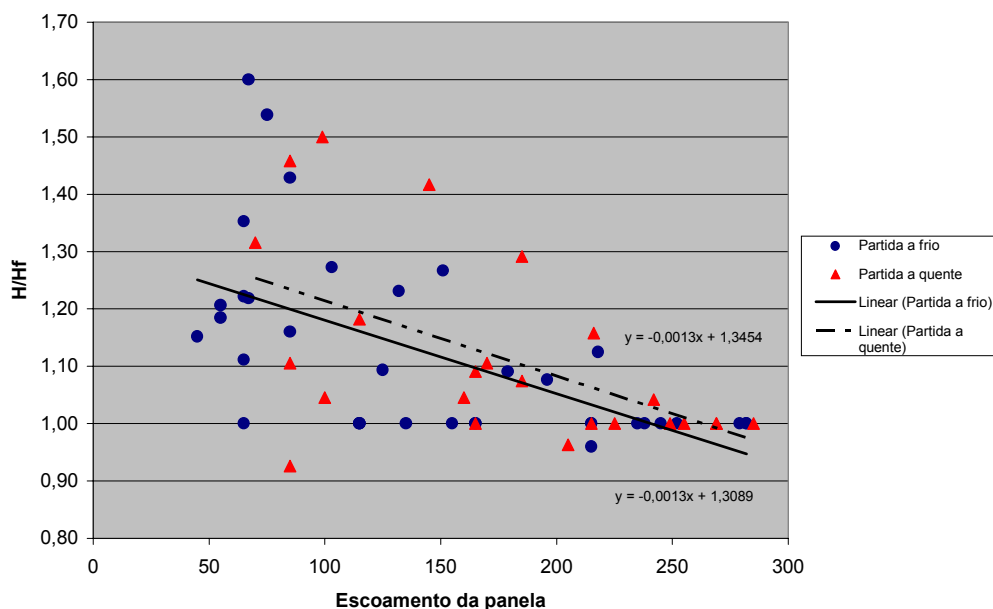


Figura 8. Teor relativo de hidrogênio (H/H_{final} da corrida) ao longo da corrida. Comparação entre distribuidores com partida a quente e a frio.

3.3.2 Comparação entre pó de cobertura e palha de arroz calcinada

O mesmo gráfico foi utilizado para se comparar decréscimo do hidrogênio relativo para aços que utilizaram palha de arroz calcinada e pó de cobertura (Figura 9).

O gráfico mostra uma ligeira diferença entre as retas de tendência, sendo mais acentuada a inclinação da reta referente ao pó de cobertura. Como esta diferença é

muito pequena, não se pode afirmar que o pó de cobertura tem maior influência na contaminação do aço que a palha de arroz.

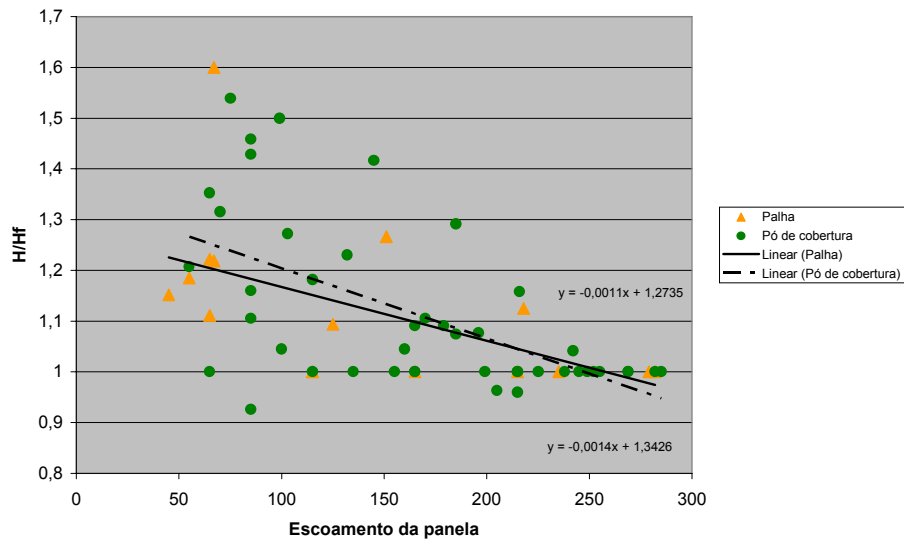


Figura 9. Relação entre teor relativo de hidrogênio (H/H_{final} da corrida) e escoamento da panela. Comparação entre corridas com pó de cobertura e com palha de arroz calcinada.

3.3.3 Grau de contaminação no distribuidor

Para quantificar o grau de contaminação por umidade no contínuo considera-se o mesmo gráfico de (H/H_f) relacionado com o escoamento (Figura 10), sem distinção de tipo de partida e tipo de pó de cobertura do distribuidor. Pode-se verificar que há grande dispersão dos pontos mostrando que índice de contaminação varia. A reta de tendência mostrou uma contaminação média de 32% (reta encontra a ordenada em 1,32). O maior índice observado foi de 60 % (H/H_f= 1,6). Corrigindo os valores, considerando um erro de 7%, obtém-se 41% e 71 % respectivamente.

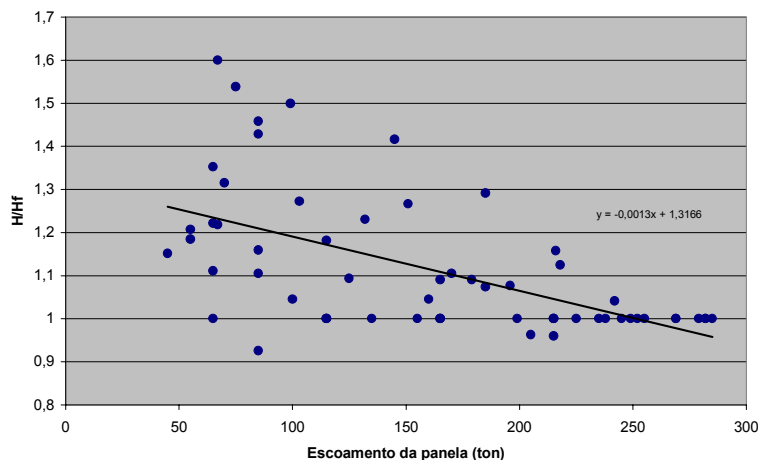


Figura 10. H/H_f ao longo do lingotamento das primeiras corridas do distribuidor.

A Tabela 4 propõe teores de hidrogênio de liberação no refino para as farias especificações de aço com restrição de hidrogênio.

Tabela 4. Proposta de teor de hidrogênio na liberação do refino para a primeira corrida do distribuidor.

Limite máximo de hidrogênio especificado (ppm)	Valor proposto de liberação do refino (ppm)	Valor conservador de liberação no refino (ppm)
2	1,4	1,2
3	2,1	1,8
4	2,8	2,3
5	3,5	2,9

4 CONCLUSÃO

O teor de hidrogênio do aço no distribuidor da CST apresenta níveis baixos, média de 2,5 ppm com 113 medidas e desvio padrão de 1ppm e está muito relacionado com o tipo de tratamento do refino, apresentando valores bem baixos para aços submetidos a vácuo menor que 50mBar 2ppm com desvio padrão de 0,6ppm. Ocorre contaminação na primeira corrida do distribuidor sem diferença entre distribuidores com partida a quente e a frio. Esta contaminação deve estar relacionada com o pó de cobertura e palha de arroz calcinada utilizados, não havendo distinção entre eles.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 ANDRADE, K. B.; MOREIRA, D. B.; DUARTE, J. C.; MATOS M. F., NASCIMENTO Z. D. Implementation of cold tundish at CST continuous casting process. **Revue de Metallurgie**, Paris, n.10, p.955-960, Oct. 2003.
- 2 ANDRADE, K. B.; SANTOS, S. S.; NASCIMENTO, A. D.; INVITTI FILHO, L.; FRACALOSI, R. L. Estudo sobre fatores causadores de colamento de aço no molde (“sticker”) e soluções adotadas para redução deste fenômeno. In: SEMINÁRIO SOBRE FUSÃO, REFINO E SOLIDIFICAÇÃO DOS METAIS, 32.,2001, Salvador. São Paulo: ABM, 2001. p.365-374.

ANALYSIS OF CONTAMINATION BY HIDROGEN AT CST CONTINOUS CASTING PROCESS

*Marcelo Macedo Fialho
Henrique Silva Furtado
Sandro de Souza Santos*

Abstract

The hydrogen is an element that affects the mechanical properties of the steel, thus, its amount is controlled for steels that requires high resistance. The present paper aimed to quantify the hydrogen rate in the steel of the tundish and verify the contamination by humidity in CST continuous casting process. The average hydrogen contents of steels treated on RH and which were submitted to high vacuum (less than 50mBar) was 2ppm. Other steels treated at RH at 50mBar had an average of 2,7 and standard deviation of 1,3ppm. Steels treated at IRUT not submitted to vacuum showed an average of 4,1 and standard deviation of 0,7ppm. It was verified that a contamination occurs in the steel of the first ladle of the tundish. The contamination corresponds to 32% of the initial hydrogen contents (average) and reached a maximum of 60%. We conclude that the hydrogen contents in the steel is low, having an average of 2,5ppm and standard deviation of 1 ppm and is related to the treating in secondary refining. The contamination occurs in the first heat of the tundish.

Key-words: Hydrogen, continuous casting, contamination.