

# POROSIDADE EM PEÇAS FUNDIDAS PELA ADIÇÃO DE INSUMOS COM NITROGÊNIO EM ACIARIA ELÉTRICA<sup>(1)</sup>

*Gilson Neves da Silva* <sup>(2)</sup>

## **Resumo**

O presente trabalho estudou a influência da adição de insumos contaminados com um alto teor de nitrogênio, que entraram na carga de elaboração de alguns aços manganês do tipo hadfield (astm a128), causando sucateamento de várias peças, seja pelo aspecto estético como também pelo aspecto de performance nos equipamentos. Essa adição se deu no período de refino na panela, quando se promove também a desoxidação do aço, juntamente com alumínio e cálcio-silício. Como não temos o sopro de oxigênio nessa etapa, os gases adicionados ficam aprisionados no metal, causando porosidade das peças fabricadas. O problema do nitrogênio em aços austeníticos do tipo hadfield é que ele pode causar fundidos porosos ou contribuir para fragilização pela formação de nitretos de alumínio. Para chegar à conclusão do problema apresentado, foram analisadas várias corridas elaboradas em forno elétrico a arco e, com a investigação sobre os insumos utilizados em corridas de peças boas e ruins, foi possível identificar os agentes causadores, que foram um ferro manganês alto carbono baixo fósforo e um ferro manganês baixo carbono. Os resultados obtidos recomendaram que a compra desses insumos contaminados não fossem mais utilizados na fábrica. O arraste de nitrogênio em fornos elétricos é maior do que em fornos de indução, por exemplo. Atualmente, o maior controle sobre o conteúdo dos gases é feito limitando a porcentagem de retornos que entram na composição da carga, encarecendo o produto, já que não se recomendam grandes quantidades, sendo o restante constituído de sucatas e ferro-ligas, bem mais caros.

**Palavras-chave:** hadfield, nitrogênio, ferro-ligas.

(1) XXXVI SEMINÁRIO DE FUSÃO, REFINO E SOLIDIFICAÇÃO DOS METAIS - ABM

(2) Mestre em Metalurgia; engenheiro de processos da metso minerals (antiga faço)

## 1 INTRODUÇÃO

Os aços austeníticos ao manganês foram descobertos por Sir Robert Hadfield em 1.882. Eles apresentam a característica de combinar alta ductilidade e tenacidade, com uma elevada capacidade de endurecimento por encruamento, tornando-os de grande utilização em minerações, pedreiras, perfurações de solo e peças submetidas a severas solicitações por impacto e abrasão.

Os aços analisados nesse trabalho foram os aços austeníticos ao manganês tipo Hadfield, segundo a norma ASTM A-128.

Na prática de elaboração do aço manganês, é feita a fusão do material em fornos elétricos, empregando sucatas, ferro-ligas e retornos de fundição.

Por problemas de alto conteúdo de gases (hidrogênio e nitrogênio) provenientes desses retornos, o emprego deles fica limitado a pequenas partes na montagem das cargas para os fornos ou mesmo a não utilização, dependendo das finalidades das peças, encarecendo o produto.

O nitrogênio aumenta os problemas com o aço manganês de 2 modos: um alto teor de nitrogênio pode causar o aparecimento de defeitos tipo gases ("blowholes") nas peças ou, em combinação com o alumínio, formando nitretos, que provocam a fragilização dos fundidos, pois esses compostos se localizam nos contornos de grão e, com altas concentrações de nitrogênio e alumínio, essas partículas seriam tão estáveis que não se dissolveriam com o tratamento de solubilização posterior.

Algumas operações são feitas visando diminuir a presença de gases, principalmente por injeção de gás inerte (argônio), mas o teor residual ainda fica no limite ou um pouco acima.

Outro artifício seria o uso de elementos fortemente formadores de nitretos, como alumínio, zircônio ou titânio. Mas aí vem o problema de fragilização citado acima ou aumento do custo do fundido.

### **Controle de Nitrogênio na Prática de Fusão**

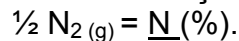
A porosidade por gases nos fundidos de aço manganês é causada por combinação de excesso de nitrogênio, hidrogênio e/ou oxigênio dissolvidos no metal líquido.

Quando as concentrações combinadas ou isoladas desses elementos estão acima de valores críticos, porosidades gasosas aparecem como resultado durante a solidificação no molde.

O hidrogênio pode advir de aquecimento insuficiente de refratários, umidade excessiva do ar, equipamentos ou insumos (cal, sucata e ferro-ligas), sendo que a medida preventiva é pré-aquecer a carga e os refratários. Uma vez que a peça esteja fundida, o hidrogênio no sólido é bastante rápido para difundir para fora enquanto o fundido ainda estiver morno e, com isso, não se acumula nos retornos.

Os fornos elétricos a arco introduzem nitrogênio adicional no fundido por causa das altas temperaturas e a ionização do gás nitrogênio nos eletrodos. Nos aços carbono e baixa liga, o sopro de oxigênio por lança remove carbono, formando bolhas de CO que ajudam a arrastar nitrogênio e abaixa o teor a níveis aceitáveis. Porém, para o aço manganês, não se sopra oxigênio ou se sopra apenas para queimar o silício, não ajudando muito na diminuição do nitrogênio.

Nitrogênio, por outro lado, resulta do arraste gradual da atmosfera durante a fusão e acumula-se nos retornos de fundição. Na região ao redor dos arcos nos fornos elétricos, a escória é afastada e acaba expondo o banho para a atmosfera e o plasma de alta temperatura do arco, causando, assim, a dissociação de moléculas de nitrogênio e, com isso, nitrogênio atômico é prontamente absorvido pelo metal, através da reação:



O típico controle de nitrogênio é limitar a porcentagem de retornos entre 40 a 80% da carga, borbulhamento com gás inerte, porém, mesmo isso é insuficiente para remover completamente os gases.

Algumas vezes, essa medida não adianta, e quando a porosidade torna-se preocupante, não é raro a fundição eliminar os retornos por completo na composição da carga do forno e preparar cargas somente com sucatas.

Vários estudos realizados mostram que peças fundidas começam a apresentar problemas críticos de gases e porosidades quando o teor de nitrogênio ultrapassa 300 ppm. Essa tolerância para o nitrogênio pode parecer baixa, especialmente considerando outros aços inoxidáveis cromo-níquel e a afinidade do manganês pelo nitrogênio. Porém, o alto teor de carbono dos aços manganês austeníticos mantém os sítios intersticiais ocupados, e, assim, não deixam muitos espaços para serem ocupados pelo nitrogênio.

Um método que ajuda na eliminação do nitrogênio é adicionar formadores de nitretos, tais como titânio e zircônio, seguido à desoxidação pelo alumínio.

O zircônio é mais efetivo que o titânio, e, ao mesmo tempo, não aumenta a susceptibilidade do fundido à porosidade induzida pelo hidrogênio.

os nitretos flutam parcialmente para a escória e parcialmente permanecem no aço como inclusões.

Uma desoxidação anterior eficiente é importante para o uso efetivo do formador de nitreto.

### **Fragilidade por Nitreto de Alumínio**

Um problema comum nos aços austeníticos ao manganês é a precipitação de carbonetos de cromo e manganês nos contornos de grão durante resfriamento lento nos moldes, causando a fragilidade, que será evitada através do adequado tratamento térmico de solubilização.

O nitreto de alumínio pode causar um problema semelhante.

Tipicamente, o nível de alumínio em um aço austenítico ao manganês é de 800 ppm ou menos. A equação de solubilidade do nitreto de alumínio é:

$$\log [\% \text{ Al, peso}] \times [\% \text{ n, peso}] = - (6724/T) + 1,7.$$

Por exemplo, a 1.135°C, o produto de solubilidade daria  $8,4 \times 10^{-4}$ .

Concluimos daí que, se tivermos um alto teor de nitrogênio e alumínio, a temperatura que conseguirá dissolver o nitreto terá que ser extremamente alta, passando muito além das temperaturas normais de solubilização, o que, logicamente, não será realizado em função dos problemas que resultarão, como descarbonetação e outros.

Com isso, os nitretos permanecerão sem dissolver-se no aço.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

De posse de várias peças que apresentaram problemas de porosidade, algumas possíveis causas foram levantadas em discussões técnicas, como umidade, nitrogênio, reação metal-molde, resina utilizada, etc.

Foram coletadas amostras dessas peças com porosidade para se fazer ensaios químicos, que apontaram um elevado teor de nitrogênio contido nesses fundidos, como mostrado na Tabela 1.

**Tabela 1.** Teor de nitrogênio e sanidade de peças fundidas

PEÇA	CORRIDA	TEOR DE NITROGÊNIO ppm	SANIDADE
MARTELO	2768	196	SEM POROS
MARTELO	2769	524	POROSA
MARTELO	2777	376	POROSA
CONE	2783	414	POROSA
MANTA	2784	202	SEM POROS
MANTA	2785	215	SEM POROS

Foi feito um rastreamento e foram analisadas várias corridas de aços manganês tipo Hadfield, comparando as adições de insumos desde a carga fria até as adições na panela, tentando descobrir quais matérias primas entraram na elaboração das corridas das peças com problemas e peças sãs, em termos de porosidade.

Para referência, esses tipos de aço levam cerca de 40% de retorno.

POROSIDADE  
NOS MARTELOS



### 3 RESULTADOS

Entre várias análises feitas desde o começo da investigação, o ensaio de determinação do nitrogênio para os insumos contaminados mostrou um altíssimo teor de nitrogênio contido, como pode ser visto na Tabela 2.

**Tabela 2.** teor de nitrogênio em diversos insumos da aciaria

MATERIAL	TEOR DE NITROGÊNIO ppm	IDENTIFICAÇÃO
Resíduo de Manganês	84	Fornecedor 1
Cavaco	38	Fornecedor 2
Estamparia	70	Fornecedor 3
Sucata oxi-corte	85	Fornecedor 4
Sucata oxi-corte	105	Fornecedor 5
Sucata oxi-corte	95	Fornecedor 6
Trilho de Mn	92	Fornecedor 7
Trilho de Mn	70	Fornecedor 8
FeSiMn	13	Fornecedor 9
Fe-Mn a/c	77	Fornecedor 10
Fe-Mn a/c	1397	Fornecedor 11
Fe-Mn b/c	600	Fornecedor 12
Corrida 2768	200	Final de panela
Corrida 2769	390	Final de panela
Corrida 2770	143	Final de panela
Corrida 2771	272	Final de panela
Corrida 2772	225	Final de panela
Corrida 2773	144	Final de panela
Corrida 2774	528	Final de panela
Corrida 2777	373	Final de panela
Corrida 2778	260	Final de panela
Corrida 2779	166	Final de panela
Corrida 2780	468	Final de panela
Corrida 2781	183	Final de panela
Corrida 2782	183	Final de panela
Corrida 2783	414	Final de panela
Corrida 2784	202	Final de panela
Corrida 2785	215	Final de panela
Corrida 2786	175	Final de panela

## 4 DISCUSSÕES

Por comparação entre corridas de peças consideradas sem porosidade e peças defeituosas, foi visto que, nas corridas com duas matérias primas recentemente adquiridas, um ferro-manganês baixo carbono e um ferro manganês alto carbono e baixo fósforo, ocorreram defeitos.

Cabe lembrar que o teor admissível de nitrogênio no aço manganês não deve ser muito superior a 200 ppm, chegando, quando muito, a 300 ppm. Acima disso, as peças darão problemas de gases e/ou porosidades, como ficou confirmado nessas análises.

A investigação mostrou que as corridas elaboradas com os ferro-ligas ferro manganês alto carbono baixo fósforo (com 1.347 ppm de nitrogênio) e ferro manganês baixo carbono (com 600 ppm de nitrogênio) apresentaram as peças com porosidade, sendo esses dois insumos os causadores dos problemas verificados na fundição, sendo que o primeiro foi o principal causador de falhas, pelas quantidades empregadas nas corridas, confirmadas pelos relatórios de fusão.

Se pensarmos que, numa corrida com 10% de Fe-Mn a/c bp, haveria um acréscimo de  $1.397 \times 0,10 = 139$  ppm de nitrogênio no aço, todas as corridas que entraram com uma quantidade grande desses ferro-ligas ultrapassaram o limite de solubilidade de 300 ppm. Vale lembrar que tivemos corridas com 20% desses insumos, gerando cerca mais de 200 ppm apenas deles. Considerando que o controle estatístico de processo mostra que o valor médio encontrado de nitrogênio nas corridas da nossa fundição varia de 150 a 200 ppm, esses acréscimos acima contribuíram claramente para a ocorrência dos defeitos.

## 5 CONCLUSÕES

Todas as peças com porosidades tinham o teor de nitrogênio acima de 300 ppm.

Como, desde o surgimento desse tipo de defeito, várias hipóteses foram levantadas, incluindo desde materiais de moldagem até aciaria, e a quantidade de peças sucateadas era preocupante, a descoberta da causa real do problema eliminou uma série de medidas preventivas que haviam sido tomadas em virtude do desconhecimento da origem correta dos defeitos, sendo que essas medidas significavam aumento de gastos ou diminuição da produtividade.

Essas duas matérias primas foram afastadas e não ocorreram mais porosidades causadas pelo excesso de nitrogênio.

## Agradecimentos

Agradeço pessoalmente a Deus e minha família.

Agradeço profissional e pessoalmente também à metso pelo apoio e estrutura da empresa para poder realizar meu trabalho no dia a dia.

## BIBLIOGRAFIA

- 1 KUYUCAK, S. **Nitrogen problem in austenitic manganese steels**. Des Plaines, Ill.: American Foundrymen's Society, 1999.
- 2 METSO MINERALS. **Manual**: processos metalúrgicos de aciaria. Sorocaba: 2002.
- 3 ELLIOT, J.F. Physical chemistry of high temperature reactions. **Electric Furnace Steelmaking**. p. 265-290, 1985.
- 4 ELLIOT, J. F. Physical chemistry of liquid steel. **Electric Furnace Steelmaking**, p. 291-320, 1985.



# POROSITY IN CASTINGS BY ADDITION OF RAW MATERIALS WITH NITROGEN IN ELECTRIC ARC FURNACE

*Gilson Neves da Silva*

## **Abstract**

This work has studied the influence of the addition of raw materials contaminated by high levels of nitrogen, that are introduced in the charge of elaboration of some hadfield manganese steels (astm a128), causing scrapping of several parts, both by the esthetic aspect and by the performance in the equipments. This addition happened in the refining period in the ladle, when the deoxidation of the steel is promoted, together with aluminium and calcium-silicon. As we haven't had the oxygen blow in this stage, the additioned gases remain in the liquid metal, causing porosity of the casting parts. The problem of the nitrogen in Hadfield manganese steels is that it can cause porous castings or contribute to embrittlement by the formation of aluminium nitrides. To get the conclusion of the presented problem, several heats elaborated in electric arc furnace were analysed and, with the investigation about the raw materials used in heats with good and bad parts, it was possible to identify the causing agents, a ferro manganese high carbon - low phosphorus and a ferro-silico-manganese. The obtained results recommended that the purchasing of these contaminated raw materials haven't happened anymore at the foundry. This is important, because the nitrogen pick up in electric arc furnace is greater than in induction furnaces, by instance. Presently, The main control about the gas content is limited to controlling the returns' ratio in the melting charge, increasing the price of the product, because it is used scraps e ferro-alloys, more expensive.

**Key-words:** hadfield, nitrogen, ferro-alloys.