

EVOLUÇÃO DOS PROCESSOS DE REFINO E LINGOTAMENTO DE AÇOS MICROLIGADOS E TRATADOS COM CASI NA CSN: CONTROLE DE INCLUSÕES E POROSIDADES⁽¹⁾

*Katsujiro Susaki⁽²⁾
Juliano Graziel Serra⁽³⁾
Eric Novaes de Almeida⁽⁴⁾
Antonio Henriques Botelho⁽⁵⁾*

Resumo

Os aços microligados ao Ti e Nb, com tratamento de modificação de morfologia das inclusões eram produzidos tradicionalmente na CSN através da rota conversor LD – forno panela – lingotamento contínuo. Dentro do programa de melhoria contínua da qualidade dos produtos e redução de custos, foi feita uma revisão completa das rotas e processos metalúrgicos. As principais não-conformidades eram os defeitos de porosidades e inclusões de aluminatos que levavam ao desvio de placas e BQ's e ocorrências de parada do laminador de tiras a quente devido à formação de bolsas. Comprovou-se que o gás responsável pelos defeitos de porosidades e bolsas é o Hidrogênio. Estruturou-se um programa de medição do teor de hidrogênio ao longo das fases de refino e avaliação da limpidez com caracterização via microscopia ótica e MEV, correlacionando-os com as modificações nos processos. A nova rota otimizada é constituída pelas etapas de conversor LD – forno panela – degaseificador RH – lingotamento contínuo, com a característica particular de injeção de CaSi antes do tratamento no RH. Passados alguns meses após a implantação, os resultados alcançados excederam as expectativas, obtendo-se índices de não-conformidade próximo de zero.

Palavras-chave: refino secundário, porosidade, inclusão, hidrogênio

(1) Trabalho a ser apresentado no XXXVI Seminário de Fusão, Refino e Solidificação dos Metais da ABM, Vitória – ES, Maio de 2005

(2) Engenheiro Metalúrgico – Companhia Siderúrgica Nacional

(3) Engenheiro Metalúrgico - Companhia Siderúrgica Nacional

(4) Engenheiro Metalúrgico - Companhia Siderúrgica Nacional

(5) Engenheiro Metalúrgico - Companhia Siderúrgica Nacional

1 INTRODUÇÃO

Os aços microligados ao Nb e Ti são aplicados para fins estruturais de elevada responsabilidade tais como tubos API, longarinas de veículos e rodas automotivas. Caracterizam-se por adições massivas de ferroligas e cal, baixo teor de enxofre, tratamento de modificação da morfologia das inclusões com CaSi e baixa velocidade de lingotamento. Entretanto, as ferroligas e cales são algumas das principais fontes de hidrogênio. Como a solubilidade dos gases típicos do aço, CO, N₂ e H₂, é muito inferior na fase sólida do que na líquida, é possível ocorrer a formação de porosidades sub-superficiais e no núcleo da placa. Se presentes sub-superficialmente, a escarfigem das placas pode torná-las aparentes e se não removidas ou, se as placas com maior gravidade não forem descartadas, podem resultar em defeitos superficiais.

A formação de porosidades de contração de solidificação no núcleo da placa é um fenômeno natural. Esta característica natural pode evoluir para o defeito bolsa e, se este defeito se evidenciar durante a laminação a quente, pode resultar em paradas no laminador e, em casos mais graves, quebra dos cilindros.

O tratamento com CaSi efetivamente promove excelente globulização das inclusões porém não é raro ocorrer, simultaneamente, aumento de oxigênio total, o que indica um aço mais sujo.

2 ASPECTOS TEÓRICOS

2.1 Formação de Porosidades em Placas

Teoricamente, existem duas possibilidades de se formar porosidades durante o lingotamento contínuo do aço: o aprisionamento/crescimento de porosidades pré-existentes e a nucleação heterogênea na frente de solidificação. Na literatura técnica é muito mais frequente trabalhos do primeiro tipo pois é prática universal a injeção de argônio através do conjunto gaveta/tampão e ou tubo submerso para se minimizar a deposição de alumina no tubo submerso. Uma fração destas inúmeras bolhas de argônio é aprisionada entre as dendritas em crescimento, localizando-se a uma profundidade em torno de 0,5 a 3,0 mm em relação à superfície da placa.⁽¹⁾ O argônio injetado levaria a crer que as porosidades na placa são constituídas essencialmente de Ar. Porém, de acordo com Yasunaka,⁽²⁾ as porosidades são constituídas principalmente por Ar e H₂, e residuais de N₂ e CO.

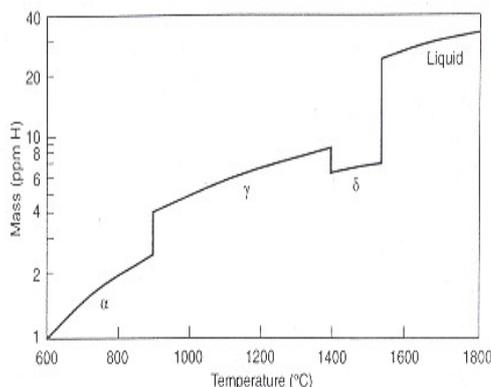


Figura 1. Solubilidade do H no ferro

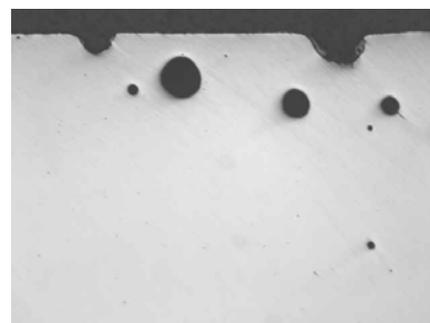


Figura 2. Aspecto das porosidades

Nos aços tratados com CaSi, não é prática na CSN injetar argônio e portanto neste caso a nucleação de gases teria que ocorrer na frente de solidificação. Considerando-se que os aços microligados são fortemente desoxidados e que apresentam na sua composição teores de Al e Ti, elementos com grande afinidade pelo H, pode-se supor que o H₂ é o principal gás responsável pela nucleação.

A nucleação e crescimento de uma bôlha só ocorre se a sua pressão interna for superior à soma das pressões a que esta bôlha está submetida, conforme a equação 1:

$$P_b = \sum P_i > P_{atm} + P_{Fe} + 2\sigma/r \quad \dots\dots (1)$$

Esta equação mostra que quanto menor o tamanho das bôlhas, maior é a supersaturação do soluto *i* necessária para a nucleação. Por outro lado, concorrem dois fatores importantes para esta nucleação. Em primeiro, ocorre uma forte contração de solidificação, principalmente nos aços hipo-peritéticos e, em segundo, a supersaturação no líquido é tanto mais elevada quanto mais elevada a fração solidificada. Se considerarmos o modelo de solidificação em equilíbrio, a concentração de *i* no líquido residual será dada pela expressão 2:

$$C_L^i = \frac{C_o^i}{1 + f_s(k - 1)} \quad \dots\dots(2)$$

A equação mostra que a concentração do soluto *i* no líquido residual cresce com a fração solidificada *f_s*. Considerando-se que o coeficiente de distribuição do H, segundo Morita,⁽¹⁾ é igual a 0,27, a profundidade média dos poros igual a 5 mm, constante de velocidade de solidificação *r* = 20 mm/min^{1/2} e que o efeito da tensão interfacial é desprezível,⁽³⁾ a pressão dos gases no interior dos poros é dada por:

$$P_{atm} + P_{Fe} + 2\sigma/r = 1 + 7000 * (5/20)^2 * 9,68 * 10^{-5} + 0 = 1,04 \text{ atm} \quad \dots (3)$$

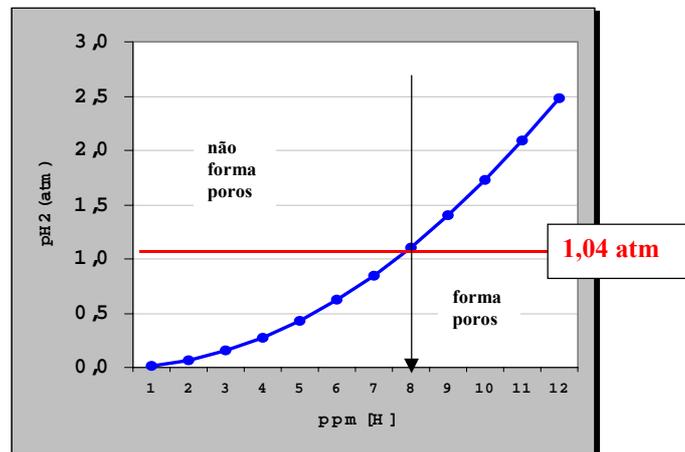


Figura 3. Teor crítico de H para a formação de porosidades

Então, a bolha gasosa só se formará e crescerá quando o teor de H no aço líquido for tal que a sua pressão P_{H2} de equilíbrio ultrapassar o valor calculado na equação 3. A consideração apenas ao gás H₂ é cabível pois, conforme será discutido mais adiante, os poros são constituídos quase que 100% por este gás.

Para o cálculo de P_{H2} de equilíbrio é razoável considerar a hipótese de que a porosidade se forma quando a fração local solidificada junto às dendritas é *f_s* = 0,9. Com isto, a concentração de H no líquido interdendrítico, C_H^L, é dada por:

$$C_H^L = C_H^0 / (1 + 0,9 * (0,27 - 1)) = C_H^0 / 0,343 \dots\dots\dots (4)$$

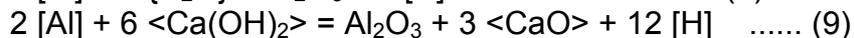
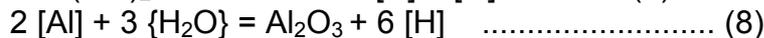
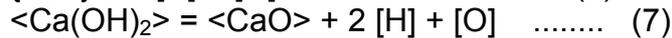
A equação de solubilidade do H no ferro líquido, bem como a sua constante de equilíbrio é dada por:

$$\frac{1}{2} \{H_2\} = [H] \dots \Delta G^0 = 36460 + 30,46.T \text{ joules} \dots K = 0,00222 \text{ a } 1520^\circ\text{C} \dots (5)$$

Utilizando-se as equações 4 e 5 obtém-se uma relação entre o teor de H no aço líquido e a pressão de H₂ nas porosidades formadas nos sítios interdendríticos, conforme mostra o gráfico da Figura 3. Este gráfico mostra que o teor limite de H acima do qual ocorre formação de porosidades sub-superficiais é aproximadamente 8 ppm.

2.2 Teor de Hidrogênio Dissolvido no Aço Líquido

Pode-se partir da hipótese de que o teor de H no aço ao final do sopro nos conversores é muito baixo e pouco influenciado pelas condições operacionais devido ao refino fortemente oxidante. As diferenças surgem a partir da etapa de vazamento quando materiais são adicionados, tais como ferroligas, cales, coque, sucata, etc. A água, livre ou quimicamente ligada aos materiais, sofre decomposição e o hidrogênio resultante pode ser incorporado ao aço líquido:



A cal é provavelmente a maior fonte potencial de H devido à sua facilidade de hidratação e à grande quantidade utilizada. O método de desoxidação é outro fator importantíssimo. Se o vazamento for do tipo efervescente, os gases CO e CO₂ gerados no processo diminuem substancialmente a interação do vapor d'água com o aço líquido. Por outro lado, se for do tipo acalmado, não só a geração de CO e CO₂ são muito menores mas também o alumínio atua como redutor do H₂O, incorporando prontamente o H ao banho, como mostram as reações 8 e 9.

Os elementos de liga também interferem na solubilidade do hidrogênio no aço líquido. Nota-se na Figura 4 a influência marcante do Ti. Como este elemento tem grande afinidade pelo H, a solubilidade é maior nos aços contendo Ti.

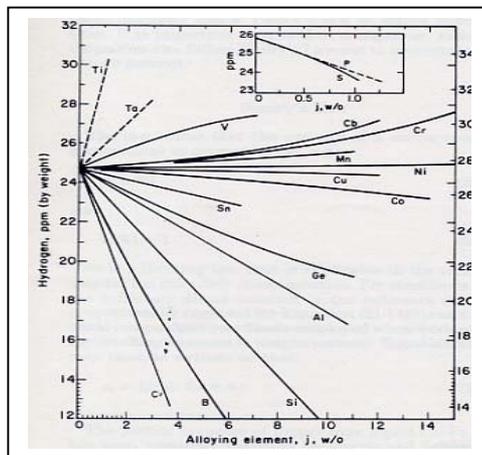


Figura 4. Efeito dos elementos de liga na solubilidade do H no aço a 1600°C

formadas após a injeção de CaSi, através do borbulhamento de argônio, não é eficaz. Ao contrário, seria melhor se, de alguma forma, proporcionasse o contato próximo entre um substrato sólido e as inclusões líquidas de aluminato de cálcio. Tal substrato poderia ser, por exemplo, as paredes refratárias do vaso e das pernas do desgaseificador RH.

3 OBSERVAÇÕES E ANÁLISE

3.1 Análise do Conteúdo Gasoso das Bolsas

Em outubro de 2003, após mais uma parada do LTQ por problemas de ocorrência de bolsas nos esboços, retirou-se uma amostra representativa da região problemática. A bolsa, relativamente grande, apresentava um vazio na região intermediária do esboço, cuja espessura era de aproximadamente 34 mm. Construiu-se um dispositivo semelhante ao de furação de tubulações em carga, de modo a garantir a preservação do gás interno, sem perda de pressão ou contaminação. Instalou-se uma conexão direta para análise em cromatógrafo gasoso, passando o gás em coluna PORAPAK e PM-5, obtendo-se a média de 99,77% de Hidrogênio e 0,034% de Metano em sua composição. Traços de Argônio também foram detectados, mas não quantificados.

3.2 Teor de Hidrogênio no Aço Líquido

Os teores de hidrogênio no aço líquido foram medidos com equipamento HYDRIS[®]. A Figura 6 apresenta os resultados de média e desvio padrão do teor de H medido no distribuidor, em função das rotas de refino secundário. Os dados relativos a tratamento sob pressão extra-baixa (< 5 mbar) referem-se a aços baixo-carbono.

As Figuras 7 e 8 mostra os teores de H antes e após o tratamento no forno panela e RH respectivamente.

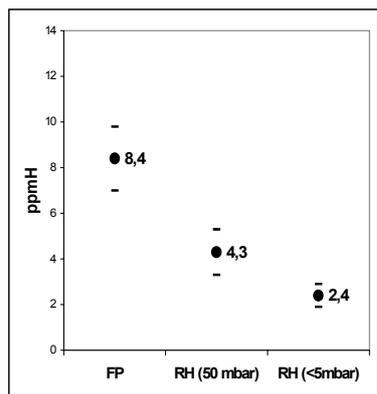


Figura 6. Influência das rotas FP ou RH sobre o teor de H medido no distribuidor

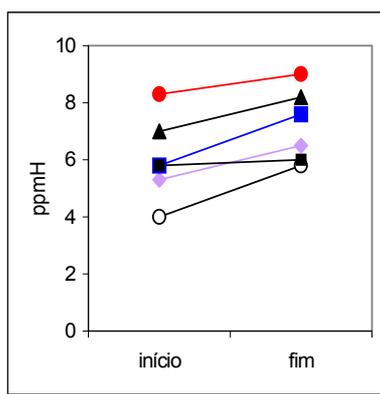


Figura 7. Teor de H na panela antes e após a tratamento no forno panela

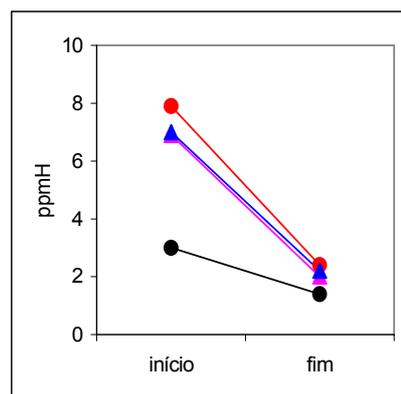


Figura 8. Teor inicial e final de H durante o tratamento no RH

3.3 Fontes de Contaminação por Hidrogênio

Observando-se os resultados de análise de H nas diversas etapas de processo e em diferentes rotas, chegou-se à conclusão que as ferroligas e cales constituem as principais fontes de contaminação. A Figura 9 apresenta os teores comparativos de H entre os aços da classe BC e MICROLIGADOS.

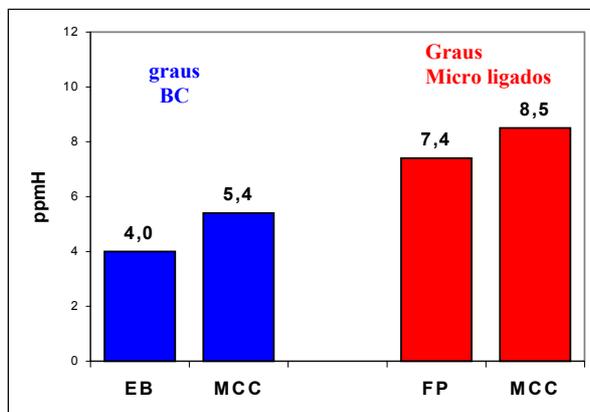


Figura 9. Efeito das adições na metalurgia de panela sobre o teor de H

3.4 Sucatamento de Placas por Porosidade

Em função da natureza da aplicação, as placas dos graus microligados são escafadas para remoção de defeitos superficiais. A escafagem também deixa visível os defeitos de porosidades. Muitas destas porosidades, que podem aparecer alinhadas ou isoladas, são removidas após escafagem. Entretanto, quando a escafagem não consegue remover o defeito, parte ou toda a placa é sucata. A Figura 10 apresenta os registros dos defeitos de porosidades relativo ao período out/2002 a nov/2003, mês em que os aços microligados passaram a ser produzidos através de uma rota diferenciada.

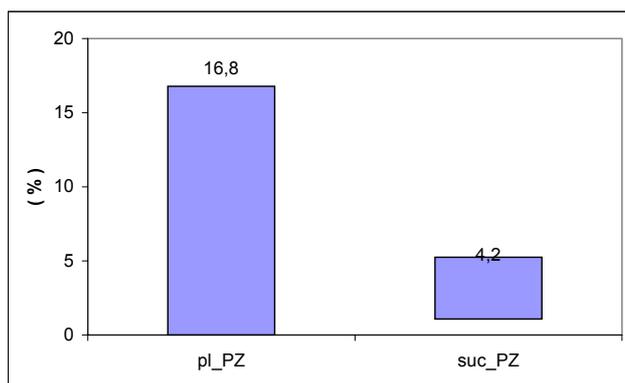


Figura 10. Sucatamento e incidência de porosidades em aços microligados

3.5 Desvio e Sucatamento de BQ's e Caracterização das Inclusões

Em alguns dos lotes de BQ produzidos antes de junho de 2003 notou-se a presença de inclusões de aluminatos/óxidos e sulfetos em níveis intoleráveis para a aplicação a que se destinavam sendo estes lotes desviados para uma aplicação menos nobre ou até mesmo sucata.

4 ALTERAÇÃO DAS ROTAS E PROCEDIMENTOS – RESULTADOS

Após a comprovação de que a origem do defeito bolsa nos esboços estava diretamente associada ao teor de hidrogênio no aço líquido, a primeira contramedida tomada foi a de alterar a rota de fabricação das placas de aço microligado de (LD → FP → MCC) para (LD → FP → RH → EB → MCC) a chamada rota tripla de refino secundário. Esta rota de fabricação foi adotada durante o período de nov/2003 até maio/2004. E, a partir de junho/2004 estabeleceu-se a rota (LD → FP → RH → MCC), a chamada rota dupla de refino secundário.

4.1 Resultados da Rota Tripla

A rota tripla consiste em fazer o tratamento de refino secundário em três unidades: forno panela FP, desgaseificador RH e estação de borbulhamento EB, com os seguintes objetivos:

- tratamento no FP: aquecer a corrida, permitindo o vazamento no conversor em temperaturas baixas e assim garantir a obtenção de baixo teor de P final; atua também como um buffer para facilitar a coordenação com as máquinas de lingotamento contínuo;
- tratamento no RH: desidrogenar o banho e efetuar adições de microligantes e alumínio; e
- tratamento na EB: injeção de CaSi para promover a globulização das inclusões.

Como resultado, reduziu-se substancialmente o teor de H, passando de 7 a 10 ppm para 3 a 4 ppm, medidos no distribuidor, e conseqüentemente obteve-se drástica queda no desvio de placas na escarfigem devido às porosidades.

Entretanto, no que tange a inclusões, a melhoria ficou aquém do esperado; praticamente eliminaram-se as ocorrências de inclusões de sulfeto porém ainda subsistiam as inclusões de aluminato em níveis indesejáveis.

4.2 Essência da Rota Dupla

A rota dupla foi inspirada nas considerações de Yin e colaboradores⁽⁵⁾ e Simpson, Tritsinits e Moore⁽⁶⁾ e objetivou-se promover a remoção das inclusões de aluminato no RH, após a injeção de CaSi no forno panela. As adições de microligantes, FeTi e FeNb, também são feitas no RH. No RH promove-se uma enérgica circulação do banho o que, segundo as considerações teóricas anteriores, promove a dissolução/deposição das inclusões líquidas sobre a escória e as paredes refratárias, resultando na limpeza do banho.

4.3 Resultados Consolidados

4.3.1 Sucatamento de placas por porosidades

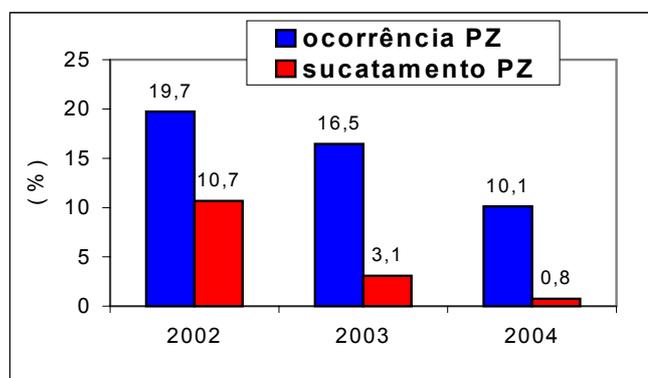


Figura 11. Sucatamento de placas por porosidade

Com a rota dupla, o teor médio de H medido no distribuidor foi de 4,3 ppm contra 8,5 ppm na rota tradicional FP. Esta desidrogenação refletiu-se na drástica queda tanto das ocorrências de porosidades como, principalmente, de sucata de placas, conforme mostra a Figura 11.

4.3.2 Caracterização metalográfica das inclusões – limpidez do aço

O exame das inclusões no microscópio eletrônico de varredura (MEV) de uma corrida típica de aço produzido através da rota dupla está apresentado na figura 12. Elas mostram claramente que as inclusões são constituídas essencialmente por CaO e Al₂O₃, com residuais de óxidos de ferro, manganês e titânio. Nota-se também uma “coroa” de CaS sobre a inclusão.

Em algumas corridas foram realizadas análises complementares de oxigênio total nas bobinas a quente cujos resultados estão apresentados na figura 14. Comprova-se a notável superioridade da limpidez dos aços produzidos via rota dupla sobre a rota convencional via forno panela, fato que já era visível nos exames metalográficos típicos, como o mostrado na Figura 13.

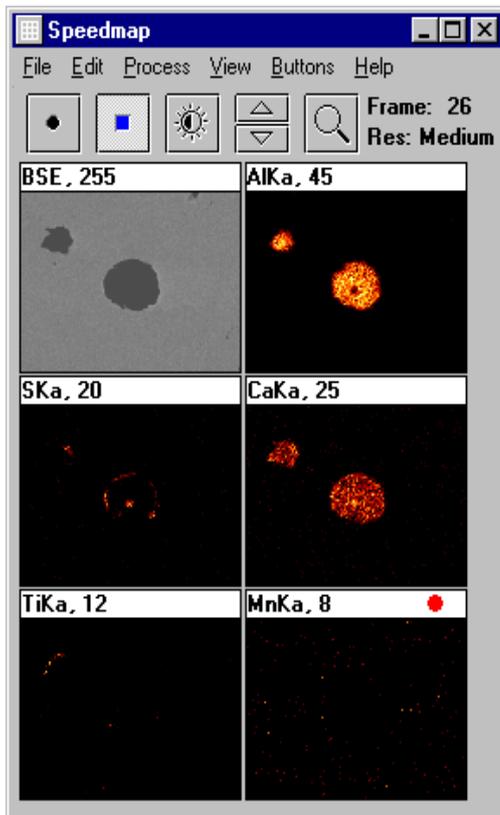


Figura 12. Resultados de exame das inclusões globulizadas no MEV

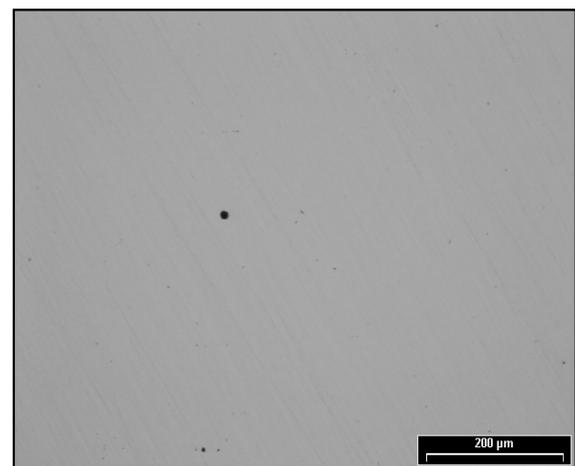


Figura 13. Metalografia ótica típica de aços 55X3 produzidos via rota dupla

4.3.3 Ocorrência de formação de bolsas

A implantação da rota dupla, praticamente eliminou as ocorrências de formação de bolsas, como mostra a Figura 15.

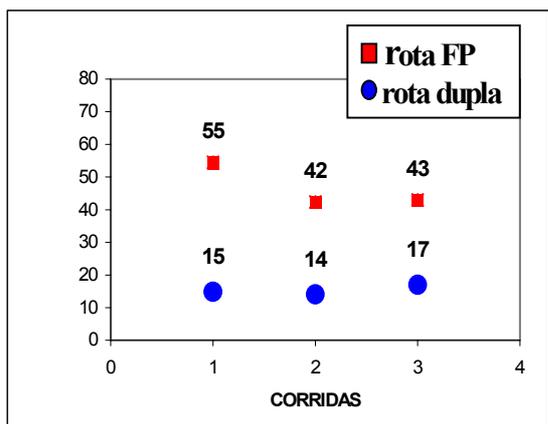


Figura 14. PpmO total nas BQ's

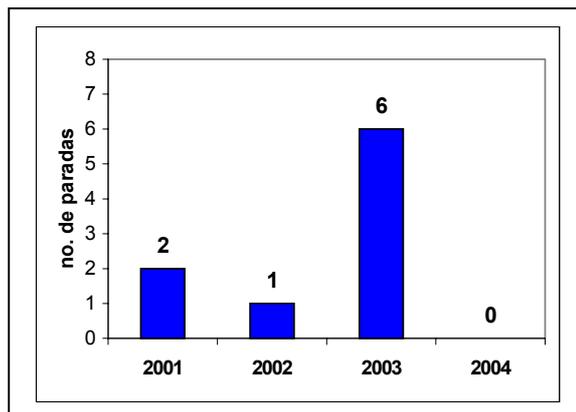


Figura 15. Paradas no LTQ por formação de bolsas

5 CONCLUSÃO

Os objetivos propostos por ocasião do lançamento do plano de melhoria foram plenamente alcançados. Muitos paradigmas há longo tempo estabelecidos, foram derrubados e, embora haja necessidade de um aprofundamento teórico muito maior para respaldar os procedimentos operacionais e melhorar os resultados, algumas conclusões preliminares podem ser enunciadas:

- a) a formação de bolsas e porosidades tem como causa principal o hidrogênio;
- b) o teor crítico de H acima do qual ocorre formação de porosidades é 8 ppm; entretanto a utilização de argônio, ou teores mais elevados de N no aço, diminuem o valor crítico;
- c) as principais fontes de hidrogênio são os materiais de adição, ferroligas e cales, principalmente os adicionados durante o vazamento do conversor;
- d) é possível conciliar a desidrogenação com a obtenção de um residual mínimo de Ca necessário para o controle da morfologia das inclusões; e
- e) o tratamento de circulação no RH é muito superior à pós-rinsagem na estação de borbulhamento de argônio para se promover a redução do nível de inclusões.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 MORITA, Z. Thermodynamics on the equilibrium distribution coefficients of solute elements between solid and liquid phases in iron alloys. **Tetsu-to-Hagané**, v.74, n.7, p.1210-1218, 1988.
- 2 YASUNAKA, H.; YAMANAKA, R.; INOUE, T.; SAITO, T. Pinhole and inclusion defects formed at the subsurface in ultra low carbon steel. **Tetsu-to-Hagané**, v.81, n.5, p.529-534, 1995.
- 3 ZHANG, L.; TANIGUCHI, S. Fundamentals of inclusion removal from liquid steel by attachment to rising bubbles. **Iron & Steelmaker**, n.9, p.55-79, 2001
- 4 ZHANG, L.; THOMAS, B. G. State of the art in evaluation and control of steel cleanliness. **ISIJ International**, v.43, n.3, p.271-291, 2003.
- 5 YIN, H.; SHIBATA, H.; EMI, T.; SUZUKI, M. Characteristics of agglomeration of various inclusion particles on molten steel surface. **ISIJ International**, v.37, n.10, p.946-955, 1997.

- 6 SIMPSON, I.D.; TRITSINIOTS, Z.; MOORE, L.G. Steel cleanliness requirements for X65 to X80 electric resistance welded linepipe steels. **Ironmaking and Steelmaking**, v.30, n.2, p.158-164, 2003.

IMPROVEMENT OF REFINING AND CASTING PROCESS OF MICROALLOYED AND Ca TREATED STEELS AT CSN: CONTROL OF POROSITY AND INCLUSIONS⁽¹⁾

*Katsujiro Susaki⁽²⁾
Juliano Graziel Serra⁽³⁾
Eric Novaes de Almeida⁽⁴⁾
Antonio Henriques Botelho⁽⁵⁾*

Abstract

Microalloyed and calcium treated steels were traditionally produced at CSN through the route BOF, ladle furnace and continuous casting. A complete revision of production route and metallurgical processes was set up in order to decrease downgrading and scrapping rate of slabs and hot coils. The main uncompliances to the standards were sub-surface porosity, aluminate type inclusion and stoppage of hot rolling mill due to blow hole formation at the center of slabs. It was confirmed that hydrogen was the main cause of porosity formation and blow holes. Hydrogen measurement was carried out at each refining step and a correlation was established between the gas content and the modifications in the refining processes. Cleanness and effectiveness of inclusion modification by calcium was also investigated by optical microscopy and under scanning electron microscope. The optimized production route ranges BOF, ladle furnace, RH degasser and continuous casting. The unique feature of the new process is that CaSi wire is injected before treatment in the RH. After putting the new process on stream, the scrapping and downgrading rate decreased to a negligible rate and a outstanding improvement of quality was achieved.

Key-words: secondary refining, porosity, inclusion, hydrogen

(1) Paper to be presented at XXXVI Seminário de Fusão, Refino e Solidificação dos Metais da ABM, Vitória – ES, May 2005

(2) Metallurgical engineer – Companhia Siderúrgica Nacional

(3) Metallurgical engineer – Companhia Siderúrgica Nacional

(4) Metallurgical engineer – Companhia Siderúrgica Nacional

(5) Metallurgical engineer – Companhia Siderúrgica Nacional