



# MODELAMENTO DA FORMAÇÃO DE POROSIDADES NA SOLIDIFICAÇÃO DE TARUGOS ATRAVÉS DO PROGRAMA THERMO-CALC<sup>1</sup>

Juliano Graziel Serra<sup>2</sup>  
Maurício Waineraich Scafi<sup>3</sup>  
Flávio Ferreira<sup>4</sup>

## Resumo

A porosidade é um dos defeitos mais comuns na produção de tarugos de LC de jato aberto. É motivo de expressivo sucateamento na laminação por trincas. Inúmeras causas são citadas na literatura como causadoras destes defeitos. Poucos trabalhos, no entanto, estudam sua formação a partir dos teores medidos dos gases H, N e O no aço líquido e dos valores estimados na frente de solidificação. Foi avaliada a influência de diversas variáveis de processo, sobretudo, as que influenciam o teor de H no aço. Foram comparadas corridas com utilização de escórias sintéticas sinterizadas com escórias convencionais. Foi desenvolvido um modelo de previsão de formação de poros a partir da composição química e dos gases presentes, usando o programa Thermo-calc. O modelo foi confrontado com a literatura e com os dados obtidos experimentalmente. Os resultados foram utilizados para tornar possível, em tempo real, ajustar o processo para evitar o aparecimento do defeito.

**Palavras-chave:** Solidificação; Porosidades; Gases; Thermo-calc.

## POROSITY FORMATION MODEL DURING BILLET SOLIDIFICATION USING THERMO-CALC SOFTWARE

## Abstract

Blow and pin holes are the most common defects in open cast billet production. It's a cause of significant rolling mill scrap due to the incidence of cracks on end product. Many causes are pointed out as sources of these defects. However, few papers study its formation based on measured values of H, N e O gases in liquid steel and estimated ones at solidification front. The influence of several process variables were investigated in this paper, mainly those factors related to the amount of H in steel. Heats using sintering synthetic slags and conventional slags are compared. It was developed a blow - pin holes prediction model based on the chemical composition and gases, through Thermo-calc program. The model results was compared to literature ones and experimental data. The Thermo-calc results were used to be possible, in real time, adjust the process and avoid the appearance of this defect.

**Key words:** Solidification; Blow holes; Gases; Thermo-calc.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 41º Seminário de Aciaria – Internacional, 23 a 26 de maio de 2010, Resende, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Engenheiro Metalúrgico; M. Sc.; Assessor Técnico de Processos, Gerdau Cosigua

<sup>3</sup> Engenheiro Metalúrgico; M. Sc.; Consultor Técnico, Gerdau Aços Longos S/A

<sup>4</sup> Engenheiro Metalúrgico; Dr. Sc.; Professor Adjunto, Universidade Federal Fluminense



## 1 INTRODUÇÃO

O processo de fusão e refino de uma aciaria elétrica utiliza intensamente gases como  $O_2$  e  $N_2$ , expõe o aço líquido à atmosfera contendo  $H_2O$  e  $CO + CO_2$ , que são gases formados no processo, bem como, requer inúmeros insumos contendo H e N residuais, como o coque, ou de umidade –  $H_2O$ . Deste modo é de se esperar que o aço líquido tenha uma quantidade significativa de elementos H, N, O e C, formadores de gases e, durante a solidificação, devido à reduzida solubilidade dos mesmos no sólido, haja um natural enriquecimento no líquido remanescente, favorecendo a formação de poros e conseqüentemente, de defeitos no produto final. O objetivo do presente trabalho foi estudar a formação de porosidades superficiais (*pin holes*) ou porosidades internas (*blow holes*) que provocam desvios da qualidade e sucateamento tarugos no lingotamento ou mesmo na laminação, devido à formação de trincas.

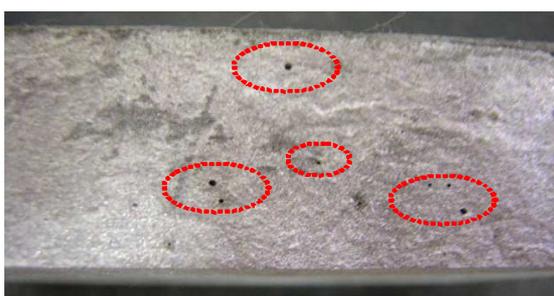
Foi investigada a influência dos elementos na formação de poros. Foram realizados experimentos industriais de diversas variáveis de processo, com especial ênfase nos fatores que influenciam o teor de H no aço, tais como: umidade relativa do ar, refrigeração dos eletrodos do forno elétrico e umidade da cal. Foram comparadas corridas com utilização de escórias sintéticas sinterizadas e de escórias convencionais. Para a realização dos cálculos termodinâmicos precisos foi usado o software Thermo-calc.

### 1.1 Formação de Porosidades nos Tarugos

#### 1.1.1 Caracterização

Os poros são um dos defeitos mais comuns na produção de tarugos de lingotamento contínuo de jato aberto. Os aços são acalmados ao Si - Mn com valores residuais de Al e o lingotamento contínuo faz uso de óleo lubrificante no molde.

Os poros superficiais (Figura 1a) apresentam formação de carepa na superfície interna e certa descarbonetação na matriz metálica ao redor do poro (Figura 1b). A carepa impede o caldeamento durante a laminação originando trincas.



**Figura 1(a)** - Aspecto visual dos *pin holes* na superfície do tarugo após limpeza com jato de areia.



**Figura 1 (b)** - Aspecto metalográfico dos *pin holes*. Ataque nital 2% e 100X de aumento.

Quando os poros superficiais apresentam uma profundidade acima da crítica e/ou os poros internos afloram à superfície no forno de reaquecimento, há formação das trincas no produto laminado, conforme mostrado na Figura 2.



Figura 2(a) - Aspecto das trincas superficiais de reduzida extensão e profundidade em uma barra laminada.



Figura 2 (b) - Aspecto metalográfico das trincas de profundidade de 0,4 mm e carepa no interior. Ataque nital 2% e 100X de aumento.

### 1.1.2 Metalurgia da formação das porosidades

A pressão crítica de gás para que uma bolha se torne estável no aço líquido pode ser representada pela equação 1,<sup>(1)</sup> onde  $P_A$  é a pressão atmosférica,  $P_F$  a pressão ferrostática,  $\sigma$  é a tensão superficial no ferro líquido e  $r$  é o diâmetro da bolha.

$$P_{Total} = P_A + P_F + \frac{2\sigma}{r} \quad (1)$$

Para uma bolha de gás de 1 mm de diâmetro, a pressão em excesso devido à tensão superficial é somente de 0,02 atm a 0,03 atm. Para o tamanho de *porosidades* observadas em lingotamento, o efeito da tensão superficial torna-se insignificante.<sup>(2)</sup>

A formação de *porosidades* subsuperficiais em lingotamento contínuo ocorrerá nos primeiros estágios da solidificação, a uma pequena distância abaixo do menisco, onde a pressão total é levemente superior à pressão atmosférica. Deste modo, pode-se utilizar como pressão crítica para formação de *blow holes* o valor de 1,05 atm.<sup>(3)</sup>

A pressão ferrostática cresce à medida que se afasta do menisco. Na saída do molde, a pressão ferrostática pode atingir 0,5 atm. Por isso, é usual identificar porosidades no tarugo até uma pele de espessura de 10 mm – 12 mm, onde a pressão total já está próxima de 1,5 atm.

Quando a soma das pressões parciais máximas de hidrogênio, nitrogênio e monóxido de carbono em equilíbrio com o aço líquido é maior que  $P_{TOTAL}$  (equação 2), então as “bolhas” ou “poros” podem ser formadas.

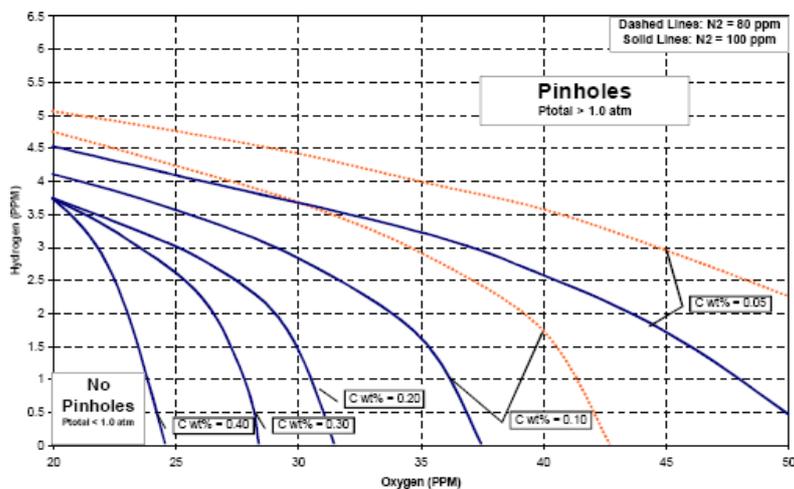
$$P_{gas}^{max} = P_{H_2}^{max} + P_{N_2}^{max} + P_{CO}^{max} > P_{Total} \quad (2)$$

Junker e Kreuser<sup>(4)</sup> realizaram experimentos com 14 corridas de aços de composições químicas similares com teores de carbono de 0,15% a 0,20%, nitrogênio variando entre 80 ppm - 90 ppm, oxigênio na média de 20 ppm e hidrogênio medido no lingotamento contínuo variando de 4,5 ppm a 7 ppm. Foram calculados os valores da pressão total dos gases e correlacionados com o número de porosidades encontradas no tarugo após solidificação.

Todas as corridas apresentaram pressão máxima dos gases dissolvidos maiores que 1,0 atm e, portanto, porosidades foram observadas em todos os casos. No entanto, só quando a pressão máxima se encontrava acima de 1,5 atm as porosidades



causaram defeitos durante a laminação. O diagrama típico obtido pelos autores está apresentado na Figura 3.



**Figura 3** – Diagrama de formação de porosidades<sup>4</sup> em aços de vários teores de carbono, para teores de nitrogênio entre 80 ppm e 100 ppm, teores de oxigênio entre 20 ppm e 50 ppm e teor de hidrogênio até 6,5 ppm.

### 1.1.3 Termodinâmica da formação das porosidades

As equações termodinâmicas são necessárias para calcular a pressão parcial dos gases H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e CO na frente de solidificação a partir da concentração dos elementos no aço líquido. Os gases diatômicos, como H<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, dissolvem-se no aço líquido e ficam em equilíbrio com a fase gasosa conforme a lei de Siervert – equações 3 e 4.

$$\frac{1}{2} H_2 = \underline{H}$$

$$K_{H_2} = \frac{h_{\underline{H}}}{\sqrt{p_{H_2}}}$$

$$h_{\underline{H}} = f_{\underline{H}} \times \% H$$

$$\ln K_H = -\frac{3770}{T} + 5.334$$

**Equação (3)<sup>(5,6)</sup>**

$$\frac{1}{2} N_2 = \underline{N}$$

$$K_{N_2} = \frac{h_{\underline{N}}}{\sqrt{p_{N_2}}}$$

$$h_{\underline{N}} = f_{\underline{N}} \times \% N$$

$$\ln K_N = -\frac{433.2}{T} - 2.870$$

**Equação (4)<sup>(5,6)</sup>**

$$CO = \underline{C} + \underline{O}$$

$$K_{CO} = \frac{h_{\underline{C}} \times h_{\underline{O}}}{p_{CO}}$$

$$h_{\underline{C}} = f_{\underline{C}} \times \% C$$

$$h_{\underline{O}} = f_{\underline{O}} \times \% O$$

$$\ln K_{CO} = \frac{2690}{T} + 4.767$$

**Equação (5)<sup>(5,6)</sup>**

A Figura 4 mostra que a solubilidade do H e N se reduz ao passar do líquido para o sólido. Na transformação de fase L → δ, a solubilidade máxima do N cai de 450 ppm no líquido, para não mais que 120 ppm no sólido δ. Em γ a solubilidade volta a crescer.

Pode-se então afirmar que os aços de baixo carbono, que têm expressiva fração de δ na transformação de fases, são críticos para a formação de porosidades.

O soluto rejeitado pelo sólido, enriquece o líquido remanescente na frente da solidificação. Essa concentração de H e N, fortemente aumentada, é utilizada para cálculo da pressão parcial máxima dos gases.

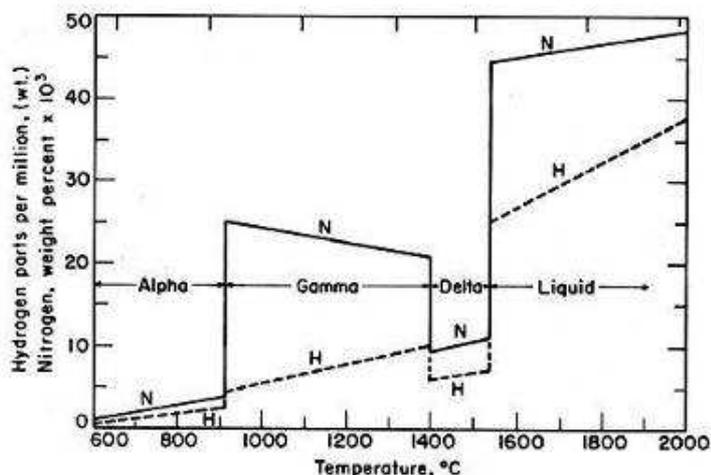


Figura 4 - Solubilidade do N e do H no ferro para temperaturas de 600°C - 2000°C. (7)

O Carbono e o Oxigênio apresentam o mesmo comportamento acima descrito. Tanto a concentração “enriquecida” de  $\underline{C}$  quanto de  $\underline{O}$  são utilizados para a previsão da pressão parcial máxima de CO.

A Figura 5 mostra esquematicamente o processo de crescimento das dendritas na zona líquida - sólida. Com o crescimento da fração solidificada, há um enriquecimento progressivo de soluto no líquido remanescente retido entre os braços das dendritas. As porosidades surgem nesses pequenos volumes de líquido retido, onde a soma das pressões parciais dos gases pode superar o valor de  $P_{total}$ . O processo de transformação Líquido  $\rightarrow$  Sólido de um aço está indicado na Figura 6. A solidificação se inicia na temperatura  $T_L$ , com um líquido de composição  $C_0$  e um sólido de composição  $kC_0$  ( $k$  é um coeficiente de partição). Na temperatura  $T' < T_L$ , a fração solidificada cresce e o líquido enriquecido de soluto passa a ter a composição  $L'$ . Imediatamente antes da reação peritética  $L + Fe \delta \rightarrow Fe \gamma$ , a temperatura atinge 1.495°C e o teor de C no líquido de 0,51%. Os modelos surgem para explicar a evolução da composição química do sólido e do líquido em função da fração solidificada. Para  $C_0=0,20\%$ , a reação peritética ocorre com a fração solidificada  $g=0,759$ .

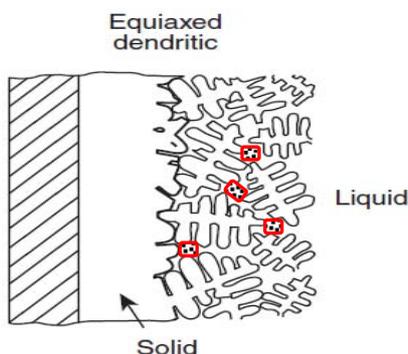


Figura 5 – Crescimento de dendritas na região líquida – sólida.

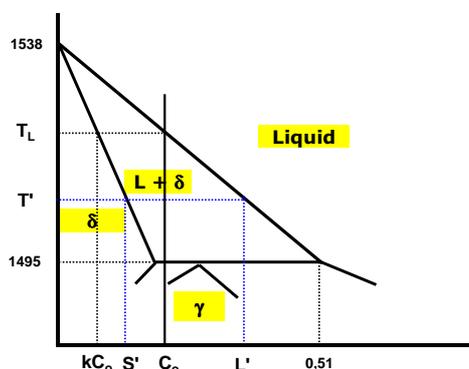


Figura 6 – Representação esquemática do diagrama de transformação de fase da liga Fe-C.



O enriquecimento do elemento soluto durante a solidificação do aço líquido foi estimado pelo modelo proposto por Turkdogan<sup>(8)</sup> na década de 60.

O modelo assume que todos os elementos solutos estão completamente misturados nos pequenos volumes de líquido retido entre os braços das dendritas e suas concentrações crescem progressivamente durante solidificação, conforme a equação 6, onde  $C_0$  é a concentração inicial uniforme do elemento (% em massa) no líquido.  $k$  é o coeficiente de partição do elemento entre o sólido  $Fe\delta$  ou  $Fe\gamma$  e o Líquido e  $g$  representa a fração do líquido solidificado.

$$Cl = \frac{C_0}{1 - (1 - k)g} \quad (6)$$

O modelo de Turkdogan originalmente não levava em consideração a transformação de fase de  $Fe\delta$  para  $Fe\gamma$  quando o líquido solidifica. Seu modelo era válido somente para aços de baixo carbono (% C < 0,15%).

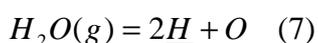
O modelo proposto por Huang e Liu,<sup>(6)</sup> utiliza as mesmas equações para cálculo do enriquecimento do soluto adotadas por Turkdogan em seu trabalho incluindo a reação peritética, além de considerar o modelo de Scheil<sup>(9)</sup> para os elementos substitucionais Si e Mn.

O coeficiente de partição dos solutos é distinto para as reações  $L \rightarrow \delta$  e  $L \rightarrow \gamma$ . Devido ao maior valor de  $K_C$ ,  $K_H$  e  $K_N$  no  $Fe\gamma$  do que no  $Fe\delta$ , as concentrações ou pressões parciais desses elementos atingem um valor máximo na reação peritética. Não se deve esperar uma diferença tão significativa nos teores de  $\underline{O}$  após a reação peritética. Os coeficientes de partição do  $\underline{O}$  são similares nas fases  $\delta$  e  $\gamma$ . Como são os mais baixos entre os demais elementos, é uma indicação da menor solubilidade em qualquer uma das fases e uma tendência de maior segregação no líquido remanescente.

Diferentemente do N e H, no entanto, a concentração de  $\underline{O}$  não pode crescer livremente. Os elementos desoxidantes Si, Mn e Al presentes no aço líquido, reagem com  $\underline{O}$  formando óxidos e representam um “freio” ao crescimento do  $\underline{O}$ . A previsão acurada do  $\underline{O}$  é um das maiores dificuldades do modelo.

#### 1.1.4 Fontes de H no processo de fabricação

Em aços com reduzida carburação na panela, a absorção de hidrogênio pelo aço é fundamentalmente devida à umidade. Utilizando a reação de dissociação do vapor da água e sua constante de equilíbrio, diversos diagramas de equilíbrio podem ser obtidos.



$$K = \frac{[ppmH]^2 \times [ppmO]}{p_{H_2O}(atm)} = 1,77 \times 10^6 \text{ a } 1600^\circ C \quad (8)$$

Alguns conceitos relevantes podem ser destacados na Figura 9. Quando os teores de  $\underline{O}$  são muito elevados, a solubilidade do H é muito limitada. Deve-se esperar, portanto, que a absorção do H no FEA com 600 ppm a 1.000 ppm de  $\underline{O}$  seja significativamente menor que no FP com 20 ppm a 50 ppm de  $\underline{O}$ . Ao crescer a pressão parcial de  $H_2O$ , a solubilidade do  $\underline{H}$  também cresce. É de se esperar que em períodos chuvosos (verão) haja um maior teor de  $\underline{H}$  no aço que em períodos secos (inverno)<sup>(10)</sup> e que haja uma correlação entre  $\underline{H}$  e a umidade absoluta do ar, conforme apresentado na Figura 8.

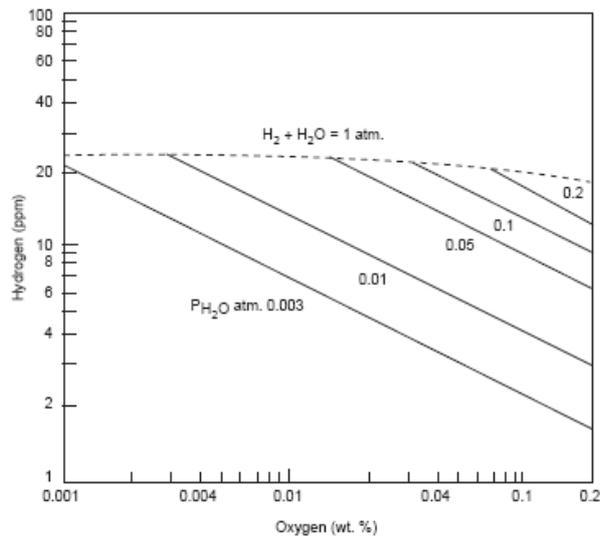


Figura 7 – Concentração de hidrogênio e oxigênio no ferro líquido a 1.600°C em equilíbrio com as composições indicadas das misturas H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.<sup>(8)</sup>

### 1.1.3.1 Absorção de hidrogênio no forno elétrico

Água na forma de vapor no ar ou na forma líquida na sucata, cales, carburantes e refrigeração de eletrodos são as principais fontes de H no forno elétrico. A basicidade da escória e seu nível de oxidação contribuem também para o aumento da absorção de hidrogênio.<sup>(10)</sup> A absorção é minimizada devido as bolhas de CO formadas no processo arrastarem para fora consideráveis quantidades de hidrogênio.<sup>(11)</sup>

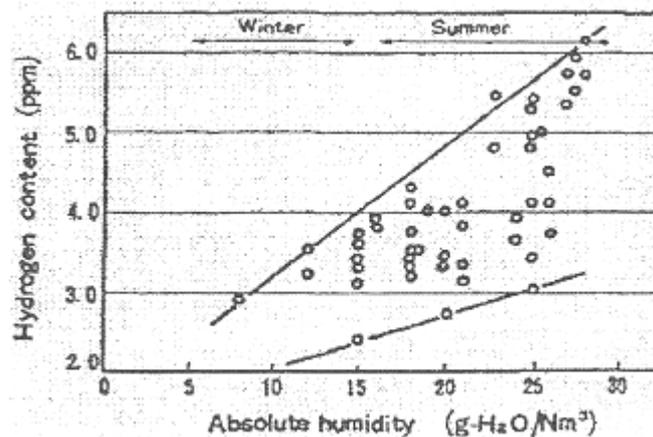


Figura 8 – Teor de hidrogênio em função da umidade absoluta do ar no inverno e no verão.<sup>(12)</sup>

A escória do FEA pode ser uma fonte significativa de H para o aço. As reações 7 e 8 sugerem crescimento contínuo do teor de OH<sup>-</sup>, enquanto existir uma fonte de H e íons de O livre na escória para reagir.

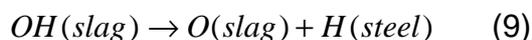


Durante a transferência do aço do forno para a panela, dois importantes fatores influenciam na absorção de H neste momento.



O primeiro importante fator é que se adiciona a maior quantidade de ligas e desoxidantes no vazamento. Uma vez que o aço fica desoxidado, a solubilidade de hidrogênio aumenta sensivelmente.<sup>(5)</sup>

O segundo importante e controlável fator é a passagem de escória do forno para a panela. A escória que está agora sobre o aço começará a entrar em equilíbrio, representado pela reação 9, liberando H para o aço.



### 1.1.3.2 Absorção de hidrogênio do forno panela

A cal adicionada para o ajuste da composição química das escórias da panela é um das maiores fontes de H para o aço. Experimentos<sup>(13)</sup> executados em laboratório investigaram o efeito da cal hidratada –  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  - nos teores de hidrogênio de aços carbono (Figura 9).

O  $\text{CaO}$  é altamente higroscópico e pode formar hidróxido de cálcio. As condições climáticas podem exasperar essa situação. Quando em contato com o aço líquido decompõe-se e libera  $\underline{H}$  para o mesmo. A utilização de escórias sintéticas ao invés da cal torna-se uma alternativa atrativa para reduzir a absorção de H no Forno Panela.<sup>(14)</sup>

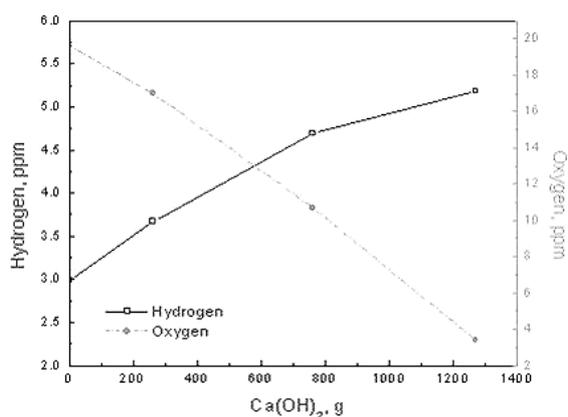


Figura 9 – Absorção de hidrogênio devido a adição de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  na escória.<sup>(13)</sup>

### 1.1.3.3 Absorção de hidrogênio do lingotamento contínuo

A umidade da palha de arroz e presente no óleo de lubrificação dos moldes são as principais fontes de H para o aço, sobretudo pelo aço estar desoxidado nessa etapa. Apesar de ser um desvio do processo, a secagem inadequada dos refratários do distribuidor é responsável pela desclassificação importante de tarugos.

O uso de óleos lubrificantes no molde do lingotamento contínuo, mesmo isentos de umidade, já é considerado um fator favorável à formação de porosidades. Por efeito das elevadas temperaturas na região do menisco, há uma decomposição do óleo lubrificante gerando carbono, que é o lubrificante sólido e vapores do óleo. Há um aporte de H, porém a literatura não é conclusiva quanto à contribuição para a formação de *pin-holes*.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

Todos os experimentos foram realizados em escala industrial. As composições químicas das corridas, inclusive C e N, foram determinadas por um espectrômetro



de emissão ótica ARL modelo 3460. O teor de Oxigênio dissolvido no aço foi determinado pelo método Celox.<sup>(15)</sup> O equipamento de medição direta de hidrogênio HYDRIS<sup>13</sup> foi utilizado para determinar o teor de Hidrogênio.

Todas as medições foram realizadas no distribuidor da máquina de Lingotamento Contínuo no instante em que 50% da corrida já havia sido lingotada, minimizando o efeito de misturas.

Foi utilizada selagem gasosa no molde a fim de reduzir a reoxidação do aço. Foi adicionado ainda Alumínio em fio diretamente no jato de aço no interior do molde para realizar uma desoxidação complementar. Com esta prática estima-se obter uma redução dos teores de oxigênio em relação à última medição que ocorre no distribuidor. Acredita-se que é possível reduzir o teor de oxigênio do aço para um valor entre 10 ppm a 15 ppm.

Diversas condições operacionais foram avaliadas para verificar a influência nos teores de H, N, O e C, o impacto na pressão parcial dos gases e conseqüentemente, na formação de porosidades nos tarugos (Tabela 1). Dentro dos limites da prática industrial, procurou-se minimizar as variações dos parâmetros não avaliados.

**Tabela 1** - Condições operacionais avaliadas

Condição	Descrição	# Corridas
1	Corridas produzidas com a prática usual de formação da escória na panela com cal e fluorita	70
2	Corridas produzidas com a prática modificada de formação da escória na panela substituindo a cal e fluorita por escória pré-sinterizada	21
3	Corridas produzidas com alteração na vazão de água de refrigeração dos eletrodos de 25 l/min para 20 l/min ou 15 l/min	21
4	Idem a 1 com monitoração da umidade relativa do ar	18
5	Idem a 2 com monitoração da umidade relativa do ar	15

Foram realizadas contagens de porosidades – *pin holes* e *blow holes* – em todas as corridas utilizadas no experimento utilizando técnicas convencionais. Para contagem de *blow holes*, a inspeção visual é realizada na seção transversal da amostra. Para contagem de *pin holes*, a inspeção visual é realizada na superfície da amostra, após remoção da carepa por jato de granalha. O resultado final é a soma da quantidade encontrada nas 4 faces e expressa em # / m<sup>2</sup>. Em casos específicos foram realizadas análises metalográficas em microscópio ótico e em microscópio eletrônico de varredura acoplado ao sistema EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) que permite identificar os elementos presentes nas inclusões.

Na modelagem do cálculo das pressões parciais dos gases foi utilizado o programa termodinâmico Thermo-calc. O modelo as calcula considerando o enriquecimento de soluto na frente de solidificação e utiliza como dados de entrada os valores medidos nos experimentos realizados. A elaboração do modelo propriamente dito será objeto de outro trabalho da ABM.

Os resultados obtidos foram comparados com os modelados por Huang e Liu.<sup>(6)</sup>



### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Experimentos em Escala Industrial

Comparando os resultados da Tabela 2, observa-se que utilizando escória sintética (condição 2) os teores de H reduzem-se significativamente. O máximo da condição 2 é inferior à média da condição 1.

Provavelmente esta diferença está associada à umidade presente na cal e na fluorita utilizada no processo de fabricação dos aços. Como citado anteriormente a escória sintética apresenta elevada resistência à absorção de umidade pelo fato deste produto passar por um processo de sinterização durante sua fabricação.<sup>(15)</sup>

Já o teor de Nitrogênio está semelhante nas duas condições, visto que nenhuma modificação no processo foi realizada a fim de alterar esta condição.

O teor de oxigênio apresentou sensível melhora na estabilidade dos resultados com uma significativa redução do desvio padrão para a condição 2.

Isto pode ser atribuído ao fato de que a escória sintética apresenta-se com uma composição química previamente definida e com uma granulometria homogênea facilitando a dissolução e homogeneidade.

**Tabela 2** – Valores de H, N e O obtidos nos experimentos com as condições 1 (escória comum) e 2 (escória pré sinterizada). Valores LIC e LSC obtidas na carta de controle

Elemento	Condição	Média	LIC	LSC
Teor de H	1	6,0	4,9	7,7
	2	5,0	4,2	5,8
Teor de N	1	73	32	114
	2	70	39	101
Teor de O	1	25,6	18,1	33,0
	2	22,2	15,8	28,6

Quando foi variada a vazão de água de refrigeração dos eletrodos do forno elétrico (Figura 11), não foi possível perceber mudanças significativas nos teores de hidrogênio das corridas.

Provavelmente, grande parte da água de refrigeração dos eletrodos do forno elétrico evapora antes mesmo de entrar em contato com a escória do forno e o hidrogênio resultante da parcela de água dissociada na escória é retirado pelas bolhas de CO formado durante a fusão ou pela escória que é removida do forno elétrico durante o processo de fabricação. A quantidade limitada de escória que passa para a panela no vazamento é mais um fator que contribui para este resultado.

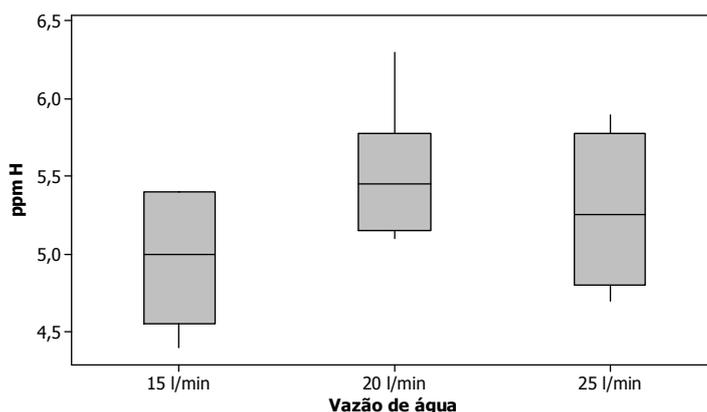


Figura 11 – Teores de hidrogênio para diferentes vazões de água de refrigeração dos eletrodos do forno elétrico para a condição 3.

A umidade relativa do ar não apresentou significativa correlação com o teor de H em ambas as condições testadas (Figura 12), ainda que a dispersão das corridas da condição 5 tenha sido ligeiramente reduzida. Como a cal é higroscópica e a escória sinterizada não, o aumento da umidade do ar afeta apenas a escória à base de cal – fluorita.

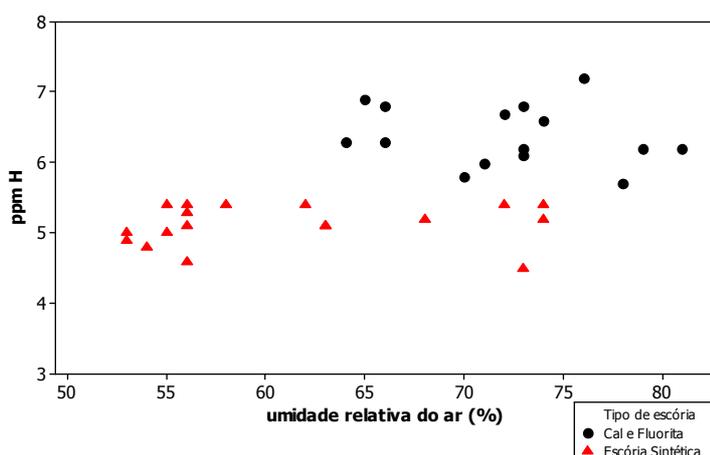
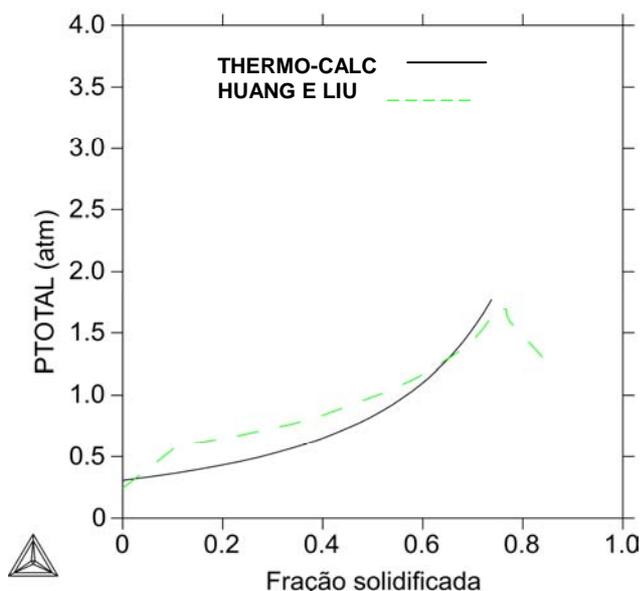


Figura 12 – Teores de hidrogênio para diferentes umidades relativas do ar nas condições 5 e 6.

### 3.2 Validação do Modelo Thermo-calc

O modelo do Thermo-calc apresenta boa concordância com o de Huang e Liu<sup>6</sup> no cálculo da pressão máxima dos gases –  $P_{gas}^{max} = P_{H_2} + P_{N_2} + P_{CO}$  - em função da fração solidificada (Figura 13). Ambos prevêem que a pressão máxima alcança cerca de 1,75 atm na mesma fração solidificada.

A diferença entre as curvas é decorrente das diferenças na previsão de  $P_{CO}$ , sobretudo, no teor de  $Q$ . Neste cálculo foi considerado o valor de  $Q$  de 10 ppm, já o modelo de referência não menciona o valor utilizado em seu cálculo.



**Figura 13** – Pressão total para um aço com C=0,2%, Si = 0,25%, H= 9ppm, N=80ppm e O = 10ppm obtido pelos 2 modelos de cálculo.

Deve ser ressaltado que durante o processo de solidificação, com aumento do teor de O e, em menor escala, o Si no líquido remanescente, proporciona-se as condições necessárias para reação de desoxidação, como por exemplo,  $\underline{Si} + 2\underline{O} = \underline{SiO}_2$ .

Esta reação controla o teor de oxigênio na frente de solidificação e conseqüentemente evita que a pressão parcial de  $O_2$  atinja valores ainda maiores servindo, portanto, como freio para formação de poros. Deste modo, a presença significativa de elementos desoxidantes - neste caso o Si - deve ser usada para evitar a formação de porosidades.

O modelo de desoxidação ainda pode ser aprimorado incorporando o efeito relevante de teores residuais de Al.<sup>(16)</sup> No entanto, considerando apenas a formação de Sílica pura como produto da desoxidação tem-se:

$$\ln K_{Si} = \frac{70034}{T} - 26,69 \quad a_{Si} = f_{Si} \times \% Si \quad \log f_{Si} = \sum e_{Si}^j \times \% j$$

$$K_{Si} = \frac{1}{a_{Si} \times a_O^2} \quad \text{Lei de Henry} \quad \text{Equação de Wagner}$$

Na  $T=1495^\circ C$ , a constante de equilíbrio da reação -  $K_{Si}$  é  $4,09E+05^5$ . Para uma composição típica do aço deste trabalho, o valor de  $f_{Si}=1,75^5$ , portanto é possível calcular os teores de O em equilíbrio com o Si (Figura 16).

Ambas as curvas mostram a importância de teores crescentes do Si e / ou do Al na redução do teor de O do aço e, portanto, na redução da incidência de porosidades nos tarugos.

Teores de Si inferiores a 0,18% permitem que o aço tenha teores máximos de oxigênio dissolvido superiores a 28 ppm<sup>5</sup> no molde. Esta é uma das justificativas para a dificuldade de se obter tarugos isentos de porosidades em aços de baixos teores de Si.

A presença de teores de residuais de Al praticamente torna desprezível a quantidade disponível de O. Um teor de Al dissolvido de 10 ppm assegura menos de



7 ppm de Oxigênio dissolvido no molde. Este fato justifica a manutenção da injeção de Al no molde a despeito de todos os inconvenientes observados na prática operacional, sobretudo, o aumento do índice de perfurações.

No lingotamento de jato aberto, o aço líquido ao passar do distribuidor para o molde arrasta ar consigo. Szekely<sup>(17)</sup> mostrou exemplos de incorporação de  $\underline{O}$  de mais de 10 ppm que é da mesma ordem de grandeza dos teores de  $\underline{O}$  obtidos com a desoxidação intensiva no molde.

Este fato confirma a importância da proteção gasosa distribuidor - molde com respeito à redução do índice de porosidades, não só por minimizar o arraste de ar, como também, para evitar a oxidação do Al residual presente no aço.

### 3.3 Cálculo da Pressão Total dos Gases a Partir dos Dados Experimentais

O modelo desenvolvido foi aplicado às condições reais de produção, baseando-se nos valores de C, Si, Mn, O, N e H medidos em cada corrida. Utilizaram-se as combinações de média, mínimo e máximo de cada elemento, de modo que os cálculos da pressão abrangessem o maior número possível de possibilidades reais. As corridas selecionadas pertenciam as condições de processo 1 e 2 descritas anteriormente.

Na Figura 14 nota-se que praticamente todas as corridas apresentam pressão total superior a 1,05 atm, que é a pressão a partir da qual os poros começam a ser formadas,<sup>(3)</sup> porém, 71% das corridas da condição 1 e 29% das corridas da condição 2 apresentam  $P_{\text{total}} \geq 1,2$  atm. Somente a condição 1 apresentou corridas com  $P_{\text{total}} \geq 1,5$  atm.

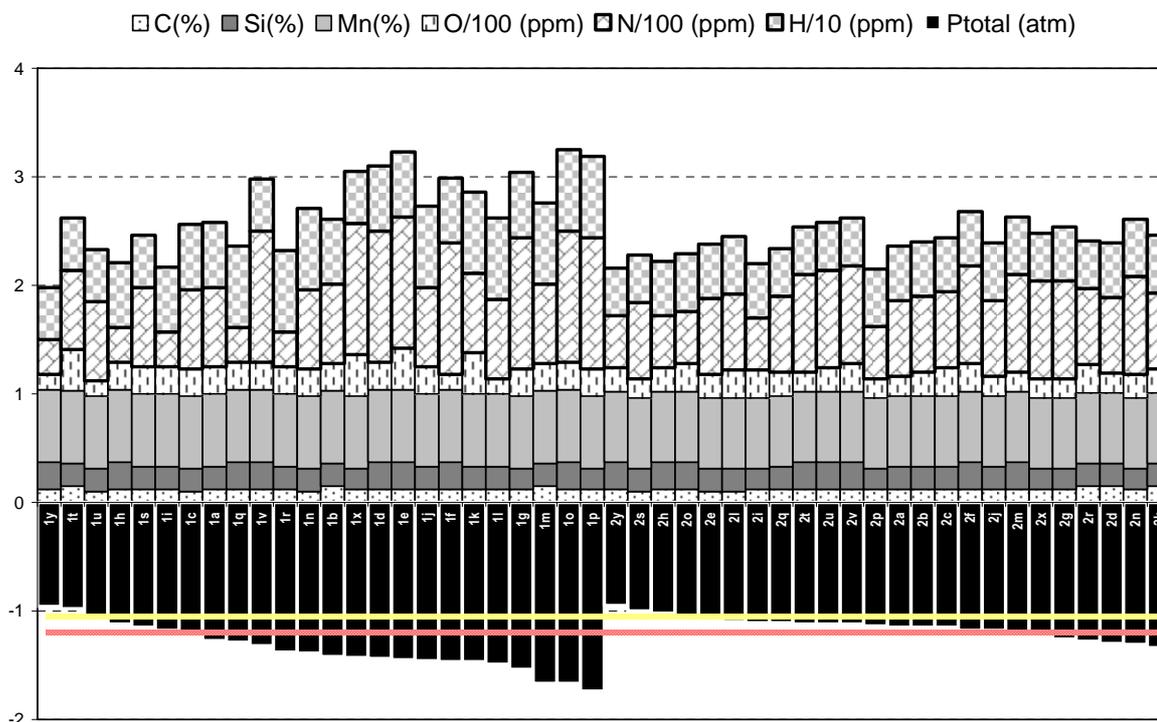
Segundo Junker e Kreuser,<sup>(4)</sup> poros superficiais não causam problemas nos produtos finais e nem durante o lingotamento quando a pressão total for abaixo de 1,2 atm, pois os poros estão em pequenas quantidades e tamanhos reduzidos. Entre 1,2 e 1,5 atm os poros começam a ser um fator de risco para o produto final, alguns defeitos começam a serem observados, porém sem comprometer o produto final. A partir de 1,5 atm os poros aumentam em quantidade e tamanho e se tornam críticos, causando o sucateamento de produtos nas laminações.

As diferenças esperadas de desempenho nas laminações quando se compara as condições 1 e 2 se confirmaram. A 1ª apresentou um sucateamento de 2,0kg/t, enquanto que na 2ª, utilizando escória sintética, o valor reduziu-se drasticamente para 0,16 kg/t. Isto corresponde a uma redução de 92% na incidência de porosidades críticas nos tarugos, superior ao esperado pela diferença das pressões totais dos gases.

A diferença básica entre as condições 1 e 2 é a utilização de escória sintética, que traz o benefício de reduzir significativamente o teor de  $\underline{H}$ .



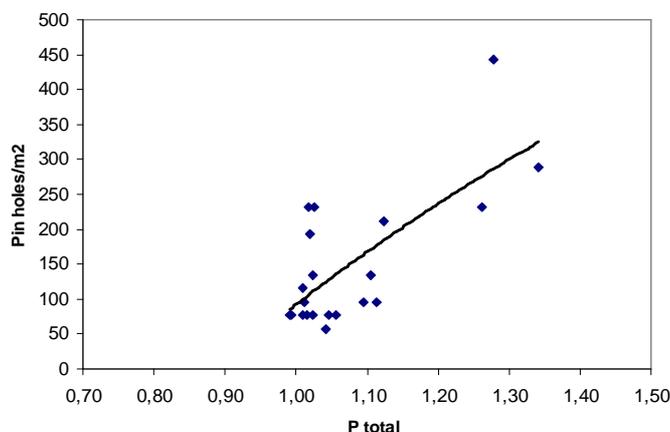
### PRESSÃO TOTAL - VARIAÇÕES DO PROCESSO



**Figura 14** – Pressões totais calculadas para 48 combinações de C, Si, Mn, O, N e H referentes às condições 1 e 2.

Uma alteração de processo tão simples provocou uma mudança significativa no desempenho dos tarugos na laminação. Este resultado mostra que é um risco usar cal armazenada em silos convencionais na formação de escórias na panela. Por falhas de controle do estoque e/ou condições climáticas desfavoráveis a cal pode hidratar aumentando significativamente a chance de ocorrência de poros nos tarugos.

A Figura 15 mostra que há uma tendência de aumento do número de poros com o aumento de  $P_{total}$ . No entanto, a correlação é fraca.



**Figura 15** – Correlação entre pressão total e número de pin holes por  $m^2$



### 3.4 Diagrama de Domínio Crítico para Formação de Poros

Calculando-se a pressão total a partir dos elementos químicos relevantes e usando o critério de  $p_{\text{total}} \geq 1,2 \text{ atm}$  para a formação de poros críticos, é possível elaborar o diagrama indicado na Figura 16.

Este diagrama pode ser utilizado, durante o processo de fabricação do aço, para verificar rapidamente se as concentrações de H, N, Si, C e O no aço podem levar a formação de porosidades e agir corretivamente.

Elaborando-se o diagrama para as condições 1 e 2 (Figura 17), nota-se que as corridas da condição 1 estão mais dispersas e dentro da região de aparecimento de poros críticos. O melhor desempenho das corridas da condição 2 pode ser atribuída ao menor valor de H. Em um aço com teor de H acima de 6 ppm é praticamente certa a formação de poros críticos.

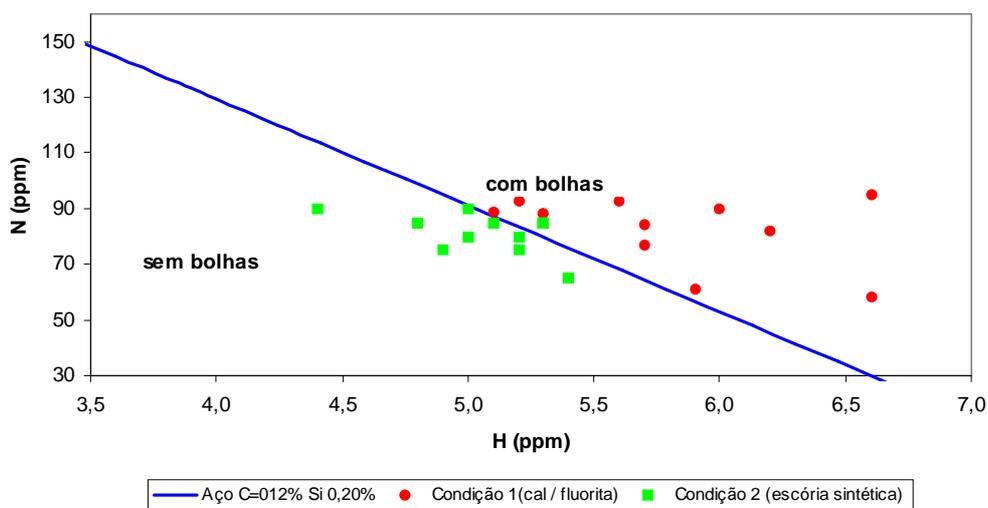
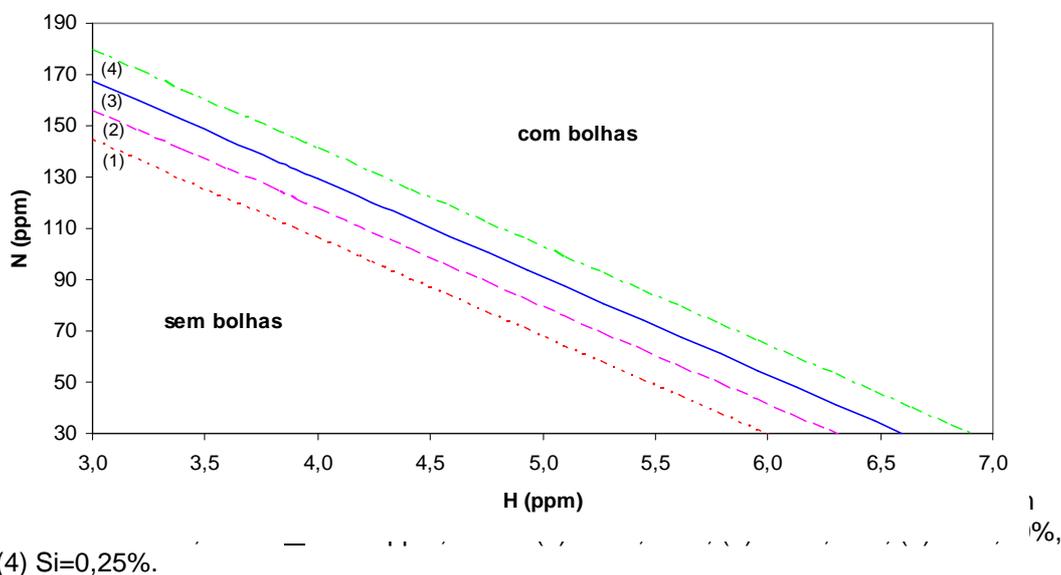


Figura 17 – Diagrama de domínio crítico aplicado às condições 1 e 2



## 5 CONCLUSÃO

Para a previsão de ocorrência de porosidades críticas nos tarugos é necessário o cálculo da pressão parcial máxima dos gases  $H_2$ ,  $N_2$  e  $CO$ . A concentração dos elementos isoladamente não fornece uma avaliação segura. Os resultados dos cálculos das pressões dos gases, obtidos a partir do programa THERMO-CALC foram bastante satisfatórios e reproduziram adequadamente o processo de formação de porosidades em aços. A utilização da termodinâmica computacional apresenta maior versatilidade e praticidade em relação aos modelos tradicionais de cálculo termodinâmico, principalmente no que diz respeito a possibilidade de ser aplicada a uma maior variedade de composições químicas.

Foi identificada a pressão máxima dos gases de 1,2 atm como a fronteira entre corridas com e sem porosidades críticas para formação de defeitos durante a laminação. A contagem convencional do número de blow e pin holes não é um método confiável para esta previsão, apenas fornece informações qualitativas das corridas. Verificou-se que as concentrações típicas de H, N, O, C e Si dos aços longos comuns geram valores de pressão máxima muito próxima desse limite. O teor de Si mostrou-se um aliado na redução da pressão máxima dos gases, contribuindo para evitar a formação de porosidades. Concomitantemente com o enriquecimento do líquido em oxigênio, há uma reação de desoxidação, limitando a formação de  $CO$ .

As corridas que utilizaram escórias sintéticas sinterizadas apresentaram menores valores médios e dispersão do teor de hidrogênio quando comparadas com as corridas que utilizaram escórias convencionais. Independentemente dos teores dos demais elementos houve uma redução expressiva de 60% nas corridas que apresentavam  $P_{max} > 1,2$  atm, reduzindo drasticamente a formação de porosidades que causam defeitos durante a laminação. A redução expressiva no sucateamento de barras laminadas confirmou estes resultados.

5.4 As variações da umidade relativa do ar e da refrigeração dos eletrodos do forno elétrico não influenciaram significativamente nos teores de hidrogênio do aço.

5.5 O diagrama de domínio crítico desenvolvido é uma ferramenta simples, prática e confiável, que pode ser utilizada por aciaristas durante o processo de fabricação do aço para tomar medidas que possam evitar a formação de porosidades.

## Agradecimentos

A Gerdau por permitir o desenvolvimento deste trabalho, em especial a Jose Luiz Lopes de Sousa, Nestor Mundstock e Julio Carlos Lhamby Prato.

Ao professor André Costa e Silva pelas dicas e sugestões ao longo deste trabalho.

## REFERÊNCIAS

- 1 VILELA, A., BELLOC, R. Curso lingotamento contínuo de blocos e tarugos, Associação Brasileira de metalurgia, 2005.
- 2 ZHANG, L., TANIGUCHI, S. Fundamentals of inclusion removal from liquid steel by attachment to rising bubbles, Iron & Steelmaker, n.9, p.55-79, 2001.
- 3 TURKDOGAN, E.T. Fundamentals of Steelmaking, Institute of Materials, London, pp.304, 1996.
- 4 JUNKER, T. W., KREUSER, J. Hydrogen Pickup in Steel and New Methods for Precise Hydrogen Analysis, AISTech, 2005 Proceedings.



- 5 SCAL, M.W. Refino Secundário – Curso Capacitação Avançada de Engenheiros Gerdau.
- 6 HUANG, K., LIU, Q. Blowhole formation during solidification of liquid steel, Steel Research, 67, 1996.
- 7 FRUEHAN, J. “The Making Shaping and Treating of Steel”, 11th Edition refining volume, AISE Steel Foundation, Pittsburgh, USA, pp. 51, 63.
- 8 TURKDOGAN, E.T. Trans. AIME 233, pp. 2100, 1965
- 9 SCHEIL, E. Z. Metallkd., pp. 70, 1942.
- 10 COSTA e SILVA, A. Termodinâmica do hidrogênio no aço, Workshop Hydrogen in steel – Agosto 2007.
- 11 FRUEHAN, R.J. A review of Hydrogen Flaking and its prevention, LS&M, pp 61- 69, august 1997.
- 12 MORIHIRO, McLean, 1984.
- 13 Hydris application guide, March 1999.
- 14 SANTOS, M. A. et alli; Aplicação da Escória Sintética Sinterizada Tecnosulfur Tecslag-Fluid 2277 à base de CaO para redução de H<sub>2</sub> no aço durante o refino secundário; 40º Seminário de Aciaria Internacional, pp. 218 – 223, maio 2009.
- 15 Manual de operação do equipamento de medição de oxigênio solúvel (CELOX).
- 16 KANG, Y.-B., LEE, H.-G.; Inclusions Chemistry for Mn/Si Deoxidized Steels: Thermodynamic Predictions and Experimental Confirmations; ISIJ International, Vol. 44, No. 6, pp. 1006 – 1015, 2004.
- 17 SZEKELY, J., THEMELIS, N.J. Rate Phenomena in Process Metallurgy. New York: John Wiley, pp. 60 – 66, 1971.