

UTILIZAÇÃO DE ESCÓRIA SINTÉTICA SINTERIZADA PARA CONTROLE DO HIDROGÊNIO EM AÇOS DE FORNO PANELA¹

*Emiliane Costa Brito de Castro²
Antônio Carlos Sant'anna da Silva³
Vanessa Cavalheiro de Azevedo⁴*

Resumo

A CSN, buscando atender as necessidades dos clientes, faz aços com rotas de produção Conversor LD, Forno Panela, Desgaseificador a vácuo (RH), Lingotamento Contínuo. Buscando a melhoria contínua, aços com tratamento de modificação de morfologia das inclusões através da injeção de CaSi em fio, foram testados com adições de escória sintética sinterizada no lugar da CaO buscando quantidades de Hidrogênio ao final do processo de refino secundário no Forno Panela, compatíveis com a saída desse aço, em condições normais de processo após passagem pelo RH. As principais não-conformidades são os defeitos de porosidades que levavam ao desvio de placas, laminados a quente e ocorrências de parada do laminador de tiras a quente devido à formação de bolsas. Estruturou-se um programa de medição do teor de hidrogênio ao longo das fases de refino secundário. Como resultado, temos a eliminação de uma das rotas de produção, reduzindo principalmente tempo de produção, liberando o RH para produção de aços IF, reduzindo quebras de eletrodos por formação de laje na escória, assim como as obstruções de válvula, os break outs no molde do lingotamento e desvios de qualidade por Mn alto devido à retenção de adições na escória. A nova rota otimizada é constituída pelas etapas de Conversor LD, Forno Panela e Lingotamento Contínuo.

Palavras-chave: Refino secundário; Porosidade; Inclusão; Hidrogênio.

USE OF SYNTHETIC SLAG SINTERED FOR CONTROLLING HYDROGEN IN STEELS LADLE FURNACE

Abstract

CSN, trying to meet customers' needs, makes steel production routes with LD Converter, Ladle Furnace, Vacuum Degasser, Continuous Casting. Seeking continuous improvement, treatment of steels with modifying the morphology of inclusions by injecting CaSi wire were tested with synthetic slag additions sintered in place of CaO seeking amounts of hydrogen at the end of the refining process in secondary Ladle Furnace, compatible with the output of steel, under normal process, after passage through RH. The major nonconformities are the porosity defects that led to misuse of plates, hot rolled and stop instances of the hot strip mill due to the formation of bags. A structured program of measuring hydrogen content along the secondary refining stages. As a result we have to eliminate one of the routes of production, mainly reducing the production time, releasing RH for production of IF steels, reducing breakage of electrodes by forming the slab in the slag, as well as obstructions valve, the break outs in mold casting and quality deviations by Mn due to high retention in the slag additions. The new optimized route consists of the steps of LD Converter, Ladle Furnace and Continuous Casting.

Key words: Secondary refining; Porosity; Inclusion; Hydrogen

¹ Contribuição técnica ao 44º Seminário de Aciaria – Internacional, 26 a 29 de maio de 2013, Araxá, MG, Brasil.

² Engenharia Metalúrgica, Engenheira de Desenvolvimento Pleno, GGMA/GAC, CSN, Volta Redonda, Brasil.

³ Engenharia Metalúrgica, Engenheiro Especialista, GGPS/GMP, CSN, Volta Redonda, Brasil.

⁴ Engenharia Química, Engenheira de Desenvolvimento Sênior, GGMA/GAC, CSN, Volta Redonda, Brasil.

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 grandes adições 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, sendo a CaO a mais higroscópica e a mais prejudicial. 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 escarragem 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.

Após parada do Laminador 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.

De acordo com a necessidade de produção de aços com quantidades de Hidrogênio controladas para evitar a formação de bolsas, em 2005 foi estabelecida a rota dupla de produção e estes aços chamados de grau 6. Rota dupla é a passagem durante o refino secundário primeiramente pelo tratamento no Forno Panela com função de aquecer a corrida e acertar a composição química do aço seguido de tratamento no Desgaseificador a vácuo (RH) para desidrogenar o banho, adicionar microligantes e alumínio.

Atualmente, aços de grau 6 são problemáticos devido ao elevado tempo que ficam na panela, perdendo muita temperatura e aumentando assim a formação de camada dura de escória chamada laje, obstrução de válvulas e assim cortes de sequência de produção.

Buscando melhorar o desempenho de produção dos aços de rota dupla, surgiu à busca por matéria prima que não incorporasse Hidrogênio ao aço e assim o controlar somente passando pelo Forno Panela, eliminando a rota RH. Estudos foram levantados junto ao fornecedor e através de análises da escória desses graus, elaboraram uma escória sintética sinterizada a fim de substituir a CaO.

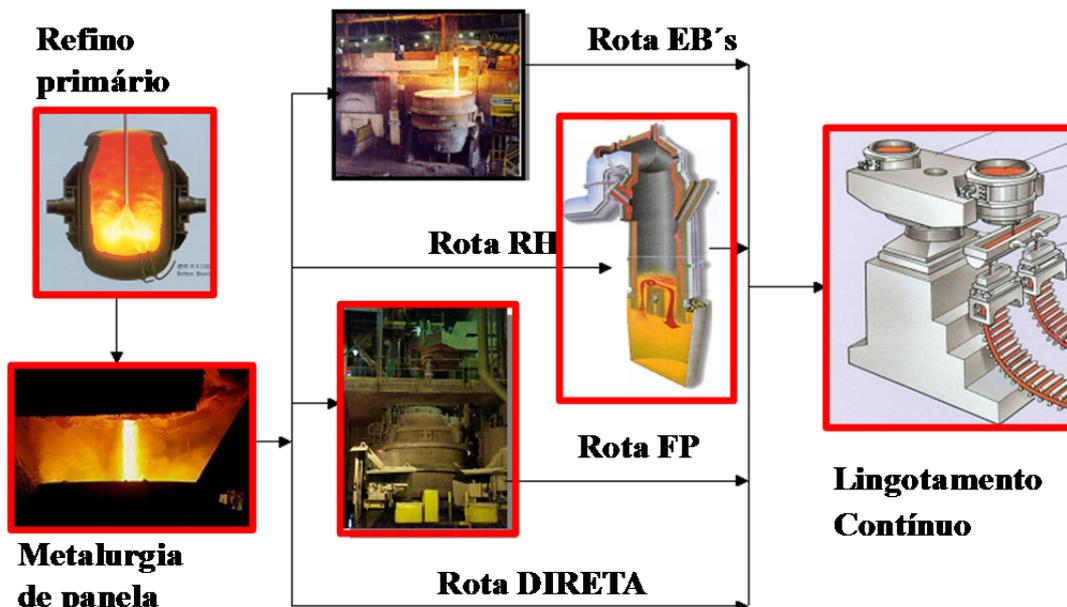


Figura 1. Rota de produção da Aciaria LD. Rota dupla para os graus 6XXX grifada em vermelho.

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 mm a 3,0 mm em relação à superfície da placa.⁽²⁾ O argônio injetado levaria a crer que as porosidades na placa são constituídas essencialmente de Ar. Porém, de acordo com Yasunaka et al.,⁽¹⁾ as porosidades são constituídas principalmente por Ar e H₂, e residuais de N₂ e CO.

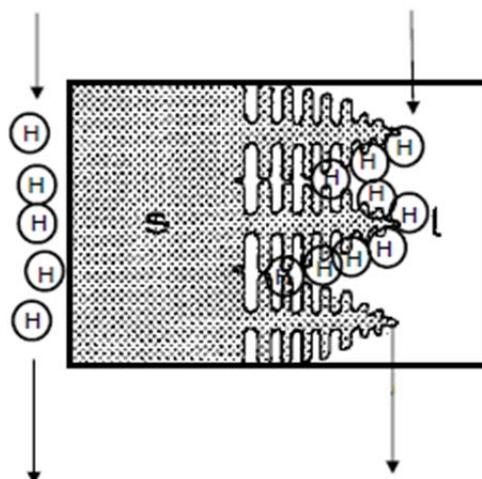


Figura 2. Deslocamento do H durante Solidificação do aço.

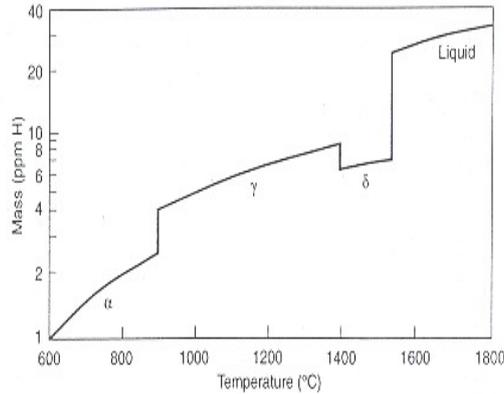


Figura 3. Solubilidade do H no ferro.

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 bolha só ocorre se a sua pressão interna for superior à soma das pressões a que esta bolha está submetida (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 bolhas, 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 Equação 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,⁽²⁾ é igual a 0,27, a profundidade média dos poros igual a 5 mm, constante de velocidade de solidificação $r = 20 \text{ mm/min}^{1/2}$ e que o efeito da tensão interfacial é desprezível,⁽³⁾ a pressão dos gases no interior dos poros é dada por:

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

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:

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

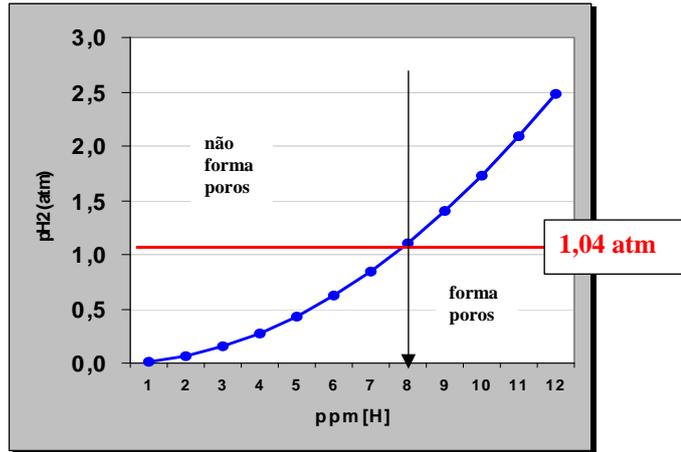


Figura 4. Teor crítico de H para a formação de porosidades.

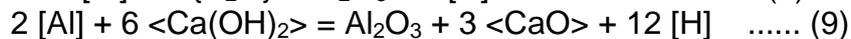
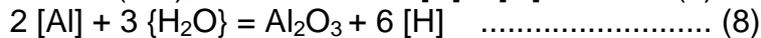
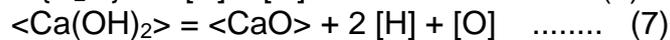
A equação de solubilidade do H no ferro líquido, bem como a sua constante de equilíbrio é dada pela Equação 5.

$$\frac{1}{2} \{H_2\} = [H] \dots \Delta G^0 = 36460 + 30,46.T \text{ joules} \dots K = 0,00222 \text{ a } 1.520^\circ\text{C} \dots (5)$$

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 4. 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 Equações 8 e 9.

Os elementos de liga também interferem na solubilidade do hidrogênio no aço líquido. Nota-se na Figura 5 a influência marcante do Ti. Como este elemento tem grande afinidade pelo H, a solubilidade é maior nos aços contendo Ti.

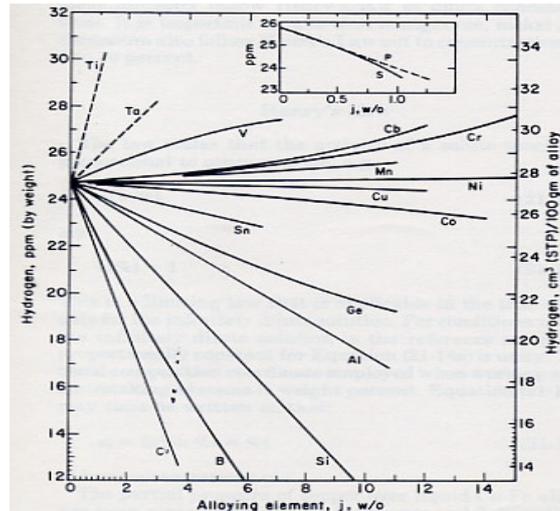
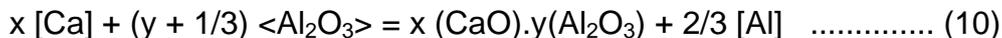


Figura 5. Efeito dos elementos de liga na solubilidade do H no aço a 1.600°C.

2.3 Formação de Inclusões Não Metálicas em Aços Tratados com Cálcio

O objetivo principal do tratamento de aço líquido com CaSi é modificar a morfologia das inclusões tornando-as globulares. Os aços microligados são previamente desoxidados com alumínio e o produto da desoxidação é essencialmente o óxido de alumínio, Al_2O_3 . Com a adição de CaSi, ocorre interação do Ca com o aço líquido e com o óxido de alumínio formando um aluminato de cálcio com diferentes proporções entre o CaO e o Al_2O_3 (Equação 10). A globulização é mais efetiva se o aluminato for líquido e por isto objetiva-se a composição $12 CaO \cdot 7 Al_2O_3$, como mostra o diagrama de equilíbrio da Figura 5.



Um dos procedimentos práticos mais utilizados para a remoção de inclusões é o borbulhamento de argônio durante certo período, incorporando-as à escória sobrenadante. A eficácia desta rinsagem com argônio é discutível por três razões:

- se o borbulhamento não for bem suave, ocorrerá reoxidação;
- a taxa de remoção de inclusões através de bolhas de gás depende muito do seu tamanho, sendo mais efetiva⁽³⁾ para bolhas de 1 mm a 5 mm. Não é o caso do tratamento em estações de argônio industriais pois, em lugar de bolhas, o que realmente existe são “balões” disformes de gás; além disto, o volume de aço líquido varrido pela coluna de gás é proporcionalmente pequeno; e
- muitos especialistas alegam que os aluminatos de cálcio líquidos coalescem e flutam mais facilmente que as inclusões sólidas e que, neste sentido, o tratamento com cálcio é favorável.⁽⁴⁾ O assunto é controverso pois outros autores, por exemplo Yin et al.,⁽⁵⁾ provaram experimentalmente que esta coalescência é muito difícil, mesmo quando a distância entre as inclusões é muito pequena; o mesmo autor mostrou que a atração e coalescência entre uma partícula sólida e outra líquida é mais fácil.

Se o que Yin et al.⁽⁵⁾ demonstraram em laboratório for verdadeiro para a situação industrial, então a tentativa de remover as inclusões de aluminato, 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.

2.4 Anomalias no Aço Ocasionadas pelo Hidrogênio



Figura 6. Trincas abertas por H.



Figura 7. Porosidades.



Figura 8. Bolsas formadas por Hidrogênio durante processo de Laminação.

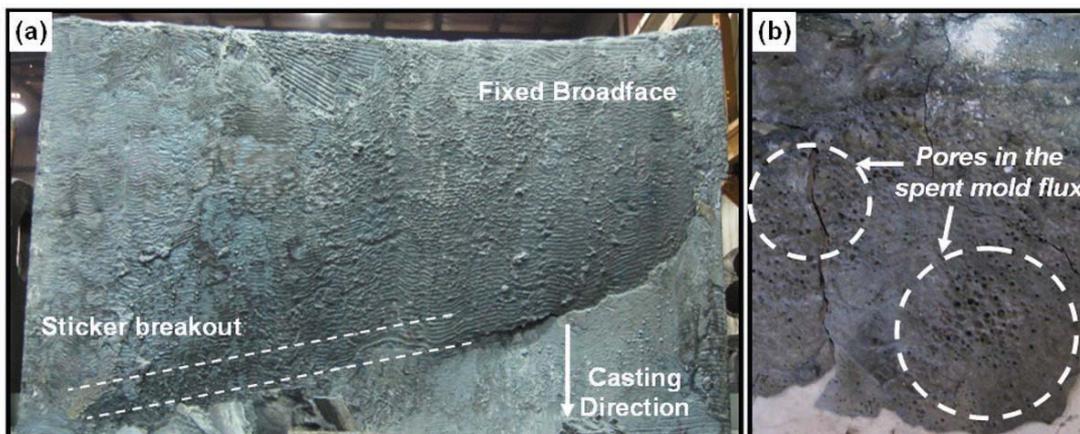


Figura 9. Break out ocasionado por Hidrogênio.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

As adições foram divididas em uma tonelada de Escória Sintética Sinterizada durante o vazamento do Conversor para panela e uma tonelada no Forno Panela através de bags. Essa escória é composta de aluminatos, silicatos, fluoretos e CaO, porém por passar em forno para aglomerar o componentes, a CaO fica envolta de outros componentes e assim não manifesta sua higroscopicidade.

No Conversor, devido à limitação de altura do funil de adição de material e o garfo da empilhadeira, foi necessário utilizar dois bags de 500 kg (Figura 10), presos cada um em uma empilhadeira pela alça e após 1 minuto de vazamento do aço do Conversor para panela, o operador faz a abertura da válvula existente embaixo do bag e a escória é adicionada aos poucos no aço líquido.

Para adição no Forno Panela, os bags solicitados ao fornecedor, foram de uma tonelada, pois existe tremonha para descarga do material (Figura 11). O bag é levantado pela talha através de cabos de aço e submetido ao furador rasgando-o. Assim, o material acumulado na tremonha é transportado por correias até o silo. A Escória Sintética é pesada e adicionada ao aço.



Figura 10. Bags de 500 kg.



Figura 11. Abastecimento do Silo.

Após as adições ao aço durante o vazamento, a panela com aço segue para o Forno Panela, onde é realizado o acerto de composição química e temperatura. Em seguida, a panela é transportada pela ponte rolante ao Desgaseificador a vácuo (RH) onde é eliminado o gás Hidrogênio.

Os teores de hidrogênio no aço líquido foram medidos com equipamento Hydris®, que consiste em unidade pneumática conectada a um cilindro de Nitrogênio. Este gás é soprado dentro do aço através de lança e após cerca de um minuto, o Hidrogênio dissolvido no aço reage com o Nitrogênio injetado, sendo sugado pela unidade onde é realizada a medição, transmitindo o resultado através de multi-lab.

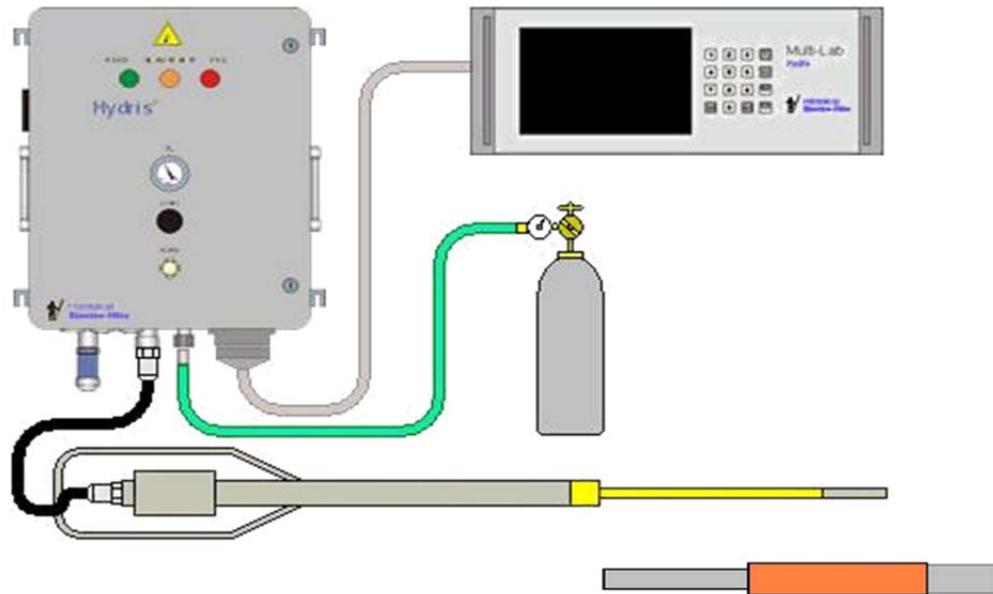


Figura 12. Equipamento de medição de H – Hydris.

Na primeira etapa, as medições foram realizadas para adições tradicionais com CaO após tratamento no Forno Panela e em outras corridas na liberação do RH. Na segunda etapa substituímos a CaO por duas toneladas de escória sintética sinterizada durante o vazamento e Forno Panela e após tratamento, realizamos medições.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Como resultado (Figura 13), a quantidade de Hidrogênio para aços com adição 2,5 t de CaO por corrida é em média de 7,3 ppm na liberação do Forno Panela. Substituindo a CaO por Escória Sintética Sinterizada, obtivemos valores próximos de 4,65 ppm ou seja uma redução de aproximadamente 2,6 ppm de Hidrogênio. Comparando os resultados obtidos na liberação do Forno Panela com adições de escória sintética sinterizada e os resultados da liberação do RH, identificamos a proximidade nos valores (Figura 14).

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. E atualmente retornamos a rota de produção para (LD → FP → MCC), porém, com a quantidade de Hidrogênio controlada através da substituição da CaO por escória sintética sinterizada.

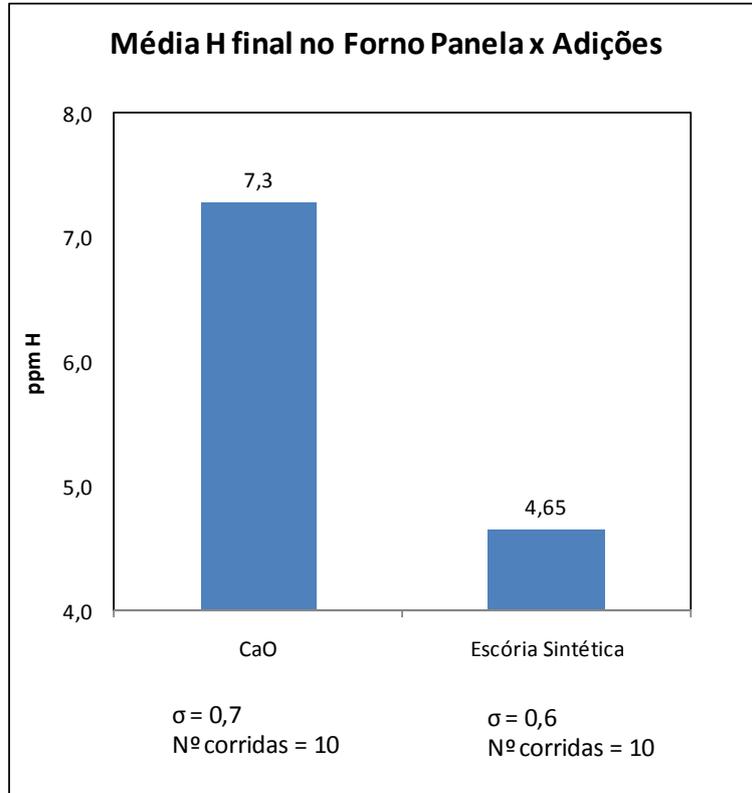


Figura 13. Resultados com CaO e Escória Sintética Sinterizada na liberação do FP.

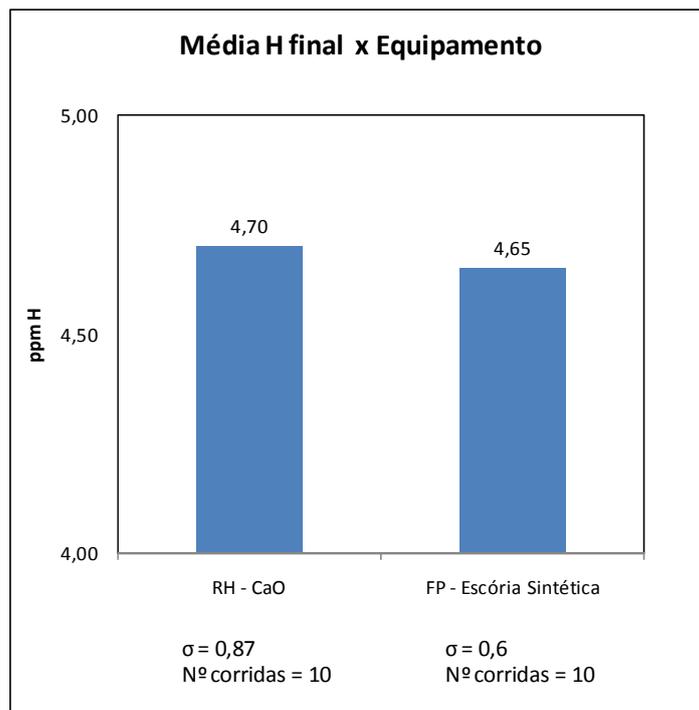


Figura 14. Resultados de liberação do RH com CaO e Escória Sintética Sinterizada do FP.

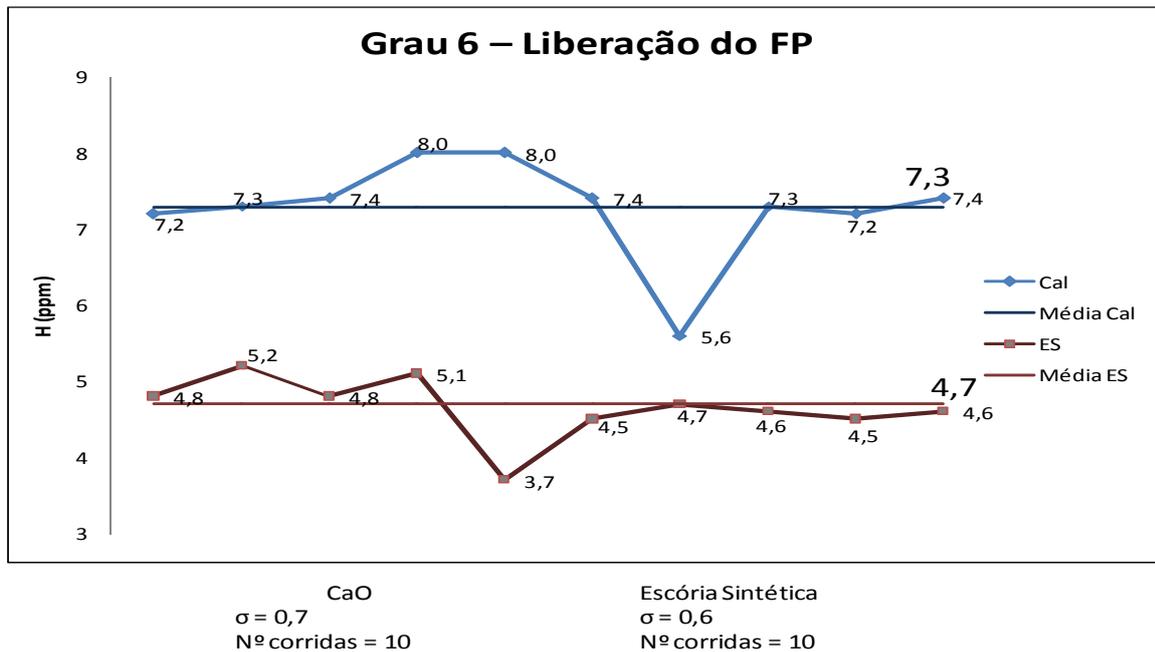


Figura 15. Medições com CaO e com Escória Sintética Sinterizada após liberação do Forno Panela.

4 CONCLUSÕES

Os objetivos propostos por ocasião do lançamento do plano de melhoria foram plenamente alcançados. Muitos paradigmas 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 formação de bolsas e porosidades tem como causa principal o hidrogênio;
- o teor crítico de H acima do qual ocorre formação de porosidades é de 8 ppm;
- a principal fonte de hidrogênio é a adição de CaO;
- é possível retirar a rota de produção RH e controlar o hidrogênio através da adição de escória sintética sinterizada preparada para este fim;
- o ganho com o trabalho representa, no mínimo, R\$ 8.191.317,02, podendo chegar até R\$ 19.516.103,76.
- melhoria de produtividade/performance através da disponibilidade do RH para produção de aços para indústria automobilística, um dos carros chefes da carteira de aços CSN;
- eliminar exposição dos operadores na atividade de quebra da laje com pote de escória;
- redução na quebra de eletrodos do Forno Panela, gerando menos resíduos para venda; e
- a CSN é a pioneira na eliminação da rota RH, utilizando Escória Sintética Sinterizada para controle do Hidrogênio.

REFERÊNCIAS

- 1 YASUNAKA, H., YAMANAKA, R., INOUE, T. e 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.
- 2 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.
- 3 ZHANG, L. e 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. e 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. e SUZUKI, M. Characteristics of agglomeration of various inclusion particles on molten steel surface. **ISIJ International**, v.37, n.10, p.946-955, 1997.