

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE  
PÓLO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA  
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA

**BEATRIZ DE PAULA LOPES**

**MODELO DE PREVISÃO DO TEOR DE  
HIDROGÊNIO NO AÇO EM CORRIDAS  
NÃO DESGASEIFICADAS**



Volta Redonda

2021

**BEATRIZ DE PAULA LOPES**

**MODELO DE PREVISÃO DO TEOR DE HIDROGÊNIO NO AÇO EM  
CORRIDAS NÃO DESGASEIFICADAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica com área de Concentração Modelamento e Simulação de Processos e Fenômenos.

**Orientador: Prof. Ph.D. José Adilson de Castro**

**Coorientador: Prof. Ph.D. André Luiz V. da Costa e  
Silva**

**Volta Redonda**

**2021**

Ficha catalográfica automática - SDC/BEM  
Gerada com informações fornecidas pelo autor

L864m Lopes, Beatriz de Paula  
Modelo de previsão de teor de hidrogênio no aço em  
corridas não desgaseificadas / Beatriz de Paula Lopes ; José  
Adilson de Castro, orientador ; André Luiz Vasconcellos da  
Costa e Silva, coorientador. Volta Redonda, 2021.  
55 f. : il.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense,  
Volta Redonda, 2021.

DOI: <http://dx.doi.org/10.22409/PPGEM.2021.m.13605123732>

1. Hidrogênio. 2. Aço. 3. Aciaria. 4. Produção  
intelectual. I. Castro, José Adilson de, orientador. II.  
Silva, André Luiz Vasconcellos da Costa e, coorientador. III.  
Universidade Federal Fluminense. Escola de Engenharia  
Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda. IV. Título.

CDD -

Bibliotecário responsável: Debora do Nascimento - CRB7/6368

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE  
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA

BEATRIZ DE PAULA LOPES

**MODELO DE PREVISÃO DO TEOR DE HIDROGÊNIO NO AÇO EM CORRIDAS  
NÃO DESGASEIFICADAS.**

Aprovada em: 04 de junho de 2021.

BANCA EXAMINADORA



---

Prof. José Adilson de Castro  
UFF- Universidade Federal Fluminense



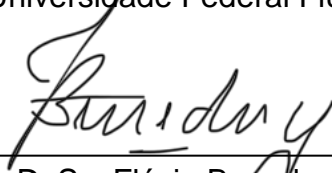
---

Prof. Ph.D. André Luiz Vasconcellos da Costa e Silva  
UFF- Universidade Federal Fluminense



---

Prof. Dr.-Ing. Celso Luiz Moraes Alves  
UFF- Universidade Federal Fluminense



---

Prof. D. Sc. Flávio Beneduce Neto  
Poli/USP- Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

**Volta Redonda**

**2021**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a todos aqueles que, direta ou indiretamente, colaboraram para a realização deste trabalho e, em particular:

Aos Professores André Luiz V. da Costa e Silva e José Adilson de Castro, a quem tenho respeito e admiração, pela paciência e incentivo ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Aos membros da banca examinadora, pela disponibilidade de participar e pelas contribuições acerca do trabalho.

Aos colegas de trabalho Marcos Viana, por disponibilizar seu tempo e expertise com o software Statistica, Bruno Cerchiari, Heber Gomes e Antônio Augusto por me auxiliarem com as dúvidas de processo.

Ao companheiro Leonardo Martins por incentivar meu desenvolvimento pessoal e profissional.

A todos os amigos e familiares que compartilharam da minha caminhada e àqueles que mesmo distantes torceram por mim.

## RESUMO

O hidrogênio pode causar diversos defeitos durante o processo de fabricação do aço. Esses defeitos variam de bolhas, “pinholes” e rompimento de pele no lingotamento contínuo. Além disso, segregação e fragilização podem ocasionar trincas, escamas ou bolhas. Esses problemas resultam em perdas de produção, custos com manutenção de equipamentos e necessidade de retratamento do aço. Em alguns casos levam ao sucateamento do aço. Embora a desgaseificação a vácuo controle efetivamente o teor de hidrogênio no aço, ela apresenta custos adicionais que não são justificáveis para muitos produtos.

O objetivo desse trabalho é identificar as principais fontes de hidrogênio no aço líquido na Aciaria da Ternium Brasil e elaborar um modelo capaz de decidir a necessidade de medição de hidrogênio durante o processo com foco em aços em que a desgaseificação a vácuo não é uma especificação. É essencial para esses aços garantir um nível controlado de hidrogênio para evitar problemas, principalmente no lingotamento. Uma vez que essas fontes são identificadas, o modelo é desenvolvido para prever o teor de hidrogênio no início do tratamento no refino secundário. Com base no modelo, propõe-se que o hidrogênio seja medido ou não nesta etapa para decidir se a desgaseificação a vácuo é necessária para garantir a segurança no lingotamento.

**Palavras-chave:** hidrogênio, aço, aciaria.

## ABSTRACT

Hydrogen may cause several problems during steel processing. Issues caused or enhanced by hydrogen range from different types of bubbles such as pinholes to break out during continuous casting. Further down the line, segregation and embrittlement may lead to cracking such as flaking or blistering. These problems impact plant productivity and have cost impacts on equipment maintenance and the need for additional steel treatment. Some of the problems lead to scraping. Although vacuum degassing effectively controls the hydrogen content of steel, it introduces additional costs that are not justifiable for many products.

This work aims first to identify the main sources of hydrogen in liquid steel in the Ternium Brazil steelmaking plant and propose a model to decide the need for hydrogen measurement for the degassing process, focusing on steels for which vacuum degassing is not a specification requirement. It is essential for these steels to guarantee a controlled level of dissolved hydrogen to avoid problems, mostly at the casting. Once these sources are identified, a model is developed to predict the hydrogen content at the beginning of the secondary metallurgy treatment. Based on the model, it is proposed that hydrogen should be measured or not at this step to decide if vacuum degassing is required to assure safety in casting.

**Keywords:** hydrogen, steel, steel plant.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Solubilidade do hidrogênio nas diferentes fases do ferro em função da temperatura para P=1atm. Adaptado de (TURKDOGAN, 1996) .....	13
Figura 2 – Solubilidade do hidrogênio em função dos elementos de liga presentes no ferro líquido, na temperatura de 1600°C, para pressão de 1 atm. Adaptado de (FUWA, 1978) .....	15
Figura 3 – Solubilidade do hidrogênio em função da temperatura a pressão de 0,1bar e com 23%Mn e 0,6%C no aço comparado com dados calculados pelo método de Calphad. Adaptado de (LOB, SENK, & HALLSTEDT, 2011) .....	16
Figura 4 – Representação esquemática da dissolução do hidrogênio no metal líquido através de uma camada de escória básica. Adaptado de (LINGRAS, 1982) .....	17
Figura 5 – Efeitos da concentração de oxigênio no metal líquido e da pressão parcial de vapor d'água da atmosfera sobre a concentração de hidrogênio em equilíbrio no metal líquido a 1600C (UR= umidade relativa). Adaptado de (LINGRAS, 1982) .....	20
Figura 6 – Representação esquemática da transferência de hidrogênio para o metal líquido devido à direta exposição a uma atmosfera úmida.....	21
Figura 7 – Concentração de hidrogênio e oxigênio no aço líquido a 1600°C em equilíbrio com as misturas H <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O indicadas. Adaptado de (TURKDOGAN, 1996) (EPSTEIN, CHIPMAN, & GRANT, 1957) .....	21
Figura 8 – Absorção de gás hidrogênio controlada pelo transporte no metal. Adaptado de (RICHARDSON, 1974) .....	23
Figura 9 – Influência do enxofre na cinética de absorção do hidrogênio no aço a 1600°C. Adaptado de (FRUEHAN & MARTONIK, 1981) .....	24
Figura 10 – Influência da adição de ligas no teor de hidrogênio durante a degaseificação a vácuo. Adaptado de (VERGAUWENS, 1996).....	27
Figura 11 – Pressão parcial do vapor de água em função da temperatura. Adaptado de (LANKFORD Jr, 1985) .....	29
Figura 12 – Relação entre umidade absoluta da atmosfera e o hidrogênio no aço no molde de uma máquina de lingotamento. Adaptado de (TAKAISHI, KOMAI, MURATA, HIROMOTO, & SEKIHARA, 1978) .....	29
Figura 13 – Fluxo de Produção de Aço da Aciaria da Ternium Brasil. ....	30



Figura 14 – Perfil de incorporação de hidrogênio no aço líquido, desde o carregamento no conversor LD ao vazamento do aço na panela. Adaptado de (SILVEIRA, ALMEIDA, & FERNANDES, 1988).....	31
Figura 15 – Perfil de incorporação de hidrogênio no aço líquido, compreendendo a etapa de dessulfuração do ferro gusa à etapa de lingotamento. Adaptado de (TAKAISHI, KOMAI, MURATA, HIROMOTO, & SEKIHARA, 1978) .....	32
Figura 16 – Princípio de medição de hidrogênio no aço com a utilização do sensor indicando o fluxo de gás. Adaptado de (ELECTRO-NITE).....	34
Figura 17 – Rota de Produção a ser estuda.....	35
Figura 18 - Gráfico codificado por cores (“heatmap”) dos coeficientes de correlação calculados, $r$ , entre as variáveis selecionadas no processo de fabricação de aço. Variáveis relevantes são aquelas que mostram alguma correlação com o valor de H AHF (ppm), o teor de hidrogênio medido no início do refino secundário.....	36
Figura 19 - Evolução esquemática do hidrogênio na fabricação de aço de acordo com o modelo formulado.....	37
Figura 20 - Hidrogênio calculado em diferentes etapas do processo. As etapas estão de acordo com a Figura 19.....	46
Figura 21 - Correlação entre hidrogênio calculado e real para 403 corridas.....	46

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AHF	Aluminum heating facility
atm	Atmosfera
CCC	Cúbica de corpo centrada
CFC	Cúbica de face centrada
LD	Linz-Donawitz steelmaking
LTS	Ladle treatment station
ppm	Partes por milhão
RH	Ruhrstahl Heraeus vacuum recirculation process

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	10
<b>2</b>	<b>OBJETIVO</b>	11
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	12
3.1.	SOLUBILIDADE DO HIDROGÊNIO NO AÇO	12
3.2.	SOLUBILIDADE DA ÁGUA NA ESCÓRIA	16
3.3.	DISSOLUÇÃO DO VAPOR D'ÁGUA NO AÇO	17
3.4.	CINÉTICA DE DISSOLUÇÃO DO HIDROGÊNIO E DO VAPOR D'ÁGUA NO AÇO LÍQUIDO	22
3.5.	FONTES DE HIDROGÊNIO NO AÇO	25
3.6.	PERFIL DE INCORPORAÇÃO DE HIDROGÊNIO NO AÇO	30
3.7.	MEDIÇÃO DO TEOR DE HIDROGÊNIO NO AÇO LÍQUIDO	32
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	35
4.1.	TEOR DE HIDROGÊNIO NA MEDIÇÃO DA SUB-LANÇA	38
4.2.	PICKUP DE HIDROGÊNIO PELAS ADIÇÕES PÓS SUB-LANÇA	38
4.3.	REMOÇÃO DE HIDROGÊNIO PELO SOPRO COMBINADO	40
4.4.	PICKUP DE HIDROGÊNIO PELAS ADIÇÕES NO VAZAMENTO	41
4.5.	PICKUP DE HIDROGÊNIO PELO AR DURANTE O VAZAMENTO	42
4.6.	OUTRAS VARIÁVEIS ANALISADAS	44
<b>5</b>	<b>RESULTADOS</b>	45
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	48
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS</b>	50

## 1 INTRODUÇÃO

O hidrogênio no aço pode ocasionar defeitos e falhas no produto final, bolhas, flocos, escamas, fragilização, fissuras, trincas internas. De acordo com (FUJI, 2003), o hidrogênio talvez seja, dentre todos os elementos residuais na fabricação do aço, o único considerado sempre prejudicial às propriedades físicas e mecânicas do produto final. Quando presente em altos níveis, o hidrogênio no aço pode ainda interferir na lubrificação do molde e resultar em rompimento de pele no lingotamento contínuo (MISRA, LI, & SONH, 2009).

Estes problemas resultam em perdas de produção, custos com manutenção e retratamento do aço e reclamações de clientes durante a aplicação. Para aços susceptíveis a estes defeitos, produzidos em espessuras que agravem o problema, a desgaseificação é necessária.

Existem numerosas fontes de incorporação de hidrogênio atuantes em todas as etapas de produção de uma aciaria. Dentre todas as fontes de incorporação investigadas por diversos pesquisadores como (EPSTEIN, CHIPMAN, & GRANT, 1957), (MISRA, LI, & SONH, 2009) e outros, destacam-se a cal, as ferro-ligas, os materiais recarburantes e a umidade da atmosfera.

Em termos de incorporação de hidrogênio, a etapa mais relevante do fluxo de produção de uma aciaria compreende o intervalo entre o fim de sopro no conversor e o início de tratamento na estação de metalurgia secundária.

Os fundamentos termodinâmicos e de cinética de reações, relacionados com o hidrogênio no aço, são amplamente conhecidos, porém não existem muitos modelos capazes de prever a influência dos diversos parâmetros operacionais de uma aciaria sobre os teores de hidrogênio no aço líquido, em cada etapa do fluxo de produção.

Para prevenir a ocorrência dos defeitos e falhas, aços com elevados teores de hidrogênio precisam ser desgaseificados. Atualmente, alguns aços produzidos na Ternium são sistematicamente desgaseificados. Outros, são desviados para a desgaseificação dependendo do teor de hidrogênio contido no início tratamento no refino secundário. Estes desvios causam imprevisibilidade de rota de produção, acarretando custos adicionais e reprogramações.

## **2 OBJETIVO**

Identificar as principais fontes de hidrogênio no aço líquido na Aciaria da Ternium Brasil até a estação de refino secundário AHF e elaborar um modelo capaz de decidir a necessidade de medição de hidrogênio com foco em aços em que a desgaseificação a vácuo não é um requisito da especificação.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. SOLUBILIDADE DO HIDROGÊNIO NO AÇO

A solubilidade do hidrogênio em metais é uma função do estado físico do metal, da sua estrutura cristalina, de sua composição química, da temperatura e da pressão parcial de hidrogênio do meio ambiente.

##### 3.1.1. INFLUÊNCIA DA ESTRUTURA CRISTALINA

O hidrogênio se dissolve como soluto intersticial no aço (ASKELAND & WRIGHT, 2015). A capacidade que o hidrogênio tem de se movimentar através da rede cristalina depende diretamente da maneira como os átomos se ordenam no espaço. Por sua vez, o tamanho dos interstícios e defeitos depende do tipo de arranjo dos átomos, logo do tipo de estrutura cristalina. (REIS, 2012)

A Figura 1 apresenta o efeito da estrutura cristalina na solubilidade do hidrogênio no ferro. Além do efeito da temperatura, observa-se descontinuidades nos valores de solubilidade. Estas descontinuidades ocorrem nas transformações de fases:  $\alpha \rightarrow \gamma$ ,  $\gamma \rightarrow \delta$  ou  $\delta \rightarrow$  líquido. A transformação  $\alpha \rightarrow \gamma$  desencadeia um aumento no valor da solubilidade do hidrogênio. Isto está associado ao maior espaço intersticial na estrutura CFC do que na estrutura CCC. Por outro lado, a transformação  $\gamma \rightarrow \delta$  implica em uma queda da solubilidade do hidrogênio, associada ao retorno da estrutura à forma CCC cujos espaços intersticiais são menores, mesmo considerando a dilatação térmica. (TURKDOGAN, 1996)

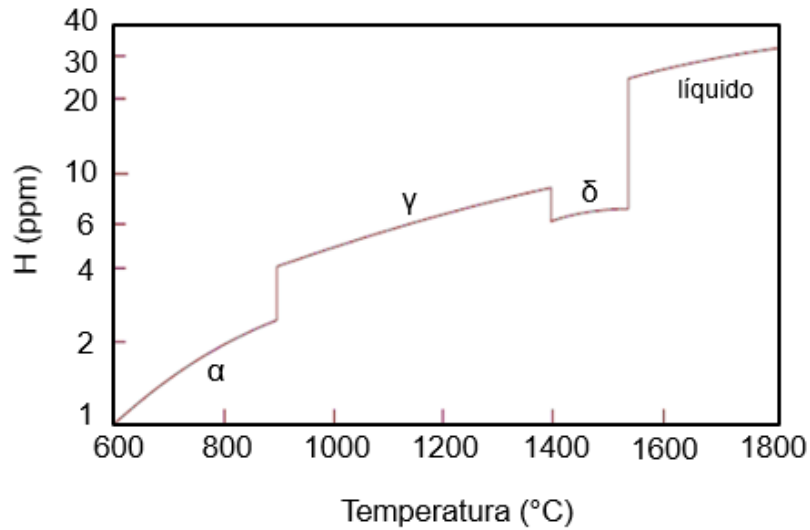
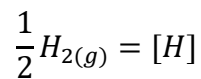


Figura 1 – Solubilidade do hidrogênio nas diferentes fases do ferro em função da temperatura para P=1atm. Adaptado de (TURKDOGAN, 1996)

### 3.1.2. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E PRESSÃO

A solubilidade do hidrogênio aumenta com a elevação da temperatura, como visto na Figura 1.

O gás hidrogênio ( $H_2$ ), tal como os outros gases diatômicos ( $O_2$ ,  $N_2$  e  $S_2$ ), se dissolve nos metais líquidos e sólidos na forma atômica, como mostrado na Equação 1.



Equação 1

Por este motivo, a concentração de hidrogênio dissolvido no metal é diretamente proporcional à raiz quadrada da pressão parcial de hidrogênio em equilíbrio, sendo essa relação conhecida como lei de Sieverts (SIEVERTS, 1929), conforme apresentado na Equação 2.

$$[\%H] = k \sqrt{P_{H_2}}$$

Equação 2

Onde,

[%H]: concentração de hidrogênio (% em peso);

k: constante de equilíbrio a uma dada temperatura;

$P_{H_2}$ : pressão parcial de hidrogênio na atmosfera (atm).

A constante de equilíbrio da Equação 2 , depende da temperatura e, para o ferro líquido pode ser representada pela Equação 3 de Turkdogan (TURKDOGAN, 1996).

$$\log k_l = -\frac{1900}{T} + 2,423$$

Equação 3

Onde,

T: temperatura (K).

A Lei de Dalton estabelece que, para misturas de gases ideais, a pressão parcial de cada gás depende apenas de sua fração molar na mistura, isto é, independe de quais são os outros gases na mistura (GASKELL R & LAUGHLIN E., 2017).

$$P_{H_2} = X_{H_2} P_{total}$$

Equação 4

Onde,

$X_{H_2}$ : fração molar do hidrogênio no gás;

$P_{total}$ : pressão total do sistema (atm).

Para as temperaturas e pressões usuais em que ocorrem as reações de aciaria, é razoável assumir que todos os gases se comportam de forma ideal. Assim, estas relações podem ser aplicadas para as espécies presentes na fase gasosa. (COSTA E SILVA A. , 2013)



### 3.1.3. INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Quando um elemento de liga é adicionado ao ferro, a solubilidade do hidrogênio pode aumentar ou diminuir, sendo esse efeito proporcional à concentração do elemento de liga. A presença do titânio, nióbio, vanádio, cromo e manganês aumenta a solubilidade. Já a presença do carbono, boro, silício e alumínio diminui a solubilidade. A Figura 2 apresenta a solubilidade do hidrogênio em função dos elementos de liga presentes no ferro, a uma temperatura de 1600°C e pressão 1 atm.

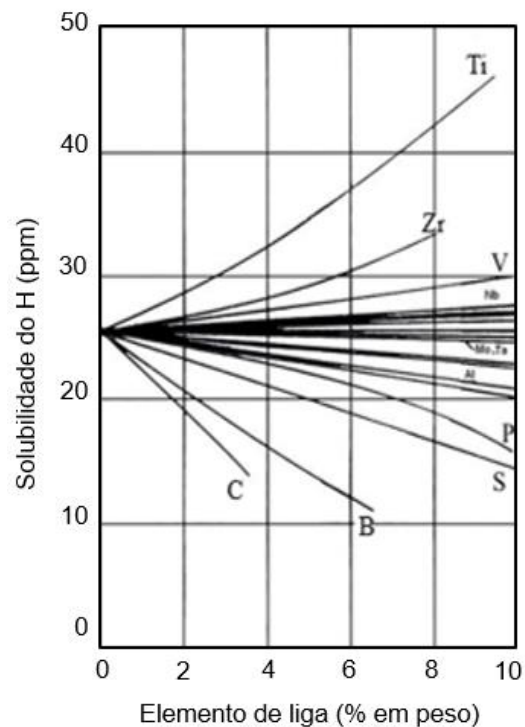


Figura 2 – Solubilidade do hidrogênio em função dos elementos de liga presentes no ferro líquido, na temperatura de 1600°C, para pressão de 1 atm. Adaptado de (FUWA, 1978)

A Figura 3 mostra os resultados experimentais da solubilidade do hidrogênio comparados com cálculos para aço alta liga, empregando a termodinâmica computacional. É evidente que é possível descrever o efeito dos vários solutos no ferro sobre a solubilidade do hidrogênio empregando a termodinâmica computacional. (LOB, SENK, & HALLSTEDT, 2011)

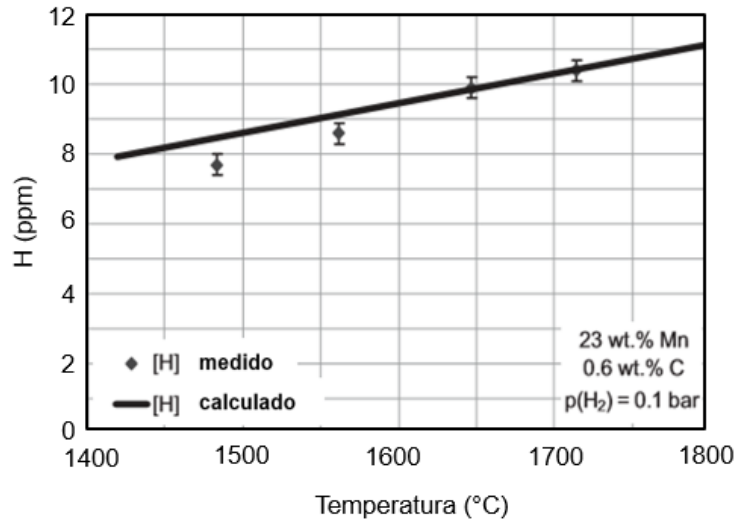


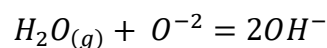
Figura 3 – Solubilidade do hidrogênio em função da temperatura a pressão de 0,1bar e com 23%Mn e 0,6%C no aço comparado com dados calculados pelo método de Calphad. Adaptado de (LOB, SENK, & HALLSTEDT, 2011)

### 3.2. SOLUBILIDADE DA ÁGUA NA ESCÓRIA

A água se dissolve na escória líquida na forma de íon de oxidrila ( $\text{OH}^-$ ) para escórias básicas, ou na forma de radical oxidrila ( $\text{OH}$ ) para escórias ácidas. (IMAI, OOI, & EMI, 1964)

As escórias ácidas apresentam uma menor solubilidade para a água do que as escórias básicas. Contudo, as escórias ácidas não são mais utilizadas nos processos de refino dos aços.

No caso de escórias básicas, o vapor d'água reage com o íon de oxigênio livre para formar o íon de oxidrila, conforme mostrado na Equação 5. (IMAI, OOI, & EMI, 1964)



Equação 5

A Figura 4 mostra em uma representação esquemática, como seria o processo de incorporação de hidrogênio no aço líquido através de uma camada de escória básica.

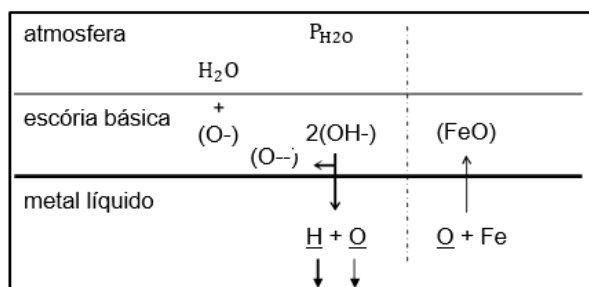
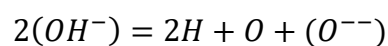


Figura 4 – Representação esquemática da dissolução do hidrogênio no metal líquido através de uma camada de escória básica. Adaptado de (LINGRAS, 1982)

O vapor d'água presente na atmosfera se dissolve na escória básica através da reação na interface escória-ar com os íons de oxigênio da escória para formar íon de oxidrila. Os íons de oxidrila formados se movimentam em direção à interface metal líquido-escória, ocorrendo nessa região a dissociação dos mesmos para a formação de hidrogênio, oxigênio e íons oxigênio, conforme mostra a Equação 6.



Equação 6

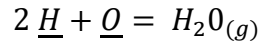
O hidrogênio e o oxigênio são transferidos para o banho metálico, enquanto os íons de oxigênio permanecem na escória, podendo reagir com mais vapor d'água, reiniciando o ciclo.

Desse modo a escória junto a atmosfera permanece em equilíbrio com o vapor d'água da atmosfera enquanto que os íons de oxidrila atuam como um veículo para a transferência de hidrogênio e oxigênio para o banho metálico a partir do vapor d'água presente na atmosfera. (LINGRAS, 1982)

### 3.3. DISSOLUÇÃO DO VAPOR D'ÁGUA NO AÇO

A pressão de hidrogênio no ar é extremamente baixa, da ordem de 0,6ppm. (GLUECKAUF & KITT, 1957) Assim, a fonte mais comum de hidrogênio no aço é a água ou o vapor d'água. Neste caso, o sistema busca o estabelecimento de um

equilíbrio entre o hidrogênio e o oxigênio dissolvido no aço e a umidade, representado pela Equação 7 (TURKDOGAN, 1996):



Equação 7

No equilíbrio tem-se:

$$\Delta G = 0 = \Delta G^{0'} = +RT \ln \frac{P_{H_2O}}{\% \underline{H}^2 \% \underline{O}}$$

Equação 8

$$\% \underline{H}^2 \% \underline{O} = k_1 P_{H_2O}$$

Equação 9

Onde,

$\underline{H}$ : hidrogênio no aço (% em peso);

$\underline{O}$ : oxigênio no aço (% em peso);

$k_1$ : constante de equilíbrio;

$P_{H_2O}$ : pressão de vapor d'água (atm).

Combinando os dados tabelados por Turkdogan é possível calcular a constante de equilíbrio em função da temperatura:

Coef.	Reação	$\Delta G \left( \frac{J}{mol} \right)$
1 ×	$H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O_{(g)}$	$-247300 + 55,9T$
-2 ×	$\frac{1}{2} H_2 = \underline{H}$	$36377 + 30,19T$
-1 ×	$\frac{1}{2} O_2 = \underline{O}$	$-115750 - 4,63T$
$2 \underline{H} + \underline{O} = H_2O_{(g)}$		$\Delta G^{0'} = -204304 + 0,15T$

E, portanto, calcular a constante de equilíbrio  $k_1$  em função da temperatura:

$$\%H = \sqrt{e^{\frac{\Delta G^{0f}}{RT}} \frac{P_{H_2O}}{\%O}}$$

Equação 10

$$ppmH = (0,0566T(K) - 91,88) \sqrt{\frac{P_{H_2O}}{\%O}}$$

Equação 11

A Equação 9 demonstra que a incorporação de hidrogênio no aço líquido depende diretamente da pressão parcial de vapor d'água na atmosfera. A equação também mostra que a presença de um baixo teor de oxigênio no aço líquido conduz a uma maior incorporação de hidrogênio.

A Equação 11 e a Equação 12 descrevem o teor de hidrogênio em equilíbrio no aço, a partir da Equação 9:

$$[H] = k_2 \sqrt{\frac{P_{H_2O}}{\%O}}$$

Equação 12

Onde,

$P_{H_2O}$ : pressão de vapor na atmosfera (atm);

$k_2$ : constante de equilíbrio;

$\%O$ : oxigênio no aço (% em peso).

Lingras (LINGRAS, 1982) propôs um valor de  $k_2 = 14,12$ , para 1600°C compatível com o valor calculado com base nos dados de Turkdogan  $k_2 = 14,19$ .

A Figura 5 é a representação gráfica da Equação 12 onde é mostrada a influência da concentração de oxigênio do banho metálico e da pressão parcial de vapor d'água da atmosfera sobre a concentração de hidrogênio em equilíbrio no metal líquido. As condições de um dia frio e seco são representadas pela reta PQ e as condições de um dia quente e úmido pela reta RS. Nessa figura também fica evidente a influência da concentração de oxigênio do banho metálico, pois mesmo em um dia frio e seco a desoxidação do metal líquido para baixos níveis de oxigênio pode resultar em teores indesejáveis de hidrogênio no metal líquido.

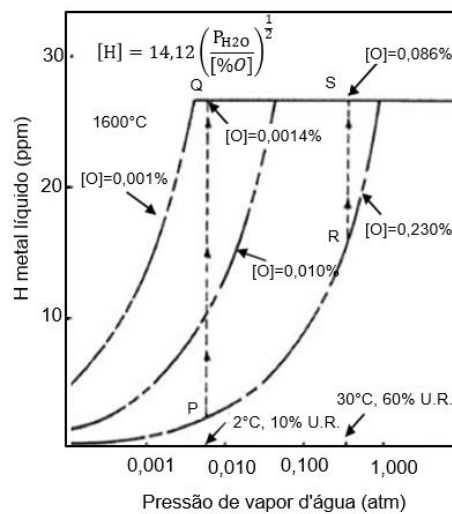


Figura 5 – Efeitos da concentração de oxigênio no metal líquido e da pressão parcial de vapor d'água da atmosfera sobre a concentração de hidrogênio em equilíbrio no metal líquido a 1600C (UR= umidade relativa). Adaptado de (LINGRAS, 1982)

O hidrogênio também pode ser transferido para o metal líquido através do contato direto do vapor d'água com o banho metálico durante algumas etapas do processo de fabricação de aço, como por exemplo, o vazamento do aço líquido em condições de alta umidade atmosférica.

A Figura 6 apresenta uma representação esquemática do processo de incorporação de hidrogênio no aço líquido através da exposição do mesmo a uma atmosfera contendo umidade.

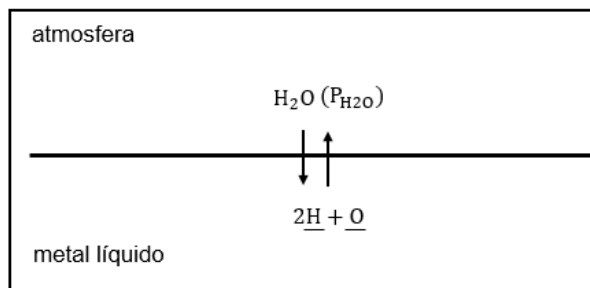


Figura 6 – Representação esquemática da transferência de hidrogênio para o metal líquido devido à direta exposição a uma atmosfera úmida.

A Figura 7 mostra as concentrações de equilíbrio de hidrogênio e oxigênio no aço líquido, calculadas para diferentes pressões parciais de vapor d'água, em uma atmosfera de H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O e pressão total de 1atm a 1600°C. A figura mostra que a solubilidade do hidrogênio no aço líquido diminui quando o teor de oxigênio aumenta, para uma dada pressão parcial de vapor d'água. Para aços desoxidados, o teor de hidrogênio em equilíbrio pode alcançar valores bastante elevados. Contudo, na prática isso nem sempre acontece, em função de limitações cinéticas associadas aos cuidados na elaboração do aço.

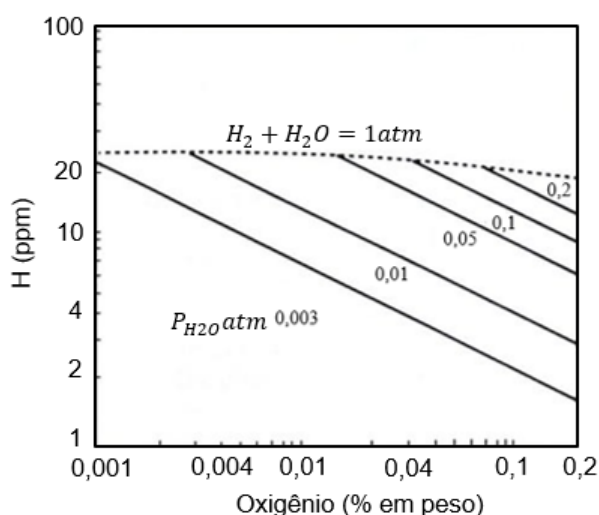


Figura 7 – Concentração de hidrogênio e oxigênio no aço líquido a 1600°C em equilíbrio com as misturas H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O indicadas. Adaptado de (TURKDOGAN, 1996) (EPSTEIN, CHIPMAN, & GRANT, 1957)

### 3.4. CINÉTICA DE DISSOLUÇÃO DO HIDROGÊNIO E DO VAPOR D'ÁGUA NO AÇO LIQUIDO

A cinética dos processos heterogêneos em aciaria é frequentemente controlada pela cinética de transporte, já que a cinética das reações químicas, a temperatura do refino, é suficientemente alta. (RICHARDSON, 1974)

Em alguns casos, solutos que tem elevado efeito na tensão superficial, como o S, se posicionam preferencialmente na interface e podem interferir também na cinética do processo. (BELTON, 1993)

Quando o controle do processo é associado ao transporte, uma solução clássica é a definição de equações de fluxo, em que o fluxo é proporcional a diferença de potencial químico entre as fases ou a diferença de composição química entre a fase (bulk) e a interface. Se a reação é rápida, é razoável supor equilíbrio na interface e a concentração da interface é a concentração de equilíbrio. Para o caso da absorção de gás hidrogênio, controlada pelo transporte no metal (Figura 8), a equação de fluxo pode ser escrita através da Equação 13.

$$j_H = k(\%H_{eq} - \%H(t))$$

Equação 13

Onde,

$j_H$ : fluxo em massa de H (área/tempo);

$k$ : constante de equilíbrio;

$\%H_{eq}$ : teor de H no aço em equilíbrio com a pressão de H<sub>2</sub> do gás;

$\%H(t)$ : teor de H no aço (bulk) no instante t.



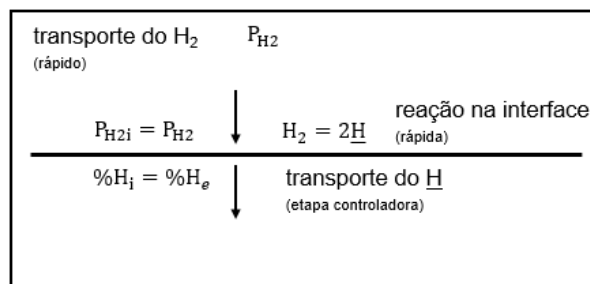


Figura 8 – Absorção de gás hidrogênio controlada pelo transporte no metal. Adaptado de (RICHARDSON, 1974)

A diferença de concentração é formulada de modo a garantir o fluxo positivo para o interior do metal.

Boorstein e Pehlke estudaram a cinética de absorção do hidrogênio no aço em condições de laboratório e concluíram que este processo é controlado pelo transporte do hidrogênio no metal líquido. Concluíram também que os elementos de liga que não são tensoativos tem pouca ou nenhuma influência na cinética do processo. Com relação aos elementos tensoativos, observaram a influência dos teores de oxigênio e enxofre, mas não foram capazes de determinar de forma clara a interferência destes elementos. Na opinião dos autores o efeito destes elementos ainda era “especulativo”. (BOORSTEIN & PEHLKE, 1969)

Posteriormente, Fruehan e Martonik estudaram o fenômeno em ligas Fe-Cr e Fe-Ni-Cr contendo enxofre. Estes autores expressaram o efeito do enxofre através da equação clássica obtida pelo balanço de massa de H quando o aço é sujeito a um fluxo de hidrogênio como o descrito pela Equação 14 (FRUEHAN & MARTONIK, 1981).

$$\ln \frac{(\%H(t) - \%H_{eq})}{(\%H(0) - \%H_{eq})} = - \frac{100Ak}{W} t$$

Equação 14

Onde,

$H(t)$ : teor de H no aço no instante t (%);

$H_{eq}$ : teor de H no aço em equilíbrio (%);

$H(0)$ : teor inicial de H no aço (%);

$Ak$ : produto entre área interface gás/metál e coeficiente de transferência de massa;

$t$ : tempo (seg);

$W$ : peso do aço (kg).

Os resultados indicam que o enxofre influencia a cinética de absorção, como mostra a Figura 9.

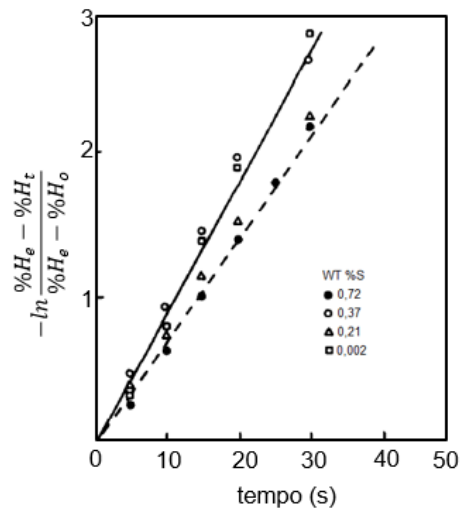


Figura 9 – Influência do enxofre na cinética de absorção do hidrogênio no aço a 1600°C. Adaptado de (FRUEHAN & MARTONIK, 1981)

O efeito observado existe, mas não é elevado, para os teores usuais de S no aço.

Quando se discute a dissolução do vapor d'água, poderia ser importante considerar, também, a etapa de transporte do oxigênio. Entretanto, em vista das baixas concentrações de hidrogênio observadas, os resultados experimentais (CHOH, TAKADA, & INOUE, 1976) e industriais parecem indicar que o controle pelo transporte do hidrogênio descreve suficientemente bem o processo.

Quando a absorção através de uma camada de escória é considerada, os conceitos descritos em 3.3 devem ser considerados e a etapa controladora pode ser o transporte de íons na escória (EPSTEIN, CHIPMAN, & GRANT, 1957).

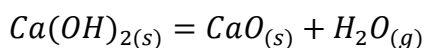
### 3.5. FONTES DE HIDROGÊNIO NO AÇO

Existem numerosas fontes de incorporação de hidrogênio atuantes em todas as etapas de produção de uma aciaria. Dentre todas as fontes de incorporação investigadas por diversos pesquisadores como (EPSTEIN, CHIPMAN, & GRANT, 1957), (MISRA, LI, & SONH, 2009) e outros, destacam-se a cal, as ferro-ligas, os materiais recarburantes e a umidade da atmosfera.

#### 3.5.1. ADIÇÃO DE CAL

A cal é uma adição importante durante as operações de fabricação de aço. O óxido de cálcio é adicionado para ajustar a composição da escória, formando uma escória básica. A escória básica é essencial para desfosforar, no conversor, e dessulfurar em condições redutoras. Na metalurgia de panela, portanto, a cal pode ser usada para dessulfurar e para formar uma escória com capacidade de reter inclusões para facilitar a remoção de inclusões.

Devido às condições atmosféricas úmidas, a cal pode ser hidratada e formar hidróxido de cálcio e se decompor de acordo com a reação



Equação 15

O vapor d'água formado dissocia-se na superfície do aço líquido causando o pick-up de hidrogênio. Como o aço, na metalurgia de panela, está desoxidado, o potencial de absorção do hidrogênio proveniente de umidade da cal, nestas etapas, é maior.

Fruehan verificou que cerca de 2% do hidrogênio adicionado na forma de  $Ca(OH)_2$  foi incorporado no aço líquido, pois a água de hidratação deixaria a cal a uma temperatura mais baixa, antes de ser incorporada completamente à escória e/ou ter a oportunidade de dissolver diretamente no metal. (FRUEHAN & MISRA, 2005) O pior cenário de pick-up foi considerado quando toda a cal adicionada é hidratada. Nesse caso, a

quantidade de hidrogênio absorvido é dada por um balanço de massa, apresentado na Equação 16:

$$\Delta H_{calcal} = \frac{2 \times 2 \times W_{cal}}{74 \times W_{aço}} \times 10^4, ppm$$

Equação 16

Onde,

$W_{cal}$ : quantidade de cal adicionada (kg);

$W_{aço}$ : peso do aço (kg);

74 e 2: peso molecular de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e  $\text{H}_2$  respectivamente (kg/kg mole).

### 3.5.2. ADIÇÃO DE FERRO-LIGAS

As ferro-ligas são adicionadas durante e após o vazamento do aço líquido na panela com o objetivo da obtenção da composição química especificada.

A adição de alguns tipos de ferro-ligas pode, em função dos seus teores de hidrogênio e umidade, provocar uma incorporação de hidrogênio no aço líquido.

As condições de armazenamento das ferro-ligas também influenciam o teor final de hidrogênio presente nas ferro-ligas devido a variação da umidade presente no material. Uma solução para corrigir esse efeito é o pré-aquecimento do material antes de sua utilização. (DOWNING, 1986) Devido ao alto custo essa prática normalmente não é empregada e a prática das siderúrgicas em geral, é armazenar as ferro-ligas de modo que elas não tenham contato com a chuva.

A Figura 10 mostra os resultados de um experimento onde procurou-se avaliar o efeito da adição de ferro-ligas no teor de hidrogênio presente no aço líquido. O experimento foi realizado em uma unidade de desgaseificação a vácuo e consistiu de diversas medições do teor de hidrogênio, feitas com o sistema Hydris de medição de hidrogênio dissolvido no aço, ao longo do tempo de tratamento de uma corrida. Nota-se que a adição de ferro-liga alterou a trajetória descendente de evolução do teor de hidrogênio contido no aço líquido. (VERGAUWENS, 1996)

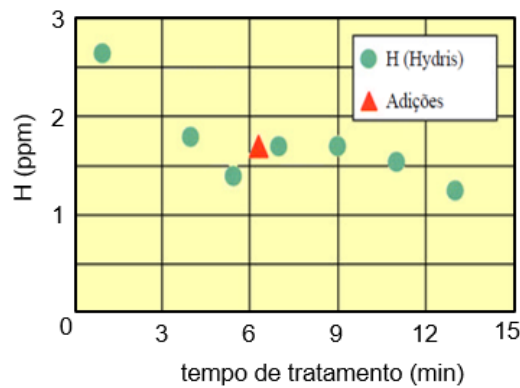


Figura 10 – Influência da adição de ligas no teor de hidrogênio durante a desgaseificação a vácuo.

Adaptado de (VERGAUWENS, 1996)

### 3.5.3. ADIÇÃO DE COQUE

Fruehan e Misra obtiveram resultados diferentes ao analisar a influência da adição de coque metalúrgico e coque de petróleo no aço. De acordo com seus estudos, a adição de coque metalúrgico, com aproximadamente 0,2% $H$ , no aço médio carbono não resultou em pick-up de hidrogênio no aço, possivelmente devido à perda de mais de 40% do hidrogênio na forma de voláteis ao aquecer esse coque às temperaturas de produção do aço. O coque de petróleo, por outro lado, causou um pick-up de hidrogênio proporcional à quantidade de coque adicionado.

Isso está de acordo com as observações de (Ootsuka M, 1996) que não especificou o tipo de adição fonte de carbono. Jha e colaboradores enfatizaram a importância do uso de coque de petróleo com baixo teor de  $H$  (Jha KN, 2003). Os resultados industriais de Ootsuka e colaboradores e dos testes de fábrica de Fruehan e Misra são consistentes.

Fruehan e Misra verificaram em experimentos um pick-up de hidrogênio do coque de petróleo de 8 a 12%, logo consideraram que 10% do hidrogênio presente no coque em forma de impureza é absorvido pelo aço líquido conforme a seguinte equação: (FRUEHAN & MISRA, 2005).

$$\Delta H_{\text{coq}} = \frac{10 \times H_{\text{coq}} \times W_{\text{coq}}}{100 \times W_{\text{aço}}} \times 10^4, ppm$$

Equação 17

Onde,

$W_{\text{coq}}$ : quantidade de coque (kg);

$H_{\text{coq}}$ : hidrogênio no coque (%).

#### 3.5.4. UMIDADE DA ATMOSFERA

A incorporação de hidrogênio proveniente da atmosfera ocorre principalmente durante a etapa de vazamento do aço líquido, quando o metal fica exposto sem a proteção da camada de escória. O impacto do jato com a superfície do banho metálico provoca o entranhamento de um grande volume de bolhas de ar, com considerável pressão de vapor d'água. (HENRIQUES, 2010)

O pick-up de hidrogênio depende da pressão parcial do vapor de água na atmosfera. A Figura 11 mostra a pressão de vapor saturado de água no ar a diferentes temperaturas. A quantidade de umidade no ar depende da temperatura e da umidade relativa. Assim, para qualquer dada temperatura, a pressão parcial do vapor de água será o produto da umidade relativa e da pressão de vapor saturado.

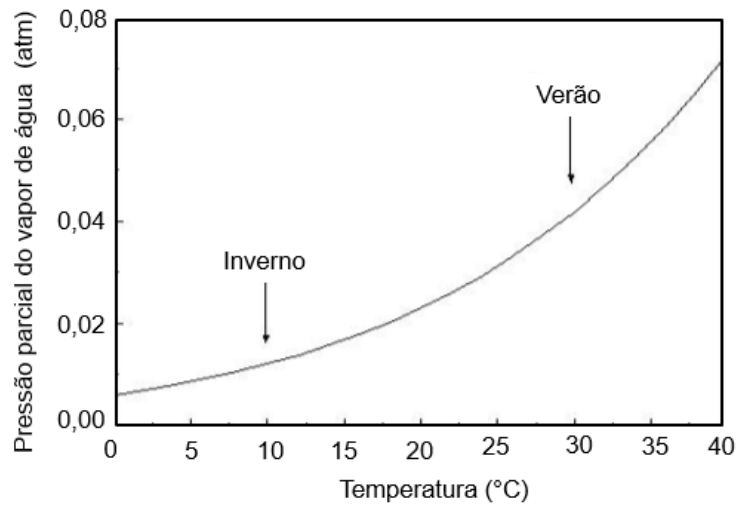


Figura 11 – Pressão parcial do vapor de água em função da temperatura. Adaptado de (LANKFORD Jr, 1985)

Os dados industriais confirmam a importância da umidade do ar como mostra a Figura 12 os resultados obtidos por Takaishi e colaboradores em testes conduzidos na Nippon Steel Corporation. (TAKAISHI, KOMAI, MURATA, HIROMOTO, & SEKIHARA, 1978)

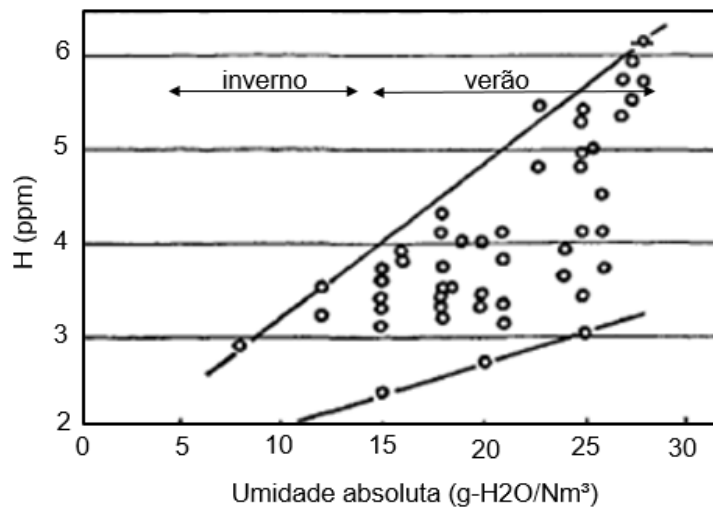


Figura 12 – Relação entre umidade absoluta da atmosfera e o hidrogênio no aço no molde de uma máquina de lingotamento. Adaptado de (TAKAISHI, KOMAI, MURATA, HIROMOTO, & SEKIHARA, 1978)

### 3.6. PERFIL DE INCORPORAÇÃO DE HIDROGÊNIO NO AÇO

O processo de fabricação de aço em uma aciaria compreende uma série de etapas. A Figura 13 mostra o fluxo de produção de aço da Aciaria da Ternium Brasil.

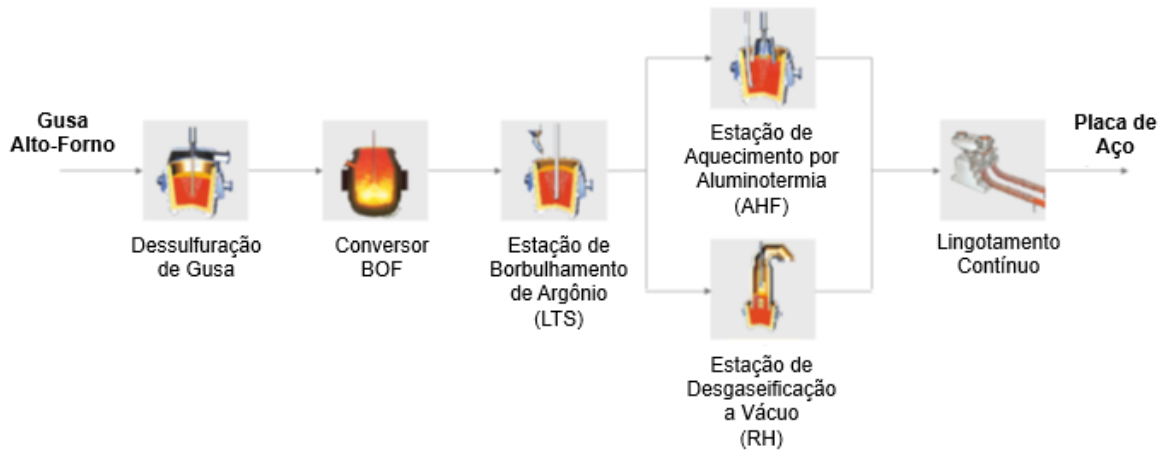


Figura 13 – Fluxo de Produção de Aço da Aciaria da Ternium Brasil.

O teor de hidrogênio presente no aço líquido pode sofrer alterações ao longo do fluxo de produção de aço resultando em um perfil de incorporação de hidrogênio no aço. Esse perfil de incorporação pode sofrer influência de diversas particularidades de cada aciaria como o tipo de aço produzido, as práticas operacionais adotadas, os materiais adicionados, o local de instalação da usina e os equipamentos utilizados na produção do aço. Portanto, cada usina apresenta um perfil característico.

A Figura 14 mostra um estudo da evolução do teor de hidrogênio no aço líquido em uma aciaria que utiliza conversores LD conduzido por (SILVEIRA, ALMEIDA, & FERNANDES, 1988). Observa-se que a quantidade de hidrogênio adicionada através da carga e fundentes não é crítica, uma vez que com o sopro de oxigênio ocorre a oxidação do hidrogênio e intensa evolução de bolhas de CO no interior do metal líquido promovendo o abaixamento da pressão parcial do H<sub>2</sub> e reduzindo o teor de hidrogênio para valores próximos a 1ppm. Para garantir essa eficaz remoção de hidrogênio pelo fluxo de gás CO, é preciso que todas as matérias primas que contenham hidrogênio



sejam adicionadas o mais próximo possível do início de sopro, antes do período de descarburização máxima. De acordo com os resultados da Figura 14, a partir do final de sopro, o teor de hidrogênio presente no aço líquido se eleva em função da adição de refrigerantes, ferro-ligas, coque e umidade presente no refratário da panela. (SILVEIRA, ALMEIDA, & FERNANDES, 1988)

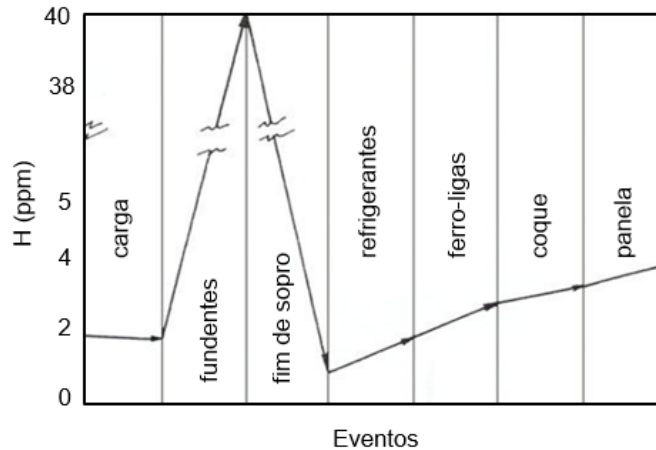


Figura 14 – Perfil de incorporação de hidrogênio no aço líquido, desde o carregamento no conversor LD ao vazamento do aço na panela. Adaptado de (SILVEIRA, ALMEIDA, & FERNANDES, 1988)

A Figura 15 mostra outro exemplo de perfil de incorporação de hidrogênio, este estudado para a Nippon Steel Corporation que possui conversor LD. O perfil se assemelha ao perfil estudado por (SILVEIRA, ALMEIDA, & FERNANDES, 1988).

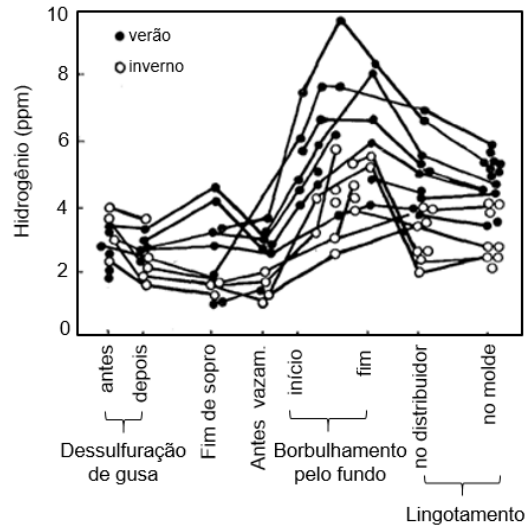


Figura 15 – Perfil de incorporação de hidrogênio no aço líquido, compreendendo a etapa de dessulfuração do ferro gusa à etapa de lingotamento. Adaptado de (TAKAISHI, KOMAI, MURATA, HIROMOTO, & SEKIHARA, 1978)

### 3.7. MEDIÇÃO DO TEOR DE HIDROGÊNIO NO AÇO LÍQUIDO

Os procedimentos de retirada, armazenamento e preparação de uma amostra de aço líquido, para a posterior determinação do seu teor em hidrogênio, precisam ser conduzidos com extremo cuidado, uma vez que os mesmos podem, facilmente, provocar a perda de parte do hidrogênio que estava originalmente contido na amostra, imediatamente após a mesma ter sido retirada do seio do aço líquido. Portanto, o critério mais importante na escolha do melhor método de amostragem é a garantia de máxima retenção de hidrogênio na amostra de aço. (HENRIQUES, 2010)

Os métodos convencionais de determinação do teor de hidrogênio foram utilizados por muitos anos, mas não conseguiram se consolidar como uma efetiva ferramenta de análise e controle de processo. Esses métodos apresentavam complexos procedimentos de amostragem e análise química, baixos índices de funcionalidade e reprodutibilidade de resultados, assim como um tempo excessivo entre o momento de retirada da amostra de aço líquido e o término do procedimento de análise química.

Devido problemas nos métodos convencionais, houve a necessidade de um sistema rápido e direto que fornecesse os resultados de forma mais dinâmica. Criou-se então o sistema de medição de hidrogênio por sensor.

O sensor é imerso no banho metálico e o início do processo de medição se dá com o sopro de nitrogênio, através do tubo de borbulhamento do sensor. A coleta dos gases é feita pelo sino poroso, que não permite a passagem do aço líquido. No início não há recirculação de nitrogênio pela bomba, pois os primeiros segundos a sua função é livrar o sistema das impurezas que podem estar contidas nele.

O borbulhamento de nitrogênio é interrompido e o gás que já foi inserido no banho é recirculado pela bomba. O hidrogênio que está em solução no aço é então capturado pelo sino poroso. Esse gás de mistura circula pelo sistema até que haja equilíbrio entre a pressão parcial de hidrogênio no líquido e na mistura de gases que está sendo recirculada.

A detecção desta pressão parcial é feita através de um detector de condutividade térmica. A recirculação do gás é feita até que não haja mais incorporação de hidrogênio vindo do banho metálico, ou seja, até que pressão parcial de hidrogênio seja igual tanto dentro do aparelho quanto no aço líquido. Ao atingir este equilíbrio, o teor de hidrogênio (em ppm) é calculado e mostrado na tela da unidade processadora. O aparelho faz a conversão da pressão parcial de hidrogênio em teor de hidrogênio através da lei de Sieverts.

A medição é feita entre 40 e 60 segundos.

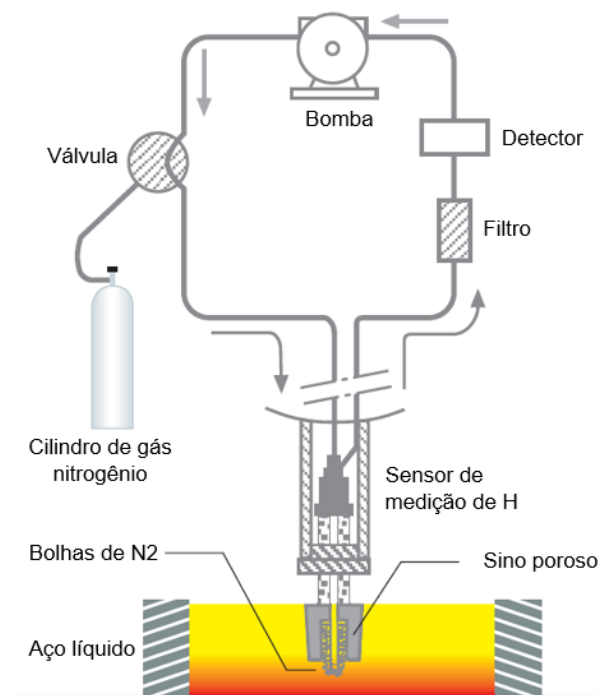


Figura 16 – Princípio de medição de hidrogênio no aço com a utilização do sensor indicando o fluxo de gás. Adaptado de (ELECTRO-NITE)

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para o estudo foram analisadas as corridas que vão para a estação de refino secundário AHF. Como não é possível reduzir o teor de hidrogênio no aço nesta rota, é essencial conhecer o teor desse gás no aço para garantir que estará dentro dos padrões de lingotabilidade com segurança. Caso o teor de hidrogênio ultrapasse o limite seguro, a corrida é desviada para tratamento no RH.

Assim, a evolução do teor de hidrogênio no aço foi avaliada nas etapas definidas pelos limites tracejados em vermelho na Figura 17.

A medição de hidrogênio com uso de sensor é feita no local indicado pelo círculo verde da Figura 17, ou seja, antes de iniciar o tratamento na estação AHF.



Figura 17 – Rota de Produção a ser estudada.

As etapas em que tempo, agitação e exposição à atmosfera são variáveis importantes foram identificadas para determinar fontes relevantes de hidrogênio e os processos de pick-up de hidrogênio no aço na Ternium Brasil. Com base na identificação de variáveis potenciais em função dos processos discutidos no capítulo anterior, foram coletados os dados de cerca de 4000 corridas de rotina do fluxo de produção de aço de um período de 2 anos. Esses dados foram submetidos a uma análise estatística para identificar possíveis correlações com o teor de hidrogênio medido pelo sensor no ponto de amostragem (Figura 17).

Os valores dos coeficientes de correlação calculados,  $r$ , são mostrados na Figura 18. Os valores de  $r$  são relativamente baixos. Portanto, nenhum fator pode explicar

sozinho, o valor final de hidrogênio no aço. Isso não é surpresa, visto que se espera muitos fatores influenciando o valor final de hidrogênio e esse valor pode ser resultado da combinação de alguns fatores.

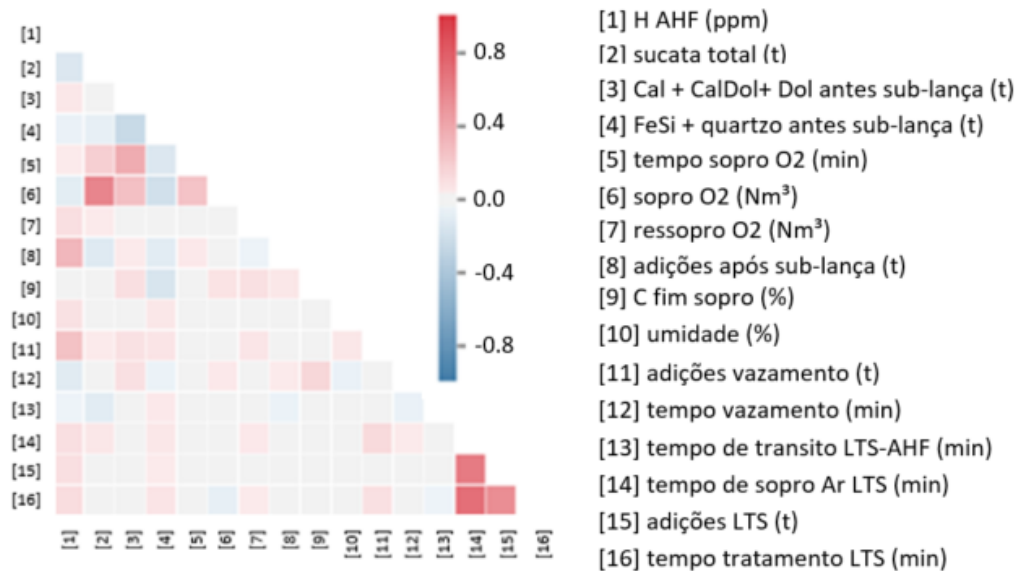


Figura 18 - Gráfico codificado por cores (“heatmap”) dos coeficientes de correlação calculados,  $r$ , entre as variáveis selecionadas no processo de fabricação de aço. Variáveis relevantes são aquelas que mostram alguma correlação com o valor de H AHF (ppm), o teor de hidrogênio medido no início do refino secundário.

Os seguintes fatores foram identificados dentre as etapas relevantes, como as etapas e adições mais importantes, com base nesta análise estatística:

- (a) Corridas com adições após a medição da sub-lança;
- (b) Variáveis do vazamento do aço (tempo, oxidação, etc.).

Assim, foi formulado um modelo para prever a evolução do teor de H ao longo da corrida até o ponto de amostragem para a medição de hidrogênio (Figura 17). As seguintes suposições foram feitas:

- (a) Todas as corridas atingem o mesmo valor de hidrogênio no momento da medição da sub-lança.

Este valor é desconhecido e é um parâmetro do modelo.

(b) As adições realizadas após a medição da sub-lança terão um rendimento de hidrogênio que é o mesmo para todas as adições.

Esse rendimento também é um parâmetro do modelo.

(c) Para as corridas com pick-up de hidrogênio devido a adições pós-sub-lança, o sopro combinado após essas adições promove alguma remoção de hidrogênio, dependendo do tempo de sopro.

O modelo cinético desta etapa também deve ser ajustado no modelo.

(d) As adições realizadas durante o vazamento terão um rendimento de hidrogênio que depende das adições.

Esses rendimentos também são um parâmetro do modelo.

(e) Finalmente, o hidrogênio é absorvido do ar durante o vazamento, dependendo da energia de agitação do vazamento.

Os parâmetros cinéticos para esta etapa também são ajustados no modelo.

A Figura 19 apresenta uma visão geral das etapas do modelo.

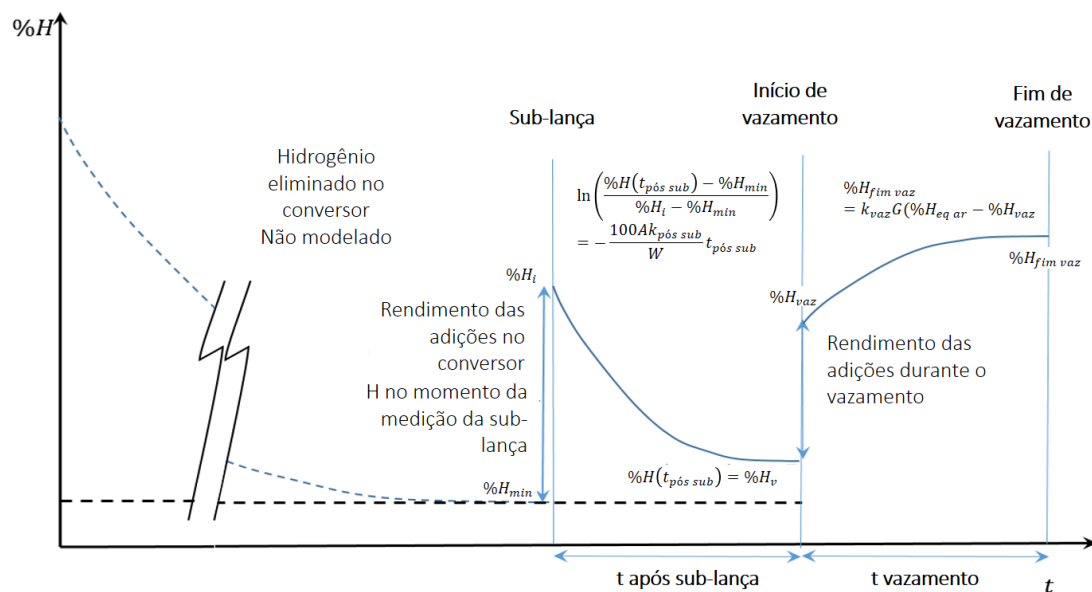


Figura 19 - Evolução esquemática do hidrogênio na fabricação de aço de acordo com o modelo formulado.

Essas etapas, juntamente com os parâmetros relevantes, são discutidas a seguir.

#### 4.1. TEOR DE HIDROGÊNIO NA MEDIÇÃO DA SUB-LANÇA

Conforme discutido no item 3.6, foi assumido que a intensa evolução de bolhas de CO no interior do metal líquido reduz o teor de hidrogênio significativamente até o ponto em que a medição de sub-lança é feita. Assim, foi assumido que todas as corridas terão o mesmo teor de hidrogênio no momento da medição da sub-lança. Este valor,  $H_{min}$ , é um parâmetro ajustável do modelo.

Se não houver adição de material após a medição da sub-lança, este será o valor do hidrogênio no aço imediatamente antes do vazamento.

#### 4.2. PICKUP DE HIDROGÊNIO PELAS ADIÇÕES PÓS SUB-LANÇA

Após a medição da sub-lança, pode ser necessário adicionar cal e/ ou materiais refrigerantes (sinter, briquete ou pelota). Como a corrida está oxidada neste momento, o teor máximo de hidrogênio após as adições é limitado pelo teor máximo possível dado pela solubilidade definida pelo nível de oxidação e pressão parcial de hidrogênio conforme Equação 7 do item 3.3.

Para o cálculo, assumiu-se uma temperatura média no momento da descida da sub-lança de 1615°C ( $\sigma$  20,4°C), conforme dados da Aciaria.

Assim, o teor máximo de hidrogênio no metal líquido será dado pela Equação 18.

$$H_{m\acute{a}x} = \sqrt{\frac{2,04 \times 10^{-6} P_{H_2O}}{\%O}} \times 10^4, ppm$$

Equação 18

O peso de hidrogênio calculado pelas adições após a sub-lança não é completamente absorvido e será multiplicado por um fator de rendimento que depende do teor de oxigênio estimado pelo carbono medido na sub-lança, conforme:



$$\%C \times \%O = k(T)$$

Equação 19

A Equação 7 pode ser combinada com a Equação 19 (assumindo  $P_{H_2O}=1$ ) para obter:

$$\%H^2 \frac{k}{\%C} = k_1$$

Equação 20

E então:

$$\%H = k' \sqrt{\%C_{sub-lança}}$$

Equação 21

Onde,

$k'$ : rendimento de hidrogênio das adições feitas após a sub-lança;

$k'$  é um parâmetro do modelo.

A teor máximo de hidrogênio pela adição de cal foi calculada de acordo com a Equação 16 de Fruehan e Misra apresentada no item 3.5.

De acordo com a umidade média analisada dos materiais refrigerantes, o hidrogênio máximo desses materiais é calculado como:

$$\Delta H_{refrig} = \frac{H_{refrig} \times W_{refrig}}{W_{aço}} \times 10^4, ppm$$

Equação 22

Onde,

$W_{refrig}$ : quantidade de material refrigerante (kg);

$H_{refrig}$ : hidrogênio no material refrigerante (%).

O teor de hidrogênio após o pick-up das adições pós sub-lança é calculado como:

$$\%H_i = \%H_{min} + K' \sqrt{\%C_{sub\ lan\c{c}a}(\Delta H_{cal} + \Delta H_{refrig})}$$

Equação 23

#### 4.3. REMOÇÃO DE HIDROGÊNIO PELO SOPRO COMBINADO

Após a medição da sub-lança, presumiu-se que o sopro de oxigênio e o sopro por baixo promoverão a remoção do hidrogênio como antes da medição da sub-lança. Assumiu-se que essa remoção é controlada pelo transporte de massa. Além disso, assumiu-se que o teor de hidrogênio de equilíbrio no aço seria o mesmo alcançado imediatamente antes da medição da sub-lança, ou seja,  $H_{min}$ .

O Fluxo de remoção de hidrogênio pelas bolhas associadas ao sopro pode ser expresso por:

$$j_H = k_{pós\ sub}(\%H(t_s) - \%H_{min})$$

Equação 24

Onde,

$t_s$ : tempo de sopro após a medição da sub-lança (s);

$k_{pós\ sub}$ : coeficiente de transferência de massa.

Integrando o balanço de massa, teremos:

$$\ln\left(\frac{\%H(t_{pós\ sub}) - \%H_{min}}{\%H_i - \%H_{min}}\right) = -\frac{100Ak_{pós\ sub}}{W_{aço}}t_{pós\ sub}$$

Equação 25

Onde,

$Ak_{\text{pós sub}}$ : produto entre área interface gás/metalo e coeficiente de transferência de massa;

$Ak_{\text{pós sub}}$  é um parâmetro do modelo.

#### 4.4. PICKUP DE HIDROGÊNIO PELAS ADIÇÕES NO VAZAMENTO

Os materiais adicionados durante o vazamento são: alumínio, cal calcítica, coque, ferro-manganês, ferrosilício e escórias sintéticas.

O peso de H contido nas adições no vazamento não é completamente absorvido e será multiplicado por um fator em função do oxigênio. Este rendimento é o mesmo para todas as adições, exceto para o coque, que tem um rendimento específico.

$$\%H^2 \times \%O = k^*$$

Equação 26

$$\%H = k^* \sqrt{\frac{1}{\%O}}$$

Equação 27

Onde,

$K^*$ :  $K''$  rendimento de hidrogênio para o coque e  $K'''$  rendimento de hidrogênio para outras adições.

$K''$  e  $K'''$  são parâmetros do modelo.

A teor máximo de hidrogênio pela adição de cal e coque foram calculados de acordo com a Equação 16 e Equação 17 de Fruehan Misra do item 3.5.

Baseado em valores médios de umidade das ligas de manganês em condições normais de produção e estocagem, o pick-up de hidrogênio dessas ferros-ligas foi calculado conforme:

$$\Delta H_{FeMn} = \frac{H_{FeMn} \times W_{FeMn}}{W_{aço}} \times 10^4, ppm$$

Equação 28

Onde,

$W_{FeMn}$ : quantidade de FeMn (kg);

$H_{FeMn}$ : hidrogênio no FeMn (%).

Outras adições não foram consideradas fontes relevantes de hidrogênio baseado nas análises estatísticas.

O teor de hidrogênio após as adições durante o vazamento foi calculado como:

$$\% H_{vaz} = \%H(t_{pós\ sub}) + K'' \sqrt{\frac{1}{\%O}} \Delta H_{coq} + K''' \sqrt{\frac{1}{\%O}} (\Delta H_{cal} + \Delta H_{FeMn})$$

Equação 29

#### 4.5. PICKUP DE HIDROGÊNIO PELO AR DURANTE O VAZAMENTO

Para a absorção do hidrogênio durante o vazamento assumiu-se, também, que o transporte do hidrogênio no metal é a etapa controladora. Embora existam modelos relativamente complexos para descrever o processo de vazamento em detalhes como o de Fruehan & Misra (FRUEHAN & MISRA, 2005) considerando as reações com o jato, e o entranhamento de gás na região que o jato impacta o aço na panela, optou-se por uma descrição global do fenômeno, em vista da escassez de dados detalhados. O hidrogênio absorvido durante o vazamento foi calculado assumindo que o volume

de gás arrastado no metal durante o vazamento é proporcional à energia do metal que entra na panela.

O volume de gás,  $G$ , entranhando é expresso, portanto, por:

$$G = gV_{aço}^2(h_i - h_f t_{vaz})$$

Equação 30

Onde,

$g$ : aceleração da gravidade ( $m/s^2$ );

$V_{aço}$ : taxa de vazamento do aço ( $t/min$ );

$h_i$ : altura do canal de vazamento ao fundo da panela no início do vazamento ( $m$ );

$h_f$ : altura do canal de vazamento a borda da panela no fim do vazamento ( $m$ );

$t_{vaz}$ : tempo de vazamento ( $min$ ).

O hidrogênio após o vazamento é expresso por:

$$H_{pós\ vaz} = k_{vaz}G(H_{eq\ ar} - H_{vaz})$$

Equação 31

Onde,

$k_{vaz}$ : constante de vazamento;

$H_{eq\ ar}$ : hidrogênio dissolvido no aço em equilíbrio com a umidade do ar e oxigênio após desoxidação, limitado pela solubilidade máxima do hidrogênio no aço na temperatura de vazamento ( $ppm$ ).

$k_{vaz}$  é um parâmetro do modelo.

$$H_{fim\ vaz} = H_{vaz} + k_{vaz}G(H_{eq\ ar} - H_{vaz})$$

Equação 32

#### 4.6. OUTRAS VARIÁVEIS ANALISADAS

Foram analisadas outras variáveis em que tempo, agitação e exposição à atmosfera são importantes para possíveis fontes de hidrogênio no aço e formulados modelos.

Essas variáveis são: Tempo de borbulhamento na estação LTS, Tempo de transporte entre as estações LTS e AHF e Condição térmica do refratário da panela de aço (quente, morna, fria e nova).

Os resultados desses modelos não contribuíram para melhorar o ajuste do modelo final.

## 5 RESULTADOS

Os parâmetros do modelo foram ajustados com dados de 403 corridas<sup>1</sup> de fluxo normal de produção de aço de maio a julho de 2020 por meio do Solver do Excel ®. O objetivo foi encontrar parâmetros que minimizassem a soma dos quadrados das diferenças entre o hidrogênio medido e o hidrogênio calculado. Como o modelo é não linear, há uma dependência dos valores iniciais, nem sempre é garantido que a solução do Solver será um mínimo global, podendo ser, apenas, um mínimo local (FrontLine, 2020). Por este motivo, diferentes valores iniciais foram usados para os parâmetros do modelo, a fim de garantir que os parâmetros finais fossem uma solução estável. Os parâmetros obtidos usando este procedimento foram:

$$H_{min} = 0,5$$

$$Ak_{pós\ sub} = 88,0$$

$$k_{vaz} = 0,487 \times 10^{-3}$$

$$k' = 0,235$$

$$k'' = 0,344$$

$$k''' = 0,816$$

A Figura 20 representa o hidrogênio calculado em diferentes etapas do processo para 225 corridas empregados os parâmetros acima descritos.

---

<sup>1</sup> 403 corridas representam aproximadamente 20 dias de produção na estação AHF. Foram selecionadas as corridas em que possuíam todas as informações de processo (tempos, adições, medições, etc.).

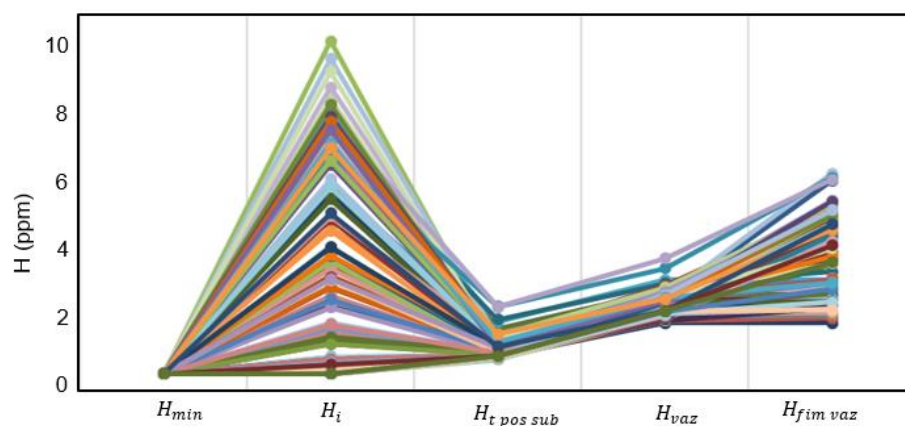


Figura 20 - Hidrogênio calculado em diferentes etapas do processo. As etapas estão de acordo com a Figura 19.

A correlação entre o hidrogênio calculado e medido é mostrada na Figura 21. Foi obtido um coeficiente de correlação de  $r^2=0,71$ .

O modelo se desvia da linha  $x = y$  ( $45^\circ$ ), esses resultados são considerados uma correlação razoável para um modelo em escala industrial, em especial tendo em vista a ausência de medidas intermediárias do teor de hidrogênio, o que poderia possibilitar um melhor ajuste das etapas individuais do modelo.

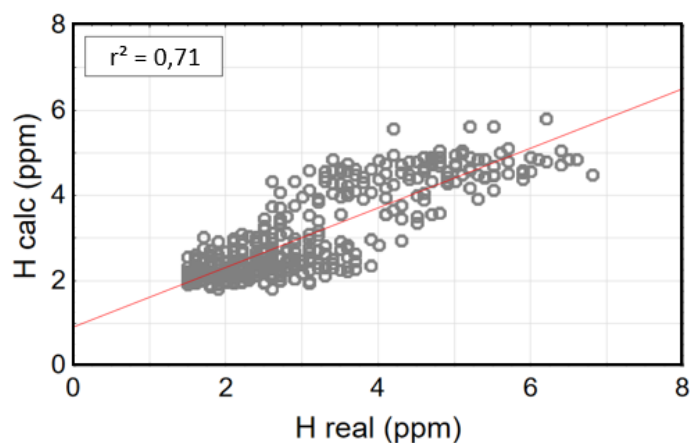


Figura 21 - Correlação entre hidrogênio calculado e real para 403 corridas.

Incluir os efeitos do borbulhamento do aço na panela quando há agitação de argônio na corrida na estação LTS não melhorou os resultados do modelo. Além disso,



nenhuma correlação com o tipo de aço foi encontrada. As corridas submetidas a um sopro de fundo (sopro combinado) com o uso mais longo de argônio ( $\geq 50\%$  do tempo de sopro) foram analisados separadamente e mostraram um melhor ajuste ao modelo, mas nenhuma diferença significativa nos parâmetros do modelo. Este é um tópico interessante para trabalhos futuros.

Com foco em redução de custo para a empresa com a utilização de sensor de medição de hidrogênio que são utilizados em todas as corridas que vão para a estação AHF, diferentes valores de corte foram avaliados para o modelo com o objetivo de identificar corridas com hidrogênio  $\geq 6$ ppm na chegada do AHF para evitar o risco de rompimento de pele no lingotamento contínuo. O valor de corte de 4ppm foi selecionado. Os resultados de acerto do modelo, com diferentes valores de corte são apresentados na Tabela 1.

Os resultados indicam que, dentre as corridas com hidrogênio calculado inferior a 4ppm, 95% das corridas devem ter o hidrogênio real inferior a 4ppm. Os 5% restantes de corridas devem ser analisados com o sensor de medição de hidrogênio para a decisão sobre uso ou não da desgaseificação. Assim, usando o modelo com o valor de corte de 4ppm de hidrogênio é possível reduzir em 95% da utilização de sensores de hidrogênio no AHF.

Tabela 1 – Índice de acerto do modelo.

	H real < 4 ppm	H real $\geq$ 4 ppm
H calc < 4 ppm	95%	5%

## 6 CONCLUSÕES

O controle do hidrogênio para evitar problemas no lingotamento contínuo na Ternium é essencial. Assim, as possíveis fontes de hidrogênio no aço na aciaria da Ternium até a estação de refino secundário AHF foram identificadas e revisadas. Uma análise estatística identificou as fontes de hidrogênio no aço que são possivelmente mais relevantes na aciaria da Ternium.

Com base nessas fontes, foi formulado um modelo para calcular o teor de hidrogênio esperado na corrida na chegada da estação AHF, onde atualmente 100% das corridas são analisados para o hidrogênio dissolvido. Os resultados do modelo mostraram um coeficiente de correlação de  $r^2=0,71$  para os valores medidos. Com um valor de corte de 4ppm calculado pelo modelo 95% das corridas não precisariam ser analisadas sem aumentar o risco de rompimentos na máquina de lingotamento contínuo por hidrogênio elevado.

A formulação do modelo também apresentou as seguintes indicações:

O sopro combinado no conversor, até o momento de descida da sub-lança, é suficiente para eliminar a umidade que entra no conversor pelas adições de sucata e fundentes no início da corrida.

As adições realizadas após a medição com a sub-lança são importantes fontes de incorporação de hidrogênio no aço no conversor.

Embora o sopro após a medição com a sub-lança contribua para reduzir o hidrogênio incorporado com estas adições, o modelo indica que, possivelmente, não é suficiente para reduzi-lo ao nível de corridas sem ajuste após a medição com a sub-lança.

O processo de vazamento e as adições no vazamento também colaboram para o pick-up de hidrogênio no aço. A camada de escória formada após o vazamento provavelmente protege o aço da umidade da atmosfera durante o transporte da panela para as etapas posteriores de fabricação de aço.

A umidade do refratário da panela não tem influência no hidrogênio final do aço, o que significa que os métodos de aquecimento de panela utilizado são adequados.

Como a planta de Ternium está localizada em uma região onde a alta umidade relativa do ar é praticamente constante durante todo o ano, não foi observada nenhuma

correlação do hidrogênio com a pressão parcial do vapor de água na atmosfera. Evidentemente, a alta umidade é um desafio para manter todas as matérias-primas e refratários usados nos processos da aciaria secos para controlar o pick-up de hidrogênio.

## 7 REFERÊNCIAS

ASKELAND, D. R., & WRIGHT, W. J. (2015). *Ciência e Engenharia dos Materiais*. CENGAGE LEARNING.

BELTON, G. R. (1993). How fast can we go? The status of our knowledge of the rates of gas-liquid metal reactions. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 241-258.

BOORSTEIN, W. M., & PEHLKE, R. D. (1969). Kinetics of Solution of Hydrogen in Liquid Iron Alloys. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 1843-1856.

BRANDBERG, J., & SICHEN, D. (2006). Water vapor solubility in ladle-refining slags. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 389–393.

CHOH, T., TAKADA, M., & INOUE, M. (1976). Rate of Hydrogen Absorption in Liquid Iron and Effect of Dissolved Oxygen. *Tetsu to Hagane - Journal of the Iron and Steel Institute of Japan*, 1309.

ČIPERA, M., & MIKULOVÁ, D. (18-20 de May de 2010). The Influence of microstructure on hydrogen induced cracking in gas pipeline steels. *Proceedings of 19th International Conference on Metallurgy and Materials*.

COSTA E SILVA, A. (2013). Cálculos de Equilíbrio: Fundamentos e Exemplo. *Refino dos Aços*, 10.

COSTA E SILVA, A. L. (2007). Termodinâmica do Hidrogênio no Aço. *V Workshop - Hydrogen in Steel*.

COSTA E SILVA, A. L. (13 de 12 de 2018). *Equilibriumtrix*. Fonte: [https://equilibriumtrix.net/refino/capitulos\\_acs\\_refino/Capitulo8cineticaminuta.pdf](https://equilibriumtrix.net/refino/capitulos_acs_refino/Capitulo8cineticaminuta.pdf)

DOR, P. H., CARRIER, B., NADIF, M., & GATELLIER, C. (1988). Influence of Slag on Steel Dehydrogenation under Vacuum. *Revue de Metallurgie*, 308-3016.

DOWNING, J. H. (1986). Gases in Ferro-Alloys. *44th Electric Furnace Conference*, 163-166.

ELECTRO-NITE. (s.d.). Measuring System for Quick Determination of Hydrogen. *Hydris®.Net*.

EPSTEIN, H., CHIPMAN, J., & GRANT, N. J. (1957). Hydrogen in steelmaking practice. *The Journal of The Minerals*, 597-608.

FRIGM, G., STONE, R. P., PLESSERS, J., BOGAN, R. S., & TURKDOGAN, E. T. (1990). Experimental Determination of the Accuracy of Hydrogen Measurement in Liquid Steel with Hydris System. *Electric Furnace Conference Proceedings*, pp. 83-93.

FrontLine, S. (04 de 11 de 2020). <https://www.solver.com/standard-excel-solver-limitations-nonlinear-optimization>. Fonte: [www.solver.com](http://www.solver.com):  
<https://www.solver.com/standard-excel-solver-limitations-nonlinear-optimization>

FRUEHAN, J. R., & MARTONIK, J. L. (1981). The rate of absorption of hydrogen into iron and of nitrogen into Fe-Cr and Fe-Ni-Cr alloys containing sulfur. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 379-384.

FRUEHAN, R. J., & MISRA, S. (15 de Janeiro de 2005). Hydrogen and Nitrogen Control in Ladle and Casting Operations. *AISI/DOE Technology Roadmap Program - Carnegie Mellon University - Pittsburgh, PA*, p. 54.

FUJI, T. (2003). Estudo da Incorporação e Controle do Hidrogênio e Nitrogênio na Aciaria. *Dissertação de mestrado ao curso de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da UFMG*.

FUWA, T. (1978). Hydrogen and Nitrogen in Liquid Iron Alloys. *International Conference on the Physical Chemistry of Iron and Steelmaking*, 186-193.

GASKELL R, D., & LAUGHLIN E., D. (2017). *Introduction to the Thermodynamics of Materials, Sixth Edition*. CRC Press.

GATELLIER, C., & GAYE, H. (1986). Considerations Fondamentales Relatives au Comportement de l'azote et de l'hydrogene dans l'acier et les Laitiers Liquides. *Revue de Metallurgie*, 25-42.

GLUECKAUF, E., & KITT, G. P. (1957). The hydrogen content of atmospheric air at ground level. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 522-528.

HAUFMANN, W., & HELLER, W. (1987). Der Einfluss von Wasserstoff auf die Gerbrauchteigenschaften von unlegierten und legierten Stählen. *Stahl und Eisen*, 585-594.

HENRIQUES, B. R. (2010). Estudo da Incorporação de Hidrogênio do Aço Líquido. *Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Rede Temática de Engenharia de Materiais*, 167.

HUANG, K., & LIU, Q. (1996). Blowhole formation during solidification of liquid steel. *Steel Research International*, 268-272.

IMAI, M., OOI, H., & EMI, T. (1964). On Hydrogen Equilibria in the System Water Vapour-Molten Slag-Molten Iron. *Tetsu-to-Hagane*, 878-887.

Jha KN, S. M. (2003). Hydrogen control during steel making for medium carbon wheels. *Scandinavian J of Metallurgy*, 296-300.

KAWAKAMI, M., & ITO, K. (1990). Metallurgical Characteristics of Combines Blowing Converter. *Tetsu-To-Hagane, Journal of the Iron and Steel Institute of Japan*, 1791-1800.

KEMPKEN, J., & PLUSCHKELL, W. (Outubro de 1993). Model Simulation Studies on the Nitrogen Removal in BOF-Process. *8th Japan-Germany Seminar*, pp. 73-80.

KIMURA, M., MATSUI, H., ITO, S., SAITO, T., SOEZIMA, T., & KITAMURA, M. (1983). Characteristics of Refining Process with a Little Quantity of Slag in the Top and Bottom Blowing Converter. *Tetsu-To-Hagane - Journal of the Iron and Steel Institute of Japan*, 1893-1900.

LANKFORD Jr, W. T. (1985). *The Making, Shaping and Treating of Steel - 10th Edition*. AISE.

LAWSON, G. D. (1988). Recent Hydrogen Studies at Algoma's No 2 Steelmaking Shop. *71st International Steelmaking Conference*, 433-438.

LINGRAS, A. P. (1982). Hydrogen Control in Steelmaking. *Electric Furnace Conference Proceedings*, 133-143.

LOB, A., SENK, D., & HALLSTEDT, B. (2011). Determination of Hydrogen Solubility in Fe–Mn–C Melts. *Steel Research International*, 108-133.

MISRA, S., LI, Y., & SONH, I. (2009). Hydrogen and Nitrogen Control in Steelmaking at U. S. Steel. *AISTech 2009 Proceedings - Volume I*, 829-840.

NAKANISHI, K., SAITO, K., NOZAKI, T., KATO, Y., SUZIKI, K. I., & EMI, Y. (1982). Physical and Metallurgical Characteristics of Combines Blow Process. *Mixed Gas Blowing in Steelmaking*, 15-22.

Ootsuka M, Y. S. (1996). The Successive Hydrogen Concentration Control in Molten Steel by Direct Hydrogen Measuring System. *ISIJ International*, 97-100.

Predel, M. (2000). Petroleum Coke. *Ullmans' s Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-Interscience.

REIS, C. (2012). Análise microestrutural correlacionada ao problema de fragilização por hidrogênio em Aço. *Projeto de Graduação UFRJ/ Escola Politécnica*.

RICHARDSON, F. D. (1974). The physical chemistry of melts in metallurgy. *Academic Press*.

SASTRI, V. S., GHALI, E., & ELBOUJDAINI, M. (2007). Corrosion Prevention and Protection: Practical Solutions. Wiley.

SIEVERTS, A. (1929). Absorption of Gases by Metals. *Zeitschrift für Metallkunde*, 37-46.

SILVEIRA, R. C., ALMEIDA, A. M., & FERNANDES, A. A. (1988). A Presença do Hidrogênio nos Processos de Produção do Aço. Em I. L. Acero, *IV Congreso Ferroaleaciones* (pp. 11-16). Santiago, Chile: Instituto Latinoamericano del Fierro y el Acero.

TAKAISHI, M., KOMAI, T., MURATA, H., HIROMOTO, K., & SEKIHARA, H. (1978). Behavior of Hydrogen in Steel in the Steelmaking and Strand Casting Processes. *Tetsu-To-Hagane - Journal of the Iron and Steel Institute of Japan*, 1343-1352.

TURKDOGAN, E. T. (1996). *Fundamentals of Steelmaking*. Londres: Institute of Materials.

VERGAUWENS, M. (1996). Hydri Applications in Modern Steelmaking. *Heraeus Electro-Nite* , 34.

*Weather & Climate*. (02 de 11 de 2020). Fonte: <https://weather-and-climate.com>  
ZINKEVICH, M., MATTERN, N., HANDSTEIN, A., & GUTFLEISH, O. (2002).

Thermodynamics of Fe–Sm, Fe–H, and H–Sm systems and its application to the hydrogen–disproportionation–desorption–recombination (HDDR) process for the system Fe<sub>17</sub>Sm<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>. *Journal of Alloys and Compounds*, 118-139.