



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Escola de Engenharia da UFMG



Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas

Dissertação de Mestrado

Avaliação dos fatores que afetam a taxa de desnitração no
Desgaseificador a Vácuo RH para aços destinados a aplicação em
Chapas Grossas

Autor: Flávio Viana Diniz Soares

Área de Concentração: Metalurgia Extrativa
Linha de Pesquisa: Controle de Processos Metalúrgicos

Orientador: Prof. Maurício Covcevich Bagatini, PhD
Co-Orientador: Aline Lima Silva, PhD

JUNHO/19

FLAVIO VIANA DINIZ SOARES

**Avaliação dos fatores que afetam a taxa de desnitração no
Desgaseificador a Vácuo RH para aços destinados a aplicação em
Chapas Grossas.**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.
Área de Concentração: Metalurgia Extrativa

Orientador: Prof. Maurício Covcevich Bagatini

Co-Orientador: Aline Lima Silva

Belo Horizonte

Universidade Federal de Minas Gerais

Escola de Engenharia

2019

S676a	<p>Soares, Flávio Viana Diniz. Avaliação dos fatores que afetam a taxa de desnitração no Desgaseificador a Vácuo RH para aços destinados a aplicação em Chapas Grossas [recurso eletrônico] / Flávio Viana Diniz Soares. – 2019. 1 recurso online (xiv, 93 f. : il., color.) : pdf.</p> <p>Orientador: Maurício Covceвич Bagatini. Coorientadora: Aline Lima Silva.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.</p> <p>Bibliografia: f. 90-93.</p> <p>1. Engenharia metalúrgica - Teses. 2. Metalurgia extrativa - Teses. 3. Chapas de aço - Teses. 4. Nitrogênio - Teses. I. Bagatini, Maurício Covceвич. II. Silva, Aline Lima da. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU:669(043)</p>
-------	--

A Deus, aos meus familiares e amigos pelo apoio incondicional ao longo de toda a jornada.

Agradecimentos:

Agradeço em primeiro lugar a Deus.

Agradeço a toda minha família, especialmente minha esposa Marcela e aos meus filhos Gustavo e Ana pela compreensão e apoio no decorrer de todo trabalho.

Aos professores e orientadores Luiz Fernando Andrade de Castro, Maurício Covcevich Bagatini e Aline Lima da Silva pelo grande apoio, orientações e sugestões.

Aos engenheiros Pedro Henrique Coelho Soares, Matheus Henrique Goncalves Rocha De Souza Costa e Omar de Siqueira Junior que me auxiliaram na coleta e análise das amostras.

Ao engenheiro Marlon José dos Anjos que me deu grande apoio técnico.

A toda equipe da Aciaria que me apoiou e deu suporte durante todo o trabalho.

Agradeço à Usiminas pela oportunidade de tornar este sonho em uma realidade.

Agradeço à Universidade Federal de Minas Gerais pelo suporte.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xii
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xiv
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS	3
2.1. Objetivo Geral.....	3
2.2. Objetivos Específicos	3
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	4
3.1. Fluxo de Produção na Aciaria.....	4
3.2. Fluxo de Produção Chapas Grossas	9
3.3. Influência do Nitrogênio na Qualidade do Aço.....	10
3.4. Histórico do Processo RH.....	16
3.5. Desgaseificador a Vácuo RH.....	18
3.5.1. Descarburização	21
3.5.2. Tratamento de limpidez	21
3.5.3. Ajuste de composição química.....	21
3.5.4. Aquecimento	22
3.5.5. Remoção de hidrogênio	22
3.5.6. Redução do Nitrogênio	24
3.6. Aspectos Termodinâmicos e Cinéticos da Desnitrogenação	33
3.7. Nitrogênio na Usiminas.....	39
4. METODOLOGIA.....	41
4.1. Tratamento das corridas experimentais.....	41
4.2. Amostragem.....	43
4.3. Análises e registros	45

4.4. Desenvolvimento de modelo cinético para o processo de desnitração no RH com a ferramenta computacional FactSage	47
4.4.1. Modelamento da reação de desnitração no RH: Zona de Reação 1	49
4.4.1.1. Formação espontânea da bolha de N ₂ no seio do aço líquido.....	50
4.4.1.2. Reações na superfície da bolha e do banho	50
4.4.2. Principais considerações do presente modelo	51
4.4.3. Bancos de dados termodinâmicos e procedimento de cálculo	52
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	54
5.1. Tratamento no RH – Resultados de Processo.....	54
5.2. Fatores analisados	56
5.2.1. Tempo total de tratamento no RH	57
5.2.2. Tempo de tratamento efetivo.....	58
5.2.3. Vácuo médio.....	59
5.2.4. Tempo com vácuo menor que 5torr.....	60
5.2.5. Tempo com vácuo menor que 2torr.....	61
5.2.6. Vazão média de argônio injetado nas pernas do RH	62
5.2.7. Temperatura inicial do tratamento no RH.....	63
5.2.8. Volume de oxigênio soprado no RH.....	64
5.2.9. Composição química do aço	64
5.3. Teor de Nitrogênio obtido ao longo do tratamento.....	67
5.4. Análise estatística da relevância dos fatores na desnitração	70
5.4.1. Primeiro teste de Regressão – Taxa de desnitração aos 20 minutos de tratamento.	70
5.4.2. Segundo teste de Regressão – Valor de Nitrogênio aos 20 minutos de tratamento.	75
5.5. Análise de alguns fatores não significantes	80
5.6. Processo de desnitração no RH: Validação do modelo	82
5.6.1. Avaliação da Corrida A.....	83

5.6.2. Avaliação da Corrida B.....	86
5.6.3. Avaliação da Corrida C.....	87
6. CONCLUSÕES.....	88
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	89
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Esquema de um Convertedor na etapa de sopro.....	5
Figura 3.2 – Esquema de um Forno Panela na etapa de aquecimento.	6
Figura 3.3 – Esquema de um CAS-OB em operação.	7
Figura 3.4 – Esquema de um RH durante a desgaseificação.	7
Figura 3.5 – Esquema de um lingotamento de placas.	8
Figura 3.6 – Fluxo de Produção na Aciaria 2 da Usiminas.	9
Figura 3.7 – Fluxo de Produção do Chapa Grossa (Fonte: www.usiminas.com).	10
Figura 3.8 – Defeito trinca transversal em placa.....	12
Figura 3.9 – Defeito trinca estrela em chapa grossa.....	12
Figura 3.10 – Influência do nitrogênio na ductilidade a quente em aços com nióbio (MINTZ, B. 2000)	13
Figura 3.11 – Influência do nitrogênio na ductilidade a quente em aços com nióbio (MINTZ, B. 2000)	14
Figura 3.12 – Influência da adição de 0,04% de titânio em aços com C-Mn-Nb-Al contendo 0,004% de Nitrogênio (MINTZ, B. 2000).....	15
Figura 3.13 – Escarfagem manual de uma placa.....	16
Figura 3.14 – Princípio do processo RH na patente Williams, 1931 (SILVA; M. J. A, 2010).	16
Figura 3.15 – Esquema patenteado por A. Lorenz, 1957 (SILVA; M. J. A, 2010).	17
Figura 3.16 – Esquema da instalação piloto do processo RH (SILVA; M. J. A, 2010).....	18
Figura 3.17 – Vista esquemática do desgaseificador RH (SILVA; M. J. A, 2010).	19
Figura 3.18 – Visão esquemática de um sistema de vácuo usado no desgaseificador RH (SILVA; M. J. A, 2010).....	20
Figura 3.19 – Variação do teor de hidrogênio com o tempo de tratamento no desgaseificador RH (KLEIMT, 2001).....	23
Figura 3.20 – Solubilidade do nitrogênio no ferro puro, em função da temperatura e das fases formadas para uma pressão igual a 1atm (PERRIN et al. 1985).....	24
Figura 3.21 – Influência da pressão parcial dos gases nos seus teores no aço líquido (SILVA et al. 2005)	27
Figura 3.22 – Solubilidade de equilíbrio do nitrogênio no ferro líquido a 1600°C (SILVA et al. 2005).....	28

Figura 3.23 – Variação do teor de Nitrogênio em função do volume total de argônio injetado durante a desgaseificação a vácuo (BANNENBERG et al, 1977).	28
Figura 3.24 – Influência de elementos de liga sobre o coeficiente de atividade do nitrogênio no aço (PERRIN et al. 1985).	29
Figura 3.25 – Fração de ocupação dos sítios interfaciais por elemento tensoativo (SILVA et al. 2005).	30
Figura 3.26 – Curva de remoção do nitrogênio em função do tempo de tratamento no RH para diferentes teores de enxofre no aço (SAU et al, 1999).	31
Figura 3.27 – Influência do enxofre contido no aço líquido na remoção do nitrogênio durante a desgaseificação (BAUER et al, 1987).	31
Figura 3.28 – Efeito das adições sobre a evolução do teor de nitrogênio no aço (KLEIMT, 2001).	32
Figura 3.29 – Esquema de modelo para remoção de Nitrogênio (Fonte: ZHOU et al, 2013).	33
Figura 3.30 – Condições de pressão na bolha de gás (KLEINT, 2001).	37
Figura 3.31 – Perfil da concentração de nitrogênio na interface metal/gás da bolha (KLEIMT, 2000).	38
Figura 3.32 – Regiões onde ocorrem as reações de descarburização e desgaseificação (KITAMURA et al, 1996).	39
Figura 3.33 – Distribuição do Teor de nitrogênio dos aços com baixo enxofre ($S \leq 30$ ppm) para as corridas produzidas na Usiminas entre Janeiro e Maio de 2019.	40
Figura 4.1 – Fluxo de Produção na Aciaria.	41
Figura 4.2 – Lança de amostragem automática no RH (SILVA; M. J. A, 2010).	43
Figura 4.3 – Esquema de amostrador utilizado (SILVA; M. J. A, 2010).	44
Figura 4.4 – Exemplo de amostra Pirulito.	44
Figura 4.5 – Superfície da amostra após lixamento e limalha retirada.	45
Figura 4.6 – Forno de indução com análise de carbono por infravermelho e software para leitura dos teores de carbono e enxofre.	46
Figura 4.7 – Representação esquemática das zonas de reação no processo de desgaseificação no RH.	48
Figura 4.8 – Representação esquemática dos mecanismos de reação do processo de desnitração no vaso do RH. Três sítios de reação são identificados.	49
Figura 4.9 – Fluxograma do código implementado para a desnitração (De-N) no RH.	52
Figura 5.1 – Distribuição do Tempo total de tratamento das corridas	58

Figura 5.2 – Distribuição do Tempo de tratamento efetivo (menor que 30 torr) até 10 minutos	58
Figura 5.3 – Distribuição do Tempo de tratamento efetivo (menor que 30 torr) até 20 minutos	59
Figura 5.4 – Distribuição do vácuo médio no intervalo 4 a 10 minutos de tratamento.....	59
Figura 5.5 – Distribuição do vácuo médio no intervalo 4 a 20 minutos de tratamento.....	60
Figura 5.6 – Distribuição do tempo com vácuo menor que 5torr até 10 minutos de tratamento.	60
Figura 5.7 – Distribuição do tempo com vácuo menor que 5torr até 20 minutos de tratamento.	61
Figura 5.8 – Distribuição do tempo com vácuo menor que 2torr até 10 minutos de tratamento.	61
Figura 5.9 – Distribuição do tempo com vácuo menor que 2torr até 20 minutos de tratamento.	62
Figura 5.10 – Distribuição da média da vazão de argônio injetada na perna do RH até 20 minutos de tratamento.....	63
Figura 5.11 – Distribuição da temperatura inicial do tratamento no RH após homogeneização.	63
Figura 5.12 – Distribuição do volume de oxigênio soprado no RH em 20 minutos de tratamento.	64
Figura 5.13 – Distribuição do teor de carbono em porcentagem da amostra inicial.....	65
Figura 5.14 – Distribuição do teor de silício em porcentagem da amostra inicial.....	65
Figura 5.15 – Distribuição do teor de manganês em porcentagem da amostra inicial.....	66
Figura 5.16 – Distribuição do teor de enxofre em porcentagem da amostra inicial.	66
Figura 5.17 – Distribuição do teor de alumínio em porcentagem da amostra inicial.....	66
Figura 5.18 – Resultado gráfico dos valores de nitrogênio medidos ao longo do tratamento no RH.....	67
Figura 5.19 –Percentual de redução do teor de nitrogênio em cada instante de amostragem em relação a amostra inicial.	68
Figura 5.20 – Resultado gráfico dos valores de nitrogênio medidos ao longo do tratamento no RH para corridas com nitrogênio inicial maior que 0,0046%.	69
Figura 5.21 – Resultado gráfico dos valores de nitrogênio medidos ao longo do tratamento no RH para corridas com nitrogênio inicial menor que 0,0046%.....	70

Figura 5.22 – Gráfico de pareto dos efeitos padronizados para a variável “taxa de desnitração aos 20 minutos (TAXA 20)”.....	71
Figura 5.23 – Gráfico de resíduos dos efeitos padronizados para a variável “taxa de desnitração aos 20 minutos (TAXA 20)”.....	72
Figura 5.24 – Gráfico de efeitos principais para a “taxa de desnitração aos 20 minutos (TAXA 20)”.....	74
Figura 5.25 – Gráfico de contorno da taxa de desnitração aos 20 minutos com os fatores “tempo com vácuo menor que 2torr” e “nitrogênio inicial”.....	75
Figura 5.26 – Gráfico de pareto dos efeitos padronizados para a variável “nitrogênio aos 20 minutos (C20)”.....	76
Figura 5.27 – Gráfico de resíduos dos efeitos padronizados para a variável “nitrogênio aos 20 minutos (C20)”.....	77
Figura 5.28 – Gráfico de efeitos principais para a “nitrogênio aos 20 minutos (C20)”.....	79
Figura 5.29 – Gráfico de contorno do nitrogênio aos 20 minutos com os fatores “tempo com vácuo menor que 2torr” e “nitrogênio inicial”.....	80
Figura 5.30 – Gráfico de resíduos dos efeitos padronizados para a variável “taxa de desnitração aos 20 minutos (TAXA 20)”.....	81
Figura 5.31 – Gráfico de resíduos dos efeitos padronizados para a variável nitrogênio aos 20 minutos (C20).....	82
Figura 5.32 – Evolução da pressão na câmara de vácuo no RH e da vazão de argônio durante o tratamento de desnitração.....	83
Figura 5.33 – Evolução em função do tempo de (a) teor de nitrogênio dissolvido no banho, (b) temperatura do aço na panela, (c) teor de oxigênio dissolvido no banho para a Corrida A.	84
Figura 5.34 – Variação do volume da zona de desnitração no RH para a Corrida A.	85
Figura 5.35 – Evolução em função do tempo de (a) teor de nitrogênio dissolvido no banho, (b) temperatura do aço na panela, (c) zona efetiva de desnitração no RH para a zona de reação 1, (d) pressão na câmara de vácuo do RH e vazão de argônio para a Corrida B.	86
Figura 5.36 – Evolução em função do tempo de (a) teor de nitrogênio dissolvido no banho, (b) temperatura do aço na panela, (c) pressão na câmara de vácuo do RH , vazão de argônio e oxigênio, (d) zonas efetivas de desnitração no RH para a zona de Reação 1 (V_{surf} e V_{bulk}) e de penetração do jato de oxigênio (V_{hot_spot}) para a Corrida C.	87

LISTA DE TABELAS

Tabela III.1 – Nitrogênio calculado a partir das pressões parciais obtidas via vácuo no RH...	26
Tabela IV.1 – Características principais do desgaseificador a vácuo RH2 da Usiminas Ipatinga.	42
Tabela V.1 – Primeiro exemplo de um registro de tratamento no RH.....	54
Tabela V.2 – Segundo exemplo de um registro de tratamento no RH.....	55
Tabela V.3 – Terceiro exemplo de um registro de tratamento no RH.	56
Tabela V.4 – Análise de Variância para a taxa de desnitração aos 20 minutos.	73
Tabela V.5 – Análise de Variância para o nitrogênio aos 20 minutos (C20).	78

RESUMO

A siderurgia tem enfrentado um aumento na demanda de aços com requisitos de qualidade cada vez mais rigorosos, principalmente quanto à qualidade superficial e à propriedade mecânica dos produtos, exigindo aços com composição química em faixas cada vez mais estreitas, isso tem ocorrido com os aços chapas grossas na Usiminas Ipatinga.

O nitrogênio é um fator importante para influenciar a qualidade dos produtos. Não só afeta as propriedades mecânicas dos aços, mas também é a principal causa de formação de trincas. Usando um equipamento para tratamento a vácuo é possível diminuir o teor de nitrogênio de forma a melhorar a qualidade do aço.

Neste trabalho foram avaliados o teor de nitrogênio e a taxa de desnitração ao longo do tratamento no Desgaseificador a Vácuo RH para aços destinados a aplicação em Chapas Grossas. Além disso foram analisados os fatores que afetam estas variáveis através de análises estatísticas utilizando um software. Também foi desenvolvido um modelo cinético usando processamento de macros na ferramenta computacional FactSage capaz de prever a evolução de nitrogênio no banho durante o tratamento.

Mediante as análises, foi identificada a influência do teor inicial do nitrogênio na taxa de desnitração e no teor final de nitrogênio. Para o grupo de nitrogênio superior a 0,0046% tivemos uma taxa média de 28% de desnitração e um nitrogênio final médio de 0,0040%. Para valores iniciais inferiores a 0,0046%, a taxa foi de 18% e o nitrogênio final de 0,032%.

Análises estatísticas confirmaram a influência do nitrogênio inicial na taxa de desnitração e no nitrogênio final. Quanto maior o nitrogênio inicial, maior a taxa de desnitração e maior o nitrogênio final. Para o nitrogênio final, o tempo de vácuo menor que 2 torr também teve influência estatisticamente significativa. Quanto maior o tempo, menor o nitrogênio final.

O modelo cinético, mantendo-se os parâmetros, foi capaz de prever a desnitração nos aços para qualquer valor de nitrogênio inicial.

ABSTRACT

The steel industry has faced an increase in the demand for steels with increasingly quality requirements, mainly regarding surface quality and mechanical properties of products, requiring steels with chemical composition in ever narrower ranges, this has happened with steels for Heavy Plates in Usiminas Ipatinga.

Nitrogen is an important factor that influences the quality of products. Not only does it affect the mechanical properties of steels, but it is also the main cause of cracking. Using a vacuum treatment equipment it is possible to reduce the nitrogen content in order to improve the quality of the steel.

In this work the nitrogen content and the denitrogenation rate were evaluated during the treatment in the Vacuum Degasser RH for Heavy Plates steels. In addition, we analyzed the factors that affect these variables through statistical analysis using software. A kinetic model was also developed using macro processing in the FactSage computational tool capable of predicting the evolution of nitrogen in the bath during treatment.

Through the analysis, the influence of the initial nitrogen content on the denitrogenation rate and on the final nitrogen content was identified. For the nitrogen group higher than 0.0046% we had an average rate of 28% denitrogenation and an average final nitrogen of 0.0040%. For initial values lower than 0.0046%, the rate was 18% and the final nitrogen was 0.032%.

Statistical analyzes confirmed the influence of the initial nitrogen on the rate of denitrogenation and the final nitrogen. The higher the initial nitrogen, the higher the denitrogenation rate and the higher the final nitrogen. For the final nitrogen, the vacuum time less than 2 torr also had a statistically significant influence. The longer the time, the lower the final nitrogen.

The kinetic model, while maintaining the parameters, was able to predict denitrogenation in steels for any initial nitrogen value.

1. INTRODUÇÃO

O nitrogênio é um dos principais gases existentes na natureza que gera interferência nas propriedades mecânica dos aços. A quantidade de nitrogênio dissolvido no banho metálico é considerado um dos principais fatores para a determinação da qualidade superficial do aço.

Assim, o controle e remoção do nitrogênio tem grande importância em um mercado consumidor de aço que apresenta uma crescente necessidade de maior qualidade superficial. Podemos citar como exemplo a indústria de máquinas agrícolas que tem exigido cada vez mais uma melhor qualidade superficial do aço e diminuindo a distância para a indústria automobilística em relação a este tema. O consumidor não deseja apenas um trator ou uma colheitadeira eficaz. Ele também deseja a aquisição de um produto bonito.

Em boa parte dos aços produzidos, tem-se como exemplo de elemento não desejável o nitrogênio, que é o foco deste trabalho. A presença do nitrogênio, na maior parte dos aços para chapa grossa, pode também prejudicar as propriedades mecânicas. Como relatado por Hadrial (2010), em termos dessas propriedades podemos destacar a sua ação isolada ou em conjunto com o carbono (formando nitretos e/ou carbonitretos) que, quando não dissolvidos em solução sólida, causam sérios problemas no que diz respeito à fragilização dos aços. Por ser um elemento do tipo intersticial, ele também age travando o movimento das discordâncias e prejudicando o movimento destas discordâncias pelos planos cristalográficos preferenciais e, com isso, levando a uma sobrecarga do material e possível colapso do mesmo (trincas).

Com isso, visa-se manter o seu teor o mais baixo possível, reduzindo sua influência nas propriedades dos aços. A remoção do nitrogênio no aço líquido se dá através da redução da pressão parcial desse gás em equipamentos que possibilitam o tratamento sob vácuo. Porém, além da pressão, outros fatores como o tempo de tratamento, o teor de oxigênio e enxofre também podem afetar essa taxa de desnitrogenação.

Em termos da Usiminas, observa-se uma gama muito grande de aplicações que possuem restrição do teor de nitrogênio. Entretanto, o presente trabalho se concentrou na produção de chapas grossas que passam pelo processo de desgaseificação a vácuo RH. Quando este processo não é eficaz para a desnitrogenação do aço, se faz necessário acrescentar o processo de escarfigem para remoção da camada superficial do aço e eliminação de trincas. Este processo

além de agregar custo e gerar perda de material, também gera aumento do lead time e podendo causar atrasos aos clientes. Daí a importância de se conhecer a taxa de desnitrogenação dos aços neste equipamento.

Para o desenvolvimento do trabalho amostrou-se 57 corridas de aço para aplicação em chapa grossa no desgaseificador a vácuo RH2 retirando 5 amostras de cada corrida ao longo do tratamento (no início do tratamento e a cada 5 minutos de tratamento até atingir os 20 minutos). Após análise química das amostras, avaliou-se a taxa de desnitrogenação. Posteriormente, foi realizada uma análise dos principais fatores que afetam a taxa de desnitrogenação e o nitrogênio após os 20 minutos de tratamento.

Foi desenvolvido também um modelo cinético para o processo RH que pode relacionar diretamente a dinâmica do processo com os bancos de dados termodinâmicos do software FactSage. O modelo desenvolvido baseia-se no trabalho de Van Ende e colaboradores (2011).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

- Avaliar a influência dos principais fatores que afetam a taxa de desnitração nos aços destinados a aplicação em chapas grossas, permitindo obter uma previsão do teor nitrogênio durante o tratamento desse aço no desgaseificador a vácuo RH e reduzir a probabilidade de defeitos superficiais em placas.

2.2. Objetivos Específicos

- Avaliar a influência da composição química do aço, principalmente dos teores de enxofre, oxigênio e carbono, na desnitração dos aços destinados a aplicação em chapas grossas.

- Avaliar a influência das condições de equipamento e processo, principalmente pressão de vácuo e tempo de tratamento no desgaseificador a vácuo, na desnitração dos aços destinados a aplicação em chapas grossas.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Fluxo de Produção na Aciaria

A siderurgia tem enfrentado um aumento na demanda de aços com requisitos de qualidade cada vez mais rigorosos, principalmente quanto à qualidade superficial e à propriedade mecânica dos produtos, exigindo aços com composição química em faixas cada vez mais estreitas. Aços para a fabricação de chapas grossas na Usiminas Ipatinga vêm passando por este processo.

Para produção dos aços chapa grossa na aciaria existem três etapas principais: refino primário, refino secundário e lingotamento.

As etapas de refino são responsáveis pelo acerto de composição química, limpidez e ajuste de temperatura dos aços. O gusa que vem dos Alto Forno passa por um processo de dessulfuração em torpedo ou panela. Este gusa dessulfurado segue para o convertedor LD aonde ocorre a transformação do ferro gusa em aço. O processo consiste em injetar oxigênio puro através de uma lança refrigerada a água sobre a superfície do banho metálico, conforme podemos visualizar na figura 3.1.

Nesta operação são reduzidos os teores de elementos oxidáveis como o carbono, silício, fósforo e manganês contidos no gusa produzindo o aço que é vazado numa panela. Aproveitando a agitação, são adicionadas grandes quantidades de ligas e escória sintética.

Segundo Silveira et al (1988), a etapa onde ocorre grande incorporação de nitrogênio é exatamente logo após o sopro e a adição dos ferro ligas, no vazamento do aço do convertedor para a panela. Essa incorporação se deve principalmente ao nitrogênio presente nos insumo adicionados e ao arraste de ar para o interior da panela. Esta panela segue então para o refino secundário.

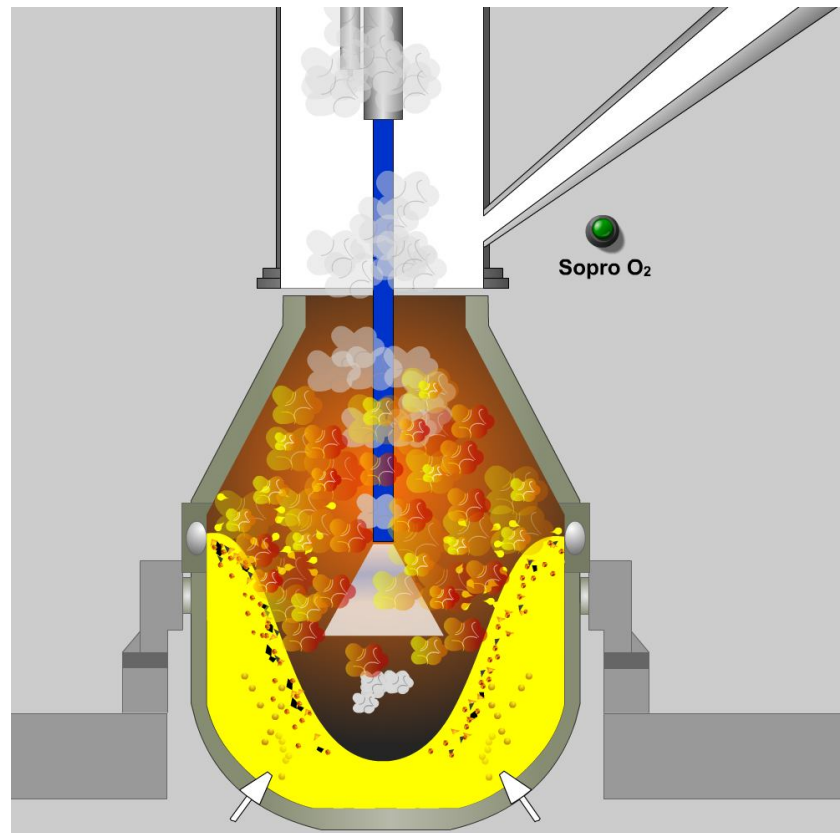


Figura 3.1 – Esquema de um Convertedor na etapa de sopro.

No refino secundário da Usiminas os aços para chapas grossas de elevado rigor são tratados no Forno Panela ou CAS-OB e posteriormente enviados ao desgaseificador a vácuo RH para redução do hidrogênio e nitrogênio. Esses processos são utilizados para atender às mais rígidas normas do mercado siderúrgico com faixas estreitas de composição química e temperatura.

O Forno Panela é um equipamento que possui uma abóbada refrigerada a água sobre a panela de aço. Por ela passam três eletrodos de grafite que trabalham em uma corrente trifásica promovendo o aquecimento do aço. No Forno panela pode ser realizado o aquecimento, dessulfuração (redução de enxofre), ajuste de composição química em faixas estreitas, melhoria da limpeza e controle da morfologia de inclusões não metálicas. Um grande incorporador de nitrogênio ao aço na etapa de aquecimento é a alta descarga elétrica observada entre o eletrodo e a escória de processo, decompondo o nitrogênio presente na atmosfera, que se incorpora ao banho metálico. A figura 3.2 apresenta um esquema do forno panela na etapa de aquecimento.

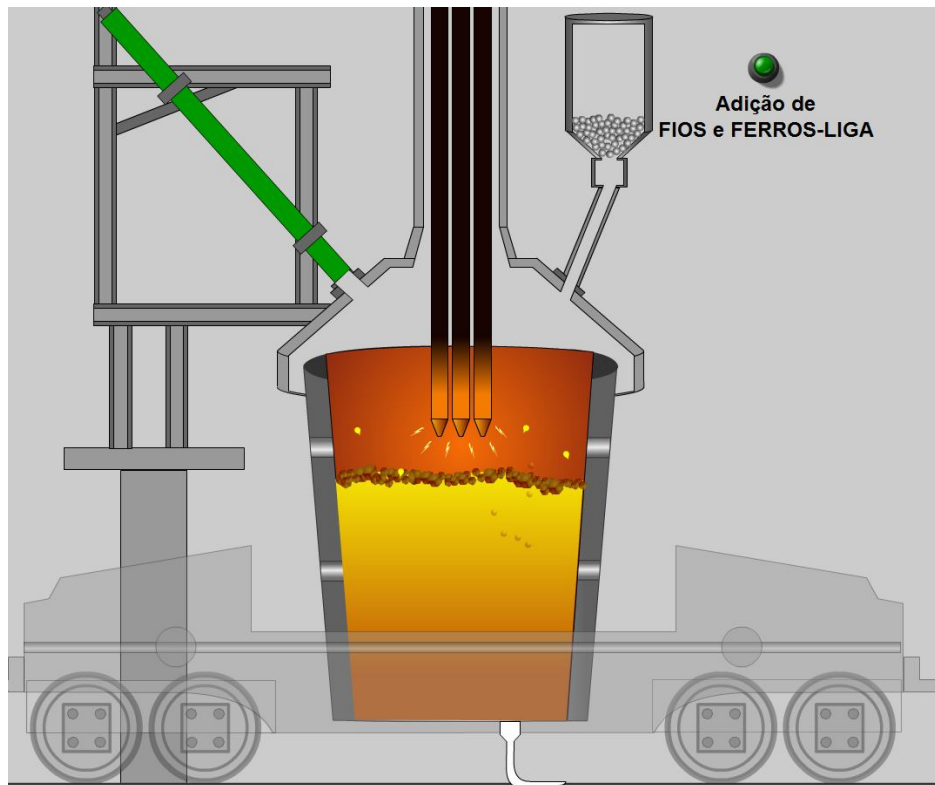


Figura 3.2 – Esquema de um Forno Panela na etapa de aquecimento.

O CAS-OB (Composition Adjustment by Sealed Argon Bubbling and Oxygen Blowing) é caracterizado por utilizar um equipamento conhecido por sino refratário (snorkel) ou topo fechado. Esse tipo de equipamento tem a função de ajustar a composição química e a temperatura em ambiente inerte dentro do snorkel e sem a presença da escória. Dessa forma, é possível obter maior rendimento de adição de ligas e alumínio devido à menor reoxidação do aço pelo ar e escória. Permite também, a dessulfuração dos aços, o aquecimento químico por aluminotermia, a melhoria da limpidez e o controle de morfologia de inclusões não metálicas.

Na figura 3.3 é possível visualizar o esquema de um CAS-OB em operação durante o tratamento.

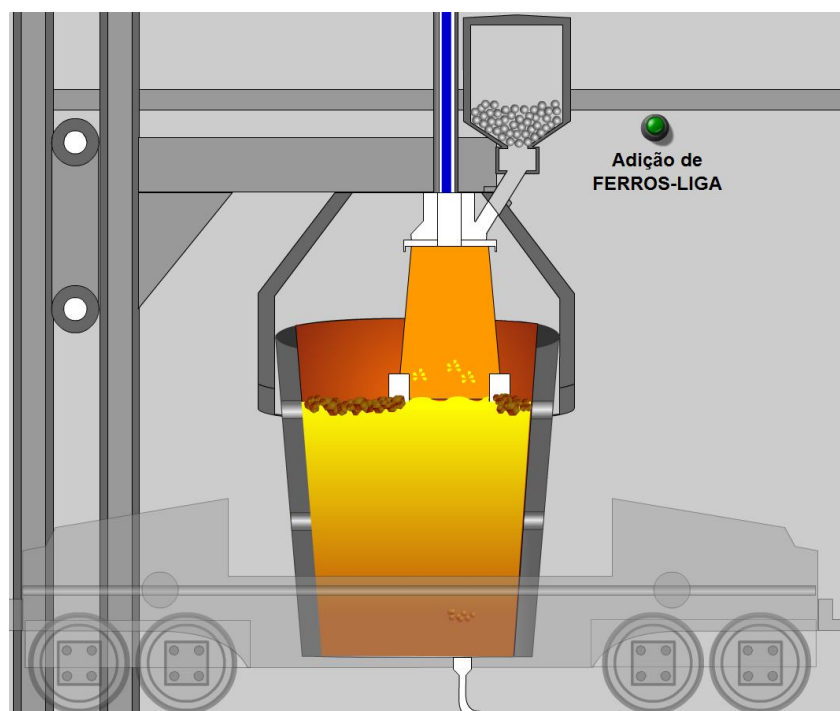


Figura 3.3 – Esquema de um CAS-OB em operação.

O Desgaseificador a vácuo RH é um equipamento destinado a produção de aços com baixos teores de nitrogênio e hidrogênio, descarbonação e limpeza dos aços. Na figura 3.4 temos o esquema do RH em funcionamento. Mais à frente este equipamento será melhor detalhado.

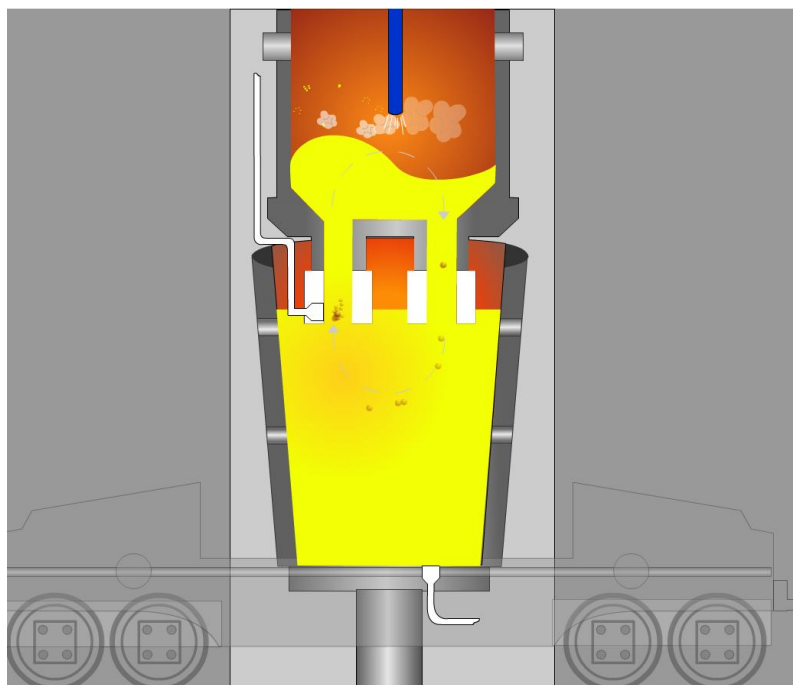


Figura 3.4 – Esquema de um RH durante a desgaseificação.

Terminando o tratamento no refino secundário, o aço segue para o lingotamento contínuo. Na Usiminas, o lingotamento contínuo é responsável pela solidificação do aço líquido transformado em placas de forma controlada, o que assegura o atendimento a qualidade interna e superficial do aço sólido (placa). O processo se inicia com o vazamento do aço líquido da panela para o distribuidor que alimenta os moldes de cobre refrigerados a água. Na figura 3.5 temos um esquema de uma máquina de lingotamento contínuo de placa de dois veios.

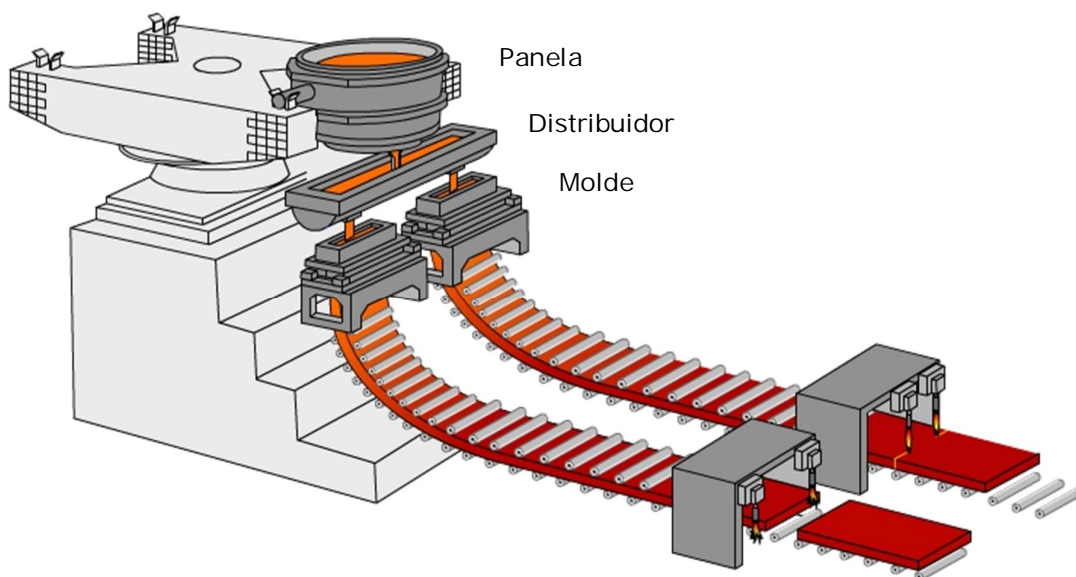


Figura 3.5 – Esquema de um lingotamento de placas.

Na Figura 3.6 é mostrado o fluxo de produção do processo do minério até a placa na Usiminas.

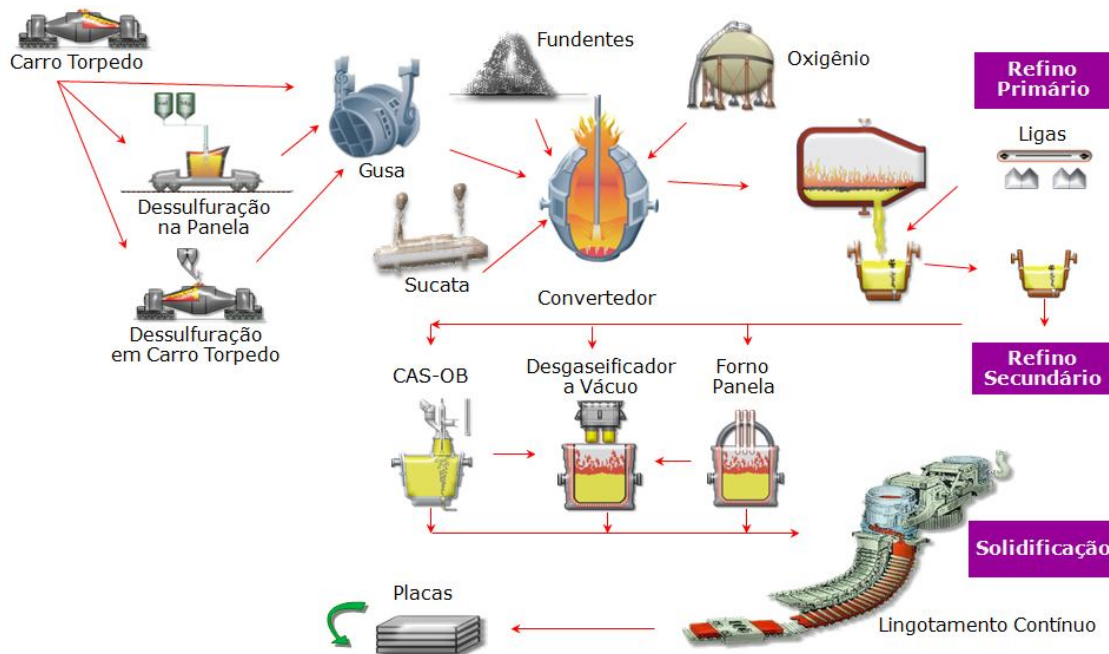


Figura 3.6 – Fluxo de Produção na Aciaria 2 da Usiminas.

3.2. Fluxo de Produção Chapas Grossas

As chapas grossas são produtos planos de alta qualidade, produzidas na Usiminas nas espessuras de 6,00 mm a 150,00 mm, larguras entre 900 mm e 3.900 mm e comprimentos de 2.400 mm até 18.000 mm.

Essa linha de produtos é destinada aos mercados de construção civil, construção naval, plataformas marítimas, torres eólicas, equipamentos industriais, tubos de grande diâmetro, equipamentos rodoviários, máquinas agrícolas, caldeiras e vasos de pressão e, ainda, em aplicações onde é necessária excelente resistência ao desgaste.

Conforme ilustrado na Figura 3.7, esses aços podem ser produzidos por meio de laminação convencional, laminação controlada ou laminação controlada + resfriamento acelerado. Podem ser utilizados tratamentos térmicos de normalização, têmpera e revenimento, entre outros.



Figura 3.7 – Fluxo de Produção do Chapa Grossa (Fonte: www.usiminas.com).

3.3. Influência do Nitrogênio na Qualidade do Aço

Ao se tratar de composição química dos aços, mencionam-se alguns elementos considerados típicos, como carbono, silício, manganês, fósforo e enxofre. No entanto, quando se entra no mérito de se avaliar as benesses e os reverses do efeito destes e de outros elementos químicos nas propriedades do aço, encontra-se que, dependendo da aplicação final a que se destina o aço, estes se tornam componentes indesejáveis.

O mesmo ocorre com o nitrogênio. Dependendo da aplicação do material e, conseqüentemente, do projeto de liga, o nitrogênio pode ser um elemento indesejável ou ser intencionalmente adicionado, de modo a permitir o atendimento a determinadas características de qualidade, principalmente no caso dos aços microligados. O foco deste trabalho será a produção de aços onde se faz necessária a redução do teor de nitrogênio.

FRUEHAN (2005) descreve várias fontes de elevação do nitrogênio no refino que devem ser evitadas:

- Aparecimento de “Vortex” durante drenagem ou contato direto com o ar durante o vazamento;
- Falta de proteção para o ar por ausência de tampa na panela;
- Adições de ferro-ligas, desoxidantes e fundentes contendo nitrogênio;
- Sucatas adicionadas para composição da carga ou para resfriamento contendo nitrogênio;

- Cascões de corridas anteriores aderidos à superfície do refratário da panela;
- Tipo de gás usado nas ventaneiras para sopro combinado;
- Necessidade de resopros;
- Características da camada de escória sobrenadante ao aço da panela;
- Adição de materiais de redução direta que trabalham substituindo a sucata de aço na operação de resfriamento de corridas vazadas com temperaturas muito altas;
- Abertura de “olho” na camada de escória, promovendo o contato direto do metal líquido com o ar atmosférico, em função da vazão do gás de rinsagem;
- Borbulhamento de nitrogênio como gás inerte.

Assim, nas situações das quais o nitrogênio do aço deve ser mantido baixo ou em intervalo restrito, têm-se então a necessidade do emprego da desgaseificação.

Como principais exemplos de efeitos indesejados associados à presença de nitrogênio poderiam ser citados:

- Envelhecimento (má conformabilidade a frio);
- Fragilização;
- Favorecimento de corrosão sob tensão, na forma de trinca intercrystalina;
- Formação de nitretos indesejáveis.

A formação de nitretos indesejáveis aumenta a probabilidade de trincas durante o lingotamento do aço. Quando o nitrogênio combina com o alumínio, há uma grande tendência no aparecimento de trincas intergranulares no aço já solidificado (FERREIRA et al, 1993).

Na Figura 3.8 é possível observar as trincas transversais em placa. Na Figura 3.9, observa-se o defeito após ser laminado na laminação de chapas grossas, sendo este defeito denominado agora na chapa como trinca estrela.



Figura 3.8 – Defeito trinca transversal em placa.



Figura 3.9 – Defeito trinca estrela em chapa grossa.

Esse defeito é mais fortemente observado nos aços que possuem o nióbio ou o boro na sua composição. Ambos têm grande afinidade pelo nitrogênio.

OUCHI E MATSUMOTO (1982) sugeriram que o efeito do nitrogênio sobre os aços contendo nióbio depende do nível de nitrogênio estar acima ou abaixo de 0,003%. Em baixos níveis de nitrogênio (0,002% por exemplo), carbonetos de nióbio ($\text{NbC}_{0,85}$) são formados dando muito boa ductilidade. Em níveis mais altos de nitrogênio (0,006% por exemplo) temos a formação

de carbonitretos de Níobio ($\text{NbC}_{0,6}\text{N}_{0,25}$) e a ductilidade deteriora-se acentuadamente. Foi sugerido que o carbonitreto de níobio foi capaz de precipitar mais facilmente que o carboneto de níobio na região de maior temperatura onde a operação de encurvamento ocorre.

Em estudos realizados por MINTZ (2000) se pode evidenciar a influência do aumento do nitrogênio. Conforme as figura 3.10 e 3.11, verifica-se a redução da ductilidade a quente com o aumento do nitrogênio em aços com níobio, presente em grande parte dos aços produzidos para chapas grossas.

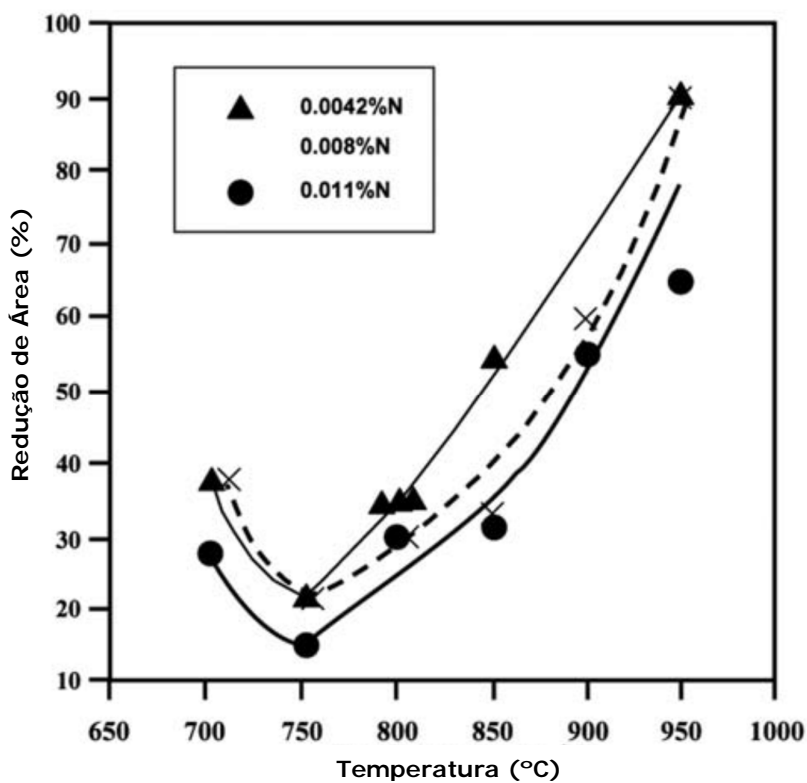


Figura 3.10 – Influência do nitrogênio na ductilidade a quente em aços com níobio (MINTZ, B. 2000)

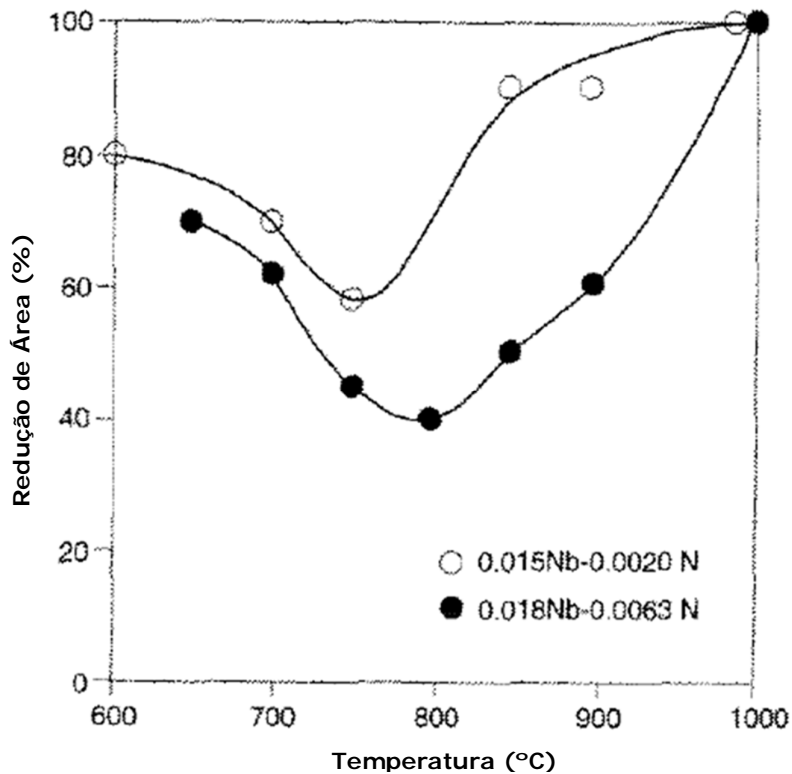


Figura 3.11 – Influência do nitrogênio na ductilidade a quente em aços com nióbio (MINTZ, B. 2000)

Uma das maneiras para reduzir esta combinação é adicionar titânio, que tem maior afinidade pelo nitrogênio, quando comparado com o boro ou o nióbio. É aceito por diversas usinas uma relação de $Ti/N > 4$ que garante que o nitrogênio dissolvido não reagirá com o boro ou o nióbio a ponto de gerar defeitos.

Na figura 3.12 verificamos a melhora da ductilidade a quente com o incremento do titânio em aços C-Mn-Nb-Al com 0,004% de Nitrogênio.

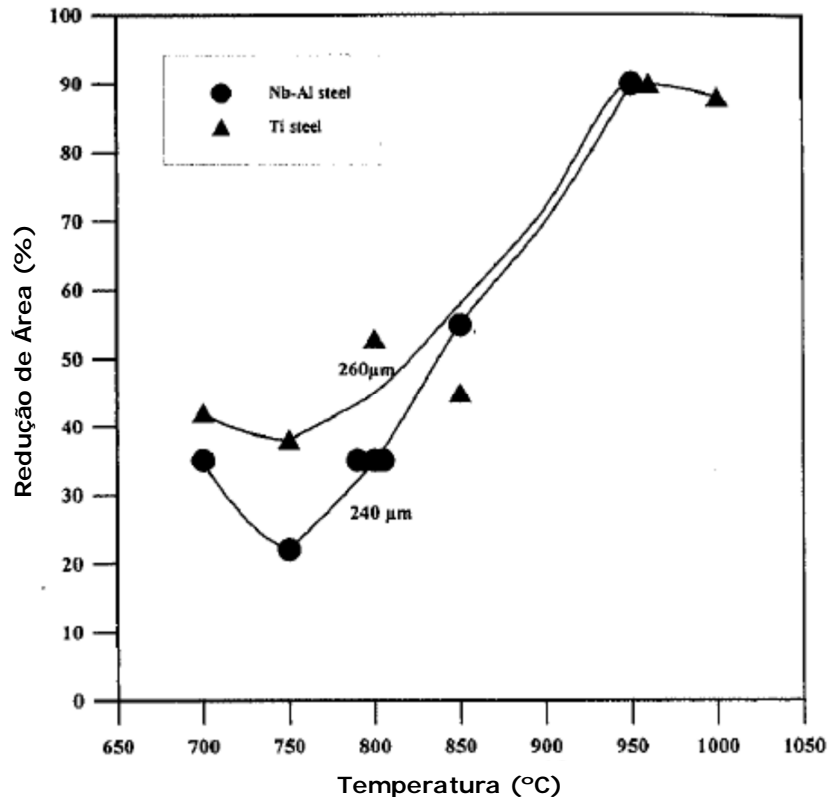


Figura 3.12 – Influência da adição de 0,04% de titânio em aços com C-Mn-Nb-Al contendo 0,004% de Nitrogênio (MINTZ, B. 2000)

Para minimizar o efeito deletério dessas trincas no produto final, pode se fazer necessária a escarfagem para retirada da camada superficial da placa e, conseqüentemente, das trincas presentes. Este processo gera perdas de rendimento, podendo gerar também recusas de chapas devido a problemas dimensionais.

Na Figura 3.13, podemos observar a realização de escarfagem manual em placa.



Figura 3.13 – Escarfagem manual de uma placa.

3.4. Histórico do Processo RH

A utilização do vácuo na siderurgia foi inicialmente sugerida por Bessemer no final do século 19. Em 1931, Williams propôs um método de desgaseificar o aço, conforme mostrado na Figura 3.14 (SILVA et al, 2005).

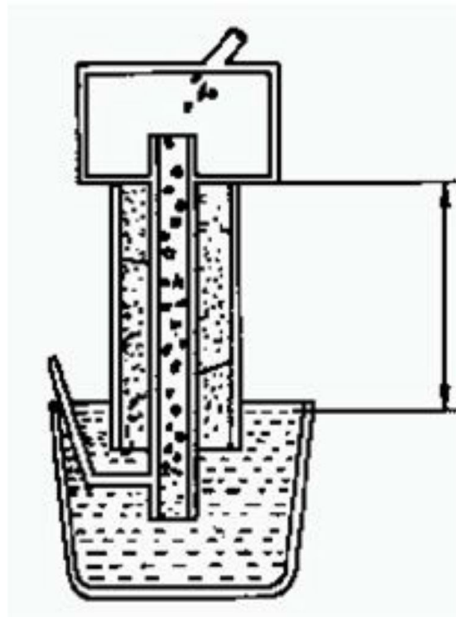


Figura 3.14 – Princípio do processo RH na patente Williams, 1931 (SILVA; M. J. A, 2010).

Na década de 50, em Bochum na Alemanha, foram produzidos lingotes destinados ao forjamento utilizando vácuo. Em 1957, foi concedida a A. Lorenz uma patente de um desgaseificador a vácuo que se assemelha aos RH modernos, como mostra a figura 3.15 (SILVA; M. J. A, 2010).

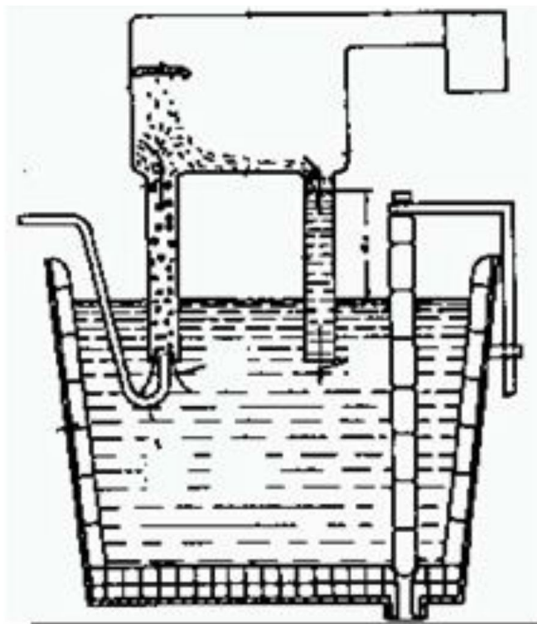


Figura 3.15 – Esquema patenteado por A. Lorenz, 1957 (SILVA; M. J. A, 2010).

Em 1957 na Alemanha, cidade de Hattingen, na usina de Ruhrstahl Heinrichshütte da Thyssen e na companhia Heraeus, foram realizadas pesquisas que possibilitaram a utilização industrial do processo. A origem do nome provém, portanto, destas duas companhias, Ruhrstahl e Heraeus (SILVA; M. J. A, 2010).

Em 1958 foi construída a primeira instalação piloto que entrou em operação em 1959 em Hattingen, com objetivo inicial de reduzir os teores de hidrogênio (SILVA; M. J. A, 2010), como é mostrado na figura 3.16.

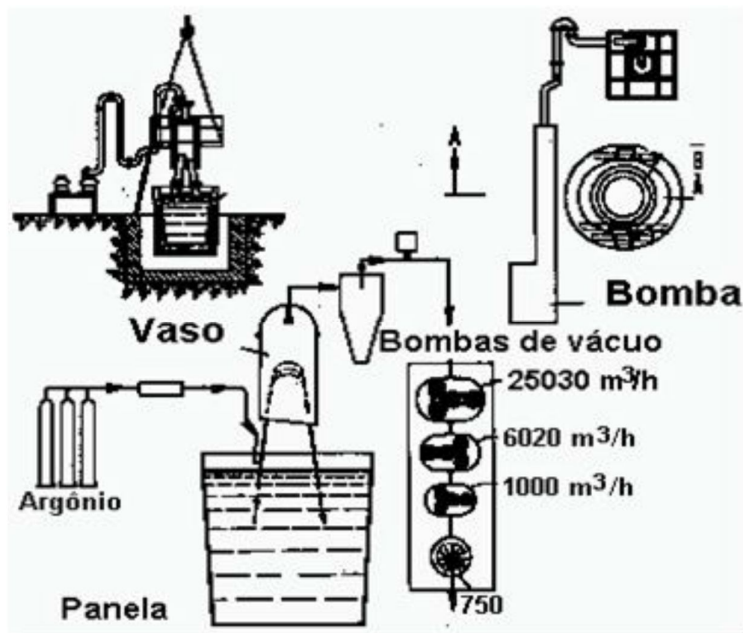


Figura 3.16 – Esquema da instalação piloto do processo RH (SILVA; M. J. A, 2010).

Em 1967, na usina de Ruhrort, entrou em operação o segundo RH da Thyssen, já adaptado para as práticas de descarburização e adição de ligas (SILVA; M. J. A, 2010).

O processo RH tem sido objeto de uma série de desenvolvimentos, principalmente, no que diz respeito aos equipamentos auxiliares (sistema de produção de vácuo, número e disposição dos bicos de argônio, sistema de automação, lança de oxigênio, etc), às dimensões (altura e diâmetro dos vasos, diâmetro das pernas, etc) e à capacidade de produção. A força motriz desse desenvolvimento é a exigência cada vez maior no que se refere à performance metalúrgica, principalmente em termos de teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio, com tempos de tratamento limitados pelo sincronismo entre o refino primário e o lingotamento.

3.5. Desgaseificador a Vácuo RH

O desgaseificador RH consiste de uma câmara com dois tubos refratários chamados pernas, um para subida e outro para descida do aço. Durante o tratamento, essas pernas são imersas no aço contido na panela. Esse processo se dá ou pela elevação da panela ou pelo abaixamento do vaso.

Para promover a circulação do aço, além do vácuo produzido no sistema, injeta-se um gás inerte, geralmente argônio, por uma das pernas, como mostrado na Figura 3.17. Quando a câmara é evacuada, uma coluna de aço líquido com altura de aproximadamente 1,4 metros é atingida devido à diferença de pressão criada entre o interior da câmara (cerca de 1 torr) e a superfície de aço líquido da panela (760 torr). O gás injetado numa dessas pernas é responsável pela elevação do aço nesta região. A diferença de altura da coluna de aço no interior da câmara, devido a esta elevação, provoca a circulação do aço.

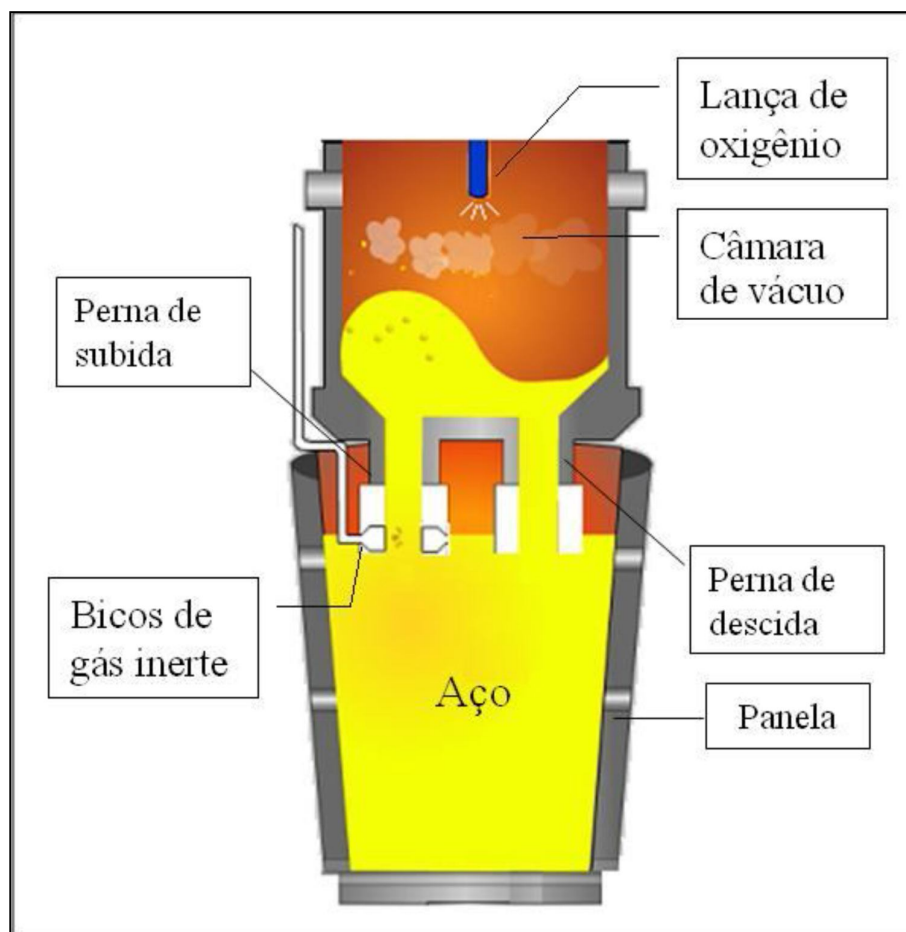


Figura 3.17 – Vista esquemática do degaseificador RH (SILVA; M. J. A, 2010).

Na parte superior da câmara de vácuo existe uma saída de gás acoplada ao sistema de vácuo. Esse sistema de produção de vácuo é constituído normalmente de ejetores de vapor e/ou bombas de anel de água, além de condensadores de vapor, como mostrado na Figura 3.18. Uma anti-câmara para adição sob vácuo permite a introdução de ligas para ajuste de composição química.

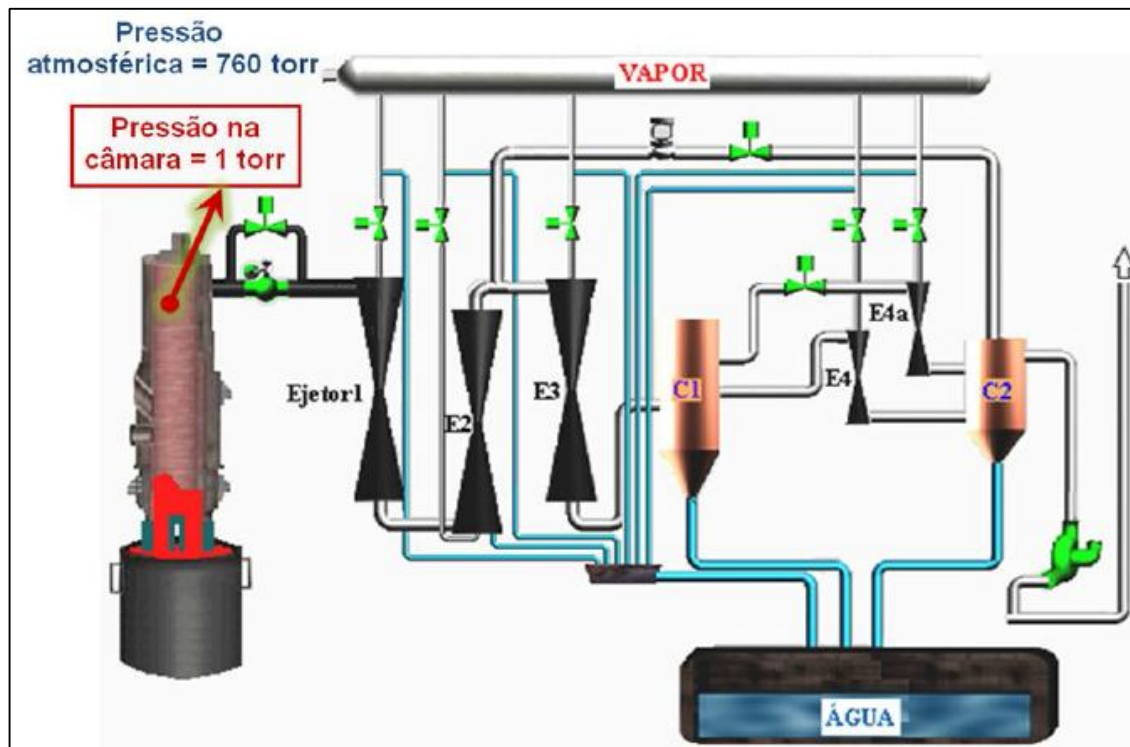


Figura 3.18 – Visão esquemática de um sistema de vácuo usado no desgaseificador RH (SILVA; M. J. A, 2010).

O princípio fundamental do processo RH é o tratamento do aço sob vácuo. Quanto menor a pressão interna do vaso, maior a taxa de circulação de aço. Portanto, faz-se necessário atingir baixas pressões durante o tratamento no RH, principalmente quando se trata de descarburização ou desgaseificação, que é uma reação dependente da pressão do sistema (Silva et al, 2005). Uma maneira de levar em consideração a influência da queda de pressão no reator é definir um coeficiente cinético de queda de pressão aparente K_P , (Brachet et al, 1993):

$$\ln\left(\frac{P_{min,i}}{P_0}\right) = -K_P \cdot t_m \quad (3.1)$$

Onde:

$P_{min,i}$ = mínimo nível de pressão obtida em determinada etapa do tratamento;

P_0 = mínimo nível de pressão obtida no vaso no instante zero;

t_m = tempo de queda de pressão (min);

K_P = coeficiente cinético aparente de queda de pressão (min^{-1}).

As principais funções do desgaseificador RH são:

- Descarburação;
- Tratamento de limpidez (redução do número e do tamanho das inclusões);
- Ajuste de composição química;
- Aquecimento.
- Remoção de hidrogênio;
- Remoção de nitrogênio;

3.5.1. Descarburação

O tratamento para descarburação caracteriza-se pela reação do carbono dissolvido no aço com o oxigênio produzindo gás CO, que é retirado pelo sistema de vácuo. Normalmente, são produzidos aços com teores de carbono $\leq 0,003\%$. A reação de descarburação baseia-se numa reação dependente da pressão e pode ser expressa por:



3.5.2. Tratamento de limpidez

O tratamento de limpidez no RH se dá devido à forte turbulência existente na câmara de vácuo e na panela. Essa turbulência favorece a aglomeração e a flutuação das inclusões formadas durante a fabricação do aço. No processo RH é possível produzir aços com alto nível de limpidez. No tratamento de aços no desgaseificador RH, há uma redução na ocorrência de inclusões de alumina e de defeitos superficiais em comparação com tratamentos de panela normalmente utilizados, segundo FRUEHAN (1990).

3.5.3. Ajuste de composição química

O tratamento para ajuste de composição química é realizado através da adição de ligas no aço. Por serem adicionadas sob vácuo (sem a presença de ar atmosférico e evitando a reação metal/escória), as ligas apresentam rendimentos mais elevados e estáveis. Através do

desgaseificador RH pode-se produzir aço com maior precisão no controle da composição química, segundo TEMBERGEN (2007).

3.5.4. Aquecimento

As unidades de RH mais recentes são dotadas de lança para sopro de oxigênio. A lança tem como função o ajuste do teor de oxigênio no aço e o aquecimento aluminotérmico. O calor gerado pela reação química entre o oxigênio e o alumínio aquece o banho metálico.

A reação envolvida é (CASTRO et al, 2003):



3.5.5. Remoção de hidrogênio

O hidrogênio é possivelmente o único dos elementos residuais na fabricação do aço que seja sempre considerado prejudicial às propriedades mecânicas e físicas do produto final.

Conforme LINGRAS (1982), quando o processo de solidificação é iniciado, a fração solidificada irá conter uma menor quantidade de gás e, como resultado, irá gerar o fenômeno de segregação, que consiste no aumento do teor de gases na fração líquida, principalmente na interface da fração sólida-líquida. O resultado desta segregação é a nucleação heterogênea de bolhas na interface sólida-líquida e, conseqüentemente, a formação de defeitos internos no produto já solidificado.

LINGRAS (1982) ainda afirma que, basicamente, temos três tipos de danos que podem ser gerados pelo hidrogênio no aço:

- Poros internos, trincas ou outros defeitos resultantes de bolhas retidas durante a solidificação do metal ou provocadas por difusão do hidrogênio na estrutura cristalina;
- Formação de hidretos que diminuem as propriedades mecânicas, particularmente o aumento da fragilidade (fratura do material sem deformação plástica);

- Trincamento sob a influência (TIH), chamado HAC (Hydrogen Assisted Cracking) pela literatura americana, principalmente sob cargas estáticas.

O tratamento para redução do teor de hidrogênio dissolvido no aço se dá pela diminuição da pressão parcial desse na câmara de vácuo e da injeção de gás inerte. São produzidos aços com teores de hidrogênio que podem atingir valores inferiores a 0,00015%.

A Figura 3.19 mostra a variação do teor de hidrogênio com o tempo de tratamento no RH para dois diferentes teores de hidrogênio inicial. A Figura apresenta os valores simulados e medidos em 30 corridas (KLEIMT, 2001).

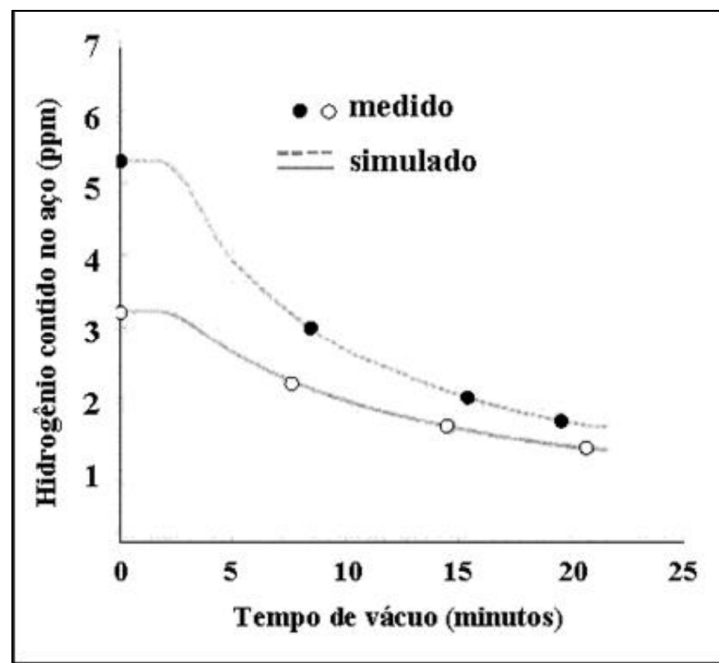


Figura 3.19 – Variação do teor de hidrogênio com o tempo de tratamento no desgaseificador RH (KLEIMT, 2001).

A reação de remoção de hidrogênio pode ser expressa por:



3.5.6. Redução do Nitrogênio

Os teores de nitrogênio presentes no aço líquido dependem, basicamente, da metalurgia primária, podendo variar de usina para usina, de 15ppm até 100ppm. A principal fonte de nitrogênio para o aço líquido é o ar, ocorrendo o “pick-up” principalmente nos momentos de vazamento, dessulfuração e lingotamento. Já no convertedor, entretanto, verifica-se um certo pick-up deste elemento, em função de sua existência como impureza do oxigênio de sopro.

Segundo PERRIN et al (1985), a absorção do nitrogênio no aço líquido ocorre através da dissociação da molécula de gás gerando átomos de nitrogênio que são absorvidos pelo aço. É importante ressaltar que o equilíbrio de nitrogênio é calculado considerando uma distribuição homogênea do gás em todo o banho metálico. Porém, esta homogeneidade não existe. OKHOTSKII (1971) afirma que a quantidade de nitrogênio no banho terá o seu valor máximo próximo ao sopro de oxigênio (LD) devido à alta temperatura alcançada neste ponto e à pressão parcial do nitrogênio neste ponto. Porém, quando o aço já se encontra em sua fase sólida, estudos em SHALIMOV (1978) mostram que o nitrogênio se distribui uniformemente ao longo de toda a peça. A Figura 3.20 apresenta a curva de solubilidade do nitrogênio a pressão de 1 atm.

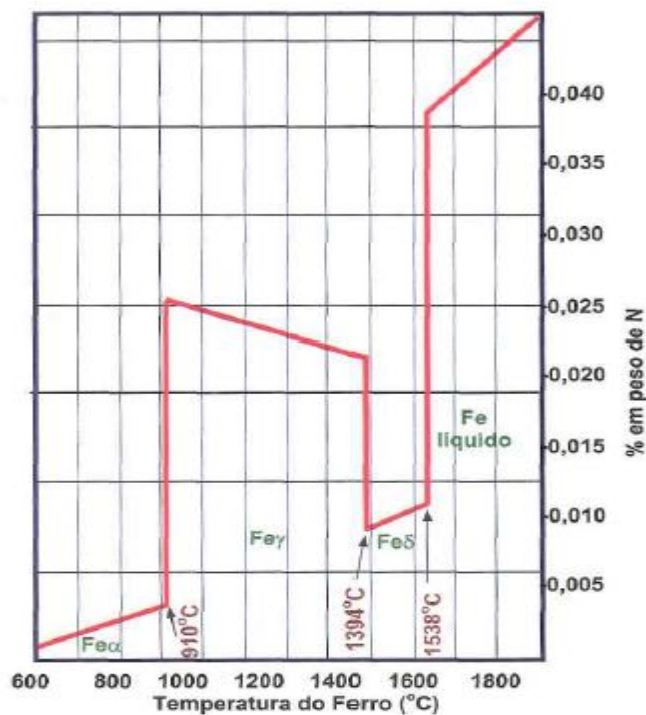


Figura 3.20 – Solubilidade do nitrogênio no ferro puro, em função da temperatura e das fases formadas para uma pressão igual a 1atm (PERRIN et al. 1985).

Como a cinética por borbulhamento de argônio para remoção do nitrogênio é muito lenta, torna-se importante o emprego da desgaseificação a vácuo na redução dos teores de nitrogênio no aço líquido. O tratamento para redução do teor de nitrogênio se dá pela diminuição da pressão parcial do nitrogênio na câmara de vácuo e sucção desse para a chaminé através do sistema de vácuo.

Considera-se que o nitrogênio está dissolvido nos metais na forma atômica e, desta maneira, a reação de remoção de nitrogênio pode ser expressa por (NEVES, L. 2008):



A variação de energia livre padrão de formação do gás nitrogênio no aço líquido é:

$$\Delta G^\circ \text{ (J/mol)} = -3598 - 23,89 \cdot T \quad (3.6)$$

A constante de equilíbrio da reação é:

$$K_{eq} = \frac{(P_{N_2})^{\frac{1}{2}}}{h_N} \quad (3.7)$$

Onde:

K_{eq} : constante de equilíbrio da equação;

P_{N_2} : pressão parcial do nitrogênio gasoso (atm);

h_N : atividade henryana do nitrogênio no aço.

Portanto, no equilíbrio é obtida a seguinte equação:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left[\frac{(P_{N_2})^{\frac{1}{2}}}{(f_N \cdot \%N)} \right] \quad (3.8)$$

$$\frac{432,77}{T} + 2,87 = \ln \left[\frac{(P_{N_2})^{\frac{1}{2}}}{(f_N)} \right] - \ln \%N \quad (3.9)$$

$$\ln[\%N] = \frac{\ln P_{N_2}}{2} - \left(2,874 + \frac{432,8}{T} \right) - \ln f_N \quad (3.10)$$

Onde;

%N: concentração de nitrogênio no banho, [%];

T: temperatura do aço, [K];

f_N : coeficiente de atividade henryano do nitrogênio.

Utilizando-se a Equação 3.10 na temperatura de 1600°C (1873K) e o coeficiente da atividade henryano deste gás como unitário, o valor de nitrogênio pode ser calculado como:

$$\%N = 0,0453 \cdot (P_{N_2})^{\frac{1}{2}} \quad (3.11)$$

Estas relações indicam que o teor residual de nitrogênio pode ser diminuído através da devida redução parcial dos gases, limitado ao valor de equilíbrio das reações. Nos processos a vácuo, esta diminuição da pressão efetiva dos gases se dá pela utilização conjunta de vácuo e diluição via gás inerte, normalmente argônio.

A tabela III.1 foi obtida a partir da equação 3.11, aonde se obteve o teor residual de nitrogênio para pressão parcial dos gases obtidas em vácuo no RH.

Tabela III.1 – Nitrogênio calculado a partir das pressões parciais obtidas via vácuo no RH.

Pressão (torr)	Nitrogênio (ppm)
1	16,4
2	23,2
3	28,5
4	32,9
5	36,7
6	40,3

A Figura 3.21 apresenta a relação entre a pressão parcial e o teor de gás dissolvido no aço tanto para o hidrogênio quanto para o nitrogênio. Para que se tenha a possibilidade de atingir valores abaixo de 10ppm de nitrogênio, a pressão imposta no sistema deverá ser de aproximadamente 0,01atm.

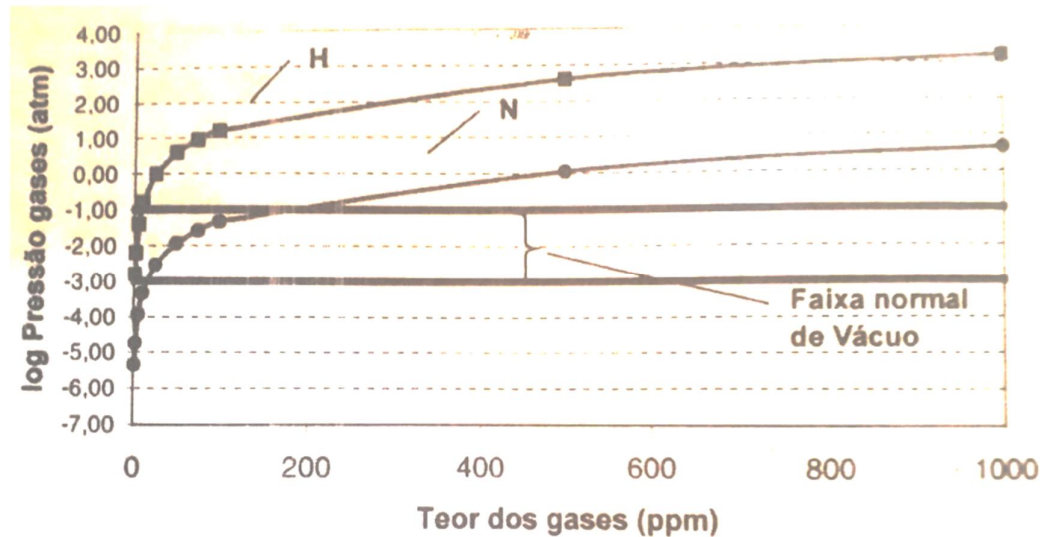


Figura 3.21 – Influência da pressão parcial dos gases nos seus teores no aço líquido (SILVA et al. 2005)

Na Figura 3.22, a redução da pressão tem efeito no aumento da área de interface gás-metal e maior agitação de banho, expondo mais metal líquido a condições de vácuo, reduzindo o teor de nitrogênio, conforme relatado por (SAU et al, 1999).

A turbulência pode ser aumentada através da utilização de uma maior vazão de argônio durante o processamento do aço no vácuo. Assim, o controle da turbulência no aço melhora significativamente a efetividade do tratamento de desgaseificação devido ao aumento da taxa de desgaseificação, conforme evidenciado por BANNENBERG et al (1977) e pode ser visto na figura 3.23.

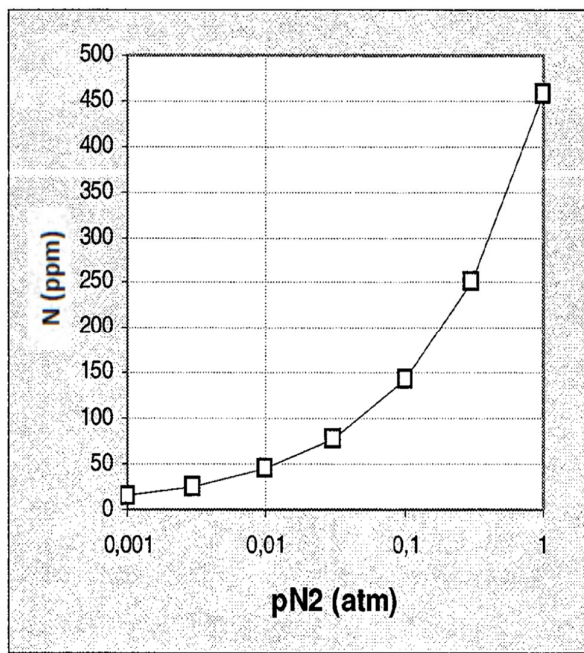


Figura 3.22 – Solubilidade de equilíbrio do nitrogênio no ferro líquido a 1600°C (SILVA et al. 2005)

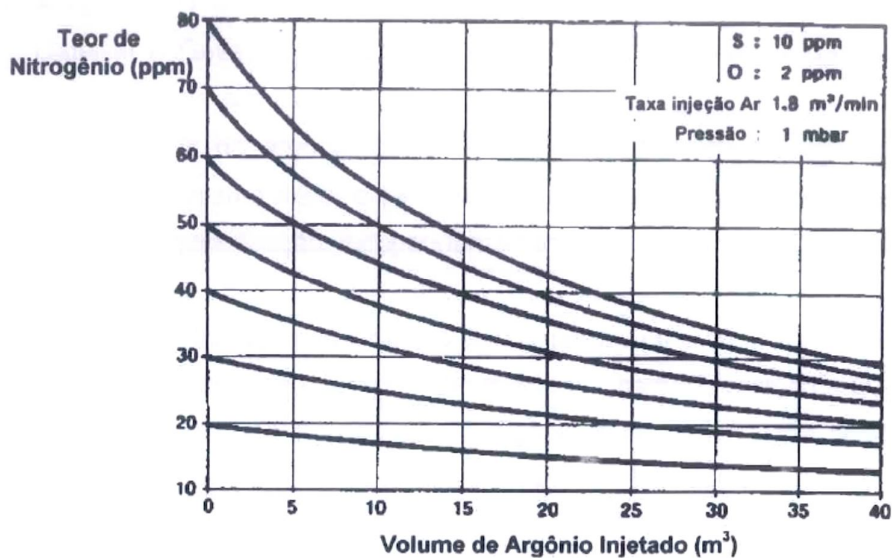


Figura 3.23 – Variação do teor de Nitrogênio em função do volume total de argônio injetado durante a desgaseificação a vácuo (BANNENBERG et al, 1977).

Aplicando-se a equação 3.9, a 1600°C (1873K) e sob uma pressão parcial de 1,3mbar (1torr), o teor residual teórico do gás nitrogênio seria por volta de 16ppm, valor que não é atingido em operação regular do refino do aço no RH devido ao controle cinético e composição química do aço.

Além disso, o uso do coeficiente henryano como unitário não é adequado, uma vez que esta simplificação não é válida para os diversos intervalos de composição química dos aços. Estas influências podem ser mais convenientemente tratadas em termos de coeficientes de interação entre os solutos dissolvidos no aço.

Os coeficientes de interação de primeira ordem correspondem às inclinações das tangentes, na origem, com referência às diversas curvas apresentadas na Figura 3.24. De qualquer modo, nota-se a influência significativa de alguns elementos sobre o coeficiente de atividade e, logo, sobre os teores residuais do nitrogênio no aço líquido.

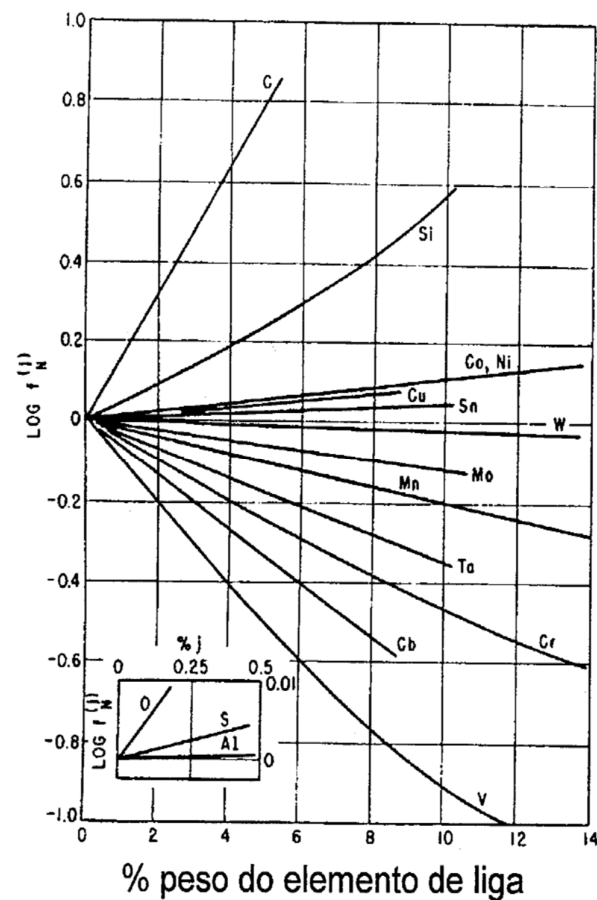


Figura 3.24 – Influência de elementos de liga sobre o coeficiente de atividade do nitrogênio no aço (PERRIN et al. 1985).

Um fator importante a ser considerado é a influência de substâncias tensoativas na taxa de remoção de nitrogênio. A cinética da remoção do nitrogênio é prejudicada pela presença de elementos tensoativos como o enxofre e o oxigênio. Esses elementos bloqueiam os sítios de

nucleação na interface metal-gás (SILVA, 2005). Sítios ocupados geram uma área superficial coberta, implicando em posições de não acessibilidade ao processo de transferência, tendo como resultado a redução da cinética do processo.

Na figura 3.25 é apresentada a fração coberta da superfície em função da fração molar do oxigênio e enxofre. A tensão interfacial entre o metal e o gás é rebaixada pela presença destes elementos. É aceito que nos sítios ativos, ou seja, aqueles que não estão ocupados pelos elementos tensoativos, os elementos dissolvidos no metal se adsorvem, para posteriormente tomar parte das reações de formação do nitrogênio gasoso.

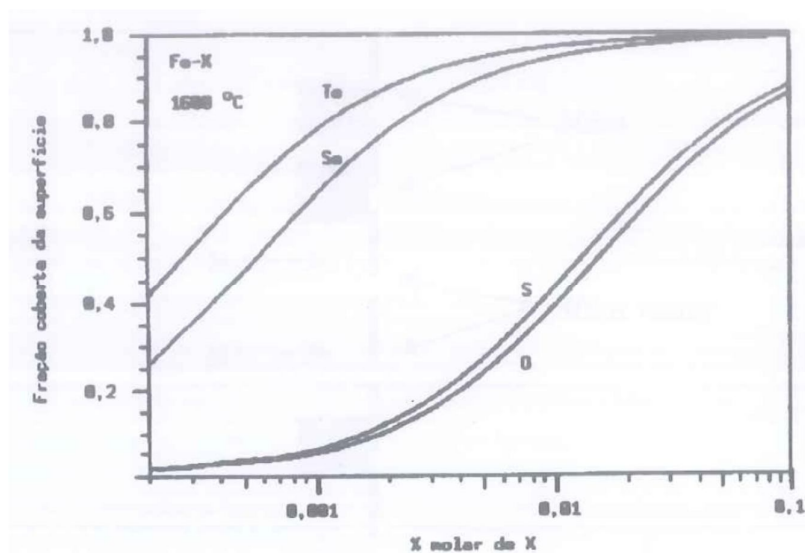


Figura 3.25 – Fração de ocupação dos sítios interfaciais por elemento tensoativo (SILVA et al. 2005).

A Figura 3.26 mostra a curva de remoção do nitrogênio para um RH de 85t em função do tempo de tratamento e do teor de enxofre contido no aço (SAU et al, 1999).

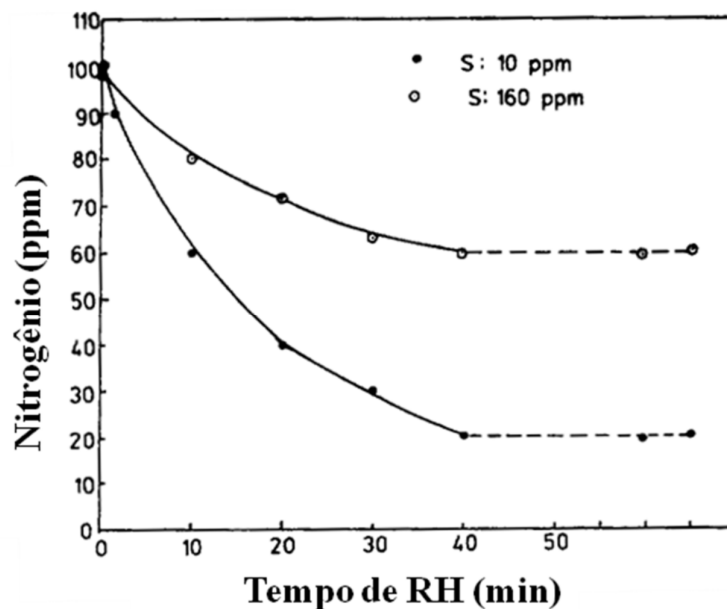


Figura 3.26 – Curva de remoção do nitrogênio em função do tempo de tratamento no RH para diferentes teores de enxofre no aço (SAU et al, 1999).

Foi também evidenciado por BAUER (1987) a influência do enxofre na remoção de nitrogênio do aço durante a desgaseificação em uma panela de 185t, observado na figura 3.27. Portanto, o aço líquido deve ser bem desoxidado e dessulfurado antes de se realizar a remoção do nitrogênio.

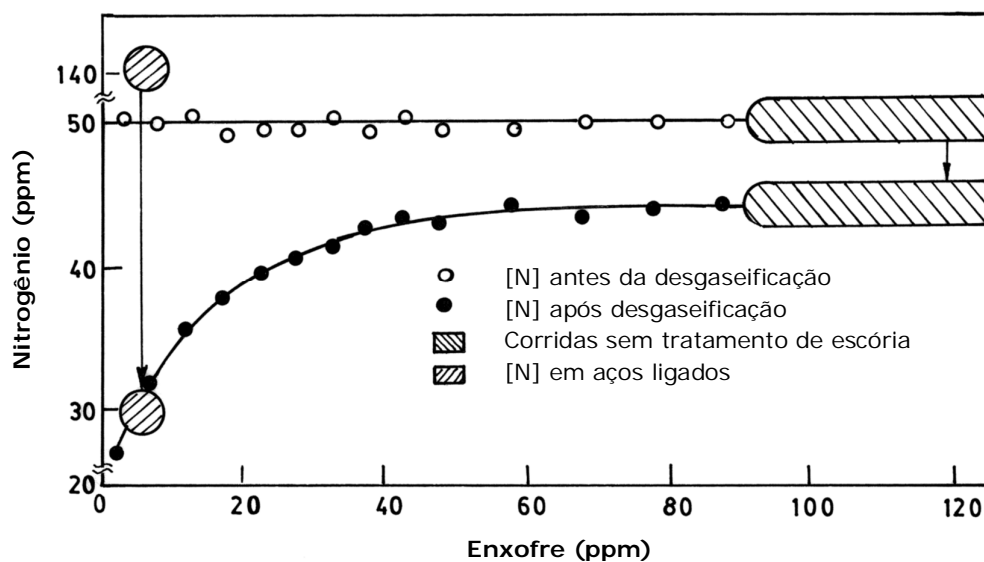


Figura 3.27 – Influência do enxofre contido no aço líquido na remoção do nitrogênio durante a desgaseificação (BAUER et al, 1987).

KLEIMT evidenciou que vários materiais de adição e ferro-ligas contém nitrogênio e podem contribuir para um teor final de nitrogênio superior ao inicial, conforme visto na Figura 3.28.

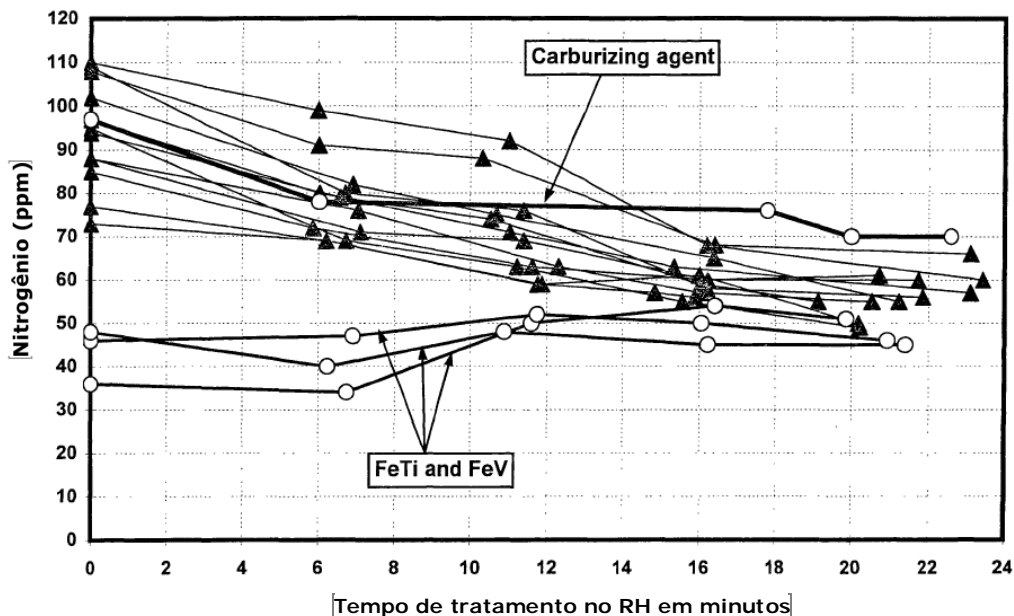


Figura 3.28 – Efeito das adições sobre a evolução do teor de nitrogênio no aço (KLEIMT, 2001).

O nitrogênio presente nos ferros ligas geralmente se incorpora praticamente todo no aço, ou seja, o seu rendimento é muito elevado. Segundo FRUEHAN et al (2005), este fenômeno vem do fato de que o nitrogênio existente no ferro-liga está na forma atômica e, com isso, a etapa limitadora da taxa de dissociação da molécula de nitrogênio gasoso não está presente.

Outro fator que pode gerar contaminação de nitrogênio é o cascão de corrida anterior (aderido na panela de aço). Ao fim de toda corrida sempre se tem uma sobra de aço com escória que fica aderido no interior da panela. Caso este cascão seja de um aço com elevado teor de nitrogênio, este pode ser uma forma de input de nitrogênio no aço durante o processo e que é de difícil quantificação e análise.

3.6. Aspectos Termodinâmicos e Cinéticos da Desnitrogenação

Para tratar da cinética metalúrgica de um processo, um modelo pode ser constituído de etapas físico-químicas que poderiam descrever um processo. Um modelo foi proposto por ZHOU et al (2013) para descrever a remoção de nitrogênio durante a desgaseificação sob vácuo, conforme visto na figura 3.29.

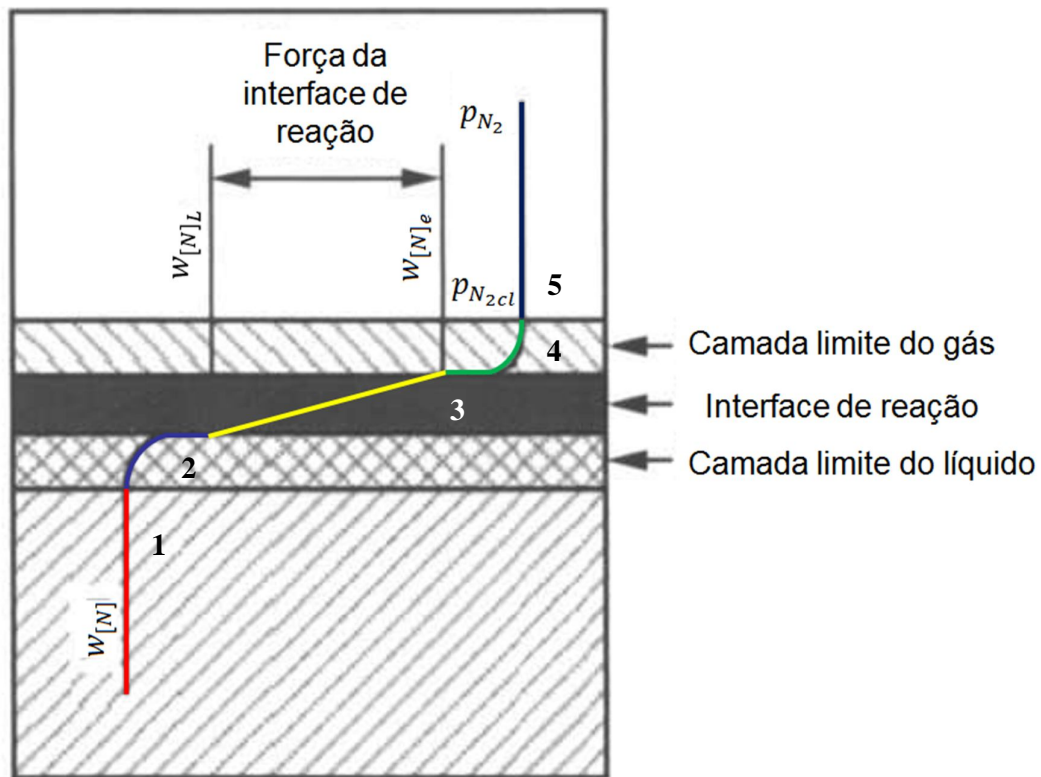


Figura 3.29 – Esquema de modelo para remoção de Nitrogênio (Fonte: ZHOU et al, 2013).

Assim, temos as seguintes fases:

- 1 – Vermelho: Transferência de massa do [N] do banho para camada limite do líquido;
- 2 – Azul: Difusão do N na camada limite até a interface de reação;
- 3 – Amarelo: Reação Química (1) na interface líquido/gás;
- 4 – Verde: Difusão do N_2 da interface de reação até a camada limite do gás;
- 5 – Preto: Transferência de massa do N_2 da camada limite do gás até fase gasosa.

Este modelo leva em consideração todas as 5 etapas e seria muito complexo, sendo necessário inclusive levar em consideração o emprego da cinética de todas as reações químicas.

Considerando que um processo metalúrgico ocorre, via de regra, em altas temperaturas, as etapas correspondentes às reações químicas não serão limitantes do processo. O transporte na fase mais fluida, o gás, seria da mesma forma não limitante. Sabendo que a taxa de acúmulo dos gases no banho pode ser igualada à velocidade de transferência dos mesmos através da camada limite metal/gás, temos:

$$-\frac{d[C_{gás}]}{dt} = K \cdot \frac{A}{V} \cdot [C - C_{equ}]_{gás} \quad (3.12)$$

Sendo:

- C: concentração do gás “n” no banho, [mol/cm³];
- C_{equ}: concentração de equilíbrio de “n” na interface metal/gás, [mol/cm³];
- t: tempo, [s];
- K: coeficiente de transferência do gás através da camada limite, [cm/s];
- A: área da interface donde ocorre a reação, [cm²];
- V: volume do banho, [cm³];

O valor da área da interface é definido pelo número e volume das bolhas de gás na massa líquida.

Realizando a integração da equação 3.12 temos o valor da concentração do gás no aço líquido em qualquer tempo, conforme se verifica na equação 3.13.

$$(G_t) = (\underline{G}_e) + \{(\underline{G}_0) - (\underline{G}_e)\} \exp\left(\frac{-KAt}{V}\right) \quad (3.13)$$

Sendo:

- G_t: concentração do gás no aço antes da degaseificação, [%];
- G_e: concentração de gás no equilíbrio, [%];
- G₀: concentração inicial do gás, [%];
- K: coeficiente de transferência de massa, [cm/s];
- A: área da interface metal/gás, [cm²];
- t: tempo de reação, [s];
- V: volume de metal, [cm³];

Desta forma, as condições para controle da quantidade de gás no aço após a desgaseificação são:

- A concentração de equilíbrio do gás no aço, que é determinado pela pressão parcial do gás na atmosfera, temperatura do aço, composição química e a interação entre a escória e o aço;
- A concentração do gás no aço antes da desgaseificação;
- A área de contato da superfície do aço com a atmosfera;
- O tempo efetivo de vácuo;
- O coeficiente de transferência de massa de gás no aço líquido. O valor deste parâmetro é controlado pela turbulência entre a interface metal líquido/atmosfera.

Quanto maior a turbulência e a temperatura do banho, maior será o coeficiente de transferência do gás.

Um modelo proposto por PEHLKE (2002) permite determinar relações numéricas que expressam o papel dos elementos tensoativos na cinética das reações interfaciais, conforme a equação 3.14 e 3.15. Matematicamente, o aumento dos teores de elementos tensoativos como o oxigênio e o enxofre gera a redução do valor de K_N .

$$-\frac{d[N]}{dt} = K_N \cdot [N]^2 \quad (3.14)$$

Onde K [1 / %.min] é igual a:

$$K_N = 60 \cdot \frac{A}{V} \cdot \frac{0,974 \cdot f_N^2}{(1+28,4 \cdot [O] + 5,34 \cdot [S])^2} \quad (3.15)$$

Sendo:

- A: área da interface metal/gás, [cm²];
- V: volume de metal, [cm³];
- f_N : coeficiente de atividade do nitrogênio, % em peso;
- [O,S]: percentagem em peso do elemento O ou S.

KLEIMT (2000) desenvolveu um modelo para cálculo da taxa de desnitrificação. Este modelo leva em consideração a média ponderada da taxa de desnitrificação no vaso do RH e na panela, chegando a taxa total de desnitrificação na equação 3.16. Na Equação 3.17 tem-se a proporção de ambos os coeficientes cinéticos que dependem da quantidade dos elementos tensoativos oxigênio e enxofre. Os valores de seus fatores de influência A_O , A_S e R_N são tabelados e introduzidos como parâmetros no modelo.

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{W_V \cdot K_{N2}}{W \cdot K_N \cdot T_{NV}} \cdot (N_i^2 - N_Q^2) \quad (3.16)$$

$$\frac{K_N}{K_{N2}} = R_N \cdot (1 + A_O \cdot O + A_S \cdot S) \quad (3.17)$$

Sendo:

- N: Concentração de nitrogênio no aço, [%];
- N_i : Concentração de nitrogênio no aço na interface líquido/gás, [%];
- N_Q : Concentração de nitrogênio no aço no equilíbrio, [%];
- W: Volume de aço, [m³];
- W_V : Volume de aço no vaso do RH, [m³];
- T_{NV} : Constante do tempo de reação da desnitrificação (parâmetro), [min];
- K_N : Coeficiente de transferência de massa de nitrogênio, [m/min];
- K_{N2} : Coeficiente cinético para reação de interface de nitrogênio, [m/min/%];
- R_N : Coeficiente cinético da desnitrificação (parâmetro), [%];
- A_O : Efeito do fator do oxigênio na desnitrificação, [1/%];
- A_S : Efeito do fator do enxofre na desnitrificação, [1/%];
- O: Teor de oxigênio no aço, [%];
- S: Teor de enxofre no aço, [%].

Para uma descrição da reação de desgaseificação, a superfície de reação efetiva deve ser considerada. Como a reação ocorre principalmente na superfície das bolhas de gás inerte com o gás injetado na perna do RH para o processo de circulação, a superfície efetiva depende das condições de pressão da bolha no banho de aço. Elas são ilustradas na Figura 3.30 para diferentes alturas de reação.

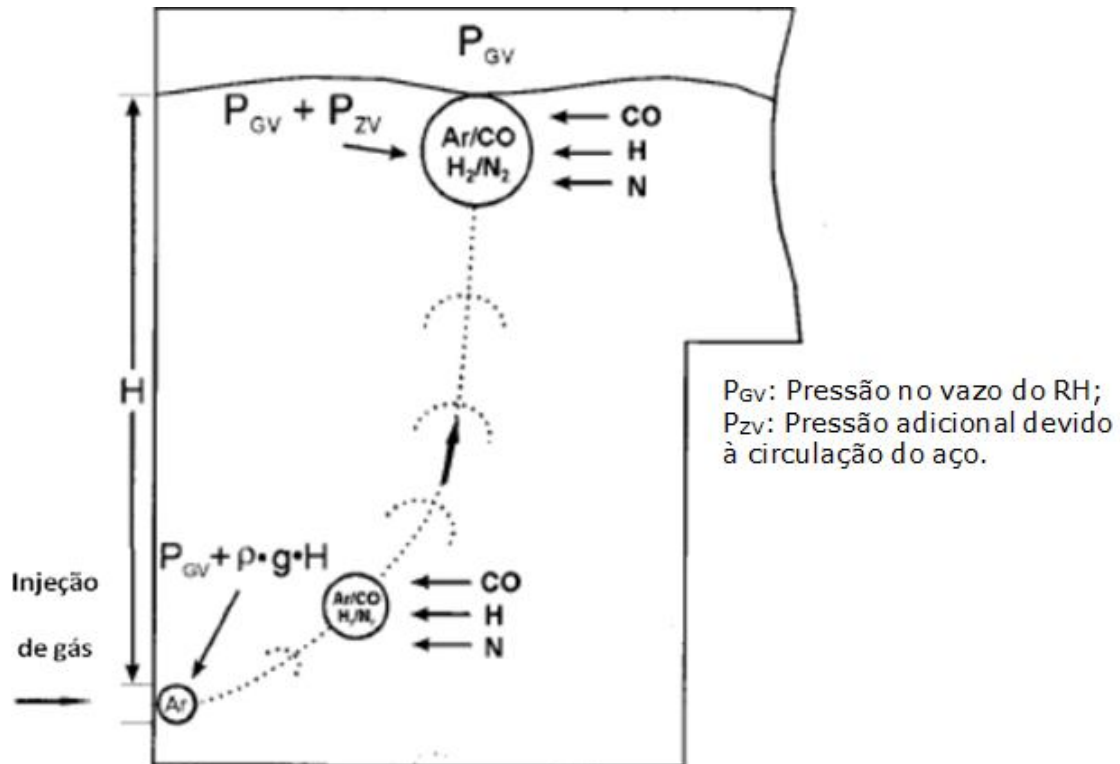


Figura 3.30 – Condições de pressão na bolha de gás (KLEINT, 2001).

As bolhas de gás inerte injetadas aumentam no aço líquido e se expandem à medida que a pressão ferrostática diminui. Esta expansão é reforçada por uma pressão de vácuo inferior acima da superfície do aço e também pela difusão dos produtos da reação H_2 e N_2 nas bolhas.

Embora a concentração do gás da reação na bolha injetada aumente, a pressão parcial diminui com a pressão da bolha. Perto da superfície de aço, as bolhas de gás se expandem rapidamente por causa da baixa pressão do vaso, impactando na circulação do aço. Na Figura 3.31, pode-se evidenciar o perfil da concentração de nitrogênio na bolha.

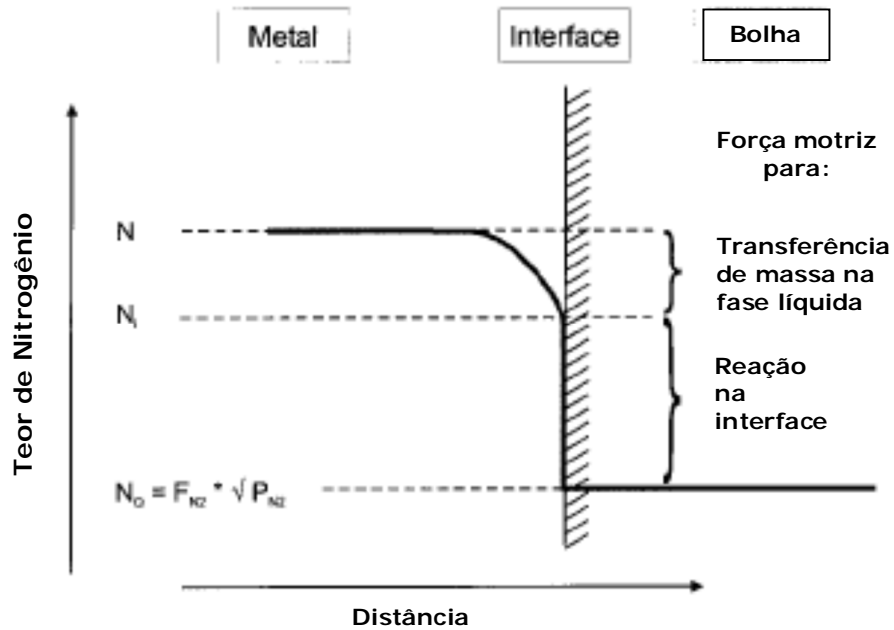


Figura 3.31 – Perfil da concentração de nitrogênio na interface metal/gás da bolha (KLEIMT, 2000).

KITAMURA et al (1996) desenvolveram um modelo matemático para dessorção de nitrogênio e reação de descarburização no desgaseificador a vácuo. A etapa controladora considerada foi a transferência de massa do nitrogênio, carbono e oxigênio no aço líquido. Os autores consideraram várias regiões de reação: a superfície do banho, as interfaces com o argônio gasoso injetado e do CO (monóxido de carbono) formado dentro do banho. Estas regiões são mostradas na Figura 3.32.

Como indicado pelos autores, a reação de dessorção do nitrogênio ocorre nas bolhas de CO formadas dentro do aço (51%), na superfície do banho (36%) e nas bolhas de argônio gasoso injetado (13%). Isto ocorre porque a área de reação da bolha de CO é maior que a das outras regiões e a pressão parcial do nitrogênio da bolha de CO é baixa. Apenas como comparativo, a reação de descarburização ocorre mais acentuadamente na superfície do banho (90%).

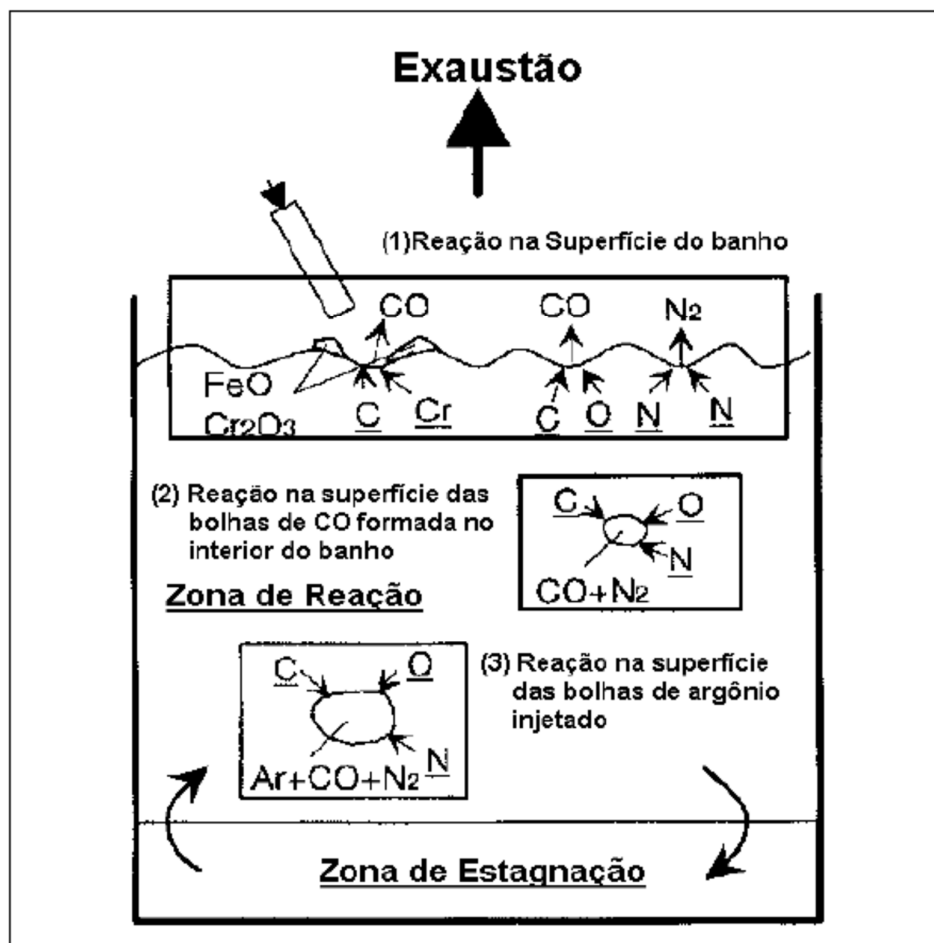


Figura 3.32 – Regiões onde ocorrem as reações de descarburização e desgaseificação (KITAMURA et al, 1996).

3.7. Nitrogênio na Usiminas

Foi realizado um levantamento dos teores de nitrogênio final das corridas com teores de enxofre menor que 30 ppm produzidas entre janeiro e maio de 2019 separando entre as que tiveram ou não o processo de RH. Na figura 3.33 temos a distribuição destas corridas. Podemos observar que as corridas que tiveram o processo de RH têm um teor menor de nitrogênio quando comparado com as que não tiveram.

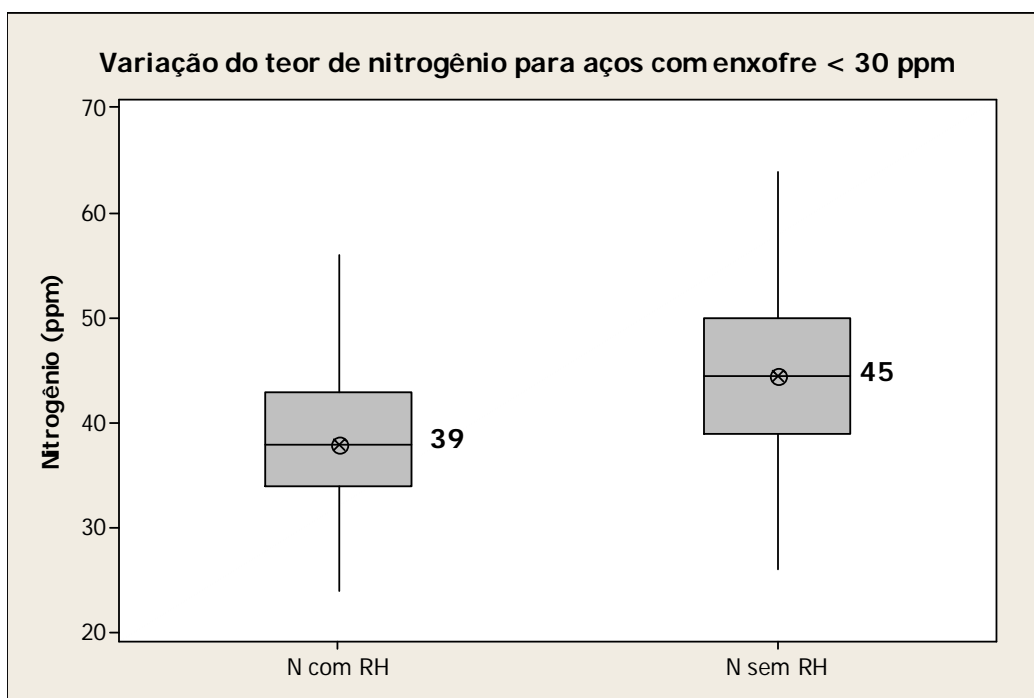


Figura 3.33 – Distribuição do Teor de nitrogênio dos aços com baixo enxofre ($S \leq 30$ ppm) para as corridas produzidas na Usiminas entre Janeiro e Maio de 2019.

4. METODOLOGIA

A proposta do estudo é realizar a diagnose dos fatores que podem influenciar a remoção do nitrogênio para os aços chapa grossa produzidos no RH2 da Usiminas desde variações de equipamentos, como a pressão do sistema, até a variações de composição química, como enxofre, obtendo curvas de desnitração em relação a estes fatores.

Este trabalho possibilitará prever o teor final do nitrogênio no aço e evitar perdas com a geração de trincas transversais e, conseqüentemente, a necessidade de se realizar escarfagem no material ou recusas no produto por qualidade superficial.

4.1. Tratamento das corridas experimentais

As corridas utilizadas no estudo iniciam-se no convertedor LD-KGC. Terminado o processo de sopro no convertedor, o aço é vazado em placas e enviado para o Forno Panela ou Estação de aquecimento e ajuste da composição química CAS-OB, para ajuste de composição química e temperatura.

Posteriormente, o aço é enviado para o degaseificador a vácuo RH para redução dos gases hidrogênio e nitrogênio. A finalização do processo ocorre na máquina de lingotamento contínuo onde o aço é solidificado produzindo as placas. O fluxo de tratamento dessas corridas na aciaria da Usiminas é mostrado na figura 4.1.

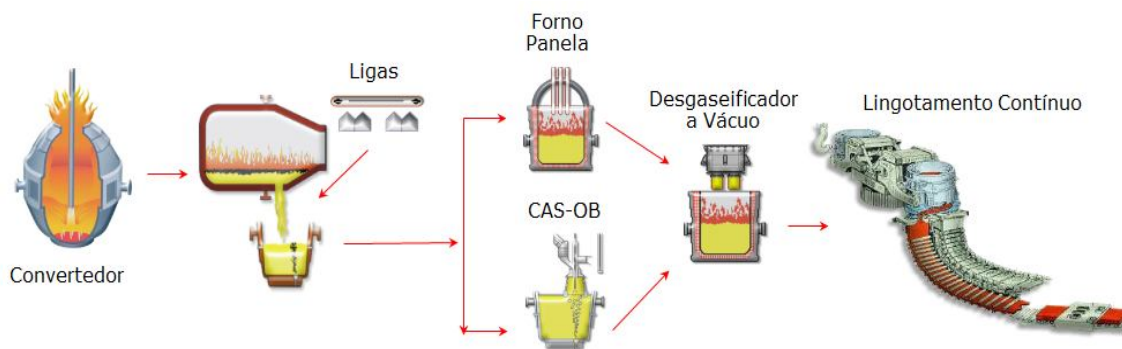


Figura 4.1 – Fluxo de Produção na Aciaria.

Foram realizadas 57 corridas de aço para chapa grossa com condições de processo e composição química distintas. Cada corrida tem um peso médio de aço de 165 toneladas.

O projeto foi desenvolvido no desgaseificador a vácuo RH2 da Usiminas Ipatinga utilizado para o tratamento das corridas de aços Chapa Grossa de elevado rigor. As principais características desse equipamento são mostradas na tabela VII.1.

Tabela IV.1 – Características principais do desgaseificador a vácuo RH2 da Usiminas Ipatinga.

Características do RH 2 da Usiminas – Ipatinga	
Capacidade Nominal (toneladas/ano)	1.200.000
Peso da corrida (toneladas)	170
Diâmetro do Vaso (mm)	2070
Diâmetro interno da perna (mm)	600
Lança de Injeção de Oxigênio	T-COB
Vazão de Oxigênio (Nm ³ /h)	2000
Vazão de Argônio (Nm ³ /h)	80 a 140
Número de bicos de injeção de argônio (1 nível)	10
Taxa de circulação aproximada (toneladas/minuto)	130
Troca rápida do vaso	Sim
Capacidade de Sucção a 0,5torr (kg/h)	650
Sistema de Pré Vácuo	Sim
Aquecimento do vaso com Lança	Sim
Equipamento de amostragem	Automático
Tempo de tratamento do aço Chapa Grossa (minutos)	8 a 20

4.2. Amostragem

Foram realizadas amostragens de aço a cada 5 minutos para confecção das curvas de desnitração em um total de 57 corridas, totalizando 285 amostras, sendo:

- Primeira amostra ao final do tratamento no CAS-OB ou forno panela (amostra: C0);
- Segunda amostra a aproximadamente 5 minutos de tratamento no RH (amostra: C5);
- Terceira amostra a aproximadamente 10 minutos de tratamento no RH (amostra: C10);
- Quarta amostra a aproximadamente 15 minutos de tratamento no RH (amostra: C15);
- Quinta amostra a aproximadamente 20 minutos de treatmento no RH (amostra: C20).

As amostras foram coletadas através de uma lança de amostragem automática com a mesma profundidade de penetração. O operador pressiona um botão que envia um comando para a lança (posicionada próxima ao vaso do RH) para a retirada da amostra. O momento dessa retirada é captado automaticamente através de um sinal elétrico da descida da lança. Esse momento fica registrado no computador de processo. O equipamento de amostragem pode ser visto na figura 4.2.

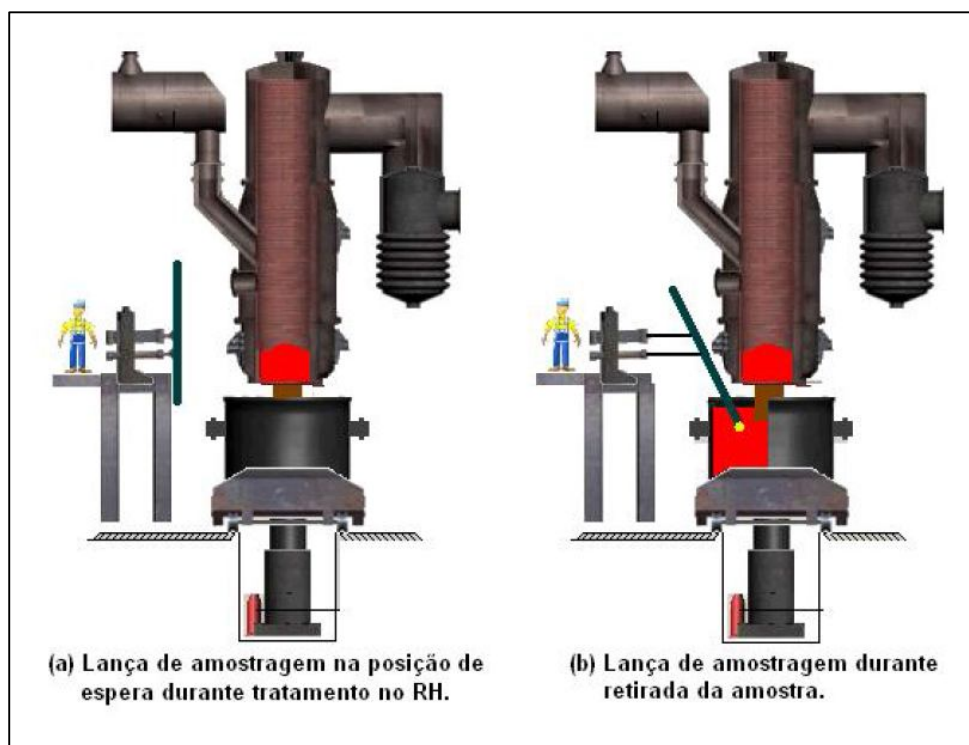


Figura 4.2 – Lança de amostragem automática no RH (SILVA; M. J. A, 2010).

Para a retirada das amostras foi utilizado um amostrador tipo pirulito, com revestimentos especiais para prevenção de contaminação da amostra. O amostrador utilizado é composto de uma coquilha para coleta e solidificação do aço, como mostrado nas figuras 4.3 e 4.4.

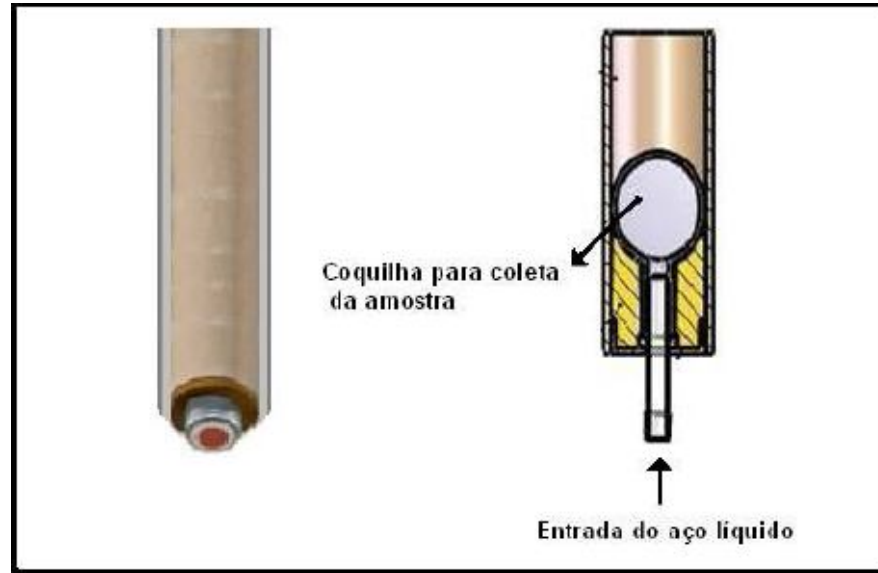


Figura 4.3 – Esquema de amostrador utilizado (SILVA; M. J. A, 2010).



Figura 4.4 – Exemplo de amostra Pirulito.

4.3. Análises e registros

Para o presente trabalho foram preparadas e analisadas um total de 285 amostras de aço seguindo os seguintes procedimentos:

1. Preparação da superfície através do lixamento como pode ser visto na figura 4.5;
2. Inspeção da condição da amostra e escolha da melhor região para análise. Esta escolha é feita através de inspeção visual do preenchimento da amostra evitando analisar regiões que contenham trincas, inclusões ou qualquer outra anormalidade que possa afetar o resultado de composição química.
3. Retirada de limalha das amostras. A limalha é peneirada para a retirada de partes pequenas e pó, conforme visto na figura 4.5.



Figura 4.5 – Superfície da amostra após lixamento e limalha retirada.

4. Colocação dessa limalha em um cadinho especial de material refratário, previamente calcinado para remoção de carbono e adição de fundente para facilitar a fusão da amostra;
5. Queima da amostra em um forno de indução (figura 4.6) e determinação, por infravermelho, do Carbono e Enxofre. Os dados são captados por um software que, com base em uma curva de calibração, faz a determinação dos teores destes elementos da amostra.

6. Análise da composição química através de Espectrômetro de emissão óptica;
7. Análise em Forno de Indução LECO para obter os teores de nitrogênio e oxigênio. Para a análise no LECO faz necessário novamente a retira da limalha no mesmo padrão para carbono e enxofre. Uma observação é que para o nitrogênio e oxigênio se utiliza um cadinho de grafite.



Figura 4.6 – Forno de indução com análise de carbono por infravermelho e software para leitura dos teores de carbono e enxofre.

Assim, a medição de Nitrogênio é realizada no LECO. O equipamento é composto de um catodo e um anodo. O cadinho de grafite é que faz o contato entre eles, por onde passa uma corrente muito alta, ocorrendo a fusão da amostra e desprendimento dos gases que serão analisados (análise por termocondutivimetria). Esse gás passa por células específicas para leitura do gás e depois através do software e com base em uma curva de calibração faz-se a determinação do teor destes elementos.

4.4. Desenvolvimento de modelo cinético para o processo de desnitração no RH com a ferramenta computacional FactSage

No presente estudo foi desenvolvido um modelo cinético para o processo RH que pode relacionar diretamente a dinâmica do processo com os bancos de dados termodinâmicos do software FactSage. Bancos de dados termodinâmicos para escória, aço líquido e fase gasosa, para processos da aciaria, têm sido desenvolvidos ao longo dos anos. O banco de dados FACT contém parâmetros de modelos termodinâmicos criticamente avaliados e otimizados, auto consistentes, para sistemas multicomponentes de escórias, que usam o modelo quasi-químico, e para aço líquido o modelo de parâmetros de interação unificado, soluções de óxidos sólidos e gases (VAN ENDE et al., 2011).

O modelo desenvolvido no presente estudo baseia-se no trabalho de Van Ende e colaboradores (2011). Desse modo, a evolução da composição do metal durante o tratamento no RH foi abordada usando-se o modelo de zona de reação de equilíbrio efetiva. Este modelo difere dos modelos clássicos de reação de interface nos quais se considera que as reações alcançam o estado de equilíbrio somente na interface. Na abordagem clássica, necessita-se determinar os coeficientes de transferência de massa e taxas de reação na interface. A principal dificuldade desse tipo de modelo consiste na determinação de coeficientes de transferência de massa e áreas de interface de reação, dependendo da composição, temperatura e padrões de escoamento.

Na abordagem desenvolvida por Van Ende (2011), baseada no modelo de zona de reação de equilíbrio efetiva, considera-se que todas as fases dentro da zona de reação efetiva localizada na interface possam alcançar o estado de equilíbrio. Com esta nova abordagem, um volume efetivo de reação é usado em vez de coeficientes de transferência de massa, permitindo um acoplamento fácil entre bancos de dados termodinâmicos e a simulação cinética. De acordo com as condições de processo, a extensão do volume da zona de reação efetiva muda para considerar as variações na cinética de reação.

No presente trabalho, o processo de desgaseificação é dividido em 6 zonas de reação efetiva, conforme esquematizado na Figura 4.7. No vaso do RH, as seguintes zonas de reação efetiva são identificadas para abordar a desnitração, desoxidação e reações envolvendo escória/aço:

- (a) **Zona de Reação 1 (R1):** reação envolvendo aço no RH/pressão de vácuo no vaso;
- (b) **Zona de Reação 2 (R2):** reação entre aço e a escória no RH;
- (c) **Zona de Reação 3 (R3):** homogeneização do aço no vaso do RH;
- (d) **Zona de Reação 4 (R4):** mistura do aço do RH com aço da panela na zona de circulação intensa;
- (e) **Zona de Reação 5 (R5):** mistura entre aço da zona morta com o aço da zona de circulação intensa;
- (f) **Zona de Reação 6 (R6):** reação entre escória da panela e aço da panela.

Como pode ser observado na Figura 4.7, durante a desgaseificação no RH, a panela serve como um reservatório de aço líquido para o vaso do RH. A circulação do aço líquido entre o vaso do RH e a panela cria uma zona de circulação intensa e uma zona com pouca agitação na panela (zona morta). Por esta razão, o aço na panela é dividido em duas zonas de reação efetivas.

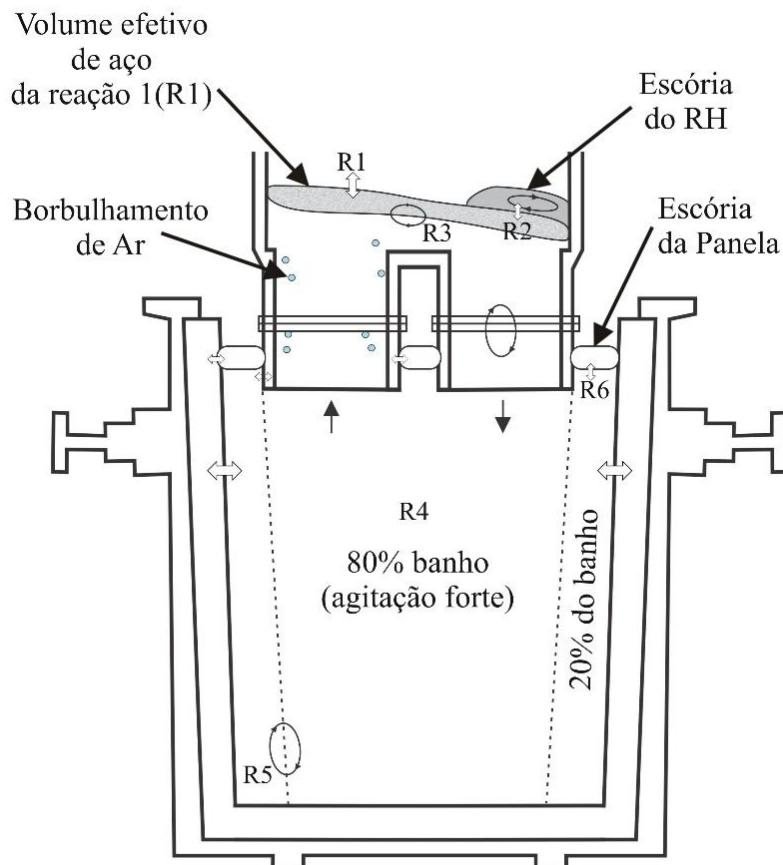


Figura 4.7 – Representação esquemática das zonas de reação no processo de desgaseificação no RH.

4.4.1. Modelamento da reação de desnitração no RH: Zona de Reação 1

A fim de simular a reação de desnitração do degaseificador RH, necessita-se de uma descrição física da cinética de reação. O mecanismo do processo de degaseificação envolve os seguintes sítios de reação:

- Formação espontânea de bolhas de N_2 no seio do aço;
- Reação na superfície do banho e das bolhas de Argônio (e de CO);

O diagrama esquemático para os sítios de desnitração está representado na Figura 4.8.

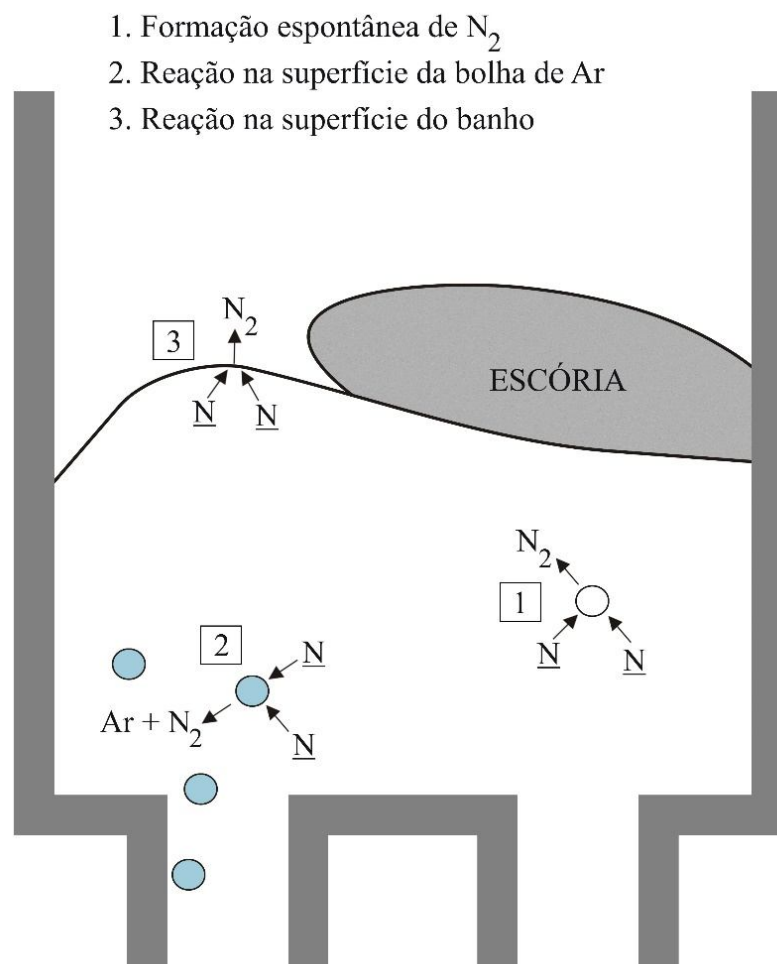


Figura 4.8 – Representação esquemática dos mecanismos de reação do processo de desnitração no vaso do RH. Três sítios de reação são identificados.

4.4.1.1. Formação espontânea da bolha de N₂ no seio do aço líquido

Considera-se que a desnitração no seio do aço ocorre quando a pressão parcial de N₂ torna-se maior do que a pressão local hidrostática do aço líquido. Embora a formação do gás necessite de uma pressão maior do que a pressão de equilíbrio em um banho estático, similarmente ao trabalho de Van Ende e colaboradores (2011), no presente estudo não é considerada nenhuma ‘sobre-pressão’, devido ao padrão dinâmico do escoamento no RH.

Para determinar o volume da zona de reação efetiva para a desnitração do seio do aço (V_{bulk}), adaptou-se a expressão adotada no trabalho de Van Ende e colaboradores (2011) para o caso da desnitração. Observe que V_{bulk} é expresso em kg.

$$V_{bulk} = 1.5 \frac{\pi D_v^2}{4} \rho_{aço} (P_{N_2,eq} - P_{vac}) \quad (4.1)$$

Sendo:

- D_v: diâmetro interno do vaso do RH, [m];
- ρ_{aço}: densidade do aço líquido, [kg/m³];
- P_{N₂,eq}: concentração inicial do gás, [atm];
- P_{vac}: coeficiente de transferência de massa, [atm];

4.4.1.2. Reações na superfície da bolha e do banho

Conforme descrito anteriormente, o mecanismo para a desnitração na superfície do banho e na superfície da bolha de argônio envolve a transferência de massa dos átomos de N dissolvidos do banho até a interface gás-aço líquido, reação na interface e transferência de massa de N₂ até a fase gasosa.

No presente trabalho, a desnitração nas superfícies do banho e da bolha foram combinadas e tratadas identicamente. Uma vez que a reação química é rápida em temperaturas elevadas, assume-se que a etapa determinante da reação de superfície seja a transferência de massa de N até a interface metal/gás.

O volume da zona de reação efetiva para a desnitração nas superfícies do banho e da bolha, V_{surf} (kg/ciclo de circulação), foi obtido considerando-se a equação de ZHOU e colaboradores (2013):

$$V_{surf} = \alpha(N_{bulk}^2 - N_{eq}^2) \quad (4.2)$$

Sendo:

N_{eq} : concentração de equilíbrio de **N** na superfície do banho ou da bolha;

α : parâmetro do modelo, [kg / ciclo de circulação];

A pressão para a reação de desnitração na superfície do banho e da bolha é considerada a mesma da câmara de vácuo. O α foi considerado igual a $2,5 \times 10^4$ kg/ciclo de circulação para reproduzir o comportamento de desnitração observado quando o processo tende a ser dominado pelo mecanismo de reações nas superfícies do banho e da bolha. O valor de N_{eq} é obtido por um cálculo preliminar de equilíbrio para a composição atualizada do aço que está entrando no RH.

4.4.2. Principais considerações do presente modelo

Para saber o número de ciclos e sua duração, a vazão de circulação do aço entre panela e o vaso do RH deve ser calculada como função da pressão na câmara de vácuo, vazão do gás de argônio e dimensões do RH. A equação empírica de Kuwabara e colaboradores (1988) foi usada para estimar a vazão de circulação Q (ton/min):

$$Q = 11,4G^{1/3}D_s^{4/3} \left(\ln \left(\frac{P}{P_{vac}} \right) \right)^{1/3} \quad (4.3)$$

Sendo:

G : vazão do argônio, [Nl/min];

D_s : diâmetro do snorkel de subida, [m];

P : Pressão no ponto de sopro, [1 atm];

P_{vac} : Pressão de vácuo no RH [atm];

É importante destacar também que todas as reações foram calculadas sob condições adiabáticas para avaliação da evolução da temperatura em cada zona de reação. Com esta abordagem, pode-se determinar a temperatura do aço na panela em função do tempo, incorporando no modelo um parâmetro de ajuste que é considerado em cada passo de tempo na simulação.

4.4.3. Bancos de dados termodinâmicos e procedimento de cálculo

O equilíbrio termodinâmico em cada zona de reação e em cada ciclo foi calculado usando o software FactSage, versão 7.1. Foram preparados arquivos para cálculos de equilíbrio para descrever as reações ocorrendo em cada zona de reação. A execução de todos os arquivos foi controlada por um arquivo de macro principal sendo executada no software FactSage. Esta macro contém um conjunto de instruções conforme ilustrado no diagrama da Figura 4.9. O processamento de macros no FactSage permite a interação entre planilhas do Microsoft Excel para input/output.

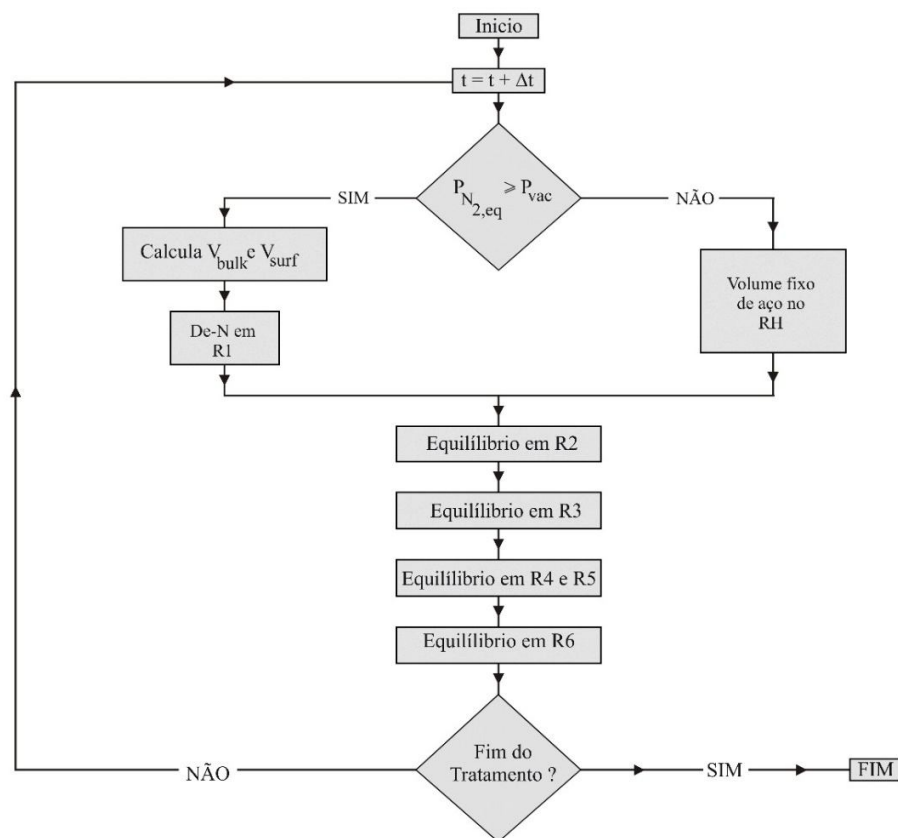


Figura 4.9 – Fluxograma do código implementado para a desnitrogenação (De-N) no RH.

Nos cálculos termodinâmicos, o banco de dados FACT foi empregado. Os seguintes bancos de dados foram empregados: FSstel-LIQU para o aço líquido, FToxid-Slag (escória líquida), FToxid-SPIN (solução sólida do tipo espinélio), FToxid-MeO (solução sólida do tipo monóxido), FToxid-aC2S (cálcio-silicatos), FToxid-CORU (solução sólida corundum) e fase gasosa. Diversos compostos estequiométricos puros pertinentes ao sistema em estudo também foram considerados.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Tratamento no RH – Resultados de Processo

Os dados de processo de RH são obtidos através dos registros dos sistemas informatizados e consolidados a cada minuto em relatórios que podem ser tabelados. Nas tabelas 4.1 e 4.2 verifica-se dois exemplos de registro de tratamento no RH.

Tabela V.1 – Primeiro exemplo de um registro de tratamento no RH.

Tempo (Min)	PRESSÃO	Celox	TEMP	VAZÃO	VAZÃO
	Vácuo (torr)	Al (PPM)	Aço (°C)	Argônio (Nm ³ /h)	O ₂ (Nm ³ /h)
1	592,6			103	0
2	232,4			110	0
3	62,9			111	0
4	2,7			111	0
5	2,2	590	1603	111	0
6	2			111	0
7	1,9			112	0
8	1,8			110	0
9	1,8	480	1595	107	0
10	1,8			112	0
11	1,8			112	0
12	1,8			112	0
13	1,8	410	1591	111	0
14	1,8			112	0
15	1,9			111	0
16	5,3			112	0
17	2			111	0
18	1,9	550	1584	111	0
19	1,8			111	0
20	1,9			111	0
21	1,9	400	1578	111	0
22	2,9			111	0
23	1,9			111	0
24	1,8			111	0
25	1,8	440	1573	111	0
26	1,8			111	0
27	274,6			101	0
28	726			109	0
29	726,1			143	0
30	726,1			72	0
31	725,9			71	0

Tabela V.2 – Segundo exemplo de um registro de tratamento no RH.

Tempo (Min)	PRESSÃO	Celox	TEMP	VAZÃO	VAZÃO
	Vácuo (torr)	Al (PPM)	Aço (°C)	Argônio (Nm ³ /h)	O ₂ (Nm ³ /h)
1	593,2			99	0
2	185,6			107	0
3	7,5			109	0
4	2,3			112	0
5	1,8	580	1596	104	0
6	1,6			106	0
7	1,6			111	0
8	1,5			110	0
9	1,4			110	0
10	1,5			114	0
11	1,5	540	1590	110	0
12	1,5			108	0
13	1,5			110	0
14	1,5			110	0
15	1,5			110	0
16	1,6	470	1585	110	0
17	1,5			110	0
18	1,5			111	0
19	1,6			110	0
20	1,5			111	0
21	1,5	490	1577	110	0
22	1,5			110	0
23	1,9			111	0
24	633,4			102	0
25	724,5			110	0
26	724,6			4	0
27	724,7			61	0
28	724,6			62	0

Na tabela V.3 temos o terceiro exemplo de corrida. Nesta corrida ocorreu o sopro de oxigênio no RH para aquecimento da corrida, como pode ser visto na vazão de O₂ e pela elevação de temperatura ao longo do tratamento.

Tabela V.3 – Terceiro exemplo de um registro de tratamento no RH.

Tempo (Min)	PRESSÃO	Celox	TEMP	VAZÃO	VAZÃO
	Vácuo (torr)	Al (PPM)	Aço (°C)	Argônio (Nm ³ /h)	O ₂ (Nm ³ /h)
1	603,2			100	0
2	251,1			111	0
3	29,7	360	1579	110	0
4	2,8			111	0
5	5,9			92	0
6	5,1			89	1552
7	3,8			84	1547
8	3,5			91	1545
9	3,2	50	1584	89	1541
10	5,1			105	0
11	2			106	0
12	1,7	490	1582	107	0
13	4,1			101	0
14	3,8			83	1524
15	3			84	1526
16	3,8			111	0
17	1,6	320	1578	109	0
18	2			111	0
19	1,5			110	0
20	1,5	450	1574	109	0
21	1,5			111	0
22	1,6			110	0
23	120,4			102	0
24	725			100	0
25	726,5			110	0
26	725,2			53	0
27	725,3			66	0
28	725,2			69	0

5.2. Fatores analisados

A listagem abaixo mostra todos os parâmetros analisados neste estudo. Foram analisados desde dados de processo e a composição química no início de tratamento, buscando evidenciar os principais fatores que afetam a taxa de desnitrificação dos aços:

- Tempo total de tratamento no RH, min;
- Tempo de tratamento efetivo até 10 e 20 minutos, min;
- Vácuo médio estabilizado até 10 e 20 minutos, torr;
- Tempo com vácuo menor que 5torr aos 10 e 20 minutos, min;

- Tempo com vácuo menor que 2torr aos 10 e 20 minutos, min;
- Vazão média de argônio injetado nas pernas do RH aos 10 e 20 minutos, Nm³/h;
- Temperatura do aço no início do tratamento no RH, graus Celsius;
- Volume de oxigênio soprado durante o tratamento no RH aos 10 e 20 minutos, Nm³;
- Composição química do aço no início do tratamento no RH:
 - Carbono, %;
 - Silício, %;
 - Manganês, %;
 - Fósforo, %;
 - Enxofre, %;
 - Alumínio, %;
 - Cobre, %;
 - Nióbio, %;
 - Vanádio, %;
 - Titânio, %;
 - Cromo, %;
 - Níquel, %;
 - Molibdênio, %;
 - Estanho, %;
 - Boro, %;
 - Cálcio, %;
 - Antimônio, %;

Abaixo serão apresentados os principais parâmetros e sua distribuição.

5.2.1. Tempo total de tratamento no RH

O tempo total de tratamento no RH que compreende desde o início até os 20 minutos de tratamento, mesmo com o vácuo em processo de estabilização. O limite de 20 minutos foi o tempo em que foi retirada a última amostra para análise neste estudo. No gráfico 5.1 verifica-se a distribuição do tempo de tratamento. Das 57 corridas estudadas, 47 tiveram um tempo de tratamento de 20 minutos. A obtenção em 100% das corridas não foi possível devido à

necessidade de interrupções no tratamento por sincronismo no processo e questões operacionais.

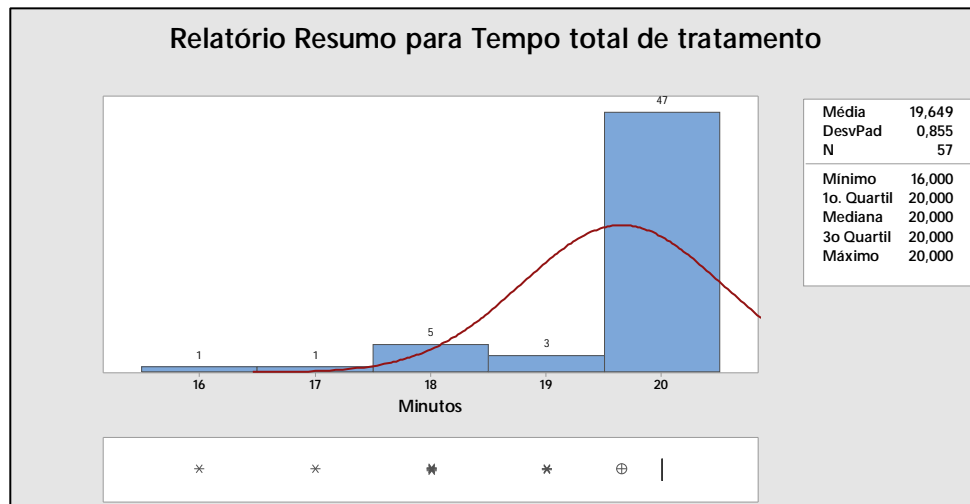


Figura 5.1 – Distribuição do Tempo total de tratamento das corridas

5.2.2. Tempo de tratamento efetivo

No gráfico 5.2 temos a distribuição do tempo com vácuo menor que 30torr desde o início do tratamento até os 10 minutos de tratamento. O tempo médio foi de 7,5 minutos de tratamento com vácuo menor que 30 torr.

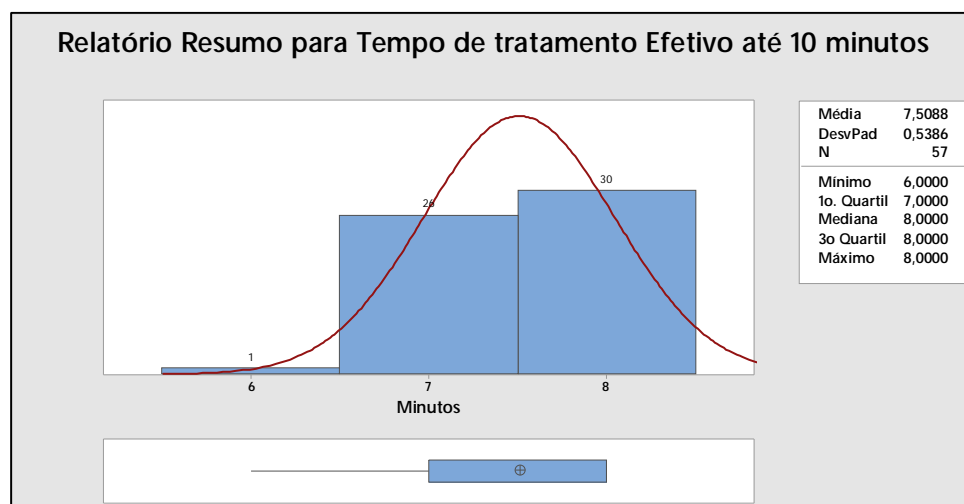


Figura 5.2 – Distribuição do Tempo de tratamento efetivo (menor que 30 torr) até 10 minutos

Já no gráfico 5.3, temos a ampliação do tempo de análise para até os 20 minutos de tratamento. O tempo médio foi de 16 minutos de tratamento com vácuo menor que 30 torr.

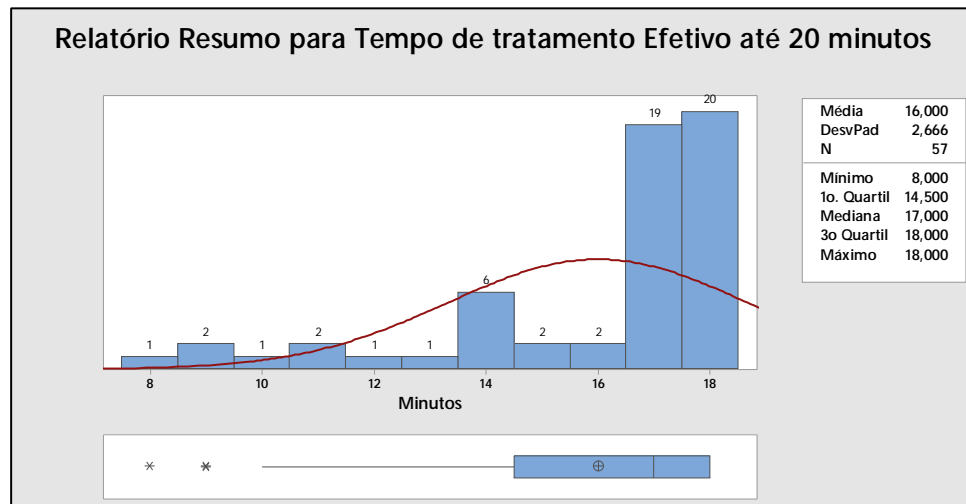


Figura 5.3 – Distribuição do Tempo de tratamento efetivo (menor que 30 torr) até 20 minutos

5.2.3. Vácuo médio

Vácuo médio é a média do vácuo a partir dos 4 minutos de processo, aonde se inicia a estabilização, até o tempo final definido. No gráfico 5.4 temos a média do vácuo até 10 minutos e no gráfico 5.5 a média até 20 minutos das corridas analisadas. A média em 10 minutos foi de 3,6 torr e em 20 minutos de 3,9 torr.

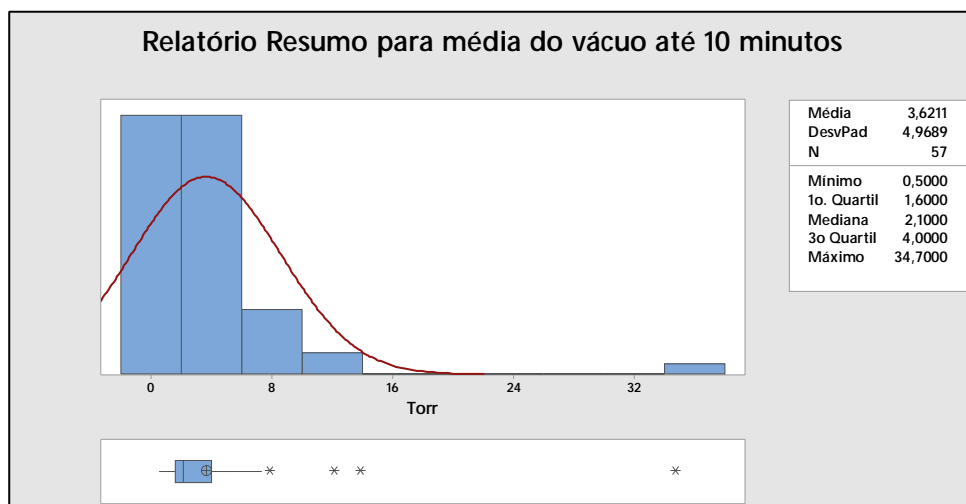


Figura 5.4 – Distribuição do vácuo médio no intervalo 4 a 10 minutos de tratamento.

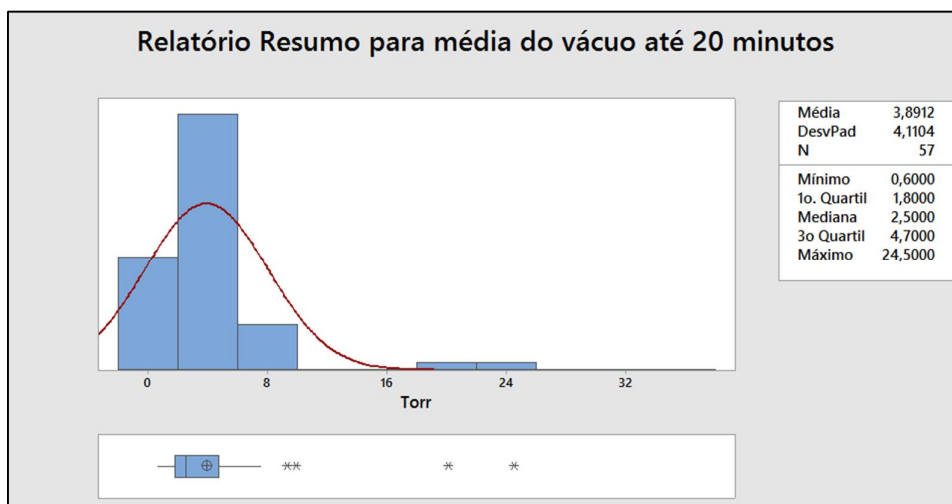


Figura 5.5 – Distribuição do vácuo médio no intervalo 4 a 20 minutos de tratamento.

5.2.4. Tempo com vácuo menor que 5torr

Este fator analisado corresponde ao tempo de tratamento que a corrida permaneceu com vácuo menor que 5torr. O objetivo é avaliar a influência do tempo com vácuo baixo na redução do nitrogênio. No Gráfico 5.6 e 5.7 verificamos que o tempo de vácuo menor que 5torr médio é de 6,1 minutos para 10 minutos de tratamento e 13,2 minutos para 20 minutos de tratamento.

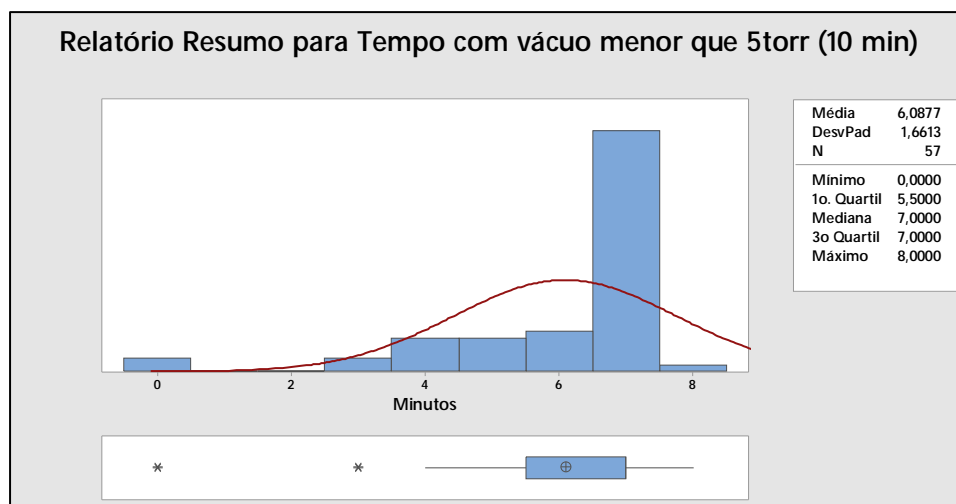


Figura 5.6 – Distribuição do tempo com vácuo menor que 5torr até 10 minutos de tratamento.

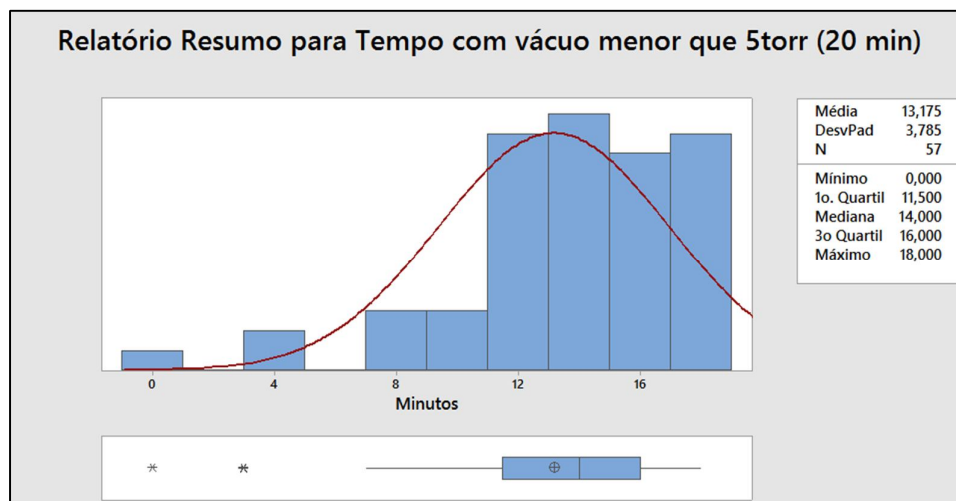


Figura 5.7 – Distribuição do tempo com vácuo menor que 5torr até 20 minutos de tratamento.

5.2.5. Tempo com vácuo menor que 2torr

Da mesma forma que o fator anterior, este corresponde ao tempo de tratamento que a corrida permaneceu com vácuo menor que 2torr. O objetivo é avaliar a influência do tempo com vácuo “profundo” na redução do nitrogênio. No Gráfico 5.8 e 5.9 verificamos que o tempo de vácuo menor que 2torr médio é de 4,3 minutos para 10 minutos de tratamento e 9,7 minutos para 20 minutos de tratamento.

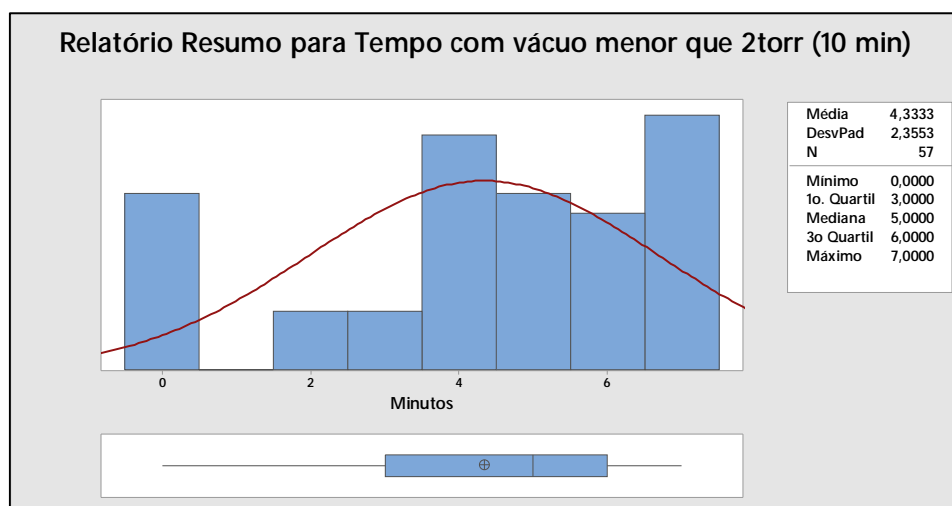


Figura 5.8 – Distribuição do tempo com vácuo menor que 2torr até 10 minutos de tratamento.

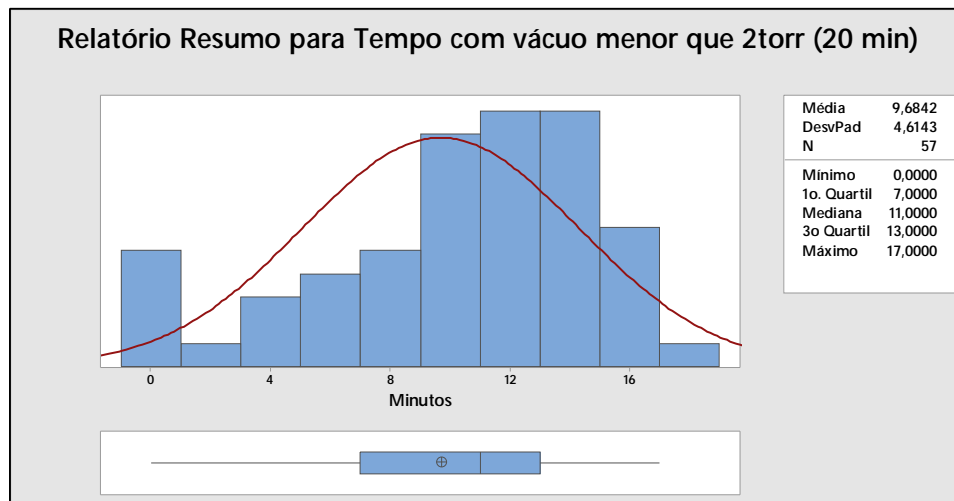


Figura 5.9 – Distribuição do tempo com vácuo menor que 2torr até 20 minutos de tratamento.

5.2.6. Vazão média de argônio injetado nas pernas do RH

A vazão de gás nos bicos é uma das variáveis de controle mais importantes do processo RH, pois determina a taxa de circulação e, por conseguinte, influencia na cinética das reações. Dada a importância dessa variável, é interessante garantir que não ocorram obstruções dos bicos, o que ocasionaria a diminuição da vazão e/ou a má distribuição das bolhas em ascensão pela perna (Silva, 2005). Modelos também têm sido desenvolvidos na tentativa de correlacionar o grau de degaseificação ao volume do gás inerte injetado.

No Gráfico 5.10 verificamos a vazão média de argônio injetado nas pernas de RH. O valor médio para 20 minutos de tratamento foi de $106\text{Nm}^3/\text{h}$.

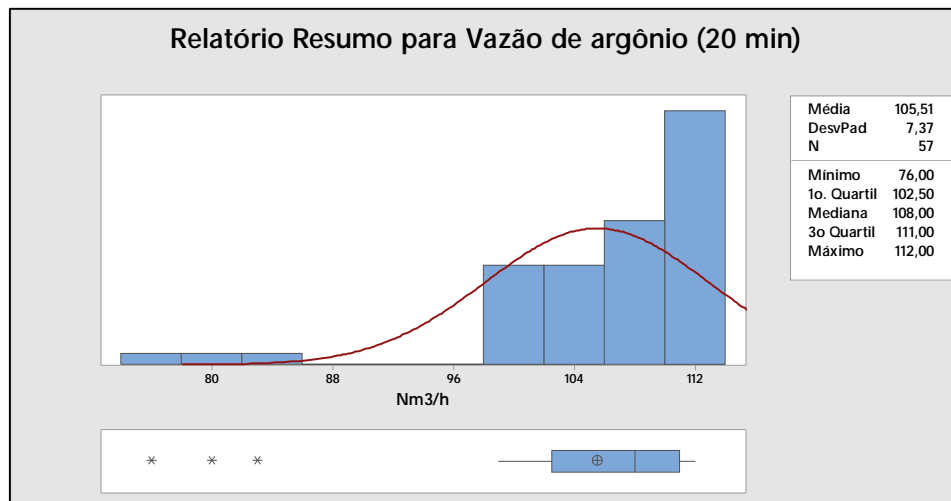


Figura 5.10 – Distribuição da média da vazão de argônio injetada na perna do RH até 20 minutos de tratamento.

5.2.7. Temperatura inicial do tratamento no RH

A medição da temperatura é realizada entre o terceiro e sétimo minuto de tratamento após a homogeneização da corrida. A distribuição das medições da temperatura pode ser vista no gráfico 5.11 aonde temos uma média de 1587°C.

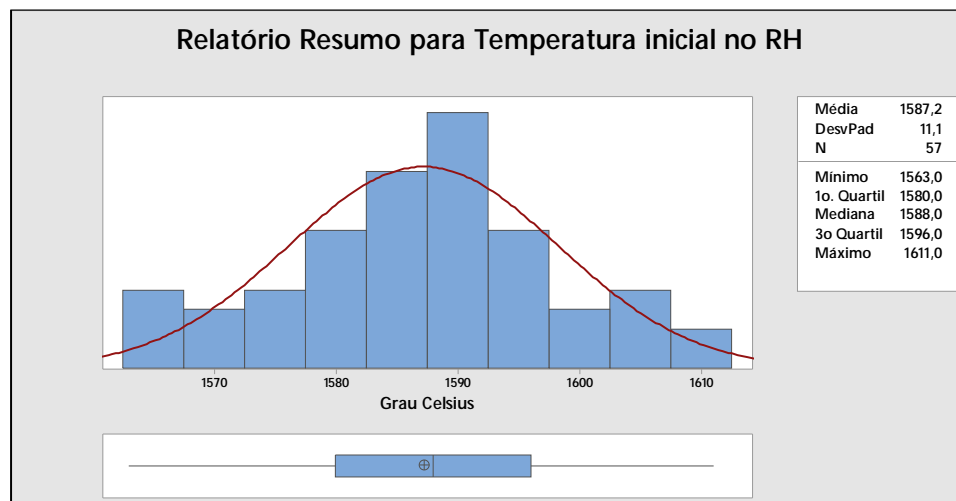


Figura 5.11 – Distribuição da temperatura inicial do tratamento no RH após homogeneização.

5.2.8. Volume de oxigênio soprado no RH

Em aços para chapa grossa, o oxigênio é soprado apenas com o intuito de aquecimento por aluminotermia. Verificamos no gráfico 5.12 um percentual de 77% das corridas sem sopro de oxigênio em 10 minutos e no 5.14 de 60% de corridas em 20 minutos.

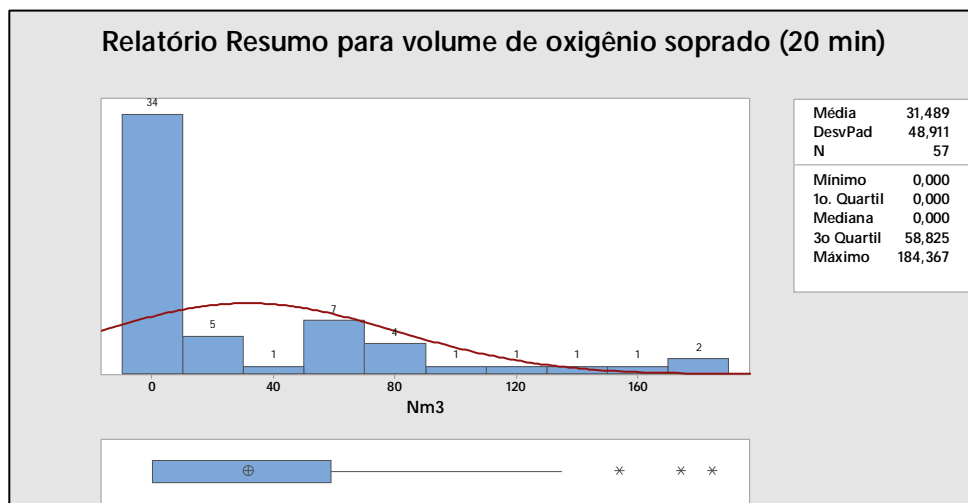


Figura 5.12 – Distribuição do volume de oxigênio soprado no RH em 20 minutos de tratamento.

5.2.9. Composição química do aço

A seguir são mostradas as os limites superior e inferior dos principais elementos químicos analisados da amostra inicial de cada corrida.

- Carbono de 0,057% a 0,2345%.
- Silício de 0,009% a 1,110%.
- Manganês de 0,83% a 1,75%.
- Fósforo de 0,011% a 0,026%.
- Enxofre de 0,0007% a 0,0063%.
- Alumínio de 0,018% a 0,056%.
- Nióbio variando de 0,001% a 0,050%.
- Vanádio variando de 0,002% a 0,050%.
- Titânio variando de 0,002% a 0,045%.
- Cromo variando de 0,01% a 0,70%.
- Molibdênio variando de 0,001% a 0,588%.

Nos gráficos 5.13 a 5.17 temos a distribuição dos elementos Carbono, Silício, Manganês, Enxofre e Alumínio obtidos nas amostras iniciais de cada corrida.

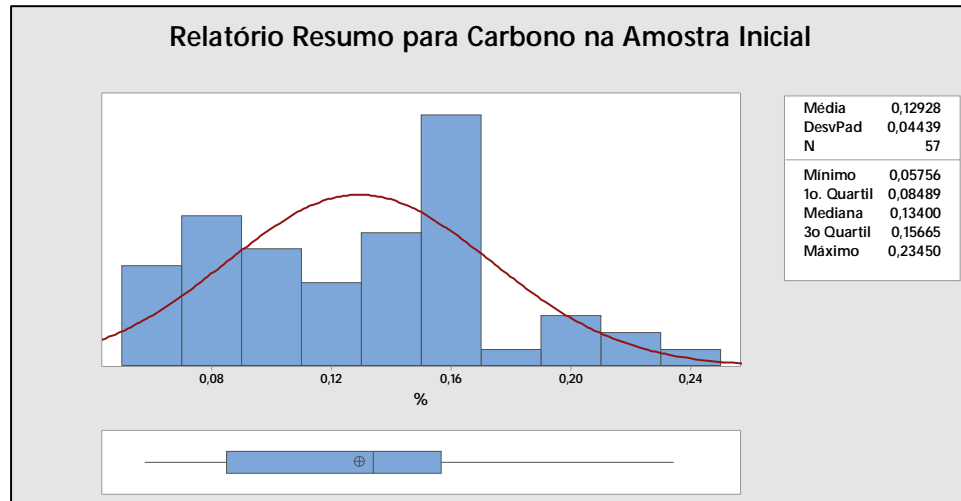


Figura 5.13 – Distribuição do teor de carbono em porcentagem da amostra inicial.

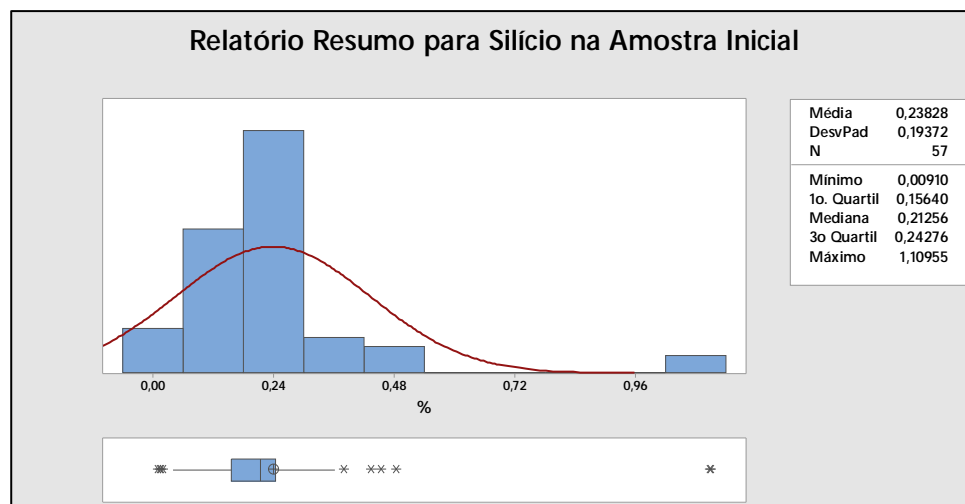


Figura 5.14 – Distribuição do teor de silício em porcentagem da amostra inicial.

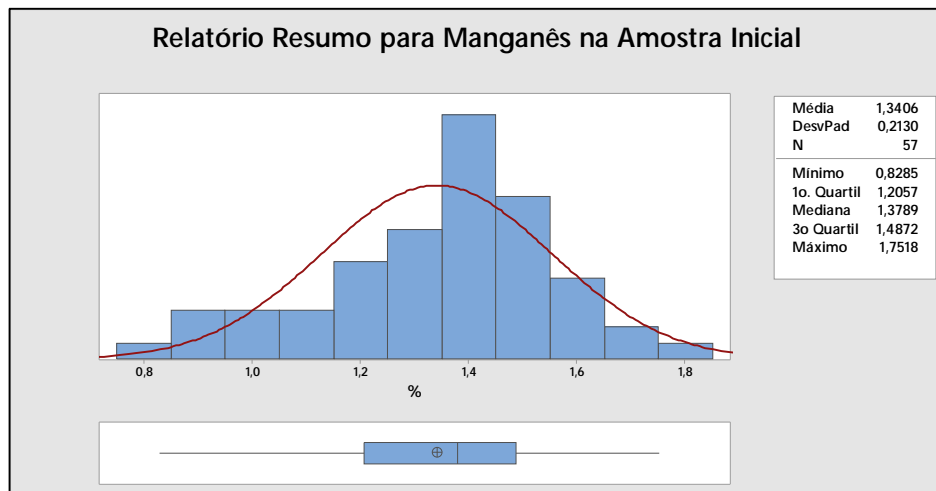


Figura 5.15 – Distribuição do teor de manganês em porcentagem da amostra inicial.

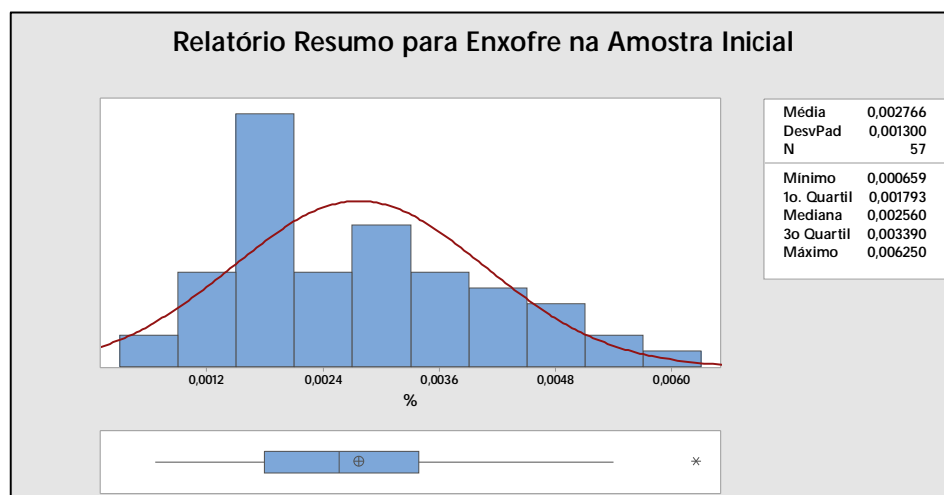


Figura 5.16 – Distribuição do teor de enxofre em porcentagem da amostra inicial.

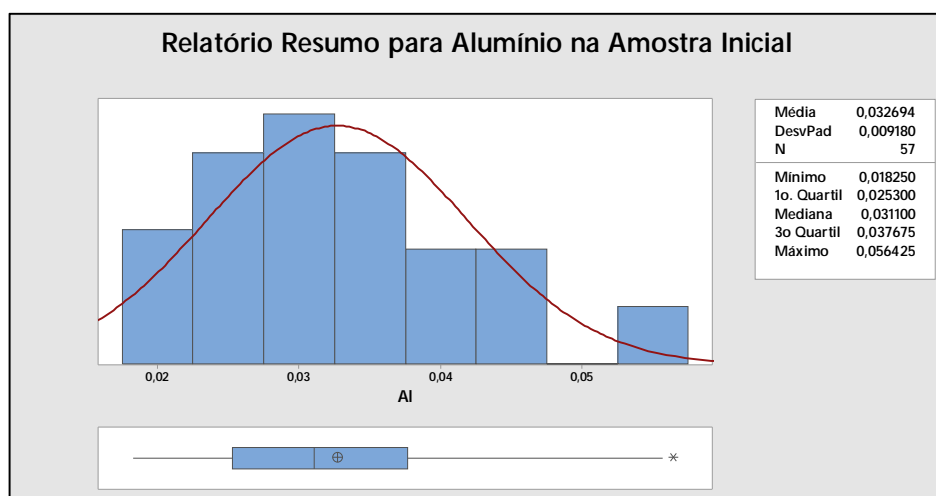


Figura 5.17 – Distribuição do teor de alumínio em porcentagem da amostra inicial.

5.3. Teor de Nitrogênio obtido ao longo do tratamento

O Gráfico 5.18 apresenta os valores de nitrogênio medidos ao longo do tratamento:

- Primeira amostra ao final do tratamento no CAS-OB ou forno panela (amostra: C0);
- Segunda amostra a aproximadamente 5 minutos de tratamento no RH (amostra: C5);
- Terceira amostra a aproximadamente 10 minutos de tratamento no RH (amostra: C10);
- Quarta amostra a aproximadamente 15 minutos de tratamento no RH (amostra: C15);
- Quinta amostra a aproximadamente 20 minutos de tratamento no RH (amostra: C20).

Foi observado que o nitrogênio médio inicial (C0) foi de 0,0049% e após 20 minutos de tratamento (C20) foi reduzido em média a 0,0037 ppm. Assim, ocorreu uma redução de 23,7% do teor de nitrogênio médio das corridas ao final de 20 minutos de tratamento.

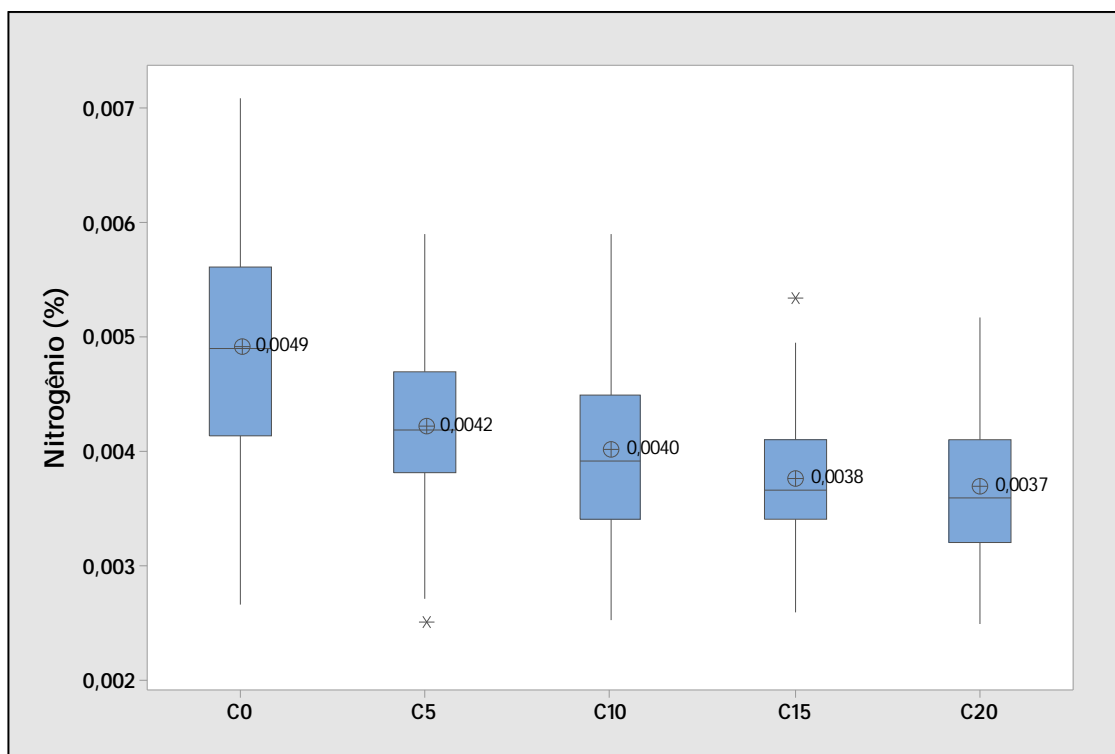


Figura 5.18 – Resultado gráfico dos valores de nitrogênio medidos ao longo do tratamento no RH.

Na figura 5.19 evidencia-se a redução ao longo do tratamento a cada 5 minutos. Pode se observar que com metade do tempo de tratamento, ou seja, 10 minutos, obteve-se 76,4% da redução total média obtida em relação ao tempo total de 20 minutos.

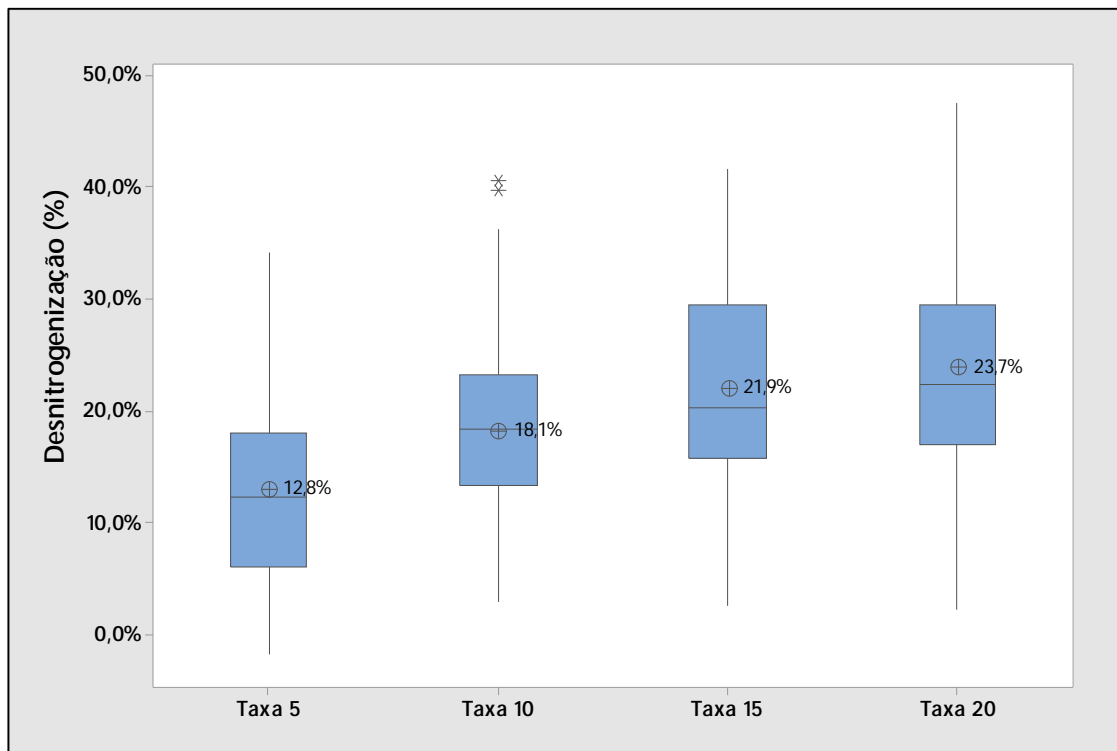


Figura 5.19 – Percentual de redução do teor de nitrogênio em cada instante de amostragem em relação a amostra inicial.

Separando os dados em dois grupos, um com teor de nitrogênio inicial superior a 0,0046% e outro com nitrogênio final inferior a 0,0046%, se verifica a influência do nitrogênio inicial tanto na taxa de desnitrogenação quanto no nitrogênio ao final dos 20 minutos de tratamento. Esta mesma análise foi realizada por SOARES et al (2017).

Observa-se na Figura 5.20 que corridas com teores iniciais de nitrogênio igual ou acima de 0,0046 ppm apresentaram maior redução do teor de nitrogênio. O nitrogênio médio inicial para este primeiro grupo foi de 0,0056 ppm e o final de 0,0040 ppm, com uma redução média de 28%. Também não ocorreu variação do nitrogênio médio após os 15 minutos de tratamento, mostrando que quando o objetivo for reduzir o nitrogênio, o tratamento pode interromper neste tempo.

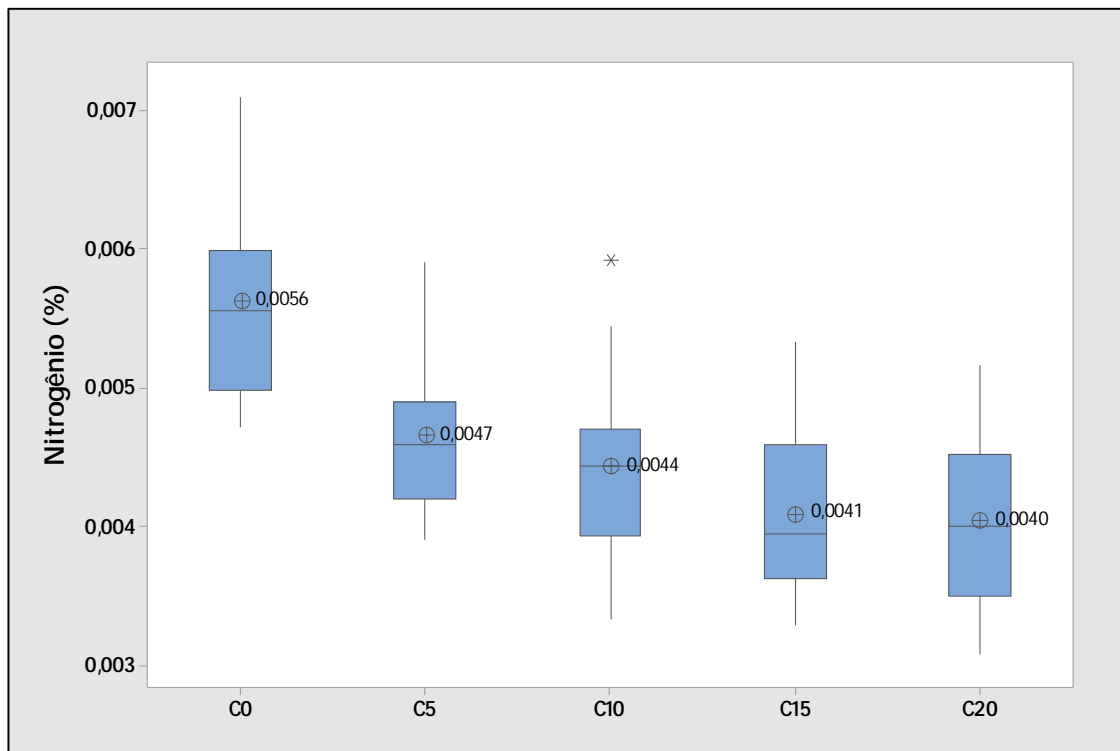


Figura 5.20 – Resultado gráfico dos valores de nitrogênio medidos ao longo do tratamento no RH para corridas com nitrogênio inicial maior que 0,0046%.

Para as corridas do segundo grupo, com nitrogênio inicial abaixo de 0,0046%, o nitrogênio médio inicial foi de 0,0039 ppm e o final de 0,0032 ppm, com uma redução média de 18%. Observa-se, também, que não ocorreu variação do nitrogênio médio após os 15 minutos de tratamento, como pode ser visto na Figura 5.21, também evidenciando uma possível redução de tempo de tratamento quando o objetivo do tratamento no RH for para a redução de nitrogênio.

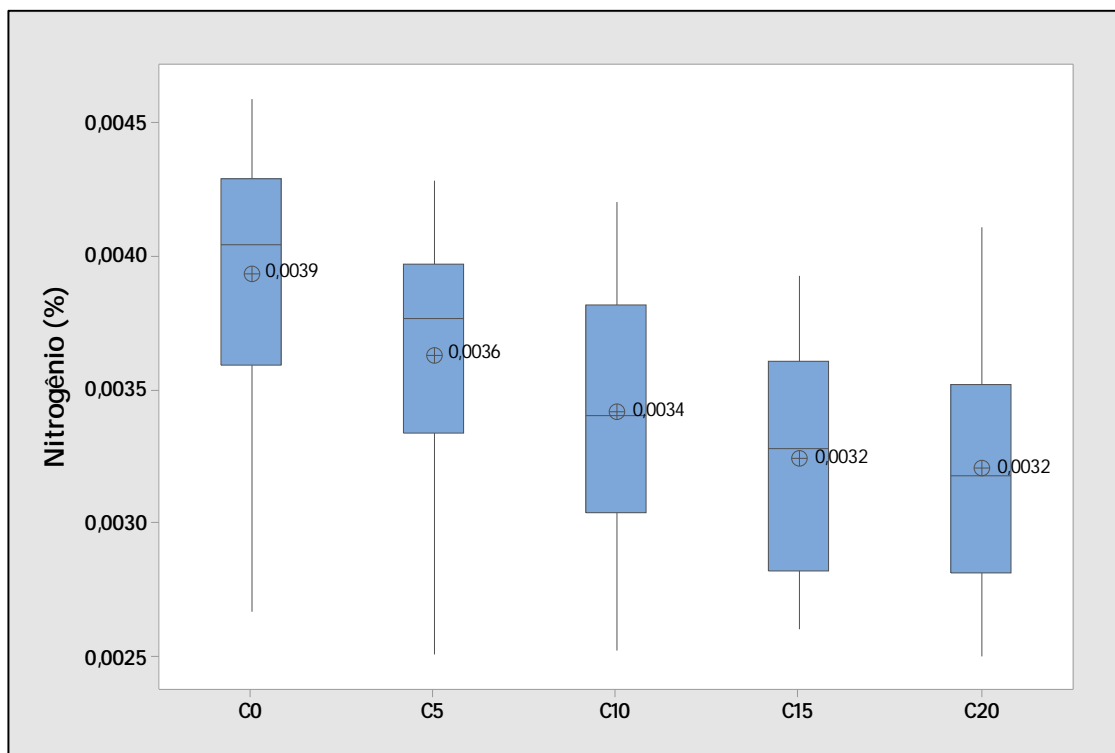


Figura 5.21 – Resultado gráfico dos valores de nitrogênio medidos ao longo do tratamento no RH para corridas com nitrogênio inicial menor que 0,0046%.

5.4. Análise estatística da relevância dos fatores na desnitrificação

Das variáveis citadas nas tabelas e gráficos anteriores, apenas algumas podem ser consideradas estatisticamente significantes no que se refere a desnitrificação. Procurou-se determinar a influência de parâmetros operacionais e de composição química sobre o teor de nitrogênio.

Para apuração das relações estatísticas adotou o software de estatística “MINITAB”. Apresenta-se a seguir uma análise exploratória gráfica e estatística das variáveis.

5.4.1. Primeiro teste de Regressão – Taxa de desnitrificação aos 20 minutos de tratamento.

O Minitab representa através do Gráfico de Pareto dos efeitos para comparar a magnitude relativa e a significância estatística dos efeitos principais padronizados. Os efeitos são

apresentados em ordem decrescente de seus valores absolutos. A linha de referência no gráfico indica que os efeitos são significativos com nível de significância de 0,05.

Assim, na figura 5.22 podemos visualizar que apenas a variável “nitrogênio inicial (C0)” têm uma significativa influência sobre a “taxa de desnitração aos 20 minutos (TAXA 20)”, considerando o nível de significância “ α ” de 0,05.

O R^2 obtido foi de 67,04%, que evidencia uma correlação aceitável para um experimento industrial. O R^2 é uma medida de quão bem o modelo ajusta os dados. Ele representa a porcentagem de variação na resposta que é explicada pelo modelo. Quanto mais alto o valor de R^2 melhor o modelo ajusta seus dados, sendo que o valor de R^2 está sempre entre 0 e 100%.

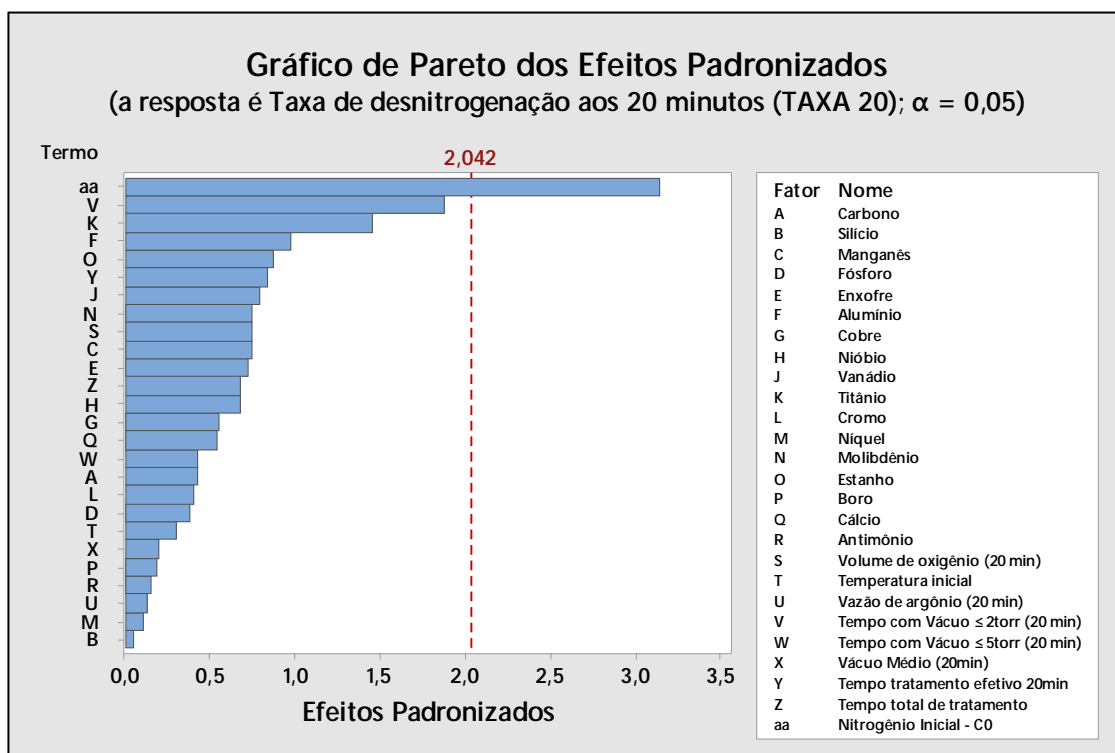


Figura 5.22 – Gráfico de pareto dos efeitos padronizados para a variável “taxa de desnitração aos 20 minutos (TAXA 20)”.

Na figura 5.23 temos os gráficos de resíduo aonde se verifica que o modelo é adequado e satisfaz aos pressupostos da análise. O Gráfico de probabilidade normal de resíduos segue uma linha reta evidenciando que os resíduos são distribuídos normalmente. O Histograma dos resíduos mostra que os dados são simétricos e não apresentam outliers. Já o gráfico de resíduos

versus ordem não mostra tendências nem padrões quando exibidos em ordem temporal o que significa que os resíduos são independentes um do outro. O Gráfico de resíduos versus valor ajustado apresenta pontos aleatórios em ambos a partir do zero (0), indicando que os resíduos são aleatoriamente distribuídos e tem variação constante.

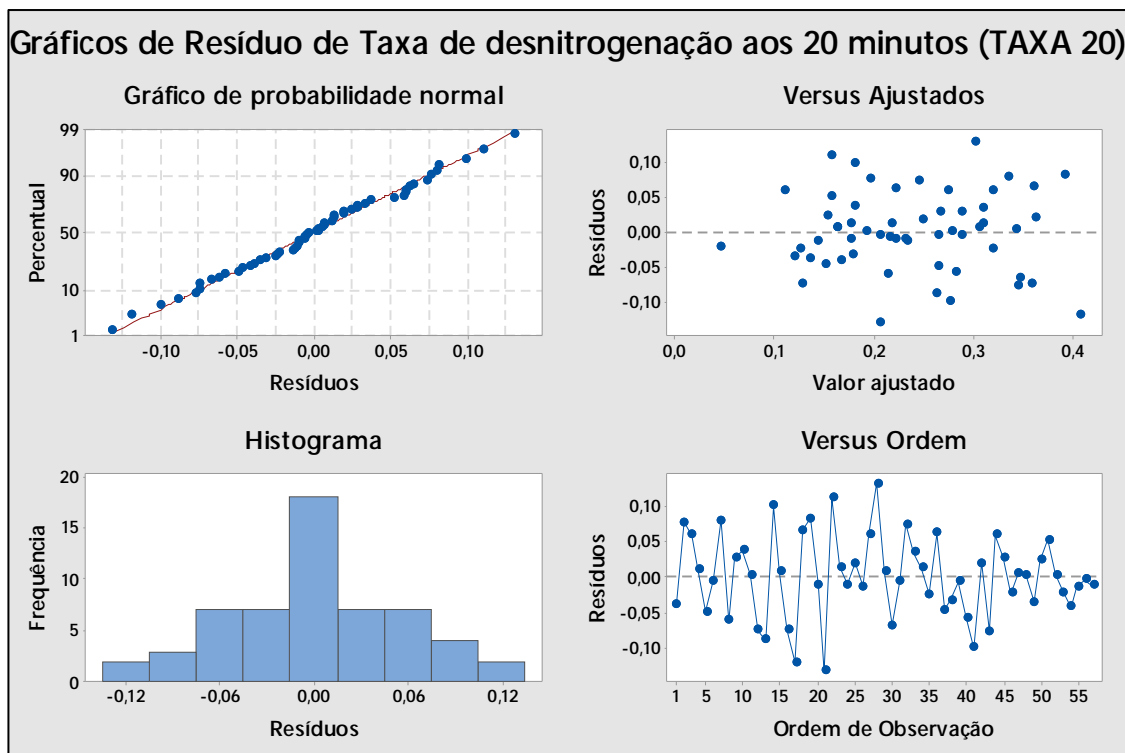


Figura 5.23 – Gráfico de resíduos dos efeitos padronizados para a variável “taxa de desnitração aos 20 minutos (TAXA 20)”.

A tabela V.4 apresenta a análise de variância. O valor-p apenas para a variável “nitrogênio inicial (C0)” é significativo pois este é inferior ao nível de significância de 0,05. Nenhuma das outras variáveis é significativa.

Tabela V.4 – Análise de Variância para a taxa de desnitrificação aos 20 minutos.

Análise de Variância					
Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	26	0,370317	0,014243	2,35	0,013
Linear	26	0,370317	0,014243	2,35	0,013
Carbono	1	0,001084	0,001084	0,18	0,676
Silício	1	0,000014	0,000014	0,00	0,962
Manganês	1	0,003432	0,003432	0,57	0,458
Fósforo	1	0,000868	0,000868	0,14	0,708
Enxofre	1	0,003222	0,003222	0,53	0,472
Alumínio	1	0,005747	0,005747	0,95	0,338
Cobre	1	0,001893	0,001893	0,31	0,581
Nióbio	1	0,002763	0,002763	0,46	0,505
Vanádio	1	0,003843	0,003843	0,63	0,432
Titânio	1	0,012777	0,012777	2,11	0,157
Cromo	1	0,000977	0,000977	0,16	0,691
Níquel	1	0,000078	0,000078	0,01	0,911
Molibdênio	1	0,003438	0,003438	0,57	0,457
Estanho	1	0,004622	0,004622	0,76	0,390
Boro	1	0,000225	0,000225	0,04	0,848
Cálcio	1	0,001783	0,001783	0,29	0,592
Antimônio	1	0,000139	0,000139	0,02	0,881
Volume de oxigênio (20 min)	1	0,003436	0,003436	0,57	0,458
Temperatura inicial	1	0,000538	0,000538	0,09	0,768
Vazão de argônio (20 min)	1	0,000110	0,000110	0,02	0,894
Tempo com Vácuo ≤ 2 torr (20 min)	1	0,021309	0,021309	3,51	0,071
Tempo com Vácuo ≤ 5 torr (20 min)	1	0,001084	0,001084	0,18	0,676
Vácuo Médio (20min)	1	0,000245	0,000245	0,04	0,842
Tempo tratamento efetivo 20min	1	0,004295	0,004295	0,71	0,407
Tempo total de tratamento	1	0,002813	0,002813	0,46	0,501
Nitrogênio Inicial - C0	1	0,060246	0,060246	9,93	0,004
Erro	30	0,182061	0,006069		
Total	56	0,552378			

A figura 5.24 mostra o efeito da influência das duas principais variáveis, nitrogênio inicial (C0) e tempo com vácuo ≤ 2 torr até 20 minutos, na taxa de desnitrificação aos 20 minutos (TAXA 20). A taxa de desnitrificação é maior com o aumento do tempo com vácuo ≤ 2 torr e um maior valor do nitrogênio inicial.

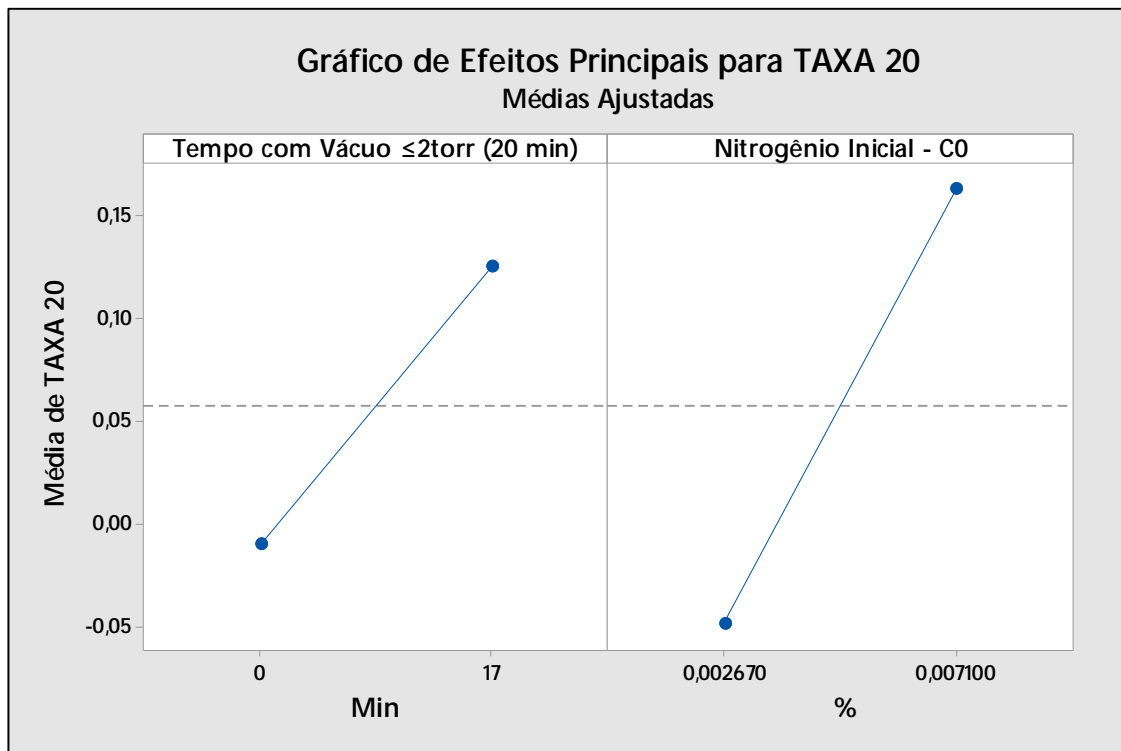


Figura 5.24 – Gráfico de efeitos principais para a “taxa de desnitrificação aos 20 minutos (TAXA 20)”.

Na figura 5.25 temos o Gráfico de contorno que representa graficamente a relação entre a taxa de desnitrificação (TAXA 20) e as variáveis nitrogênio inicial (C0) e tempo com vácuo menor que 2torr, com as demais variáveis constantes. As três primeiras regiões em azul apresentaram taxas negativas no gráfico. Entretanto, se pode considerar que a desnitrificação será igual a zero (0) nestes pontos.

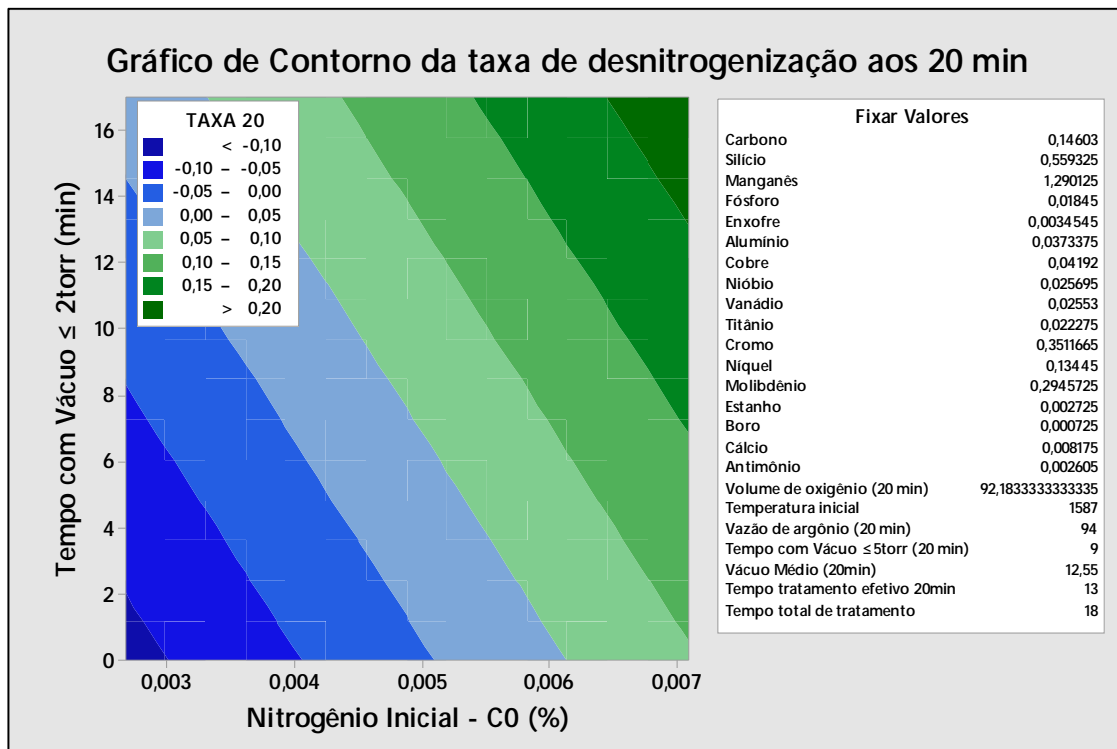


Figura 5.25 – Gráfico de contorno da taxa de desnitrificação aos 20 minutos com os fatores “tempo com vácuo menor que 2torr” e “nitrogênio inicial”.

5.4.2. Segundo teste de Regressão – Valor de Nitrogênio aos 20 minutos de tratamento.

Na figura 5.26 podemos visualizar que as variáveis “nitrogênio inicial (C0)” e “tempo com vácuo menor que 2torr” têm uma significativa influência sobre a “nitrogênio aos 20 minutos de tratamento (C20)”, considerando o nível de significância “ α ” de 0,05. Este resultado evidencia que para conseguir níveis baixos de nitrogênio, o nitrogênio inicial e a condição do vácuo têm elevada importância.

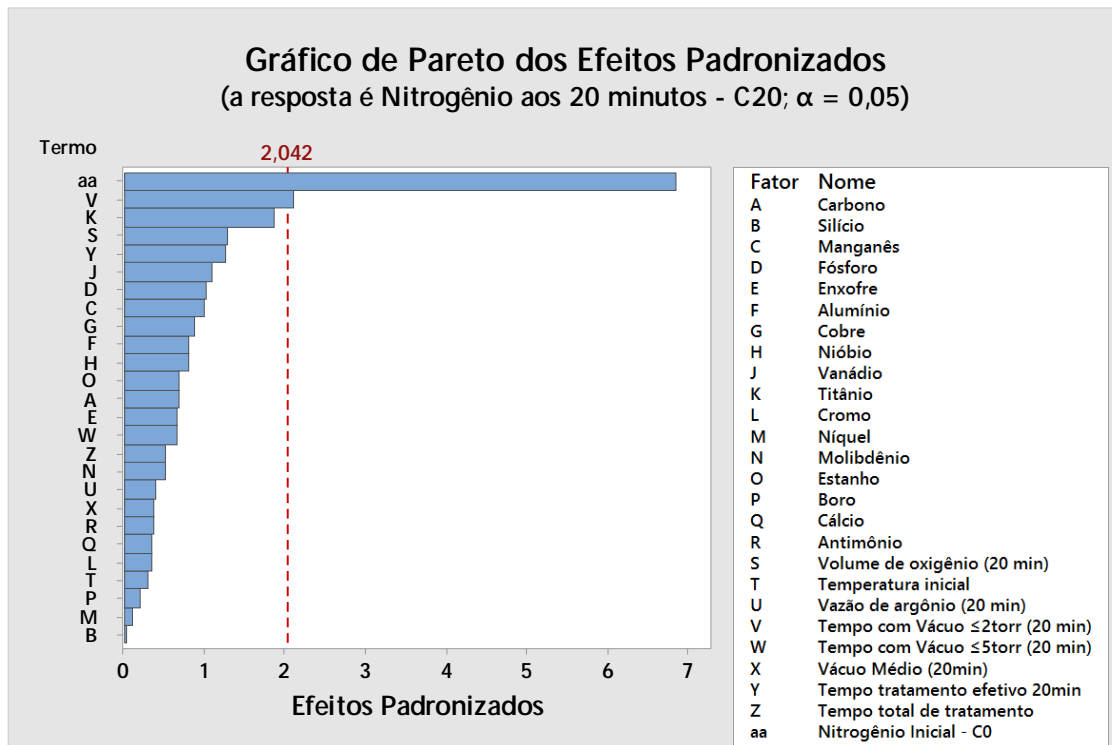


Figura 5.26 – Gráfico de pareto dos efeitos padronizados para a variável “nitrogênio aos 20 minutos (C20)”.

O R^2 obtido foi de 82,56%, que evidencia uma excelente correlação para um experimento industrial e evidenciando que o modelo se ajusta aos dados.

Na figura 5.27 têm os gráficos de resíduo aonde podemos verificar que o modelo é adequado e satisfaz aos pressupostos da análise. O Gráfico de probabilidade normal de resíduos segue uma linha reta evidenciando que os resíduos são distribuídos normalmente. O Histograma dos resíduos mostra que os dados são simétricos e não apresentam outliers. Já o gráfico de resíduos versus ordem não mostra tendências nem padrões quando exibidos em ordem temporal o que significa que os resíduos são independentes um do outro. O Gráfico de resíduos versus valor ajustado apresenta pontos aleatórios em ambos a partir do zero (0), indicando que os resíduos são aleatoriamente distribuídos e tem variação constante.

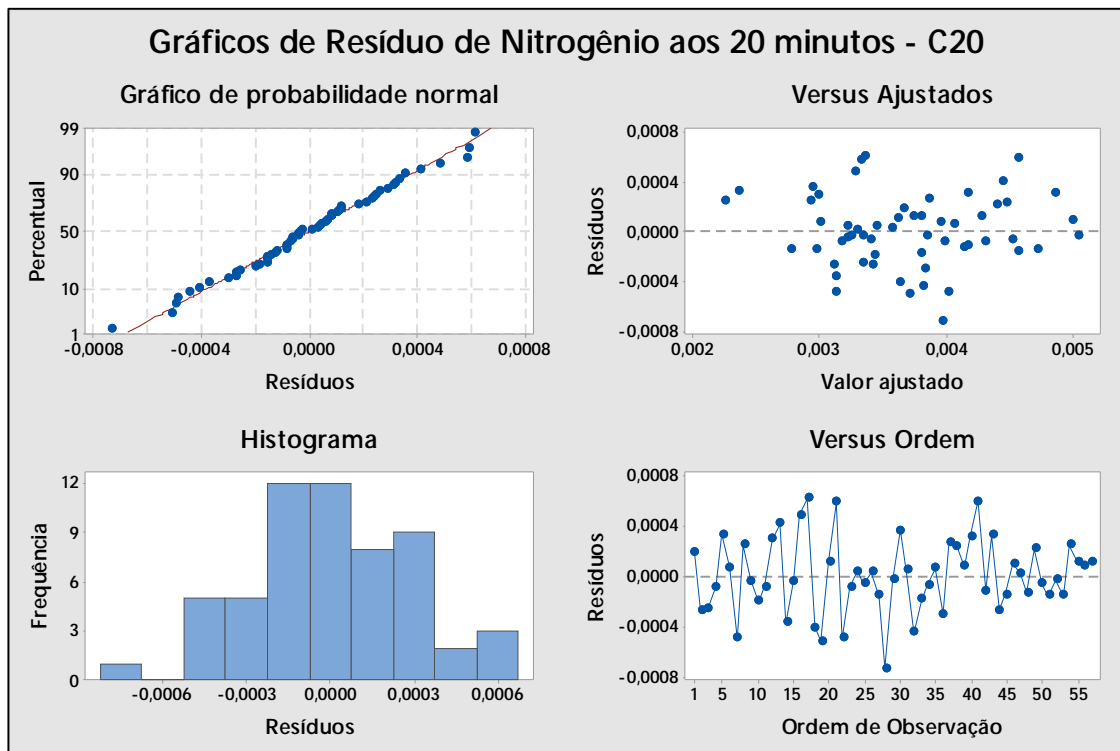


Figura 5.27 – Gráfico de resíduos dos efeitos padronizados para a variável “nitrogênio aos 20 minutos (C20)”.

A tabela V.5 apresenta a análise de variância. Nela também podemos ver que o valor-p para as variáveis “nitrogênio inicial (C0)” e tempo de vácuo menor que 2 torr são significativos pois estes são inferiores ao nível de significância de 0,05. Nenhuma das outras variáveis é significativa.

Tabela V.5 – Análise de Variância para o nitrogênio aos 20 minutos (C20).

Análise de Variância					
Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	26	0,000022	0,000001	5,46	0,000
Linear	26	0,000022	0,000001	5,46	0,000
Carbono	1	0,000000	0,000000	0,46	0,504
Silício	1	0,000000	0,000000	0,00	0,973
Manganês	1	0,000000	0,000000	1,00	0,325
Fósforo	1	0,000000	0,000000	1,05	0,314
Enxofre	1	0,000000	0,000000	0,45	0,505
Alumínio	1	0,000000	0,000000	0,67	0,421
Cobre	1	0,000000	0,000000	0,77	0,387
Nióbio	1	0,000000	0,000000	0,65	0,426
Vanádio	1	0,000000	0,000000	1,21	0,281
Titânio	1	0,000001	0,000001	3,50	0,071
Cromo	1	0,000000	0,000000	0,12	0,736
Níquel	1	0,000000	0,000000	0,01	0,909
Molibdênio	1	0,000000	0,000000	0,26	0,615
Estanho	1	0,000000	0,000000	0,48	0,495
Boro	1	0,000000	0,000000	0,05	0,830
Cálcio	1	0,000000	0,000000	0,13	0,726
Antimônio	1	0,000000	0,000000	0,13	0,717
Volume de oxigênio (20 min)	1	0,000000	0,000000	1,65	0,208
Temperatura inicial	1	0,000000	0,000000	0,10	0,758
Vazão de argônio (20 min)	1	0,000000	0,000000	0,15	0,700
Tempo com Vácuo ≤ 2 torr (20 min)	1	0,000001	0,000001	4,43	0,044
Tempo com Vácuo ≤ 5 torr (20 min)	1	0,000000	0,000000	0,44	0,512
Vácuo Médio (20min)	1	0,000000	0,000000	0,13	0,717
Tempo tratamento efetivo 20min	1	0,000000	0,000000	1,59	0,217
Tempo total de tratamento	1	0,000000	0,000000	0,26	0,614
Nitrogênio Inicial - C0	1	0,000007	0,000007	47,22	0,000
Erro	30	0,000005	0,000000		
Total	56	0,000027			

A figura 5.28 mostra a influência das duas principais variáveis, nitrogênio inicial (C0) e tempo com vácuo ≤ 2 torr até 20 minutos, no nitrogênio aos 20 minutos de tratamento (C20). O nitrogênio é menor com o aumento do tempo com vácuo ≤ 2 torr e um menor valor do nitrogênio inicial.

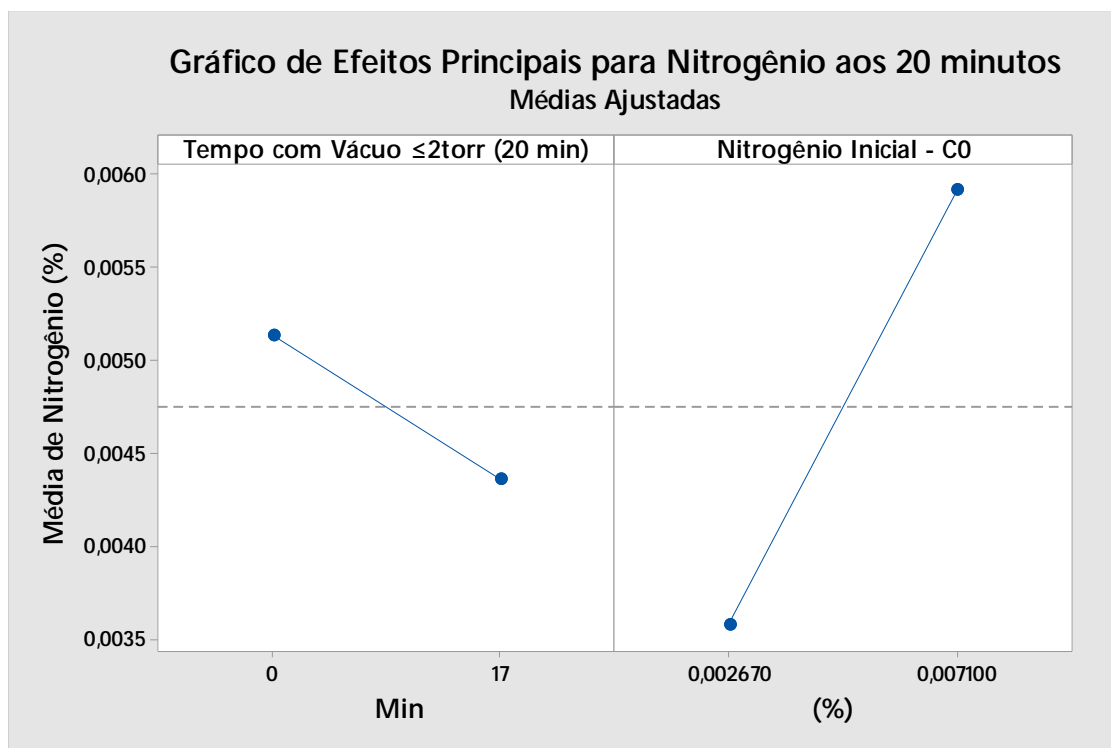


Figura 5.28 – Gráfico de efeitos principais para a “nitrogênio aos 20 minutos (C20)”.

Na figura 5.29 tem o Gráfico de contorno que representa graficamente a relação entre a o nitrogênio aos 20 minutos de tratamento e as variáveis nitrogênio inicial (C0) e tempo com vácuo menor que 2 torr, com as demais variáveis constantes.

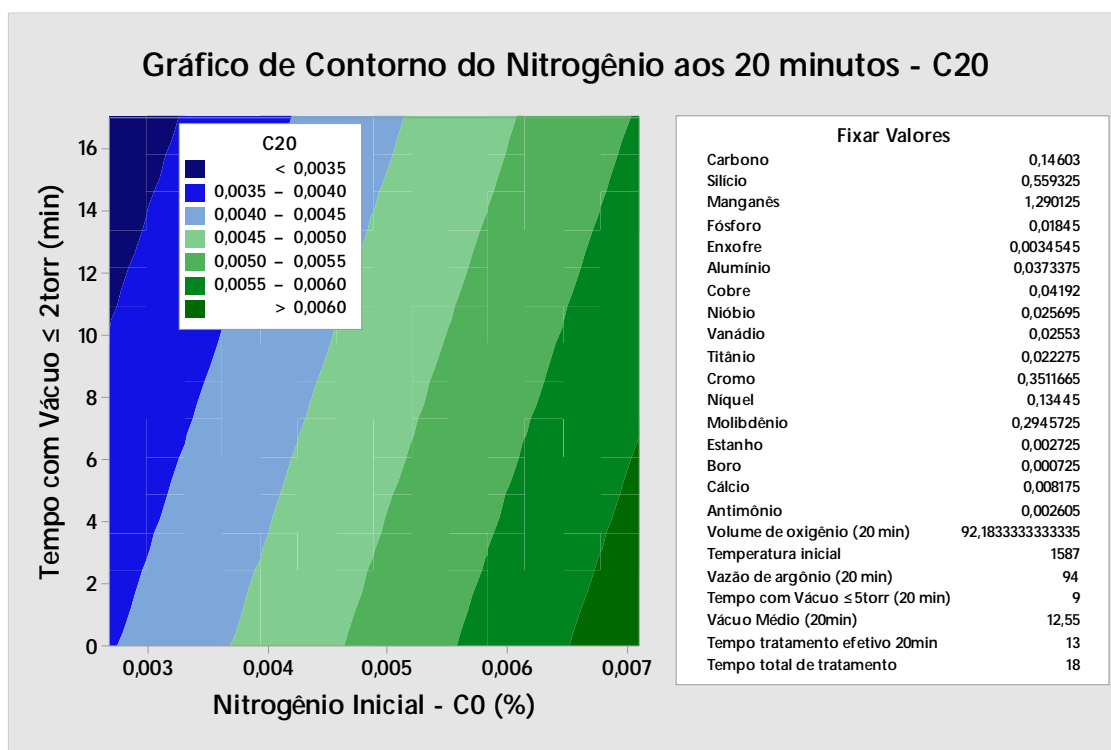


Figura 5.29 – Gráfico de contorno do nitrogênio aos 20 minutos com os fatores “tempo com vácuo menor que 2torr” e “nitrogênio inicial”.

5.5. Análise de alguns fatores não significantes

Alguns fatores não afetaram significativamente a taxa de desnitração e o nitrogênio após os 20 minutos de tratamento. Mesmo assim, será avaliado se o efeito da influência, mesmo não significativo, está dentro do esperado e analisar uma possível causa.

Na figura 5.30 é mostrado o efeito da influência do enxofre, volume de oxigênio, temperatura inicial e vácuo médio na taxa de desnitração aos 20 minutos (TAXA 20).

Para o enxofre, observa-se que o efeito ficou dentro do esperado, ou seja, quanto maior o teor de enxofre, menor a taxa de desnitração. As corridas amostradas eram de aços com baixo teor de enxofre, uma realidade atual no mercado de aços para chapa grossa, que conseqüentemente geram uma baixa ocupação dos sítios interfaciais e uma menor influência em relação aos demais fatores.

A temperatura e vácuo médio também apresentaram comportamento similar relatado pela literatura. Quanto maior a temperatura e menor o vácuo médio, maior a taxa de desnitração.

Entretanto, para o volume de oxigênio soprado, era esperado uma elevação da taxa de desnitração devido a um aumento da agitação provocada na superfície do banho. Entretanto, o oxigênio foi utilizado apenas para aquecimento das corridas quando a temperatura estava baixa. Assim, possivelmente a temperatura tem mais influência que o oxigênio soprado.

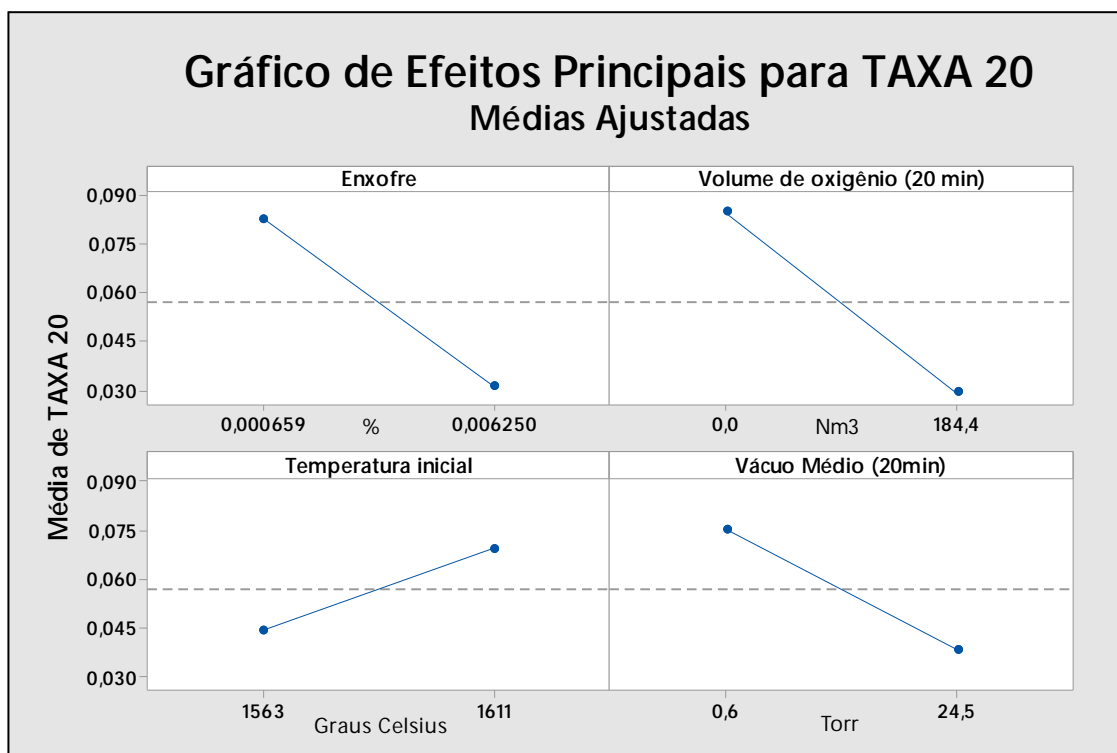


Figura 5.30 – Gráfico de resíduos dos efeitos padronizados para a variável “taxa de desnitração aos 20 minutos (TAXA 20)”.

Na figura 5.31 é mostrado o efeito da influência do enxofre, volume de oxigênio, temperatura inicial e vácuo médio no teor de nitrogênio após 20 minutos de tratamento. Entretanto, devido ao baixo impacto da variação destes fatores no nitrogênio como pode ser visto no gráfico 5.31, não se tem uma confiança estatística para afirmar os efeitos.

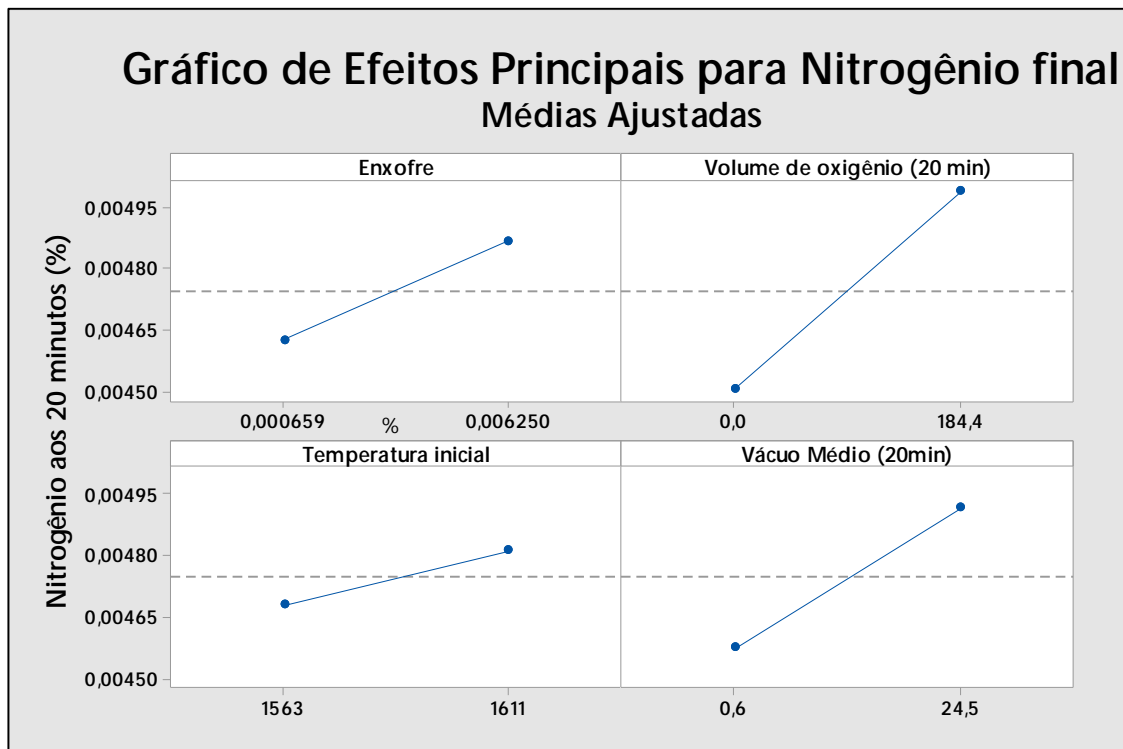


Figura 5.31 – Gráfico de resíduos dos efeitos padronizados para a variável nitrogênio aos 20 minutos (C20).

5.6. Processo de desnitração no RH: Validação do modelo

O processo de remoção de nitrogênio dissolvido no aço de uma panela contendo 168 toneladas sob várias condições operacionais do RH foram calculadas usando o presente modelo e comparadas com os dados de N de diferentes corridas. Selecionou-se uma corrida representativa do grupo de aços com teor de nitrogênio inicial abaixo de 0,0046% (corrida A), uma corrida representativa do grupo de aços com teor de nitrogênio inicial acima de 0,0046% (corrida B) e uma corrida com sopro de oxigênio para aquecimento (corrida C), para verificar se o modelo, fixando os demais parâmetros, conseguiria prever a evolução do teor de nitrogênio ao longo do tratamento.

5.6.1. Avaliação da Corrida A

A evolução da pressão na câmara de vácuo e da vazão do argônio durante o processo de degaseificação podem ser observadas na Figura 5.32.

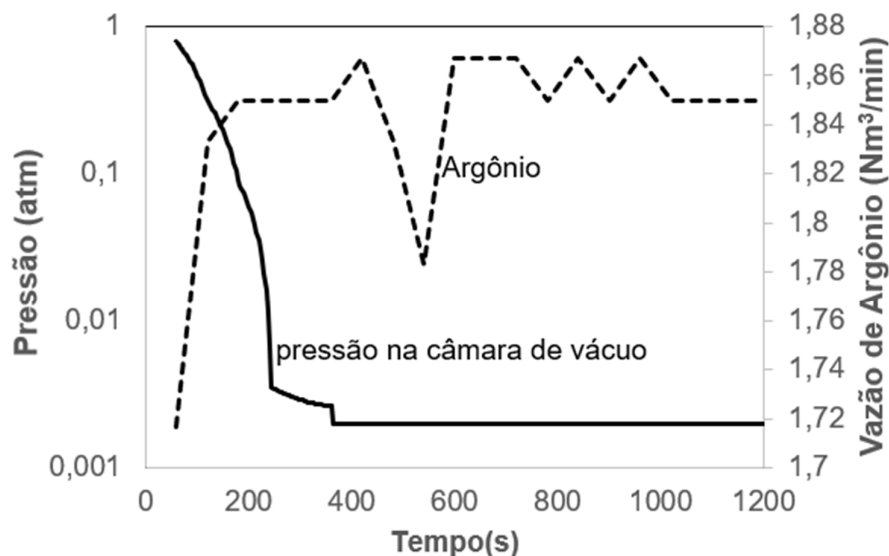


Figura 5.32 – Evolução da pressão na câmara de vácuo no RH e da vazão de argônio durante o tratamento de desnitração.

A evolução da composição do aço na panela calculada com o presente modelo é comparada com os teores de nitrogênio medidos na planta, conforme mostrado na Figura 5.33(a). A evolução da reação de desnitração, que é representada pela variação do teor de N em função do tempo, está bem descrita pelo presente modelo. Da mesma forma, como pode ser observado na Figura 5.33(b), o perfil térmico para o aço na panela está satisfatoriamente descrito pelo modelo. Uma vez que o modelo desenvolvido é não-isotérmico, e utiliza uma abordagem adiabática para cada zona de reação, é possível acompanhar a evolução da temperatura nas diferentes regiões delimitadas no modelo. É interessante destacar que, no modelo cinético implementado, a evolução do teor de oxigênio dissolvido no banho também pode ser monitorada, pois as zonas de reação envolvendo o sistema aço/escória também estão descritas.

A Figura 5.33(c) mostra a desoxidação do banho, ocorrendo paralelamente à desnitração e o resultados do modelo também estão de acordo com os valores medidos na planta. Para o processo de desnitração, considera-se que duas zonas de reação efetivas estão presentes no

RH: (1) zona de formação espontânea de $N_{2(g)}$ (V_{bulk}) e (2) zona de desnitração na superfície da bolha e do banho (V_{surf}). O volume destas zonas de reação é função das condições operacionais.

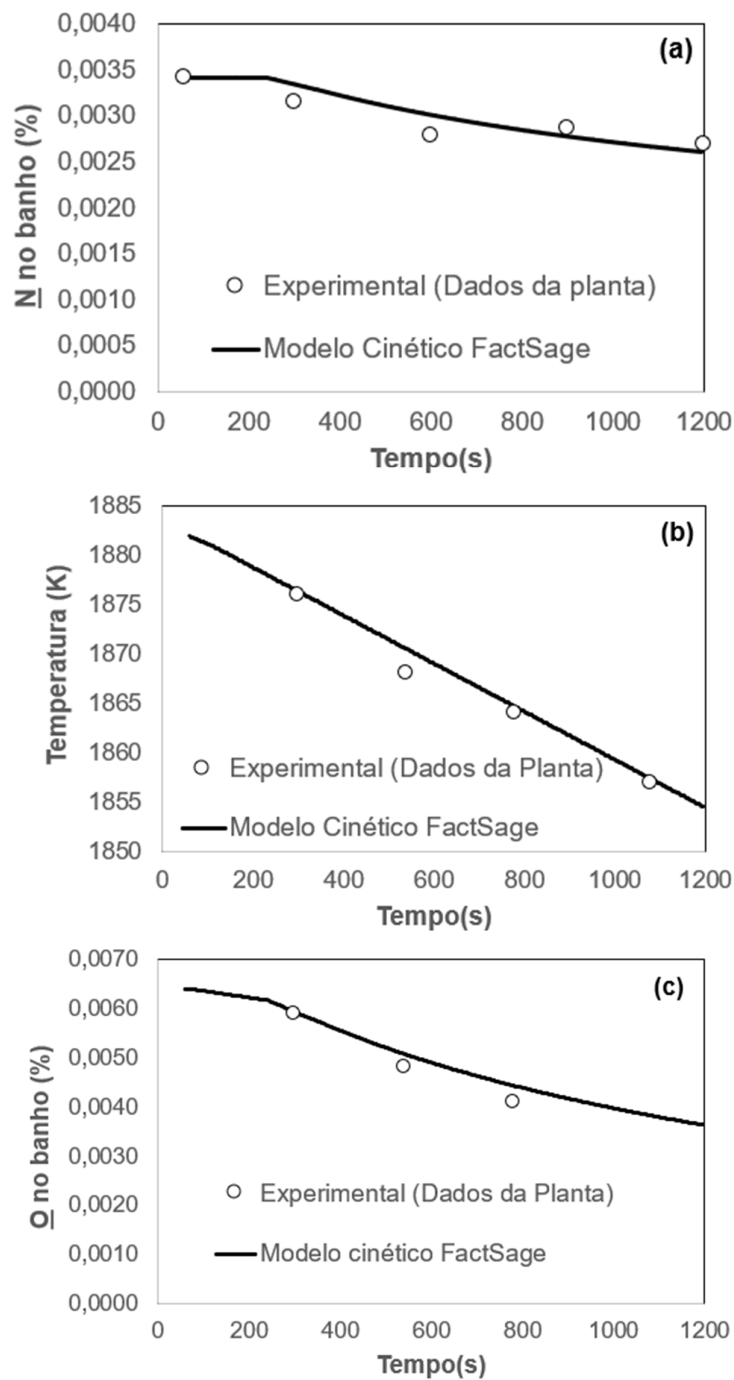


Figura 5.33 – Evolução em função do tempo de (a) teor de nitrogênio dissolvido no banho, (b) temperatura do aço na panela, (c) teor de oxigênio dissolvido no banho para a Corrida A.

A variação de cada zona de reação efetiva de desnitração é apresentada na Figura 5.34. Como pode ser observado, somente após 245 segundos, o teor de N no banho e o nível de vácuo alcançam um patamar crítico para promover a formação espontânea da bolha de N_2 e a reação de desnitração na superfície do banho e da bolha. Antes, a remoção de nitrogênio não ocorre, pois $V_{bulk}=V_{surf}=0$. O valor de V_{bulk} aumenta até um valor máximo de 0,09 toneladas em $t=363$ segundos, enquanto o valor máximo de V_{surf} (0,29 toneladas) ocorre instantaneamente com o início da desnitração, em $t=245$ segundos.

Observe o decréscimo dos valores de V_{bulk} e V_{surf} à medida que o tempo aumenta, devido ao óbvio decréscimo da força motriz para a formação espontânea de N_2 e reações de desnitração na superfície do banho e da bolha. A Figura 5.34 mostra claramente que $V_{surf} > V_{bulk}$, e a reação de desnitração é dominada pela reação de desnitração na superfície.

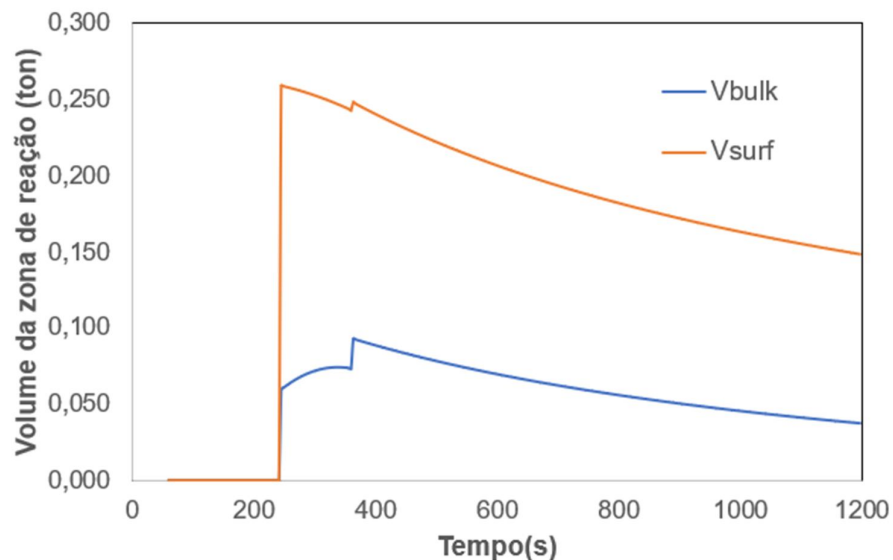


Figura 5.34 – Variação do volume da zona de desnitração no RH para a Corrida A.

Para este caso, o valor de desnitração registrado experimentalmente com os dados da planta foi de 21,6%, enquanto que o valor teórico previsto pelo modelo foi de 23,6%.

5.6.2. Avaliação da Corrida B

A Figura 5.35 mostra os resultados do modelo para a corrida B. A evolução do teor de nitrogênio dissolvido no banho e da temperatura do aço na panela estão em concordância com os resultados industriais. Dessa forma, pode-se observar que, com os mesmos parâmetros, o modelo pode prever a evolução de nitrogênio independentemente do teor inicial de nitrogênio no banho. Isso é possível, pois os valores de V_{bulk} e V_{surf} variam de acordo com a concentração de nitrogênio no banho. Comparando-se os valores mostrados na Figura 5.34 com os valores apresentados na Figura 5.35(c) pode-se observar como o aumento no teor inicial de nitrogênio no banho influencia os valores de V_{bulk} e V_{surf} .

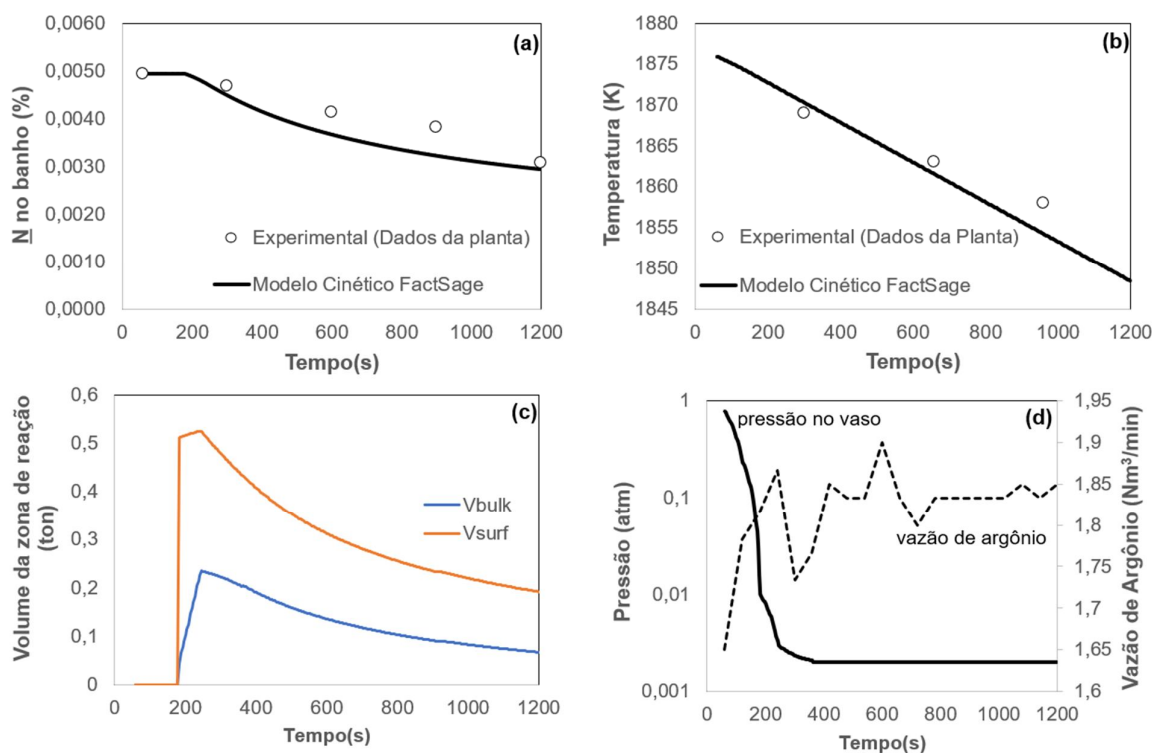


Figura 5.35 – Evolução em função do tempo de (a) teor de nitrogênio dissolvido no banho, (b) temperatura do aço na panela, (c) zona efetiva de desnitração no RH para a zona de reação 1, (d) pressão na câmara de vácuo do RH e vazão de argônio para a Corrida B.

Para este caso, o valor de desnitração registrado experimentalmente com os dados da planta foi de 37,8%, enquanto que o valor teórico previsto pelo modelo foi de 40,4%. Assim, o modelo cinético desenvolvido também está de acordo com as análises estatísticas que confirmam que quanto maior o teor de nitrogênio inicial, maior será a taxa de remoção de nitrogênio.

5.6.3. Avaliação da Corrida C

A Figura 5.36 mostra os resultados do modelo para a Corrida C que tem o sopro de oxigênio para aquecimento. É interessante observar que mantendo os mesmos parâmetros da simulação, foi possível descrever satisfatoriamente a concentração de nitrogênio em função do tempo, para o caso em que houve sopro de oxigênio. Este fato corrobora os resultados da análise estatística que mostram que o sopro de oxigênio não afeta o padrão de desnitrogenação.

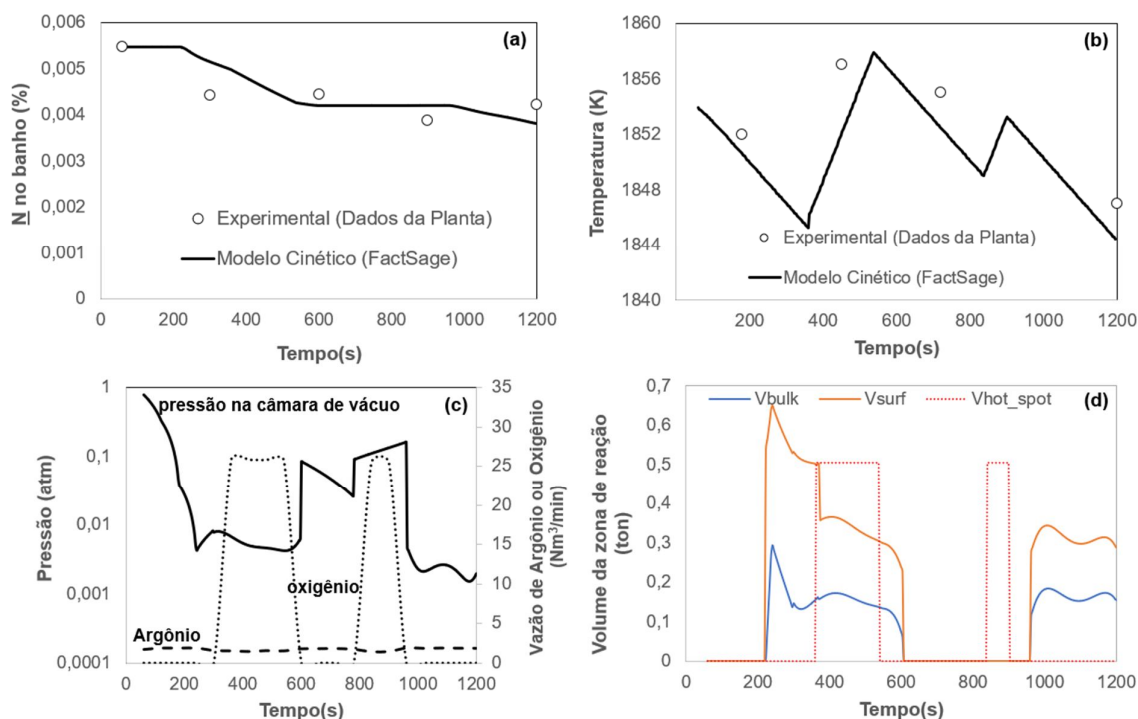


Figura 5.36 – Evolução em função do tempo de (a) teor de nitrogênio dissolvido no banho, (b) temperatura do aço na panela, (c) pressão na câmara de vácuo do RH, vazão de argônio e oxigênio, (d) zonas efetivas de desnitrogenação no RH para a zona de Reação 1 (Vsurf e Vbulk) e de penetração do jato de oxigênio (Vhot_spot) para a Corrida C.

A metodologia considerando as diferentes zonas efetivas também permitiu acompanhar a evolução de temperatura na panela, mostrando um perfil de temperatura que responde coerentemente com a injeção de oxigênio no banho, o que sugere que o volume da zona de reação (Vhot_spot) está descrito apropriadamente.

6. CONCLUSÕES

Foi constatado que o teor de nitrogênio inicial influencia a desnitrogenação e no teor final de nitrogênio.

No grupo dos aços com teor de nitrogênio igual ou acima de 0,0046% verificou-se uma desnitrogenação de 28% e um teor de nitrogênio aos 20 min de 0,0040%. Já no grupo de aços com nitrogênio inicial menor que 0,0046%, o percentual de desnitrogenação foi 18% e o teor final de nitrogênio de 0,0032%.

Após 15 minutos de tratamento, praticamente não ocorreu redução do nitrogênio, evidenciando estar próximo ao equilíbrio para as condições de processo analisadas.

A taxa de desnitrogenação até 20 minutos de tratamento tem influência estatisticamente significativa apenas pelo nitrogênio inicial. Quanto maior o nitrogênio inicial, maior será a taxa de desnitrogenação obtida aos 20 minutos de tratamento. O R^2 foi de 67% evidenciando uma boa correlação para um experimento industrial.

Já o nitrogênio ao final dos 20 minutos de tratamento tem influência significativa do nitrogênio inicial e do tempo com vácuo menor que 2 torr. Assim, quanto menor o teor de nitrogênio inicial e maior o tempo com vácuo menor que 2 torr, menor será o teor de nitrogênio. O R^2 foi de 83% evidenciando uma excelente correlação para um experimento industrial.

A expectativa que o enxofre, temperatura inicial, vácuo médio e volume de oxigênio soprado influenciassem a taxa de desnitrogenação e o nitrogênio final não se concretizou. Estes fatores não apresentaram significância.

Foi desenvolvido um modelo cinético usando processamento de macros na ferramenta computacional FactSage capaz de prever a evolução de nitrogênio no banho durante o tratamento. Mantendo-se os mesmos parâmetros, o modelo foi capaz de prever a desnitrogenação para aços, independentemente do teor inicial de nitrogênio e a presença de sopro de oxigênio.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para a otimização do tratamento de aços no desgaseificador a vácuo RH, os seguintes trabalhos são sugeridos:

- Estudo da incorporação e controle de nitrogênio nas etapas anteriores ao RH;
- Aprimoramento do modelo cinético usando o processamento de macros, visando otimização dos parâmetros do modelo.
- Estudo e desenvolvimento de modelo não-fenomenológico com base na implementação de redes neurais.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BANNENBERG, N., BERGMANN, B. GAYE, H. Combined Decrease of Sulphur, Nitrogen, Hydrogen and total Oxygen in only one Secondary Steelmaking Operation. *Steel Research*, v.63, n.10, p.431-437, 1992.

BAUER, K.H. and WAGNER, H. Verein Deutscher Eisenhüttenleute., preprints of Int.Conf on Secondary Metallurgy, Verlag Stahleisen mbH, Dusseldorf, Germany, p. 256, 1987.

CARVALHO, J. L. R., CAMILO, R. D., FIGUEIRA, R. M., CAMPOS, V. C., Dados termodinâmicos para metalurgistas, Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Fevereiro, 1977.

CASTRO, L. F. A.; SAMPAIO, R. S.; TAVARES, R. P.; Termodinâmica Metalúrgica. Texto Preparado pelos Professores. Capítulo 2, Primeira Lei da Termodinâmica, p. 94.

FRUEHAN, R. J. An introduction to vacuum degassing - part II. In: *Iron & Steelmaker*, v.17, n.7, p.42-43, July. 1990.

FRUEHAN, R.J., LALLY, B, GLAWS, P.C. A Model for Nitrogen Absorption in Steelmaking Process. *Transactions of the ISS*. April, 1987. p .31-36.

FRUEHAN, R. J. The Making, Shaping and Treating of Steel; *Steelmaking and Refining Volume; Ladle Refining and Vacuum Degassing*. 11^o edição. Pittsburgh, Pa. The AISE Steel Foundation, 1998, Chapter 11, p. 661-713.

FRUEHAN, R. J.; MISRA, S. Hydrogen & Nitrogen in Ladle and Casting Operations. In: *AISI/DOE Technology Roadmap Program*, USA, p. 62, 2005.

FUJII, T. Estudo da incorporação e controle do hidrogênio e nitrogênio na Aciaria. Dissertação de Mestrado em metalurgia extrativa; Escola de Engenharia; Universidade Federal de Minas Gerais; Belo Horizonte; 2003.

GREŠOVNIK, I., KODELJA, T., VERTNIK, R., ŠARLER, B. Application of artificial neural networks to improve steel production process. In: Proceedings of the IASTED International Conference. Artificial Intelligence and Soft Computing. Junho 25 - 27, 2012 Napoli, Italy.

KLEIMT, B.; et al. Dynamic model for on-line observation of the current process state during RH degassing. In: Steel Research, v.72, n.9, p.337-345, set. 2001.

KLEIMT, B., KOHLE, S., JOHAN, K. P, JUNGREITHMEIR, A., MOLINERO, J., Dynamic Process Model For Denitrogenation and Dehydrogenation by Vacuum Degassing, 1st International Conference on Process Development in Iron and Steelmaking, 7-8 junho, 1999, Lulea, Suécia.

KLEIMT et al. Secondary steelmaking – Improvement of vacuum circulation plant operation on the basis of the BFI simulation model; Luxembourg; European Commission, 2001, p. 175.

KITAMURA, T., MIYAMOTO, K., TSUJINO, R., MIZOGUCHI, S., KATO, K., Mathematical Model for Nitrogen Desorption and Decarburization Reaction in Vacuum Degasser, ISIJ International, vol. 36, 1996, p. 395 – 401.

KUWABARA, T., UMEZAWA, K., MORI, K., WATANABE, H. Investigation of decarburization behavior in RH-reactor. In: ISIJ International, v.28, p.305-314, 1988.

LINGRAS, A.P. Hydrogen Control in Steelmaking. Lukens Steel Company. Pennsylvania. p. 133-143. 1982.

MINTZ, B. Influence of nitrogen on hot ductility of steels and its relationship to problem of transverse cracking, In: Ironmaking and Steelmaking, v.27, n.5, p.343-347. 2000.

MONTEIRO L.V, SANT'ANNA AMO. Application of neural networks for modeling steelmaking process. Congresso Latino-Iberoamericano de Investigación Operativa, 2012.

OKHOTSKII, V.B. Behavior of Nitrogen in the Basic Oxygen Furnace Steel Bath. Traduzido de Metallurgich i Gornorudn. Vol. 12 N°2, p1-6. 1971.

OUCHI, C., MATSUMOTO, K. Hot Ductility in Nb-bearing High-strength Low-alloy Steels. Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan. Vol. 22, N°3, p. 181-189, 1982.

NEVES; L. Avaliação dos efeitos da injeção de gás na câmara de vácuo do modelo físico de um desgaseificador RH. Dissertação de Mestrado em metalurgia extrativa; Escola de Engenharia; Universidade Federal de Minas Gerais; Belo Horizonte; 2008.

PERRIN, A. R.; WOLOSUK, M. MCLEAN, A. Nitrogen in Steel. In: Mechanical Working & Steel Processing XXIII, Cleveland, Ohio, USA, 1985, p. 04.

PEHLKE, R.D., Unit Process Extractive Metallurgy; Elsevier, 1973. In Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. Refino Secundário dos Aços. ABM. Belo Horizonte, Junho 2002. 480p.

RAJESHA N, KHAREB M R, PABIA S K. Feed Forward Neural Network for Prediction of end Blow Oxygen in LD Converter Steel Making. Materials Research. 2010; 13(1): 15-19.

RIZZO, E. M. S. Introdução aos Processos de Refino Secundário dos Aços. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2006. 102 p.

SAU, R.; RAY, A.K.; JAGANNATHAN, K.P. Nitrogen removal in steel - critical issues. In: Transactions of the Indian Institute of Metals (India) Vol. 52, n° 1, fev. 1999, p. 55-61.

SHALIMOV, A.G., OSIPOVA, L.M. et al. Nitrogen “pick up” in Steels and Alloys when Melting in Vacuum-arc Furnace. Steel in the USSR. Janeiro, 1978.

SILVA et al. 2005. Curso de Refino Secundário dos Aços, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, ABM, Belo Horizonte, p. 490, 03 a 07 out. 2005.

SILVA; H. G. Estudo sobre o pick-up de nitrogênio após a etapa de refino primário do aço. Dissertação de Mestrado em processos de fabricação; Escola de Minas; Universidade Federal de Ouro Preto; Ouro Preto; 2010.

SILVA; M. J. A. Variação da taxa de descarburização para vários padrões de injeção de argônio na perna de subida do desgaseificador a vácuo RH. Dissertação de Mestrado em metalurgia extrativa; Escola de Engenharia; Universidade Federal de Minas Gerais; Belo Horizonte; 2010.

SILVA, M. J. A.; VIANA, J. F.; ARAÚJO, T. C. S. Modernização do desgaseificador a vácuo da aciaria 2. In: 5º Seminário Interno da Qualidade. Usiminas, 2004.

SILVEIRA, R.C., ALMEIDA, A.M.M., FERNDANDES, A.A.G. A Presença do Hidrogênio nos Processos de Produção do Aço. Ferroaleaciones. ILAFA. 1988, p,I1-I6.

SOARES, F. V. D., SILVA, M. J. A., SOARES, P. H. C.; SILVA, A. L., CASTRO, L. F. A. Avaliação da desnitração em função do tempo no desgaseificador a vácuo da Usiminas. In: 48º Seminário de Aciaria, Fundição e Metalurgia de Não Ferrosos, 2017, São Paulo. Anais do Seminário de Aciaria, Fundição e Metalurgia de Não-Ferrosos, 2017. p. 858-866.

TEMBERGEM, D.; TEWORTE, R.; ROBEY, R. Vacuum ladle treatment using RH metallurgy. In: MTP International, mar. 2007.

VAN ENDE, M-A., KIM, Y-M., CHO, M-K., CHOI, J., JUNG, I-H. A Kinetic Model for the Ruhrstahl Heraeus (RH) Degassing Process. In: Metallurgical and Materials Transactions B, v.42B, p.477-489, 2011.

ZHOU, J. et al. Behaviors of Denitrogenation in RH-MFB. In: Journal of Iron and Steel Research, International. v.20, n.7, p.40-44. 2013.