



INSTITUTO FEDERAL DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MINAS GERAIS

Campus Ouro Branco

Curso de Bacharelado em Engenharia Metalúrgica



Trabalho de Conclusão de Curso

"Estudo sobre a incorporação de hidrogênio em aços e proposição de modelos de previsão"

Autor: Leandro Fernandes de Faria

Orientador: Prof. **Heric Henrique Souza e Silva**

Dezembro/2023

Campus Ouro Branco

Curso de Bacharelado em Engenharia Metalúrgica

Leandro Fernandes de Faria

ESTUDO SOBRE A INCORPORAÇÃO DE HIDROGÊNIO EM AÇOS E
PROPOSIÇÃO DE MODELOS DE PREVISÃO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Curso de Bacharelado em Engenharia Metalúrgica

Orientador: Prof. Heric Henrique Souza e
Silva

Ouro Branco
2023

F224e Faria, Leandro Fernandes de.

Estudo sobre a incorporação de hidrogênio em aços e proposição de modelos de previsão [manuscrito] / Leandro Fernandes de Faria. – 2023.

31 f. : il. : color.

Orientador: Heric Henrique Souza e Silva.

Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Metalúrgica) – Instituto Federal de Minas Gerais. *Campus Ouro Branco*, 2023.

1. Aço. 2. Hidrogênio. 3. Adições de fundentes. 4. Modelo. I. Silva, Heric Henrique Souza e. II. Instituto Federal de Minas Gerais. *Campus Ouro Branco*. III. Título.

CDU 669.18

Catálogo: Rosângela Marques de Souza - CRB-6/2126

INSTITUTO FEDERAL DE MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA
CURSO DE ENGENHARIA METALÚRGICA

DOCUMENTO ÚNICO DE DEFESA DE TCC (ANEXO IV)

ATA DA DEFESA DE TCC

No dia 05/12/2023, às 19:15 horas, o aluno LEANDRO FERNANDES DE FARIA do curso de ENG. METALÚRGICA turma 2013.1 do IFMG – Campus Ouro Branco defendeu o () TCC I (X) TCC II e foi APROVADO (aprovado/reprovado) com a nota 90%, que está condicionada ao cumprimento dos procedimentos pós-defesa do TCC. Caso seja aprovado, deverá apresentar o trabalho com as devidas modificações e no formato solicitado em 20/12/2023.

O aluno está ciente de que, caso não cumpra os procedimentos pós-defesa de TCC até a data estipulada, sua nota será considerada zero e a sua defesa será anulada. Também está ciente de que o trabalho de conclusão de seu curso poderá ser divulgado pela Instituição através dos seus meios de comunicação.

Observações pertinentes da defesa:

DECLARAÇÃO ANTI-PLÁGIO

Eu, Leandro Fernandes de Faria, estudante do curso Engenharia Metalúrgica do IFMG – Campus Ouro Branco, declaro, para os devidos fins e efeitos, e para fazer prova junto ao IFMG – Campus Ouro Branco, que, sob as penalidades previstas no art. 299 do Código Penal Brasileiro, que é de minha criação o trabalho de conclusão de curso que ora apresento.

Art. 299 do Código Penal Brasileiro, que dispõe sobre o crime de Falsidade Ideológica:

"Omitir, em documento público ou particular, declaração que dele devia constar, ou nele inserir ou fazer inserir declaração falsa ou diversa da que devia estar escrita, com o fim de prejudicar direito, criar obrigação ou alterar verdade sobre fato juridicamente relevante: Pena — reclusão, de 1 (um) a 5 (cinco) anos, e multa, se o documento é público, e reclusão de 1 (um) a 3 (três) anos, e multa, se o documento é particular.

Parágrafo único. Se o agente é funcionário público, e comete o crime prevalecendo-se do cargo, ou se a falsificação ou alteração é de assentamento de registro civil, aumenta-se a pena de sexta parte." Este crime engloba plágio e compra fraudulenta de documentos científicos.

Por ser verdade, e por ter ciência do referido artigo, firmo a presente declaração.

Assinatura do aluno: Leandro Fernandes de Faria

NOME COMPLETO E ASSINATURA DOS COMPONENTES DA BANCA E DO ORIENTADO

Orientador(a): Nome: HERIC MENEZES SOUZA E SILVA Assinatura: [Assinatura]

Membro 2: Nome: ERIC BARTULICI Assinatura: [Assinatura]

Membro 3: Nome: LÉTICIA MARIA DE MEO SILVA CHEIONI Assinatura: [Assinatura]

Membro 4: Nome: _____ Assinatura: _____

Membro 5: Nome: _____ Assinatura: _____

Aluno: Nome: LEANDRO FERNANDES DE FARIA Assinatura: Leandro Fernandes de Faria

RESUMO

O processo de produção do aço mundial têm exigido das indústrias cada vez uma maior qualidade de seus produtos finais, o hidrogênio é um elemento problemático devido à suas propriedades deletérias, tais como reduzir significativamente as propriedades mecânicas do aço além de ser capaz de nuclear trincas e agravar problemas previamente existentes no material. O presente trabalho analisa as possíveis fontes de incorporação de hidrogênio no aço, majoritariamente, vindas das adições de elementos no banho metálico, tais como, sucata, fundentes e elementos de liga e da umidade residual dos elementos refratários utilizados no processo como panelas de aço e distribuidores. O trabalho propõe modelos de previsão do teor de hidrogênio a fim de prevenir a incorporação desse elemento. Foi realizado uma análise de um banco de dados de aços produzidos com hidrogênio em faixa e esses dados foram cruzados com as composições químicas dos elementos adicionados e suas quantidades adicionadas no banho. Foram encontradas as correlações entre as adições de fundentes e o teor de hidrogênio no banho metálico e os modelos de previsão de hidrogênio propostos se mostraram relevantes para utilização em campo.

Palavras-chave: Aço, Hidrogênio, Adições de fundentes, Modelo.

ABSTRACT

The steel production process in the world has demanded from industries an increasingly higher quality of their final products, hydrogen is a problematic element due to its harmful properties, such as significantly reducing the mechanical properties of steel in addition to being capable of nucleating cracks. and aggravate previously existing problems in the material. The present work analyzes the possible sources of hydrogen incorporation in steel, mostly coming from the addition of elements in the metallic bath, such as scrap, fluxes and alloy elements and residual moisture from the refractory elements used in the process such as steel pans and distributors. The work proposes models for predicting hydrogen content in order to prevent the incorporation of this element. An analysis of a database of steels produced with hydrogen in strip was carried out and this data was crossed with the chemical compositions of the added elements and their quantities added in the bath. Correlations between flux additions and hydrogen content in the metal bath were found and the proposed hydrogen prediction models proved to be relevant for use in the field.

Keywords: Steel, Hydrogen, Flux additions, Model.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Soluibilidade do hidrogênio, em função da temperatura a 1 atm	5
Figura 2 - Soluibilidade do hidrogênio em função dos elementos de liga.....	6
Figura 3 - Resultado das medidas aplicadas.....	9
Figura 4 - Perfil de incorporação de hidrogênio no aço líquido.....	9
Figura 5 - Teor de hidrogênio em função da umidade relativa do ar	10
Figura 6 - Relação entre os teores de gases e formação de bolhas no aço	11
Figura 7 - Bloco de aço com a presença de bolhas de hidrogênio	12
Figura 8 - Configuração do sistema Hydris	15
Figura 9 - Sensor de imersão do sistema Hydris.....	16
Figura 10 - Foto do sensor de imersão do sistema Hydris	16
Figura 11 - Princípio de medição do sistema Hydris.....	18
Figura 12 - Condutividade térmica dos gases	19
Figura 13 - Esquema de utilização de softwares	21
Figura 14 - Gráfico de distancia de Cook	27
Figura 15 - Gráfico de DFFITS	28

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Teores de hidrogênio em algumas ferro ligas.....	7
Tabela 2 - Práticas para redução dos teores de hidrogênio	8
Tabela 3 - Coeficientes de correlação de Pearson.....	23
Tabela 4 - Correlações significativas para incorporação de hidrogênio	24
Tabela 5 - Coeficiente de determinação inicial dos modelos.....	25
Tabela 6 - Coeficiente de determinação após depurações dos modelos	27
Tabela 7 - Teste com os modelos e amostras reais.....	27

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	2
2.2	Objetivos específicos	2
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1	Siderurgia	3
3.2	Influencia do hidrogênio no aço	3
3.3	Solubilidade do hidrogênio	4
3.3.1	A influência da temperatura	5
3.3.2	A influência da pressão parcial de hidrogênio	5
3.3.3	A influência dos elementos de liga	6
3.4	Incorporação de hidrogênio no aço	7
3.5	Danos causados pelo hidrogênio	10
3.5.1	Formação de bolhas	11
3.5.2	Fragilização por hidrogênio	12
3.6	Medição de hidrogênio	14
3.6.1	Sistema Hydris	14
3.6.1.1	Configuração do sistema Hydris	15
3.6.1.2	Princípio de medição do sistema Hydris	18
3.6.1.3	Método da análise química do sistema Hydris	19
3	MATERIAIS E MÉTODOS	21
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
4.1	Avaliação de correlação das variáveis com o teor de hidrogênio no banho	23
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	29

1 INTRODUÇÃO

O processo de produção de aço pela rota siderúrgica a coque é responsável por mais de 83,7% do aço produzido no Brasil (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2022). Conforme as tecnologias de produção e as necessidades de aplicações do aço foram se tornando cada vez mais específicas, diversos parâmetros de composição do aço passaram à ser analisados com mais detalhes. Dentre eles as medições e programações do Hidrogênio dissolvido no aço.

O hidrogênio, somado a outros elementos gasosos presentes no aço, pode ocasionar uma falha nos produtos lingotados conhecida como bolha, durante o processo de solidificação do aço, os gases formam uma bolha, impedindo a solidificação do aço, resultando em um vazio dentro do lingote. Os vazios gerados por esse problema de produção reduzem significativamente as propriedades mecânicas e físicas, do aço podendo até mesmo ocasionar o sucateamento do lingote produzido.

Para a retirada desses gases se emprega um processo conhecido como degaseificação a vácuo. O processo requer o uso de equipamentos como o degaseificadores, tais como os modelos RH e VOD. Esses processos criam uma atmosfera de baixas pressões, favorecendo a retirada de elementos gasosos.

Os processos de degaseificação via rota degaseificador RH, como todo processo industrial, tem como principal parametro o seu rendimento. Quanto menor a quantidade de hidrogênio presente no aço que será tratado no degaseificador menor o custo necessário com o uso do equipamento.

Os maiores responsáveis pela incorporação de hidrogênio no aço líquido são as adições de fundentes, sucata e umidade no refratário e umidade atmosférica (FUJII, 2003). Fundentes, como a Cal(CaO) e escórias sintéticas, variando dos seus respectivos processos de armazenamento, podem absorver água do ambiente. A secagem desse material, pode ser um processo de alto valor agregado, não é comumente aplicada, logo a água absorvida por esses fundentes é inserida no reator, quando dissociada ela pode gerar incorporação do elemento hidrogênio no banho metálico.

Uma vez que a redução de hidrogênio no aço para teores baixos não é trivial, a melhor forma de reduzir sua incorporação é impedir que o hidrogênio adentre no aço, o presente trabalho busca pesquisar as possíveis situações onde o hidrogênio pode ser incorporado no aço e propor formas de reduzir sua incorporação, produzindo assim um aço de melhor qualidade.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Avaliar as possíveis fontes de incorporações de hidrogênio no banho metálico durante a produção de aço via aciaria à oxigênio em rota forno panela e propor medidas de controle da entrada desse elemento no aço.

2.2 Objetivos específicos

- Realizar a análise estatística das fontes de incorporação de hidrogênio, identificando as possíveis fontes de incorporação.
- Propor modelos de previsão do teor de hidrogênio no aço líquido.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Siderurgia

O processo produtivo de aço foi sendo refinado visando uma maior produtividade e qualidade dos produtos. As usinas de aço do mundo passaram a ser identificadas conforme seu processo produtivo (MACHADO et al., 2003):

- **Integradas:** Constituem-se de tres etapas, sendo elas, redução, refino e laminação do aço. Esse tipo de usina corresponde a maior parte da produção de aço do mundo.
- **Semi-integradas:** Operam em duas fases refino e laminação. Usinas que partem de ferro-gusa e sucata para a produção de aço.
- **Não-integradas:** Usinas que produzem ferro-gusa para consumo de outras usinas.

As etapas produtivas do aço podem ser definidas em redução, refino e lingotamento. Na etapa de redução o minério de ferro é transformado em ferro gusa onde será transportado para a aciaria, responsável pelas etapas de refino e lingotamento (MACHADO et al., 2003):

Durante a etapa de refino é realizada a transformação de ferro gusa em aço e propostas as diferenciações entre os tipos de aço, através da adição e remoção de diferentes elementos no metal. Alguns elementos podem causar melhoras nas propriedades mecânicas do material, como mangânes, vanádio e nióbio, ou agir de forma deletéria como o hidrogênio (FUJII, 2003).

3.2 Influencia do hidrogênio no aço

A presença de elementos gasosos nos aços pode influenciar o comportamento do metal de várias formas diferentes. O hidrogênio, segundo Fuji (2003), talvez seja, dentre todos os residuais da produção de aço, o único considerado sempre prejudicial as propriedades do aço.

Os efeitos do hidrogênio no aço são discutidos a anos e ainda permanecem como um tema muito relevante. O hidrogênio pode entrar no aço sem que a presença seja notada uma vez que seu átomo é muito pequeno, em sua saída podem ocasionar danos severos, como bolhas, flocos, fragilização, fissuras, trincas internas entre outras.

Existem varios mecanismos propostos por pesquisadores a fim de explicar cada efeito deletério do hidrogênio, contudo há uma ideia amplamente difundida de que os mecanismos propostos ainda não são suficientes para explicar todos os casos. Logo, mesmo que haja vasta literatura, o tema da presença do hidrogênio no aço ainda é de grande relevancia no campo da siderurgia.

3.3 Solubilidade do hidrogênio

Um fator muito relevante para a incorporação de hidrogênio no aço se deve as condições onde a solubilidade desse elemento é elevada no metal. A solubilidade é determinada pela quantidade de hidrogênio presente na rede cristalina. Os fatores que são relevantes para esse aumento de solubilidade se dão através de variações de temperatura e pressão (FILGUEIRAS, 2019). A equação de Arrhenius (1) é utilizada para determinar o valor da solubildidade do hidrogênio em contato com os materiais e pode ser observado que a solubilidade depende da temperatura.

$$K = K_0 \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \quad (1)$$

Tem se que ΔH é a entalpia de formação dos átomos de Hidrogenio no aço (KJ/mol), T é a temperatura em Kelvin e R se da pela constante universal dos gases (8,314 J/molK). Já a concentração de Hidrogênio dissolvido pode ser expressa conforme a equação (2):

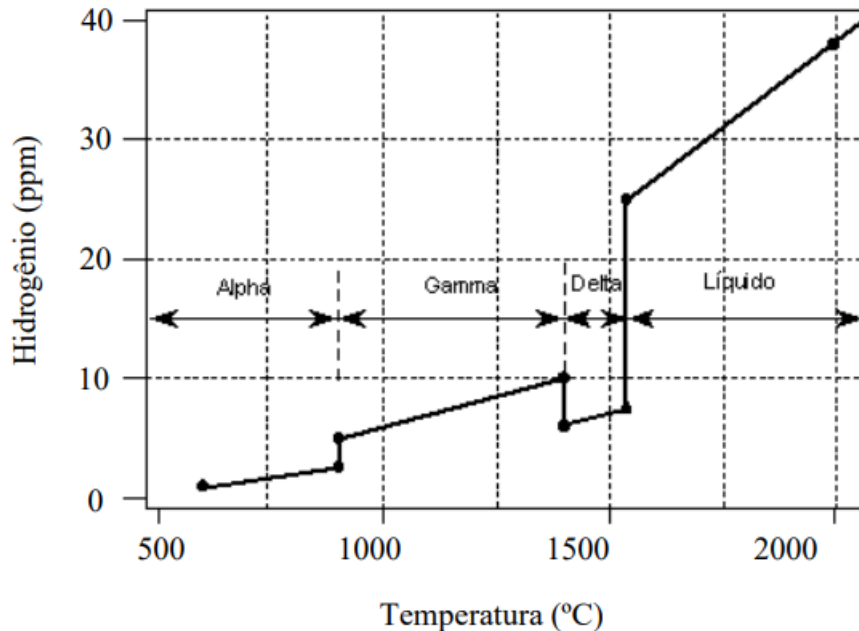
$$C_L = K \cdot f^{0,5} \quad (2)$$

Onde o valor f é chamado de fugacidade que representa a atividade de um gás real e pode ser expressa como função da pressão e temperatura. (FILGUEIRAS, 2019).

3.3.1 A influência da temperatura

A figura 1, Winkler e Bashik (1971) , mostra o efeito da temperatura na solubilidade de hidrogênio no ferro, na pressão de 1 atm.

Figura 1 - Solubilidade do hidrogênio, em função da temperatura e a pressão de 1 atm



Fonte: Winkler e Bashik, 1971

No ferro puro, a temperatura ambiente, a solubilidade do hidrogênio é muito baixa, porém aumenta conforme a temperatura do ferro aumenta. A partir da temperatura de 910°C quando há a transformação de ferro-alfa em ferro-gama a solubilidade do hidrogênio têm um nítido aumento, na transformação de ferro-gama para ferro-delta a solubilidade tem um nítido decréscimo. Após a transformação em líquido a solubilidade recebe um aumento muito expressivo. Conforme a figura 1 mostra o aumento da solubilidade do hidrogênio se dá principalmente na fase líquida, justamente nas temperaturas de produção de aço. (WINKLER E BASHIK, 1971).

3.3.2 A influência da pressão parcial de hidrogênio

Os elementos gasosos se dissolvem no aço em forma atômica. A lei de Sieverts pode ser utilizada para determinar a solubilidade de um gás em um metal e sua configuração varia conforme as condições do elemento analisado (GUPTA, 2006). Para soluções ideais a concentração do hidrogênio é diretamente proporcional a sua pressão parcial em equilíbrio, conforme a equação(3).

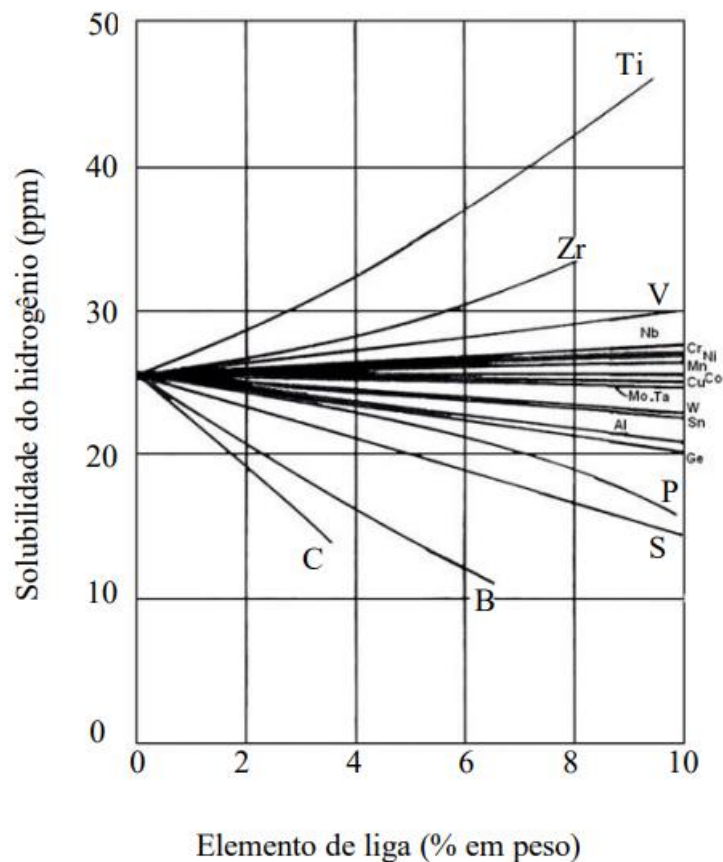
$$[\%H] = k \cdot \sqrt{P_{H_2}} \quad (3)$$

Têm-se que a concentração de hidrogenio como produto de k , constante de equilíbrio a uma dada temperatura, multiplicado por P_{H_2} que representa a pressão parcial de hidrogênio no aço (HENRIQUES, 2010).

3.3.3 A influência dos elementos de liga

A adição de diferentes elementos de liga no aço contribui para a variação da solubilidade do hidrogênio, sendo essa variação dependente tanto da natureza do elemento adicionado quanto de sua concentração. Conforme a figura 2, elementos como titânio, vanádio e cromo aumentam a solubilidade enquanto elementos como carbono, boro e enxofre reduzem-na. (FUWA, 1978)

Figura 2 - Solubilidade do hidrogênio em função dos elementos de liga, na temperatura de 1600°C



Fonte: Fuwa, 1978

Segundo Silveira et al. 1988, a adição de alguns tipos de ferro-ligas pode, em função dos seus teores de H_2 e umidade, provocar uma incorporação de hidrogênio no aço líquido. A tabela 1 demonstra os teores médios de hidrogênio de algumas ligas metálicas.

Tabela 1 - Teores de Hidrogenio em algumas ferro ligas

Ferro-Liga	Teor de hidrogênio($cm^3/100g$), CNTP
FeMn Alto Carbono	20 a 40, 130 a 160
FeMn Médio carbono	2 a 20, 15, 40 a 75
FeMn Baixo Carbono	2 a 20, 43, 60
FeSiMn	20 a 25, 28, 70
Mn Eletrolítico	78, 100 a 150
Mn Metálico	30
FeSi 75 (75% Si)	10, 9 a 50, 40 a 100

Fonte: Adaptado de SILVEIRA et al., 1988

3.4 Incorporação de hidrogênio no aço

O processo de fabricação de aço em uma aciaria compreende várias etapas, dentre elas deve-se destacar o refino primário em fornos elétricos ou convertedores a oxigênio, etapa de vazamento do aço na panela, refino secundário e lingotamento contínuo.

O hidrogênio proveniente do ambiente incorpora no aço, comumente, através das etapas de refino e lingotamento onde há altas temperaturas, agitação e adição de elementos de liga. O hidrogênio se encontra no ambiente em várias formas, água, umidade atmosférica e ligados a outros elementos como hidrocarbonetos, ácidos e outros, além de gases (HENRIQUES, 2010).

Segundo Keyst (1979), além da incorporação por dissociação da água no refino e lingotamento, há outras formas do elemento ser incorporado no aço, sendo:

- Hidrogênio atômico pode ser absorvido na superfície e conseqüentemente entrar no reticulado do metal durante os processos de decapagem e eletrodeposição ou, então, durante um ataque corrosivo, onde o hidrogênio está envolvido na reação catódica.
- Técnicas de prevenção de corrosão, como par galvânico e proteção catódica de corrente aplicada, podem resultar na introdução de hidrogênio no aço. Através de gases ou líquidos contendo sulfeto de hidrogênio.
- Através da dissociação das moléculas de hidrogênio, quando o metal fica

exposto às altas pressões de hidrogênio.

- Através de processos de corrosão, quando o metal fica exposto à água ou soluções aquosas.

Antes de sua incorporação, primeiro o hidrogênio deve ficar adsorvido na superfície do metal e a partir dessa adsorção, os átomos de hidrogênio se difundirão pelo retículo cristalino com facilidade uma vez que o átomo de hidrogênio possui baixíssimo raio atômico (37,1 pm) em comparação com outros elementos, como o Ferro (126 pm) e o carbono (77,2 pm). (EICHLER, 2000)

A principal fonte de incorporação de hidrogênio no aço líquido são: a água contida nos refratários e nos materiais adicionados, como ligas, sucata e fundentes. Destas fontes de incorporação a mais relevante é a cal já que esse fundente absorve água com muita facilidade (HENRIQUES, 2010).

O teor de hidrogênio no aço líquido sofre significativas alterações durante as etapas do processo. O perfil de incorporação também é alterado mediante as práticas operacionais, materiais adicionados, equipamentos utilizados em cada aciaria.

Diferentes práticas adotadas no processo siderúrgico podem ser muito relevantes para a produção de aços com baixo teor de hidrogênio. Um estudo conduzido por JHA et al. (2003), buscou trazer quais dessas práticas são realmente efetivas para redução do teor de hidrogênio no produto final.

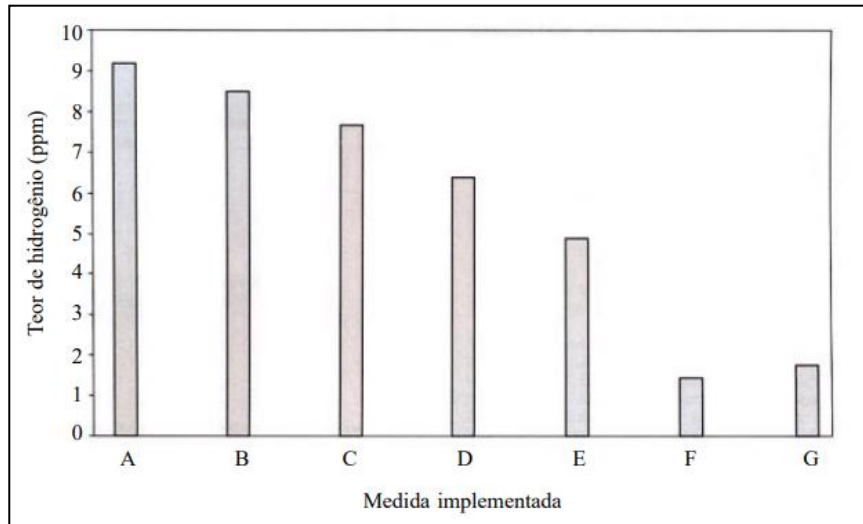
Conforme apresentado pelos dados na figura 3 a aplicação das medidas de controle identificadas como F (vide tabela 2) apresentaram um aço com o menor teor de hidrogênio dentre as outras práticas adotadas.

Tabela 2 - Práticas para redução dos teores de hidrogênio

Medida	Procedimento Operacional Adotado
A	Procedimento padrão
B	Evitar adição de fundentes no convertedor
C	Condição B + Vazamento efervescente + desoxidação atrasada
D	Condição C + Uso de escória com baixa basicidade (<1,2)
E	Condição D + Uso de material recarburante com baixo teor de hidrogênio
F	Condição E + Desgaseificação a vácuo
G	Condição F + Uso de escória de topo com alto teor de MgO

Fonte: JHA et al. 2003

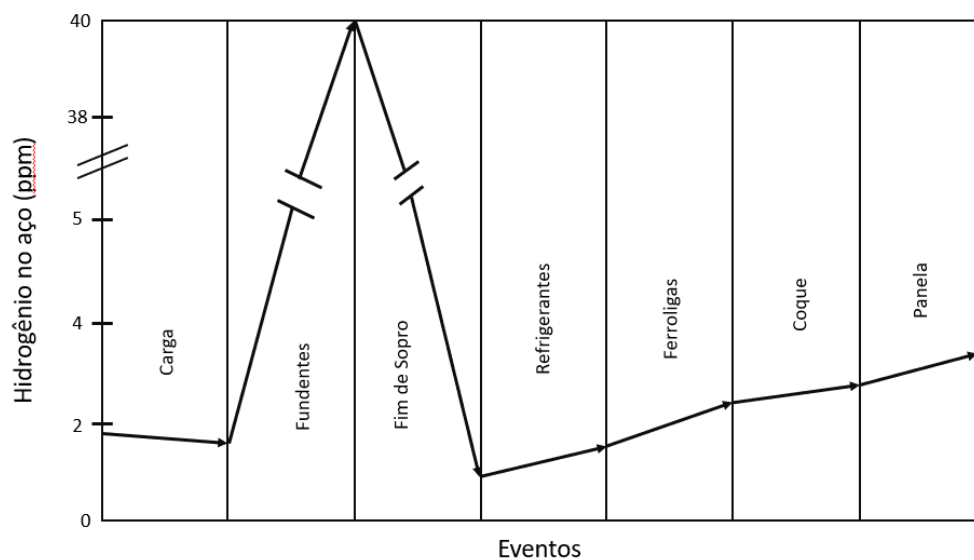
Figura 3 - Resultado das medidas adotadas



Fonte: JHA et al.(2003)

Silveira et al. (1988) demonstra na figura 4, o perfil da evolução da incorporação de hidrogênio no aço líquido durante o processo de refino em uma aciaria utilizando um convertedor LD.

Figura 4 -Perfil de incorporação de hidrogênio no aço líquido, desde o convertedor até vazamento em panela



Fonte: Adaptado de Fuwa, 1978

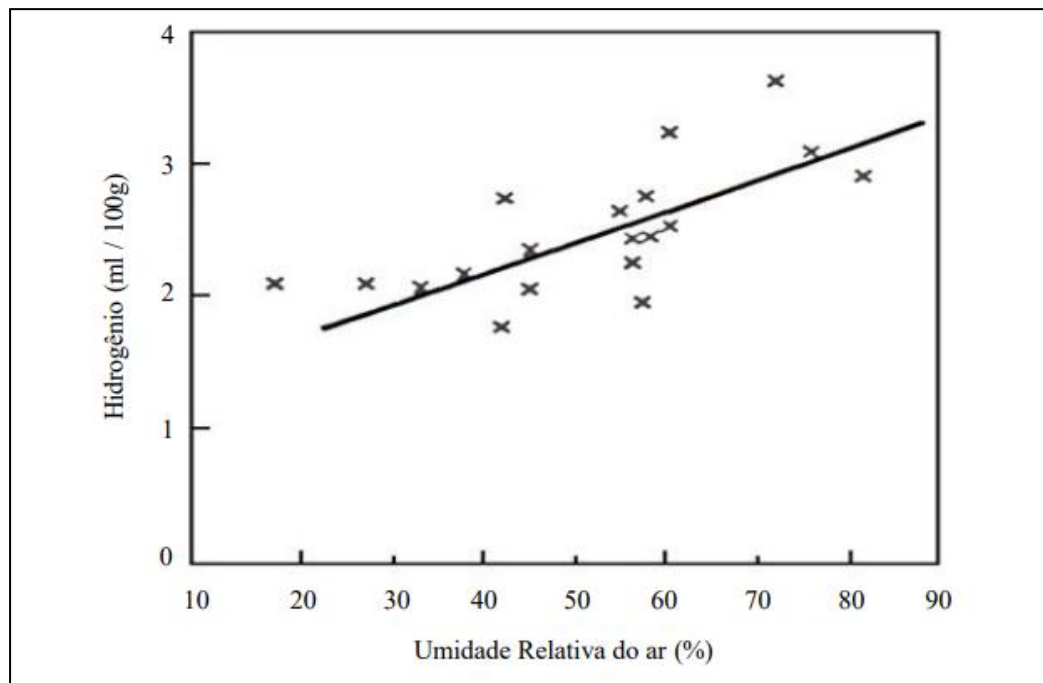
A quantidade de hidrogênio advinda através da carga não é crítica, já que durante o sopro de oxigênio no convertedor há uma intensa evolução de bolhas de CO reduzindo a pressão parcial de hidrogênio (HENRIQUES, 2010).

A partir do final do sopro o teor de oxigênio no aço líquido sofre um aumento e isso se deve a partir da adição de materiais refrigerantes, ferro-ligas e coque. Ainda pode ocorrer uma incorporação extra no caso de uma panela mal aquecida com

resquícios de umidade (FUJII, 2003).

Levando em consideração a umidade relativa do ar, a incorporação de hidrogênio proveniente da atmosfera ocorre principalmente durante a etapa de vazamento do aço líquido, quando o metal fica exposto sem a proteção da camada de escória. O impacto do jato com a superfície do banho metálico provoca uma grande agitação de bolhas de ar, com considerável pressão de vapor d'água. Como normalmente o aço líquido é desoxidado durante o vazamento, uma incorporação de hidrogênio de até 1ppm pode ser considerada normal (FITZGERALD, 1982). A figura 5 apresenta uma medição do teor de hidrogênio no ar em relação à sua umidade relativa.

Figura 5 - Teor de hidrogênio em relação a umidade relativa do ar



Fonte: Fitzgerald (1982)

3.5 Danos causados pelo hidrogênio

Segundo Interrante (1982) o hidrogênio é um problema para o aço devido a sua forma atômica, baixo raio atômico, possuindo assim grande mobilidade para difundir no retículo cristalino. Além disso o hidrogênio tende a se acumular em áreas como os contornos de grão, inclusões, vazios e discordâncias.

O interesse tecnológico e científico que busca resolver o problemas ocasionados pela interação do hidrogênio com o aço aumenta cada vez mais, uma vez que seus possíveis danos já são conhecidos pela literatura. As interações devidas ao hidrogênio ocasionam modificações nas propriedades mecânicas dos metais levando a danos e possíveis fraturas, devido a perda de ductilidade do aço e sua fragilização

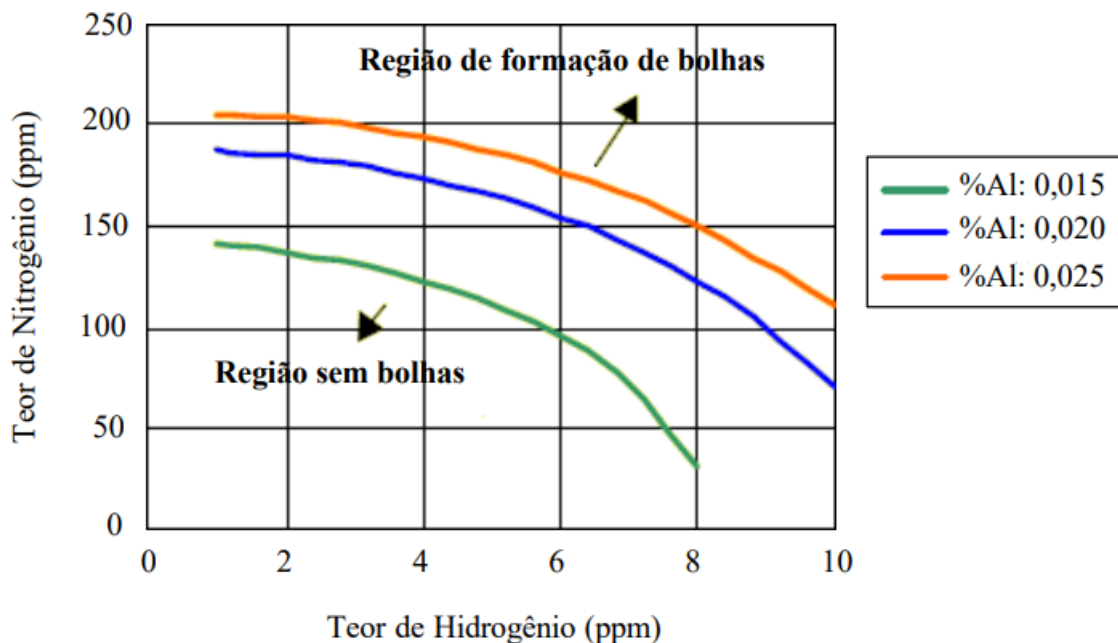
(PANASYUK , 2000 e SIQUARA, 2006).

Segundo Hörnlund (2007) a inclusão ocasionada pelo hidrogênio nas estruturas metálicas podem causar graves danos estruturais, uma vez que o acúmulo desse elemento em sítios da rede cristalina pode gerar um enfraquecimento das ligações metálicas e nuclear uma trinca. O acúmulo de hidrogênio, mesmo em baixas concentrações, pode causar a degradação das propriedades mecânicas do material esse efeito é conhecido como fragilização por hidrogênio.

3.5.1 Formação de bolhas

A formação de bolhas e porosidades tem como provocador a quantidade excessiva de gases (N_2 , CO e H_2) dissolvidos no aço (HUANG E LIU, 1996). Na figura 3, Huang e Liu (1996) apresenta a relação entre os teores de gases dissolvidos no banho e a ocorrência de bolhas e porosidades as cores apresentadas no gráfico correspondem aos teores de alumínio no aço sendo, verde 0,015% de alumínio, azul 0,020% de alumínio e laranja 0,025% de alumínio. Altos teores dos gases hidrogênio e nitrogênio podem resultar na formação de bolhas no metal.

Figura 6 - Relação entre os teores dos gases hidrogênio e nitrogênio na formação de bolhas no aço



(Huang e Liu, 1996)

A ocorrência das bolhas no metal pode levar o sucateamento do material, a figura 7 apresenta um ligote metálico com uma incidência grande de bolhas ocasionadas por hidrogênio.

Figura 7 - Bloco de aço com presença de bolhas de hidrogênio



Fonte: Acervo pessoal (2022)

3.5.2 Fragilização por hidrogênio

O processo de fragilização por hidrogênio ocorre em ambientes ricos em hidrogênio e em temperaturas relativamente baixas, podendo ocorrer à temperatura ambiente. Aços utilizados por indústrias de petróleo e gás em estruturas *offshore* ou tubos, muitas vezes são danificados em razão de trincas induzidas pelo hidrogênio. O hidrogênio ao ser absorvido pelo aço ele se difunde e se acumula em inclusões ou defeitos da rede cristalina, causando uma redução da ductilidade do metal e da sua capacidade suportar carga, resultando em trincas e falhas catastróficas (FILGUEIRAS, 2019).

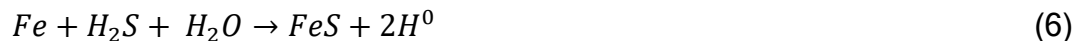
Existem algumas formas de interação entre o hidrogênio e a rede cristalina do metal que ele está incorporado. Entre elas, alguns exemplos são, o aumento da decoesão causada pelo hidrogênio (HEDE), aumento da plasticidade local por hidrogênio (HELP), corrosão sob tensão induzida por sulfetos (SSC), trinca induzida por hidrogênio (HIC) e trinca induzida por hidrogênio e orientadas por tensão (SOHIC) (TEUS et al, 2017).

Na interação *HEDE* é necessário a pré-existência de uma trinca no material, que pode ser formada durante o carregamento eletrolítico. Neste caso o átomo de hidrogênio é transportado, através da movimentação de discordâncias, para dentro da trinca onde forma hidrogênio gasoso. As moléculas de hidrogênio se

dissociam parcialmente e os átomos de hidrogênio se dissolvem na rede cristalina migrando para uma região de pressão hidrostática na frente da ponta da trinca, enfraquecendo as ligações interatômicas dessa região e há uma redução da energia para fratura permitindo a abertura de uma microtrinca que se ligará a trinca já existente (TEUS et al, 2017).

A interação *HELP* se baseia na capacidade do hidrogênio de aumentar a mobilidade das discordâncias e diminuir a distância entre seus conjuntos de deslocamento (IWAOKA, 2016). Isto cria uma plasticidade localizada com uma área mais dura ao redor e faz com que ocorra deformação plástica mais facilmente em regiões ricas deste átomo, favorecendo o aparecimento de microtrincas e suas propagações (TEUS et al, 2017).

A corrosão sob tensão induzida por sulfetos, *SSC*, é resultado da ação conjunta de tensão de tração e corrosão na presença de H_2S . O hidrogênio atômico é proveniente da corrosão que acontece na superfície do material, através de um mecanismo catódico, de acordo com as equações (4), (5) e (6) e conduz a fratura frágil do material.



A quantidade de hidrogênio atômico formado na superfície vai depender das condições do meio, como pH, pressão parcial de H_2S , temperatura de operação e a presença de outros elementos como enxofre e compostos como cianeto. Materiais metálicos de alta resistência, zonas localizadas de alta dureza, metal de solda e zona termicamente afetadas, são propensas a sofrer o fenômeno *SSC*. O aparecimento da trinca se inicia a partir da superfície do metal e em cordões de solda (TEUS et al, 2017; AL-ANEZI et al, 2014).

Outros problemas relacionados com a corrosão de H_2S são *HIC* e *SOHIC*. O princípio desses problemas é a penetração do hidrogênio atômico no material. Os átomos se acumulam e se combinam em sítios aprisionadores, formando hidrogênio gasoso gerando um aumento da pressão interna, resultando em trincas (AL-ANEZI et al, 2014).

O *HIC* é caracterizado por um trincamento planar que acontece em aços de baixa liga e carbono, e não necessita da aplicação de tensão externa para ocorrer, apesar de que a existência de tensões residuais podem agravar o problema. Aços com

alto nível de impurezas apresentam condições favoráveis a ocorrência do *HIC*, pois possuem elevada densidade de inclusões planares e/ou regiões de microestrutura anômala produzida pela segregação de impurezas. Primeiramente a alta pressão exercida pelo hidrogênio gasoso forma micro vazios que são expandidos na interface metal/inclusão. As fissuras ocorrem ao longo das inclusões não metálicas no interior da chapa normalmente no sentido de laminação (AL-ANEZI et al, 2014).

Segundo Al-Anezi (2014) o *SOHIC* é um tipo especial de *HIC* que ocorre adjacente à uma junta soldada devido as tensões residuais. Vê-se o aparecimento de uma rede de pequenas fissuras por hidrogênio, perpendiculares à direção da tensão principal resultando em uma matriz de trincas com forma de escada.

3.6 Medição de hidrogênio

Os processos de medição do hidrogênio possuem algumas particularidades em relação as análises de composições químicas comumente utilizadas. A medição desse elemento em uma situação de produção deve ser feita de forma instantânea e confiável dentro do processo. A fim de atender as necessidades dos processos siderúrgicos a empresa Eletro-Nite desenvolveu um sistema prático para a análise do hidrogênio no aço líquido ao qual deram o nome de Hydris.

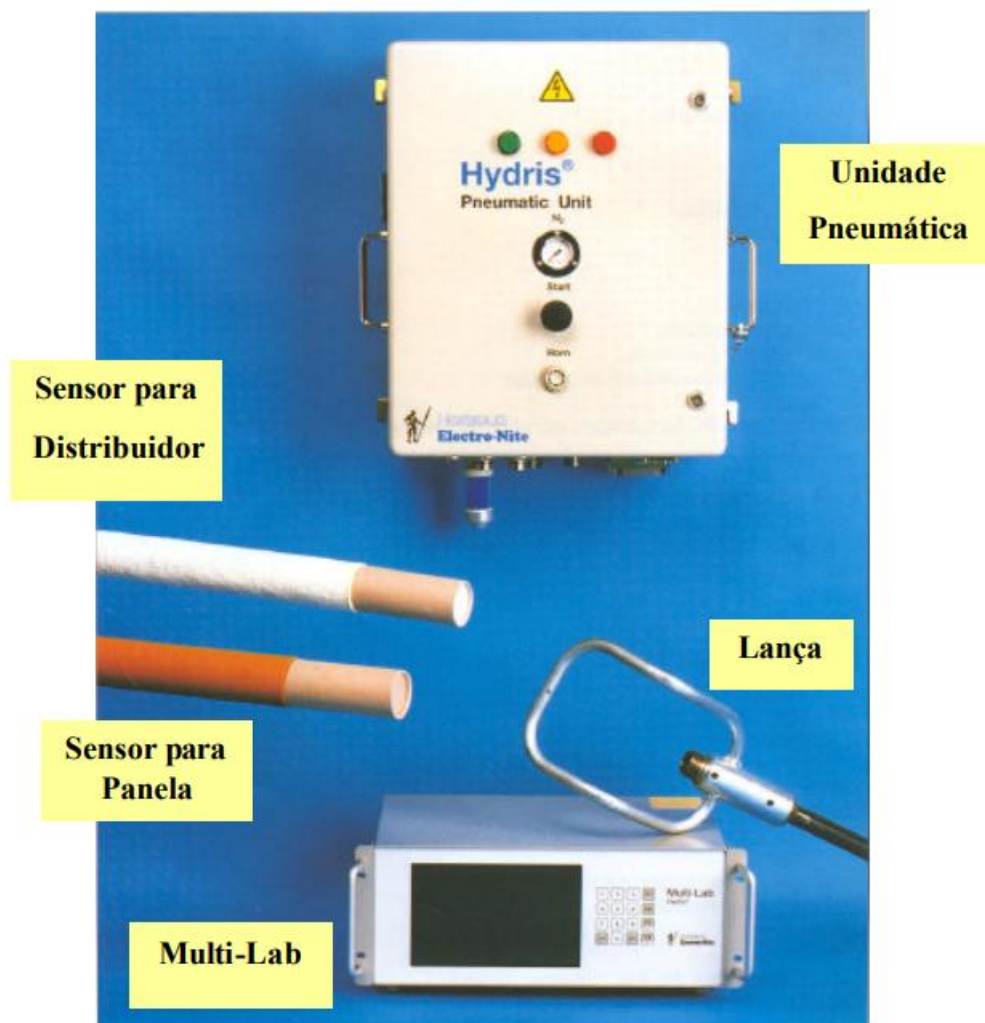
3.6.1 Sistema Hydris

O sistema Hydris é hoje o padrão mundial para medição de hidrogênio em aço líquido. Esse sistema funciona a partir da imersão de um sensor no banho metálico, eliminando assim a necessidade da retirada de uma amostra sólida do processo, e permitindo a análise da amostra em um intervalo de 40 segundos a um minuto (Electro-Nite, 1996).

3.6.1.1 Configuração do sistema Hydris

Os principais componentes, vide figura 8, do sistema Hydris são o sensor de imersão, lança para imersão, cabo pneumático, unidade pneumática para manuseio e análise do gás e unidade microprocessadora (Electro-Nite, 1996).

Figura 8 - Configuração do sistema Hydris

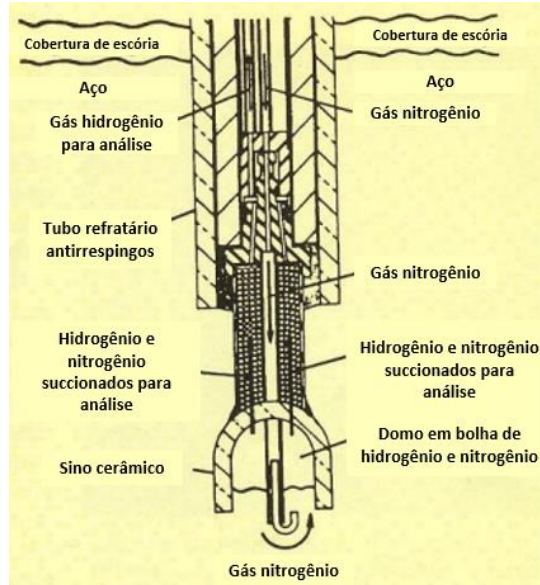


Fonte: Eletro-Nite, 1996

- **Sensor de imersão:**

O sensor consiste de um pequeno tubo para o borbulhamento de nitrogênio, de um sino cerâmico poroso, de um segundo tubo de condução do gás de volta para a lança e de um conector, conforme mostrado em detalhes na figura 9 (Frigm et al., 1990).

Figura 9 - Sensor de imersão do sistema Hydris



Fonte: Adaptado de Frigm et al., 1990

O conector foi concebido para promover uma conexão entre o sensor e a lança de imersão isenta de vazamento e de fácil operação. Capas protetoras, de papelão e aço, são utilizadas para a penetração do sensor na escória. Uma luva refratária tem a função de garantir o isolamento térmico do sensor durante a penetração no aço líquido. O sensor deve ser inserido no banho da forma mais vertical possível para que se tenha o menor tempo possível de resposta (Frigm et al., 1990).

Figura 10 - Foto do sensor de imersão do sistema Hydris



Fonte: Frigm et al., 1999

- **Lança para a imersão do sensor no aço líquido:**

A lança de imersão consiste de tubos de metal providos com um bloco de contato para garantir a conexão da lança com o sensor. No interior da lança, dois tubos de cobre conduzem o gás de medição. A imersão da lança no aço líquido pode

ser feita de forma automática ou manual (Electro-Nite, 1996).

- **Cabo pneumático:**

O cabo consiste de dutos de plástico dentro de um tubo flexível de proteção. O cabo pneumático se situa entre a lança de imersão e a unidade pneumática, podendo ser facilmente conectado ou desconectado (Electro-Nite, 1996).

- **Unidade pneumática para manuseio e análise do gás:**

A unidade pneumática consiste em uma bomba, de um detector de condutividade térmica, de um filtro, de sensores de pressão e de conectores para o fornecimento de nitrogênio. A unidade pneumática deve ser instalada próxima ao local de medição, a fim de evitar longos circuitos de gás e demorados tempos de respostas. A unidade é encerrada em uma caixa a prova de poeira e fornecida com luzes de controle, um botão de partida e uma buzina. A unidade é conectada à unidade de microprocessamento (Electro-Nite, 1996).

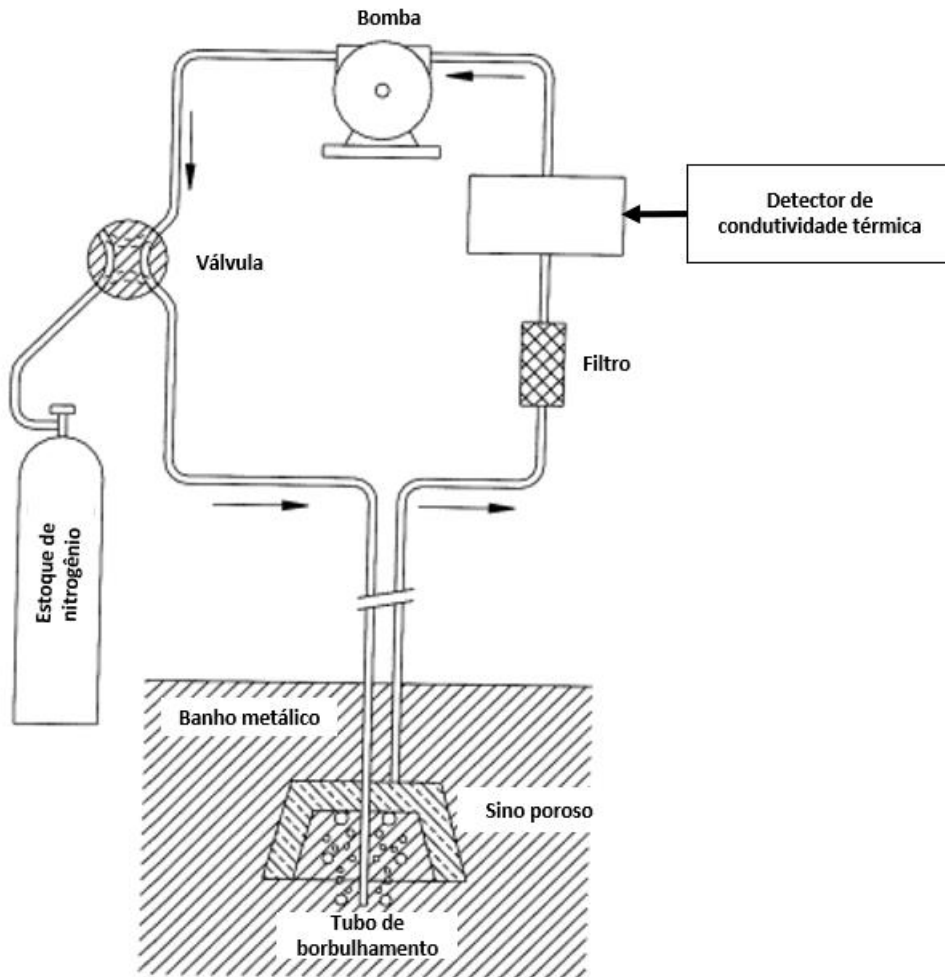
- **Unidade microprocessadora:**

O microprocessador controla a bomba, as válvulas, o alarme sonoro e as luzes de controle. O microprocessador converte os sinais do detector de condutividade térmica em teor de hidrogênio, medido em ppm. A evolução do procedimento de medição pode ser acompanhada através de uma tela, sendo que o processo de medição termina assim que se obtenha uma estabilização na curva de medição (Electro-Nite, 1996).

3.6.1.2 Princípio de medição do sistema Hydris

A figura 11, Electro-Nite(1996), apresenta o princípio de medição do teor de hidrogênio contido no aço líquido, pelo sistema Hydris.

Figura 11 - Princípio de medição do sistema Hydris



Fonte: Adaptado de Electro-Nite, 1996

Uma vez que o sensor é imerso no banho metálico, no início do processo de medição, o nitrogênio é soprado para dentro do aço líquido, através do tubo de borbulhamento, e coletado pelo sino cerâmico poroso, que permite a passagem de gás, mas não do aço líquido. Nesse momento, não ocorre a recirculação do nitrogênio pela bomba da unidade pneumática. Esse procedimento tem a função de limpar o sistema de qualquer tipo de impurezas (Electro-Nite, 1996).

Em seguida, o fornecimento de nitrogênio é interrompido e o gás nitrogênio, já presente no sistema, é recirculado pela bomba. O hidrogênio, que se encontra em solução no aço líquido, se difunde para as bolhas de nitrogênio e é capturado pelo sino cerâmico poroso. Essa mistura de nitrogênio e hidrogênio é recirculada pelo sistema

com o objetivo de se estabelecer um equilíbrio entre a pressão parcial de hidrogênio no aço líquido e na mistura de gases que está sendo recirculada (Electro-Nite, 1996).

A pressão parcial de hidrogênio na mistura dos gases é determinada através de um detector de condutividade térmica. A mistura de gases é recirculada através do aço líquido até que não mais ocorra a incorporação de hidrogênio proveniente do banho metálico e uma estável pressão parcial de hidrogênio seja medida. Nesse momento, o processo de medição é encerrado e o teor de hidrogênio é calculado e apresentado, em valores de ppm, na tela da unidade microprocessadora (Electro-Nite, 1996).

3.6.1.3 Método da análise química do sistema Hydris

O sistema Hydris mede o teor de hidrogênio contido no aço líquido, através de um detector de condutividade térmica. Como a diferença, em termos de condutividade térmica, entre o hidrogênio e o nitrogênio é muito significativa, até mesmo pequenos teores de hidrogênio podem ser facilmente detectados. A figura 12 mostra a condutividade térmica de diferentes gases (Electro-Nite, 2005).

Figura 12 - Condutividade térmica dos gases

		2	mW/ cm°K
			(1.816) Hidrogênio
			(1.473) Hélio
		1	(0.518) Neônio
			(0.258) Oxigênio
Ar	(0.254)		(0.252) Nitrogênio
Monóxido de Carbono	(0.242)		(0.173) Argônio
Dióxido de Carbono	(0.157)		
		0	

Fonte: Electro-Nite, 2005

O detector de condutividade térmica mede a pressão parcial de hidrogênio na mistura de gases que circula pelo sistema. Como a medição é feita de modo contínuo, o equilíbrio é atingido quando não houver mais mudança na pressão parcial

de hidrogênio medida. Neste momento, o microprocessador converte essa pressão²⁰ parcial de equilíbrio em teor de hidrogênio no aço líquido, através da lei de Sieverts, equação (7) (Electro-Nite, 2005).

$$[H] = \frac{K_H}{f_H} \sqrt{P_{H_2}} \quad (7)$$

Onde $[H]$ corresponde a concentração de hidrogênio, dada em ppm, K_H constante de equilíbrio a uma dada temperatura, f_H é o coeficiente de atividade de hidrogênio, afetado pelos elementos de liga no aço e P_{H_2} que corresponde a pressão parcial de hidrogênio no aço em milibar.

Os valores recomendados de K_H e f_H podem ser extraídos do trabalho de Fuwa (1978). A constante de equilíbrio pode ser calculada através da equação 8:

$$\log K_H = -\frac{1900}{T} + 0,9201 \quad (8)$$

Onde T é a temperatura do aço em Kelvin

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Primeiramente foi colhido uma base de dados contendo 966 corridas de aço divididos em duas rotas, sendo elas Forno Panela - Lingotamento de blocos e Forno Panela Lingotamento de placas.

As medições dos teores de hidrogênio foram todas realizadas por meio do sistema Hydris e realizadas pelos operadores disponíveis. A medição pelo sistema Hydris produziu os valores, em ppm, do hidrogênio diluído no aço.

Os dados foram tratados utilizando Microsoft Excel Professional Plus 2021, RStudio 2023.09.1 (R 4.3.1) e o Minitab 19 como softwares de análise de dados conforme figura . Os dados foram analisados com o objetivo de encontrar as relações entre as adições feitas no aço e seus respectivos teores de hidrogênio atingidos posteriormente.

Figura 13 - Esquema de utilização de softwares



Fonte: Autor, 2023

As seguintes variáveis foram avaliadas durante a execução do trabalho, a fim de descobrir as correlações:

1. PPM de O_2 no vazamento
2. Cal adicionada no convertedor
3. Teor de carbono no aço
4. Adição de coque de petróleo
5. Tempo total do aço na panela (vazamento até lingotamento).

6. Tempo de tratamento de forno panela
7. Adição de escorificante 1
8. Cal adicionada no forno panela
9. Temperatura de vazamento
10. Adição de material dessulfurante no forno panela
11. Tempo total de lingotamento
12. Tempo de arco elétrico no forno panela

As correlações entre as variáveis apresentadas e a variável resposta (Teor de Hidrogênio no aço) foram avaliadas considerando o coeficiente de correlação linear de Pearson e considerando um intervalo de confiança de 95%. O valor-p é definido como a probabilidade de obter um efeito pelo menos tão extremo quanto aquele em seus dados amostrais, assumindo hipótese verdadeira (Minitab, 2019). Tradicionalmente, o valor de corte para rejeitar a hipótese nula é de 0,05. Em termos de análise, se o coeficiente de Person, ou seja o ρ_{xy} , for menor que 0,05 considera-se que a variável analisada não possui correlação com a variável resposta.

As análises de correlação linear foram realizadas utilizando o Minitab como software estatístico, os modelos foram gerados pelo minitab e depurados através da utilização do RStudio. As bases de dados foram armazenadas e tratadas através do Microsoft Excel.

Utilizando o método de regressão linear será avaliado a possibilidade da geração de um modelo significativo para previsão do teor de hidrogênio no banho metálico. Os cálculos, tanto das regressões lineares quanto valor-P, serão realizados utilizando o minitab como software de análise estatística.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Avaliação de correlação das variáveis com o teor de hidrogênio no banho

Ao se avaliar as variáveis escolhidas e o teor de hidrogênio foram encontrados os coeficientes de correlação linear conforme tabela 3.

Tabela 3 - Coeficientes de correlação de Pearson

Variáveis analisadas	ρ_{xy}
Temperatura de vazamento	-0,022
PPM de O_2	-0,284
Tempo de vazamento	-0,043
Escorificante 1	0,367
Cal adicionada no convertedor	-0,009
Cal adicionada no forno panela	0,229
Coque de petróleo	0,204
Dessulfuração em forno panela	0,234
Tempo total de panela	0,017
Tempo de lingotamento	-0,029
Tempo de refino	0,070
Tempo de arco elétrico	0,076
Teor de carbono no aço	0,142

Fonte: Elaborado pelo autor, 2023

O coeficiente de correlação de Pearson gera um valor numérico que varia entre -1 e 1 sendo que quanto mais próximo do valor de 1, maior a correlação direta entre a variável resposta e a variável analisada, o mesmo raciocínio se aplica quando se considera o valor de -1. Foram retirados os 4 piores valores de ρ_{xy} considerando um critério interno de que valores de ρ_{xy} abaixo, em módulo, de 0,05 foram considerados não significativos para o trabalho.

Considerando a Tabela 4 tem-se, que das 13 variáveis originalmente analisadas, 8 se mostraram significativas para a incorporação de hidrogênio podendo ser classificadas como:

Tabela 4 - Correlações significativas para incorporação de hidrogênio

Variáveis siginificativas	ρ_{xy} (valor-P > 0,05)	Correlações
PPM de O_2	-0,284	Fraco - Negativa
Escorificante 1	0,367	Fraco - Positiva
Cal adicionada no forno panela	0,229	Fraca - Positiva
Coque de petróleo	0,204	Fraca - Positiva
Dessulfuração em forno panela	0,234	Fraca - Positiva
Tempo de refino	0,070	Muito fraca - Positiva
Tempo de arco elétrico	0,076	Muito fraca - Positiva
Teor de carbono no aço	0,142	Fraca - Positiva

Fonte: Elaborado pelo autor, 2023

As análises dos coeficientes de correlação de Pearson demonstram que não há uma correlação forte ente nenhuma das variáveis análisadas e o teor de hidrogênio no banho, porém várias das variáveis apresentam correlação. Considerando todas as análises realizadas pode-se concluir que, existem vários pontos de incorporação de pequenas quantidades de hidrogênio no banho, sendo que deles os mais impactantes se dão por:

- Adição de Escorificante 1 - 0,367
- PPM de O_2 no vazamento do aço - -0,284
- Dessulfuração de aço no forno panela - 0,234

4.2 Proposição de modelos de previsão de teores de Hidrogênio em aço líquido

O trabalho propõe como principal medida de controle do teor de hidrogênio a aplicação de modelos de previsão dos teores de hidrogênio no aço. Os modelos têm como suas principais variáveis as adições realizadas durante o processo de refino e tempos de tratamento de aço líquido.

A fim de contruir o modelo com o maior nível de coeficiente de determinação ajustado possível, denominado de R^2_{adj} , as amostras foram separadas em diferentes

grupos, chamados por esse trabalho de famílias, conforme seus respectivos graus de oxidação e seus teores de Caborno.

Com a utilização do Minitab, após a separação das variáveis em suas famílias, os modelos foram gerados, através de regressões lineares múltiplas. Para a confecção dos modelos todas as variáveis anteriormente utilizadas foram reincorporadas as análises, uma vez que as variáveis independentes do modelo retornam diferentes contribuições para os teores de hidrogênio conforme são analisadas dentro de cada família de aço.

Foram criados 7 diferentes modelos, um para cada família de aço produzida, cujo o nível do coeficiente R^2_{adj} é diferente. A tabela 5 demonstra o coeficiente de determinação R^2_{adj} inicial de cada modelo separado por cada família de aço.

Tabela 5 - Coeficiente de determinação inicial dos modelos

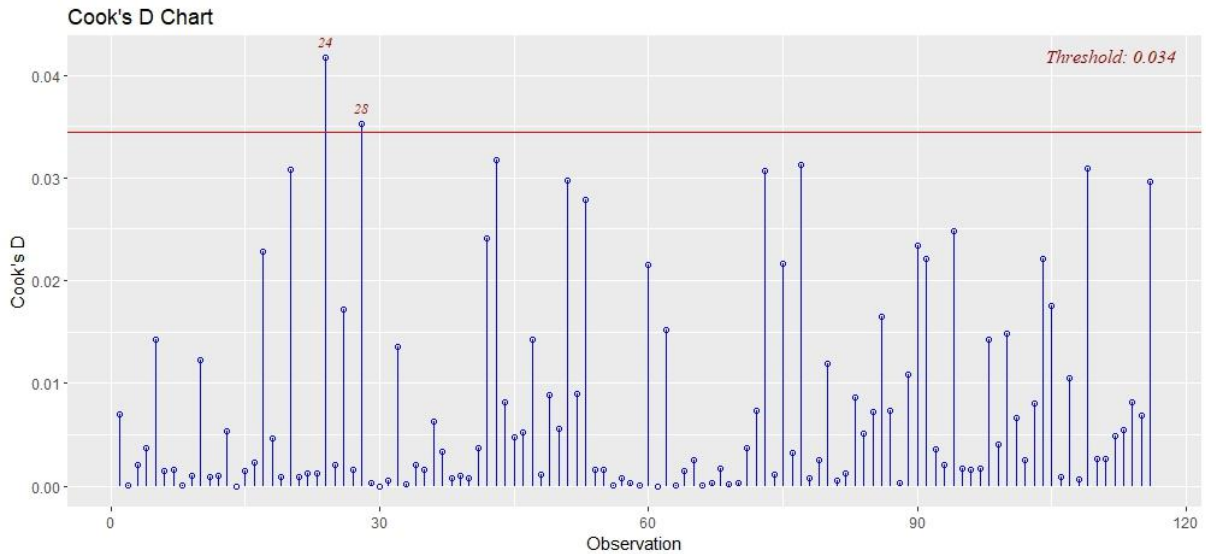
Famílias de aço	Coeficiente de determinação R^2_{adj}
Família A	78,81%
Família B	65,19%
Família C	11,17%
Família D	45,07%
Família E	24,35%
Família F	27,09%
Família G	53,09%

Fonte: Elaborado pelo autor, 2023

Após a primeira geração dos modelo, foram aplicados duas técnica para depuração dos modelos matemáticos chamadas de distancia de Cook e DFFITS. Ambas as análises têm como objetivo avaliar a interferência de pontos extremos na configuração do modelo matemático.

Para a realização dessas técnicas de depuração foi utilizado o software RStudio que utiliza a linguagem de programação chamada R para análises estatísticas (vide script do R no anexo 1). A figura 13 representa um gráfico de distancia de cook gerado a partir de uma das depurações do modelo referente a familia D, onde os pontos 24 e 28 do modelo tem um comportamento considerado anomâlo ao modelo.

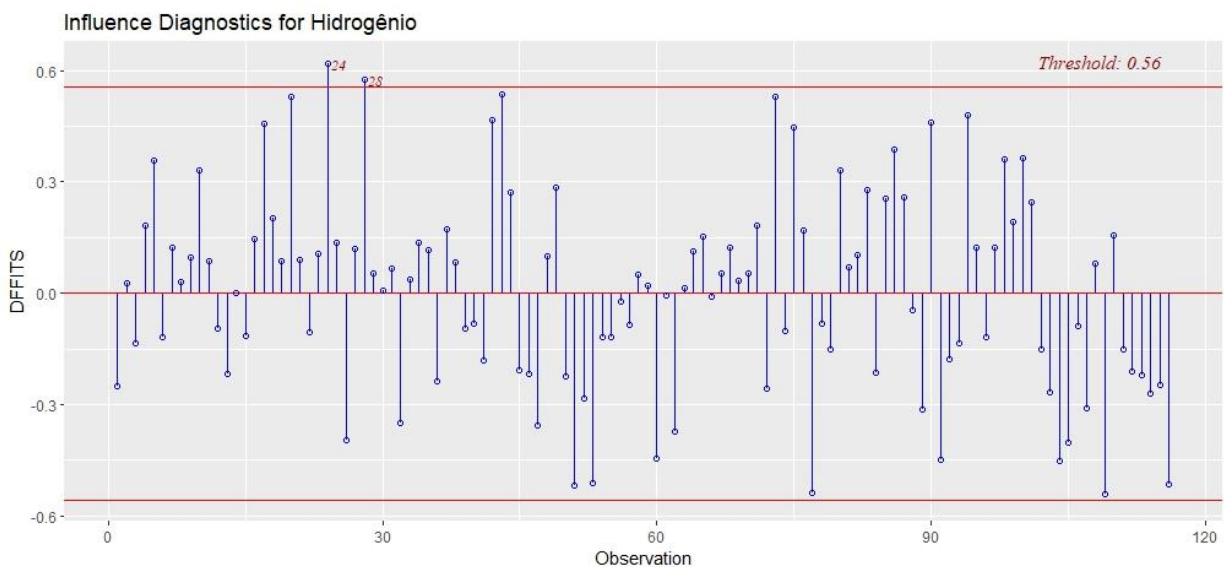
Figura 14 - Gráfico de distancia de Cook



Fonte: Elaborado pelo autor, 2023

A figura 14 representa um gráfico gerado utilizando a técnica de DFFITS confirmando os pontos 24 e 28 como “outliers” do modelo, os pontos foram retirados individualmente, pois foram vistos como causas especiais.

Figura 15 - Gráfico de DFFITS



Fonte: Elaborado pelo autor, 2023

O método de depuração apresentado foi aplicado à todas as famílias de aço estudadas nesse trabalho, apresentando um aumento significativo dos coeficientes de determinação dos modelos propostos. A tabela 8 apresenta os coeficientes de determinação encontrados após a depuração de todos os modelos propostos.

Tabela 6 - Coeficiente de determinação após depurações dos modelos

Famílias de aço	Coeficiente de determinação R^2_{adj}
Família A	89,77%
Família B	87,87%
Família C	16,35%
Família D	56,88%
Família E	58,07%
Família F	49,66%
Família G	65,61%

Fonte: Elaborado pelo autor, 2023

Os modelos matemáticos gerados ainda requerem validação prática na usina siderurgica parceira do trabalho, porém testes com os modelos já podem ser iniciados para todas as famílias de aço estudadas, com excessão da familia C. A família C requer mais estudos a respeito de suas interações com o hidrogênio para a construção de um modelo significativo para essa família de aços.

A fim de validar os modelos algumas amostras foram selecionadas de forma aleatória e conforme a tabela demonstra que os modelos atingem valores bem próximos das amostras de hidrogênio reais.

Tabela 7 - Teste com os modelos e amostras reais (valores em ppm de hidrogênio)

Modelos	Amostra 1		Amostra 2		Amostra 3	
	Modelo	Amostra	Modelo	Amostra	Modelo	Amostra
Família A	5,3	5,8	5,1	5,1	6,1	6,5
Família B	6,2	6,3	5,5	5,6	6,1	6,2
Família C	4,1	6,2	5,8	3,5	4,5	6,7
Família D	4,5	4,5	5,1	5,7	6,2	5,8
Família E	6,9	6,5	6,3	6,7	5,2	5,2
Família F	4,3	4,3	6,8	5,7	5,3	5,7
Família G	4,1	5,3	7,5	7,0	6,4	6,3

Fonte: Elaborado pelo autor, 2023

5 CONCLUSÃO

O estudo realizado apresenta uma análise estatística concreta de fontes de incorporação de hidrogênio em aço líquido e uma linha de pensamento lógico viável para a construção de modelos matemáticos de previsão dos teores de hidrogênio em aciarias a oxigênio. O trabalho possui caráter introdutório na aplicação de modelos de previsão uma vez que nem todos os coeficientes de determinação ajustados apresentados se mostraram altos, vide família C.

Os modelos criados ainda podem ser refinados a partir de maiores amostragens e avaliação de variáveis que não foram estudadas nesse trabalho. Porém a linha de raciocínio escolhida pelo trabalho se mostrou eficiente para a análise estatística de incorporação de hidrogênio e atingiu os objetivos propostos pelo estudo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-ANEZI, Mohammed A. et al. Prevention of hydrogen assisted damage in sour service. *Journal of Failure Analysis and Prevention*, v. 14, p. 736-745, 2014.

COMO INTERPRETAR CORRETAMENTE VALORES-P. Minitab, 2019. Disponível em: <https://blog.minitab.com/pt/como-interpretar-corretamente-valores-p>. Acesso em: 12/12/2023

ELECTRO-NITE, Hydris applications in modern steel making, 1996.

ELECTRO-NITE, Instruction and Operating Manual of Hydris System V3.0, 2005.

EICHLER, Marcelo; DEL PINO, José Claudio. Computadores em educação química: estrutura atômica e tabela periódica. *Química Nova*, v. 23, p. 835-840, 2000.

FILGUEIRAS, Beatriz Akel. Estudo da difusibilidade e solubilidade do hidrogênio no aço inoxidável bifásico martensítico-ferrítico. 2019.

FITZGERALD, F. Hydrogen in Steelmaking and Casting. *Hydrogen in steel*, p. 1-10, 1982.

FRIGM, G. et al. Experimental Determination of the Accuracy of Hydrogen Measurement in Liquid Steel With HYDRIS System. In: 48 th Electric Furnace Conference Proceedings. 1990. p. 83-93.

FUJII, T., Estudo da Incorporação e Controle do Hidrogênio e Nitrogênio na Aciaria, Belo Horizonte, UFMG, 2003, 160pp, Dissertação de mestrado ao curso de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da UFMG.

FUWA, T.; BAN-YA, S.; ISHII, F. Hydrogen and Nitrogen in liquid iron alloys. *Physical Chemistry and Steelmaking.*, v. 3, p. 3, 1978.

GUPTA, Chiranjib Kumar. *Chemical metallurgy: principles and practice*. John Wiley & Sons, 2006.

HENRIQUES, Bruno Rodrigues. Estudo da incorporação de hidrogênio no aço líquido. 2010.

HÖRNLUND, E. et al. Hydrogen diffusivities and concentrations in 520 M carbon steel under cathodic protection in 0.5 M NaCl and the effect of added sulphite, dithionite, thiosulphate, and sulphide. *Int. J. Electrochem. Sci*, v. 2, p. 82-92, 2007.

HUANG, Keqin; LIU, Qingguo. Blowhole formation during solidification of liquid

steel. *Steel research*, v. 67, n. 7, p. 268-272, 1996.

INSTITUTO AÇO BRASIL. Anuário estatístico 2022. Disponível em: <Publicações (acobrasil.org)>. Acesso em: 04 jun. 2023.

INTERRANTE, C. G. Basic aspects of the problems of hydrogen in steels. In: *Hydrogen problems in steels. First international conference*. 1982. p. 3-17.

IWAOKA, Hideaki; ARITA, Makoto; HORITA, Zenji. Hydrogen diffusion in ultrafine-grained palladium: Roles of dislocations and grain boundaries. *Acta Materialia*, v. 107, p. 168-177, 2016.

JHA, K. N. et al. Hydrogen control during steel making for medium carbon wheels. *Scandinavian journal of metallurgy*, v. 32, n. 6, p. 296-300, 2003.

KEYS, L. H. *The Effects of Hydrogen on the Mechanical Behaviour of Metals*. 1979.

MACHADO, Marcelo Lucas Pereira; SOBRINHO, V. P. F. M.; ARRIVABENE, Lúcio Flávio. *Siderurgia para não siderurgistas. Material Didático empregado no IFET-ES*, 2003.

PANASYUK, V. V.; ANDREYKIV, O. Ye; GEMBARA, O. V. Hydrogen degradation of materials under long-term operation of technological equipment. *International journal of hydrogen energy*, v. 25, n. 1, p. 67-74, 2000.

SILVEIRA, R. C.; ALMEIDA, A.M.M.; FERNANDES, A.A.G., A presença do Hidrogênio nos processos de produção do Aço, *Ferroaleaciones, ILAFA*, 1988, p.11-16.

SIQUARA, P. C. *Influência da microestrutura nas propriedades físicas e mecânicas de aços 2, 25Cr-1Mo usados em ambientes ricos em hidrogênio*. Rio de Janeiro, RJ-Brasil: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.

TEUS, S. M. et al. Hydrogen migration and hydrogen-dislocation interaction in austenitic steels and titanium alloy in relation to hydrogen embrittlement. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 42, n. 4, p. 2424-2433, 2017.

WARREN, D. Hydrogen effects on steel. *Materials performance*, v. 26, n. 1, p. 38-48, 1987.

WINKLER, O.; BASHIK, R., *Vacuum Metallurgy*, 1971, 1ª edição, Amsterdam: Elsevier, 890p.

ANEXOS

ANEXO 1

Script utilizado para execução das depurações de análise de distancia de cook e DFFITS

```
library(olsrr)
library(lmtest)
base1 <- read.csv2('F baixo C - 1° dep.csv')
model1 <- lm(base1)
lmtest::dwtest(model1, alternative = "two.sided")

ols_plot_cooksd_chart(model1)
ols_plot_dffits(model1)
```