



CARACTERIZAÇÃO DE PÓS FLUXANTES ISENTOS DE FLÚOR PARA LINGOTAMENTO DE AÇOS MÉDIO TEOR DE CARBONO¹

Leonardo José Silva de Oliveira²
Marco Túlio Dias Lima³
Fabio Loureiro Moreira⁴
Cláudio A. G. Valadares⁵
Alexandra de Almeida Diego⁶

Resumo

Neste estudo, buscou-se avaliar o comportamento de um pó fluxante isento de flúor em relação ao pó fluxante comercial. Para isso foram utilizados testes de solidificação/cristalização piloto, técnicas de análise térmica diferencial, difração de raios-X e observações microestruturais. Com base no fluxo de calor, calculado a partir dos resultados dos testes de solidificação/cristalização piloto, verificou-se que o pó fluxante isento de flúor proporciona um fluxo de calor mais suave, aproximadamente 15% inferior. Este resultado está diretamente ligado às características de cristalização do filme de pó fluxante solidificado. Neste caso, a composição química estudada mostrou-se uma alternativa tecnológica viável para substituição dos pós fluxantes contendo flúor no lingotamento dos aços médio carbono, podendo, além de propiciar os benefícios relativos à remoção do flúor, melhorar a condição de extração de calor no processo de lingotamento contínuo, trazendo melhoria da qualidade superficial das placas produzidas.

Palavras-chave: Pó fluxante isento de flúor; Lingotamento contínuo.

CHARACTERIZATION OF FLUORINE-FREE MOULD FLUX TO CONTINUOUS CASTING OF MEDIUM CARBON STEELS

Abstract

In the present paper, the behavior of a fluorine-free mould flux over a commercial mould flux has been evaluated. For that, solidification/crystallization trials, differential thermal analysis technique, X-Ray Diffraction and microstructural observations were employed. In respect to the heat flux, calculated by the solidification/crystallization trials results, it was verified that the fluorine-free mold flux has a lower heat extraction, approximately 15% less compared to the commercial mould flux. This result is directly linked to the crystallization behavior of the mould flux. Therefore, the new chemical composition evaluated is a viable alternative technology to replace the mould fluxes containing fluorine in medium carbon steels casting, as it provides benefits to the fluorine removal, besides improving the heat extraction in the continuous casting process, enhancing the slab superficial quality.

Key words: Fluorine-free mould flux; Continuous casting.

¹ Contribuição técnica ao 42º Seminário de Aciaria – Internacional, 15 a 18 de maio de 2011, Salvador, BA, Brasil.

² Membro da ABM; M. Sc, Engenheiro Metalurgista; Centro de Tecnologia Usiminas - Unidade de Ipatinga, Usiminas; Ipatinga, MG.

³ Membro da ABM, Técnico em Metalurgia, Centro de Tecnologia Usiminas - Unidade de Ipatinga, Usiminas; Ipatinga, MG.

⁴ Membro da ABM; Engenheiro de Produção; Superintendência de Aciaria, Usiminas; Ipatinga, MG;

⁵ Membro da ABM, M. Sc CQE/ASP, Engenheiro Metalurgista, Diretor Técnico; Carbox, Resende, RJ;

⁶ Engenheira de Materiais, Desenvolvimento de Produtos; Carbox, Resende, RJ



1 INTRODUÇÃO

Os pós fluxantes são insumos importantes para o processamento dos aços via lingotamento contínuo. Dentre as principais funções deste insumo, destaca-se o controle da transferência de calor na interface placa/molde.

Quando o pó fluxante líquido infiltra na interface placa/molde sofre um resfriamento brusco, pois a temperatura da face quente do molde é baixa (da ordem de 280°C). O resfriamento brusco faz com que a camada de pó fluxante se solidifique rapidamente, assumindo um aspecto vítreo. Com o passar do tempo, o aço fornece o calor necessário para a nucleação e o crescimento das fases cristalinas estáveis. As fases cristalinas iniciam sua nucleação na camada vítrea e crescem consumindo a camada líquida. De certo modo, o filme de pó fluxante formado estará estratificado em camadas: sólida vítrea, sólida cristalina e líquida.

A formação da camada cristalina controla a transferência de calor no molde, pois a opacidade da fase cristalina inibe a transferência de calor por radiação, ou seja, um pó fluxante ao se cristalizar reduz sensivelmente o fluxo de calor da placa para o molde. Assim, para eficiência do processo de lingotamento contínuo, é de fundamental importância a compreensão dos mecanismos de transferência de calor no molde, para isso é necessário entender o comportamento de formação das fases cristalinas dos pós fluxantes durante o processo.

Segundo Camplin e Dubrawski,⁽¹⁾ quando os pós fluxantes são submetidos a altas temperaturas, pode ocorrer o surgimento de várias fases cristalinas, que consistem basicamente de óxido-silicatos e oxi-fluorsilicatos. A cuspidina ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$) é a fase cristalina mais importante em filmes de pós fluxantes contendo flúor com tendências à formação de retículos cristalinos. Para os pós fluxantes comerciais, a cinética de formação da cuspidina é fundamental para o controle da transferência de calor na interface placa molde, sendo sua formação fortemente dependente da presença de flúor.

O flúor pode ser incorporado ao pó fluxante pela adição de diferentes minerais. As principais fontes são: fluoreto de sódio (NaF), criolita (Na_3AlF_6) ou fluorita (CaF_2). Estes minerais podem reagir formando compostos gasosos que, na região de resfriamento secundário, formarão ácidos, prejudiciais à saúde e ao meio ambiente, além de causarem o desgaste prematuro dos equipamentos de lingotamento contínuo. Como exemplo, Fonseca e Guluzzio⁽²⁾ citam a formação do tetrafluoreto de silício (SiF_4) que em contato com a umidade forma o ácido fluorídrico (HF) e depois o ácido hexafluorosilícico (H_2SiF_6), um ácido bastante forte.

Neste contexto, muitos estudos têm sido conduzidos no sentido de desenvolver e aplicar pós fluxantes isentos de flúor, visando evitar os efeitos nocivos das emissões de fluoretos. Contudo, é necessária a utilização de outros compostos que confirmam ao pó fluxante as características proporcionadas pelo flúor, principalmente com relação ao comportamento de cristalização.

O presente trabalho propõe a investigação de um pó fluxante para lingotamento de aços com médio teor de carbono, contendo óxido de boro (B_2O_3) em substituição ao flúor. A formulação proposta foi avaliada em escala piloto e sua performance, com relação à extração de calor, comparada com um pó fluxante convencional contendo flúor.

O principal objetivo é entender a dinâmica da formação dos filmes de pó fluxante solidificados a partir do insumo sem a presença do flúor, buscando o conhecimento das fases cristalinas formadas, das condições de cristalização e a relação destes parâmetros com o processo de extração de calor.



2 METODOLOGIA

Para obtenção dos filmes de pó fluxante solidificados e, conseqüente avaliação das fases cristalinas formadas em cada um dos filmes solidificados, utilizou-se um aparato laboratorial desenvolvido por Oliveira et al.⁽³⁾ O aparato é composto por um amostrador cilíndrico de cobre, refrigerado à água, que é imerso no pó fluxante previamente fundido em um forno de indução para a obtenção do filme de pó fluxante solidificado.

Para medir a vazão e a diferença de temperatura da água de refrigeração do sistema, equipou-se o aparato com um rotômetro e termopares. A Figura 1 apresenta o desenho esquemático do equipamento utilizado.

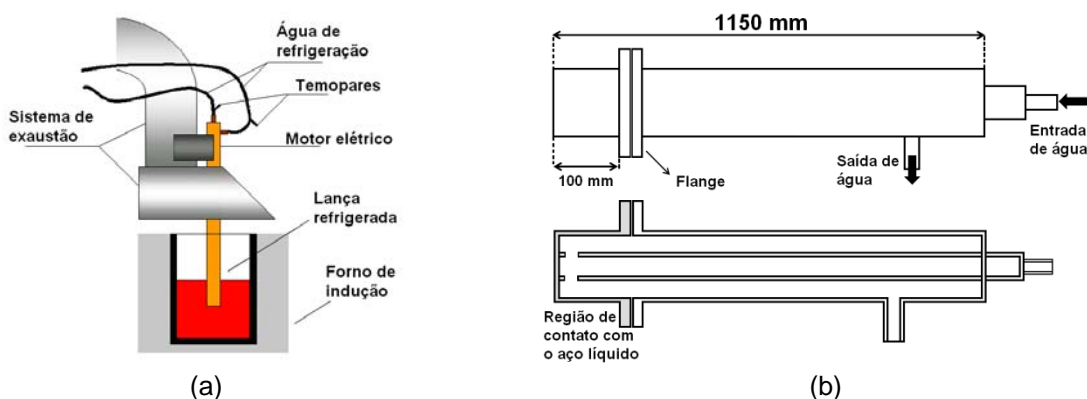


Figura 1. Desenho esquemático do equipamento desenvolvido (a) e desenho do amostrador (b).⁽³⁾

Para a realização dos experimentos utilizou-se dois pós fluxantes, sendo um pó fluxante comercial e outro isento de flúor, ambos destinados ao lingotamento contínuo dos aços médio teor de carbono (MC). A Tabela 1 apresenta a composição química dos pós fluxantes estudados.

Tabela 1. Composição química dos pós fluxantes

Pó fluxante	CaO/SiO ₂	F	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O
P-MC	1,2	8,0	-	5,5	8,5
P-MCWF	1,2	-	3,5	5,5	10,5

Na Tabela 1, a sigla P-MC representa o pó fluxante comercial utilizado para o lingotamento de aços médio teor de carbono e a sigla P-MCWF indica um pó fluxante para mesma aplicação, contudo isento de flúor.

Para a realização dos testes o forno de indução foi carregado com o pó fluxante de interesse e aquecido até a completa fusão da carga. A temperatura do pó fluxante líquido foi controlada em 1.400°C com uma tolerância de $\pm 35^\circ\text{C}$. Para a medição da temperatura foi utilizado um termopar tipo S PtRh.

Após a obtenção da temperatura visada, a lança de cobre foi posicionada no topo de forno e imersa no pó fluxante líquido em tempos de imersão de 10 segundos, 20 segundos, 30 segundos, 40 segundos, 50 segundos e 60 segundos. Os tempos de imersão foram contados a partir do curso final do amostrador, que dura aproximadamente 20 segundos. A vazão de água de refrigeração foi fixada em 26 l/min para todos os testes.

Cada pó fluxante foi solidificado nos tempos de imersão propostos com o intuito de simular o tempo de residência do filme solidificado na interface placa/molde, representando, assim, as regiões do topo até a saída do molde. As



amostras obtidas foram avaliadas utilizando técnicas de difração de raios-X, análise térmica diferencial e foram observadas via microscopia ótica.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme composições químicas, apresentadas na Tabela 1, o pó fluxante comercial apresenta teor de flúor de 8,0%. No pó fluxante P-MCWF o flúor foi substituído por óxido de boro (3,5%). Comparando os pós fluxantes verifica-se que a basicidade (CaO/SiO_2) foi mantida e houve um incremento de 2% no teor de Na_2O . Os demais compostos não apresentam variações significativas.

A Figura 2 apresenta os espectros de DRX do pó fluxante isento de flúor.

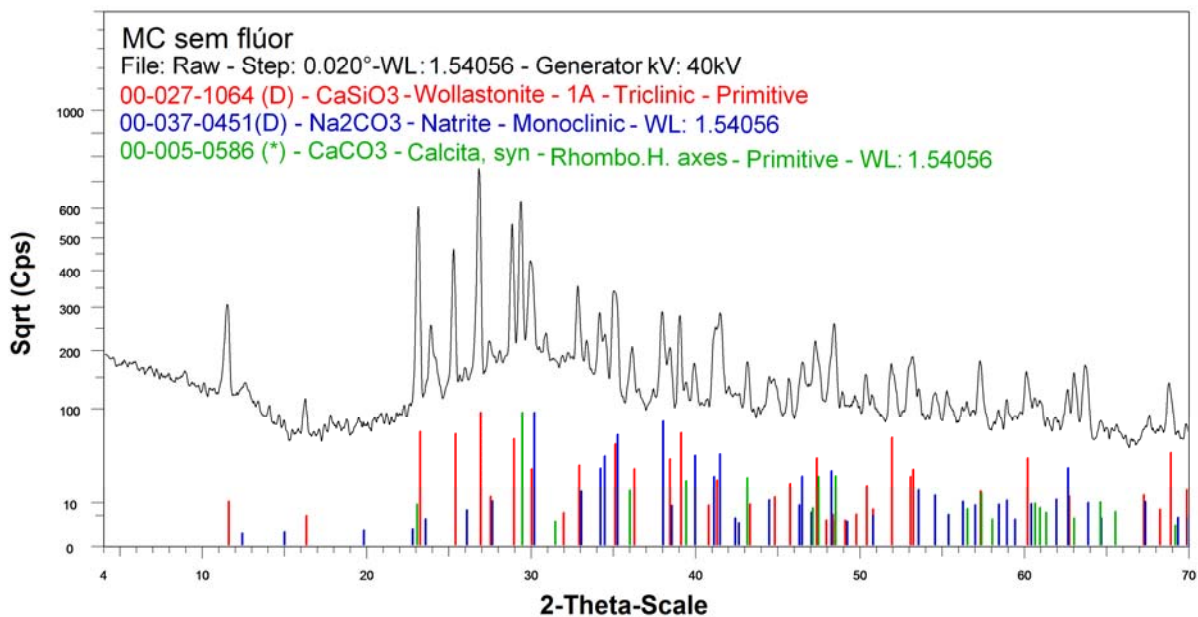
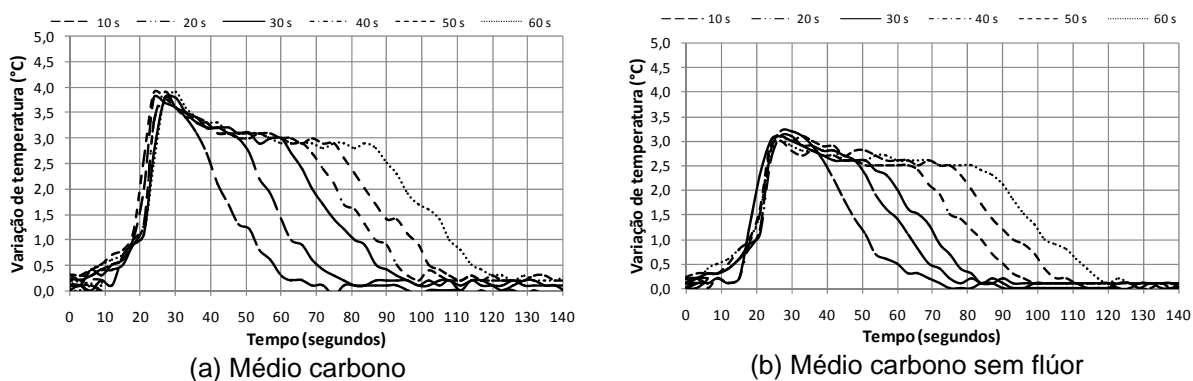


Figura 2. Espectro de difração de raios-X do pó fluxante sem flúor *in natura*.

O espectro de difração de raios-X, apresentado na Figura 2, mostra que não existe a presença de fases contendo flúor na elaboração do pó fluxante P-MCWF. As fases encontradas são: volastonita (CaSiO_3), natrite (Na_2CO_3) e calcita (CaCO_3).

Os pós fluxantes foram fundidos e solidificados utilizando o sistema mencionado anteriormente. A Figura 3 apresenta a variação da temperatura da água de refrigeração do amostrador de cobre, medidas durante a execução dos testes.



(a) Médio carbono

(b) Médio carbono sem flúor

Figura 3. Variação da temperatura da água de refrigeração do amostrador, (a) médio carbono e (b) médio carbono sem flúor.



Na Figura 3, os primeiros 20 segundos indicam o tempo de decida do amostrador até atingir o seu curso final. A partir deste momento inicia-se a contagem do tempo de imersão, representado pelo patamar de variação de temperaturas.

Com base nos valores da variação da temperatura da água de refrigeração medidas nos testes de solidificação do pó fluxante, calculou-se a extração de calor, conforme a equação (1).

$$q = \frac{(m C_p \Delta T)}{A} \quad (1)$$

Na equação (1), m é a vazão mássica de água (kg/s), C_p é o calor específico da água (4178 J/kg K à temperatura de 300 K), ΔT é a variação da temperatura da água (K) e A é a área do amostrador que foi introduzida no metal líquido (m²).

A figura 4 apresenta a variação da extração de calor em função do tempo de imersão do amostrador para os pós fluxantes com e sem flúor. Para ilustrar a variação do fluxo de calor durante o teste escolheu-se o teste de solidificação com tempo de imersão de 60 segundos.

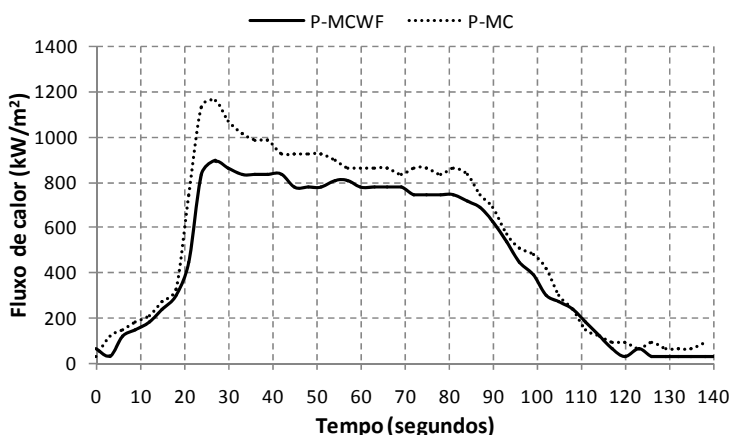


Figura 4. Variação da extração de calor em função do tempos de imersão de 60 segundos.

Conforme Figura 4, o pó fluxante isento de flúor apresenta extração de calor inferior a do pó fluxante comercial. Outra observação que pode ser feita nas curvas desta figura é que há uma extração de calor mais acentuada, nos primeiros momentos do testes, ocorrendo uma redução e estabilidade com o passar do tempo.

Para melhor interpretação e comparação dos pós fluxantes, a partir dos valores de fluxo de calor, foi obtido o valor máximo e calculado o fluxo de calor médio durante o teste. Tanto os valores do fluxo de calor máximo e médio para os pós fluxantes testados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Valores calculados para o fluxo de calor

Pó Fluxante	Extração de calor (kW/m ²)	
	Máximo	Médio
(1) P-MC	1161	928
(2) P-MCWF	893	789
Diferença (1) – (2)	268	139
Diferença percentual	23%	15%

A Tabela 2 mostra que, com relação à variação da extração de calor entre o pico máximo e o patamar, o pó fluxante P-MCWF apresenta uma redução do fluxo de calor média de 15% em relação ao pó fluxante comercial e o fluxo de calor máximo é reduzido em 23%. O pó fluxante isento de flúor também apresenta uma



variação menor entre o valor máximo e médio calculado para o fluxo de calor. Estas informações mostram que este insumo leva a um fluxo de calor mais suave e uniforme ao longo do molde, o que é desejável para o lingotamento dos aços médio carbono peritéticos.

Com o intuito de avaliar as interferências externas ao fluxo de calor e explicar o motivo das diferenças observadas para os dois insumos, é necessário avaliar individualmente as variáveis que afetam o fluxo de calor.

Inicialmente é necessário avaliar a interferência da temperatura do pó fluxante líquido no resultado da variação de temperatura da água de refrigeração do amostrador. Neste sentido, a Figura 5 apresenta as temperaturas dos pós fluxantes líquidos medidas antes da realização de cada teste de imersão, e a variação máxima da temperatura da água de refrigeração durante cada teste.

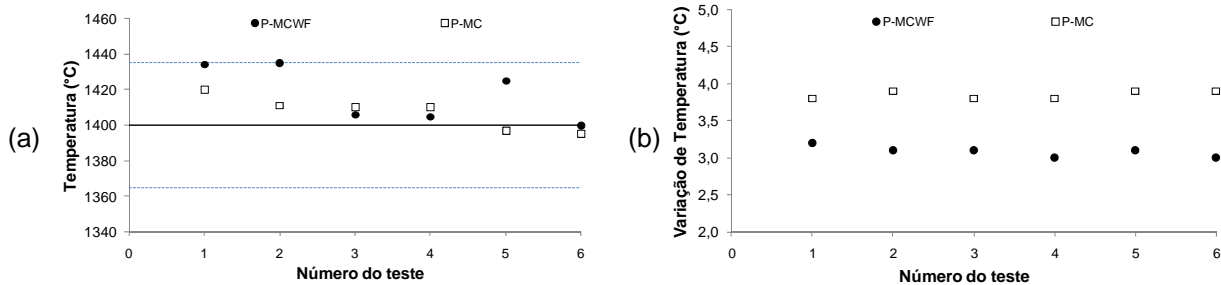


Figura 5. Variação da temperatura do pó fluxante líquido durante os testes (a) e variação máxima da temperatura da água de refrigeração (b).

A Figura 5 (a) mostra que a temperatura inicial não interferiu na variação de temperatura do pó fluxante líquido no fluxo de calor. As temperaturas dos pós fluxantes líquidos variam em torno de 1.400°C com o desvio proposto de 35°C, refletindo em uma estabilidade nos picos máximos de temperatura da água de refrigeração, conforme Figura 5 (b). Neste caso, entende-se que o efeito da variação do fluxo de calor está relacionado com as condições de solidificação de cada pó, sendo importante observar a espessura solidificada do filme e as características de cristalização de cada um deles.

A Figura 6 apresenta as espessuras dos filmes de pó fluxante amostrados durante cada teste de solidificação.

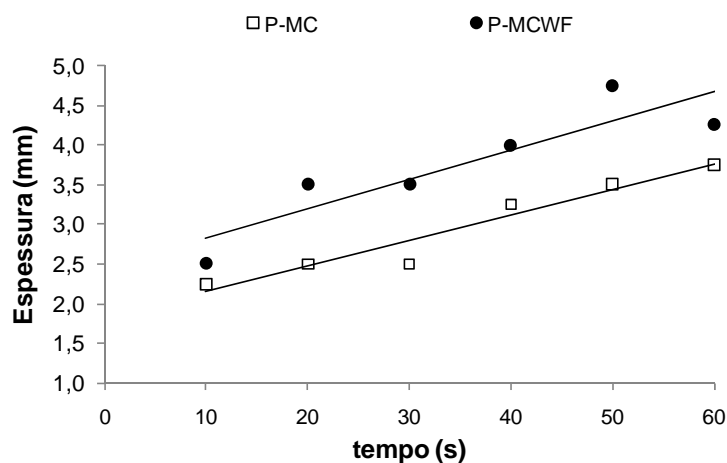


Figura 6. Variação da espessura do filme de pó fluxante solidificado em função do tempo de imersão do amostrador.



Como observado na Figura 6, o pó fluxante MC isento de flúor apresenta filme solidificado com espessura ligeiramente superior a do pó fluxante comercial, a diferença de espessura média é da ordem de 0,8 mm.

Além da espessura solidificada, o grau de cristalização do filme de pó fluxante interfere na extração de calor. Como as fases cristalinas são opacas, a transferência de calor por radiação tende a ser eliminada após a cristalização do filme de pó fluxante.

Para avaliar as características microestruturais os filmes solidificados foram preparados e observados via microscopia ótica, com ataque. A Figura 7 apresenta as micrografias dos filmes de pó fluxante solidificados.

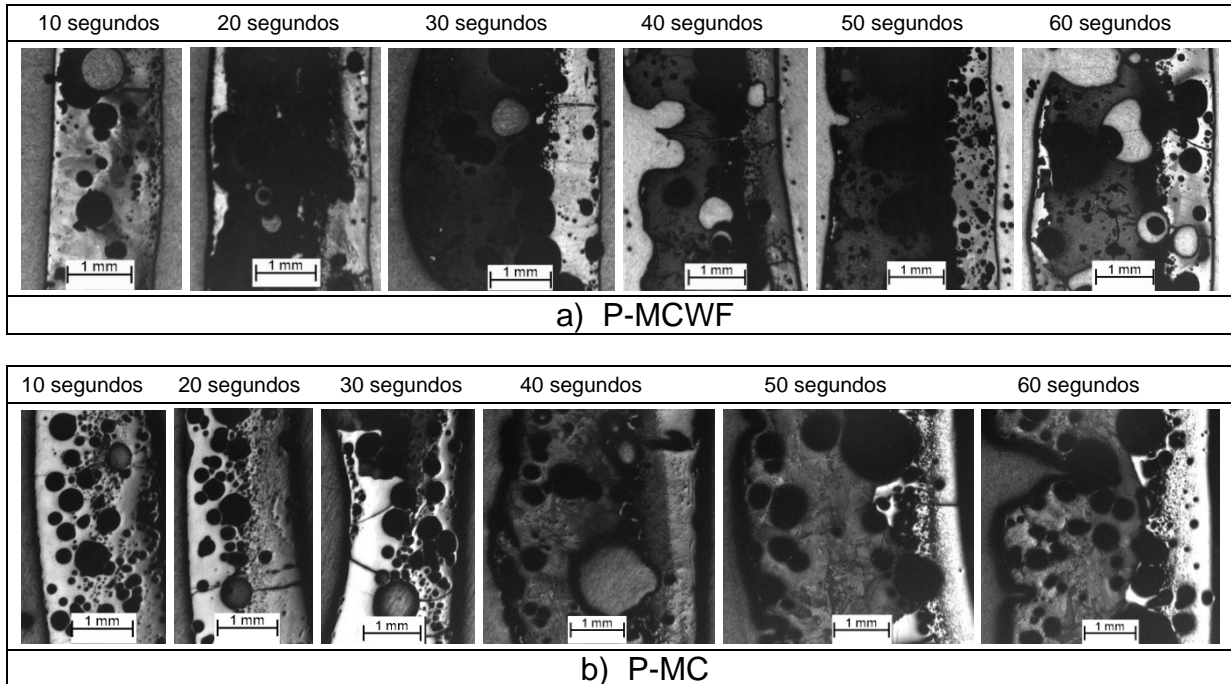


Figura 7. Micrografia dos filmes de pó fluxante solidificados nos testes piloto – pós fluxantes para aços médio carbono isento de flúor (a) e comercial (b).

Comparando o pó fluxante comercial com a proposta isenta de flúor é possível identificar comportamentos distintos. Os filmes obtidos a partir da solidificação do pó fluxante P-MCWF apresenta formação de fases cristalinas imediatamente nos primeiros 10 segundos de imersão, ou seja, ele tende a se cristalizar mais cedo do que o pó fluxante comercial.

Para avaliar a cristalização, a combinação de técnicas de análise térmica diferencial e difração de raios-X são essenciais, pois permitem a compreensão das reais condições dos filmes de pó fluxante.

A Figura 8 apresenta os resultados de análise térmica diferencial (ATD) para amostras nos tempos de imersão de 10 segundos para os pós fluxantes comerciais e isentos de flúor.

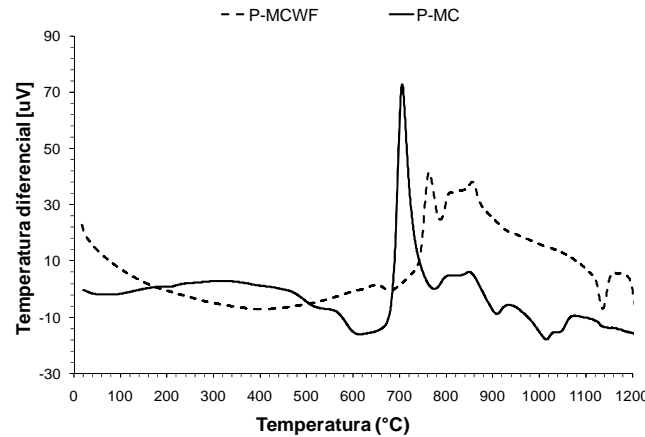


Figura 8. Resultados da análise térmica diferencial para amostra obtida aos 10 segundos.

Na Figura 8, a variação de intensidade dos picos da análise térmica diferencial está relacionada diretamente com o grau de cristalização das amostras. Os picos exotérmicos estão associados à liberação de energia que ocorre devido à nucleação da fase cristalina, pois se trata da transição de uma fase vítrea (metaestável) para uma fase cristalina (estável). Como o pico da análise térmica esta associada à nucleação e o crescimento destas fases cristalinas, é de se esperar um máximo quando as amostras apresentam características vítreas. As diferenças de temperatura indicam diferenças entre as fases formadas.

Na Figura 8, observa-se também apenas um pico exotérmico para o pó fluxante comercial e a presença de dois picos para o pó fluxante isento de flúor. Este fato indica que, para o pó fluxante isento de flúor existe a formação de pelo menos duas fases principais durante a formação do filme de pó fluxante na interface placa molde. Neste caso, não é possível afirmar se a fase secundária formada é uma fase independente ou uma decomposição da primeira fase formada.

A Figura 9 apresenta os espectros de difração de raios-X para os filmes de pós fluxantes obtidos nos testes de solidificação para os insumos P-MCWF e P-MC.

A Figura 9 mostra que as fases cristalinas, caracterizadas pelos picos dos espectros, aumentam de quantidade com o tempo de imersão do amostrador, ou seja, com o aumento do tempo de solidificação ocorre o processo de cristalização.

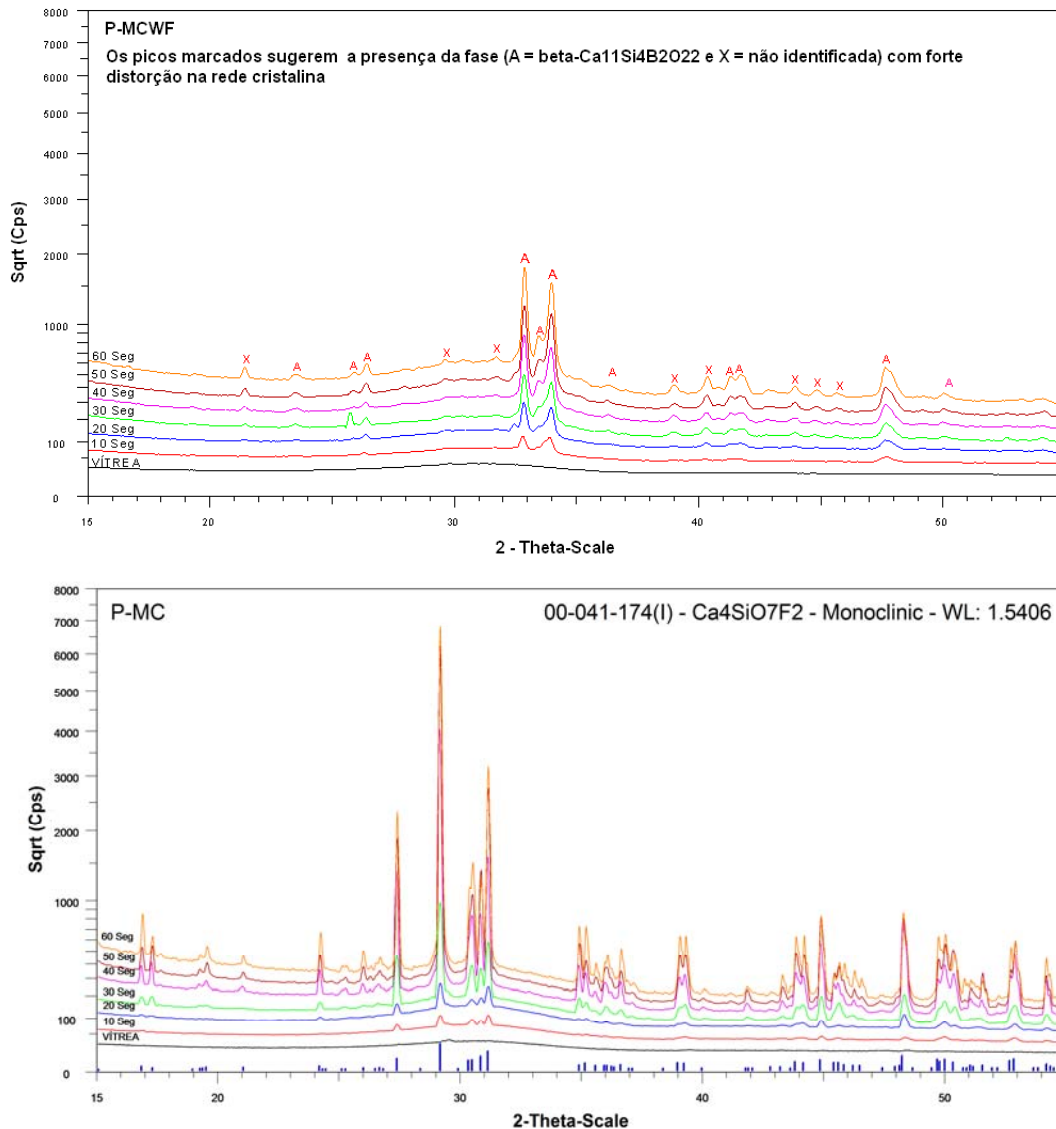


Figura 9. Espectro de difração de raios-X das amostras do filme de pó fluxante solidificados.

A fase cristalina predominante nos filmes de pó fluxante comercial é a cuspidina ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$). Para o pó fluxante isento de flúor as fases não foram identificadas com clareza. Supõe-se a presença da fase contendo boro ($\text{Ca}_{11}\text{Si}_4\text{B}_2\text{O}_{22}$) e outra não identificada, ambas com forte distorção na rede cristalina. Estes resultados estão de acordo como o observado na análise térmica diferencial.

Com base nestes resultados de análise térmica e difração de raios-X, entende-se que a remoção do flúor proporcionou um mecanismo mais complexo de cristalização que deve ser melhor estudado para amplo conhecimento. Entretanto, tal fato não inviabiliza a utilização, pois existe um comportamento periódico de formação de fases, que mesmo sem seus mecanismos definitivamente explicados cumprem seu papel no controle da extração de calor.

De maneira qualitativa, é possível avaliar a evolução das fases cristalinas nas amostras com o tempo, tomando com base os picos das fases no espectro de difração de raios-X e assim, interpretar o grau de cristalinidade de cada um dos filmes solidificados. Neste caso, a proporção foi feita de maneira relativa,



considerando como 100% a intensidade do pico referente à amostra obtida aos 60 segundos. A Figura 10 apresenta a variação da proporção relativa das fases cristalinas com o tempo de imersão do amostrador.

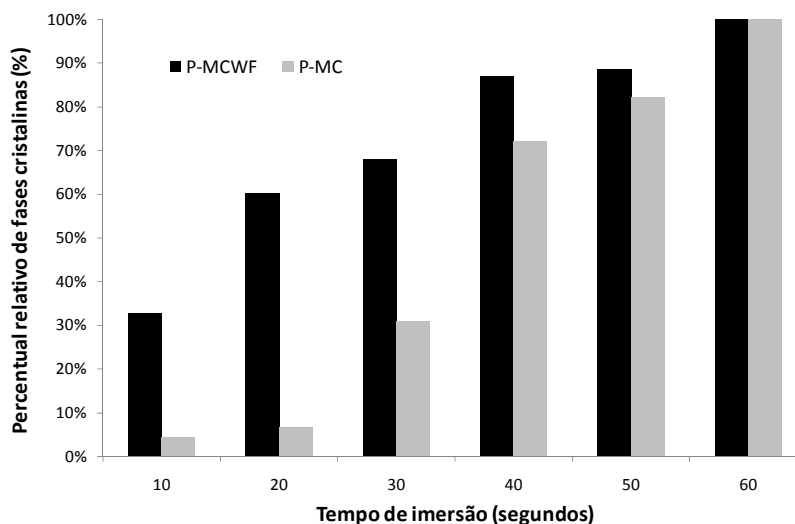


Figura 10. Variação relativa da proporção de fases presentes nos filmes de pó fluxante solidificado.

Conforme Figura 10, o pó fluxante P-MCWF forma fases cristalinas com proporção significativa aos 10 segundos de imersão (aproximadamente 30%). Neste caso, pode-se afirmar que os filmes de pó fluxante obtidos a partir do pó fluxante isento de flúor apresenta maior grau de cristalinidade que o pó fluxante comercial. Este resultado está de acordo com as observações microestruturais.

O fato do pó fluxante isento de flúor apresentar espessura solidificada mais elevada e maior grau de cristalinidade irá implicar em uma maior resistência ao fluxo térmico levando a uma menor extração de calor. Considerando aspectos do processo, a redução da extração de calor é recomendada para o lingotamento de aços médio carbono peritéticos, pois a utilização de altas taxas de extração de calor no lingotamento contínuo desses aços, além de causar variações na espessura solidificada da pele, aumenta a tensão mecânica devido ao incremento na intensidade de contração do aço. Conforme Oliveira et al.,⁽⁴⁾ ambos os resultados podem ter como consequência o favorecimento da ocorrência de trincas superficiais prejudicando a qualidade do produto lingotado.

Com base nestes resultados, entende-se que a composição química estudada é uma alternativa tecnológica viável para substituição dos pós fluxantes contendo flúor para o lingotamento contínuo dos aços médio carbono peritético. A composição testada, além de propiciar os benefícios da remoção do flúor, pode minimizar a condição de extração de calor no processo de lingotamento contínuo, trazendo melhoria da qualidade superficial das placas produzidas.

4 CONCLUSÕES

Neste estudo, utilizou-se testes de solidificação/cristalização piloto para avaliar o comportamento de um pó fluxante isento de flúor em relação ao pó fluxante comercial. Os testes foram realizados para a obtenção de filmes de pó fluxante solidificado em condições similares às obtidas no processo industrial. Além das medidas de fluxo de calor, as amostras foram caracterizadas utilizando técnicas de difração de raios-X, análise térmica diferencial e microscopia ótica.



Com o resultados dos testes e ensaios laboratoriais realizados, verificou-se que os pós fluxantes isentos de flúor apresentam um mecanismo de cristalização mais complexo que o observado para os pós fluxantes comerciais, o que deve ser melhor investigado.

Entretanto, de maneira geral, a comparação entre os pós fluxantes mostrou que o insumo que não contem flúor promove a um fluxo de calor mais estável e aproximadamente 15% inferior ao do pó fluxante comercial.

Esta observação, mostra que existe um grande potencial de utilização da composição isenta de flúor estudada para o lingotamento de aços médio carbono em substituição ao pó fluxante comercial. A composição testada, além de propiciar os benéficos da remoção do flúor, pode minimizar a condição de extração de calor no processo de lingotamento contínuo, trazendo melhoria da qualidade superficial das placas produzidas.

REFERÊNCIAS

- 1 CAMPLIN, J. M.; DUBRAWSKI, J. V. Crystallization of mould powders used in the continuous casting of steel. **Journal of Thermal Analysis**, Volume 40, 1993. pp. 329-334.
- 2 FONSECA, M. V. de A.; GULUZZIO, L. M. L. A vaporização de flúor a partir de fluxantes utilizados no LC de aços: a influência da formulação e as conseqüências da perda de lubrificação na interface placa/molde. In: **56º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e de Materiais**. Brasil: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais – ABM, Belo Horizonte, MG, 2001.
- 3 OLIVEIRA, L. J. S., et. al. **Comportamento dos aços peritéticos durante a solidificação no molde de lingotamento contínuo**. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2008. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica).
- 4 OLIVEIRA, L. J. S.; NASCIMENTO, A. A.; LIMA, M. T. D.; TAVARES, R. P. Estudo da contração dos aços peritéticos durante a solidificação no lingotamento contínuo. In: **41º Seminário de Aciaria – Internacional**. Brasil: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais – ABM, Rezende, RJ, 2010.