

UMA AVALIAÇÃO DOS ASPECTOS TERMODINÂMICOS RELEVANTES PARA O DESEMPENHO DE UM MATERIAL DE COBERTURA DE DISTRIBUIDOR PARA AÇOS DE ULTRA-BAIXO CARBONO¹

Cláudio Antônio Goulart Valadares²

Maria Carolina Campello Bezerra³

Mylene Laurindo Seixas Sá⁴

André Luiz Vasconcellos da Costa e Silva⁵

Resumo

Os materiais empregados como cobertura de distribuidor têm importante interação com o aço líquido, durante o lingotamento. O objetivo deste trabalho é avaliar aspectos termodinâmicos relevantes para o desempenho de um material de cobertura, no lingotamento de aços ultra-baixo carbono (UBC) comparando-os com características de um material industrial e com resultados experimentais obtidos durante seu emprego. As características de fusão do material de cobertura influenciam os aspectos ligados à transmissão de calor no distribuidor. A capacidade de dissolver inclusões não-metálicas é, também uma propriedade associada às características termodinâmicas do material. Por outro lado, a absorção pode resultar em alterações das propriedades do material. A termodinâmica do sistema empregado como material de cobertura influencia diretamente estas características. Neste trabalho busca-se comparar as previsões, da termodinâmica computacional, sobre o comportamento de um material usado em aços UBC, com o desempenho observado de um material industrial. Os pontos onde se observa boa concordância são destacados e os desvios entre as previsões e os resultados são relatadas e suas possíveis causas, discutidas.

Palavras-chave: Termodinâmica; Lingotamento; Distribuidor; Inclusões; Material de cobertura.

AN EVALUATION OF THE THERMODYNAMIC ASPECTS OF A TUNDISH COVER MATERIAL FOR ULTRA-LOW CARBON STEEL RELEVANT TO ITS PERFORMANCE

Abstract

Materials used for tundish cover interact with steel during continuous casting. The main objective of this work is to evaluate the thermodynamic aspects of these materials relevant to their performance when casting ultra-low carbon (ULC) steel. A comparison of thermodynamic characteristics of a commercial material is made with some experimental results. The melting characteristics of the tundish cover material are relevant to heat transfer behavior on the top of the tundish. The ability of the material to dissolve non-metallic inclusions is also an important property, related to its thermodynamic characteristics. The absorption of these inclusions might lead to significant changes in the material behavior. The thermodynamics of the system chosen as a cover material has a direct influence on these aspects. Thus, predictions about the behavior of the cover material made using computational thermodynamics are compared with actual behavior of a commercial material used for casting ULC. Points where agreement is observed are highlighted, deviations between expected and observed results and the possible reasons for these discrepancies are discussed.

Key words: Thermodynamics; Casting; Tundish; Cover material; Inclusions.

¹ Contribuição técnica ao 40º Seminário de Aciaria – Internacional, 24 a 27 de maio de 2009, São Paulo, SP, Brasil.

² M.Sc, CQE/ASQ, Eng. Met., Diretor Técnico Carbox Resende Química Ind Com Ltda, Resende, RJ

³ Mestre em Engenharia, Eng.Prod. Química, Diretora de Operações Carbox Resende Química Ind Com Ltda, Resende, RJ.

⁴ Engenheira Metalúrgica, Gerência de P&D Carbox Resende Química Ind Com Ltda, Resende, RJ

⁵ PhD, M.ASc, Eng. Met., Professor, EEIMVR-UFF, Volta Redonda, RJ, e IBQN, Rio de Janeiro, RJ

1 INTRODUÇÃO

Os materiais empregados como cobertura de distribuidor têm importante interação com o aço líquido, durante o lingotamento. Muitos autores consideram o distribuidor como uma importante etapa de controle de limpeza interna do aço.⁽¹⁾ Certamente, o distribuidor é a última etapa em que alguma ação sistemática de controle de inclusões não-metálicas pode ser tentada.⁽²⁾ Mesmo os que não consideram o distribuidor como uma etapa em que a limpeza interna pode ser promovida reconhecem a importância deste equipamento para evitar a deterioração desta propriedade. Os materiais de cobertura do distribuidor desempenham importantes funções térmicas e metalúrgicas e interagem diretamente com o aço líquido.

O controle da limpeza interna dos aços de ultrabaixo carbono é importante para a garantia de um desempenho satisfatório nas operações de revestimento, conformação e acabamento posteriores e critérios de limpeza interna são estabelecidos especificamente para estes aços; inclusões de alumina são as mais relevantes, nestes aços.⁽³⁾ Estas inclusões provêm, principalmente, da desoxidação do aço com alumínio e, eventualmente, de sua reoxidação.

As características de fusão do material de cobertura influenciam os aspectos relacionados a transmissão de calor pela superfície do distribuidor. A capacidade de dissolver as inclusões não-metálicas presentes no aço é, também, uma propriedade importante, associada às características termodinâmicas do material. Por outro lado, o processo de absorção pode resultar em alterações significativas das propriedades do próprio material de cobertura. Assim, a escolha do material ideal e da quantidade a empregar para cada tipo de aço é relativamente complexa. A termodinâmica do sistema empregado como material de cobertura influencia diretamente estas características e deve ser considerada no processo de seleção do material de cobertura.

O objetivo deste trabalho é avaliar os principais aspectos termodinâmicos relevantes para o desempenho de um material de cobertura, no lingotamento de aços de ultrabaixo carbono, comparando-os com características de um material empregado industrialmente e com alguns resultados experimentais obtidos durante seu emprego.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção as principais funções do material de cobertura do distribuidor, relacionadas as suas propriedades termodinâmicas são revistas. São também discutidos alguns aspectos diretamente ligados a aplicação destes materiais a aços de ultrabaixo carbono.

2.1 Remoção de Inclusões pelo Material de Cobertura do Distribuidor

É usual identificar três etapas importantes no processo de remoção de inclusões não-metálicas quando se emprega uma escória:⁽⁴⁾ (a) transporte da inclusão até a interface metal-escória; (b) separação da inclusão do metal e (c) dissolução da inclusão na escória. Estudos de fluidodinâmica do distribuidor são, normalmente, focalizados no transporte da inclusão até a interface metal-escória.

2.1.1 Passagem da inclusão para a escória

Estudos têm demonstrado que a passagem da inclusão do metal para a escória é influenciada por diversas variáveis, principalmente a energia interfacial entre a inclusão e a escória e a viscosidade da escória.^(4,5) Embora os fenômenos que governam esta etapa sejam os mesmos nos diferentes processos de metalurgia secundária, a elevada viscosidade dos materiais de cobertura em relação a escórias de forno panela se traduz em diferenças significativas de comportamento. Recentemente Valdez e colaboradores estimaram que, para inclusões usuais, tais como alumina, seria necessário energias superficiais acima de 0,41 N/m, excessivamente elevadas, portanto, para que a separação fosse a etapa controladora, em escórias de distribuidor.⁽⁴⁾ Por outro lado, como as inclusões, em geral, são mais densas que a escória, sua dissolução na escória é importante para evitar que sejam re-arrastadas para o metal, já que permaneceriam na interface metal-escória. Além disto, experimentos e simulações realizados por Solhed, Jonsson e Jönsson⁽⁶⁾ indicam que a estrutura da interface, no distribuidor, pode ser bem mais complexa, com instabilidades, resultando em inclusões e partículas de escória no metal imediatamente abaixo da interface. Ainda assim, não é esperado que esta etapa seja a controladora no processo de remoção de inclusões.

2.1.2 Dissolução das inclusões na escória

Inicialmente, os principais estudos de dissolução realizados envolviam testes de cilindros rotativos em escória, tipicamente empregados para avaliação de refratários. Mais recentemente, o processo de dissolução de pequenas partículas vem sendo bastante estudado.^(4,5,7) As diferenças de relação área volume e os fenômenos relacionados ao movimento das partículas e aos efeitos de forma indicam que os resultados obtidos em testes com cilindros rotativos podem não ser completamente transferíveis para os fenômenos associados a inclusões. De uma forma geral, o controle do processo de dissolução tem sido atribuído a difusão,^(5,7) persistindo discussões sobre o melhor modelo cinético para descrever o processo. Os estudos do grupo de Sridhar focalizaram escórias tanto no sistema binário CaO-Al₂O₃⁽⁵⁾ como ternário CaO-Al₂O₃-SiO₂,⁽⁴⁾ enquanto o grupo de Wollants⁽⁷⁾ relata resultados neste ternário.

Recentemente, Valdez, Shannon e Sridhar⁽⁴⁾ demonstraram uma correlação inversa entre o tempo total de dissolução das inclusões e a razão entre a força motriz para a dissolução, expressa como a diferença entre a composição na interface inclusão-escória e a composição média da escória (ΔC), e a viscosidade da escória (η):

$$\tau = 2,04 \times 10^{-2} / (\Delta C / \eta) (s^2 / m^2)$$

Desta forma, o nível de saturação da escória no composto dominante na inclusão não-metálica e a viscosidade da escória serão fatores dominantes na capacidade desta escória eliminar e reter as inclusões não-metálicas.

2.2 Estabilidade Química dos Óxidos da Escória

Avaliando os aspectos termoquímicos da potencial interação do pó de cobertura com o aço, alguns autores preconizam o uso de materiais básicos, para reduzir o potencial de reoxidação do aço pela escória formada⁽⁸⁾ e assimilar as inclusões de alumina.⁽⁹⁾ Embora estas sugestões sejam apoiadas por cálculos de

equilíbrio termodinâmico, é necessário considerar que o tempo de residência do metal, na interface metal-escória, no distribuidor, é muitas vezes inferior ao tempo de interação metal-escória em uma panela, de forma que, embora o material de cobertura possa ser alterado em direção ao equilíbrio termodinâmico, é discutível se o tempo de residência do metal e a relação entre as massas de escória e de metal seriam suficientes para causar alterações observáveis, do ponto de vista de reoxidação, no metal. Naturalmente, sob o ponto de vista do nível de saturação em alumina, a sugestão do uso de escórias básicas pode ser favorável, uma vez que é possível obter atividades bastante baixas, deste óxido, nestas escórias.

2.3 Temperatura de Operação Versus Temperatura Líquidus

Embora não receba atenção explícita em diversos estudos relacionados a dissolução de inclusões em escórias, é evidente que a diferença entre a temperatura de operação e a temperatura líquidus da escória terá impacto significativo sobre seu comportamento: viscosidade, capacidade de isolamento térmico (presença de uma camada não fundida no topo do distribuidor) e a própria força motriz para a dissolução estarão ligadas a esta diferença de temperaturas. Pós de cobertura básicos, por exemplo, podem ser sujeitos a “solidificação prematura” (formação de crosta),⁽¹⁰⁾ com inconvenientes operacionais, eventualmente só resolvidos pelo emprego de camadas de diferentes materiais na cobertura do distribuidor. Além disso, os pós de cobertura básicos não são bons isolantes térmicos. Quando se utiliza este tipo de cobertura faz-se necessário também o uso de um produto que seja isolante térmico, fazendo-se uma operação chamada popularmente de “sanduíche”, - Aço – material básico de baixo ponto de fusão – material isolante.

2.4 Materiais de Cobertura para Aços Ultrabaixo Carbono

O material de cobertura para distribuidor é usado para desempenhar as seguintes funções:

- formar uma proteção contra reoxidação pelo ar da superfície do aço líquido;
- prover isolamento térmico para evitar perda de temperatura do aço no distribuidor e evitar a radiação térmica aos operadores e equipamentos; e
- formar uma camada líquida de escória para absorção de inclusões.

Além disso, espera-se que o material de cobertura de distribuidor não reaja com aço para não ocorrer alterações na composição química no distribuidor (ex.: *pick up* de carbono, redução de alumínio dissolvido no aço, *pick up* de silício em aço acalmado ao alumínio, *pick up* de nitrogênio, etc). Espera-se também que não reaja com os refratários (revestimento de trabalho do distribuidor, geralmente a base de MgO, tubo longo, tampão, etc) para evitar desgaste prematuro nos mesmos.

A literatura que avalia os resultados práticos da aplicação de materiais de cobertura sobre os aços ultrabaixo carbono é relativamente limitada. Há uma atenção considerável com respeito a possibilidade de absorção de carbono mas poucos artigos apresentam avaliações quantitativas do efeito do material de cobertura sobre a limpeza do aço.

Em geral, para se lingotar aços ultrabaixo carbono (UBC) utiliza-se materiais de cobertura de distribuidor isentos de carbono. Pode-se usar materiais isolantes como materiais a base de MgO. Entretanto, como o MgO tem alto ponto de fusão, esse tipo de material não forma uma camada líquida. Sem a camada líquida, não há

absorção de inclusões e nem ocorre a proteção contra a reoxidação, pois é a camada líquida que é impermeável ao ar atmosférico. Além disso, devido ao alto ponto de fusão do MgO, pode ocorrer, com frequência, formações de crostas sólidas na superfície do distribuidor, chamadas de “lage”, trazendo dificuldades na operação de medição de temperatura, amostragem de aço e para manuseio do tubo longo nas trocas de panela.

Outros materiais utilizados são os materiais a base de CaO e Al₂O₃ que formam aluminatos de cálcio de baixo ponto de fusão. Em geral, observam-se dois problemas com o uso destes materiais.

Em primeiro lugar, como são materiais de baixo ponto de fusão, fundem rapidamente, não apresentando, portanto, boas características de isolamento térmico. Além disto, logo após a fusão, iniciam um processo de solidificação de uma crosta sólida sobre a superfície do distribuidor.

O segundo problema, mais sério e de difícil constatação é que essas escórias líquidas formadas são de baixa viscosidade e baixa tensão interfacial. Essas características são boas para absorção de inclusões. Por outro lado, tornam muito fácil a emulsificação da escória com o aço líquido. Essa facilidade permite que pequenas gotas de escória líquida sejam arrastadas pelo aço líquido, quer seja pela turbulência do banho, quer seja pela formação de vórtice na região de saída da válvula, tornando-se fontes de inclusões exógenas na subsuperfície do produto lingotado.

Tais problemas têm levado os fornecedores de insumos a desenvolver novos produtos, quebrando paradigmas buscando prover soluções que atendam a maioria das funções que um material de cobertura deve desempenhar.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Foi desenvolvido um material de cobertura de distribuidor a base de silicato de alumínio, com a composição química apresentada na Tabela 1. Este material foi empregado no lingotamento contínuo de diversas seqüências de aços ultrabaixo carbono, desoxidados ao alumínio. Em diferentes momentos das seqüências, a escória do distribuidor foi amostrada e a temperatura, medida. Os resultados das análises químicas efetuadas em cinco corridas e das viscosidades calculadas destas amostras estão apresentados na Tabela 1.

Cálculos termodinâmicos foram realizados empregando-se o software Thermo-calc⁽¹¹⁾ e o banco de dados SLAG2⁽¹²⁾ derivado dos trabalhos do IRSID.⁽¹³⁾

Tabela 1. Composições químicas e viscosidade calculada do material de cobertura

Comp.	Material de cobertura <i>in natura</i>	Material de cobertura Base calcinada	1ª corrida		2ª corrida		3ª corrida		4ª corrida		5ª corrida	
			Am. 01	Am. 02	Am. 03	Am. 04	Am. 05	Am. 06	Am. 07	Am. 08	Am. 09	Am. 10
SiO ₂	54,96	55,52	51,66	51,30	52,15	49,50	49,59	54,08	45,00	40,27	48,87	45,19
CaO	7,12	7,19	6,78	7,35	6,82	7,14	7,91	8,13	7,36	7,08	7,60	6,78
MgO	1,98	2,00	1,73	1,37	1,64	1,83	1,66	1,66	2,85	3,18	2,18	3,19
Al ₂ O ₃	20,58	20,79	25,86	25,76	25,94	26,86	26,00	24,34	26,60	30,18	25,14	26,17
Fe ₂ O ₃	0,80	0,81	2,61	2,58	2,46	3,27	2,96	1,16	4,84	6,30	4,02	6,90
TiO ₂	0,03	0,03	1,01	1,01	0,73	1,44	1,00	0,46	2,68	3,63	1,96	3,62
K ₂ O	0,28	0,28	0,28	0,28	0,19	0,26	0,29	0,28	0,24	0,24	0,26	0,24
Na ₂ O	10,00	10,10	9,00	9,50	9,60	8,90	9,00	9,60	8,70	8,20	9,00	6,60
Ct	0,82	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PPC	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Viscosidade a 1550oC (Poise) calc.	75,37	75,42	94,33	86,57	90,12	86,42	78,50	81,67	62,10	60,57	70,42	77,99

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados na Tabela 1 indicam, principalmente, o aumento do teor de alumina durante a utilização do material de cobertura. Os valores significativos de óxidos de ferro (medidos a partir da análise do teor de ferro na escória) não devem ser representativos da escória, sendo, possivelmente, associados a metal fisicamente entranhado na escória, consistente com a irregularidade interfacial mencionada acima. Do ponto de vista termodinâmico estes valores não poderiam representar teores de óxido de ferro em equilíbrio com o aço, pois a atividade calculada, como “FeO”, seria excessivamente elevada. Uma possibilidade que poderia justificar a presença de pequena parte do ferro como óxido de ferro seria a reoxidação do metal, decorrente da passagem do oxigênio do ar através do material de cobertura. Sasai e Mizukami,⁽¹⁴⁾ por exemplo, observaram uma dependência inversa da reoxidação com a espessura da camada protetora. Em experimentos de resfriamento rápido observaram ainda, junto a interface metal-alumina em pó, a formação de uma película de óxido líquido contendo óxidos de ferro.

Desta forma, as análises termodinâmicas realizadas enfatizaram o efeito do aumento do teor de alumina sobre o comportamento do material de cobertura. Embora seja a opinião dos autores que o aumento do teor de alumina seja devido à captura e posterior dissolução de inclusões de alumina, do aço, é importante avaliar outros mecanismos, associados a reoxidação, como será discutido adiante (item 4.2).

4.1 Temperatura Líquidus do Material de Cobertura

A Figura 1 apresenta uma seção do diagrama de fases do sistema em questão, a 1.560°C, indicando a localização da composição do material em base calcinada. As fases sólidas indicadas são as primeiras a precipitar nos campos indicados, onde co-existem, nesta temperatura, líquido e sólido.

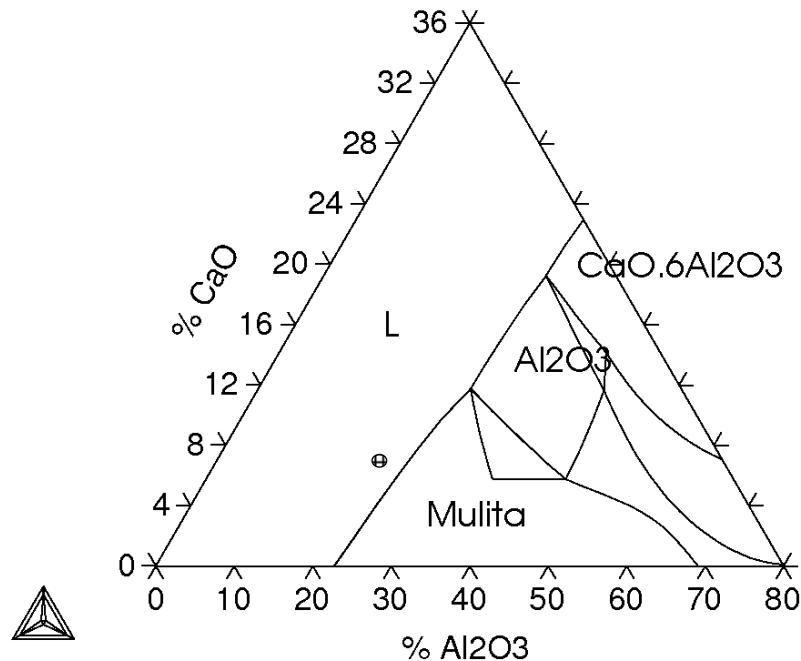


Figura 1: Seção isotérmica a 1560°C do sistema $-Al_2O_3-CaO-MgO-Na_2O-SiO_2$ com $\%MgO=2\%$ e $\%Na_2O=10\%$. O ponto indica a composição aproximada do material de cobertura calcinado. Nos campos a direita do diagrama ocorre a precipitação de alguma fase sólida. A primeira fase sólida precipitada em cada campo está indicada. (L= líquido)

A Figura 2 apresenta a fração das fases presentes, calculada em equilíbrio, no material de cobertura com a composição “base calcinada”. A temperatura líquidus é de aproximadamente 1.525 °C e a primeira fase a precipitar é mulita ($3 Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$). Observa-se que, em ampla faixa de temperatura, a fração de líquido presente, em equilíbrio, é elevada (mínimo de 75% a 1.300°C, para a faixa de temperatura explorada).

Da mesma forma, o aumento do teor de alumina no material de cobertura calcinado, mantendo-se a proporção de todos os demais óxidos constantes, leva a precipitação de mulita como primeira fase sólida, a cerca de 24,3% de Al_2O_3 a temperatura de 1.560 °C, como mostra a Figura 3.

É evidente, destes cálculos, que o material de cobertura opera, junto ao metal, em temperaturas e condições muito próximas ao aparecimento de uma fase sólida (mulita).

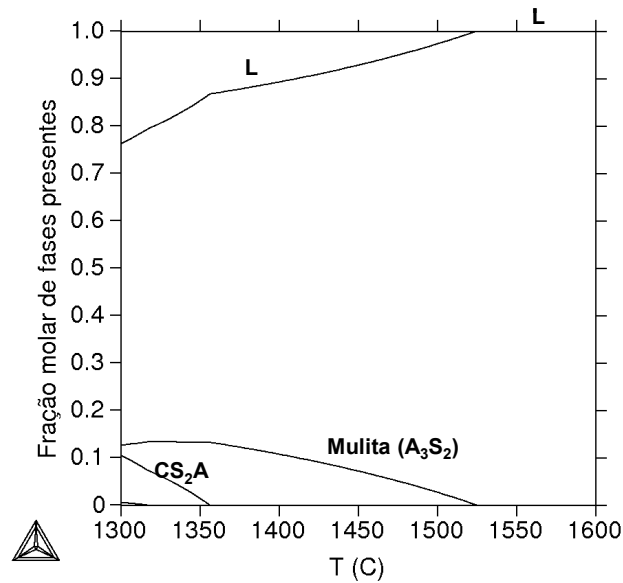


Figura 2: Fração de fases presentes, em equilíbrio, no material de cobertura calcinado, em função da temperatura. Acima de aproximadamente 1525°C existe somente a fase líquida (L). À temperatura líquidus aparece a fase sólida mulita

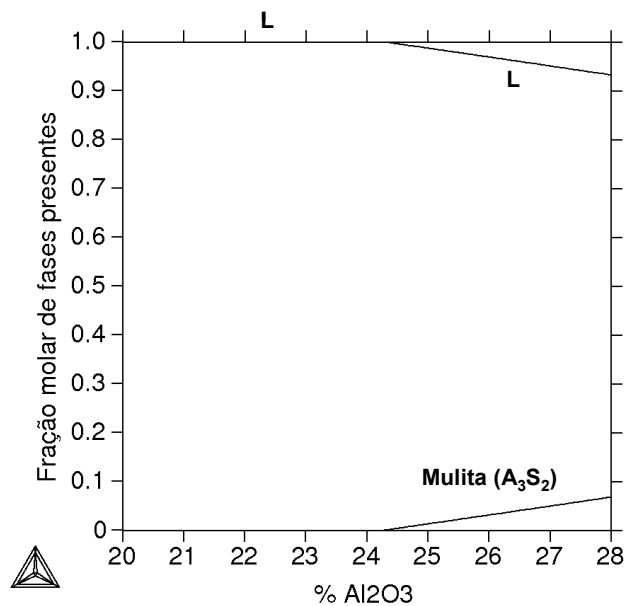


Figura 3: Fração de fases presentes, em equilíbrio, quando a concentração de alumina no material de cobertura calcinado é aumentada. Calculado a 1560°C. A primeira fase que precipita é mulita.

Como o material de cobertura é submetido a um gradiente de temperatura significativo, é razoável supor que a fração de líquido presente no sistema só será unitária junto à superfície que se encontra em contacto com o metal líquido.

Analisando-se as composições dos materiais de cobertura usados e as temperaturas correspondentes, é possível comparar a condição reinante com a linha de saturação em mulita do sistema, como mostra a Figura 3. Para estes cálculos adotou-se a proporção de óxidos presentes no material de cobertura calcinado, um valor estimado de 1% de FeO e variou-se o teor de alumina. Observa-se que os materiais de cobertura usados se situam razoavelmente próximos a linha de

saturação em mulita, indicando, possivelmente, que as alterações de composição química associadas diminuem ou cessam quando esta saturação é atingida. Qualitativamente esta observação é equivalente a de Valdez, Shannon e Sridhar,⁽⁴⁾ em materiais de cobertura e de⁽¹⁵⁾ em fluxantes de lingotamento contínuo: estes autores, entretanto, observaram a saturação em alumina, o que corresponderia ao equilíbrio termodinâmico, diferentemente do caso presente, em que a escória ainda não está saturada em alumina e, portanto, não atingiu o equilíbrio ou o limite de solubilidade neste óxido. Como não há saturação, a eventual interrupção da dissolução deveria ser devida a motivos cinéticos como, por exemplo, o aparecimento de uma fase sólida (mulita) que dificultasse o transporte no líquido remanescente. Caso se supusesse que a precipitação da alumina ocorreria de forma metaestável (por dificuldade de nucleação da mulita, por exemplo) cerca de 4% de alumina a mais do que o apresentado na Figura 4 seria necessário para atingir a saturação em alumina, a cada temperatura.

É interessante notar, também, que pode não ocorrer a precipitação de mulita, mantendo-se o material de cobertura no estado líquido. Aplicando-se dois critérios propostos para avaliar a facilidade de cristalização de vidros do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Na}_2\text{O-SiO}_2$ observa-se que a composição do material de cobertura em questão não se enquadra, por nenhum dos dois critérios propostos,⁽¹⁶⁾ na região mais propensa à cristalização.

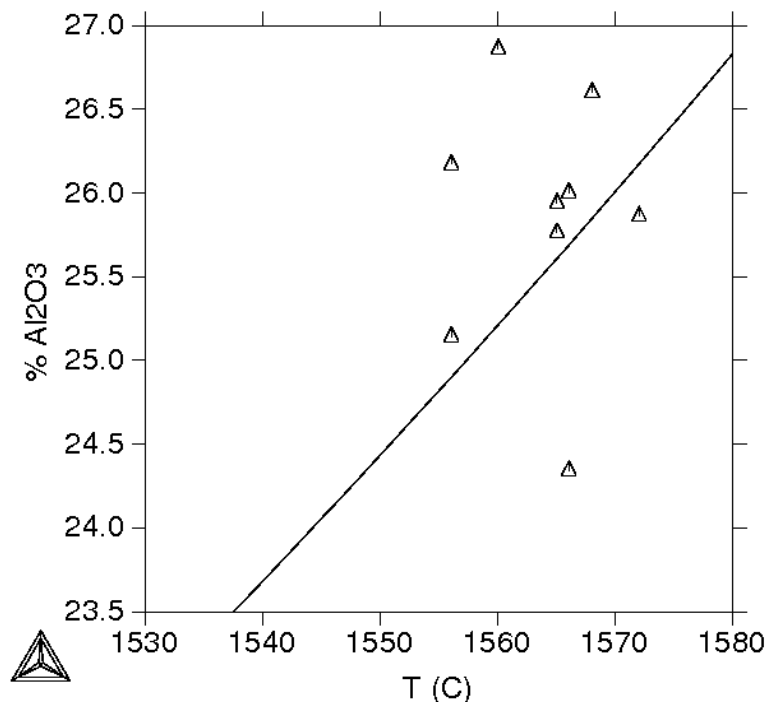


Figura 4: Teores de alumina no material de cobertura usado, em função da temperatura no momento da amostragem. A linha indica o teor de alumina calculado para a saturação do material de cobertura calcinado em mulita (considerada a presença de 1% de FeO, nos cálculos).

4.1.1 Saturação e ΔC

Comparativamente aos materiais de cobertura básicos estudados na literatura, a diferença de composição entre a composição média do material de cobertura e aquela em equilíbrio com a alumina (o ΔC) é consideravelmente mais baixa neste material de cobertura. Expressa em percentagem em peso, o valor é de cerca de 8 a 10%. Comparando-se com materiais de cobertura do sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

esta composição não seria uma das mais favoráveis, sob o ponto de vista do critério $\Delta C/\eta$, proposto por Valdez, Shannon e Sridhar.⁽⁴⁾ Entretanto, a adição de 10% de Na_2O tem efeito significativo sobre a viscosidade do material de cobertura; uma tentativa de estimar este efeito através da fórmula de Riboud⁽¹⁷⁾ indica uma redução de 75% na viscosidade, às temperaturas em questão.

4.2 Estabilidade dos Óxidos

A presença de sílica em teores relativamente elevados é uma característica importante do material de cobertura em questão. Valores da ordem de 39-40% SiO_2 são relatados, em materiais de cobertura básicos. Nestes casos, a atividade da sílica é significativamente reduzida pela presença de CaO , principalmente. As atividades da sílica e da alumina no material de cobertura foram calculadas, para uma temperatura constante, em função da quantidade de alumina presente no material de cobertura, como mostra a Figura 5.

Observa-se que a atividade da sílica é relativamente elevada. A combinação das atividades é tal que a redução da sílica pelo alumínio do aço (na faixa de 0,02-0,04%) é viável, como discutido no item 2.2. Isto poderia conduzir a reoxidação e conseqüente aumento da percentagem de alumina no material de cobertura, através da reação:

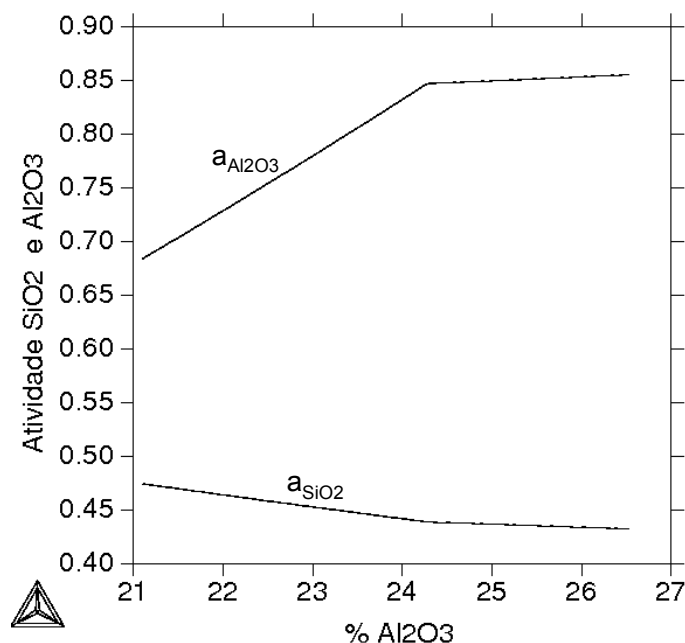
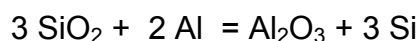


Figura 5: Atividade calculada da alumina e da sílica no material de cobertura, em função da quantidade de alumina, na temperatura de 1560°C.

Este aumento ocorreria desde que o material de cobertura fosse, capaz de captar, efetivamente, tais inclusões, como discutido anteriormente. Entretanto, as corridas acompanhadas com este material de cobertura não apresentaram acréscimo de silício mensurável. Foi acompanhado o lingotamento de cerca de 36.000 t de aços ultrabaixo carbono acalmado ao alumínio sem se verificar nenhuma variação no teor de silício deste material, cujo teor máximo de silício especificado é de 0,03%.

4.3 Propriedades Físicas

Medidas experimentais de propriedades físicas importantes para o material de cobertura, tais como condutividade térmica efetiva (incluindo radiação), viscosidade e mesmo densidade, são escassas. É interessante ressaltar, entretanto, a significativa diferença estrutural esperada entre o material em questão e um material de cobertura básico “usual”. Um critério comum para caracterização de líquidos contendo sílica é a quantidade de oxigênio não ligado em pontes (*non-bridging oxygen* NBO) por átomo de coordenação tetraédrica (T).⁽¹⁷⁾ Enquanto um material de cobertura básico, típico, tem valores de NBO/T na faixa de 3, o material aqui testado apresenta NBO/T de 0,2. Embora Mills et al.⁽¹⁷⁾ tenham proposto uma relação inversa entre NBO/T e condutividade térmica, trabalhos recentes vêm questionando esta relação empírica.^(18,19)

5 CONCLUSÕES

As propriedades termodinâmicas consideradas relevantes para o desempenho de um material de cobertura para distribuidor de lingotamento contínuo de aços ultrabaixo carbono foram analisadas e calculadas.

A composição inovadora do material conduz a resultados interessantes: o material de cobertura opera em condições próximas a saturação com mulita. Ao longo de seu emprego o aumento do teor de alumina, possivelmente causado por absorção de inclusões não-metálicas, leva a condição de saturação naquela fase. Embora a força motriz para a dissolução da alumina, por difusão, seja menor do que a observada em materiais básicos, o uso de oxido alcalino parece ter um forte efeito reduzindo a viscosidade do material, especialmente na região próxima ao aço, onde a fração de líquido é igual ou próxima a unidade.

Em vista da presença de elevada quantidade de óxido de baixa estabilidade (sílica) é conveniente a realização de mais estudos para avaliar os aspectos relacionados a potencial reoxidação associada ao material de cobertura. Da mesma forma, estudos mais completos sobre a limpeza do aço produzido complementarão de forma importante esta avaliação.

REFERÊNCIAS

- 1 SAHAI, Y.; EMI, T. *Tundish technology for clean steel production*. Singapore: World Scientific, 2007.
- 2 WAY, L.D. Cleanness, castability, and surface quality of formable sheet steels. *Materials Science and Technology*, v. 17, n. 10, p. 1175-90, 2001.
- 3 INTERNATIONAL IRON AND STEEL INSTITUTE. *IISII study on clean steel*. Brussels, 2004.
- 4 VALDEZ, M.; SHANNON, S.; SRIDHAR, S. The ability of slags to absorb solid oxide inclusions. *ISIJ International*, v. 46, n. 3, p. p. 450-7, 2006.
- 5 LEE, S.H.; TSE, C.; YI, K.W.; MISRA, P.; CHEVRIER, V.; ORRLING, C.; SRIDHAR, S.; CRAMB, A.W. Separation and dissolution of Al₂O₃ inclusions at slag/metal interfaces. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 282, p. 41-8, 2001.
- 6 SOLHED, H.; JONSSON, L.; JÖNSSON, P. A theoretical and experimental study of continuous-casting tundishes focusing on slag-steel interaction. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 33, n. 2, p. 173-85, 2002

- 7 VERHAEGHE, F.; LIU, J.; GUO, M.; ARNOUT, S.; BLANPAIN, B.; WOLLANTS, P. Determination of the dissolution mechanism of Al₂O₃ in CaO-Al₂O₃-SiO₂ liquids using a combined experimental-numeric approach. *Journal of Applied Physics*, v. 103, p. 1-8, 2008.
- 8 CRAMB, A.W.; BRYNE, M. *Iron and Steelmaker*, v. 15, p. 39-48, 1988 apud WAY, L.D. Cleanness, castability, and surface quality of formable sheet steels. *Materials Science and Technology*, v. 17, n. 10, p. 1175-90, 2001 apud WAY, L.D. Cleanness, castability, and surface quality of formable sheet steels. *Materials Science and Technology*, v. 17, n. 10, p. 1175-90, 2001.
- 9 MCLEAN, A. *Steel Technology International*, p. 195-9, 1989 apud WAY, L.D. Cleanness, castability, and surface quality of formable sheet steels. *Materials Science and Technology*, v. 17, n. 10, p. 1175-90, 2001.
- 10 DOUGLAS, R.G. ISS Steelmaking Conf Proc. 1996 apud WAY, L.D. Cleanness, castability, and surface quality of formable sheet steels. *Materials Science and Technology*, v. 17, n. 10, p. 1175-90, 2001.
- 11 SUNDMAN, B.; JANSSON, B.; ANDERSSON, J.O. *The Thermo-Calc databank system*. CALPHAD, v. 9, p. 153-90, 1985.
- 12 SUNDMAN, B. *SLAG2- IRSID database*. Stockholm, Sweden: KTH. 2000.
- 13 GAYE, H.; LEHMANN, J.; MATSUMIYA, T.; YAMADA, W. A statistical thermodynamics model of slags: applications to systems containing S, F, P₂O₅ and Cr oxides. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON MOLTEN SLAGS AND FLUXES, 4., 1992, Sendai, Japan. [S.I.]:: ISIJ, s.d.
- 14 SASAI, K.; MIZUKAMI, Y. Reaction-Mechanism between Alumina Graphite Immersion Nozzle and Low-Carbon Steel. *Isij International*, v. 34, n. 10, p. 802-9, 1994.
- 15 YU, X.; POMFRET, R.J.; COLEY, K.S. Dissolution of alumina in mold fluxes. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 28, p. 275-9, 1997.
- 16 BARBIERI, L.; FERRARI, A.M.; LANCELLOTTI, I.; LEONELLI, C., Crystallization of (Na₂O-MgO)-CaO-Al₂O₃-SiO₂ glassy systems formulated from waste products. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 83, n. 10, p. 2515-20, 2000.
- 17 VDEh. *Slag atlas*. Dusseldorf: Stahleisen, 1995. p. 616.
- 18 OZAWA, S., SUSU, M., Effect of Na₂O additions on thermal conductivities of CaO-SiO₂ slags. *Ironmaking and Steelmaking*, v. 32, n. 6, p. 487, 2005.
- 19 ERIKSSON, R.; HAYASHI, M.; SEETHARAMAN, S. Thermal diffusivity measurements of liquid silicate melts. *International Journal of Thermophysics*, v. 24, n. 3, p. 785-97, 2003.