

A INFLUÊNCIA DA UMIDADE NOS FLUXANTES PARA LINGOTAMENTO CONTÍNUO DE AÇOS ¹

Mylene Laurindo de Seixas Sá ²
Maria Carolina Campelo Bezerra ³
Cláudio Antônio Goulart Valadares ⁴
Anibal de Oliveira Lavinás ⁵
Antônio Hélio da Silva ⁶
José de Alencar Quaresma ⁶
Nilson Ferreira Gomes ⁶
Ivan Pena Rocha ⁶

Resumo

O fluxante é utilizado no Lingotamento Contínuo dos aços, a fim de garantir a lubrificação e controlar a transferência de calor no molde, além de evitar a re-oxidação do aço líquido, absorver inclusões e atuar como isolante térmico durante o processo de solidificação do aço. Ele é constituído de uma mistura de óxidos minerais, material carbonoso e agentes aglomerantes, e o seu papel é fundamental para garantir a continuidade do processo. A umidade presente na atmosfera e nos equipamentos industriais tende a ser absorvida pelos fluxantes, que são higroscópicos, podendo influenciar no desempenho do produto no molde, seja pela formação de aglomerados ou pela formação de bolhas no filme de escória, o que pode levar à ocorrência de *breakouts*, ocasionando acidente pessoal e perda de produtividade. O objetivo deste trabalho é verificar a evolução do teor de umidade nos fluxantes desde o momento em que ele é fabricado até o momento de sua utilização no cliente, considerando as condições de armazenamento, temperatura ambiente e umidade relativa do ar. Para isso, determinou-se o teor de umidade em estufa a 150°C e de água de cristalização pelo método *Karl Fisher* a 750°C, de diferentes tipos de fluxantes utilizados em três diferentes usinas siderúrgicas. Amostras coletadas em diferentes locais foram avaliadas, a fim de se obter uma relação entre o tempo até a utilização do produto, a umidade presente no fluxante e as condições de armazenamento dos materiais.

Palavras-chave: Fluxante; Lingotamento contínuo; Umidade; Água de cristalização.

MOISTURE INFLUENCE ON MOULD FLUXES FOR CONTINUOUS CASTING OF STEELS

Abstract

Mold flux is used in continuous casting of steel, to ensure the lubrication and control the heat transfer in the mould, beyond prevent the re-oxidation of liquid steel, absorb inclusions and act as thermal insulation during the solidification of steel. It consists of a mixture of mineral oxides, carbonaceous materials and binders, and their role is vital to ensure the continuity of the process. The moisture in the atmosphere and industrial equipment tends to be absorbed by mould fluxes, which are hygroscopic and can influence the performance of the product in the mould, either by excessive slag rim formation or bubbles in the slag film formation. It can lead to occurrence of breakouts, causing personal accident and loss of productivity. The main goal of this paper is to check the progress of moisture content in mould fluxes from the moment when it is manufactured until the time of their use in the customer, considering the conditions of storage, temperature and relative humidity. For that, it was determined the moisture content in oven at 150°C and crystallization water by *Karl Fisher* method at 750°C in different types of mould fluxes used in three different steel plants. Samples collected at different sites were evaluated in order to obtain a relationship between the time of use of the product, moisture present in mould flux and conditions of storage of material.

Key words: Mould flux; Continuous casting; Moisture; Crystallization water.

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

² *Engenheira Metalurgista, Pesquisa e Desenvolvimento da Carbox.*

³ *M.Sc em Engenharia de Metalurgia e Materiais, Engenheira Química, Diretora de Operações da Carbox.*

⁴ *M.Sc, CQE/ASQ, Engenheiro Metalurgista, Diretor Técnico da Carbox.*

⁵ *Engenheiro Mecânico, Assistente Técnico da Carbox.*

⁶ *Assistente Técnico da Carbox.*

1 INTRODUÇÃO

As usinas siderúrgicas estão cada vez mais focadas em segurança e aumento de produtividade sem perda de qualidade. O fluxante tem um importante papel na continuidade do processo de fabricação do aço, uma vez que o mau desempenho deste produto no molde pode ocasionar em redução de velocidade. Em casos mais extremos, há a ocorrência de rompimentos de pele, ou *breakouts*, onde, além do risco de acidentes, faz-se necessária a interrupção do processo de Lingotamento Contínuo.

Uma das causas do fluxante apresentar desempenho inadequado, durante a sua utilização, é a presença de umidade excessiva, o que o torna uma das principais fontes de contaminação do aço pelo hidrogênio no lingotamento contínuo, após as reações metal-escória. O teor de hidrogênio nos fluxantes é considerado relevante, tendo em vista que o seu teor de água total é relativamente alto, em torno de 2% a 3%,⁽¹⁾ dependendo do tipo de matéria-prima utilizada.

Os fluxantes possuem fases cristalinas que contém aluminatos e silicatos de cálcio, que reagem com a água, gerando a chamada “pega hidráulica”, similar ao que ocorre com o cimento portland. A pega hidráulica é um fenômeno de dissolução de íons e subsequente precipitação de hidratos. Quando ocorre a mistura do cimento em água, há a dissociação dos compostos iniciais (fases anidras), gerando uma solução com íons de cálcio (Ca^{2+}) e hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$). Quando a solução torna-se saturada, esses íons começam a nuclear e precipitar na forma de hidratos de aluminato de cálcio, tornando a solução novamente insaturada e, portanto capaz de dissolver outras fases anidras. O processo então prossegue com a nucleação e crescimento de cristais, que vão precipitando e formando uma estrutura rígida entre as partículas.⁽²⁾

Os principais problemas que a presença de água no fluxante pode causar durante o lingotamento contínuo são:

- formação de aglomerados que provocam uma fusão irregular do fluxante, que prejudica o desempenho do mesmo no molde;
- formação de bolhas no filme de escória: a água presente no fluxante e no molde é absorvida pela escória líquida na forma de íons hidroxila (OH^-), que em seguida se transforma em vapor de água, formando os microporos. Dessa forma, a transferência de calor é reduzida e a pele em solidificação é formada mais abaixo da posição original. Além disso, o consumo de fluxante é menor, devido à instabilidade das marcas de oscilação. Esta situação pode ocasionar um *breakout* por indução de H_2 ⁽³⁾ e é esquematizada na Figura 1.

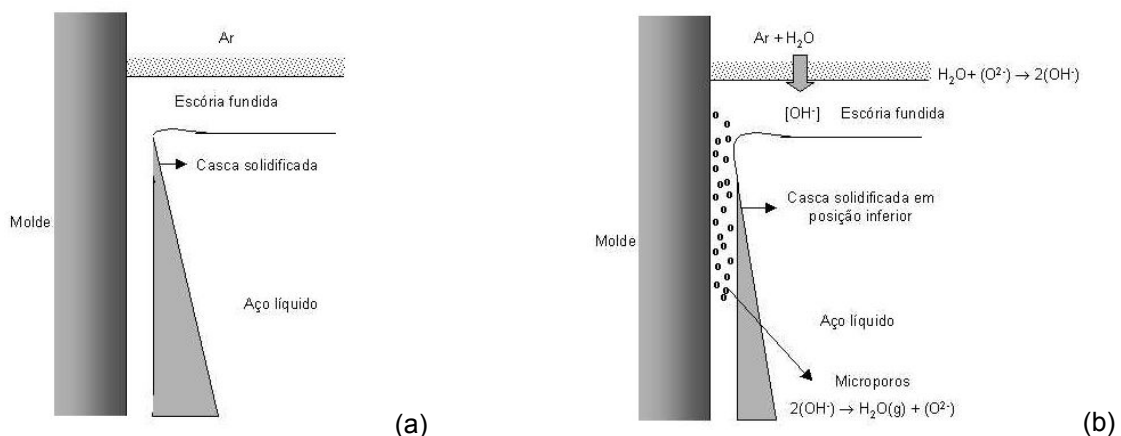


Figura 1: Esquema da solidificação do aço (a) condição normal e (b) condição com umidade excessiva.

Além disso, há estudos que defendem a teoria de que a água presente nos fluxantes hidrolisa os compostos de flúor, gerando o ácido fluorídrico, que é altamente prejudicial ao meio ambiente e aos equipamentos industriais.⁽⁴⁾

O fluxante, por ser composto de uma mistura de vários óxidos minerais e carbonatos, é bastante higroscópico, sendo necessário que o mesmo seja submetido a um processo de embalagem e armazenamento adequados, protegido de locais úmidos.

Quando se trata do termo higroscopia, três definições são utilizadas:⁽¹⁾

- umidade: trata-se da água eliminada após secagem em temperatura acima de 100°C. Esta é facilmente absorvida por materiais com característica higroscópica;
- água de Cristalização: refere-se a água quimicamente ligada a certos minerais. Esta água é eliminada a temperaturas mais elevadas, acima de 450°C;
- água total: representa a soma das duas formas de água citadas anteriormente.

O objetivo deste trabalho é verificar a evolução do teor de umidade e da água de cristalização presente nos fluxantes desde o momento em que ele é fabricado até a sua utilização no cliente, considerando as condições reais de embalagem, armazenamento, temperatura ambiente, umidade relativa do ar e tempo de estocagem até a completa utilização. Dessa forma, será possível observar se há variação dos resultados com o passar do tempo e verificar se as condições atuais de embalagem e armazenamento do produto estão satisfatórias de forma a proteger o material contra a umidade.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a avaliação do teor de umidade e água de cristalização dos fluxantes, foram utilizadas amostras de três produtos fabricados na Carbox, cuja composição química é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1: Composição química das amostras de fluxantes

Fluxante	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	F	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	C	CaO/SiO ₂
A	32,2	38,2	5,00	5,7	0,3	8,3	0,6	3,60	-	3,3	1,18
B	35,0	31,5	2,0	11,2	0,3	7,7	0,5	1,9	-	5,0	0,90
C	30,5	36,3	5,7	6,9	0,4	7,4	0,6	3,2	2,0	3,4	1,20

Durante a fabricação dos fluxantes, foram coletadas três amostras de cada produto, onde foram registradas a temperatura ambiente e a umidade relativa do ar, conforme mostrado na Tabela 2.

Tabela 2: Teor de Umidade, Temperatura Ambiente e Umidade Relativa do Ar no dia em que os fluxantes foram fabricados

Fluxante	Data de fabricação	Teor de Umidade no fluxante (%)	Temperatura Ambiente (°C)	Umidade Relativa do ar (%)
A	01/10/08	0,01	24	51
B	08/10/08	0,01	22	41
C	12/11/08	0,05	27	63

Os volumes dos materiais foram devidamente identificados e enviados aos clientes, onde foi efetuada a coleta de amostras dos produtos em três locais distintos, seguindo o tempo real de utilização em cada usina:

- 1- no almoxarifado da Usina;
- 2- na área de Lingotamento Contínuo; e
- 3- no momento de utilização no molde.

Foram coletadas três amostras em cada local, onde também foram registradas a temperatura ambiente e a umidade relativa do ar, conforme mostrado na tabela 3. Cada amostra foi devidamente colocada em embalagens plásticas hermeticamente fechadas.

Em todas as amostras foram realizados ensaios para determinação de umidade e água de cristalização, com o objetivo de verificar a evolução do teor de água no fluxante com o passar do tempo, em condições reais de armazenamento e aspectos climáticos.

Tabela 3: Temperatura Ambiente e Umidade Relativa do Ar dia em que as amostras foram coletadas no cliente

Fluxante	Local	Data	Temperatura Ambiente (°C)	Umidade Relativa do ar (%)
Fluxante A Usina 1	Almoxarifado	09/10/08	24	58
	Área	15/10/08	27	57
	Molde	15/10/08	32	33
Fluxante B Usina 2	Almoxarifado	03/12/08	36	77
	Área	05/01/09	30	71
	Molde	09/01/09	32	71
Fluxante C Usina 3	Almoxarifado	12/01/09	29	61
	Área	14/01/09	31	63
	Molde	14/01/09	31	59

Para a determinação do teor de umidade, as amostras foram submetidas a secagem em estufa, a temperatura de 120°C durante 1 hora, garantindo peso constante. Através da diferença de peso inicial e final da amostra, determinou-se o teor de umidade do material.

Em cada fluxante, determinou-se a umidade em três amostras coletadas em cada um dos locais, a fim de verificar a repetibilidade dos resultados. Considerou-se a média obtida dos três valores de umidade em cada local.

Para a determinação da água de cristalização, foi utilizado o método *Karl Fisher*, no qual a amostra é levada a um vaporizador a uma temperatura de 750°C, a fim de liberar a água que constitui o material. Esta água é recuperada e a determinação da sua quantidade é realizada através de titulação coulométrica.

3- RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 4 mostra o teor de umidade obtido em cada amostra coletada no momento da fabricação, no almoxarifado da usina, na área de lingotamento e durante a utilização no molde.

Tabela 4: Teor de umidade (%) das amostras coletadas

Fluxante	Carbox			Almoxarifado			Área			Molde		
	Am 01	Am 02	Am 03	Am 01	Am 02	Am 03	Am 01	Am 02	Am 03	Am 01	Am 02	Am 03
A	0,01	0,00	0,01	0,11	0,10	0,29	0,14	0,29	0,33	0,24	0,32	0,21
B	0,01	0,00	0,03	0,18	0,19	0,20	0,36	0,43	0,40	0,37	0,40	0,39
C	0,03	0,03	0,09	0,12	0,12	0,11	0,33	0,32	0,33	0,35	0,36	0,34

Os gráficos das Figuras 2 e 3 mostram os valores médios do teor de umidade dos fluxantes em função do local de coleta da amostra e do tempo percorrido.

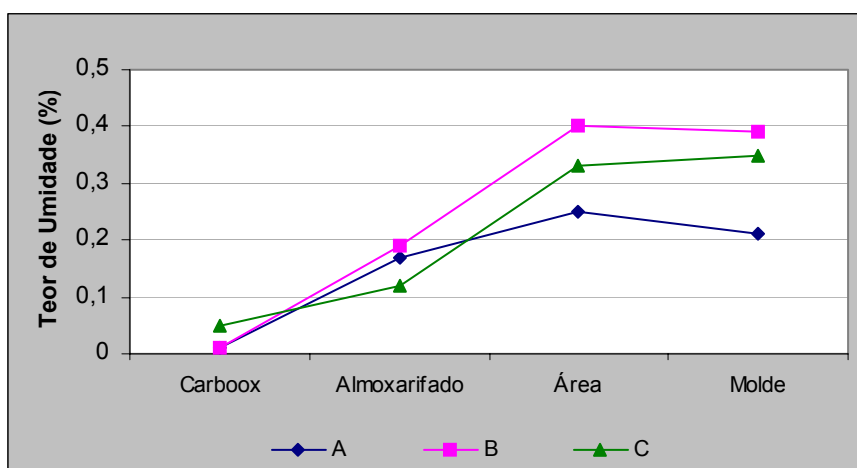


Figura 2: Média dos teores de umidade obtidos nas amostras coletadas na Carbox e nas usinas.

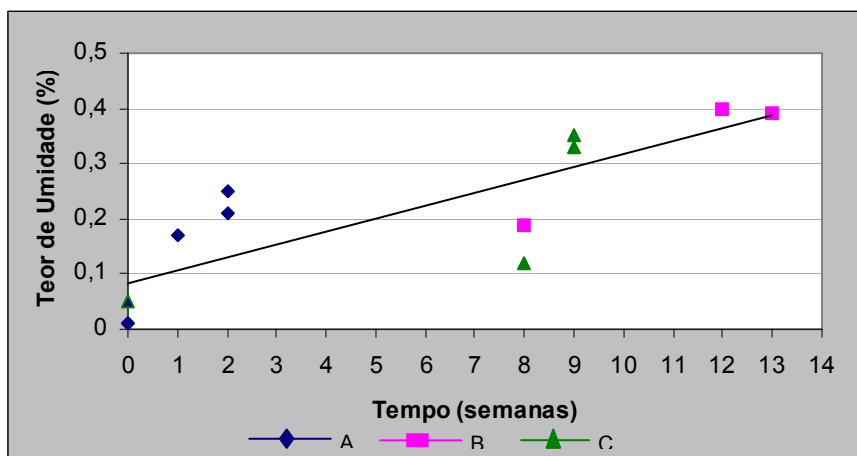


Figura 3: Relação entre a média do teor de umidade (%) das amostras e o tempo percorrido.

Verifica-se que, para todos os produtos, o teor de umidade obtido no momento em que o fluxante é fabricado é próximo de zero. No entanto, este valor se torna maior com o passar do tempo. O fluxante A, que foi avaliado duas semanas após a data de fabricação, obteve teor de umidade máximo de 0,3%. Já os fluxantes B e C, que foram avaliados até três meses após a data de fabricação, obtiveram resultados ligeiramente mais elevados, em torno de 0,4% de umidade. Observa-se ainda, na Figura 2, que os valores obtidos na área de lingotamento e no molde estão muito próximos, uma vez que, na maioria dos clientes, o material é utilizado pouco tempo depois que é encaminhado à área.

Os gráficos da Figura 4 relacionam o teor de umidade com a temperatura ambiente e com umidade relativa do ar. Observa-se que há uma tendência do aumento do teor de umidade à medida que a quantidade de água na atmosfera aumenta (Figura 4a).

A Figura 4b mostra que há uma tendência do aumento do teor de umidade com o aumento da temperatura ambiente. No entanto, sabe-se que a umidade tende a ser reduzida com o aumento da temperatura. Verificamos que a variação da temperatura ambiente obtida nas medições foi de 14°C com um limite de 36°C, considerada não suficiente para causar redução do teor de umidade, que teoricamente se inicia próximo a 100°C. A influência da umidade relativa do ar e do tempo percorrido para coletar as amostras, é muito mais relevante que a influência das temperaturas ambientes medidas.

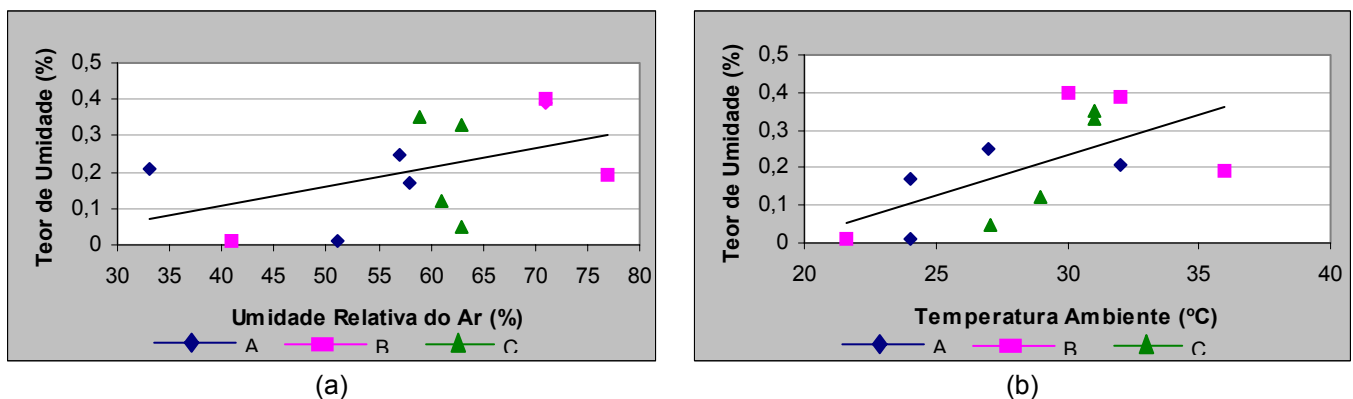


Figura 4: Relação entre a média do teor de umidade (%) das amostras com (a) umidade relativa do ar e (b) temperatura ambiente.

Nas Figuras 5 e 6 são mostrados os resultados do teor de água de cristalização e de água total dos fluxantes obtidos pelo ensaio Karl Fisher. Verifica-se que a variação do teor de água de cristalização foi baixa para todos os fluxantes, já que não houve contato do material com água, o que poderia gerar a hidratação do mesmo. As condições de embalagem e armazenamento dos fluxantes são fundamentais para garantir a integridade do produto. O teor de água total obtido em todas as amostras avaliadas variou entre 0,9% e 1,9% (Figura 6).

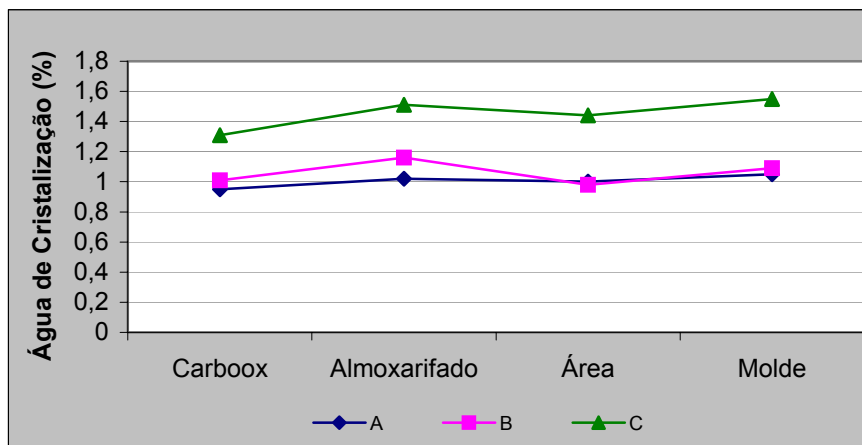


Figura 5: Teor de água de cristalização obtido nas amostras coletadas na Carbox e nas usinas.

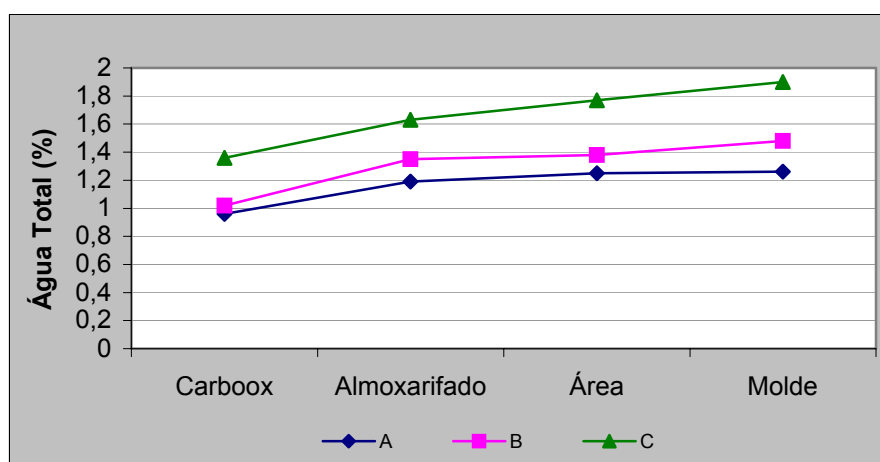


Figura 6: Teor de água total (umidade + cristalização) obtido nas amostras coletadas na Carbox e nas usinas.

4 CONCLUSÕES

Em função dos resultados obtidos verifica-se que:

- o teor de umidade apresentou baixa variação nas amostras coletadas nos diferentes pontos: logo após a fabricação, no almojarifado da usina, na área de armazenamento do lingotamento contínuo e no molde;
- foi verificada a influência da umidade relativa do ar e do tempo percorrido entre a fabricação do material e a tomada de cada amostra, no teor de umidade obtido. A medida em que há o aumento destes parâmetros, o teor de umidade aumenta;
- não houve variação significativa do teor da água de cristalização durante todo o trajeto percorrido pelo fluxante;
- as condições de embalagens e armazenamento dos materiais são fundamentais para garantir a integridade do produto e manter os níveis de umidade e teor de água total dentro de limites aceitáveis para assegurar o processo de lingotamento contínuo e reduzir a ocorrência de defeitos superficiais.

REFERÊNCIAS

- 1 PONTOIRE, J.N.; LEFEBVRE, C.; FRISCOURT, J.L.; LOPEZ, J.P. Contrôle de la teneur en H₂O des poudres de coulée continue. *La Revue de Métallurgie*, n.10, p. 1237-40, Oct. 1996.
- 2 PARKER, K.M.; SHARP, J.H. Refractory calcium aluminate cements. *Brit. Ceram. Trans. J.*, v. 81, n. 2, p. 35-42, 1982.
- 3 KAJITANI, T.; KATO, Y.; HARADA, K.; SAITO, K. Mechanism of hydrogen-induced sticker breakout in continuous casting of steel: influence of hydroxyl ions in mould flux on heat transfer and lubrication in the continuous casting mould. *ISIJ International*, v. 48, n. 9, p. 1215-24, 2008.
- 4 ZAITSEV, A.I.; LEITES, A.V.; LITVINA, A.D.; MOGUTNOV, B.M. Investigation of the mould powder volatiles during continuous casting. *Steel Research*, v.65, n. 9, p. 368, 1994.