



## ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO FLUXANTE ISENTO DE FLÚOR NO LINGOTAMENTO CONTÍNUO DE PLACAS PARA AÇOS BAIXO CARBONO<sup>1</sup>

Jayme Alves de Souza Junior<sup>2</sup>  
José Carlos de Pontes Junior<sup>3</sup>  
Sandro de Souza Santos<sup>4</sup>  
Maria Carolina Campello Bezerra<sup>5</sup>  
Cláudio Antônio Goulart Valadares<sup>6</sup>  
Alexandra de Almeida Diego<sup>7</sup>

### Resumo

O fluxante é composto por uma mistura de materiais não metálicos que em contato com o aço líquido funde, formando escória que age principalmente como lubrificante e controla a transferência de calor na interface placa/molde durante o lingotamento contínuo de aços. O fluxante sem flúor quando comparado ao fluxante convencional, tem como vantagens a redução tanto do desgaste da máquina, quanto da válvula submersa. A sua aplicação no lingotamento contínuo de placas tem sido um grande desafio no que se refere à sua viabilidade operacional aliado à qualidade interna e superficial das placas. Outro diferencial do fluxante sem flúor é a redução de problemas ambientais, devido à contaminação da água do resfriamento secundário por fluoretos. Foi considerado que as propriedades dos fluxantes como composição química, viscosidade, temperaturas de amolecimento, fusão e fluidez, velocidade de fusão etc., devem estar adequadas à composição química e as propriedades mecânicas a quente do aço, bem como aos parâmetros operacionais de temperatura, velocidade de lingotamento, frequência de oscilação do molde, entre outros. Este trabalho mostra uma análise preliminar do uso do fluxante sem flúor no que se refere à viabilidade operacional, qualidade das placas produzidas e contaminação da água de refrigeração secundária da máquina. Também foram analisados fatores operacionais como desgaste de SEN, consumo do fluxante, nível de escória no molde e o comportamento dos termopares do sistema de detecção de rompimento (MSD).

**Palavras-chave:** Fluxante sem flúor; Propriedades físico-químicas; Condições operacionais; Lingotamento contínuo de placas.

### ANALYSIS OF INFLUENCE OF FLUORINE-FREE MOULD FLUX TO CONTINUOUS CASTING OF SLABS OF LOW CARBON STEEL

#### Abstract

The mould flux is a mixture of non-metallic oxides that in contact with the liquid steel melts, becomes a liquid slag which the mainly function is to lubricate and control heat transfer between mould and strand during the continuous casting process. The mould flux without fluoride has the advantage of decreasing the wear of machine and the SEN in comparison to common mould flux. The application in Continuous Casting of Slabs has been a great challenge in relation to the operational viability together with internal and surface quality of slabs. Another differential is the decrease of environmental issues because of the contamination of secondary cooling water by the fluorides. It was considered that properties of mould flux as chemical composition, viscosity, softening, melting flowing temperatures, fusion rate, etc, should be suitable to the chemical composition and the mechanical properties at elevated temperatures of steel and also the operational parameters such as casting temperature, casting speed, mould frequency, among others. This work presents a preliminary analysis in relation to operational viability, analysis of surface quality of slabs, measurements of fluorides content in the water of secondary cooling of machine. In addition to that, the analyses of operational features as measurements of wear of SEN, mould flux consumption, slag pool and behavior of thermocouples of detection system break outs (MSD).

**Key words:** Mould Flux without fluoride; Physical chemical properties; Operational viability; Slab continuous casting.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 43º Seminário de Aciaria – Internacional, 20 a 23 de maio de 2012, Belo Horizonte, MG, Brasil.

<sup>2</sup> Engenheiro Metalurgista, Especialista de Processo de Produção de Placa da AM Tubarão, Vitória, ES, Brasil.

<sup>3</sup> Engenheiro Metalurgista, Gerente da Área de Confiabilidade de Produção de Placa da AM Tubarão, Vitória, ES, Brasil.

<sup>4</sup> Mestre em Engenharia, Gerente da Área de Operação de Lingotamento Contínuo da AM Tubarão, Vitória, ES, Brasil.

<sup>5</sup> Mestre em Engenharia, Engenheira de Produção Química, Diretora de Vendas e Marketing da Carbox Resende Química Ind. Com. Ltda, Resende, RJ.

<sup>6</sup> M.Sc, CQE/ASQ, Engenheiro Metalurgista, Assessoria Estratégica da Carbox Resende Química Ind. Com. Ltda, Resende, RJ.

<sup>7</sup> Engenheira de Materiais, Engenheira de Desenvolvimento de Produto da Carbox Resende Química Ind Com Ltda, Resende, RJ.



## 1 INTRODUÇÃO

O fluxante é uma mistura de matérias primas, naturais ou sintéticas, com adição de carbono, que em contato com aço líquido funde e atua conforme cada condição específica de lingotamento. As principais funções são lubrificar e controlar a transferência de calor na interface molde/pele solidificada, além de prevenir a reoxidação do aço, observar inclusões e promover o isolamento térmico sobre o aço líquido no molde. A composição química do fluxante varia conforme as condições requeridas. Em sua grande maioria, a formação predominante é de tetraedros de SiO<sub>2</sub>, formando cadeias com viscosidade, taxa de fusão e temperatura de cristalização que podem ser alteradas por:

- Anfóteros: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que mudam de comportamento conforme a matriz;
- Modificadores: CaO, MgO, BaO, SrO, Na<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O que quebram a cadeia de silicato; e
- Fluidizantes: F<sup>-</sup>, que facilmente substitui o oxigênio bivalente resultando na quebra da corrente Si-O e conseqüentemente diminuem a viscosidade da escória.<sup>(1-3)</sup>

O flúor representa um papel importante no controle da viscosidade, temperatura de cristalização e fração cristalizada no filme de escória que contribuem diretamente com a lubrificação. O flúor é responsável também pela formação da Cuspidina (3CaO.2SiO<sub>2</sub>.CaF<sub>2</sub>) que atua no controle da transferência de calor na interface molde/pele solidificada. Como consequência do uso do flúor, ocorre a formação e emissão de fluoretos, que são significativos para o aumento da acidez da água de refrigeração secundária da máquina de lingotamento, favorecendo a erosão e desgaste do equipamento.

Zaitsev et al.<sup>(4)</sup> realizou experimentos de laboratório e testes industriais com fluxantes contendo flúor. Constatou emissões de HF<sub>(g)</sub> fluoretos solúveis (ex. NaF) e insolúveis. As Reações 1 a 4 descrevem a emissão de fluoretos como gás.



Sabe-se que NaF<sub>(g)</sub> e HF<sub>(g)</sub> são formados em temperaturas acima de 530°C e que o SiF<sub>4(g)</sub> e AlF<sub>3(g)</sub> formam em temperaturas mais elevadas.

A umidade reage com flúor de acordo com a Reação 5.



Emissões de criolita (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>) são aproximadamente 100 vezes maiores do que CaF<sub>2</sub>. Geralmente é adicionado Mg(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ou aplicado no spray da água de refrigeração para compensar o aumento da acidez da água, sendo que no Brasil atualmente é adicionado Na(OH)<sub>2</sub>.<sup>(4)</sup>

Existem registros de testes industriais com fluxantes sem flúor no lingotamento contínuo de tarugos e blocos, sendo até possível encontrá-los disponíveis para venda no mercado atual, mas o desenvolvimento de fluxante sem flúor para placas ainda não está consolidado.

Sabe-se que a viscosidade é um parâmetro importante no desenvolvimento de fluxantes para lingotamento contínuo de blocos, mas em relação a placas, além da viscosidade, a transferência de calor da escória também deve ser considerada como um parâmetro importante no controle de defeitos superficiais. Assim, é inevitável que



se controle a cristalização da fase Cúspidina na escória para o controle da transferência de calor horizontal na interface placa/molde. A simples substituição de F<sup>-</sup> por B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não é suficiente, por isso é necessária a elaboração de uma composição química que simultaneamente, regule tanto a viscosidade quanto a cristalização da escória.<sup>(5-7)</sup>

Este trabalho mostra os resultados iniciais do acompanhamento do uso do fluxante sem flúor no lingotamento contínuo de placas. Foram analisados entre outros fatores, a viabilidade operacional, a qualidade das placas produzidas e a contaminação da água de refrigeração secundária da máquina e a alteração de sua acidez. Também foi considerado o desgaste de SEN, consumo do fluxante, nível de escória no molde e o comportamento dos termopares do sistema de detecção de rompimento (MSD).

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

A Carbox disponibilizou dois fluxantes denominados como “A” e “B”, ambos sem flúor para teste nas máquinas de lingotamento contínuo de placas de dois veios na ArcelorMittal Tubarão. O pó sem flúor foi testado sempre em um veio das máquinas de lingotamento nº 1 (MLC#1) e nº 2 (MLC#2), e o pó de referência, chamado de “Ref”, foi usado no outro veio da máquina.

As Tabelas 1 a 4 apresentam os dados de análise química e propriedades físico-químicas dos fluxantes citados.

**Tabela 1.** Dados de análise química dos fluxantes “A” e “B”

Fluxante	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	F	Li <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	C <sub>total</sub>	CaO/SiO <sub>2</sub>
“A”	28,5	26,5	3,0	15,0	-	-	3,5	4,5	5,5	0,93
“B”	30,0	25,5	3,5	14,5	-	0,2	4,0	4,5	5,0	0,85

**Tabela 2.** Dados de análise química do fluxante referência “Ref”

Fluxante	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	F	Li <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	C <sub>total</sub>	CaO/SiO <sub>2</sub>
“Ref”	33,5	31,0	3,0	10,0	7,5	-	-	2,3	4,5	0,94

**Tabela 3.** Propriedades físico-químicas dos fluxantes “A” e “B”

Fluxante	Temperatura de Fusão calculada (°C)	Temperatura de Cristalização calculada (°C)	Viscosidade calculada a 1.300 °C (poise)	Densidade Aparente (g/cm <sup>3</sup> )
“A”	1.103	1.107	1,7	0,4
“B”	1.099	1.088	2,3	0,5

**Tabela 4.** Propriedades físico-químicas do fluxante referência “Ref.”

Fluxante	Temperatura de Fusão calculada (°C)	Temperatura de Cristalização calculada (°C)	Viscosidade calculada 1.300°C (poise)	Densidade Aparente (g/cm <sup>3</sup> )
“Ref”	1.050	1.142	1,2	0,6



O fluxante “A” foi testado em 15 corridas de 3 sequenciais de distribuidor na MCL#1 e o fluxante “B” foi testado em 12 corridas de 4 sequenciais de distribuidor 4–na MCL#2. Durante os testes, o fluxante “Ref” era utilizado no outro veio para referência na comparação de resultados de desempenho.

Para verificação da escória líquida foram coletados também dados da espessura de escória do fluxante líquido, conforme mostra diagrama esquemático (Figura 1).

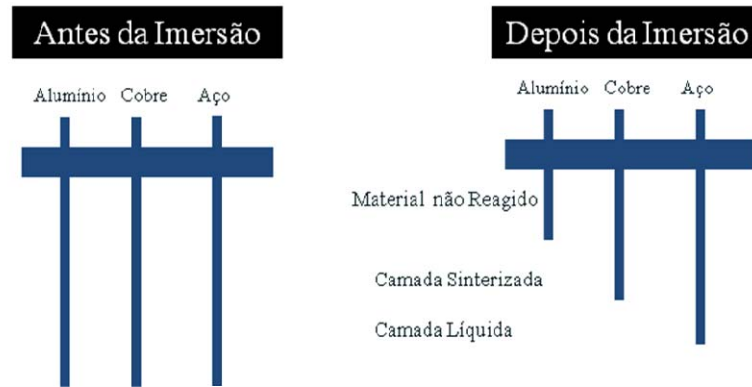


Figura 1. Diagrama Esquemático do teste para determinação da espessura de escória líquida.<sup>(8)</sup>

O consumo dos fluxantes, que é a medida indireta de lubrificação do molde, foi calculado conforme fórmula abaixo.

$$Q_t = \frac{\text{Para kg/t } q}{(w.t.7,6).l}$$

Onde:

- $Q_s$  = consumo específico;
- $q$  = quantidade de fluxante utilizada (kg);
- $w$  = largura do molde (m);
- $t$  = espessura do molde (m) e
- $l$  = comprimento da placa lingotada (m).

A avaliação do desgaste das válvulas submersas (SEN) foi realizada levando-se em consideração o diâmetro externo da válvula ( $\phi$ ) antes e após o intervalo de e lingotamento (Figura 2).



Figura 2. Exemplo de medição de desgaste de SEN.<sup>(9)</sup>





Seguem as fórmulas para cálculo do desgaste de SEN.

$$\text{Desgaste SEN} = \frac{(\phi_0 - \phi_f)}{t}$$

Onde:

- $\phi_0$  = diâmetro inicial;
- $\phi_f$  = diâmetro final e
- $t$  = tempo de lingotamento total.

O pH da água de refrigeração secundária da máquina também foi alvo de avaliação e a amostragem da água foi realizada de forma distinta nas máquinas 1 e 2. Na MCL #1 a coleta da água foi realizada somente no veio 2 (durante o uso do Fluxante “A”) através de um coletor previamente instalado no segmento zero (Figura 3). No veio 1 (uso do pó de referência) não foi possível a coleta de água pois o dispositivo não estava disponível.



Figura 3. Coletor de água do veio 1 da MCL #1.

A sistemática de coleta das amostras da água de refrigeração na MCL#2, foi realizada em ambos os veios, com o fluxante “B” e o “Ref”. O local da coleta é mostrado na Figura 4.

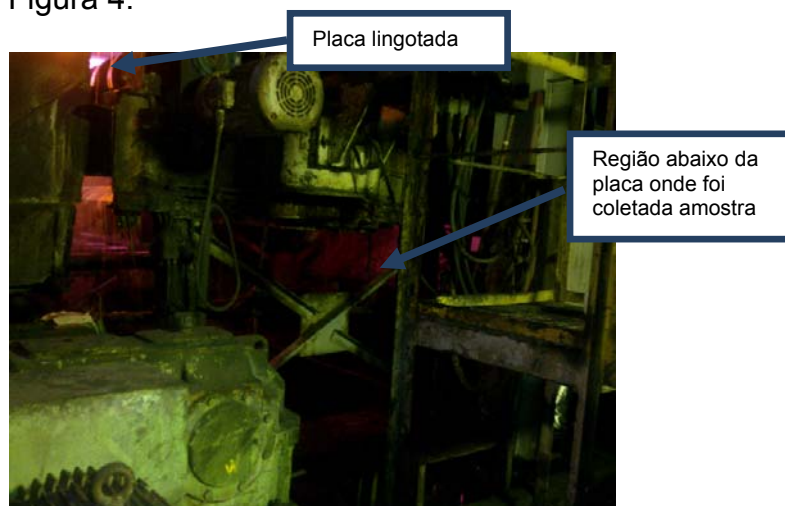


Figura 4. Coleta de água na MCL #2 nos veios 3 e 4.

Destaca-se o grau de dificuldade de coleta dessas amostras, pois para que tivesse representatividade, o ponto de captação deveria ser na posição superior da máquina mais próximo possível do molde, para evitar diluição da água ‘contaminada’ com o pó. As amostras foram enviadas para análise de pH imediatamente após a coleta.



Os resultados obtidos com o uso do pó sem flúor foram comparados com a água coletada na ‘torre de água de spray’, água que abastece o sistema de resfriamento secundário e que será considerada como referência inicial de pH representando as propriedades da água antes do contato com o fluxante. A coleta de amostra na Torre de Spray foi realizada 5 minutos após a retirada nos veios, com o objetivo de comparar a variação de pH antes e depois da contaminação por fluoretos.

Quanto à qualidade, foram analisados resultados de qualidade de placas e bobinas produzidas com os referidos pós, levando em consideração os resultados de esfoliação das bobinas e alguns defeitos clássicos de placas.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados de espessura de escória líquida, consumo do fluxante, pH da água de refrigeração da máquina e diâmetro da SEN que foram coletados durante o acompanhamento estão descritos nas Tabelas 5 a 8 e Figura 5.

**Tabela 5.** Dados coletados durante acompanhamento

Fluxante	Espessura média de escória (mm)	Consumo (kg/ton)	pH
“A”	13,5 ± 6,5	0,32	8,90
“B”	19,0 ± 6,5	0,32	8,40(*)

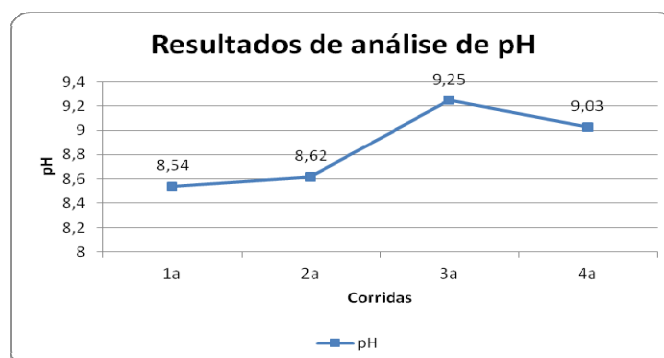
**Tabela 6.** Dados coletados durante o acompanhamento

Fluxante	Espessura média de escória (mm)	Consumo (kg/ton)	pH
“Ref”	12,5 ± 6,5	0,40 a 0,5	8,13(*)

(\*) Resultados comparados com a análise de pH de 8,59 realizada na Torre Spray.

A espessura de escória medida nas corridas acompanhadas e ficou entre 10 mm e 20 mm, dentro do padrão de referência. O consumo médio de 0,32 kg/ton foi considerado menor que o padrão, apesar de não ter ocorrido registros anormais de colamento de aço no molde. No geral, os termopares do sistema de detecção de rompimento (MSD) não apresentaram anormalidades durante o uso dos fluxantes “A” e “B”, mas foi observada que o fluxante “A” teve comportamento dos termopares superior e inferior mais próximo.

O valor de pH correspondente a 8,9 refere-se à média dos resultados obtidos na MLC#1 veio 2, onde foi usado o fluxante “A”. Foi coletada basicamente uma amostra por corrida durante um sequencial de 4 corridas (Figura 5).



**Figura 5.** Resultados de análise de pH coletados na MCL #1 veio 2.



Os resultados da Figura 5 mostram uma tendência de aumento do pH durante o uso do fluxante sem flúor, reduzindo a acidez da água de refrigeração da máquina e uma possível degradação da mesma.

Os valores de pH correspondentes a 8,40 e 8,13 referem-se às amostras coletadas em ambos os veios da MCL #2. Neste caso, foi realizada somente uma medição em cada veio, ambos na 5ª corrida (última corrida de um sequencial) e foi comparado também com a amostra de água coletada na Torre Spray, que apresentou pH de 8,59. A redução de pH da água da Torre de Spray para a máquina foi de 2,2% no veio com o fluxante sem flúor “B” e de 5,4% no veio com o fluxante referência “Ref”. Pode-se concluir que a redução de pH é menor durante o uso do fluxante sem flúor, contribuindo para a redução da acidez da água e consequente redução de desgaste da máquina.

Os resultados de medição da taxa de desgaste da SEN após uso com os fluxantes “A” e “B”, são mostrados respectivamente nas Tabelas 7 e 8.

**Tabela 7.** Desgaste de SEN após o uso dos fluxante “A” e “Ref”

Fluxante	Taxa de Desgaste Fluxante “A” (mm/h)	Taxa de Desgaste Fluxante “Ref” (mm/h)
Medição 1	2,57	3,21
Medição 2	2,05	2,05

**Tabela 8.** Desgaste de SEN após o uso dos fluxante “B” e “Ref”

Fluxante	Taxa de Desgaste Fluxante “B” (mm/min)	Taxa de Desgaste Fluxante “Ref” (mm/min)
Medição 1	2,63	2,85

Verificou-se que após o uso dos fluxantes “A” e “B” o diâmetro ( $\phi$ ) □□ da SEN foi maior ou igual comparado com o fluxante “Ref”, mostrando uma menos taxa de desgaste.

Quanto à qualidade do produto, os resultados referentes a ocorrência (nº de bobinas) de esfoliação em bobinas (Tabela 9), mostram que os fluxantes sem flúor tiveram performance ligeiramente melhor que o fluxante padrão, porém a análise de significância (teste Q2 e Z) mostrou resultados estatisticamente similares.

**Tabela 9.** Resultados de esfoliação em bobinas

Fluxante	Quantidade de bobinas	Percentual (%)
“A” e “B”	280	6,7
“Ref”	258	10,5
<b>Total Geral</b>	<b>538</b>	<b>8,5</b>

O mesmo ocorre para os resultados de escarfigem e corte por incrustação de pó (IP) e duplo lingotamento (DL), além da ocorrência de alarmes de colamento, onde o pó sem flúor teve desempenho resultados estatisticamente similar (teste Q2 e Z) ao pó padrão (Tabela 10).

**Tabela 10.** Resultados de escarragem, corte e alarme de colamento

Pó	Quant. Prod	DL		IP		ALARME DE COLAMENTO	
		nº ocorr	%	nº ocorr	%	nº ocorr	%
“A” e “B”	248	4	1,7	3	1,1	7	2,7
“Ref”	220	1	0,2	1	0,5	1	0,4
Total Geral	467	5	1	4	0,8	7	1,6

## 4 CONCLUSÕES

Em função dos resultados obtidos, verificou-se que:

- A análise de pH da água de refrigeração das MLC #1 e MLC #2 demonstram uma tendência de aumento levando a uma redução da acidez na água de refrigeração da máquina após o contato com o fluxante;
- os resultados de medição de espessura de escória encontram-se dentro do padrão de referência;
- os fluxantes “A” e “B” apresentaram menor taxa de desgaste de SEN em relação ao fluxante “Ref”;
- não houve diferença significativa de resultados de qualidade do produto, placas e bobinas; e
- os testes continuarão a ser realizados a fim de coletar mais dados e analisar a viabilidade do uso do fluxante sem flúor nas condições propostas.

## 5 PRÓXIMA PROPOSTA DE TRABALHO

Os resultados preliminares mostrados acima dão suporte para continuidade dos testes em escala industrial do fluxante sem flúor nos aços baixo carbono, visando produzir maior volume de dados e garantia de desempenho.

## REFERÊNCIAS

- 1 FOX, A., MILLS, K., LEVER, D., BEZERRA, C., VALADARES, C., UNAMUNO, I., LARAUDOGOITIA, J., GISBY, J. Development of fluoride-free fluxes for billet casting **ISIJ Int.**, 45 (2005), No. 7, 1051.
- 2 PINHEIRO, C.A., SAMARASEKERA, I.V., BRIMACOMBE, J.K., Mould flux for continuous casting of steel. **Part I e II. Iron and Steelmaker (USA)**, October 1994, pp. 55 - 56, 62.
- 3 FOX, A. B., VALDEZ, M. E. , GISBY, J. , ATWOOD, R. C. , LEE, P. D. , SRIDHAR, S. “Dissolution of ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO and MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Particles in a B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Containing Commercial Fluoride-free Mould Slag. **ISIJ Int.**, 2004, vol. 44, No. 5, pp. 836-845.
- 4 ZAITSEV, A. I, LEITES, A. V., LITVINA, A. D., MOGUTNOV, B. M. Investigation of the mould powder volatiles during continuous casting. **Steel Research** 65 (1994) 368.
- 5 ZHANG, Z., WEN, G., ZHANG, Y. Crystallization Behavior of F-free Mold Fluxes. **ISIJ Int.**, 2011, vol. 18, No. 2, pp. 150.
- 6 WEN, G., SRIDHAR, S., TANG, P., QI, X. , LIU, Y. Development of Fluoride-free Mold Powders for Peritectic Steel Slab Casting. **ISIJ Int.**, 2007, vol. 47, No. 8, pp. 1117-1125.
- 7 QI, X. , WEN, G., TANG, P. Investigation on heat transfer performance of fluoride-free and titanium-bearing mold fluxes. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 2008, 354 (52-54), pp. 5444-5452.





- 8 CAMPELLO, M. C. B. Tese de Mestrado. Avaliação do efeito do carbono em fluxantes para lingotamento contínuo de aços (2006). **Universidade de São Paulo.**
- 9 DIEGO, A. A, CAMPELLO, M.C.B., VALADARES, C. A. G., et al. Influência do fluxante na redução do desgaste de válvula submersa no molde de lingotamento contínuo. **41º Seminário Internacional de Aciaria da ABM** (2010).