

# ANÁLISE DO COLAMENTO DO TAMPÃO DO LINGOTAMENTO CONTÍNUO<sup>1</sup>

Haysler Apolinário Amoroso Lima<sup>2</sup>

Geraldo Afonso Ferreira Filho<sup>3</sup>

Nélio José Heleno<sup>4</sup>

João Batista Lima Filho<sup>5</sup>

Carlos Berlimi Filho<sup>6</sup>

## Resumo

Este artigo refere-se ao estudo do colamento do tampão com o colo da válvula responsável pela quebra de seqüência do lingotamento contínuo. Separaram-se corpos de prova dos materiais para avaliação de suas propriedades físicas, químicas e térmicas. Fez-se o ensaio do calorímetro e realizou-se uma curva de aquecimento para as amostras de dois fornecedores. Para avaliar a região da cola (união) raspou-se a linha de formação de uma possível nova fase. Este material foi encaminhado para a análise por difração de raios-X. Através dos ensaios, confirmou-se a presença de um novo composto, resultado da combinação entre elementos característicos do colo de válvula e da ponta do tampão. As diferenças entre os modelos de colo foram caracterizadas por via úmida e confirmado pelos ensaios térmicos. A principal diferença foi o teor de grafite e alumina que afetaram a reatividade dos elementos para a formação da fase cerâmica responsável pelo colamento.

**Palavras-chave:** Válvula submersa; Fases cerâmicas; Difração de raios-X.

## ANALYSIS OF THE CONTINUOUS CASTING'S STOPPER ROD STICKING

### Abstract

This paper aims to research the continuous casting's stopper rod sticking to the submerged entry nozzle. We have separated a test specimen of the equipment to proceed the evaluation of its physical, chemical, and thermal properties. We have made tests for the calorimeter and traced the heating curve for the two supplier's samples. We had to scrape the area of a possible new ceramic phase to assess the section of the sticking (union). These samples were analyzed by x-ray diffraction. We verified the presence of a new material which was formed by the combination of elements present on the nozzle and on the stopper. We could determine the differences between the test specimens by the wet way. Those results were confirmed by thermal tests. We figured out that the main difference was the chemical content of graphite and alumina that affected the reactivity of the elements during the stopper's sticking.

**Key words:** Submerged entry nozzle; Ceramics phase; X-ray diffraction.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao XXXIX Seminário de Aciaria – Internacional, 12 a 16 de maio de 2008, Curitiba, PR, Brasil

<sup>2</sup> Engenheiro Metalurgista, Desenvolvimento Técnico – Gerdau Açominas.

<sup>3</sup> Engenheiro Metalurgista, Desenvolvimento Técnico/Coordenador do Contrato – Gerdau Açominas.

<sup>4</sup> Técnico Metalurgista, Desenvolvimento Técnico – Gerdau Açominas.

<sup>5</sup> Técnico Metalurgista, Facilitador da Área de Distribuidores – Gerdau Açominas.

<sup>6</sup> Engenheiro Metalurgista, Desenvolvimento Técnico – Gerdau Açominas.



## 1.2 Diagramas de Fases

O diagrama de fase é uma ferramenta muito útil para os metalurgistas, já que o mesmo consegue visualizar as fases presentes em equilíbrio em uma mistura. Através de uma temperatura e composição química é possível determinar a fase que será formada e com isso determinar suas propriedades. Através de um diagrama de fase é possível determinar a temperatura de fusão de certa composição informada.

Neste trabalho foi levantado a hipótese de estar ocorrendo uma nova fase entre a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Na}_2\text{O}$ . Acreditar que a união formada entre as peças é devido somente ao *glaze*, isto é possível, entretanto o vidro não teria tanta resistência para provocar até o rompimento do tampão, ou seja, é mais fácil romper o *glaze* que o tampão. Em hipótese há a possibilidade de formar uma nova fase caracterizada por uma liga cerâmica.

Os materiais presentes no sistema colamento, são:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ . O  $\text{Na}_2\text{O}$  é um fundente usado no *glaze*. Ou seja, ele poderá incorporar no sistema para abaixar o eutético da nova fase. Segundo as biografias uma fase comum seria a Cordierita ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ) cujo ponto de fusão é em torno de 1365 a 1400°C.

A temperatura do aquecedor chega a 1050°C na curva estipulada, entretanto estudos anteriores mostraram temperaturas da ordem de 1400°C na ponta do tampão. Isto se explica pela não conformidade do aquecedor (variação de temperatura).

Para efeito comparativo foram analisados os dois fornecedores atuais do lingotamento. Por definição no trabalho o Fornecedor A é o que teve problemas de colamento, e o Fornecedor B foi o parâmetro de comparação. Para analisar porque somente o Fornecedor A cola, partimos de suposições que serão testadas. Admitindo que apesar de serem de mesma composição química, aspecto qualitativo, porém com variações de seus constituintes, aspecto quantitativo. Deduz que há um componente x, que interfere no sistema da cola. Neste caso testou-se o carbono (grafite), composto presente entre ambos. O grafite tem a função de aumentar a condutividade térmica e de reduzir a molhabilidade do metal líquido no refratário (reduzindo assim o seu desgaste). Se há diferenças entre ambos teremos comportamentos diferentes, neste caso o aquecimento e capacidade térmica. Se um material dissipa mais calor (mais grafite) ele teria uma temperatura final menor em relação a outro que mantém o calor (menos grafite). Se isso for verdade atingiríamos temperaturas da ordem de 1400°C para um material e para outro a temperatura seria menor que este valor. Para isso foi proposto aquecer corpos de prova de dimensão (3x3x3) cm de cada material e avaliar a curva de aquecimento.

Se tivermos um teor de carbono maior, na fase observada, teremos outra variável. Neste caso teríamos na mesma mistura no caso do colo uma menor quantidade de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , já que adicionou mais carbono. Em termos de probabilidade teríamos uma menor chance de haver interação entre  $\text{MgO}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Para provarmos esta hipótese precisamos testá-la através de uma metodologia apropriada. Neste caso comparamos os dois colos de válvula e ponta de tampão. Em seguida será necessário caracterizar o que formou na região da cola.

Abaixo temos um diagrama com a possível fase em estudo.

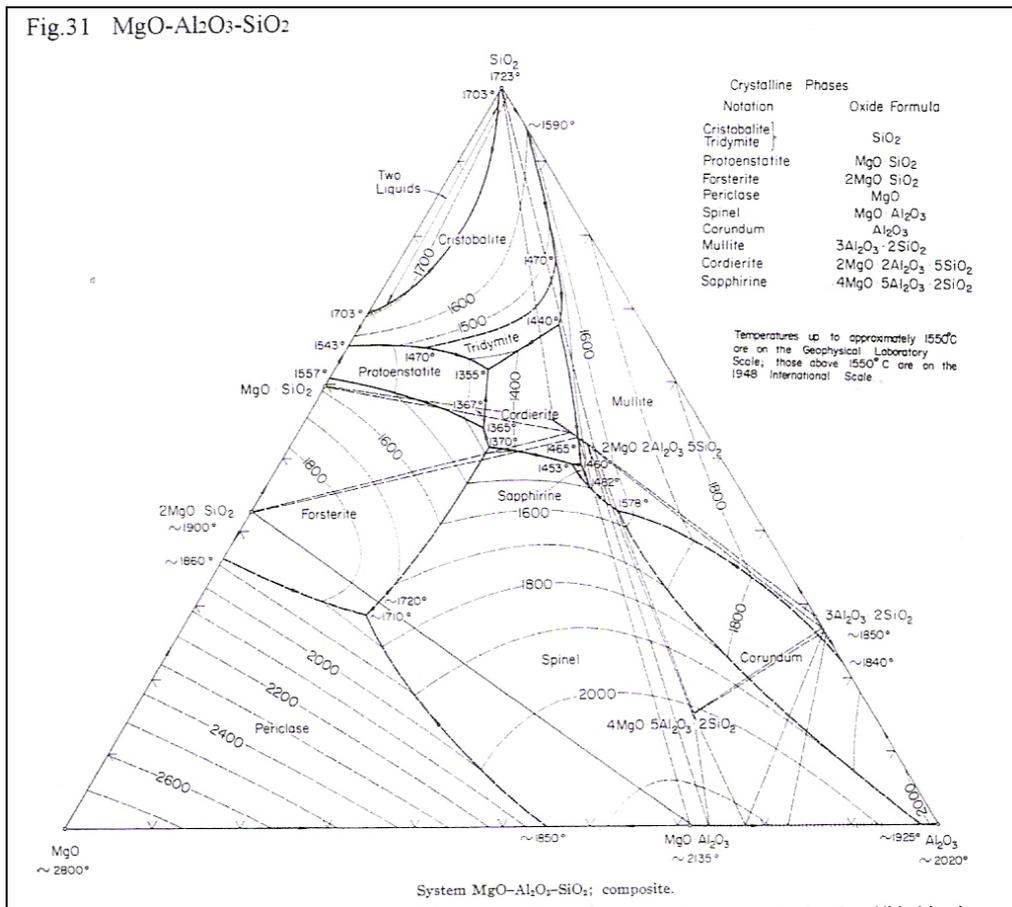


Figura 3: Diagrama de fase do sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub>

Do ponto de vista termodinâmico, precisa-se avaliar duas coisas em questão para que ocorra uma reação. Temperatura e composição química. Partindo do pressuposto que ambos estão submetidos à mesma temperatura nos resta comparar a composição.

Abaixo vemos uma foto com o corte de um sistema Tampão e Colo, verifica a fratura na estrutura ocorrida na partida do veio.



Figura 4: Corte da peça após colamento

## 2 OBJETIVOS

Realizar a caracterização de amostras de colo de válvula de dois fornecedores para comparação técnica.

## 3 METODOLOGIA

Foram separados corpos de prova dos materiais do sistema de lingotamento por jato protegido (Tampão e Colo de Válvula) para avaliar suas propriedades físicas, químicas e térmicas e com isso comparar entre fornecedores. Uma propriedade importante, porém de difícil acesso é o calor específico, característica responsável pela perda térmica dos materiais refratários durante o aquecimento. Os materiais usados foram: Tampão (19,20g); Colo-Fornecedor A (77,60g); Colo-Fornecedor B (76,20g). Será analisado o calor específico, densidade aparente, densidade real, porosidade e composição química.

Para avaliar a região que colou, foi raspada a linha de formação de uma possível nova fase. Este material foi encaminhado para a análise por difração de raios-X (Geometria Bragg-Brentano, usando radiação Cu-K $\alpha$ ,  $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ).

### 3.1 Determinação da Condutividade Térmica do Refratário

Durante o aquecimento dos corpos de prova, os materiais entraram no regime permanente (estabilização da temperatura). Em seguida mediu a temperatura da face quente e da face fria. Calculando o fluxo de calor da fonte em Watts e sabendo a distância foi possível usar a fórmula de fluxo de calor unidimensional, descrita abaixo:

$k = \frac{\Phi \cdot \Delta x}{A \Delta T}$ , onde (k: condutividade térmica (W/mK);  $\Delta x$ : espessura (m); A: área (m<sup>2</sup>);  $\Delta T$ : gradiente térmico (K))

### 3.2 Determinação do Calor Específico

O Calorímetro é um sistema fechado que não permite trocas de calor com o ambiente semelhante à garrafa térmica. A capacidade térmica mede a quantidade de calor necessária para que haja uma variação unitária de temperatura e está relacionada diretamente com a massa do corpo. O calor específico é calor necessário para aquecer uma massa de água (m) em função de um corpo com calor contido maior que a água dentro de um calorímetro. A quantidade de calor é obtida pela equação fundamental da calorimetria:

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T \text{ (m: massa; c: calor específico e } \Delta T \text{: variação de temperatura)}$$

Para o cálculo da capacidade térmica do material, temos que somar os calores do calorímetro, da água contida no calorímetro e do corpo analisado (igualando a zero), onde temos:

$$C(T_{\text{eq}} - T_{\text{inicial}}) + m_{\text{água}}(T_{\text{eq}} - T_{\text{inicial}}) = m_{\text{corpo}} \cdot C_p \cdot (T_{\text{corpo}} - T_{\text{eq}})$$

Onde: C (capacidade térmica do Calorímetro);  $T_{\text{eq}}$  (temperatura de equilíbrio);  $T_{\text{inicial}}$  (Temperatura inicial);  $m_{\text{corpo}}$  (massa do corpo);  $C_p$  (capacidade térmica)

### 3.3 Análise Química

Os métodos mais comuns de caracterização química e a via úmida, fluorescência de raios-X e a difração de raios-X. O método para analisar a composição da ponta do tampão (interno), Colo de válvula dos dois fornecedores foi a via úmida.

#### 3.3.1 Difração de raios-X

A técnica de difração de raios X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg (Equação A), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina):

$$n\lambda = 2.d.\text{sen}\theta$$

n: número inteiro

$\lambda$ : comprimento de onda dos raios X incidentes

d: distância interplanar

$\theta$ : ângulo de difração

Este método será usado para caracterizar a nova fase formada (Casca-reação) e a parte próxima do colamento (casca-proteção). Em virtude do glaze, formou-se uma casca vítrea em volta do tampão com intuito de proteção contra a oxidação.

## 4 RESULTADOS E ANALISES

### 4.1 Análise da Geometria

Em termos de geometria comprova-se que os dois fornecedores apresentam geometrias semelhantes, ou seja, é impossível discernir diferenças. E além do mais o projeto é o mesmo estabelecido em reuniões anteriores.



Figura 5: Fornecedor A (com problemas)



Figura 6: Fornecedor B (sem problemas)

## 4.2 Análise do Glaze

Caso o glaze une os dois materiais, o mesmo seria rompido ao acionar o mecanismo do tampão, já que o glaze nas temperaturas de trabalho superior a 800°C inicia um estado viscoso e não teria tanta resistência para provocar o rompimento do tampão MRF (34MPa), ou seja, é mais fácil romper o *glaze* que o tampão. Com isso foi descartada esta variável.

## 4.3 Análise da Pressão do Tampão

A princípio a força de compressão aumenta a área de contato entre tampão e colo de válvula, ou seja, quanto maior a força maior seria a penetração do tampão para dentro do colo. Em termos de variável a mesma é inválida já que a mesma situação é submetida a ambos fornecedores, sendo que somente o fornecedor A que cola. Com isso foi descartado está hipótese da pressão.

Sobram agora somente duas variáveis para análise, que é a temperatura e a composição química dos materiais refratários.

## 4.4 Análise Térmica dos Materiais

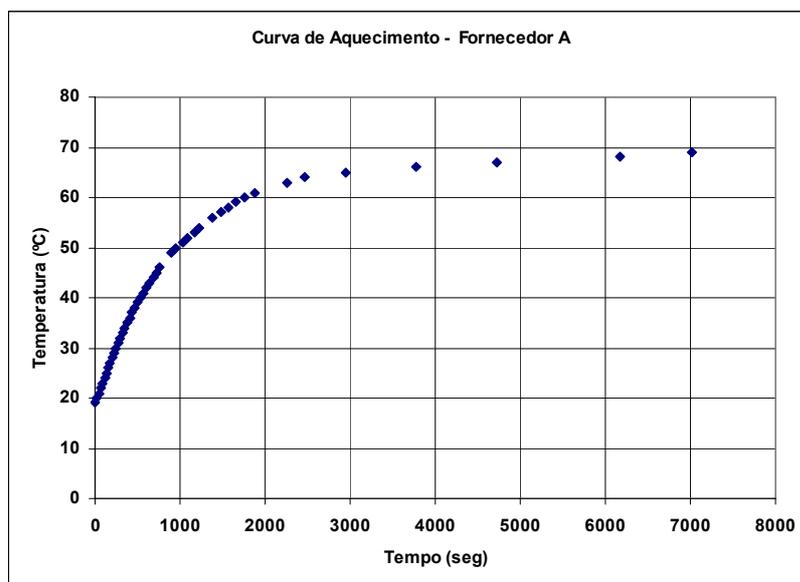


Figura 7: Curva de Aquecimento do Fornecedor A

### Capacidade Térmica

$$13,5.(22-19,5)+150.(22-19,5)=24,01.C_p.(98-22)$$
$$C_p = 0,2240 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$$

### Condutividade Térmica

$$k = \frac{\phi.dx}{A.\Delta T} = \frac{(4,87).(0,023)}{(9,3.10^{-4}).(8)}$$

$$k = 15,05W / mK$$

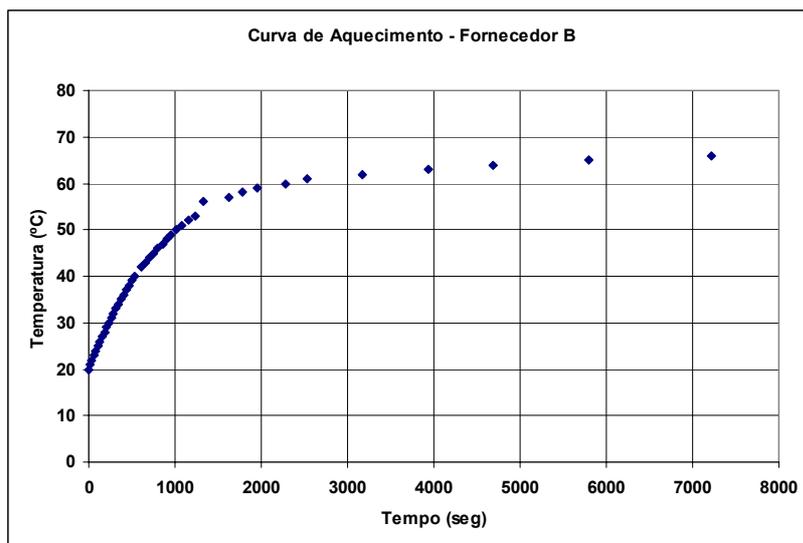


Figura 8: Curva de Aquecimento do Fornecedor B

Neste estudo comparativo verificou-se que o Fornecedor A tem uma condutividade térmica menor, ou seja, uma dificuldade para dissipar o calor pelas faces do material. Fato este observado pelo gráfico onde a temperatura interna foi maior que o Fornecedor B. Outra propriedade foi o calor específico, onde o Fornecedor A apresentou um maior valor, o que significa que a mesma tem uma menor sensibilidade ao calor, proporcionando também uma dificuldade de liberar o calor durante o resfriamento. Isto significa que o material A teria um calor final maior e além do mais manteria a temperatura por mais tempo que o Fornecedor B.

#### 4.5 Composição Química das Fases Presentes

Tabela 1: Resultado das características químicas e físicas dos dois fornecedores

Características	Unidade	Tampão A		Colo A		Colo B	
		FTQ	Real	FTQ	Real	FTQ	Real
<b>Propriedades Físicas</b>							
MRF	Mpa	34,60	nda	10,40	nda	10,40	nda
Densidade	g/cm³	2,73	nda	2,94	2,85	2,71	2,68
Porosidade	%	9,00	nda	15,00	15,05	9,20	6,48
Condutibilidade Térmica	W/mK	nda	nda	nda	15,10	nda	23,80
Capacidade Térmica	J/gK	nda	nda	nda	936,00	nda	730,00
<b>Propriedades Químicas</b>	<b>Unidade</b>	<b>FTQ</b>	<b>Real</b>	<b>FTQ</b>	<b>Real</b>	<b>FTQ</b>	<b>Real</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	6,50	6,00	84,00	80,60	62,00	68,30
SiO <sub>2</sub>	%	2,80	2,50	11,00	9,60	3,00	5,10
CaO	%	0,80	0,10	0,20	0,10	nda	0,10
MgO	%	87,00	82,10	0,70	0,70	nda	0,60
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	0,20	0,70	0,20	1,50	nda	0,50
C(grafite) + SiC	%	3,50	8,70	8,00	9,70	24,00	21,80
TiO <sub>2</sub>	%	0,00	0,00	1,70	1,40	nda	0,90
Na <sub>2</sub> O	%	0,04	0,01	0,07	0,03	nda	0,57
ZrO <sub>2</sub>	%	0,10	0,10	0,50	0,01	nda	0,20

#### Capacidade Térmica

$$13,5 \cdot (21,5 - 19,5) + 150 \cdot (21,5 - 19,5) = 24,46 \cdot C_p \cdot (98 - 21,5)$$

$$C_p = 0,1747 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$$

#### Condutividade Térmica

$$k = \frac{\phi \cdot dx}{A \cdot \Delta T} = \frac{(4,87) \cdot (0,0235)}{(9,61 \cdot 10^{-4}) \cdot (5)}$$

$$k = 23,81 \text{ W / mK}$$

De acordo com a tabela acima, podemos analisar os resultados feitos em laboratório para comparar os dados técnicos entre fornecedores.

Em síntese constatou-se que o material do colo A é menos condutor de calor e com uma capacidade térmica maior, ou seja, retêm por mais tempo o calor fornecido (baixa dissipação de calor). Isto significa que após o término do aquecimento o mesmo material teria uma temperatura final mais estável em relação ao B. Esta temperatura final sendo maior próximo de 1.400°C teria as condições termodinâmicas ideais para a formação da fase **Cordierita/Espinélio** cujo ponto de fusão é 1400°C. Neste caso o teor de grafite observado nas composições químicas é o responsável por estas características térmicas. Outro detalhe observado é o teor elevado de Alumina no colo A que significa maiores chances de reagir como o MgO do tampão em conjunto com a SiO<sub>2</sub> do Glaze.

Outro detalhe químico foi à presença maior de Sílica em A (**9,6%**) em relação ao B (**5,1%**) que é uma das peças chave do triângulo Cordierita.

Para constatar a formação de cordierita precisamos analisar a região da cola, por isso foi raspado amostras do local para análise de Difração de raios-X.

#### **4.6 Difração de Raios-X da Amostra Casca-reação e Casca-proteção**

Pelo fato que a região de análise (casca-reação) foi rompida após o colamento, pressupõe que parte do material ficou junto com o colo. Pois foi raspada juntamente parte do tampão, que é constituído essencialmente de MgO. Por isso foi necessário avaliar também a região próxima do colamento (casca-proteção) onde não houve rompimento.

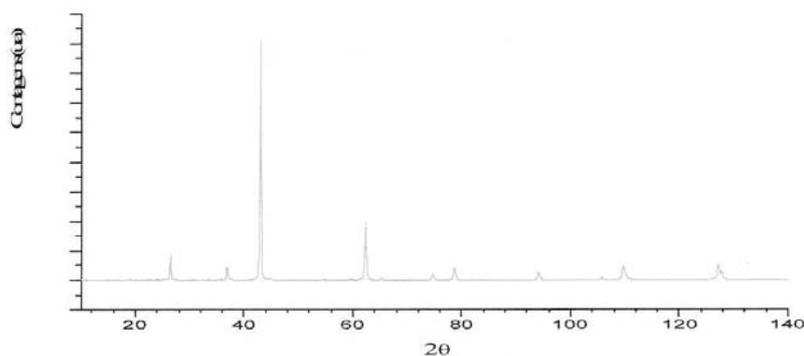


Figura 9.a - Difração da ponta do Tampão

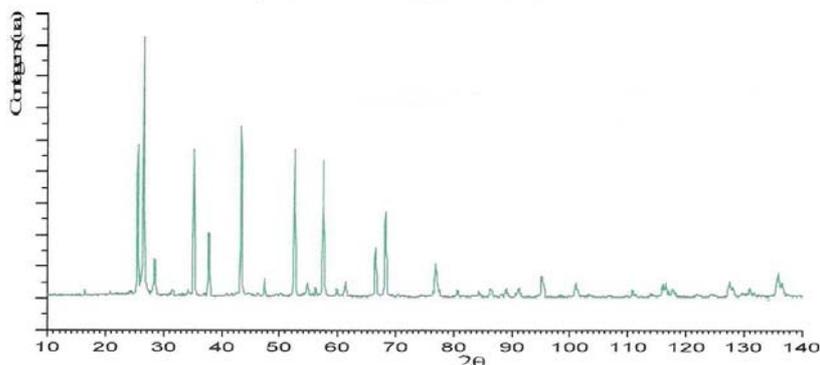


Figura 9.b - Difração da amostra do Colo

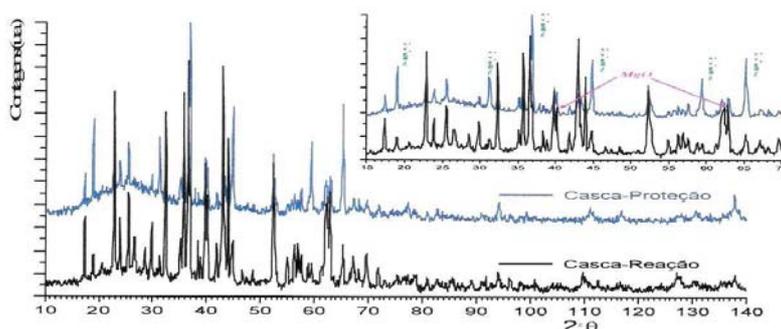


Figura 9.c - Difração da casca-reação e casca-proteção

Pelos picos formados e comparados com tabelas predefinidas foi possível avaliar qualitativamente os constituintes.

#### 4.6.1 Amostra tampão

É constituída essencialmente de MgO com uma pequena contribuição de SiO<sub>2</sub> (Figura 9a). Coincidindo com a ficha técnica do produto.

#### 4.6.2 Amostra do colo de válvula

É constituída essencialmente de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com contribuição de SiO<sub>2</sub> e de Si (Figura 9b). Coincidindo com a ficha técnica do produto.

#### 4.6.3 Amostra casca-proteção e casca-reação

Os picos que aparecem na Casca-Proteção aparecem também na amostra casca-reação, indicando que as composições são, qualitativamente, muito semelhantes. As relações entre intensidades dos picos mostra que há algumas diferenças quantitativas (Figura 9c).

A composição dessas amostras é predominantemente de  $Mg_2SiO_4$  sendo que existe contribuição de  $MgAl_2O_4$  (Espinélio), sobretudo na Casca-Proteção. Estão presentes em quantidades bastante menores, os compostos  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  e  $Na_2O$ , o último pouco significativo.

Fazendo-se uma comparação semi-quantitativa dos resultados das duas amostras, pode-se inferir que a quantidade de  $MgO$  na amostra Casca-Reação aumenta e a quantidade de  $MgAl_2O_4$  diminui em relação a amostra Casca-Proteção. Este aumento de  $MgO$  é devido ao fato que ao penetrarmos mais no tampão entraremos em sua composição a base de  $MgO$ , já que na região da casca-reação houve rompimento da área, onde partes da cola ficou e outras ficaram no colo.

Em nenhuma hipótese foram encontrados quantidades significativas de  $SiO_2$  presente na região da cola. Ou seja, a cola não era o glaze e sim a combinação deste e outros elementos. Com isso conclui-se que formou uma nova fase cerâmica a base de  $Mg_2SiO_4$  e  $MgAl_2O_4$ , que tem um mecanismo de ligação muito forte.

## CONCLUSÕES

De acordo com os experimentos efetuados foi possível discernir diferenças significativas entre os dois fornecedores. O aspecto quantitativo das fases presentes foi o responsável pelas mudanças nas propriedades térmicas e químicas.

Foram descartadas as hipóteses: Formação da cola somente pelo glaze, Pressão do motor do mecanismo do tampão e geometria do sistema tampão/colo.

O vilão do sistema foi o Teor de Carbono da amostra final, que neste caso foi o responsável pelas mudanças térmicas (condutividade térmica e capacidade térmica) que afetam termodinamicamente as reações e o pelo fato de alterar o teor de alumina final que é o constituinte principal para ocorrer as reações entre tampão ( $MgO$ ) e Colo ( $Al_2O_3$  e  $SiO_2$ ).

Como forma de combater o problema, seria necessário balancear os teores de carbono e alumina ou mesmo mudar totalmente a qualidade do colo de válvula, passando para outro tipo principal de constituinte, neste caso  $Zr_2O$  ou  $MgO$ .

Estas modificações foram feitas após o estudo, e como resultado, não houve mais a incidência do problema do colamento.

## BIBLIOGRAFIA

- 1 L.A. ARAÚJO, *Manual de Siderurgia*, Vol. 1, 2ª edição, Arte & Ciência, S. Paulo, Brasil (1997);
- 2 CARVALHO, J. L., ASSIS, P. S., FIGUEIRA, R. M., CAMILO, R. D., CAMPOS, V. F., *Dados Termodinâmicos*, Departamento de Engenharia Metalúrgica – UFMG, Belo Horizonte, MG (1977);
- 3 THE TECHNICAL ASSOCIATION OF REFRACTORIES-JAPAN, *Refractories Handbook*, UNITECR, Japão, (1998)
- 4 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA, *Fabricação de Aço em Forno Básico a Oxigênio*, ABM, Vitória-ES, (2005);
- 5 CHIQUETTO, PARADA, *Física volume 2 – Termologia, Óptica e Ondas*, Editora Scipione Ltda, São Paulo, SP (1992);
- 6 A. P. F. ALBERS, F. C. MELCHIADES, R. MACHADO, J. B. BALDO, A. O. BOSCHI – *Um Método Simples de Caracterização de Argilominerais por Difração de raios X*, Revista Cerâmica 48, (2002) pág.: 34 – 37.