

ANÁLISE DO PROCESSO DE CARBURAÇÃO SUPERFICIAL DOS AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS ATRAVÉS DO PÓ FLUXANTE NO PROCESSO DE LINGOTAMENTO CONTÍNUO¹

Resumo

Eduardo Netto de Souza² Celso Antonio Barbosa³

As interações físico-químicas do pó fluxante na superfície do tarugo podem gerar uma série de defeitos superficiais que podem comprometer sua qualidade durante o lingotamento ou em processos posteriores, como no caso a laminação. Visando a análise do efeito do pó fluxante na carburação dos aços inoxidáveis, experimentos foram realizados em dispositivo específico desenvolvido em laboratório com exposição do aço recoberto com diferentes pós fluxantes, temperaturas e tempo de exposição, de forma a simular a interação em diversas etapas do processamento, como o próprio lingotamento, o soaking na laminação e as etapas resfriamento. As análises foram feitas através de Microscopia Óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura (Espectometria por Energia Dispersiva) e comparadas com as estruturas resultantes do processo originalmente com defeito superficial. Os resultados mostraram que o processo difusão do carbono no metal a uma temperatura de 1300℃ é significativa e se torna relevante de form a a comprometer a gualidade do material. Os pós fluxantes com maior teor de carbono livre sujeito a temperaturas mais próximas de operação na interface metal/molde formaram uma quantidade maior de eutéticos de Fe-Cr-C com camadas que podem chegar a 550 um de profundidade na superfície do aço inoxidável.

Palavras-chave: Pó fluxante; Carburação; Lingotamento contínuo; Aço inoxidável.

CARBURIZATION ANALYSIS PROCESS OF ANALYSIS OF STAINLESS STEELS BY MOULD POWDER IN THE CONTINUOUS CASTING PROCESS

Abstract

The physical and chemical interactions of mould powder on the surface of billet can generate a series of defects that could compromise the quality during casting or subsequent processes, such as lamination and heat treatment. In order to analyze the effect of mould powder carburization stainless steel experiments were carried out in specific device developed in order to expose the steel to different mould powders. The billet samples were exposed to the mould powder at different temperature and time to simulate the interaction at various stages of processing like casting, soaking and cooling steps. The analysis was made by optical microscopy and scanning electron microscopy (Energy Dispersive Spectrometry) and compared with the structures resulting from original surface defect. The results showed that the carbon diffusion process in the metal at a temperature of 1300° C is significant and becomes relevant in order to compromise the material quality. The mould powders with higher free carbon content subjected to temperatures closer to the usual processing temperatures at the metal/mold interface formed a larger amount of eutectic Fe-Cr-C layers of up to 550 µm thickness on the surface of stainless steel.

Keywords: Mould powder; Carburization; Continuous casting; Stainless steel.

¹ Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Engenheiro Pesquisador, Dr ; Centro de Pesquisa & Desenvolvimento da Villares Metals S.A.

³ Gerente de Tecnologia, Centro de Pesquisa & Desenvolvimento da Villares Metals S.A.



1 INTRODUÇÃO

As variáveis que determinam uma boa seleção de um pó fluxante dependem de vários fatores e do tipo de aço que será lingotado. Na seleção de um pó, as variáveis como temperatura liquidus, composição química do aço, método de desoxidação do aço e modo de reabsorção, projeto do molde e parâmetros de lingotamento são determinantes na escolha do pó ideal.⁽¹⁾ Algumas variáveis podem ser otimizadas após a correta escolha do pó, como é o caso dos parâmetros de processo de oscilação do molde por exemplo, que atuaria na melhoria do aspecto superficial do produto lingotado.⁽¹⁾ Entretanto, estas variáveis podem não completamente atenuar os problemas inerentes às interações físico-químicas entre o metal e o molde. Estas interações pó fluxante/molde podem gerar uma série de defeitos superficiais que comprometem a qualidade durante o lingotamento ou em processos posteriores, como no caso a laminação.⁽²⁻⁴⁾

A correta composição química do pó determina as propriedades físicas que darão a forma ideal de lubrificação, transferência de calor e capacidade de absorção de óxidos.⁽⁴⁾. As principais propriedades físicas são a taxa de fusão, a viscosidade e a temperatura de recristalização para um determinado tipo de aço.^(1,4) A taxa de fusão é dependente da matéria-prima do fluxante, sendo o carbono o elemento químico determinante e o principal responsável pela diminuição da taxa de fusão do pó, que pode ter diferentes fontes como negro de fumo, coque e grafite.⁽⁵⁾ O controle da taxa de fusão do pó se faz necessária para manter a mesma quantidade de fase de escória em função da taxa de consumo do pó inerente ao processo de extração do metal ⁽²⁾. Além de influenciar na taxa de fusão do pó fluxante, o carbono tem a função de formar uma atmosfera redutora de CO na parte superior do molde para proteger o metal da oxidação.⁽⁶⁾

O teor de carbono é um importante fator, especialmente nos casos de aços de baixo teor de carbono que podem, em sua interação, propiciar um processo de carburação superficial. Lindenberg⁽²⁾ realizou testes laboratoriais com diferentes pós em condições diferenciadas no processo e constatou uma atividade do carbono maior nos instantes iniciais do processo, quando está se formando a primeira camada de escória durante o regime não estacionário. Observou-se um considerável efeito carburante, ressulfurante e reoxidante na primeira casca formada durante o lingotamento. Portanto, sob determinadas condições é necessário implementar um pó de diferenciado com correta composição química, como é o caso do pó de partida ou adotar descarte ou condicionamento dessa parte no material.

Este trabalho analisa o comportamento de diferentes pós fluxantes, através de simulações físicas e seu efeito na microestrutura do material resultante, com diferentes teores de carbono livre. Visando a análise do efeito do pó na carburação, experimentos foram realizados em dispositivo específico desenvolvido em laboratório com exposição do aço inoxidável recoberto com diferentes pós fluxantes, temperaturas e tempo de exposição, de forma a simular a interação do pó em diversas etapas do processamento como o próprio lingotamento, o *soaking* na laminação e as etapas resfriamento.

2 CARACTERIZAÇÃO DOS DEFEITOS SUPERFICIAIS

No material bruto de fusão produzido na rota de lingotamento contínuo, os defeitos são detectados normalmente através de uma análise visual baseada nas disposições das marcas de oscilações, presenças de porosidades, depressões ou,

ANAIS

PROCEEDINGS



através de uma análise mais precisa, com preparação de amostras para análise metalográfica, observando-se com mais detalhes, como por exemplo, a profundidade das marcas de oscilações e a morfologia da casca solidificada (Figura 1)⁽⁷⁾ com presença ou não de pó aprisionado.



Figura 1. Micrografia mostrando a superfície de um aço baixo carbono com as estruturas de solidificação resultantes da formação da casca durante o lingotamento contínuo com a estrutura decorrente de formação do gancho e depressão da marca de oscilação.⁽⁷⁾

Análises mais detalhadas podem ser feitas com microscopia eletrônica, onde se pode observar um pequeno filme de pó fluxante incrustado na superfície com distinção das fases e composições químicas. A Figura 2 mostra um filme de escória incrustada na parede do molde no final do processo de lingotamento contínuo, onde se podem observar as diversas fases formadas através de EDS.⁽⁸⁾ Nos tarugos de lingotamento contínuo, estas camadas aderidas de pó são retiradas em grande parte pelos *sprays* d´água do resfriamento secundário, podendo-se verificar a sua presença apenas por detecção dos elementos químicos.



Figura 2. Filme de pó fluxante incrustado na superfície do molde com as respectivas fases. 1-Ca,Si,Ox, primeira casca de escória solidificada. 2- Camada rica em Ca. 3- Ca,Si, Ox com Na, Fluorita e Al presentes. 4- Camada rica em Al. 5- Camada de NaF.⁽⁸⁾

ANAIS

PROCEEDINGS



ANAIS PROCEEDINGS

Independentemente de uma superfície aparentemente normal com marcas de oscilações bem definidas e espaçadas dentro dos padrões de qualidade estabelecidos, como mostra a Figura 3, o material passa por processos posteriores, como tratamento térmico e laminação, que pode evidenciar um defeito que estava oculto, comprometendo dessa forma a qualidade final do produto. A Figura 4 mostra um defeito superficial longitudinal de um produto laminado advindo do processo de lingotamento contínuo. Aparentemente, observando-se a superfície do material, julga-se que o problema é inerente a formação de peles duplas e perfurações (*bleedings*) durante o processo de lingotamento ou má formação das cascas nos estágios iniciais do processo de solidificação que posteriormente foram abertos e alongados com a laminação.



Figura 3. Superfície de um aço inoxidável produzido no lingotamento contínuo. Seção 145x145 mm².



Figura 4. Defeito superficial em superfície laminada a partir de um tarugo bruto de fusão. Material: AISI 316.

Na análise metalográfica da região revela uma microtrinca com uma profundidade de aproximadamente de 0,5 mm com presença de carbonetos eutéticos de Cromo, como mostram as Figuras 5 e 6. A análise composicional por WDS, mostra a presença de Cr, indicando tratar-se de carbonetos eutéticos do sistema Fé-Cr (Figura 7).





Figura 5. Micrografia da superfície laminada. Aumento 50x.



Figura 6. Micrografia da superfície laminada. Aumento 100x.

Neste processo de formação de eutético de cromo, o mecanismo se dá por transferência de massa do composto rico em carbono para a região com pouco carbono. Os gradientes de concentração elevados de carbono entre a camada de contato do pó fluxante e a superfície do metal, em conjunto com o tempo de exposição e temperaturas elevadas, propiciam a maior difusão para casca solidificada.

Os pós fluxante normalmente tem uma composição com cerca de 70% de CaO e SiO₂, de 0 a 6% de MgO, de 2 a 6% de Al₂O₃, de 2 a 10% de NaO + K₂O, 0 a 10% de F com variações de óxidos de Titânio, Zircônio, Lítio, Boro e Manganês.⁽⁹⁾ O aço AlSI316 contém um teor máximo de 0,03% de carbono, enquanto que o pó fluxante varia em percentuais de carbono livre de 2% até 20% de carbono,⁽¹⁾ com exceção dos pós de partida que podem ter teores próximos a zero. A Tabela 1 mostra a faixa de composição química de um pó fluxante e a Tabela 2, a composição típica do aço inoxidável austenítico AlSI316.

| SiO ₂ | CaO | Al ₂ O ₃ | Na₂O | K₂O | F ₂ | B ₂ O ₃ | Li₂O | CaO/SiO₂ | С |
|------------------|-------|--------------------------------|------|-----|----------------|-------------------------------|------|-----------|------|
| 17-56 | 22-45 | 0-13 | 2-25 | 0-6 | 2-15 | 0-19 | 0-5 | 0,65-1,67 | 2-20 |

Tabela 1. Faixas de composição química típica do pó fluxante (% em massa)⁽¹⁾



| C | Mn | Cr | Ni | Мо |
|----------|---------|----|------|-----|
| 0,03 máx | 1,8 máx | 18 | 12,0 | 2,2 |

v(10)

Observando-se por microscópio óptico uma superfície de um tarugo de aço inoxidável 316 aparentemente sem defeitos, nota-se uma película de material aderido na superfície na região da marca de oscilação, assemelhando-se à formação de óxidos (Figura 7). Nota-se na região abaulada da marca de oscilação a presença de pequenas reentrâncias com material aderido à superfície.

A Figura 8 mostra a imagem composicional da região indicada da Figura 7 analisada por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura), onde se observa fases distintas na região da película aderida. Observa-se que existem precipitados intragranular na matriz logo abaixo da camada de óxidos aderido ao metal base.



Figura 7. Superfície da região da marca de oscilação. Aumento 500x.



Aumento 1000x

Figura 8. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV mostrando região de contato do pó com a superfície aderida. Pontos 1 e 2: Regiões distintas com análise composicional.

Ponto 1

ANAIS

PROCEEDINGS



A análise composicional através de Raio X – EDS de pontos distintos (pontos 1e 2 da Figura 8) é mostrada nas Figuras 9 e 10.



Figura 9. Análise por Raio X – EDS no ponto 1.

Com base na análise do ponto 1 (Figura 8) observa-se a presença de silício, cálcio e sódio, que são elementos presentes nos compostos SiO₂, CaO e Na₂O que compõem a película aderida à superfície. No Ponto 2 (Figura 8), região aparentemente com fase distinta do ponto 1, apresenta também os elementos como sódio, cálcio e silício com picos mais elevados.



Figura 10. Análise por Raio X – EDS no ponto 2 (Figura 8).

Os pós fluxantes normalmente são constituídos por SiO₂, CaO e Na₂O e outros óxidos minerais. O sódio é o elemento que não é adicionado no refino do aço e, portanto ele é um elemento que se comporta como um traçador. No pó fluxante

ANAIS

PROCEEDINGS



para o lingotamento contínuo, o sódio atua nas propriedades termofísicas diminuindo a temperatura de cristalização e a viscosidade, que por conseqüência atua no aumento da condutividade térmica e na diminuição de seu consumo.

Normalmente, encontrando-se sódio em uma análise, deduz-se que é procedente do pó fluxante. A Figura 11 mostra o WDS (*Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy*) da superfície do tarugo do aço AISI316 produzido por lingotamento contínuo onde se encontra o elemento Sódio em abundância na superfície do tarugo produzido por lingotamento contínuo.





3 MATERIAIS E MÉTODOS

Com base nas interações físico-químicas entre o pó fluxante e o metal, desenvolveu-se um dispositivo experimental visando simular fisicamente as condições das quais o pó se expõe em contato com o aço AISI316. Diferentes pós fluxantes foram testados para análise da interação pó/metal base e o seu efeito na microestrutura do material. Diferentes teores de C livre, temperaturas e tempo de exposição foram empregados.. Para estas simulações, desenvolveu-se um dispositivo específico capaz de suportar temperaturas elevadas em diferentes tempos de exposição. Posteriormente, as amostras sem ataque foram analisadas através de Microscopia Óptica e comparadas com as estruturas resultantes do processo originalmente com defeito superficial.

O dispositivo para realização do teste é composto por uma base e tampa soldada do mesmo material lingotado, que no caso é o aço AISI316. A base possui uma cavidade com diâmetro de 10 mm e com uma profundidade de 10 mm (Figura 12). A cavidade da amostra é totalmente preenchida com o pó a ser testado e, selada utilizando-se o processo de soldagem. Dessa forma o pó fica aprisionado sem que haja volatilização e ou interação com a atmosfera dos componentes do pó sendo testado.

ANAIS

PROCEEDINGS









Para simulação das condições de processamento, definiu-se os seguintes tempos de exposição dos dispositivos com pós fluxantes:

- aquecimento a 1.220℃ por 1,5h, visando simular o soaking de laminação;
- aquecimento a 1300℃ por 0,5h e 1.220℃ por 1,5h v isando simular o resfriamento do tarugo das altas temperaturas do LC e posterior laminação;

Os pós fluxantes que foram testados apresentam diferentes composições químicas e aplicações diferenciadas com faixas de carbono livre, CO₂ e carbono total, conforme mostra a Tabela 3, designados por A, B, C, D, E, F e G.

| Pó Fluxante | C Livre | CO ₂ | C total |
|-------------|------------|-----------------|-----------|
| А | 3,5 -5 | 5,0 - 6,5 | 6,0 - 7,0 |
| В | 1,70 | 5,30 | 2,0-3,0 |
| С | 3,0 | 5,70 | 1,8 |
| D | 18,4 -20,4 | 6,7 - 8,1 | * |
| E | 5,5 - 6,5 | 3,0-4,5 | 6,5 - 7,5 |
| F | 1,5 – 3,0 | 1,5 – 3,0 | 2,5 - 3,5 |
| G | 0,5 -1,5 | * | 2,0 - 3,5 |

Tabela 3. Faixa de composição dos pós fluxantes utilizados (% em massa)

* Dados não fornecidos pelo fabricante.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O Pó Fluxante A é o pó que foi utilizado na produção dos tarugos que apresenta indícios de sódio residual em sua superfície, ou seja, pó usado no



processo de lingotamento contínuo que gerou defeitos superficiais como o da Figura 4. O ensaio realizado com o pó em temperatura de 1.220 por 1,5h (simulando o soaking da laminação) apresentou uma formação de eutéticos em uma camada superficial de aproximadamente 0,15 mm de profundidade. A Figura 13 mostra a alteração na estrutura do material com formação de carbonetos de cromo após a difusão do carbono. Dentre os pós testados, o tipo A apresenta uma composição considerada intermediária de carbono livre (3,5% a 5%).



Figura 13. Pó Fluxante A. Temperatura de exposição: 1220°C e m 1,5h. Aumento 100x. Sem ataque.

Realizando-se o ensaio com o pó tipo A em uma situação mais severa com temperatura de 1300°C por 0,5h e 1200°C por 1,5h (s imulação com a película aderida a partir lingotamento contínuo desde a formação da casca), tem-se uma profundidade de penetração da carburação com formação de eutético com uma profundidade maior que 0,5 mm. A Figura 14 mostra a microestrutura do aço AISI316 após o ensaio. A Figura 15 mostra a microestrutura do tarugo com o defeito detectado em que se usou o mesmo pó fluxante, onde se pode observar a formação de eutéticos de Fe-C-Cr juntamente com a trinca.



Figura 14. Pó Fluxante A. Temperatura de exposição: 1220℃ (0,5h) mais 1.300℃(1,5h). Aumento 50x. Sem ataque.

ANAIS

PROCEEDINGS







Figura 15. Microestrutura dos tarugos com o uso do Pó Fluxante A. Aumento 50x. Presença de eutéticos. Sem ataque.

O ensaio com um pó com faixa de carbono livre mais baixo (1,70%) como o tipo B, indicou ausência de carbonetação visível, como mostra a Figura 16. O ensaio com o pó tipo C realizado em condições mais severas, com carbono livre mais elevado, apresenta uma carburação um pouco maior, mas não tão proeminente como a do tipo A, que tem um teor de carbono livre próximo, Figura 17. Isto mostra que o teor de C livre é importante, mas não é o fator determinante no processo de Carburação.



Figura 16. Pó Fluxante B. Temperatura de exposição: 1220℃ (0,5h) mais 1.300℃(1,5h). Aumento 100x. Sem ataque.



Figura 17. Pó Fluxante C. Temperatura de exposição: 1220℃ (0,5h) mais 1.300℃(1,5h). Aumento 100x. Sem ataque.



As microestruturas dos ensaios realizados com os pós fluxantes tipo D, E, F estão nas Figuras 18, 19 e 20 apresentam intenso processo de carburação. Já o pó fluxante tipo G, proposto como solução para não ocorrer a carburação na produção dos aços inoxidáveis austeníticos, mostrou ausência total de carburação (Figura 21).



Figura 18. Pó Fluxante D. Temperatura de exposição: 1220°C (0,5h) mais 1.300°C(1,5h). Aumento 50x. Sem ataque.



Figura 19. Pó Fluxante E. Temperatura de exposição: 1.220℃ (0,5h) mais 1.300℃(1,5h). Aumento 50x. Sem ataque.



Figura 20. Pó Fluxante F. Temperatura de exposição: 1.220°C (0,5h) mais 1.300°C(1,5h). Aumento 50x. Sem ataque.

ANAIS

PROCEEDINGS







Figura 21. Pó Fluxante G. Temperatura de exposição: 1220℃ (0,5h) mais 1.300℃(1,5h). Aumento 50x. Sem ataque.

Observando-se o processo de carburação do pó tipo D, vê-se que apresenta uma camada maior que 2 mm de carburação. É justificado, porque contém alto teor de carbono livre, sendo um pó indicado para aços com alto teor de carbono. Quanto ao pó tipo E, a camada carburada é maior que 0,5 mm, não sendo indicado também para aços com baixo teor de carbono. Analisando-se o pó tipo F, observa-se que a camada carburada é pequena e tem um percentual de carbono livre menor que o tipo C que carburou bem menos. Independentemente do teor de C livre, o processo de carburação depende entre outros fatores da composição química global do pó, que deixa o carbono livre mais ou menos ativado para determinadas temperaturas, assim como também depende das propriedades físicas resultantes desta composição. Determinadas propriedades, como por exemplo, a molhabilidade e viscosidade alteram a interação físico-química entre o pó e a superfície do material. A estrutura da matéria-prima também influencia na taxa de refusão.⁽⁶⁾ assim como pode também influenciar no processo de carburação, seja o pó grosseiro ou refinado, advindo de negro de fumo, coque ou grafite. O processo de fusão de um pó fluxante, não é garantia de oxidação total do carbono, podendo não ocorrer a fusão de compostos decorrente do tipo de matéria-prima. Outros fatores como as turbulências no metal líquido ou aprisionamento de aglomerados por motivos de má formação de casca⁽⁹⁾ são causas comuns do pó não fundir e, consequentemente não ocorrer oxidação do carbono. Dentro desta complexidade de variáveis, um ensaio físico antes da escolha definitiva de um pó fluxante para uso na produção pode ser decisvo para garantir uma gualidade superficial aceitável do produto.

5 CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que o processo de difusão do C no metal a uma temperatura de 1.300°C, em que se simula as condições de interação pó/metal durante o processo de lingotamento juntamente com as condições térmicas com temperatura de *soaking* no processo de laminação, é significativa e se torna relevante de forma a comprometer a qualidade do material. Com base na caracterização dos defeitos em conjunto com as simulações físicas conclui-se:

- os defeitos foram causados por trincas de laminação causadas pela carburação superficial dos tarugos;
- os testes feitos em laboratório simularam as condições carburantes, tendo sido detectadas a carburação em pós com alto teor de carbono;



- o pó com baixo teor de carbono indicado para o processo de lingotamento dos aços inoxidáveis, apresentou níveis de carburação insignificantes que não comprometem a qualidade superficial do tarugo; e
- o ensaio desenvolvido para a análise do processo de carburação do pó fluxante mostrou-se eficaz na análise e na escolha do pó para aços inoxidáveis austeníticos.

REFERÊNCIAS

- 1 BRANION, R.V. Mold Fluxes for continuous casting, *Mold Powders for* Continuous Casting and Bottom Pour Teeming, p. 3-14, 1987.
- 2 LINDENBERG, H.; LOH, J. Interactions between continuous casting powders and highalloyed steels – Operational results and laboratory tests, Mold Powders for Continuous Casting and Bottom Pour Teeming, p. 53-57, 1987.
- 3 MILLS, K. C.; FOX, A.B. The role of mould fluxes in continuous casting So simple yet so complex. ISIJ International, v. 43, n.10, p.1479-1486, 2003.
- 4 KWON, O.D. et al. Optimization of mold oscillation pattern for the improvement of surface quality and lubrication in slab continuous casting, Steelmaking Conference Proceedings, 1991.
- 5 MILLS, K. C.; FOX, A.B.; LI, Z.; THACKRAY, R.P. Performance and properties of mould fluxes. Ironmaking and Steelmaking, v.32, n.1, P.26-34, 2005.
- 6 BEZERRA, M.C.; VALADARES, C.A.G; CAPOCCHI, J.D.T. Estudo do efeito do carbono na aplicação de fluxantes para lingotamento contínuo de aços, Tecnologia em Metalurgia e Materiais, v.5, n.2, p.65-71,2008.
- 7 JOYDEEP, S.; THOMAS, B.G.; SHIN, H.; KIM, S. Mechanism of hook formation in ultralow-carbon steel based on microscopy analysis and thermal-stress modeling. Iron & Steel Technology, p-83-95, 2007.
- 8 HOOLI, P.O. Mould flux film between mould and steel shell, Ironmaking and Steelmaking, v.29, n.4, p.293- 296, 2002.
- 9 WANATABE, K.; TSUTSUMI, K.; SUZUKI, M.; NAKADA, M.; SHIOMI, T. Effect of properties of mold powder entrapped into molten steel in a continuous casting process, ISIJ International, v.49, p.1161-1166, 2009.
- 10 Catálogo Villares Metals. Tabela técnica Aços Inoxidáveis.

ANAIS

PROCEEDINGS