

# CARACTERIZAÇÃO DE DEPÓSITOS EM VÁLVULAS SUBMERSAS EM AÇOS PARA CONSTRUÇÃO MECÂNICA<sup>1</sup>

*Luís Augusto Batista de Moraes<sup>2</sup>*

*Marcelo Carboneri Carboni<sup>3</sup>*

*José Roberto Bolota<sup>4</sup>*

*Denise Croce Romano Espinosa<sup>5</sup>*

*Jorge Alberto Soares Tenório<sup>6</sup>*

## **Resumo**

O objetivo deste trabalho é caracterizar os depósitos encontrados no interior dos tubos de válvulas submersas no lingotamento contínuo, na produção de aços voltados para o uso na construção mecânica. Seções transversais de tubos de válvulas submersas foram analisadas via MEV/EDS, e também material retirado do depósito foi analisado via difração de raios-X. Observou-se 3 regiões distintas no depósito, a presença de gotículas metal solidificado, e também de produtos de desoxidação do refino do aço.

**Palavras-chave:** Lingotamento contínuo; Aço; Depósitos em válvulas; Caracterização.

## **CHARACTERIZATION OF CLOGGING IN SUBMERGED NOZZLES PRODUCED DURING CONTINUOUS CASTING OF AUTOMOTIVE STEELS**

## **Abstract**

The aim of this works is characterize clogging formed ion submerged nozzles during the continuous casting of automotive steels. Transversal sections of submerged nozzles were analyzed by SEM/EDS and XRD. Three different regions were identified. Metal droplets and deoxidation products of steel were observed.

**Key words:** Continuous casting; Steel; Nozzle clogging; Characterization.

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

<sup>2</sup> *Aluno do Curso de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP.*

<sup>3</sup> *Mestre em Engenharia Metalúrgica. Supervisor Técnico de Processos de Aciaria - Aços Villares S/A – Usina Mogi das Cruzes.*

<sup>4</sup> *Engenheiro Metalurgista. Gerente de Aciaria Aços Villares AS usina Mogi das Cruzes.*

<sup>5</sup> *Profa. Dra. do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP.*

<sup>6</sup> *Professor Titular do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP.*

## 1 INTRODUÇÃO

Os depósitos encontrados nas válvulas submersas em equipamentos de lingotamento contínuo, podem ser muito prejudiciais, chegando até a mesmo a bloquear o fluxo de metal líquido do distribuidor para a seqüência do processo. Mesmo que este caso extremo não aconteça, porções destes depósitos são arrastadas junto com o metal líquido causando formação de defeitos internos no material, como por exemplo, macroinclusões. A história do lingotamento contínuo mostra que o entupimento das válvulas foi um dos primeiros problemas relatados desde que a produção de aços acalmados ao alumínio via lingotamento contínuo teve sucesso comercialmente.<sup>(1)</sup>

A formação de depósitos no interior destas válvulas levando ao entupimento das mesmas (*clogging*) diminui a produtividade, aumenta o custo de produção, e diminui a qualidade do produto final. Entender a origem e a formação destes depósitos é, portanto, de suma importância para se poder diminuir a sua formação nas válvulas, minimizando os problemas já citados.

Em aços microligados<sup>(1)</sup> (Cr-Mo, Nb, V, Ti), de médio carbono (0,1 a 0,4 % C), resulfurados e não-resulfurados, foram encontrados 3 tipos diferentes de depósitos em válvulas submersas.

Um depósito denominado tipo I, consiste de uma camada vítrea no interior da válvula, de espessura de 2 a 5  $\mu\text{m}$ , composto de silicatos de manganês,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO}$ . O depósito tipo II localiza-se na extremidade externa da válvula, de forma semelhante a um coral marinho, composto de  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , e traços de  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ . E o depósito tipo III, uma fina camada de cor cinza claro, com espessura de 1 a 3 mm no interior da válvula, composto de aluminatos de cálcio com quantidades variáveis de  $\text{MgO}$  e traços de  $\text{SiO}_2$ .

Este depósito denominado tipo III, é o mais freqüentemente observado nas válvulas submersas.

Os tipos de depósitos normalmente encontrados nas válvulas submersas na produção de aços via lingotamento contínuo, podem ser agrupados, de acordo com suas composições químicas<sup>(2)</sup> ou quanto a sua origem.<sup>(3)</sup>

### *Classificação dos depósitos quanto à composição química:<sup>(2)</sup>*

$\text{Al}_2\text{O}_3$  – alumina

$\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$  – espinélio

$\text{TiN}$  – nitreto de titânio (ocorre em ligas de Ti)

$\text{CaO}.\text{xAl}_2\text{O}_3$  – aluminatos de cálcio

$\text{CaO}.\text{xAl}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaS}$  – aluminatos de cálcio e sulfato de cálcio

$\text{CaO}.\text{xAl}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$  – aluminatos de cálcio e espinélio

### *Classificação dos depósitos quanto a origem:*

São 4 as principais origens dos depósitos:<sup>(3)</sup>

Aglomeración de produtos de desoxidação,

Acúmulo de aço sólido,

Acúmulo de óxidos complexos, e

Acúmulo de produtos de reação.

Na aglomeração de produtos de desoxidação os depósitos consistem de produtos de desoxidação como alumina, titânia ou zircônia. Eles possuem mesma composição e tamanho daqueles encontrados no distribuidor, na faixa de 1 a 20  $\mu\text{m}$ . Estes óxidos sinterizam na parede da válvula, com uma estrutura em forma de rede.

Aço pode ser encontrado nesta matriz sinterizada ou não. Não é encontrado se o aço lingotamento tiver baixa concentração de carbono (geralmente  $< 0,10\%$  C), como no caso de ser utilizado borbulhamento com argônio durante o refino secundário.

O Acúmulo de aço sólido ocorre quando a transferência de calor do aço líquido é muito alta, e o superaquecimento do aço em relação a sua temperatura de solidificação é muito baixo, condições que tornam possível a solidificação do aço dentro da válvula.

Na aglomeração de óxidos complexos os depósitos formados pela combinação do pó de cobertura do distribuidor com partículas de produtos de desoxidação.

Acredita-se<sup>(3)</sup> que o pó de cobertura seja levado da superfície do distribuidor até a saída da válvula devido a circulação do metal líquido no interior do distribuidor. Uma vez no interior da válvula, o pó de cobertura assimila os produtos de desoxidação, aumentando o volume do depósito.

Depósitos contendo aluminatos de cálcio ou sulfeto de cálcio foram observados em corridas tratadas com cálcio.

Quando há acúmulo de produtos de reação forma-se uma película de partículas sinterizadas de estrutura reticular. Este é atribuído a reações entre o desoxidante e o ar arrastado até a válvula devido a pressão negativa e a porosidade da válvula; entre o desoxidante e o oxigênio liberado pelo aço devido a menor temperatura deste na região adjacente a válvula; e entre o desoxidante e oxigênio gerado pela decomposição da sílica do refratário do distribuidor. Estas três reações estão de acordo com o aumento do depósito observado em função do aumento da concentração de alumínio no aço.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram selecionados tubos de válvulas submersas de lingotamento contínuo, de corridas onde se verificaram a presença de macroinclusões no produto final, no caso, aços utilizados na construção mecânica.

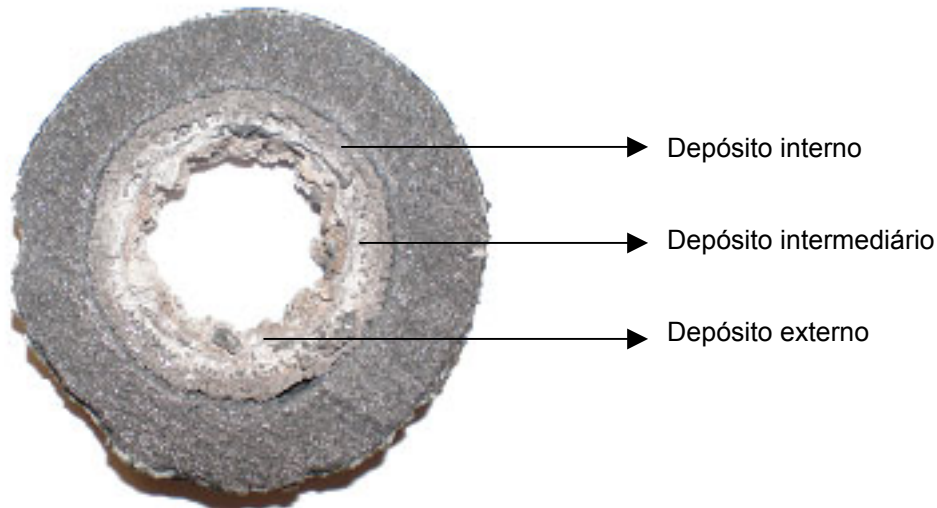
Secções de aproximadamente 20 mm de espessura foram cortadas destes tubos, e no interior delas se observou presença de depósitos acumulados (*clog*). Seguiu-se a preparação das secções para observação em microscópio eletrônico de varredura (MEV), assim como para análise química por sistema de energia dispersiva (EDS). Uma pequena faixa de cada secção foi recoberta com ouro para a análise via MEV/EDS.

Além disto, pequenas partes destes depósitos foram separadas manualmente, e preparadas para análise por difração de raios-X (DRX). Separaram-se diferentes regiões do depósito acumulado na parede interna das secções dos tubos, estas regiões moídas e cerca de 10 g de material destas regiões foram analisadas por DRX.

A análise por DRX foi realizada para ter seu resultado confrontado com os resultados das análises de MEV/EDS, e poder identificar qualitativamente a composição química do principal constituinte de cada região do depósito.

### 3 RESULTADOS

A Figura 1 apresenta um corte de uma secção transversal do tubo da válvula submersa, onde pode observar o depósito e também que este é formado por 3 regiões distintas. Estas regiões foram denominadas respectivamente de depósitos interno, intermediário e externo.



**Figura 1.** Corte transversal do tubo da válvula submersa.

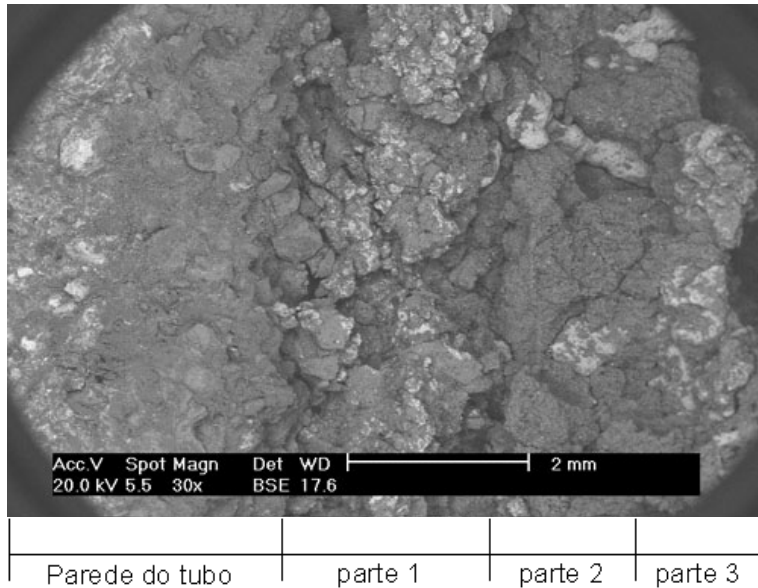
Observa-se na parede do tubo uma estreita faixa de cerca de 2 mm de espessura, que possivelmente trata-se de uma região do tubo alterada pelo contato com o depósito.

Da direita para esquerda, na seqüência nota-se a interface entre a parede do tubo e o depósito interno. O depósito interno é composto por partículas de aço e alumina.

O depósito intermediário é formado de pequenas placas compostas principalmente de aluminato de cálcio e partículas de aço.

O depósito externo é composto por grânulos de aço de tamanho da ordem de milímetros, que se destacam facilmente do depósito, e também de aluminatos de cálcio.

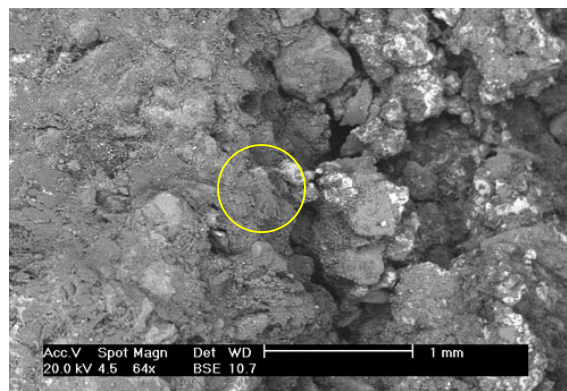
A Figura 2 mostra a parede interna do tubo e o depósito aderido a ela.



**Figura 2.** Parede do tubo e as regiões do depósito aderido.

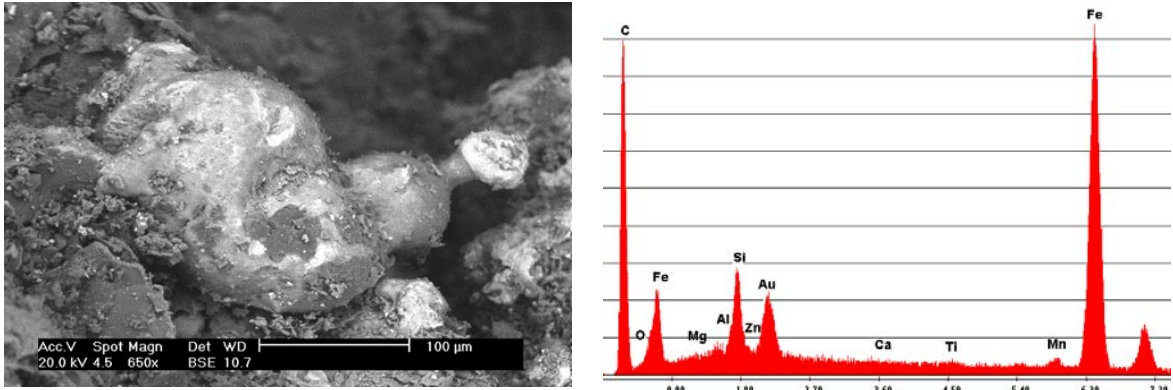
*Interface entre a válvula submersa e o depósito interno*

Esta interface da parede interna do tubo para a primeira camada do depósito (Figura 3) possui várias discontinuidades, visto que o depósito interno é composto por aglomerados de partículas de formato irregular com vários espaços vazios entre si.



**Figura 3.** Detalhe de uma partícula na interface entre a parede do tubo e o depósito interno.

Ampliou-se a região indicada com um círculo na Figura 3, para mostrar como a partícula está aderida na parede da válvula e a outras partículas semelhantes (Figura 4).

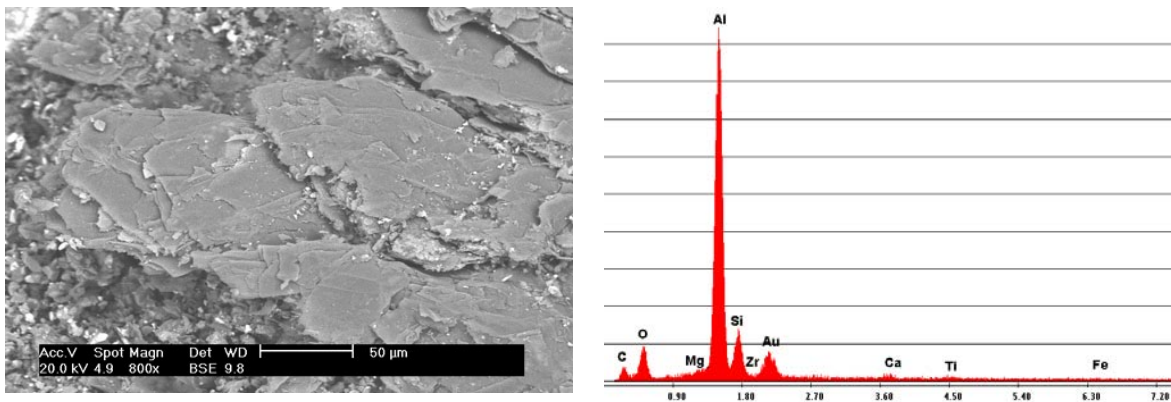


**Figura 4.** Partícula na interface parede do tubo e a parte 1.

Conforme EDS de uma região desta partícula viu-se que se trata de aço que se solidificou e ficou aprisionado na interface entre a parede do tubo e o depósito. Pequenas partículas de aço solidificado nesta interface atuam como substrato para as partículas maiores que compõem o depósito interno.

#### *Região interna do depósito*

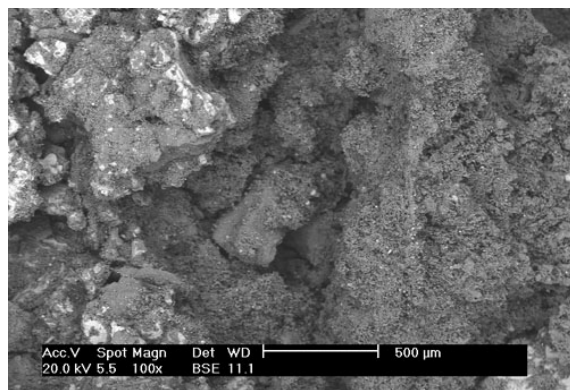
Nesta região do depósito, observaram-se partículas de aço solidificado tais como as da interface da parede com a mesma, embora de tamanho muito maior. Estas partículas estão recobertas por uma fina camada de cor cinza claro, e de formato de pequenas placas, a qual é mostrada na Figura 5. Elas são basicamente de alumina, conforme análise de EDS.



**Figura 5.** Estrutura de placas recobrendo partículas de aço no depósito.

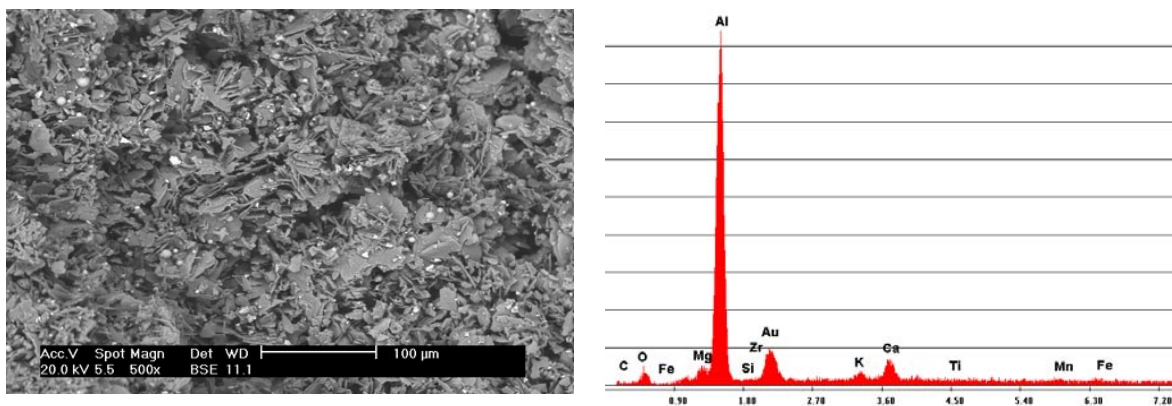
#### *Região intermediária do depósito*

Na Figura 6 tem-se a interface entre a região interna (a esquerda) região intermediária (a direita) do depósito do tubo da válvula submersa.



**Figura 6.** Interface entre a região interna e a região intermediária do depósito.

A região intermediária do depósito aparenta ser praticamente homogênea. É formada de placas de aluminato de cálcio e por pequenas esferas de aço (Figura 7). O resultado da análise de EDS nas placas mostra que são compostas principalmente de aluminato de cálcio. Também há presença de espineló (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.MgO) e de K<sub>2</sub>O.



**Figura 7.** Estrutura da região interna do depósito no tubo.

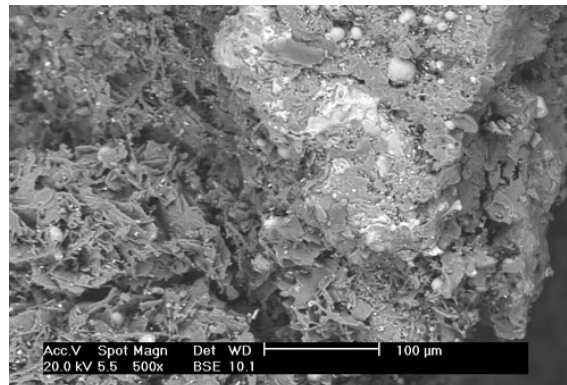
Na Figura 8 um detalhe de uma partícula de aço retido entre as placas de aluminato de cálcio.



**Figura 8.** Partícula de aço solidificado na parte intermediária do depósito.

#### *Região externa do depósito*

Na Figura 9 é mostrada a interface entre a região intermediária (a esquerda) e a região externa (a direita) do depósito.



**Figura 9.** Interface da região intermediária com a região externa depósito no tubo.

Como visto na Figura 9, a parte externa é formada de aglomerados de partículas, as quais se destacam facilmente do depósito. Na Figura 10 mostra-se um detalhe ampliado da Figura 9, no qual novamente aparecem partículas de aço solidificado, mas de tamanho maior do que aquelas encontradas na parte intermediária do depósito.

As partículas cinza claro em volta das partículas de aço se tratam de aluminato de cálcio. Foram encontrados picos de Mg e de K, o que indica a presença de espinélio e de  $K_2O$ , respectivamente.



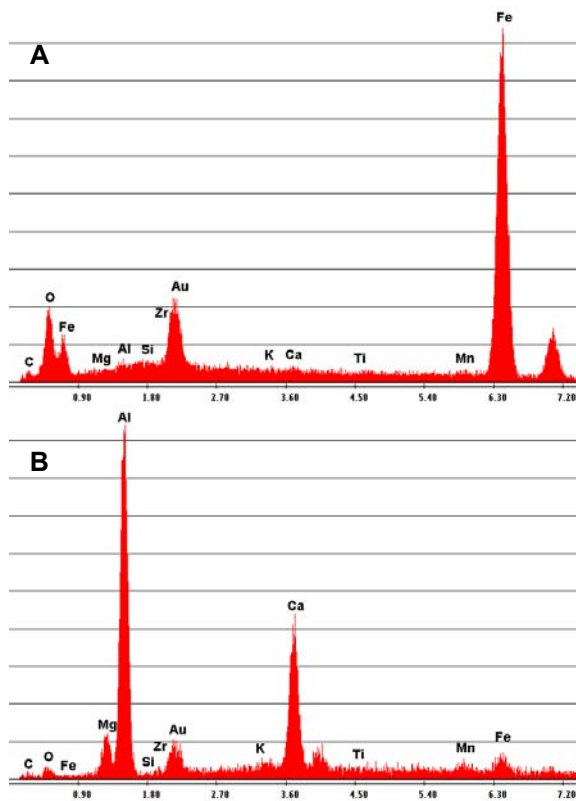
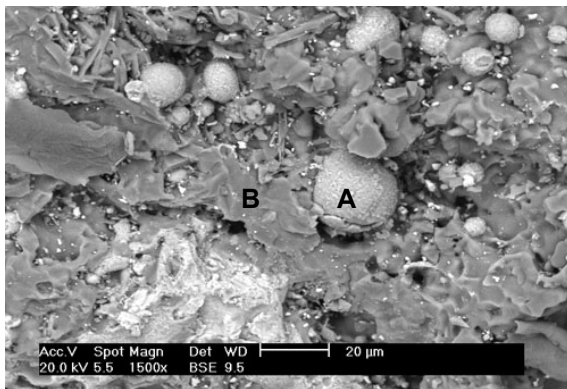


Figura 10. Detalhe da parte 3 do depósito do tubo.

*Análise por difração de raios-x de regiões do depósito*

Na Figura 11 tem-se o resultado do DRX do material retirado da região interna do depósito, a parte aderida a parede interna da válvula. Os picos indicados pelo número 1 correspondem ao  $Al_2O_3$ , e os picos indicados pelo número 2 correspondem ao Fe, e os indicados pelo número 3 correspondem ao aluminato de cálcio de fórmula geral  $CaO \cdot x(Al_2O_3)_{11}$ . O que mostra que esta parte do depósito é composta principalmente de alumina, partículas de aço solidificado e de aluminato de cálcio.

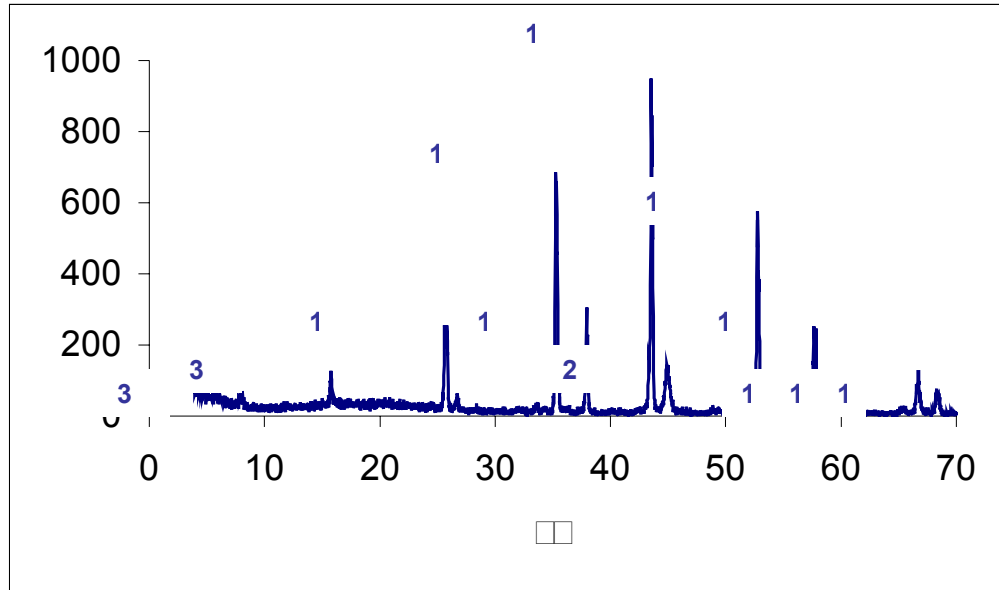


Figura 11. DRX da parte 1 do depósito.

Na Figura 12 tem-se o resultado da DRX do material retirado da externa do depósito onde os picos indicados pelo número 1 correspondem ao espectro de difração do aluminato de cálcio de fórmula geral  $\text{CaO} \cdot x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{11}$ . O que mostra que esta parte do depósito é composta principalmente de aluminato de cálcio.

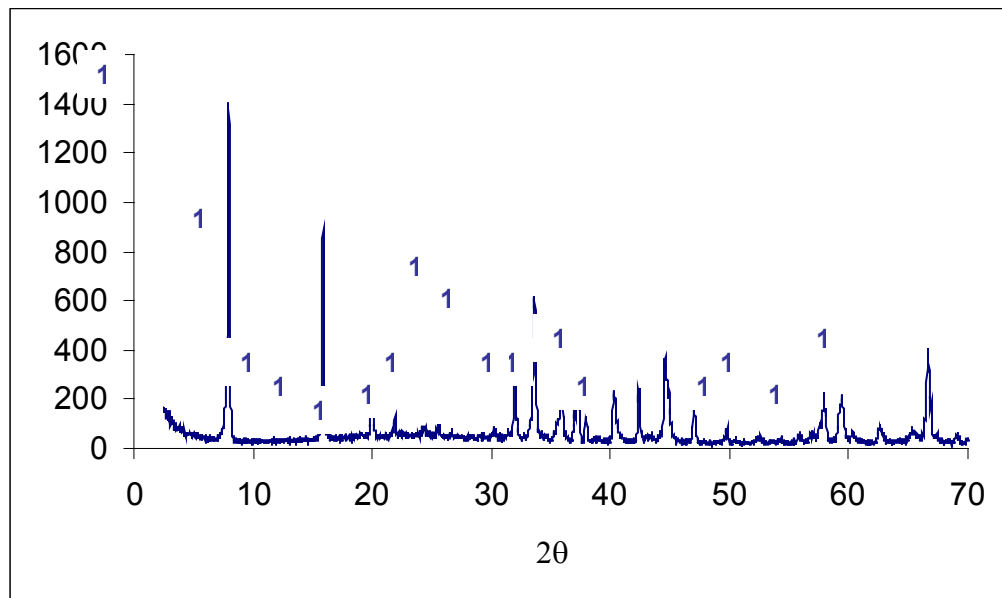


Figura 12. DRX da parte 3 do depósito.

## 5 CONCLUSÕES

O material depositado nas válvulas submersas é composto essencialmente de 3 regiões. Em todas as regiões foram encontradas partículas globulares de aço que ficaram aprisionadas entre partículas de óxidos. As partículas de óxidos têm a tendência de formar aglomerados ou grânulos. A região interna é composta por partículas de alumina, enquanto que a região intermediária e a externa por espinélio  $MgO \cdot Al_2O_3$  e aluminatos de cálcio.

## REFERÊNCIAS

- 1 FUHR, E.; CICUTTI, G. Relationship between nozzle deposits and inclusion composition in the continuous casting of steels. **Iron Steelmaker**, v. 32, n.12, p.53, 2003.
- 2 Rastogi, R.; Cramb, A.W. Inclusion formation and agglomeration in aluminum killed steels. In: STEELMAKING CONFERENCE PROCEEDINGS, 84., 2001. Warrendale, PA: Iron and Steel Society, 2001. p. 789-829.
- 3 Rackers, K.; Thomas, B.G. Clogging in continuous casting nozzles. In: STEELMAKING CONFERENCE PROCEEDINGS, 78., 1995, Nashville, TN., Warrendale, PA: Iron and Steel Society, 1995. p. 723-34.