

CARACTERIZAÇÃO E DESENVOLVIMENTO DE FLUXANTE ISENTO DE CARBONO LIVRE PARA AÇOS ULTRA BAIXO CARBONO¹

Cláudio Antônio Goulart Valadares²
Maria Carolina Campello Bezerra³
Alexandra de Almeida Diego⁴

Resumo

O fluxante desempenha cinco funções durante sua aplicação no molde de lingotamento contínuo. Na superfície do molde atua como isolante térmico, também previne a reoxidação do aço e absorve inclusões. Na interface placa/molde lubrifica e controla a taxa de transferência de calor. O Carbono livre, presente no fluxante, atua diretamente na velocidade de fusão. É necessário que este parâmetro esteja adequado ao aço e as condições de lingotamento. O incremento de carbono durante o lingotamento de aços ultra baixo carbono é possível devido à formação de uma zona enriquecida de carbono localizada na superfície do molde entre as camadas de fluxante sinterizada e líquida. O incremento de carbono no aço pode ocorrer de forma localizada nas placas lingotadas e comprometer as propriedades mecânicas durante o processo de laminação. Neste trabalho serão apresentados resultados satisfatórios no desenvolvimento de fluxante isento de carbono livre. Serão apresentados os ensaios de microscopia de aquecimento, análises térmicas, Difractometria de raios-X, navículas e *Box test* comparando a amostra do fluxante atualmente comercializado com a amostra proposta sem carbono livre, ambos para aços ultra baixo carbono.

Palavras-chave: Fluxante isento de carbono livre; Aço ultra baixo carbono; Zona enriquecida de carbono.

CHARACTERIZATION AND DEVELOPMENT OF MOULD FLUX WITHOUT FREE CARBON FOR ULTRA LOW CARBON STEEL

Abstract

Mould flux performs five main functions during its application in the continuous casting mould. On the mould surface, it acts as a thermal insulator, prevents the reoxidation of the steel and works on inclusion absorption. At the interface between slab and mould the mould flux lubricates and controls the heat transfer rate. In the steel surface in the mould, the free carbon contributes directly to the melting rate. Therefore, this parameter must be suitable to the steel and casting conditions. Carbon pick up during the continuous casting of ultra low carbon steel is possible due to the carbon enriched layer located between sintered and melted layer, in the surface of the mold. The carbon pick up can occur in some points of the slab impacting in the mechanical properties during the rolling process. This paper presents satisfactory results in the development of the carbon free mold flux. It will be presented the results of the Hot Stage Microscopy, Thermal Analysis, X-Ray Diffraction, Box and Boat Tests, done compared with samples of mould flux currently commercialized and the proposal without carbon free, both for ultra low carbon steel.

Key words: Mould flux without free carbon; Ultra low carbon steel; Zone enriched of carbon.

¹ Contribuição técnica ao 44º Seminário de Aciaria – Internacional, 26 a 29 de maio de 2013, Araxá, MG, Brasil.

² M. Sc, CQE/ASQ, Engenheiro Metalurgista, Assessoria Estratégica da Carbox Resende Química Ind. Com. Ltda, Resende, RJ.

³ Mestre em Engenharia, Engenheira de Produção Química, Diretora de Vendas e Marketing da Carbox Resende Química Ind. Com. Ltda, Resende, RJ.

⁴ Engenheira de Materiais, Engenheira de Desenvolvimento de Produto da Carbox Resende Química Ind Com. Ltda, Resende, RJ.

1 INTRODUÇÃO

O fluxante desempenha um papel importante no processo de Lingotamento Contínuo. O produto aplicado sobre o aço líquido escoo entre o molde de cobre refrigerado e a pele solidificada de aço, agindo como lubrificante e controlando a transferência de calor. Na superfície do molde protege o aço líquido da oxidação devido à formação de uma poça de escória líquida. Promove o isolamento térmico prevenindo a solidificação do menisco e absorve as inclusões do aço, que são na grande maioria, de Al_2O_3 (Figura 1).

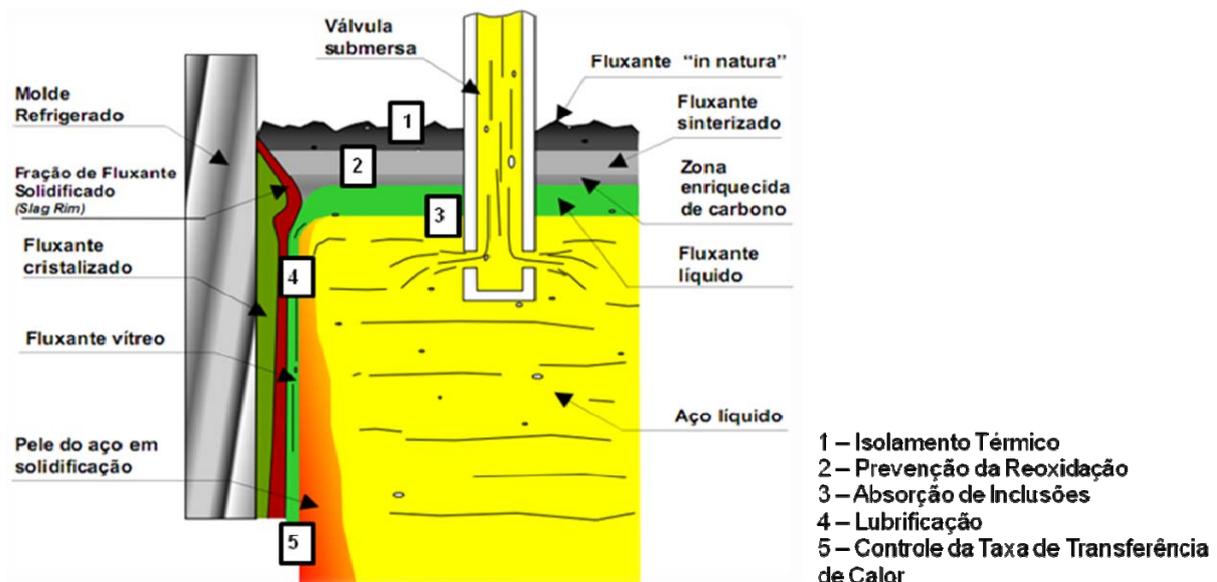


Figura 1. O comportamento do Fluxante no molde de lingotamento contínuo.⁽¹⁾

Um dos fatores críticos para o bom desempenho do fluxante é o controle da taxa de fusão. Se a taxa de fusão for muito alta a camada de material *in natura* na superfície do molde fica instável e é consumida rapidamente expondo o aço líquido ao ar atmosférico. As consequências são o aumento das perdas térmicas, o crescimento de um cordão de escória espesso e o esfriamento do menisco. Considerando a taxa de fusão muito baixa, a infiltração na interface placa/molde é prejudicada ocasionando por sua vez trincas longitudinais e *break outs*. Para adaptação deste parâmetro devem ser levados em consideração eventos operacionais como a velocidade de lingotamento, *superheat*, turbulência, etc. Por parte do fluxante, os itens que influenciam são o teor de carbono livre, o tipo e o tamanho da partícula do carbono, o teor de carbonatos e a presença de constituintes exotérmicos.⁽²⁾

O mecanismo de atuação do carbono livre consiste na não mistura deste com as partículas minerais e, conseqüentemente o retardamento da aglomeração da escória fundida. Portanto, quanto mais fina as partículas de carbono maior é esta separação e conseqüentemente a fusão é mais lenta. A Figura 2 ilustra as partículas de carbono (pontos pretos) entre os glóbulos de matéria prima.⁽¹⁻⁶⁾

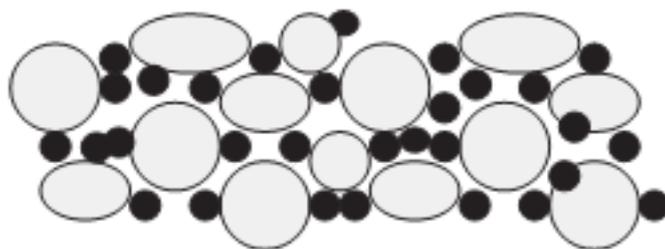


Figura 2. Diagrama esquemático de glóbulos de matérias primas do fluxante separados por partículas de Carbono (pontos pretos).⁽¹⁾

A zona enriquecida de carbono formada entre as camadas de fluxante sinterizado e líquido, conforme ilustra a Figura 1 é uma das fontes de *pick up* de carbono. Eventos do processo como variação no nível do molde e a turbulência do aço durante o lingotamento podem contaminar o aço com carbono.⁽⁷⁾ A principal consequência é a variação das propriedades mecânicas do aço durante a sua conformação, como no caso da estampagem profunda de peças metálicas.

Este trabalho tem como objetivo desenvolver um fluxante para aços ultra baixo carbono isento carbono livre. O fluxante proposto foi nomeado como “Amostra” e como “Padrão” o fluxante atualmente comercializado, ambos para aços ultra baixo carbono. Em ambos foram comparados os resultados de análise química, microscopia de aquecimento, análise termodiferencial, análise termogravimétrica, navículas, *box test* e difratometria de raios-X.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho os fluxantes “Padrão” e “Amostra” foram caracterizados quanto a análise química, realizada pelo método via úmida. A Viscosidade foi obtida conforme cálculo matemático descrito por Riboud.⁽⁸⁾ No ensaio de Microscopia de Aquecimento foram determinadas as temperaturas de Amolecimento, Fusão e Fluidez conforme norma DIN 51730 (Fusibilidade de Cinzas em Atmosfera Oxidante), a atmosfera considerada foi o ar e a taxa de aquecimento de 10 K/min. A amostra foi fundida e ao longo do ensaio e as imagens obtidas foram registradas.

As análises térmicas adotadas foram a análise termogravimétrica (TG) e a Análise Termodiferencial (DTA). A análise TG mostra a mudança da massa de uma substância em função da temperatura, em uma programação controlada de aquecimento. Devido à interação da amostra com a atmosfera, a perda de massa ocorre na vaporização e decomposição. Durante a análise de DTA as amostras foram submetidas a um programa de aquecimento e resfriamento onde foram demonstradas as reações exotérmicas e endotérmicas. Mudanças como fusão e solidificação foram registradas sob a forma de picos e variação na capacidade calorífica da amostra, registrada como um deslocamento da linha base.

O ensaio de Navícula pelo método Tradicional comparou visualmente o comprimento do escoamento dos fluxantes “Padrão” e “Amostra” em função de sua viscosidade, ambos na mesma condição. A temperatura adotada foi de 1.300°C. A navícula foi depositada sobre o refratário na posição horizontal. Após a fusão dos fluxantes, o refratário foi inclinado a 45° (Figura 3).

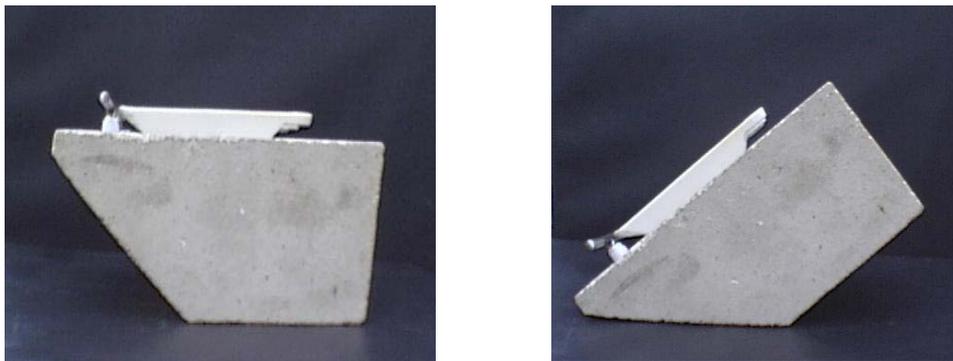


Figura 3. Navículas sobre refratário antes (lado esquerdo) e após inclinação (lado direito).

O Ensaio de Navículas pelo Método Rápido consiste na fusão dos fluxantes “Padrão” e “Amostra” na mesma condição em tempos pré-determinados de 1 min, 3 min e 5 min. Este ensaio também é comparativo, realizado na temperatura de 1.300°C, com todas as navículas mantidas na posição horizontal.

Com o objetivo de visualizar com mais detalhes a fusão dos produtos em 1 min, foi realizado o ensaio de *Box test*. A temperatura do ensaio foi de 1.300°C. O recipiente se manteve na posição horizontal, mantendo as mesmas condições experimentais para os fluxantes “Amostra” e “Padrão”. Após 1 min foram comparados os aspectos superficiais formados na superfície de ambas as amostras.

Por último, a Difractometria de raios-X foi aplicada com o objetivo de determinar as fases constituintes nos fluxantes “Padrão” e “Amostra”. Esta é uma das principais técnicas de caracterização microestrutural. Consiste na emissão de feixes de elétrons em planos de difração. As distâncias interplanares e densidades dos átomos (elétrons) ao longo de cada plano cristalino são características específicas e única de cada substância cristalina, assim como o padrão difratométrico por ela gerado, equivalendo a uma impressão digital. A determinação das fases foi feita através da consulta de um banco de dados contendo informações cristalográficas básicas e algumas propriedades físicas de compostos cristalinos.

3 RESULTADOS

As análises químicas dos fluxantes “Padrão” e “Amostra” estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Análises típicas “padrão” e “amostra”

| Elementos | “Padrão” | “Amostra” |
|------------------------------------|----------|-----------|
| SiO ₂ | 39,4 | 39,3 |
| CaO | 33,9 | 34,7 |
| Al ₂ O ₃ | 5,9 | 6,3 |
| Na ₂ O | 5,1 | 5,2 |
| K ₂ O | 0,1 | 0,2 |
| F ⁻ | 6,8 | 6,9 |
| C _{livre} | 0,9 | -- |
| C _{total} | 2,0 | 1,0 |
| Basicidade (CaO/SiO ₂) | 0,86 | 0,88 |

A viscosidade e temperatura de cristalização dos fluxantes “Padrão” e “Amostra” também foram comparadas (Tabela 2).

Tabela 2. Propriedades calculadas, fluxantes “Padrão” e “Amostra”

| Fluxante | Viscosidade (1300°C) | Temperatura de Cristalização (°C) |
|-----------|----------------------|-----------------------------------|
| “Padrão” | 5,2 P | 1.125°C |
| “Amostra” | 5,6 P | 1.150°C |

Seguem os resultados de microscopia de aquecimento (Figura 4).

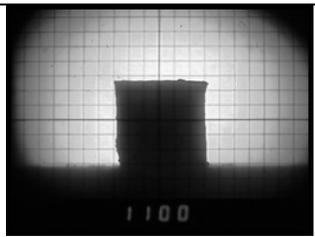
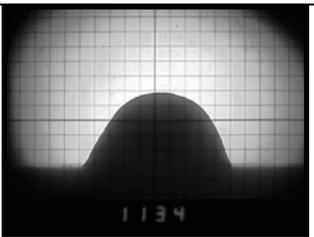
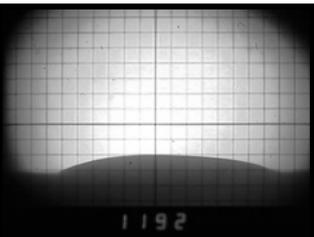
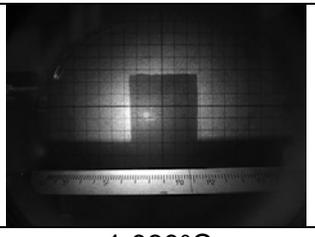
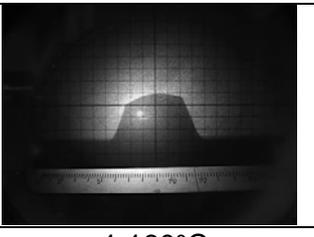
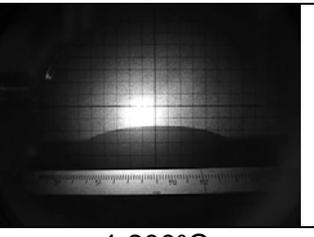
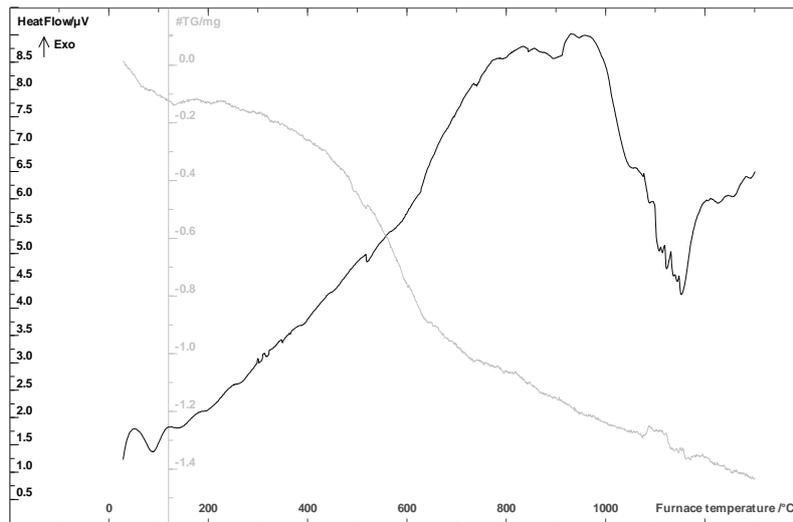
| Fluxante | DT | HT | FT |
|-----------|--|---|--|
| “Padrão” |  |  |  |
| | 1.100°C | 1.134°C | 1.192°C |
| “Amostra” |  |  |  |
| | 1.080°C | 1.160°C | 1.200°C |

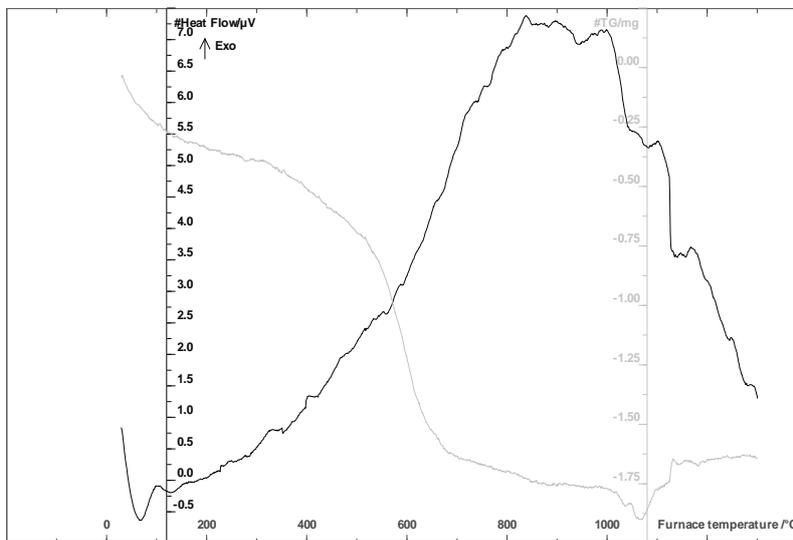
Figura 4. Resultados de Microscopia de Aquecimento dos fluxantes “Amostra” e “Padrão”.

A temperatura de amolecimento (DT) foi obtida na primeira deformação do corpo de prova. A temperatura de meia esfera ou temperatura de fusão (HT) corresponde à situação onde a altura do corpo de prova é igual à metade de sua base e a temperatura de fluidez corresponde à temperatura em que o corpo de prova atingiu um terço da altura correspondente à temperatura de meia esfera. Caso a temperatura de fluidez encontrada não atingisse 1/3 da altura de hemisfera como especificado pela norma DIN51730, considerou-se como temperatura de fluidez o ponto cuja menor altura de amostra foi observada.

Seguem os resultados das Análises Térmicas (Termogravimétrica TG e Termodiferencial DTA) referentes aos fluxante “Padrão” Figura 5 e fluxante “Amostra”.



Fluxante "Padrão"



Fluxante "Amostra"

Figura 5. Resultados de Análise Termogravimétrica (gráfico cor preta) e Termodiferencial (gráfico cor cinza) do fluxante "Padrão" e fluxante "Amostra".

A Figura 6 apresenta o resultado da Navícula Tradicional dos fluxantes "Padrão" e "Amostra".



Fluxante "Padrão"

Fluxante "Amostra"

Figura 6. Ensaio de Navícula Tradicional dos fluxantes "Padrão" e "Amostra".

Segue a Figura 7 com o resultado das Navículas Rápidas dos fluxantes "Padrão" e "Amostra".



Figura 7. Ensaio de Navícula Rápida dos fluxantes “Padrão” (identificado como 01) e “Amostra” (identificado como 02), mostrando o comportamento de fusão a 1.300°C em diferentes tempos de 1 min, 3 min e 5 minutos.

A Figura 8 mostra o resultado do *Box test* em 1 min.

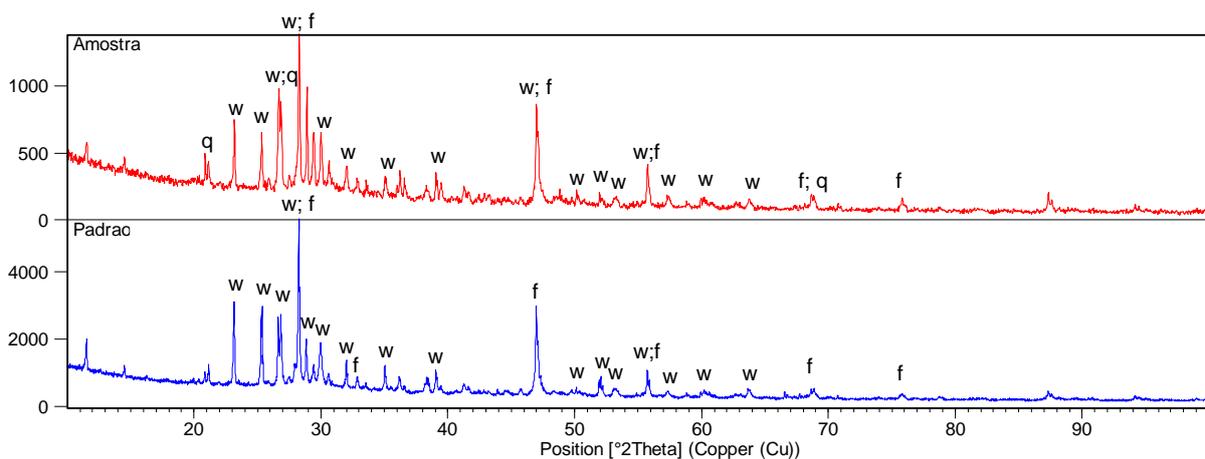


Fluxante “Padrão”

Fluxante “Amostra”

Figura 8. *Box test* do fluxante Padrão (lado esquerdo) e Amostra (lado direito), mostrando o comportamento de fusão em 1 min a 1.300°C.

Segue abaixo o resultado de Difractometria de raios-X dos fluxantes “Amostra” e “Padrão” (Figura 9).



Legenda: w = Wollastonite (CaSiO_3); f = Fluorite (CaF_2); q = Quartz (SiO_2)

Figura 9. DRX dos fluxantes “Amostra” (gráfico superior) e “Padrão” (gráfico inferior), mostrando as principais fases presentes.

4 DISCUSSÃO

Seguem abaixo algumas considerações:

- Os resultados de análise química e basicidade foram similares, mostrando que o fluxante “Amostra” apresentou a composição química similar ao “Padrão”, como consequência os valores de viscosidade e temperatura de cristalização ambos calculados tiveram valores próximos;
- na microscopia de aquecimento, a temperatura de fusão (ou meia esfera) da “Amostra” apresentou valor superior ao “Padrão”, mostrando uma fusão mais lenta, mas considerado dentro de um intervalo aceitável. Já as temperaturas de amolecimento e fluidez se mostraram similares no início e final da fusão;
- no DTA as temperaturas DT e HT coincidem com picos endotérmicos que é característico de fusão do material, mostrando coerência entre os resultados de microscopia de aquecimento e análise termodiferencial;
- a análise termogravimétrica de ambas as amostras mostrou-se similar, demonstrando que os valores de perda de massa foram próximos;
- na análise da navícula tradicional a distancia percorrida pelos produtos durante a fusão foram equivalentes, demonstrando que o comportamento de viscosidade foi similar;
- as navículas realizadas pelo método rápido apresentaram comportamentos similares somente com diferença de cor, devido à ausência de carbono livre no fluxante “Amostra” conforme proposto neste trabalho;
- no ensaio de *Box test* somente as partes superiores dos produtos fundiram ficando o restante na condição “in natura”. O aspecto superficial das amostras formado na parte superior demonstrou em ambos similares comportamentos de fusão em 1 min; e
- na Difractometria de raios-X as principais fases (Wollastonita e Fluorita) apresentou picos que coincidiram, indicando equivalência entre as fases formadas.

5 CONCLUSÃO

Do ponto de vista de resultados laboratoriais, o fluxante “Amostra” apresentou propriedades físico-químicas próximas ao fluxante “Padrão”. Como próxima etapa para este trabalho, será proposto um teste industrial em pequena escala para que seja avaliado o comportamento de fusão e viscosidade do fluxante “Amostra” nas condições reais de lingotamento.

REFERÊNCIAS

- 1 CAMPELLO, M. C. B. Avaliação do efeito do carbono em fluxantes para lingotamento contínuo de aços. 2006. p. 15 - 25 Tese (Mestrado – Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- 2 MILLS, K. Mold powder for continuous casting. San Nicolas, Argentina: Instituto Argentino de Siderurgia, 2003. (Course sponsored by IAS)
- 3 PINHEIRO, C.A.; SAMARASEKERA, I.V.; BRIMACOMBE, J.K. Mould flux for continuous casting of steel: part IX. Iron and Steelmaker, v. 22, n. 7, p. 43-4, June 1995.
- 4 SRIDHAR, S.; MILLS, K.C.; MALLABAND, S.T.; Powder consumption and melting rates of continuous casting fluxes. Ironmaking and Steelmaking, v. 29, n. 3, p. 194-8, June 2002.

- 5 KAWAMOTO, M.; NAKAJIMA, K.; KANAZAWA, T.; NAKAI, K. Melting mechanism of mold powder for continuous casting. In: STEELMAKING CONFERENCE, 75., 1992, Toronto. Proceedings. Warrendale: Iron and Steel Society, 1992. p. 389-96.
- 6 BRANION, R.V. Mould flux for continuous casting. In: STEELMAKING CONFERENCE, 69, 1986, Washington, DC.
- 7 VALENTIN, P.; CHRISTIAN B. Carbon Pickup in Continuous Casting Processes. Steel research, v. 74, n. 3, p. 139-146, 2003.
- 8 RIBOUD, P. V.; LARRECQ, M. Lubrication and Heat Transfer in a Continuous Casting Mold. Steelmaking Proceedings, V. 62; Detroit; Mich ; 25-28 Mar. 1979. pp. 78-92. 1979