

EFEITO DA INCORPORAÇÃO DE ZrO_2 AO PÓ FLUXANTE NA TRANSFERÊNCIA DE CALOR NO MOLDE DE LINGOTAMENTO CONTÍNUO*

Rafael Fernandes Reis¹

Leonardo José Silva de Oliveira²

Rodrigo Seara Martins³

Resumo

Alterações na cristalização dos pós fluxantes durante o processo, devido variações de composição química pelas reações metalúrgicas na interface metal/escória ou pela incorporação de compostos exógenos, afetam o fluxo de calor no molde de lingotamento contínuo. Um dos compostos importantes é o ZrO_2 , proveniente do desgaste da válvula submersa. A proposta do trabalho foi investigar o efeito deste composto, utilizando simulação laboratorial, na cristalização do pó fluxante e no fluxo de calor do molde. Os resultados demonstraram que quando há o incremento do teor de ZrO_2 o fluxo de calor na região do menisco também se eleva. Tal efeito é crítico para formação de defeitos, uma vez que a região do menisco é crucial para a solidificação inicial do aço.

Palavras-chave: Pó fluxante; Fluxo de calor; Zircônia; Lingotamento Contínuo

EFFECT OF ZrO_2 INCORPORATION INTO MOULD FLUX IN THE HEAT TRANSFER OF THE CONTINUOUS CASTING MOLD

Abstract

Changes in crystallization of mould fluxes during the continuous casting process, caused by chemical compositions variations due metallurgical reactions at metal/slag interface or by absorption of exogenous compounds, affect the heat flux in the mould. The ZrO_2 is one of this important components provided to the slag by the submerged entry nozzle wear. The results obtained show that when the ZrO_2 content increase the heat flow in the meniscus region it also raise. This effect is important for defects formation mechanism, since the meniscus region is crucial for initial solidification of the steel.

Keywords: Mould powders; Heat flux; Zirconia; Continuous casting

¹ Engenheiro Metalurgista, Mestre em Metalurgia Extrativa, Pesquisador Pleno, Centro de Pesquisa e Desenvolvimento, Usinas Siderúrgicas de Minas Gerais-Usiminas, Ipatinga, Minas Gerais, Brasil.

² Engenheiro Metalurgista, Mestre em Metalurgia Extrativa, Gerente de Pesquisa e Desenvolvimento de Processos, Centro de Pesquisa e Desenvolvimento, Usinas Siderúrgicas de Minas Gerais-Usiminas, Ipatinga, Minas Gerais, Brasil.

³ Engenheiro Mecânico, Pós-Graduação em Metalurgia, Engenheiro de Produção Pleno, Gerência Técnica de Aciaria, Usinas Siderúrgica de Minas Gerais - Usiminas, Ipatinga, MG, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

A cristalização dos pós fluxantes afeta o fluxo de calor no molde de lingotamento contínuo. Esta propriedade é influenciada pela relação CaO/SiO_2 e pelo teor de flúor presentes no insumo. Entretanto, durante o lingotamento contínuo dos aços, ocorrem alterações da composição química da escória do pó fluxante, motivadas pelas reações de equilíbrio na interface metal/escória e pela incorporação de elementos exógenos. Dentre os principais compostos que se alteram durante o processo, destacam-se a Al_2O_3 (alumina) e a ZrO_2 (zircônia). Estes compostos são particularmente relevantes por exercerem influência significativa na viscosidade e no comportamento de cristalização [1].

O incremento de alumina se dá pela absorção de inclusões durante o processo de lingotamento e pela reação de oxidação do alumínio dissolvido no aço na interface metal/escória, favorecendo o aumento da viscosidade e a redução da cristalinidade do filme de fluxante na interface pele/molde.

A contaminação por ZrO_2 está relacionada à erosão da válvula submersa em contato com a escória líquida de pó fluxante no molde. Conforme Mills e Däcker [1] e Jiang *et alii* [2], a presença de ZrO_2 no pó fluxante tende a trazer problemas operacionais, tais como rompimento de veio. Os autores citam a influência da ZrO_2 na cristalização dos pós fluxantes, indicando uma tendência a aumentar o grau de cristalização deste insumo.

Yama-Zoye *et alii* [3] mostram que existe uma interferência do teor de ZrO_2 na cristalização dos pós fluxantes e na formação de trincas longitudinais. Conforme Soares [4], a contaminação dos pós fluxantes por ZrO_2 e Al_2O_3 é pertinente e deve ser levada em consideração no processo de lingotamento contínuo dos aços. Em seu estudo via Análise Térmica Diferencial, verificou-se a interferência dos elementos na cristalização dos pós fluxantes. A alumina reduz a tendência de cristalização e a zircônia tende a promover a formação de esferólitos bem definidos, favorecendo a cristalização.

De maneira geral, a crítica que se pode fazer aos estudos sobre a influência dos contaminantes na cristalização dos pós fluxantes é a condição de obtenção de filmes cristalinos distantes das obtidas industrialmente. Assim, a proposta do presente trabalho foi investigar o efeito dos compostos ZrO_2 no pó fluxante em condição próxima da industrial, utilizando o aparato desenvolvido para a solidificação/cristalização dos pós fluxantes e simultaneamente avaliar o seu efeito no fluxo de calor no molde de lingotamento.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Materiais e Métodos

Para avaliação dos pós fluxantes foi utilizado um aparato laboratorial desenvolvido por Oliveira *et alii* [5], que é capaz de simular a formação do filme de pó fluxante, além de quantificar o fluxo de calor. O aparato é composto por um amostrador cilíndrico de cobre refrigerado à água, instrumentado com termopares e um rotâmetro, para medida da temperatura e vazão de entrada e saída da água de refrigeração do sistema. Montado em um forno de indução, pode ser utilizado para fusão do pó fluxante. Um motor, acionado remotamente, é responsável pela imersão e emersão do amostrador no pó fluxante fundido. Na Figura 1 é apresentado o

desenho esquemático do equipamento desenvolvido e uma fotografia de aspecto do amostrador de cobre.

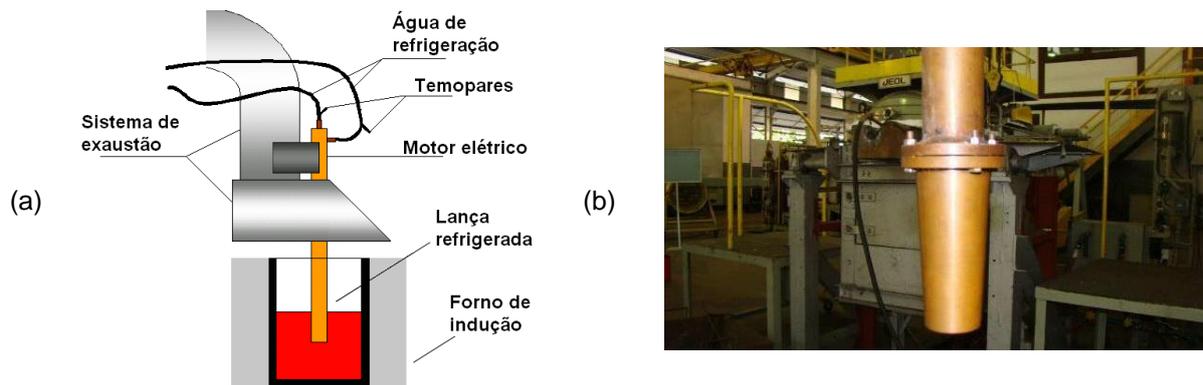


Figura 1. Desenho esquemático do equipamento desenvolvido (a). Amostrador de cobre (b) [5].

Os testes foram realizados com o pó fluxante fundido na temperatura de 1400°C, sendo tolerada uma variação de +/- 30°C. Os tempos de imersão da lança avaliados iguais a 10s, 30s, e 60s. A vazão da água de refrigeração do sistema foi mantida fixa para todos os testes em 26 l/min (equivalente a 0,433 kg/s). Após a imersão da lança, o filme de pó fluxante solidificado na parede do amostrador foi coletado. As etapas de imersão e remoção da lança amostradora são ilustradas na Figura 2.

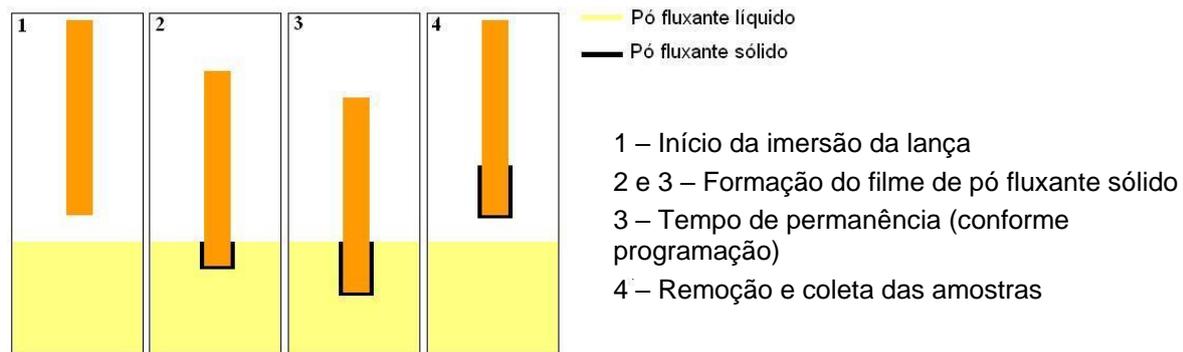


Figura 2. Desenho esquemático do processo de imersão e emersão da lança amostradora.

Foram escolhidos dois pós fluxantes utilizados no lingotamento de aços hipoperitéticos, por se tratarem de aços mais susceptíveis a formação de trincas longitudinais, portanto mais sensíveis às variações de fluxo de calor no molde. As características físico-químicas dos pós fluxantes são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas dos pós fluxantes utilizados no estudo

Pó Fluxante	CaO/SiO ₂	Viscosidade a 1300°C	Temperatura de cristalização
F1	1,37	0,7 Poise	1200°C
F2	1,17	0,9 Poise	1198°C

Visou-se incrementos de ZrO₂ de 1%, 2% e 3% para avaliar o efeito do composto no fluxo de calor e na formação do filme. Os ensaios foram nomeados considerando o tipo de pó fluxante utilizado, o tempo de imersão e os teores de ZrO₂ visados. Sendo: F1 e F2 representando os fornecedores 1 e 2; os números 10, 30 e 60 indicam o tempo de imersão e os índices 0, 1, 2 e 3 representam os teores visados de ZrO₂. A título de exemplo, o ensaio sem adição de ZrO₂ com tempo de imersão de 30s para o fornecedor 1, seria nomeado como F1.30.0.

2.2 Resultados

Como resultado dos testes obtém-se a variação da temperatura da água de refrigeração do amostrador em resposta ao fluxo de calor que se estabelece do pó fluxante líquido para a água. Na Figura 3 é apresentado um exemplo da variação da temperatura da água medida durante a execução dos testes.

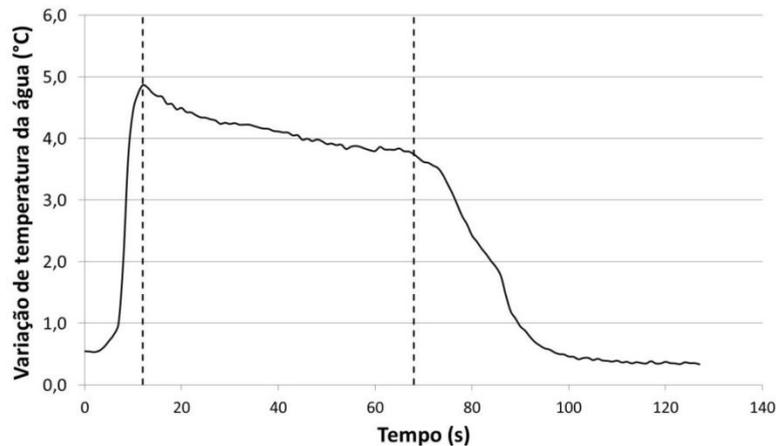


Figura 3. Variação da temperatura da água de refrigeração com o tempo de ensaio.

Na Figura 3, os primeiros segundos indicam o tempo de descida do amostrador até o seu curso final. A partir deste momento inicia-se a contagem do tempo de imersão, representado pelo patamar na curva. Durante a remoção do amostrador, a vazão de água é forçada no máximo da linha para que o resfriamento não permita qualquer transformação no filme de pó fluxante gerado. Entretanto, leva-se um tempo para que o sistema volte à temperatura ambiente, motivo pelo qual se observa o comportamento de queda na variação de temperatura após o patamar. Os valores da variação de temperatura da água de refrigeração foram utilizados para o cálculo do fluxo de calor global durante o teste, conforme Equação (1).

$$q = (m C_p \Delta T) / A \quad (1)$$

Na Equação (1), m é a vazão mássica de água (kg/s), C_p é o calor específico da água (4178 J/kg K à temperatura de 300 K), ΔT é a variação da temperatura da água (K) e A é a área do amostrador que foi introduzida no pó fluxante líquido (m²).

Para cálculo da área foram consideradas as dimensões do amostrador e a altura de imersão no pó fluxante líquido, obtida pela medida direta da amostra solidificada recolhida após o teste. Vale ressaltar que, nos momentos de imersão e remoção do amostrador a altura varia com o tempo, sendo tais períodos desconsiderados para o cálculo do fluxo de calor global. Assim, a curva de variação de fluxo de calor global foi analisada apenas para o tempo total de permanência do amostrador no curso final, denominado tempo de ensaio, conforme apresentado na Figura 4 (a).

Conforme literatura [6], a abordagem utilizada para análise de resultados se baseia no ajuste matemático da curva de fluxo de calor *versus* tempo de ensaio e na determinação de tempos e valores característicos, conforme Figura 4. Com esta análise é possível dividir a curva em três estágios de tempo: i) entre 0 e t_1 , quando o fluxo de calor aumenta fortemente com o tempo de imersão; ii) do t_1 para t_2 , quando há uma redução perceptível do fluxo de calor com o tempo de imersão e iii) após o tempo t_2 quando o fluxo de calor decai mais lentamente com o tempo de imersão.

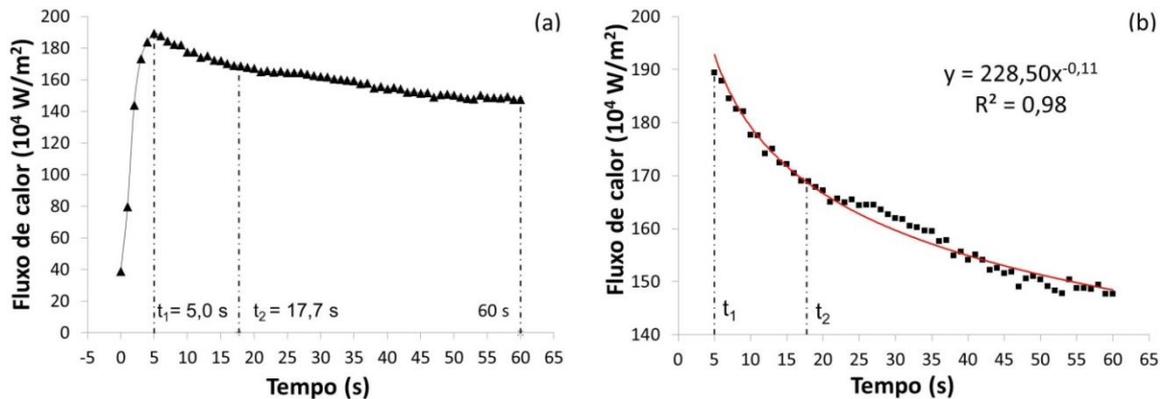


Figura 4. Variação do fluxo de calor global com o tempo de ensaio (a) e variação do fluxo de calor global ajustado (b).

No primeiro estágio (entre 0 e t_1), o calor do fluxante fundido é extraído pela lança causando um incremento na temperatura da água de refrigeração. Neste momento, a espessura da camada do filme de pó fluxante é muito pequena. Com o passar do tempo, o fluxo de calor atinge um valor máximo. A partir deste momento o filme de pó fluxante continua crescendo formando uma interface com a lança de cobre e o fluxo de calor começa a decair. Assim o fluxo de calor máximo, representado por t_1 , indica a capacidade da escória líquida em transferir calor. Do tempo t_1 para o t_2 a espessura e a cristalinidade do filme de pó fluxante aumentam com o tempo, causando o aumento da resistência térmica, levando ao decaimento do fluxo de calor. Este intervalo de tempo representa a formação da resistência de interface e da resistência do filme de escória. O intervalo de tempo entre t_1 e t_2 é normalmente chamado de tempo característico t .

Após o tempo t_2 , o fluxo de calor decresce com o incremento do tempo. Neste estágio, a espessura da camada de filme sólido continua aumentando, mas tem um menor efeito no fluxo de calor [6].

O tempo t_2 é definido como o ponto de transição entre a queda acentuada do fluxo de calor para uma queda mais lenta. Para calcular este ponto pode-se utilizar o método derivado das técnicas de visco-temperatura.

Então, para obter o tempo característico ($t = t_2 - t_1$) é necessário ajustar os dados experimentais da curva de fluxo de calor global versus tempo de ensaio, a partir do seu valor máximo (t_1), como exemplificado na Figura 4 (b), na forma da Equação (2).

$$q = A t^{-B} \quad (2)$$

Na Equação (2) q é o fluxo de calor global, A e B são constantes e t é o tempo de imersão do amostrador de cobre no pó fluxante líquido.

Os dados exemplificados na Figura 4 (b) mostram-se bem ajustados à Equação (2) proposta, com coeficiente de correlação (R^2) de 0,98. Na Tabela 2 são mostrados os valores das constantes A e B para todas as condições ensaiadas e os respectivos coeficientes de correlação, R^2 .

Considerando os valores ajustados, foi possível definir matematicamente o valor do tempo característico t_2 . Para isto foi necessário derivar a Equação (2) e igualar a -1 (tangente de 45°) obtendo as Equações (3) e (4).

$$q' = -ABt^{-(B+1)} \quad (3)$$

$$t_2 = \exp[\ln(AB)/(B+1)] \quad (4)$$

Tabela 2. Coeficientes referentes aos ajustes das curvas de fluxo de calor com o tempo de imersão, conforme equação (2)

Teste	Pó fluxante F1			Teste	Pó fluxante F2		
	A	B	R ²		A	B	R ²
F1.10.0	224,1	0,11	0,97	F2.10.0	267,5	0,12	0,99
F1.30.0	236,5	0,09	0,97	F2.30.0	230,8	0,10	0,99
F1.60.0	228,5	0,10	0,98	F2.60.0	259,4	0,14	0,99
F1.10.1	243,1	0,11	0,97	F2.10.1	238,9	0,07	0,96
F1.30.1	224,8	0,08	0,97	F2.30.1	263,4	0,11	0,99
F1.60.1	231,5	0,09	0,97	F2.60.1	265,1	0,10	0,98
F1.10.2	241,3	0,07	0,93	F2.10.2	223,9	0,11	0,91
F1.30.2	228,5	0,06	0,95	F2.30.2	233,3	0,09	0,96
F1.60.2	255,5	0,11	0,97	F2.60.2	255,7	0,10	0,92
F1.10.3	243,6	0,09	0,95	F2.10.3	242,4	0,06	0,91
F1.30.3	241,6	0,09	0,98	F2.30.3	252,3	0,07	0,98
F1.60.3	251,3	0,09	0,97	F2.60.3	277,2	0,13	0,95

O cálculo do tempo característico indica o instante para a formação da interface na região do menisco. Se este tempo depende exclusivamente das características do pó fluxante, ele pode ser usado para representar a capacidade de cristalização deste insumo na região do menisco. Do ponto de vista do processo, a formação de trincas longitudinais normalmente ocorre na região do menisco. Assim, o estudo do comportamento do pó fluxante nesta região é extremamente importante. Como o fluxo de calor no menisco possui um comportamento bastante semelhante ao formato da curva experimental, é razoável que o valor calculado no intervalo de tempo característico (\bar{q}_d) seja considerado uma representação do processo industrial, podendo ser calculado conforme a Equação (5).

$$\bar{q}_d = \int_{t_1}^{t_2} A t^{-B} dt \quad (5)$$

Como os dados são discretos é possível obter o valor de (\bar{q}_d) de forma gráfica conforme Equação (6).

$$\bar{q}_d = \frac{1}{t_2 - t_1} \sum_{t_1}^{t_2} q_n = \frac{q_{t_1} + q_{t_1+1} + \dots + q_{t_2}}{t_2 - t_1} \quad (6)$$

Outra informação relevante é o fluxo de calor médio, que significa a capacidade do filme de pó fluxante transferir calor ao longo de todo o molde. Neste sentido, a Equação (6) foi modificada e avaliada de t_1 até o tempo total de imersão (t_{total}), conforme Equação (7).

$$\bar{q} = \frac{1}{t_{total} - t_1} \sum_{t_1}^{t_{total}} q_n = \frac{q_{t_1} + q_{t_1+1} + \dots + q_{t_{total}}}{t_{total} - t_1} \quad (7)$$

Todos os testes realizados foram avaliados com relação às equações propostas. As Tabelas 3 e 4 apresentam os resultados para cada teste e cada tipo de pó fluxante.

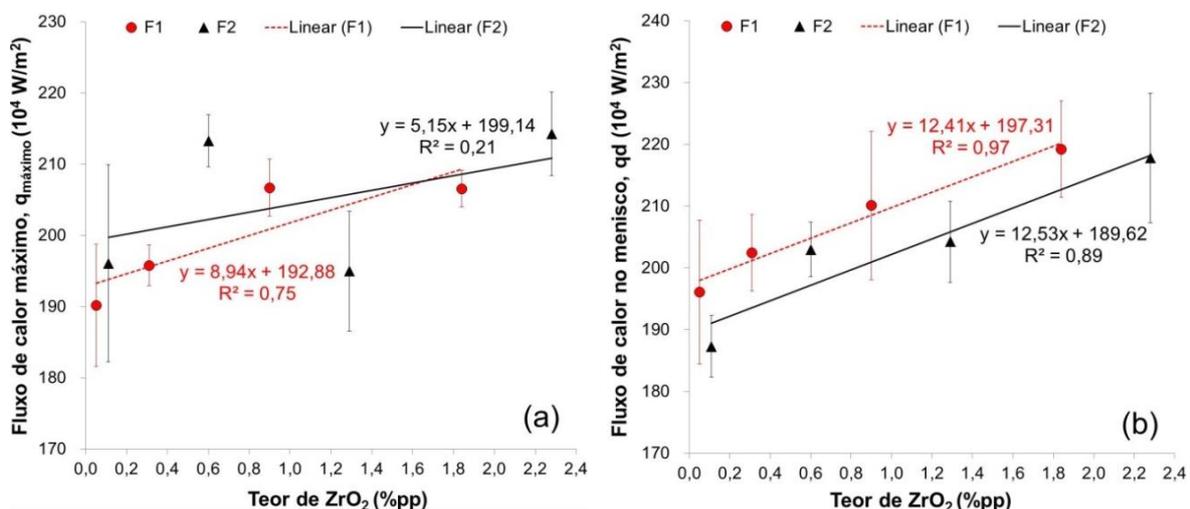
Tabela 3. Valores de fluxo de calor e tempos obtidos pelo ajuste das curvas de fluxo de calor para o pó fluxante F1

Teor visado de ZrO ₂	t ₁ (s)	t ₂ (s)	t = t ₂ -t ₁ (s)	Q _{máximo} (10 ⁴ W/m ²)	\bar{q}_d (10 ⁴ W/m ²)	\bar{q} (10 ⁴ W/m ²)
0	5,7 ± 0,6	17,6 ± 0,6	11,9 ± 0,9	190 ± 9	196 ± 11	143 ± 24
1%	6,7 ± 0,6	16,8 ± 2,1	10,2 ± 2,1	195 ± 3	202 ± 6	191 ± 22
2%	6 ± 1	15,9 ± 4,3	9,9 ± 3,4	206 ± 4	210 ± 11	200 ± 19
3%	7 ± 0	16,54 ± 0,4	9,54 ± 0,4	207 ± 3	219 ± 8	207 ± 23

Tabela 4. Valores de fluxo de calor e tempos obtidos pelo ajuste das curvas de fluxo de calor para o pó fluxante F2

Teor visado de ZrO ₂	t ₁ (s)	t ₂ (s)	t = t ₂ -t ₁ (s)	Q _{máximo} (10 ⁴ W/m ²)	\bar{q}_d (10 ⁴ W/m ²)	\bar{q} (10 ⁴ W/m ²)
0	7,4 ± 1,5	21,2 ± 3,4	13,8 ± 2,1	196 ± 14	187 ± 5	189 ± 40
1%	6,06 ± 0	18,4 ± 3,5	12,3 ± 3,5	213 ± 4	203 ± 4	206 ± 26
2%	6,06 ± 1,01	18,3 ± 1,9	12,3 ± 1,4	195 ± 8	204 ± 7	188 ± 9
3%	6,4 ± 1,2	17,4 ± 5,8	11,0 ± 5,1	214 ± 6	218 ± 10	208 ± 29

Conforme Tabelas 3 e 4, o tempo t₁ varia pouco. Na verdade, este tempo é um reflexo da condição de testes e relaciona-se pouco com as características dos pós fluxantes em estudo. Entretanto, o valor para o fluxo de calor associado ao tempo t₁ (q_{máximo}) varia em relação ao tipo de pó fluxante, assim como os demais valores de fluxo de calor calculado. O fluxo de calor médio é o que apresenta a maior variabilidade, tendo em vista que ele depende fortemente do tempo total de imersão. Desta forma, o efeito da adição da ZrO₂ foi avaliado do ponto de vista dos fluxos de calor na região do menisco e também com relação ao fluxo de calor máximo, conforme apresentado na Figura 5.

**Figura 5.** Variação do fluxo de calor máximo (a) e no menisco (b) com o incremento do teor de ZrO₂.

Pela Figura 5 (a), constata-se que existe uma baixa correlação entre o valor do fluxo de calor máximo com o incremento do teor de ZrO₂. Mesmo assim, entende-se que o incremento do teor de ZrO₂ provocou aumento na extração de calor. É possível constatar também que a adição de ZrO₂ afeta de forma mais intensa o pó fluxante F1, refletindo na maior inclinação da reta ajustada para este insumo. Diferente disso, o fluxo de calor na região do menisco apresenta uma elevada correlação com o incremento de ZrO₂, como visto na Figura 5 (b). Além disso, ambos os pós fluxantes apresentam semelhança na intensidade de resposta ao incremento de ZrO₂, marcado pela inclinação das curvas ajustadas. Observa-se também que, independente do valor de ZrO₂, o pó fluxante F1 apresenta um valor de fluxo de calor no menisco mais elevado.

2.2.1 Análise e interpretação dos resultados com base na estrutura do filme

Foram realizadas diversas medidas de espessura ao longo do perímetro da amostra na metade da sua altura. Na Figura 6 é apresentada a variação de espessura com o tempo de ensaio e o efeito do teor de ZrO₂ na espessura final do filme solidificado.

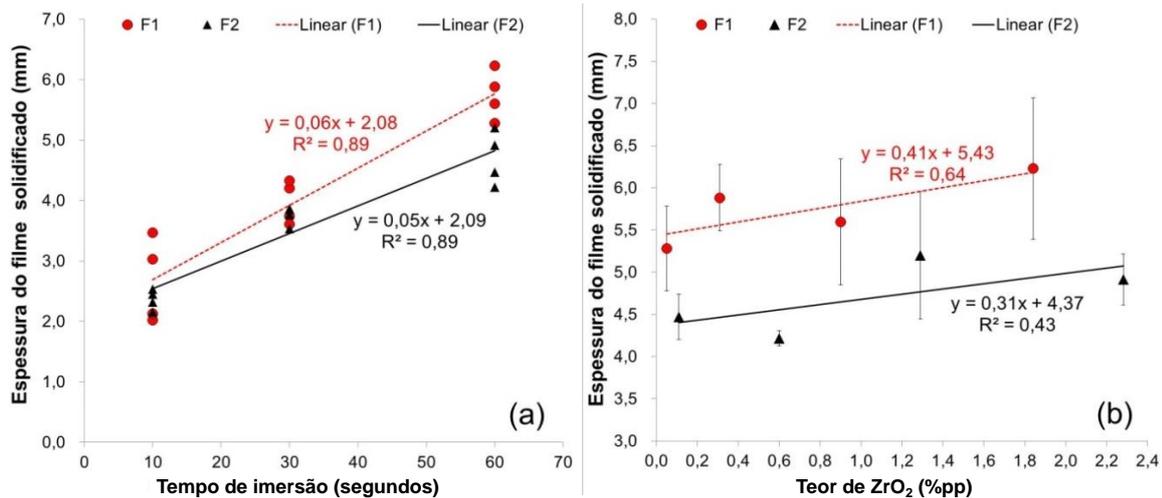


Figura 6. Espessura do filme solidificado com o tempo de ensaio (a) e efeito do teor de ZrO₂ na espessura final do filme de pó fluxante solidificado após 60 segundos de imersão (b).

Nota-se que a espessura do filme de pó fluxante aumenta com o incremento do tempo de imersão. De fato este comportamento é esperado tendo em vista os processos de nucleação e crescimento que ocorrem com a evolução da extração de calor. Entretanto, verifica-se que o filme de pó fluxante referente ao pó F1 tem uma maior espessura ao final de 60 s de imersão. Esta evolução está provavelmente relacionada às suas características de cristalização, pois o insumo possui basicidade mais elevada em relação ao F2. Conforme Figura 6 (b), a adição de ZrO₂ causa alterações na espessura final do filme solidificado. Nota-se um pequeno incremento da espessura com o aumento do teor de ZrO₂, entretanto com pequena correlação. A tendência do filme de pó fluxante F1 ser mais espesso se mantém. Outro aspecto relacionado à espessura do filme solidificado é a sua interferência na extração de calor. Assim, na Figura 7 é apresentada a relação entre a espessura solidificada com o fluxo de calor médio.

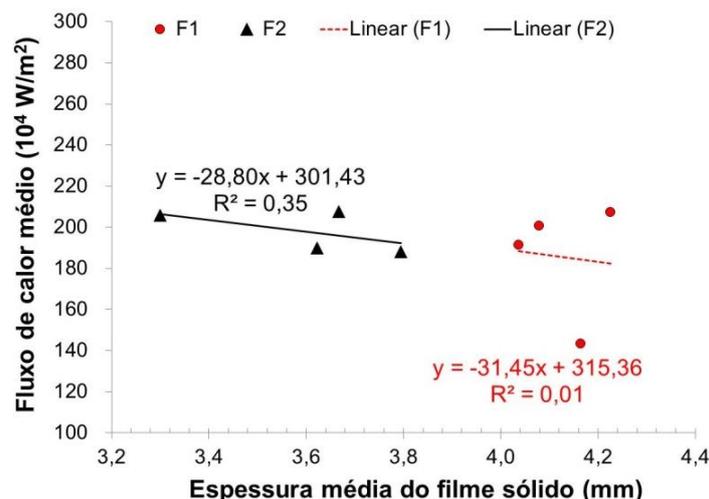


Figura 7. Efeito da espessura solidificada na extração de calor.

Como a extração de calor é inversamente proporcional à resistência exercida pelo pó fluxante, a expectativa era que, com o incremento da espessura, a extração de calor fosse reduzida. Entretanto, como visto na Figura 7, tal característica não é evidente, dada a baixa correlação observada para os dados.

Os filmes obtidos foram analisados utilizando técnicas de difração de raios X (DRX)

para determinação e avaliação da intensidade das fases cristalinas presentes. Os resultados mostram que a fase presente nos filmes de pó fluxante é, predominantemente, a cuspidina ($3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot \text{CaF}_2$) em matriz amorfa. São observados traços das fases CaCO_3 e $\text{CaAl}_2(\text{OH})_{12}$. À medida que o tempo de teste aumenta percebe-se incremento na cristalinidade relativa do filme amostrado, tomando como base o pico principal da fase cristalina. Na Figura 8 é apresentado o espectro de DRX e a evolução da cristalinidade dos filmes de pó fluxante.

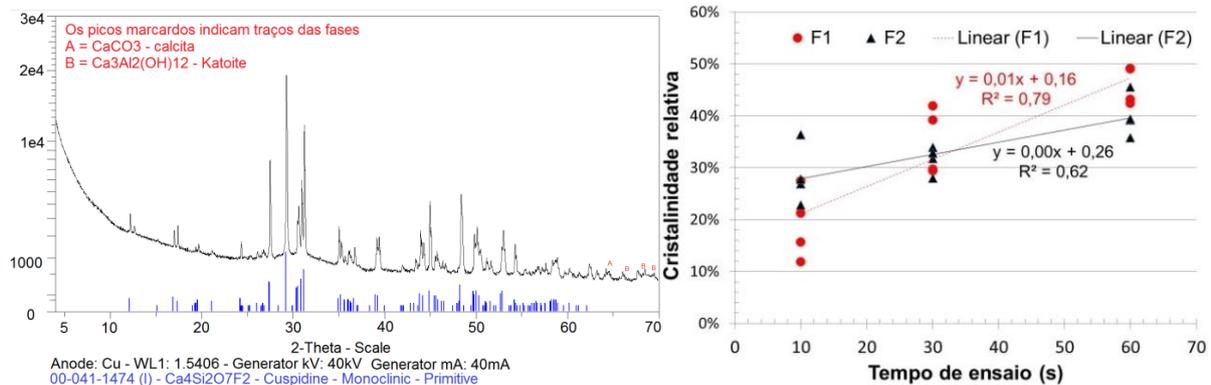


Figura 8. Espectro de DRX (a) e evolução da cristalinidade dos filmes (b).

Mesmo havendo um incremento na intensidade do pico da fase cristalina principal (cristalinidade relativa) verifica-se que ela já é encontrada nos primeiros estágios de solidificação do filme. Tal característica foi observada para ambos os insumos avaliados. Isto mostra a grande tendência de cristalização que estes pós fluxantes possuem. De forma comparativa, no tempo de 10s o pó F1 apresenta-se menos cristalino em relação a F2, o que tende a explicar o maior fluxo de calor no menisco observado para este insumo. Para o tempo de ensaio de 60s o pó fluxante F2 apresenta menor cristalinidade, o que tende a explicar as menores espessuras finais obtidas para este insumo.

Com relação ao incremento de ZrO_2 , não foi possível identificar via DRX nenhuma fase contendo este composto. Também não se percebeu alteração na cristalinidade dos filmes obtidos nos testes, conforme pode ser visto na Figura 9.

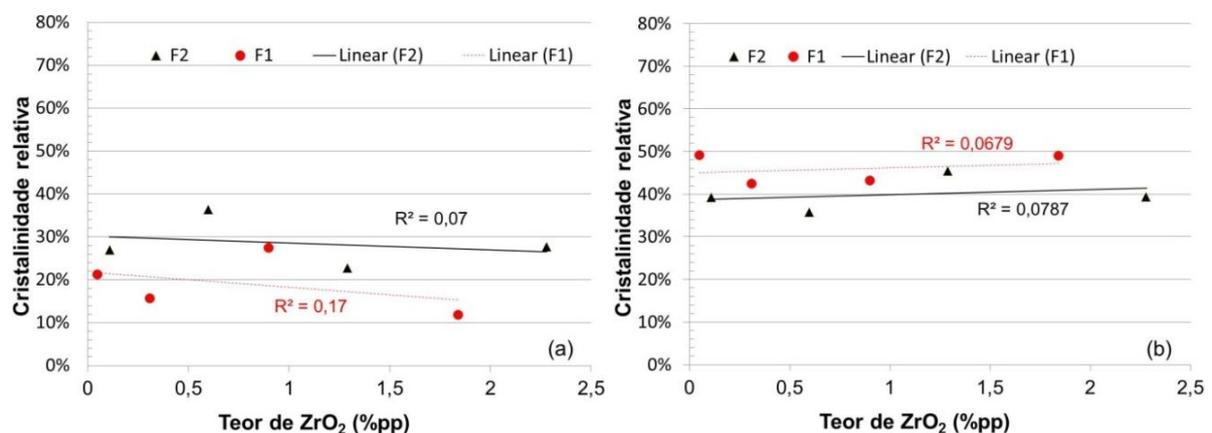


Figura 9. Efeito do teor de ZrO_2 na cristalinidade relativa nos tempos de ensaio 10 s (a) e 60 s (b).

Tal fato reflete nos resultados de cristalinidade relativa apresentados na Figura 9. Todavia, a tendência do pó fluxante F1 se apresentar menos cristalino nos instantes iniciais e mais cristalino nos tempos finais se mantém com o incremento do teor de ZrO_2 . Vale ressaltar que, os dados da Figura 9 são qualitativos, sendo necessária

uma verificação mais robusta por métodos quantitativos para sua comprovação. Com o intuito de avançar no entendimento da estrutura do filme de pó fluxante obtido, as amostras foram encaminhadas para análise via microscopia eletrônica de varredura. Na Figura 10 é mostrado um exemplo de filme de pó fluxante e o espectro de EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) associado a algumas regiões.

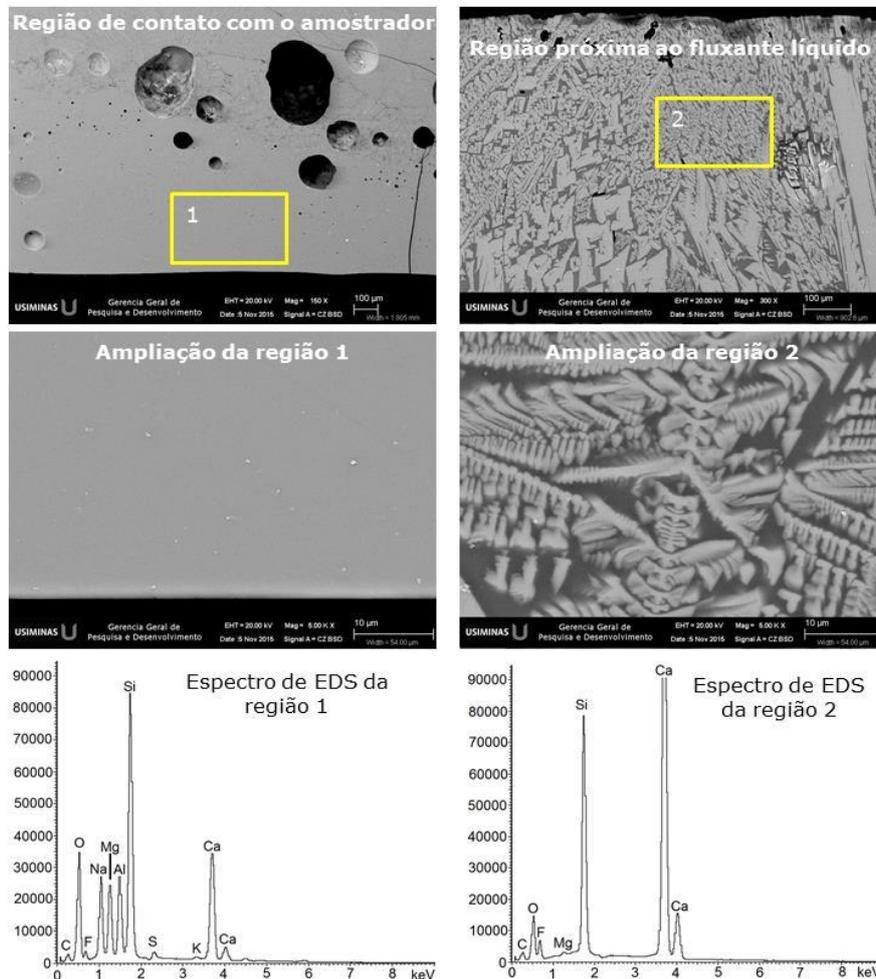


Figura 10. Imagens do filme de pó fluxante solidificado obtidas via microscópio eletrônico de varredura e espectros de EDS.

Conforme visualizado na Figura 10, a região de contato com o molde apresenta aspecto vítreo, mesmo com grandes aumentos não é possível observar o contorno de qualquer tipo de estrutura. A região mais próxima da escória líquida apresenta uma morfologia dendrítica, indicando ocorrência de nucleação e crescimento de fases cristalinas. A análise de EDS nas dendritas indicam a presença dos elementos Ca, Si, F e O, com pequenos traços de Mg, indicando que a estrutura cristalina formada é a cuspidina. O espectro de EDS na região vítreo mostra que os elementos presentes são todos aqueles que constituem o pó fluxante, ou seja, não há distinção indicando a presença de fases.

A presença do elemento Zr não foi identificada nos filmes de pó fluxante em condição normal, sem adição deste elemento. Nos demais foi observado tanto no cristal, quanto na região vítreo. Entretanto não foi observado na região interdendrítica. Na Figura 11 são apresentados exemplos de EDS das regiões mencionadas.

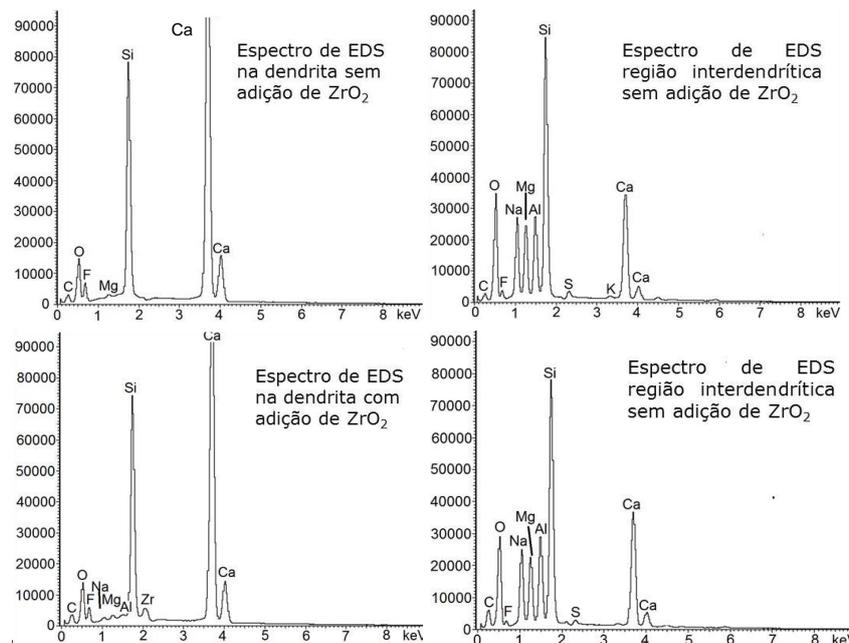


Figura 11. Espectros de EDS de diferentes regiões no filme solidificado com e sem adição ZrO₂.

Os espectros apresentados na Figura 11 são comuns as diferentes condições de ensaios e para ambos os insumos. A diferença observada, além da presença do pico de Zr é o surgimento de picos dos elementos Na e Al. Estes picos podem sugerir a presença das fases Gehlenita ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) e/ou Nefelina (NaAlSiO_4), também observadas em pós fluxantes, ou $\text{Na}_4\text{Ca}_8\text{Zr}_2(\text{Nb, Mn, Ti, Fe, Mg, Al})_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_4\text{O}_3\text{F}_5$ e $\text{Na}_2\text{Ca}_4\text{Zr}(\text{Nb, Ti})(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{O, F})_4$ sorossilicatos do grupo da cuspidina ricos em Zr. Entretanto, estas fases não foram identificadas via DRX, provavelmente por se encontrarem em quantidades pequenas para identificação no difratograma. Com relação à região vítrea, não há alterações de composição. Tal fato leva ao entendimento que o Zr encontra-se preferencialmente na região cristalina.

2.3 Discussão dos Resultados

Para aços hipoperitéticos alterações de extração de calor ao longo do molde de lingotamento é fator crítico para a formação de trincas longitudinais. Os resultados do presente estudo demonstram que, com relação à transferência de calor, quando há o incremento do teor de ZrO₂ o fluxo de calor na região do menisco se eleva. Como o ZrO₂ provém do desgaste da válvula submersa (SEN), as regiões próximas a ela tendem a sofrer maiores incrementos no fluxo de calor, o que potencializa variações ao longo do perímetro do molde e a tendência ao surgimento de defeitos. Os resultados obtidos neste trabalho contradizem ao que se propõe na literatura. Mills e Däcker [1] indicam que as adições de ZrO₂ reduzem o fluxo de calor horizontal. Pereira *et alii* [7] concluem, a partir de testes industriais, que a adição de ZrO₂ em pós fluxantes reduz a taxa de transferência de calor horizontal no molde durante o lingotamento contínuo. Todavia, a diferença marcante é que o aparato utilizado nos testes do presente estudo permite avaliar de forma isolada o efeito do pó fluxante. Em avaliações industriais, como apresentado pelos autores citados, os efeitos dos diversos parâmetros não podem ser avaliados isoladamente. Além disso, o método proposto permite diferenciar o fluxo de calor em regiões específicas, como a região do menisco, importante para a solidificação inicial do aço no molde.

Do ponto de vista da morfologia, não se percebeu o efeito direto do incremento de ZrO_2 na cristalinidade dos filmes de pó fluxante para os teores praticados no presente estudo. Vale ressaltar que, os pós fluxantes utilizados possuem elevada tendência de cristalização, exigência para lingotamento de aços hipoperitéticos. No entanto, as análises via microscopia eletrônica de varredura mostraram que o elemento Zr encontra-se preferencialmente na região cristalizada, o que corrobora com a hipótese de nucleação heterogênea da cuspidina em partículas de ZrO_2 proposto na literatura [1,4]. Além disso, sabe-se que o ZrO_2 tende a aumentar a temperatura de cristalização e, assim, criar filmes de escória mais espessos. Apesar das temperaturas de cristalização não terem sido avaliadas no presente estudo, a espessura do filme obtido nos testes se mostra ligeiramente influenciada pelo incremento do teor de ZrO_2 .

3 CONCLUSÃO

Os resultados do presente estudo demonstram que quando há o incremento do teor de ZrO_2 o fluxo de calor na região do menisco também se eleva. Assim, o incremento do teor deste elemento deve ser considerado crítico para o controle do fluxo de calor no molde de lingotamento contínuo, principalmente no que diz respeito aos mecanismos de formação de trincas longitudinais.

Do ponto de vista da morfologia, não se percebeu o efeito direto do incremento de ZrO_2 na cristalinidade dos filmes de pó fluxante para os teores praticados no presente estudo. Vale ressaltar que os pós fluxantes utilizados possuem elevada tendência de cristalização, exigência para lingotamento de aços hipoperitéticos.

O efeito da ZrO_2 no fluxo de calor na região do menisco não está totalmente elucidado do ponto de vista da estrutura do filme solidificado. Assim, um aprofundamento deve ser realizado levando em conta as interferências do composto na condutividade/difusividade térmica dos filmes de pó fluxante.

REFERÊNCIAS

- 1 Mills K C, Däcker C. The Casting Powders Book. Cham: Springer; 2017.
- 2 Jiang B, Wang W; Sohn I, Wei J, Zhou L, Lua B. Kinetic study of the effect of ZrO_2 and CaO/Al_2O_3 ratios on the crystallization behavior of a $CaO-Al_2O_3$ -based slag system. Metallurgical and Materials Transactions B. 2014; 45: 1057-1067.
- 3 Yama-zoye H, Tanizawa Y, Satoh A, Hirata T. Development of submerged nozzle for reduction of longitudinal cracks on continuously cast slabs. In: German iron and Steel institute. Proceedings of the 2nd European Continuous Casting Conference;1994 junho 20-22/; Düsseldorf, Alemanha. p 263-269.
- 4 Soares R W. Estudo da influência de alumina e zircônia na cristalização de fluxantes utilizados no lingotamento contínuo [Dissertação]. Rio de Janeiro: UFRJ. 1998.
- 5 Oliveira L J S. Comportamento dos aços peritéticos durante a solidificação no molde de lingotamento contínuo [Dissertação]. Belo Horizonte: UFMG. 2009.
- 6 Wen G H, Tang P, Yang B, Zhu X B. Simulation and characterization on heat transfer through mould slag film. ISIJ International. 2012; 52(7): 1179–1185.
- 7 Pereira M M S M, Lima M T , Filho C B, Mendes S G, Ferreira G T, Jung D, Klug J L. ZrO_2 addition in mould powders: effect on horizontal heat transfer rate and SEN erosion rate. In: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração. Proceedings do 46º Seminário de Aciaria – Internacional; 2015 agosto 17-21; Rio de Janeiro, Brasil. p 281-288.