

UNIVERSIDADE DE TAUBATÉ

Márcia Maria da Silva Monteiro Pereira

**DESENVOLVIMENTO DE PÓ FLUXANTE SEM
FLÚOR PARA O LINGOTAMENTO CONTÍNUO
DE PLACAS DE AÇO BAIXO CARBONO**

Taubaté – SP

2015

Márcia Maria da Silva Monteiro Pereira

**DESENVOLVIMENTO DE PÓ FLUXANTE SEM
FLÚOR PARA O LINGOTAMENTO CONTÍNUO
DE PLACAS DE AÇO BAIXO CARBONO**

Dissertação apresentada para obtenção do Título de Mestre pelo Programa de Mestrado Profissional em Engenharia Mecânica do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Taubaté.

Área de Concentração: Projeto Mecânico.
Orientador: Prof. Dr. Evandro Luís Nohara

Taubaté – SP

2015

Márcia Maria da Silva Monteiro Pereira

**DESENVOLVIMENTO DE PÓ FLUXANTE SEM FLÚOR PARA O LINGOTAMENTO
CONTÍNUO DE PLACAS DE AÇO BAIXO CARBONO**

Dissertação apresentada para obtenção do
Título de Mestre pelo Programa de
Mestrado Profissional em Engenharia
Mecânica do Departamento de Engenharia
Mecânica da Universidade de Taubaté.
Área de Concentração: Projeto Mecânico.
Orientador: Prof. Dr. Evandro Luís Nohara

Data: 03/03/2015

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Evandro Luís Nohara

Universidade de Taubaté

Presidente da Banca - Orientador

Profa. Dra. Luiza de Castro Folgueras

Universidade de Taubaté

Membro Interno

Prof. Dr. Fernando Vernilli Júnior

Universidade de São Paulo

Membro Externo

Dedico este trabalho à minha família:

À minha mãe, Edna, ao meu pai, João e ao meu irmão Fábio que sempre me inspiraram, me encorajaram e me ensinaram a perdoar e a seguir em frente.

À minha tia Heleni, que é uma mãe para minha filha.

Ao meu marido Félix, meu eterno companheiro, sempre me apoiando e me amando incondicionalmente.

E principalmente à minha filha Myllena que me ensinou a amar.

AGRADECIMENTOS

À minha irmã de coração e Gerente de Laboratório, Inovação e ISO, Suzana Freitas, por toda amizade e incentivo para a concretização desse sonho.

Aos técnicos-químicos do Laboratório da Stollberg do Brasil: Carlos de Carvalho, Cláudio Francisco, Cláudio Ribeiro, Itamar Bueno e Wander Figueira pelo empenho e pronto atendimento nas análises e testes requeridos.

A Assistência Técnica da Stollberg do Brasil: Gérson Tolentino, Mário Ferreira e Wagner de Carvalho por toda explicação e ajuda na execução desse trabalho.

Ao Diretor Superintendente da Stollberg do Brasil, Sr. Detlef Jung, por ter permitido a realização desse projeto.

Aos profissionais da Stollberg da Alemanha: Srs. Klaus Schulz e Wolfgang Meerbeck e aos profissionais da Stollberg dos Estados Unidos, Srs Marc McClymonds e Steve Jauch, pelas análises realizadas e por todas as explicações dadas.

Ao Prof. Dr. Evandro Luís Nohara pelo incentivo, pelas idéias, por todo apoio, orientação e paciência que foram dispensados durante o desenvolvimento desse trabalho.

Ao Prof. Dr Jeferson Klug e ao Dr. Daniel Reis pelas discussões, sugestões e co-orientação durante todo o mestrado.

A S&B Minerals pela infraestrutura disponibilizada e apoio para a realização desse trabalho.

RESUMO

Há uma clara tendência na indústria para eliminar o flúor dos pós fluxantes usados durante o lingotamento contínuo de aços, pois, embora o flúor seja importante no comportamento de fusão, infiltração e cristalização do filme de escória, ele evolui facilmente a partir de escórias para substâncias gasosas prejudiciais à saúde, como o ácido fluorídrico. Além disso, os compostos contendo flúor ocasionam problemas de armazenamento, de utilização de resíduos sólidos e contribui para a corrosão dos equipamentos. Com a finalidade de retirar o flúor da formulação desses pós, foi desenvolvida uma formulação isenta de flúor, para a aplicação em aços baixo carbono, utilizando óxido de boro. A fim de comparar o comportamento do produto desenvolvido com o do produto tradicional, foram realizados testes laboratoriais e industriais. Nos testes laboratoriais, o produto isento de flúor apresentou menor velocidade de fusão, temperatura de fusão mais baixa, menor cristalinidade e menor viscosidade que o pó tradicional. Nos ensaios industriais, a absorção de alumina foi maior para o produto sem flúor que também obteve uma redução significativa da corrosão da válvula submersa, porém apresentou um menor consumo de pó. Com a finalidade de corrigir o baixo consumo de pó, realizou-se um ajuste na viscosidade da formulação desenvolvida e um novo ensaio, no qual o consumo de pó foi similar ao do produto tradicional. Dessa forma, conclui-se que a formulação desenvolvida e testada pode ser utilizada em substituição da formulação tradicional.

Palavras-chave: Pós fluxantes; pós fluxantes isentos de flúor; flúor, lingotamento contínuo, absorção de inclusões.

ABSTRACT

There is a clear trend in the industry to eliminate fluorine from mould powders used during continuous casting of steel, even fluorine is important in the melting behavior, infiltration and slag film crystallization, it evolves from the slags to gases that are harmful to health, such as hydrofluoric acid. Furthermore, the compounds that contain fluorine can cause storage problems, use of solid residues and contribute to the corrosion of the equipment. In order to remove fluorine from the formulation of these powders, a fluor free formulation has been developed for use in low carbon steels, by using boron oxide. For the purpose of to compare the behavior of the product developed with the traditional products, industrial and laboratory tests were performed. In the lab tests the fluor free material showed lower melting speed, lower melting temperature, lower crystallinity, lower viscosity and higher fluidity than the recipe with fluorine. In the industrial tests, the alumina absorption was higher for recipe without fluorine which also obtained a significant reduction in corrosion of the submerged valve, SEN, but presented a lower powder consumption. In order to correct the low consumption, an adjustment of the viscosity of this recipe was made, and a new industrial test showed that the powder consumption of the recipe without fluorine was similar to the recipe with fluorine. Thus, it demonstrates that the recipe without fluorine can be used in an industrial scale replacing the recipe with fluorine.

Keywords: mould powder; fluor free mould powder; fluor, continuous casting, inclusion absorption.

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Composição típica de um pó fluxante (% em massa).....	37
Tabela 2.2 - Composição dos pós fluxantes (%massa) estudada em CHOI <i>et al.</i> , 2004	47
Tabela 2.3 - Composição dos pós fluxantes (%massa) estudada em WANG, 2011	47
Tabela 2.4 - Escórias de material isento de flúor (%massa) estudadas em SHU <i>et al.</i> , 2012 e 2013	48
Tabela 3.1 - Composição química do aço (% em massa)	50
Tabela 4.1 - Composição química da amostra A e da amostra B.....	65
Tabela 4.2 - Temperaturas de amolecimento, fusão e fluidez das amostras A e B.	69
Tabela 4.3 - Composição química das amostras de escórias da amostra B. ...	71
Tabela 4.4 - Profundidade da piscina líquida e consumo de pó fluxante para as amostras A e B.	72
Tabela 4.5 - Comparativo de desgaste da válvula submersa.	73

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Diagrama esquemático da utilização de pós fluxantes no processo de lingotamento contínuo.....	22
Figura 2.2 - Conjunto de lingotamento com a válvula submersa e o molde.	22
Figura 2.3 - A força de atrito no molde pode ser medida através do sistema mecânico hidráulico de oscilação (a) Deslocamento, velocidade, aceleração e curvas de força; (b) deslocamento instantâneo e curvas de força em um molde de lingotamento contínuo.....	24
Figura 2.4 - Aspecto de marcas de oscilação na face estreita de uma placa de aço.	25
Figura 2.5 - Representação esquemática dos fatores que afetam a força de atrito exercida sobre a casca. *Tbr = break temperature.	26
Figura 2.6 - Extração de calor em função da velocidade de lingotamento.	27
Figura 2.7 - Extração de calor em função do teor de hidrogênio.....	27
Figura 2.8 - Extração de calor em função da temperatura de cristalização do pó fluxante.	28
Figura 2.9 - Desenho esquemático mostrando: (a) Melhor Isolamento: quando o comprimento do menisco é menor, a bolha continua subindo e (b) Isolamento inferior: uma bolha de gás capturada pelo menisco.....	29
Figura 2.10 - Visualização da proteção do aço contra a reoxidação.....	31
Figura 2.11 - Inclusões endógenas de alumina: (a) inclusão de alumina dendrítica e (b) em cachos.	32
Figura 2.12 - Inclusões de alumina típicas em aços de estampagem profunda: (a) Inclusão vítrea (silicato de alumínio ou cálcio alumino silicato), (b) Inclusão opaca (silicato de alumínio ou uma mistura de fase óxida que é muito provavelmente de origem exógena) e (c) Cristais de alumina na superfície de uma inclusão de escória.	33
Figura 2.13 - Visualização do defeito na superfície da chapa causado por alumina.	33
Figura 2.14 - Demonstração da interação entre metal, inclusão e escória do pó fluxante.	34
Figura 2.15 - Ângulo de contato entre inclusão de Al_2O_3 e escória em função da composição química de escória no sistema Al_2O_3 -CaO- SiO_2 a 1600°C.	35

Figura 2.16 - Curva de resfriamento $\log(\eta)$ vs $1/T$: (a) fluxante vítreo, (b) fluxante cristalino.	38
Figura 2.17 - Visualização da válvula submersa: a) Válvula in natura, b) Válvula utilizando o fluxante tradicional e c) Válvula utilizando o fluxante sem flúor.	43
Figura 2.18 - Sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ calculado através do aplicativo FactSage a 1300°C	45
Figura 3.1 - Aspecto visual do pó fluxante	50
Figura 3.2 - Seções transversais e dimensões típicas dos produtos lingotados.	51
Figura 3.3 - Fluxograma da metodologia empregada.	52
Figura 3.4 - Análise de fluorescência de raios-X pelo espectrômetro de Raios-X Axios 4KW (Philips).	53
Figura 3.5 - Amostra de pó fluxante sendo fundida na máquina de fusão Vulcan VAA2.	54
Figura 3.6 - Foto do Boat Test antes de ir ao forno.	55
Figura 3.7 - Foto do Ramp Test antes de ir ao forno.	56
Figura 3.8 - Viscosímetro rotacional, marca TA Instruments, modelo VIS 403.	57
Figura 3.9 - Microscópio de estágio de aquecimento:(1) é uma fonte de luz, (2) forno e (3) câmera fotográfica digital.	58
Figura 3.10 - Determinação da temperatura de fusão.	58
Figura 3.11 - Perfil da amostra com a evolução da temperatura: (A) temperatura de amolecimento (B), temperatura de fusão (C) temperatura de fluidez.	59
Figura 3.12 - Método para determinação da profundidade de escória líquida.	62
Figura 3.13 - Desenho esquemático do medidor de espessura de escória de pó fluxante padrão Stollberg.	62
Figura 3.14 - Esquema da válvula submersa utilizada (escala em centímetros).	64
Figura 4.1 - Fotografia do <i>boat test</i> das amostras A e B nos tempos 1, 2 e 3 minutos	66
Figura 4.2 - Curvas de viscosidade da amostra A e da amostra B durante o resfriamento.	67
Figura 4.3 - Fotografia do <i>ramp test</i> com as amostras A e B nos tempos 1, 2 e 3 minutos.	68

Figura 4.4 - Cristalização da amostra A.....	70
Figura 4.5 - Cristalização da amostra B.....	70
Figura 4.6 - Fotos comparativas entre as válvulas submersas usadas.....	72

LISTA DE SÍMBOLOS

A	área de contato molde/veio
Al	alumínio
Al ₂ O ₃	óxido de alumínio ou alumina
amostra A	formulação de pó fluxante com flúor
amostra B	formulação de pó fluxante com flúor sem flúor
B	boro
B ₂ O ₃	óxido de boro
BaO	óxido de bário
Bi	índice de basicidade
C	carbono
c	consumo específico
Ca	cálcio
CaF ₂	fluoreto de cálcio
CaO	óxido de cálcio
d_1	espessura do filme de escória
e	espessura do molde
f	área (somatório da área das paredes do molde)
F	flúor
F_1	força de atrito líquida
Fe	ferro
Fe ₂ O ₃	óxido de ferro
FeO	óxido de ferro II ou óxido ferroso
F_r	força resultante da pressão ferrostática
H	hidrogênio
HF	ácido fluorídrico ou fluoreto de hidrogênio
K	potássio
K ₂ O	óxido de potássio
l	largura do molde em metros/1000
Li	lítio
Li ₂ B ₄ O ₇	tetraborato de lítio
Li ₂ O	óxido de lítio
l _m	comprimento do molde

Mg	magnésio
MgO	óxido de magnésio
Mn	manganês
MnO	óxido de manganês II
MnO ₂	óxido de manganês
Na	sódio
Na ₂ CO ₃	carbonato de sódio
Na ₂ O	óxido de sódio
NaF	fluoreto de sódio
O	oxigênio
P	fósforo
S	enxofre
SHTT	<i>Single Hot Thermocouple Technique</i>
Si	silício
SiF ₄	tetrafluoreto de silício
SiO ₂	óxido de silício ou sílica
Sr	estrôncio
SrO	óxido de estrôncio
T	temperatura
<i>T_{br}</i>	<i>break temperature</i>
TDA-501	análise térmica pelo método do disco quente
T _g	temperatura de transição vítrea
Ti	titânio
TiO ₂	óxido de titânio
V _c	velocidade de lingotamento
V _m	velocidade de oscilação do molde
η	viscosidade
η_s	coeficiente de atrito de escorregamento
θ	ângulo de contato

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
1.1	Objetivos.....	17
1.2	Justificativas	17
1.3	Organização da dissertação	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	Pós fluxantes	19
2.1.1	Funções dos pós fluxantes	20
2.2	Composição química dos pós fluxantes.....	36
2.3	Viscosidade	37
2.4	Comportamento de Fusão	39
2.5	Pós fluxantes isentos de flúor	41
2.5.1	Mercado Mundial de Pós Fluxantes Isento de Flúor.....	48
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	50
3.1	Caracterizações físicas e químicas	53
3.1.1	Determinação da composição química	53
3.1.2	Boat test.....	54
3.1.3	Ramp test	55
3.1.4	Viscosidade	56
3.1.5	Temperatura de fusão.....	57
3.1.6	Análise da cristalinidade	60
3.2	Análise do comportamento no lingotamento.....	60
3.2.1	Determinação da absorção de inclusões	61
3.2.2	Determinação da espessura da escória líquida	61
3.2.3	Determinação do consumo específico do pó	63
3.2.4	Desgaste da válvula submersa (SEN):	63

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
4.1	Determinação da composição química dos pós fluxantes	65
4.2	<i>Boat Test</i>	66
4.3	Viscosidade	67
4.4	<i>Ramp Test</i>	68
4.5	Temperatura de fusão.....	69
4.6	Cristalinidade	69
4.7	Determinação da absorção de inclusões	71
4.8	Determinação da espessura da camada de escória líquida	71
4.9	Determinação do desgaste da válvula submersa (SEN).....	72
4.10	Consumo de Pó Fluxante	73
5	CONCLUSÕES.....	74
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	75
7	PRODUÇÃO TÉCNICO-CIENTÍFICA GERADA DURANTE O MESTRADO..	76
8	REFERÊNCIAS	77

1 INTRODUÇÃO

Pós fluxantes são escórias sintéticas usadas na lubrificação do molde no lingotamento contínuo, melhorando o desempenho do processo e gerando uma melhor qualidade superficial dos lingotes. Suas principais funções são: lubrificação do molde, controle da transferência de calor, isolamento térmico, proteção contra reoxidação e absorção de inclusões do aço.

Para atender as essas funções, os pós devem apresentar características específicas para cada tipo de aplicação, sendo as principais: velocidade de fusão, viscosidade, temperatura de fusão e cristalinidade que estão diretamente relacionadas à sua composição química.

Ainda que a composição química seja a mesma, os pós fluxantes podem apresentar comportamentos diferentes devido a variações em sua constituição mineralógica, podendo alterar as propriedades da escória do pó fluxante e interferindo no seu desempenho durante o processo.

O elemento flúor (F) é muito usado na formulação dos pós fluxantes, pois ele é importante no comportamento de fusão, infiltração e cristalização do filme de escória, porém ele apresenta algumas desvantagens, pois reage com a escória, produzindo substâncias como fluoreto de sódio (NaF) e tetrafluoreto de silício (SiF₄) que, ao reagirem com a água durante o resfriamento secundário, forma ácido fluorídrico (HF) acarretando em severa corrosão do maquinário e risco para a saúde dos funcionários da siderúrgica. Por isto, é necessário remover o flúor dos fluxantes.

Alguns óxidos têm sido utilizados para substituir o flúor, como os óxidos de boro (B₂O₃), lítio (Li₂O) e sódio (Na₂O). Para isso vários estudos têm sido realizados com a finalidade de se obter um produto que tenha o mesmo desempenho, disponibilidade e custo-benefício do produto tradicional com flúor.

1.1 Objetivos

O objetivo do presente trabalho é a comparação entre uma formulação de pó fluxante tradicional com flúor e uma formulação de pó fluxante sem flúor, pela substituição da fonte de Flúor pela fonte de B_2O_3 no processo de lingotamento em uma usina siderúrgica.

Sendo avaliadas:

- As propriedades físicas e químicas da formulação com e sem flúor, por meio da avaliação da composição química por fluorescência de raios-X, velocidade de fusão (*boat test*), fluidez (*ramp test*), viscosidade, temperatura de fusão e cristalinidade;
- Análise do comportamento do pó fluxante com e sem flúor no processo de lingotamento em uma usina siderúrgica, envolvendo a determinação da absorção de inclusões, determinação da profundidade da escória líquida, avaliação do desgaste da válvula submersa e consumo de pó fluxante.

1.2 Justificativas

Atualmente as usinas siderúrgicas vêm sendo pressionadas para diminuir a emissão de substâncias nocivas, devido às crescentes exigências ambientais e de saúde ocupacional. O processo de lingotamento contínuo de aços é uma das áreas críticas das usinas siderúrgicas, pois a utilização de pós fluxantes contendo fluoreto de cálcio (CaF) resulta na emissão dos gases de fluoreto de hidrogênio (HF), tetrafluoreto de silício (SiF_4) e fluoreto de sódio (NaF), que trazem um prejuízo potencial à saúde humana e ao meio ambiente. Além disso, os gases gerados provocam corrosão nos equipamentos da planta industrial, gerando custos na manutenção e paradas do processo para troca de componentes, o que vem contra a crescente pressão na indústria relacionada à redução de custo e aumento de produtividade. Motivado por esses fatores, o Grupo Stollberg (membro da S&B Industrial Minerals) vem realizando estudos no desenvolvimento de pós fluxantes

isentos de flúor contando, muitas vezes com o apoio e a parceria de universidades, como a Universidade Federal do Rio Grande do Sul no Brasil e TU Bergakademie Freiberg, na Alemanha.

1.3 Organização da dissertação

A dissertação está organizada de acordo com os seguintes itens:

- Revisão Bibliográfica: reúne os conceitos sobre Pós Fluxantes e Pós Fluxantes Isento de Flúor.
- Materiais e Métodos: são apresentados os materiais, equipamentos e metodologias utilizados nesta dissertação.
- Resultados e Discussões: apresenta os resultados obtidos do uso do material sem flúor na usina siderúrgica.
- Conclusões: são apresentadas as conclusões deste trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Pós fluxantes

Pós fluxantes são misturas de minerais que em contato com o aço líquido devem fundir e gerar uma escória líquida, utilizada para lubrificar o molde durante o lingotamento contínuo, e assim gerar um melhor acabamento e qualidade superficial nos aços lingotados (MILLS, 2003). Os pós fluxantes foram desenvolvidos a partir de pós sintéticos utilizados como antiaderentes no lingotamento convencional, devido ao desenvolvimento de novos aços (SILVA, 2010).

Os primeiros pós fluxantes possuíam característica química ácida e eram fabricados a partir de “*fly-ash*” (cinza volante), contendo sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3) com adição de fluxantes como o carbonato de sódio (Na_2CO_3) e fluoreto de cálcio (CaF_2), utilizados em substituição ao óleo de colza, normalmente aplicado em lingotamento contínuo. Apenas eram utilizados os resíduos de plantas termoelétricas de baixa eficiência, os quais apresentavam um alto teor de carbono, ideais para a produção de pós de molde, pois foi descoberto que a quantidade de carbono determina a velocidade com que o pó se transforma em escória líquida (MILLS, 2003).

Entretanto, devido à melhoria na eficiência das termoelétricas e à falta de disponibilidade dos resíduos adequados, os pós fluxantes sintéticos começaram a ser fabricados na década de 60, junto com a técnica do jato submerso, onde o jato proveniente do distribuidor é protegido por um tubo cerâmico (válvula submersa) e ao mesmo tempo a superfície de aço líquido formada no molde deve ser protegida com o pó fluxante. Com esta técnica, a qualidade do veio lingotado pôde ser melhorada e a ocorrência de trincas longitudinais nos veios, principalmente no lingotamento contínuo de placas, foi reduzida a tal ponto que a escarificação das faces pode ser radicalmente diminuída e até mesmo abandonada em alguns casos (VILELA; SOARES, 2002).

As perdas de calor com a utilização de pós fluxantes são inferiores em relação à utilização de óleos, o que permitiu que as usinas siderúrgicas reduzissem o

superaquecimento e taxas de “*pouring*” (vazamentos), acarretando em uma melhora na qualidade do produto. Além disso, os pós fluxantes também tem a função de lubrificar a interface entre a casca de aço e o molde (MILLS, 2003).

2.1.1 Funções dos pós fluxantes

O pó fluxante é continuamente alimentado sobre a superfície do aço líquido durante o processo de lingotamento, e devido à elevada temperatura em que o aço líquido se encontra, ocorre a fusão do pó fluxante formando uma camada líquida que vai lubrificar a parede entre o molde e o aço, evitando que ocorra algum defeito ou rompimento de veio (*breakouts*) (SILVA, 2010; MILLS *et al.*, 2004).

A escolha do pó fluxante depende de vários fatores, como, qualidade do aço, formato do veio e parâmetros do lingotamento contínuo. Uma pré-escolha pode ser feita por meio de testes de amostras em laboratório, em testes realizados em navículas (*Ramp Test* e *Boat Test*). Caso seja utilizado um pó fluxante inapropriado, podem ocorrer problemas na qualidade superficial do aço, como trincas longitudinais, marcas de oscilação profundas e irregulares, depressões, retrações, bolhas, inclusões de escória, absorção de carbono e no pior cenário, um rompimento de veio (VILELA; SOARES, 2002). Juntamente com a composição química, mineralogia e a granulometria, outras propriedades são relevantes para a eficácia dos pós fluxantes (VILELA; SOARES, 2002):

- a) Espalhabilidade: importante para uma cobertura uniforme e completa da superfície do aço líquido;
- b) Comportamento de fusão: caracterizado pelos pontos fixos do intervalo de fusão e taxa de fusão;
- c) Comportamento viscosidade-temperatura;
- d) A saturação e a solubilidade para a alumina e para outros produtos de desoxidação, como também para o material refratário da válvula submersa;
- e) Isolamento térmico;
- f) Interação entre todas as fases presentes (aço líquido, pele do veio formada, molde de cobre, válvula submersa);

g) Comportamento de cristalização.

As principais funções dos pós fluxantes no lingotamento contínuo envolvem (PINHEIRO *et al.*, 1994; MILLS *et al.*, 2004):

- a) Lubrificação na interface entre a parede do molde e a casca sólida de aço;
- b) Controle da transferência horizontal de calor entre o molde e a casca sólida em formação;
- c) Isolamento térmico;
- d) Proteção do menisco do aço contra reoxidação;
- e) Absorção de inclusões do aço líquido;

A Figura 2.1 mostra uma vista transversal do molde onde é realizado o processo de lingotamento contínuo do aço, onde o pó fluxante é colocado na parte superior (SILVA, 2010). Durante o processo de lingotamento contínuo, três camadas distintas de pó fluxante são formadas na região do menisco. Na parte superior do molde deve-se perceber uma camada de pó fluxante *in natura*, que atua protegendo o aço contra a extração de calor pelo meio externo (atmosfera). A formação desta camada está intimamente ligada à forma de adição adotada por cada usina siderúrgica, podendo ser adição manual ou adição automática. Devido ao calor dissipado pelo aço em solidificação, logo abaixo do material *in natura*, o pó fluxante inicia-se o processo de sinterização, sendo este ponto, o responsável por proteger o aço em solidificação contra à reoxidação. Em contato com o aço líquido, o pó fluxante, completamente fundido, forma uma escória líquida que além de auxiliar na retenção de inclusões, lubrifica a interface do aço em solidificação/molde de cobre, definindo assim a taxa de transferência de calor durante a solidificação do aço (SOARES, 1998).

É importante manter uma camada líquida com profundidade suficiente para dar conta de mudanças repentinas no lingotamento resultando em uma grande demanda por escória líquida, caso isso não ocorra pode ocorrer falta de lubrificação acarretando em defeitos superficiais e/ou rompimento por colamento. A espessura deve ser no mínimo de 10 mm e no máximo de 25 mm para altas velocidades de lingotamento. A importância da velocidade de fusão no processo de lingotamento

contínuo reside na sua influência sobre a profundidade da piscina líquida (MILLS, 1995).

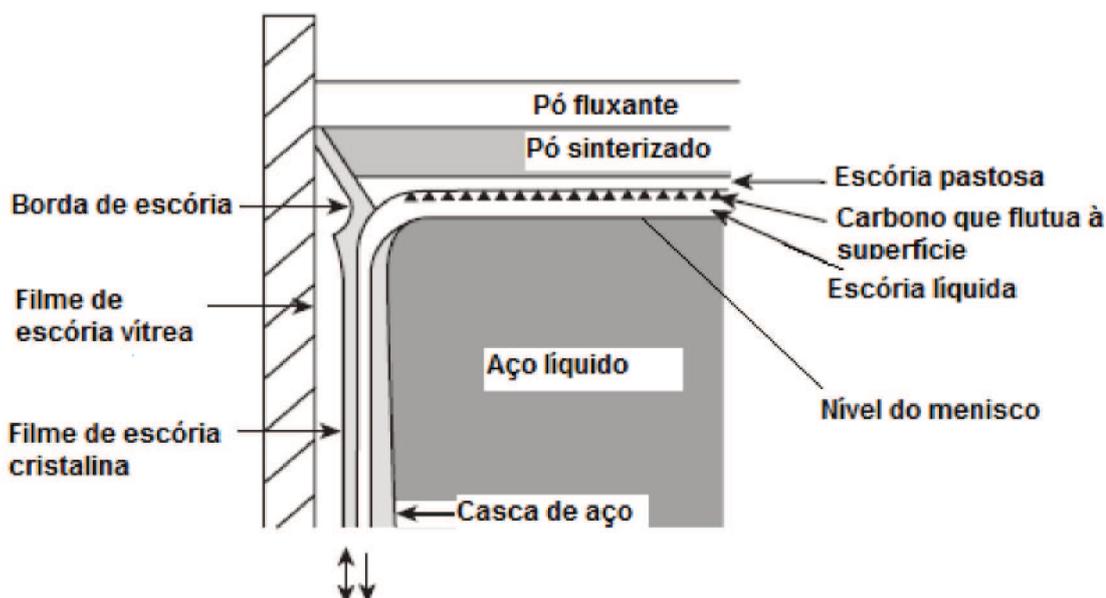


Figura 2.1 - Diagrama esquemático da utilização de pós fluxantes no processo de lingotamento contínuo.
(fonte: SILVA, 2010)

A Figura 2.2 mostra um detalhamento da válvula submersa, cuja função é conduzir o aço líquido do distribuidor para dentro do molde, de modo a não causar turbulência em seu interior e não entrar em contato com o ar, pois isso poderia prejudicar a estabilidade operacional do lingotamento e da qualidade do produto (RIZZO, 2006).

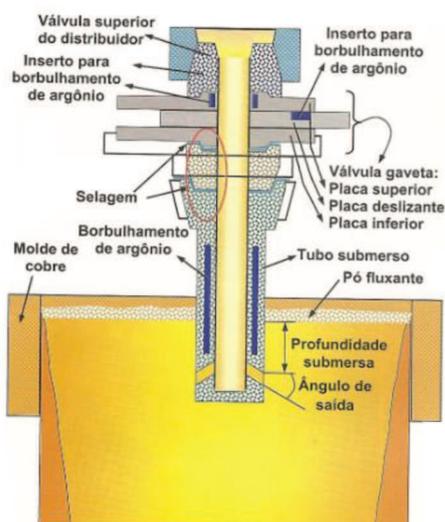


Figura 2.2 - Conjunto de lingotamento com a válvula submersa e o molde.
(fonte: RIZZO, 2006)

2.1.1.1 Lubrificação

A principal função de um pó fluxante é lubrificar a região entre o molde e o aço, pela diminuição do atrito (PENNA, 2005). A força de atrito é um efeito mecânico gerado na área de contato entre a casca de aço em solidificação e as placas de cobre do molde, afetando a qualidade superficial dos aços e a produtividade de lingotamento. O atrito no processo de lingotamento contínuo pode ser causado pelo movimento relativo entre a casca solidificada do aço e o filme de escória líquida, lubrificação líquida e pelo movimento relativo entre a parede do molde e o filme de escória sólida, lubrificação sólida (SILVA, 2010).

A força de atrito na lubrificação líquida (atrito líquido) age na parte superior do molde devido à alta temperatura e à pressão uniforme, e a força de atrito da lubrificação sólida (atrito sólido) ocorre na parte inferior do molde. É importante que a lubrificação líquida ocorra por todo o veio, para que se evitem as tensões mecânicas na pele em solidificação, o que acarretaria em trincas e rompimento de veio, caso a escória líquida cristalize completamente na metade inferior do molde (MILLS; FOX, 2003).

O atrito total é dado pela soma das forças de atrito líquida e sólida (PINHEIRO *et al.*, 1995). A força de atrito líquida (F_1) é dada pela Equação 1, onde V_m é a velocidade de oscilação do molde, V_c é a velocidade de lingotamento, A é a área de contato molde/veio, η é a viscosidade e d_1 é a espessura do filme de escória. Essa equação considera que o gradiente de velocidade entre a parede do molde e a superfície do veio é linear. Entretanto, o gradiente de velocidade varia com o gradiente de pressão estática e com o gradiente de temperatura transversal (PINHEIRO *et al.*, 1995).

$$F_1 = \eta (V_m - V_c) A / d_1 \quad \text{Equação (1)}$$

De acordo com a Equação 1, é esperado que a força de atrito líquida fosse reduzida com a diminuição da viscosidade da escória líquida, com o aumento da espessura do filme de escória, o qual ocorre quando a viscosidade da escória líquida e a velocidade de lingotamento diminuem, e a frequência de oscilação do molde

aumenta, e com a redução da velocidade de lingotamento e da área da superfície do molde (PINHEIRO *et al.*, 1995).

A força de atrito sólida (F_s) é descrita pela Equação (2), onde η_s é o coeficiente de atrito de escorregamento e F_r a força resultante da pressão ferrostática, e se assume que o coeficiente de atrito de escorregamento sólido é independente da velocidade de lingotamento (PINHEIRO *et al.*, Part XIV, 1995).

$$F_s = \eta_s \cdot F_r$$

Equação (2)

No caso da força de atrito ser controlada pela lubrificação líquida, a curva gerada por células de carga apresenta um comportamento senoidal, pois F_r é função da velocidade do molde. Por outro lado, se a força de atrito é controlada pela força de atrito sólida, a curva da força poderá assumir uma forma de onda quadrada, isto é, F_s possui um módulo constante e muda de sinal dependendo da direção da velocidade do molde. Esse comportamento está descrito na Figura 2.3 (SILVA, 2010).

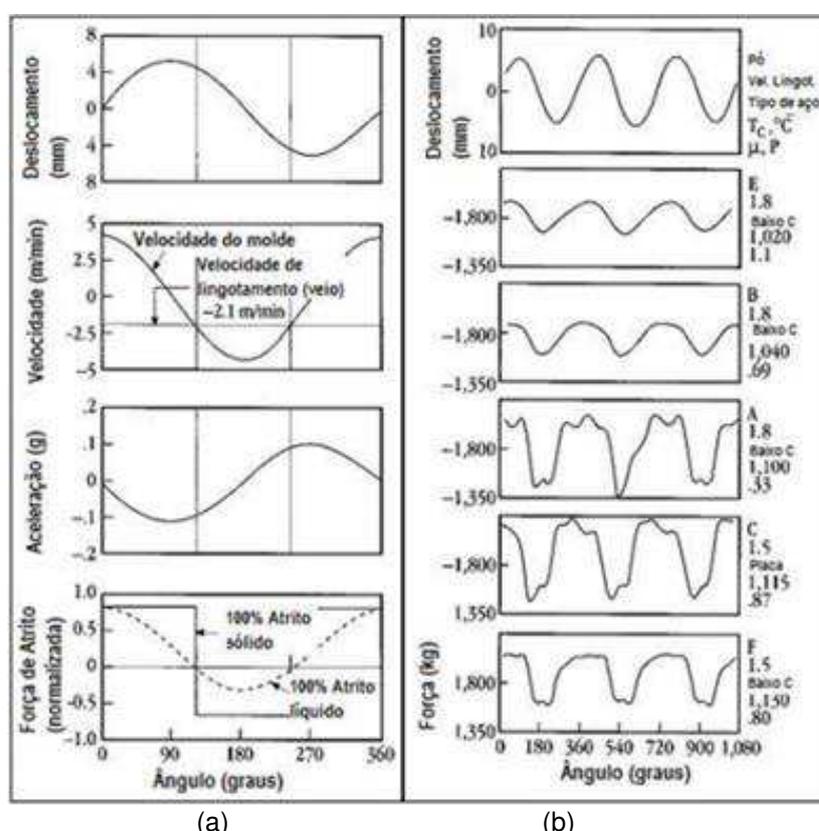


Figura 2.3 - A força de atrito no molde pode ser medida através do sistema mecânico hidráulico de oscilação (a) Deslocamento, velocidade, aceleração e curvas de força; (b) deslocamento instantâneo e curvas de força em um molde de lingotamento contínuo. (fonte: SILVA, 2010)

A oscilação do molde é uma característica importante do lingotamento contínuo, principalmente para a prevenção de rompimento de veio. Sua principal função é fazer com que o molde desloque-se para baixo mais rápido que o lingote durante o tempo de estripagem negativa. Durante o período de oscilação, que é senoidal, se houver qualquer colamento ou aderência da casca sólida com o molde, esta será descolada e se ocorrer à ruptura da mesma, haverá tempo para um posterior preenchimento de metal líquido e formação de uma nova casca sólida, evitando um possível rompimento. O principal defeito associado ao movimento de oscilação do molde é a formação de marcas superficiais nos lingotes (GARCIA, 2006). A Figura 2.4 apresenta o aspecto de marcas de oscilação em um palaca de aço

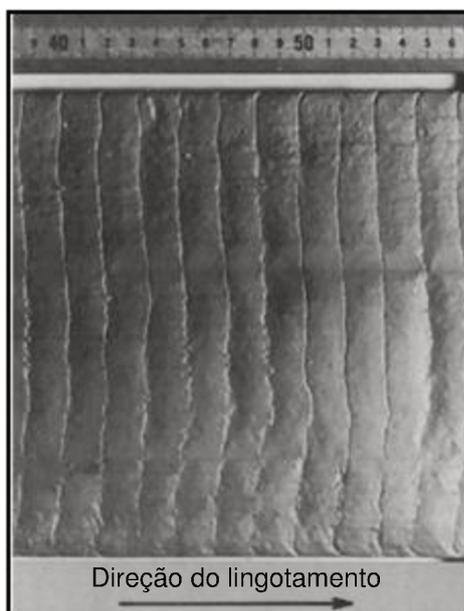


Figura 2.4 - Aspecto de marcas de oscilação na face estreita de uma placa de aço.
(fonte: TAKEUCHI; BRIMACOMBE, 1984)

As propriedades importantes para lubrificação são a viscosidade e a temperatura de solidificação, que é a temperatura onde ocorre um aumento severo da viscosidade durante o resfriamento (conhecida como $T_{br} = \text{break temperature}$) (MILLS; FOX, 2003). A Figura 2.5 traz uma representação esquemática dos fatores que afetam a força de atrito exercida sobre a casca.

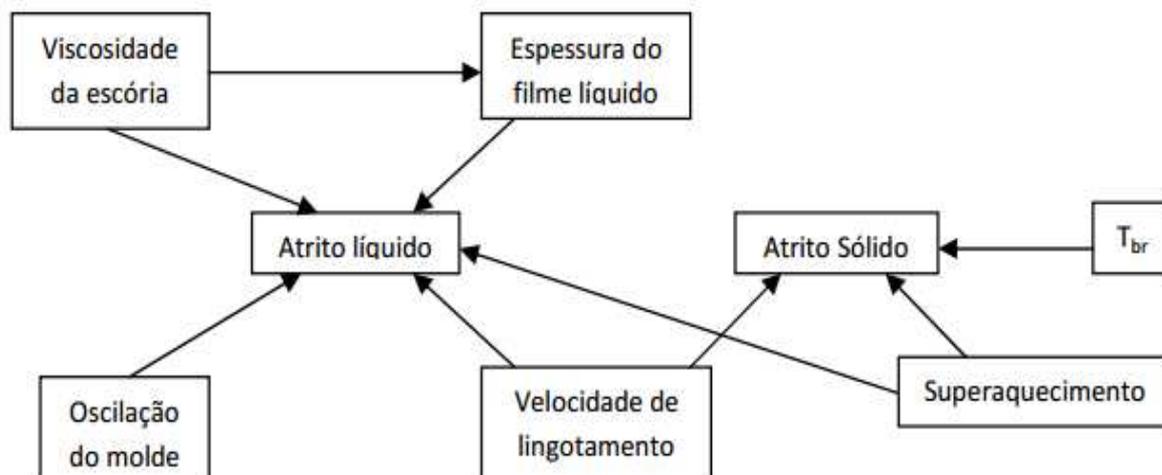


Figura 2.5 - Representação esquemática dos fatores que afetam a força de atrito exercida sobre a casca. *T_{br} = break temperature.
(fonte: SILVA, 2010)

2.1.1.2 Transferência de calor

A transferência de calor no molde é um dos fenômenos mais importantes durante o lingotamento contínuo do aço, pois uma adequada extração de calor acarreta em placas com boa qualidade superficial e previne rompimentos de veio. Porém, se a troca de calor for excessiva ou desigual pode ocasionar trincas longitudinais, e se a troca for insuficiente pode causar abaulamento e rompimento de veio (PINHEIRO *et al.*, 1995).

As propriedades dos pós fluxantes (como viscosidade e temperatura de cristalização), composição química do aço, velocidade de lingotamento e teor de hidrogênio no aço são os principais parâmetros de controle da remoção de calor do molde (ZASOWISKI; SOSINSKY, 1990). Na Figura 2.6, é observado que a remoção de calor no molde decresce com o aumento da velocidade de lingotamento.

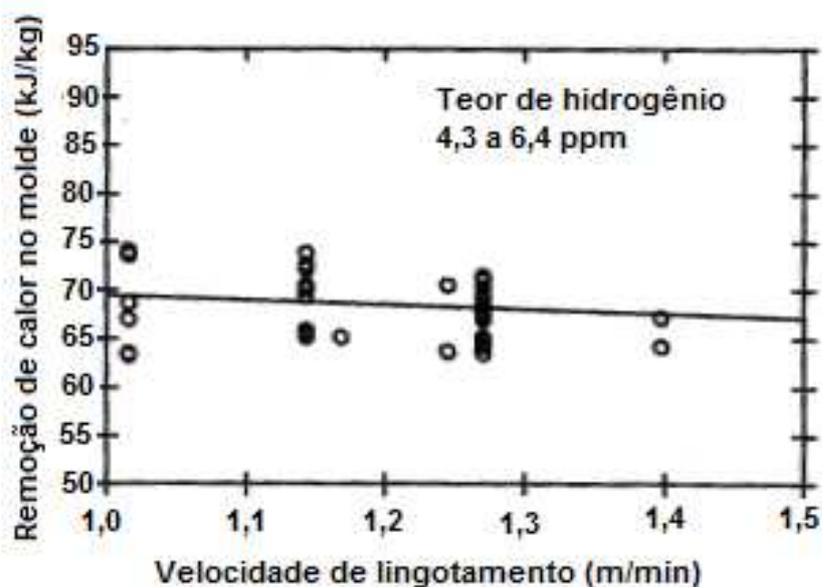


Figura 2.6 - Extração de calor em função da velocidade de lingotamento.
(fonte: ZASOWISKI; SOSINSKY, 1990)

A Figura 2.7 apresenta a transferência de calor em função do teor de hidrogênio no aço, onde maiores teores de hidrogênio acarretam em uma remoção de calor menor.

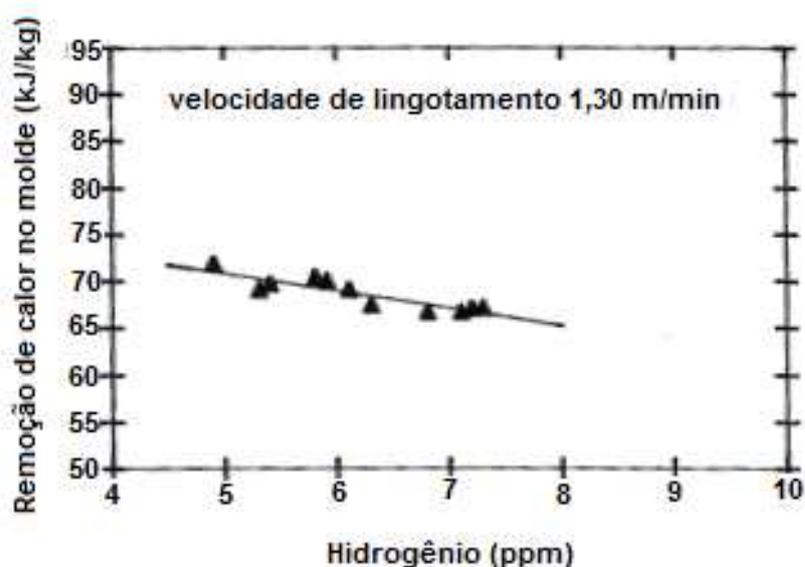


Figura 2.7 - Extração de calor em função do teor de hidrogênio.
(fonte: ZASOWISKI; SOSINSKY, 1990)

As propriedades críticas dos pós fluxantes são temperatura de fusão, viscosidade e temperatura de cristalização. A viscosidade e a temperatura de

cristalização estão relacionadas, pois a temperatura de cristalização é obtida da determinação da viscosidade de um pó específico. A temperatura de cristalização é aquela cuja energia de ativação para fluxo viscoso tende a ser infinita, e também onde começam a se formar os primeiros cristais na escória líquida. A temperatura de cristalização tem o maior impacto na taxa de transferência de calor, como pode ser observado na Figura 2.8.

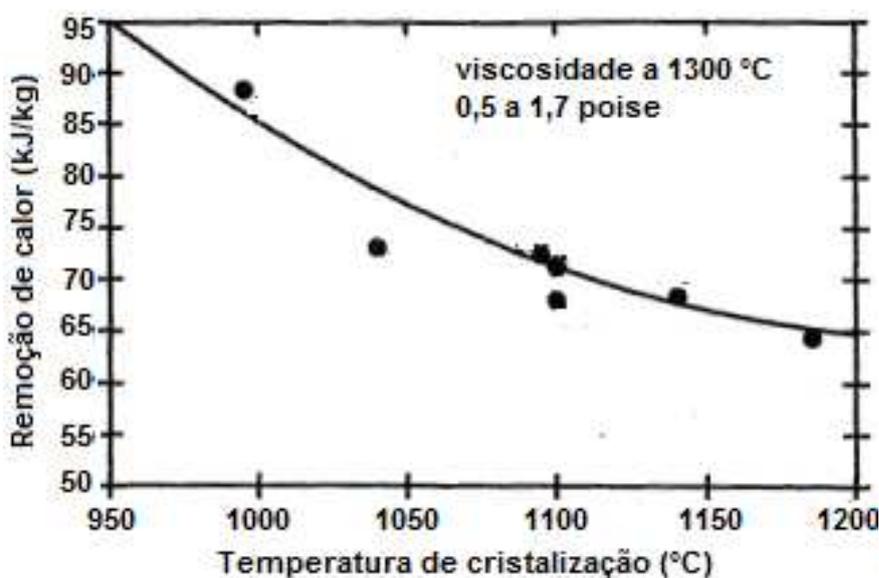


Figura 2.8 - Extração de calor em função da temperatura de cristalização do pó fluxante.
(fonte: ZASOWISKI; SOSINSKY, 1990)

Lagerberg (Lagerberg,1994) concluiu que a camada de pó na parede do molde age como uma resistência à transferência de calor, pois observou que quando o pó foi adicionado na altura do menisco, a temperatura diminuiu, e ao interrompê-lo houve um aumento na temperatura (LAGERBERG, 1994; BARCELLOS, 2007).

2.1.1.3 Isolamento térmico (fluxo de calor vertical)

O pó fluxante deve fornecer isolamento suficiente para evitar o resfriamento da superfície do aço, principalmente no menisco, próximo às paredes do molde, pois um melhor isolamento térmico colabora para o aumento da temperatura na região do menisco, que é uma extensão da solidificação da superfície curva da pele de aço em solidificação, próxima a extremidade do molde (SILVA, 2010; MILLS *et al.*, 2004).O isolamento térmico também é importante na redução da profundidade das marcas de

oscilação, auxiliando a formação de marcas menos severas, mantendo o canal livre para a infiltração do fluxante fundido e reduzindo a formação de defeitos superficiais como marcas de bolha de ar, também conhecidas como “*pinholes*”, e na redução de porosidades pela redução do comprimento do gancho do menisco. A redução da ocorrência de bolhas de ar ocorre devido à minimização da solidificação do aço no molde causada pelo aumento da temperatura do aço líquido na região do menisco. Esta condição previne o arraste de bolhas encapsuladas na placa de aço em solidificação, conforme mostrado na Figura 2.9 (MILLS *et al.*, 2004).

A Figura 2.9a apresenta um isolamento térmico mais eficiente, gerando uma espessura da pele de aço mais fina, contribuindo para a saída de possíveis bolhas de ar geradas durante o processo de lingotamento contínuo. Essas bolhas podem ser geradas em função da injeção de argônio que é efetuada para evitar a obstrução do local de saída do aço líquido pela válvula submersa. Na Figura 2.9b, o isolamento térmico foi menor, causando a formação da pele solidificada com espessura tal que impossibilita a saída das bolhas de ar formadas, mantendo as mesmas encapsuladas durante o processo (MILLS *et al.*, 2004).

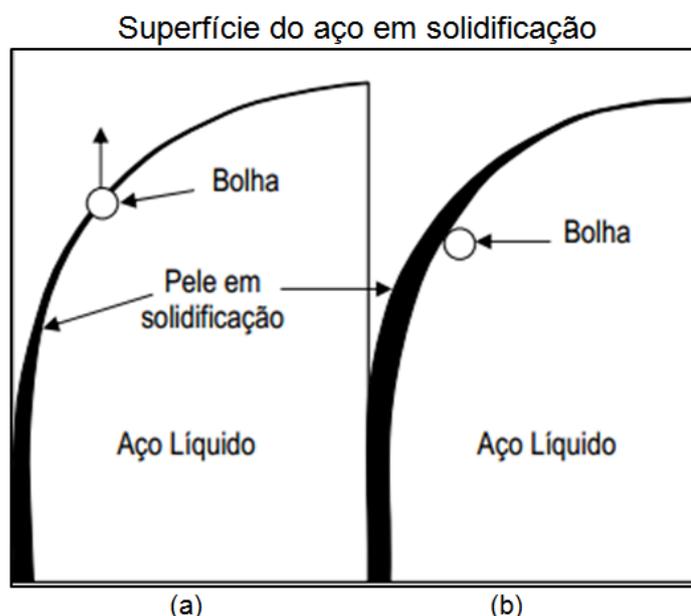


Figura 2.9 - Desenho esquemático mostrando: (a) Melhor Isolamento: quando o comprimento do menisco é menor, a bolha continua subindo e (b) Isolamento inferior: uma bolha de gás capturada pelo menisco.
(fonte: MILLS *et al.*, 2004)

A densidade do pó fluxante é o fator que mais influencia no isolamento térmico, além do tipo de carbono e as condições físicas do fluxante (SILVA, 2010). O isolamento térmico é dependente da natureza do pó fluxante, mas, em geral, o isolamento térmico aumenta conforme descrito abaixo (MILLS *et al.*, 2004):

- a) quando o tamanho dos grânulos é reduzido;
- b) quando a espessura da camada do fluxante é aumentada (controle de transferência de calor vertical);
- c) com a introdução de um agente exotérmico com CaSi (Cálcio Silício).

É importante manter também uma cobertura escura de baixa emissividade sobre o aço líquido no molde, através da adição contínua de fluxante original, cobrindo a superfície vermelha gerada em função da queima do fluxante durante o lingotamento, garantindo a não exposição da camada de fluxante fundido e muito menos a exposição do aço líquido e reduzindo, portanto, as perdas de calor por radiação. Por isso, o teor de carbono e o tamanho dos grãos influenciam a capacidade de isolamento térmico, devido ao atraso de sinterização obtido com a adição de carbono.

2.1.1.4 Proteção contra a reoxidação

O pó fluxante é adicionado continuamente ao molde, formando 3 camadas: uma camada de pó natural (não reagida), uma camada sinterizada e uma camada líquida. A camada líquida que fica acima do menisco e a presença de partículas de carbono nas camadas sinterizadas e de pó não reagido previnem a oxidação da superfície do aço, evitando a oxidação dos elementos de liga do aço, como alumínio (Al), manganês (Mn), ferro (Fe), titânio (Ti), formando óxido de alumínio ou alumina (Al_2O_3), óxido de manganês (MnO_2), óxido de ferro (Fe_2O_3), óxido de titânio (TiO_2) que são inclusões que prejudicam a capacidade mecânica e superficial do aço. A espessura destas diferentes camadas irá afetar o grau no qual a camada de escória pode proteger o aço da oxidação (SILVA, 2010). Camadas mais grossas promovem

uma proteção química mais eficiente e com isso um aço de melhor qualidade. Isso pode ser visualizado na Figura 2.10.

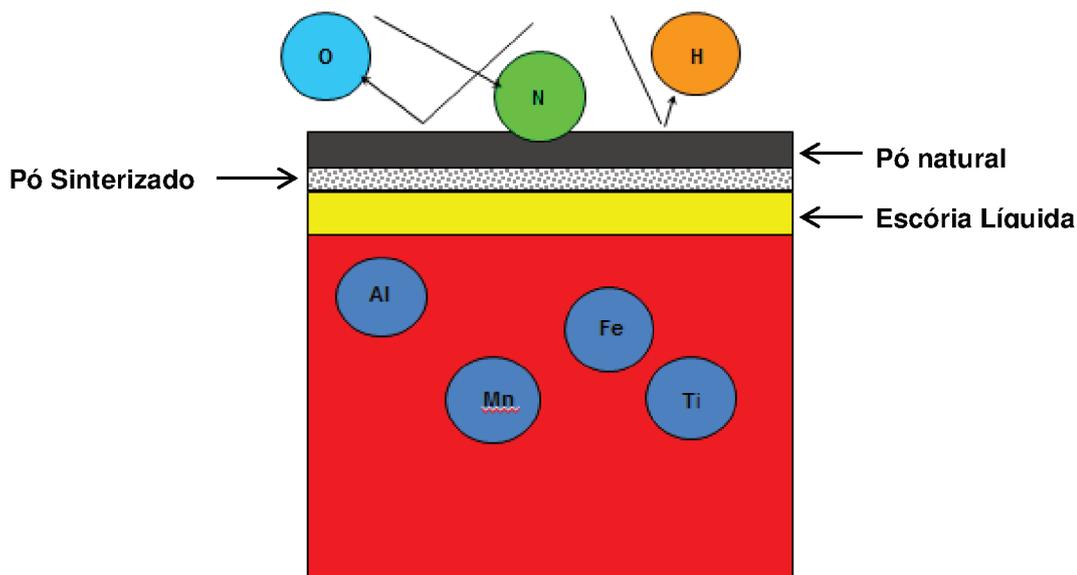


Figura 2.10 - Visualização da proteção do aço contra a reoxidação.
(fonte: acervo da Stollberg do Brasil)

2.1.1.5 Absorção de inclusões

A grande demanda por aços de alta qualidade fizeram com que as siderúrgicas se preocupassem em obter aços cada vez mais limpos, e durante o processo de produção do aço, dependendo do tratamento feito, podem ocorrer variações nas quantidades de óxidos, silicatos, aluminatos e sulfetos absorvidos pelo pó fluxante, e caso estas inclusões fiquem presas na pele em solidificação, podem causar defeitos sub-superficiais, superficiais e trincas (ZHANG, 2003; SOARES, 1998). Portanto, as inclusões não-metálicas são consideradas um problema significativo no lingotamento do aço, pois podem provocar defeitos e até o sucateamento do lingote (ZHANG, 2003). A composição, a quantidade e o tamanho das inclusões são importantes, pois influenciam as propriedades mecânicas do aço, algumas como fadiga, usinabilidade e resistência à corrosão (FACO, 2005).

A principal inclusão não-metálica no lingotamento contínuo de aços acalmados ao alumínio é a Al_2O_3 pois é a responsável pelos piores efeitos devido às suas características de refratariedade (SOARES, 1998; BEZUIDENHOUT, 1999). A

alumina é formada durante a desoxidação do aço pelo alumínio, mas também pode ser formada do resultado da reação entre alumínio dissolvido no aço e óxidos reduzíveis na escória (óxido de silício ou sílica - SiO_2 , óxido de ferro II ou óxido ferroso - FeO e óxido de manganês II - MnO), ou por contato com o ar. A Equação (3) mostra essa reação química (BEZUIDENHOUT, 1999):



onde $M_x\text{O}_x$ = óxido na escória.

As inclusões não metálicas no aço são divididas em duas: inclusões endógenas e inclusões exógenas, dependendo da prática de tratamento do aço durante seu processo de fabricação.

Inclusões endógenas são produtos da oxidação ou partículas com origem na precipitação durante o resfriamento ou solidificação do aço (FERREIRA, 2011; ZHANG. THOMAS, 2003).

Nas Figuras 2.11 a e b são apresentadas algumas inclusões endógenas de alumina.

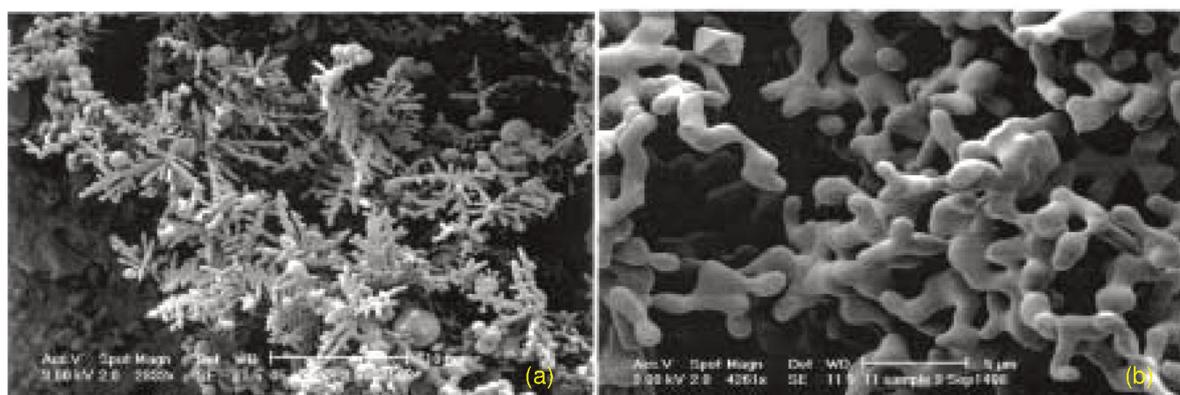


Figura 2.11 - Inclusões endógenas de alumina: (a) inclusão de alumina dendrítica e (b) em cachos. (fonte: ZHANG. THOMAS, 2003)

Inclusões exógenas (causadas por fatores externos) surgem geralmente como consequência de reações químicas incidentais (reoxidação) e de interação mecânica do aço líquido com o que está a sua volta: aprisionamento da escória sobrenadante e erosão do revestimento refratário.

Nas Figuras 2.12 a, b e c são apresentadas algumas inclusões de alumina típicas em aços de estampagem profunda (ZHANG. THOMAS, 2003).

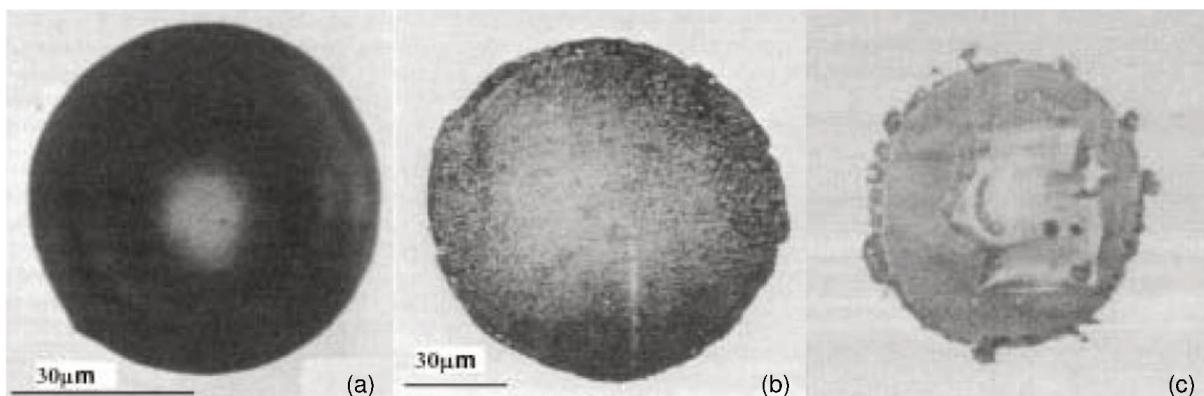


Figura 2.12 - Inclusões de alumina típicas em aços de estampagem profunda: (a) Inclusão vítrea (silicato de alumínio ou cálcio aluminosilicato), (b) Inclusão opaca (silicato de alumínio ou uma mistura de fase óxida que é muito provavelmente de origem exógena) e (c) Cristais de alumina na superfície de uma inclusão de escória.

As inclusões formadas podem se depositar sobre as paredes internas das válvulas submersas reduzindo o fluxo de aço líquido, ou produzindo uma desigualdade de fluxo no distribuidor para o molde, sendo necessária a redução da velocidade de lingotamento, ou até mesmo uma parada de máquina para evitar um entupimento de válvula, o chamado *clogging* (FERREIRA, 2011). Podem ainda formar inclusões grandes o suficiente que podem ser arrastadas no veio gerando defeitos superficiais na placa, ou mesmo redução de lubrificação levando a um rompimento da pele solidificada. A Figura 2.13 apresenta o dano causado por inclusões de alumina na produção de chapas de aço. Neste caso, o único destino do produto é o sucateamento. Esses defeitos somente são observados após a laminação do produto semi-acabado (FACO, 2005).

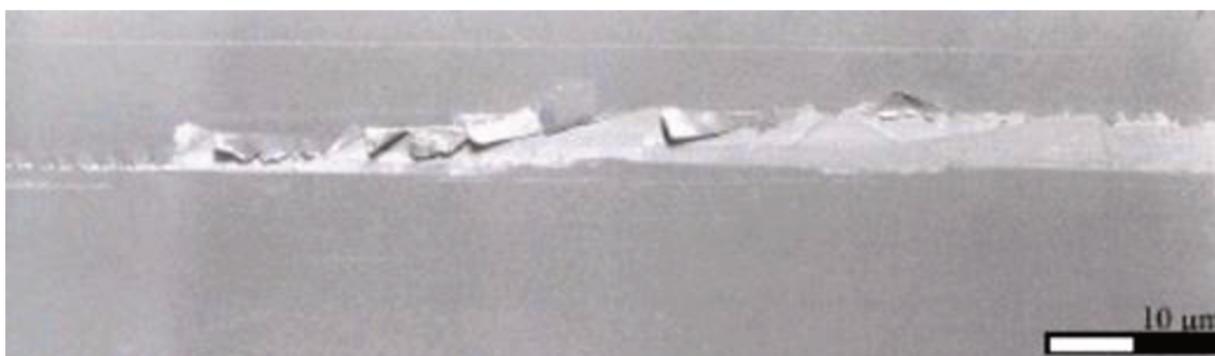


Figura 2.13 - Visualização do defeito na superfície da chapa causado por alumina. (fonte: FACO, 2005)

Para reduzir esses problemas, a alumina pode ser absorvida pelos materiais de cobertura de distribuidor e pelos fluxantes, devido a redução do SiO_2 do fluxante pelo Al do aço, conforme Equação (4):



A viscosidade e a temperatura de cristalização do fluxante devem ser projetadas em função da absorção de alumina normalmente encontrada na planta em questão. Em função da metalurgia secundária e dos sistemas utilizados para minimizar as reoxidações, valores de 3 a 15% no incremento dos teores de alumina podem ser observados (SOARES, 1998). Os pós fluxantes devem apresentar as seguintes propriedades (SILVA, 2010)

- O pó deve ser capaz de absorver tanta alumina quanto possível durante o lingotamento de placas;
- Deve ser capaz de assegurar uma remoção de calor uniforme através do molde para evitar trincas longitudinais na superfície da placa;
- Deve ser capaz de manter suas propriedades, mesmo quando ocorrer uma absorção de grande quantidade de Al_2O_3 durante o processo de lingotamento.

A Figura 2.14 apresenta a influência do ângulo de contato (θ) na absorção da alumina pela escória

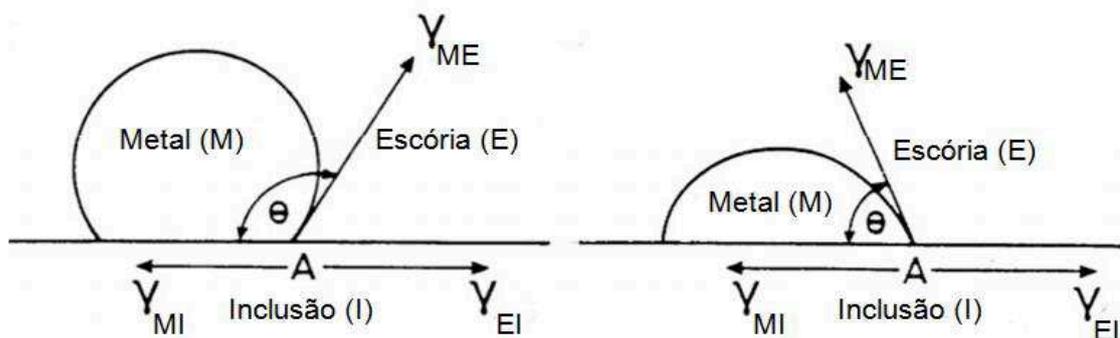


Figura 2.14 - Demonstração da interação entre metal, inclusão e escória do pó fluxante.
(fonte: SILVA, 2015)

É necessário um elevado ângulo de contato entre a inclusão e o aço para que aconteça a remoção dessas inclusões e também que o fluxante seja capaz de dissolvê-la. O ângulo de contato (θ) é o resultado da tensão interfacial ou balanço da

energia de superfície e pode ser definido como o ângulo entre a fase líquida que se encontra entre a superfície do sólido e a tangente da superfície do líquido no ponto A da Figura 2.14. Quando $\theta > 90^\circ$ o sistema não molha a superfície. A molhabilidade do sólido pelo líquido acontece quando $\theta < 90^\circ$. A completa molhabilidade ocorre quando $\theta = 0^\circ$. Portanto, quanto menor o ângulo de contato entre escória/inclusão maior será a molhabilidade da inclusão pela escória e, por conseguinte, maior a chance de remoção da inclusão do banho metálico ser incorporada pela escória (SILVA, 2015; ASTH, 2011):

A Figura 2.15 exibe o ângulo de contato entre inclusão de Al_2O_3 e escória em função da composição química de escória no sistema ternário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ a 1600°C .

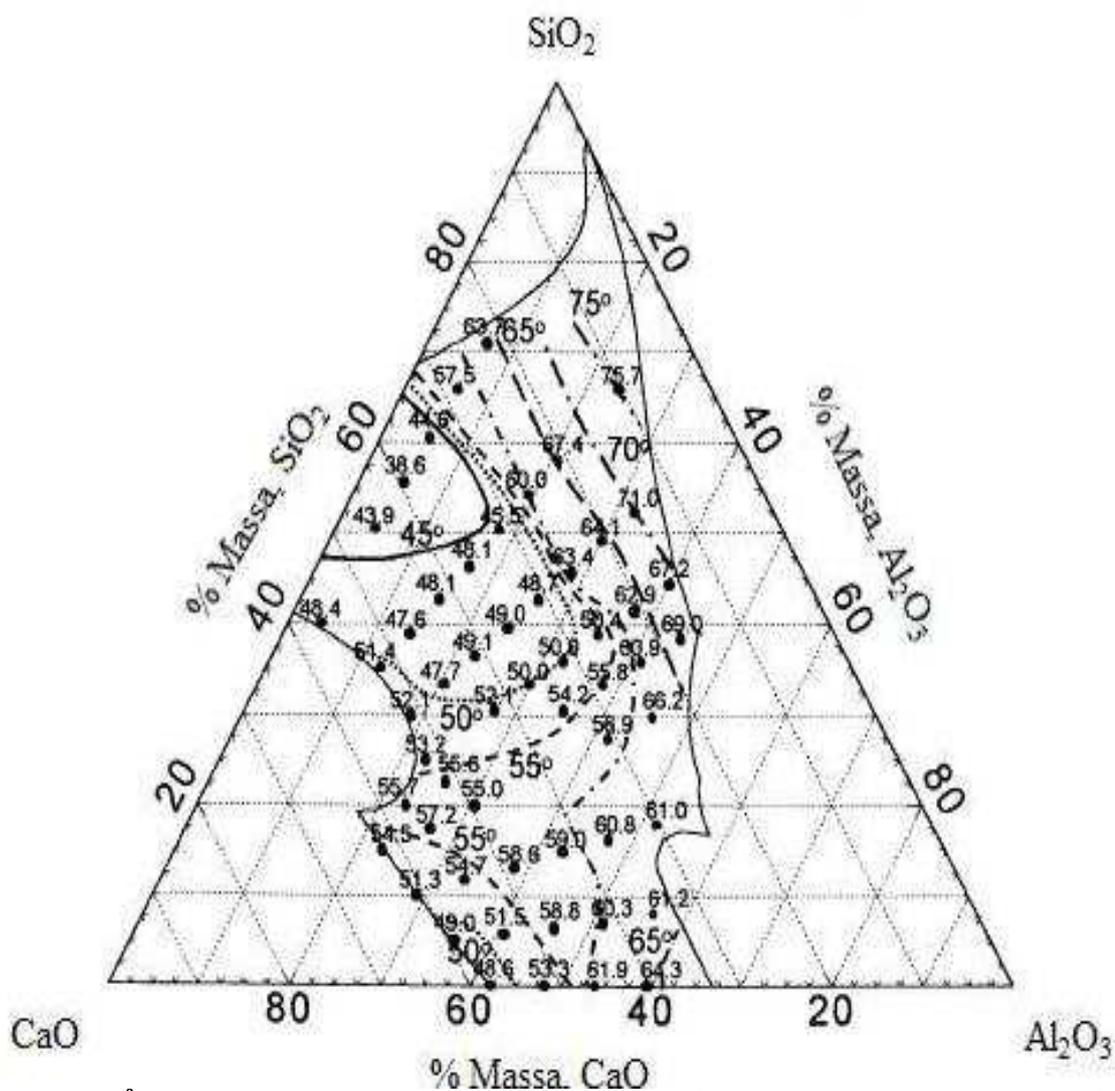


Figura 2.15 - Ângulo de contato entre inclusão de Al_2O_3 e escória em função da composição química de escória no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ a 1600°C .
(fonte: ASTH, 2011)

A Figura 2.15 apresenta as seguintes observações:

a) Na região de baixo teor de SiO_2 na escória, a escória com alto teor de óxido de cálcio (CaO) exibe um menor ângulo de contato, isto é, melhor molhabilidade com alumina;

b) Para escórias com mesma faixa de CaO/SiO_2 , um aumento na Al_2O_3 resulta no aumento do ângulo de contato, reduzindo a molhabilidade (ASTH, 2011).

2.2 Composição química dos pós fluxantes

A composição química desejada do fluxante pode ser obtida pela combinação de diferentes matérias-primas, onde são avaliados o custo, disponibilidade e problemas ambientais para atingir propriedades físicas específicas. Como a grande maioria das matérias-primas tem como origem as minas de extração a céu aberto, sua composição química pode variar significativamente de um lote para outro, e por esse motivo sua utilização é limitada normalmente a 40% na fabricação da mistura dos fluxantes. Além disso, o nível de umidade, sílica livre e perda ao fogo também devem ser minimizados.

As principais matérias-primas utilizadas na formulação de um pó fluxante são silicatos naturais compostos de quartzo, feldspato, petalita e wollastonita, silicatos artificiais compostos de cimento, wollastonita sintética e escória de alto forno, calcário, fluorita, soda e boratos (SOARES, 1998). E sua composição típica tem como constituintes majoritários: $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaF}_2$. Este fluxante está situado dentro da área da pseudo-wollastonita (polimorfo de wollastonita de alta temperatura) em um diagrama ternário $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, como apresentado na Figura 2.17, entretanto, uma visão geral sobre os pós fluxantes comerciais indica que, em muitos casos, $(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ compõe de 70 a 95% em teor mássico de óxidos presentes nas formulações de pós fluxantes (REDDY; SANKARANARAYANAN, 2008).

A composição química típica e seus efeitos no comportamento de um pó fluxante industrial encontram-se na Tabela 2.1 (BRANDALEZE *et al.*, 2012).

Tabela 2.1 - Composição típica de um pó fluxante (% em massa).

Elementos	%
SiO ₂	17 - 56%
Al ₂ O ₃	0 - 13%
B ₂ O ₃	0 - 19%
Fe ₂ O ₃	0 - 6%
CaO	22 - 45%
MgO	0 - 10%
BaO	0 - 10%
SrO	0 - 5%
Na ₂ O	0 - 25%
Li ₂ O	0 - 5%
K ₂ O	0 - 2%
F	2 - 15%
MnO	0 - 5%
C	2 - 20%

(fonte: BRANDALEZE *et al.*, 2012)

O flúor representa um papel importante no controle da viscosidade, temperatura de cristalização e fração cristalizada no filme de escória, que contribuem diretamente com a lubrificação e também influencia na transferência de calor na interface molde/pele de aço solidificada, pois está presente na formação da Cuspidina ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$), que controla a transferência de calor no molde. A composição química também influencia diretamente nas propriedades físicas dos pós fluxantes, dependendo da concentração de cada um desses elementos na escória (SOARES, 1998).

2.3 Viscosidade

A viscosidade (η) é uma das propriedades mais importantes dos pós fluxantes, pois influencia na infiltração homogênea da escoria líquida entre o molde e o aço, no consumo do pó, na taxa de corrosão da válvula submersa entre outras, portanto, atua na lubrificação e na extração de calor do molde (SILVA, 2010; SOARES, 1998).

A viscosidade representa a dificuldade com que uma camada líquida se movimenta em outra. É a medida de resistência ao fluxo de um fluido quando este é submetido a uma força externa, portanto, quando uma cadeia silício-oxigênio (Si-O) aumenta, essa dificuldade aumenta também, por isso que altas viscosidades são

associadas com um alto grau de polimerização (alto teor de componentes formadores). Por outro lado, os pós denominados "vítreos", apresentam uma pequena mudança na curva viscosidade versus temperatura (T) durante o resfriamento quando o material muda de líquido para super resfriamento líquido na temperatura de transição vítrea (T_g), conforme Figura 2.16a. Por outro lado, para os pós cristalinos, a curva $\log(\eta)$ versus $1/T$ apresenta uma mudança significativa na inclinação da curva na temperatura em que a cristalização começa (Figura 2.16b). Esta temperatura é chamada de "break-temperature" (temperatura onde ocorre um aumento brusco da viscosidade e é determinada através da análise da viscosidade) (BRANDALEZE, 2012).

A viscosidade da escória líquida é determinada primeiramente por sua temperatura e composição química e como os pós fluxantes sofrem variação na sua composição química durante os processos de lingotamento contínuo devido à evaporação de fluoretos e álcalis e à dissolução de Al_2O_3 , sua viscosidade também varia durante o lingotamento (SHAHBAZIAN, 2001).

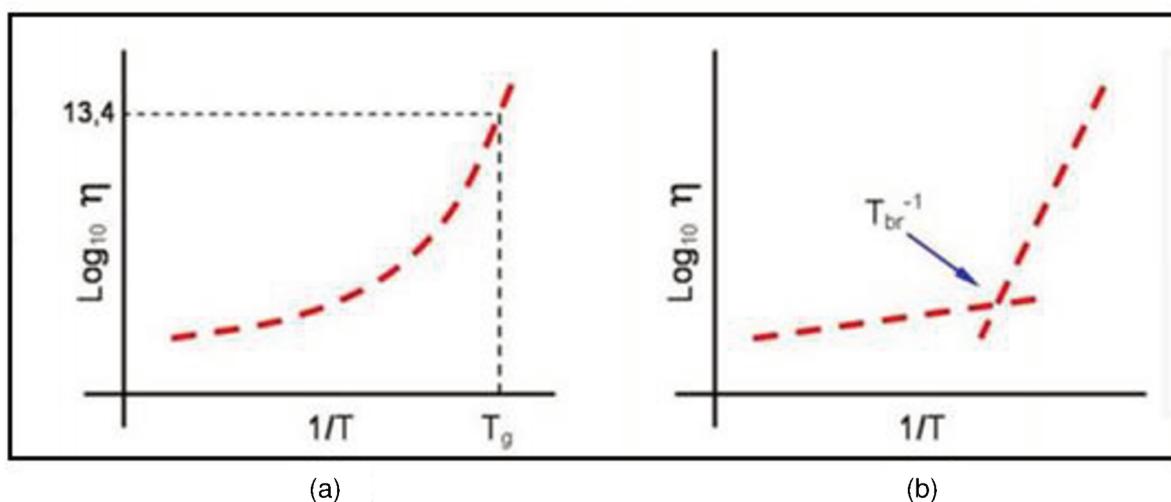


Figura 2.16 - Curva de resfriamento $\log(\eta)$ vs $1/T$: (a) fluxante vítreo, (b) fluxante cristalino. (fonte: BRANDALEZE, 2012)

Tal variação da viscosidade exerce efeito significativo sobre as atividades metalúrgicas no molde, incluindo a infiltração do pó fluxante, lubrificação e transferência de calor (YU *et al.*, 2004).

A viscosidade do pó fluxante é normalmente citada a $1300^\circ C$ porque esta representa a temperatura média na camada de escória líquida. Medições de

viscosidade podem ser confiavelmente realizadas em torno de $\pm 10\%$ de incerteza, porém erros podem ser maiores em viscosímetros que utilizam componentes de grafite (cadinho etc.). Outra grande fonte de incerteza está na perda de flúor durante o enchimento do cadinho e a sequência de medição, ambas as quais podem ser significativas e dependentes dos procedimentos utilizados. É importante ressaltar que as exigências de lubrificação podem ser expressas em termos da viscosidade (SILVA, 2010).

2.4 Comportamento de Fusão

O comportamento de fusão de pós fluxantes possui um impacto significativo na estabilidade do processo de lingotamento contínuo e na qualidade superficial de lingotes (KÖLBL et al., 2009).

Existem poucos dados disponíveis na literatura sobre o efeito da composição química no intervalo de fusão de pós fluxantes (medido via microscópio de aquecimento). Um estudo abrangente foi o realizado por Scheel e Korte, que investigaram a influência dos agentes fluxantes Na_2O e CaF_2 , da basicidade, e do teor de Al_2O_3 (apud: PINHEIRO *et al.*, Part VI, 1995). Verificou-se que as temperaturas características (amolecimento, fusão e fluidez) diminuem quase que proporcionalmente com o teor de Na_2O , para teor de CaF_2 constante, apesar do autor não mencionar o intervalo dos componentes. Mantendo-se o teor de Na_2O constante e variando-se CaF_2 não foram observadas variações significativas nas temperaturas de fusão e fluidez, exceto na temperatura de amolecimento.

A Basicidade binária em torno de 1,0 resultou nas mais baixas temperaturas características. Scheel e Korte explicaram em (PINHEIRO *et al.*, Part VI, 1995) esse comportamento pela diluição dos agentes fluxantes. Aumentando-se a quantidade de Al_2O_3 observou-se aumento nas temperaturas características, especialmente para concentrações acima de 5%. Também existem relatos na literatura (Pinheiro *et al.*, Part VI, 1995) de que Li_2O e B_2O_3 reduzem dramaticamente o intervalo de fusão, bem como a temperatura *liquidus* determinada através de análise térmica diferencial. A temperatura *liquidus* é a temperatura na qual o pó fluxante funde e sua principal

importância reside no fato que ela determina a interface entre a poça líquida e a região pastosa no leito de pó (MILLS et.al., 2004).

O microscópio de aquecimento (*heating microscope*) é um ensaio rotineiramente aplicado na caracterização de pós fluxantes. No entanto, nem sempre as informações obtidas com esse equipamento são adequadas para prever com confiabilidade o comportamento de pós fluxantes durante a prática industrial. Devido a esse fato, vem sendo sugerida a utilização de outros equipamentos para substituí-lo, tais como o microscópio de estágio de aquecimento (KÖLBL; HARMUTH, 2008), o qual pode ser aplicado para caracterizar o comportamento de fusão e de cristalização de pós fluxantes de forma relativamente rápida para o controle de qualidade e para futuros desenvolvimentos de pós fluxantes.

A lubrificação do molde durante o lingotamento contínuo depende da formação da piscina líquida, que atua como um reservatório para a infiltração da escória entre o lingote e o molde de cobre, ela é controlada principalmente pela velocidade e temperatura de fusão, portanto, uma taxa de fusão adequada do fluxante irá garantir uma camada de escória líquida suficiente para assegurar a continuidade do processo, principalmente durante as condições instáveis, como, partida do lingotamento, alterações de velocidade e trocas de distribuidor. O pó deve ser adicionado na mesma taxa em que for consumido (SOARES, 1998).

Os componentes que mais influenciam a velocidade de fusão do pó fluxante, são: o teor e a granulometria do carbono livre e os teores de carbonatos na formulação, quanto maior o conteúdo desses elementos, menor é a taxa de fusão do pó fluxante. Como os pós fluxantes são compostos por uma mistura de componentes minerais com alta temperatura de fusão e agentes fundentes como o CaF_2 e Na_2O , as partículas de carbono retardam o contato e sinterização dos minerais e a aglomeração das gotículas de escória (DÄCKER *et al.*, 2009).

O efeito dos carbonatos sobre as propriedades de fusão do pó fluxante é complexo e acontece de três maneiras dependendo da quantidade de carbonatos e da quantidade de carbono livre:

- A diminuição da velocidade de fusão, devido ao efeito de resfriamento das reações endotérmicas 5 e 6 da decomposição do carbonato de sódio:



- Aumento da velocidade de fusão, devido às reações 5 e 6 que contribuem para a eliminação do carbono;
- Aumento da velocidade de fusão por causa da transferência de calor por convecção do gás através camada em pó (DÄCKER *et al.*, 2009).

Conforme SOARES (SOARES, 1998), dependendo das concentrações, com o aumento de CaO, de Al₂O₃, e da Basicidade binária ocorre um aumento da temperatura de fusão e com a adição de SiO₂, Na₂O, F e B₂O₃, a temperatura de fusão diminui.

2.5 Pós fluxantes isentos de flúor

O uso de fluoreto de cálcio (CaF₂) na formulação de pós fluxantes aplicados em lingotamento contínuo tornou-se comum por apresentar as seguintes vantagens (SCHULZ *et al.*, 2013):

- a) Reduz a temperatura *liquidus* e a viscosidade em escórias fundidas de silicato de cálcio aumentando a lubrificação do molde;
- b) Aumenta a tendência à cristalização das escórias de fluxantes, acarretando em um aumento da transferência de calor entre o aço e o molde, que favorece a formação de um lingote sem trincas;
- c) O CaF₂ não reage com carbono, mantendo inalterados o comportamento de fusão do pó fluxante e o isolamento térmico do menisco do aço com o ar;
- d) Não há tendência a reações redox com o aço;
- e) Reduz a tensão interfacial da escória, promovendo a absorção de inclusões não-metálicas, principalmente de partículas de alumina.

Apesar das vantagens apresentadas, quando o pó fluxante com flúor é aquecido, são liberados para a fase gasosa, fluoretos, principalmente na forma de fluoreto de sódio (NaF), tetrafluoreto de silício (SiF₄) e ácido fluorídrico (HF) (KLUG *et al.*, 2009). A liberação desses fluoretos no ambiente industrial provoca a corrosão

de equipamentos da planta gerando custos adicionais com manutenção, tempo parado de máquina.

Esses fluoretos também prejudicam a saúde dos operadores e a emissão deles pode ser considerada um dos maiores problemas ambientais durante o lingotamento contínuo de aço, pois os fluoretos gasosos liberados na atmosfera contribuem para a chuva ácida e os fluoretos que permanecem na escória descartada em aterros são lixiviados para lençóis freáticos (FOX et al., 2005). As Equações 7 e 8 ilustram a formação de fluoretos gasosos (KLUG *et al.*, 2009):



As fracas ligações químicas dos fluoretos gasosos (NaF(g) e SiF₄(g)) promovem reações com a água de cristalização das matérias-primas do pó fluxante, descritas pelas Equações 9 e 10, e que levam à formação de HF(g):



A Figura 2.17 apresenta a visualização da válvula submersa ao natural, após o uso com o fluxante tradicional e com o isento de flúor. Pode ser observada uma maior redução no diâmetro da válvula submersa quando foi usado o material com flúor do que quando foi utilizado o material isento de flúor, evidenciando uma maior corrosão.

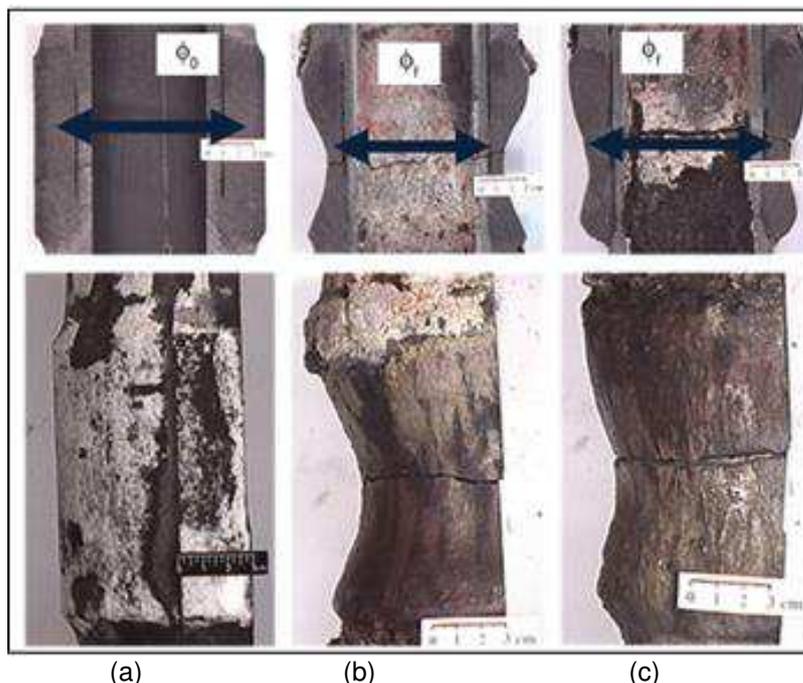


Figura 2.17 - Visualização da válvula submersa: a) Válvula in natura, b) Válvula utilizando o fluxante tradicional e c) Válvula utilizando o fluxante sem flúor.
(fonte: DIEGO et al., 2010).

Baseado nesse fato, e o aumento da rigidez da legislação ambiental em relação às emissões de poluentes e geração de resíduos pelos processos industriais, várias pesquisas têm sido feitas para substituir o flúor dos pós fluxantes (JANKE et al., 2003; CHOI et al., 2004; CARLI et al., 2007; FOX *et al.*, 2005; NAKADA; NAGATA, 2005; LI et al., 2007; WEN et al., 2011; QI et al., 2008; KLUG *et al.*, 2009; KLUG *et al.*, 2009a; KLUG *et al.*, 2010; SILVA, 2010; SILVA *et al.*, 2011; KLUG, 2012; SCHULZ et al., 2013; PEREIRA *et al.*, 2014^(a); PEREIRA *et al.*, 2014^(b)).

Dentro desse contexto a eliminação do flúor da composição do pó fluxante para o lingotamento de tarugos e placas de aço se torna essencial. Alguns óxidos tem sido usados para substituir o F, como o B_2O_3 , Li_2O e Na_2O , e devem reproduzir as mesmas propriedades físicas do pó convencional: viscosidade a $1300^\circ C$, *break temperature* e percentual de fase cristalina no filme sólido de escória para evitar rompimentos de veio e defeitos, como trincas longitudinais (BRANDALEZE *et al.*, 2012).

Uma possibilidade para diminuir a quantidade de fluorita em pós fluxantes para tarugos (de alta viscosidade) é aumentar o teor de Al_2O_3 . No sistema pseudo-

ternário $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ observa-se que, partindo-se da wollastonita, ao se adicionar Al_2O_3 (através de bauxita por exemplo), ocorre diminuição na temperatura *liquidus* (LEVIN *et al.*, 1985). Em um dos trabalhos relacionados a um projeto de pesquisa que envolveu diversas instituições européias (JANKE *et al.*, 2003) verificou-se que uma boa qualidade superficial de tarugos, de aços para molas e para construção mecânica, foi obtida ao se utilizar pós fluxantes com composição próxima ao eutético no pseudo-ternário $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1266 °C). Nessas condições, obteve-se solidificação mais vítrea. Quando a posição do pó fluxante é movida na direção da precipitação da wollastonita, o índice de defeitos (*grinding index*) piora devido a uma maior viscosidade e a uma solidificação mais cristalina do pó fluxante fundido.

Partindo-se da pseudowollastonita, região do diagrama ternário ($\text{CaO} + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) é possível obter diminuição na temperatura *liquidus*.

A temperatura de fusão da wollastonita pura é 1548 °C. Com a adição de Al_2O_3 a temperatura *liquidus* decresce até 1265 °C, na região correspondente à Grossularita $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.3\text{SiO}_2$ (SCHULZ *et al.*, 2008).

Na Figura 2.18 tem-se o sistema pseudo-ternário $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ calculado via FactSage, a 1300 °C (KLUG *et al.*, 2009a). Partindo-se da pseudowollastonita e adicionando-se Al_2O_3 , a proporção de escória líquida aumenta até 100% (a região de escória líquida é representada como “s”). No entanto, quando o % molar de Al_2O_3 é maior do que ~14% (considerando-se a razão molar $\text{CaO/SiO}_2 = 1$) ocorre a precipitação das fases sólidas Anorthita e Gehlenita. Assim, a precipitação dessas fases impõe um limite à adição de Al_2O_3 . Evidentemente esse tipo de análise é simplificada, pois considera somente três componentes (CaO , SiO_2 e Al_2O_3). Pós fluxantes produzem escórias complexas; nesse contexto, a termodinâmica computacional pode ser útil.

Janke *et al.* (2003) e Schulz *et al.* (2008) identificaram o Li_2O como um potencial substituto do flúor, pois além de ser um ótimo fundente, ele diminui fortemente a temperatura de fusão e a viscosidade, também é mais estável termodinamicamente que outras opções como Na_2O ou B_2O_3 , e faz com que a escória tenha maior poder de absorção de inclusões não-metálicas. Ao mesmo tempo que óxido de lítio diminui bastante a viscosidade também diminui bastante as temperaturas características, mas diminui as temperaturas mais do que deveria. E a literatura não explica qual seria o problema de ter temperaturas mais baixas que as

originais, o que influenciaria a performance dos pós fluxantes durante o lingotamento contínuo em relação à capacidade de lubrificação e condicionamento da solidificação do aço.

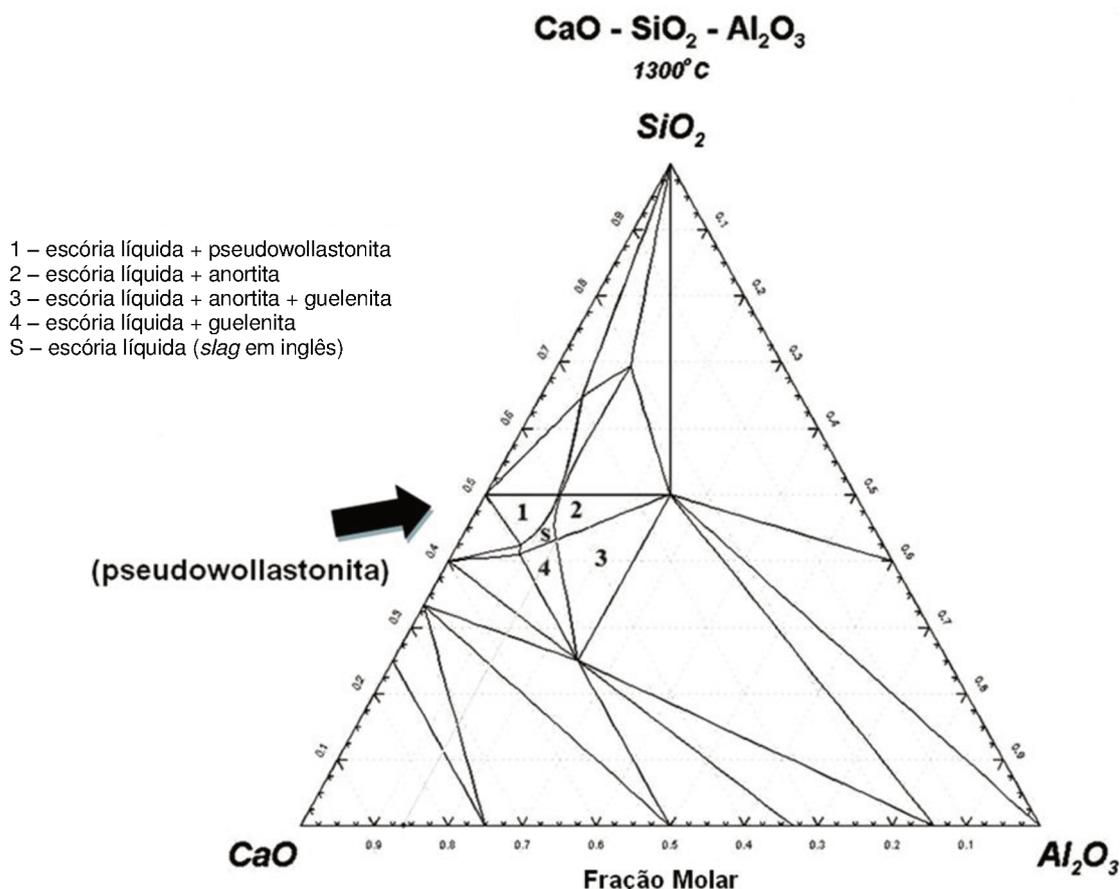


Figura 2.18 - Sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃ calculado através do aplicativo FactSage a 1300°C.
(fonte: KLUG *et al.*, 2009a).

De acordo com Schulz *et al.* (2008), Na₂O seria um substituto adequado para o F, pois assim como o Li₂O, provoca a diminuição da viscosidade e temperatura *liquidus* e ainda promove a absorção de inclusões, porém, não tanto quanto Li₂O. Entretanto, para essa substituição, o teor de Na₂O não pode ser acima de 20%, devido à precipitação da fase sólida nefelina (Na₂O.Al₂O₃.2SiO₂) e nos pós fluxantes muitas vezes o teor de Na₂O já é maior do que 10%. De acordo com SHU *et al.* (2013), B₂O₃ é um potencial substituto do flúor, pois apresenta as seguintes propriedades:

- a) É um bom fundente, porque apresenta uma baixa temperatura de fusão;
- b) Reduz a temperatura de solidificação (*break temperature* = temperatura onde

- ocorre um aumento brusco da viscosidade e é determinada através da análise da viscosidade) dos pós fluxantes sem flúor;
- c) Diminui a temperatura de fusão das escórias;
 - d) Diminui a habilidade de cristalização das escórias, portanto, a fração cristalina será reduzida;
 - e) B_2O_3 é considerado um óxido formador de rede nas escórias.

Pós fluxantes isentos de flúor foram examinados no sistema $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Na_2O-B_2O_3$ medindo os parâmetros: viscosidade, condutividade térmica, comportamento de cristalização comparando com o pó de referência usado em lingotamento contínuo com alta velocidade (CHOI *et al.*, 2004). Neste trabalho B_2O_3 foi adicionado substituindo o Flúor e a viscosidade foi controlada alterando-se a taxa da basicidade (CaO/SiO_2). A condutividade térmica foi medida pelo método Hot-Disk Method Thermal Analyzer, análise térmica pelo método do disco quente, (TDA-501). Este método utiliza um sensor em forma de disco fino para medir a condutividade térmica (W/mK). O comportamento de cristalização foi estudado pela técnica: Single Hot Thermocouple Technique (SHTT), técnica de um único termopar quente, da seguinte maneira: as amostras de vidro foram aquecidas por 200 segundos e fundidas a 1400 °C durante 30 segundos; em seguida, as amostras foram temperadas por 2 segundos e medidas às temperaturas de testes (900 °C, 1000 °C e 1100 °C) durante 1000 segundos. A hora de início da cristalização foi definida como o momento em que a primeira fase cristalina foi observada na amostra.

Na Tabela 2.2 são apresentadas a composição de um pó fluxante comercial com F utilizado para o aço peritético e de um pó fluxante isento de F que foi considerado como tendo propriedades semelhantes. Os pontos de início críticos para o material sem F dos experimentos SHTT foram 10 segundos a 900°C, 4 segundos a 1000°C, 3 segundos a 1100°C; e para o material com F, foram: 12 segundos a 900°C, 5 segundos a 1000°C, e 3 segundos a 1100°C. De acordo com o padrão de DRX (difração de raio-X) para a amostra isenta de flúor tratado a 1150 °C durante 1 hora, os cristais CaB_2SiO_7 e $CaAl_{14}B_2[SiO_4]_8$ foram identificados (PEREIRA *et al.*, 2014^(b))

Tabela 2.2 - Composição dos pós fluxantes (%massa) estudada em CHOI et al., 2004

	CaO/SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	B ₂ O ₃	F
Pó com F	1,30	3,52	3,67	8,88	-	10,18
Pó isento de F	1,70	2,45	1,53	8,47	31,02	-

(fonte: PEREIRA *et al.*, 2014^(b))

Em outro estudo, feito por WANG (2011) duas escórias foram comparadas: uma de pó fluxante com F e outra de pó fluxante isento de F, suas composições estão na Tabela 2.3. Ambas apresentaram comportamento semelhante em relação à temperatura de fusão, viscosidade a 1300 °C e temperatura de cristalização. A fase mineral cristalizada da escória do material sem F foi principalmente Na₂Ca₂Si₃O₉ (PEREIRA *et al.*, 2014^(b)).

Tabela 2.3 - Composição dos pós fluxantes (%massa) estudada em WANG, 2011

	CaO/ SiO ₂	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	F	B ₂ O ₃	Li ₂ O+Na ₂ O
Pó com F	1,40	43,40	30,50	2,50	0,80	-	10,40		12,40
Pó isento de F	0,80	31,20	36,80	3,00	2,00	8,00	-	2,00	16,00

(fonte: PEREIRA *et al.*, 2014^(b))

Em outro trabalho, realizado por SHU *et al.*, (2012 e 2013) o comportamento de cristalização das escórias isentas de F no sistema Al₂O₃-MgO-CaO-SiO₂-Na₂O-B₂O₃-TiO₂ foram investigadas usando a técnica de um único termopar quente (SHTT), análise térmica diferencial (ATD), e a técnica de difração de raio-X, a composição das escórias é mostrada na Tabela 2.4. Verificou-se que a temperatura de transição vítrea de escórias diminui quando se aumenta o teor de B₂O₃. Em amostras cristalizadas foi detectado Perovskita, Guelenita e Wollastonita. Os diagramas tempo-temperatura-transformação (TTT) para vários escórias foram construídas utilizando a técnica SHTT, foi relatado que B₂O₃ pode aumentar significativamente o tempo de incubação para a cristalização de escórias, o que significa que B₂O₃ pode diminuir a capacidade de cristalização por escórias (PEREIRA *et al.*, 2014^{(a) e (b)}).

Tabela 2.4 - Escórias de material isento de flúor (%massa) estudadas em SHU *et al.*, 2012 e 2013

Sample	CaO/SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	B ₂ O ₃
1	1	7	2	10	5	0
2	1	7	2	10	5	5
3	1	7	2	10	5	10
4	1	7	2	10	10	5
5	1	7	2	10	5	3
6	1	7	2	10	3	5

(fonte: PEREIRA *et al.*, 2014^{(a) e (b)}).

B₂O₃ é geralmente aceito como um formador de rede de óxido nas escórias, e um bom formador de escória vítrea. Em um estudo sobre a mesma estrutura do sistema acima foi demonstrado que redes complexas baseadas em [BO₃] unidades triangulares e [BO₄] unidades tetraédricas poderiam se formar em estrutura de escórias com B₂O₃. Em escórias de borossilicato, rede de borato pode também se incorporar em rede de silicato para aumentar a complexidade da estrutura da rede. O aumento da complexidade da estrutura de rede ajuda a melhorar a capacidade de formação de vidro de escória fundida e a fraca capacidade de cristalização de escória (WANG Z. *et al.*, 2013 e WANG Q. *et al.*, 2013).

2.5.1 Mercado Mundial de Pós Fluxantes Isento de Flúor

Atualmente há atividades de desenvolvimento de pós fluxantes isento de F pelo mundo todo, como: na Alemanha, Brasil, Coréia do Sul e Estados Unidos. As empresas que utilizaram o pó fluxante isento de F em seu sistema produtivo constataram as seguintes vantagens:

- Redução da corrosão da válvula submersa em 50%
- Comportamento de fusão no molde inalterado
- Sem ocorrência de trincas
- Qualidade superficial semelhante ou superior ao obtido com o pó fluxante com flúor

Como desafio para a maior participação no mercado, o pó fluxante isento de F necessita obter um custo similar ao pó fluxante tradicional, pois atualmente possui um custo em média 10% superior. Foi realizado um estudo toxicológico e ecotoxicológico pela empresa brasileira Intertox, comparando F e B₂O₃ que relatou

que do ponto de vista toxicológico, a substituição de F por B_2O_3 é aconselhável, uma vez que B_2O_3 tem baixa toxicidade. O principal efeito adverso causado por ele é a toxicidade para a reprodução e para o feto, no entanto, o efeito é observado quando a exposição ao composto ocorre por via oral. No ambiente de trabalho, em tese, a exposição pela pele e por inalação é esperado e, por causa disso, além das medidas preventivas relativas as instalações e aos equipamentos de proteção individual (EPIs), os funcionários devem ser orientados sobre as condições de manuseio apropriadas e sobre o uso adequado dos EPIs, evitando, assim, uma possível exposição ao composto. Em relação aos riscos para o ambiente, F e o B_2O_3 apresentam potencial para causar efeitos nocivos nos organismos aquáticos e, por causa disso, as medidas para a disposição adequada dos produtos deverá ser a mesma (INTERTOXX, 2014).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram comparados dois pós fluxantes, um contendo flúor e outro equivalente isento de flúor, tendo o B_2O_3 como substituto do flúor. Os produtos são identificados como “amostra A” para o produto tradicional com flúor, e como “amostra B” para o material isento de flúor. Ambas as formulações são produzidas pela Stollberg do Brasil na forma de produtos granulados. A Figura 3.1 apresenta o aspecto visual dos pós fluxantes, determinado pelo microscópio óptico TS-230:

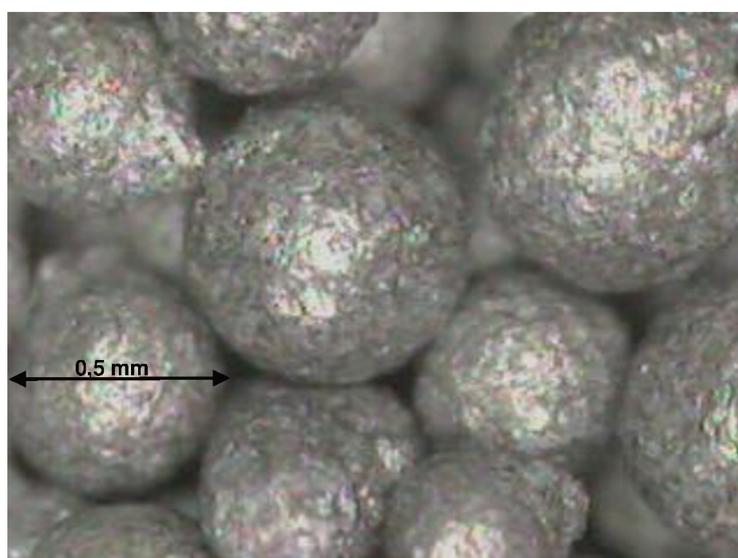


Figura 3.1 - Aspecto visual do pó fluxante
(fonte: acervo da Stollberg do Brasil)

Alguns parâmetros importantes foram definidos para a realização dos testes, como: tipo de aço, corrida, velocidade de lingotamento e seção da placa.

Aço baixo carbono: são aços com carbono na faixa entre $0,02 < \%C < 0,08$ e são geralmente aplicados em estampagem profunda, estrutura em geral, além de eletrodomésticos e embalagens (FACO, 2005). Para cada tipo de aço é necessário uma formulação de pó fluxante. O aço lingotado no teste foi o aço baixo carbono cuja composição pode ser encontrada na Tabela 3.1:

Tabela 3.1 - Composição química do aço (% em massa)

%				
C	Mn	Si	P	S
0,05	0,25	0,02	0,02	0,03
0,08	0,40	max.	max.	max.

(fonte: própria autora)

Corrida: é a produção contínua de aço e está vinculada ao conjunto de variáveis de processo operacional.

Sequencial: números de corridas lingotadas sem interrupção em um distribuidor.

Velocidade de Lingotamento: velocidade com a qual o aço é lingotado.

Seção da placa: os principais produtos do lingotamento contínuo são placas, blocos e tarugos, conforme demonstrado na Figura 3.2. Sendo a seleção do molde determinada pelo produto final desejado. A seção da placa lingotada no teste foi de 1300 x 250 mm.

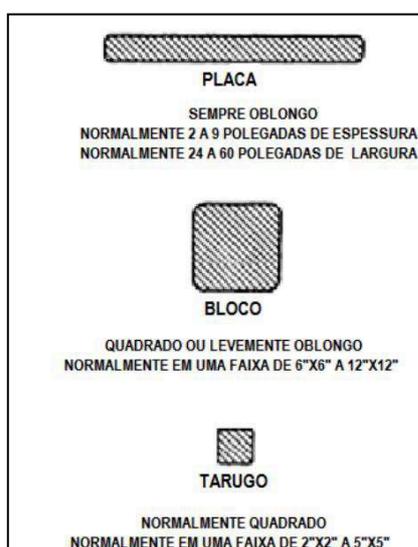


Figura 3.2 - Seções transversais e dimensões típicas dos produtos lingotados. (fonte: SILVA, 2010)

O teste foi realizado no dia 07/08/2013 e durou aproximadamente 560 minutos sendo realizado em 12 corridas de um sequencial com 2.999 toneladas de aço. A velocidade média de lingotamento da placa de aço baixo carbono foi em torno de 1,15 m/min (máx = 1,5 m/min).

Para fins de comparação entre as formulações foram realizados testes de caracterização física e química e análises do comportamento durante a aplicação das formulações em um processo industrial. As etapas realizadas no presente trabalho são apresentadas na Figura 3.3.

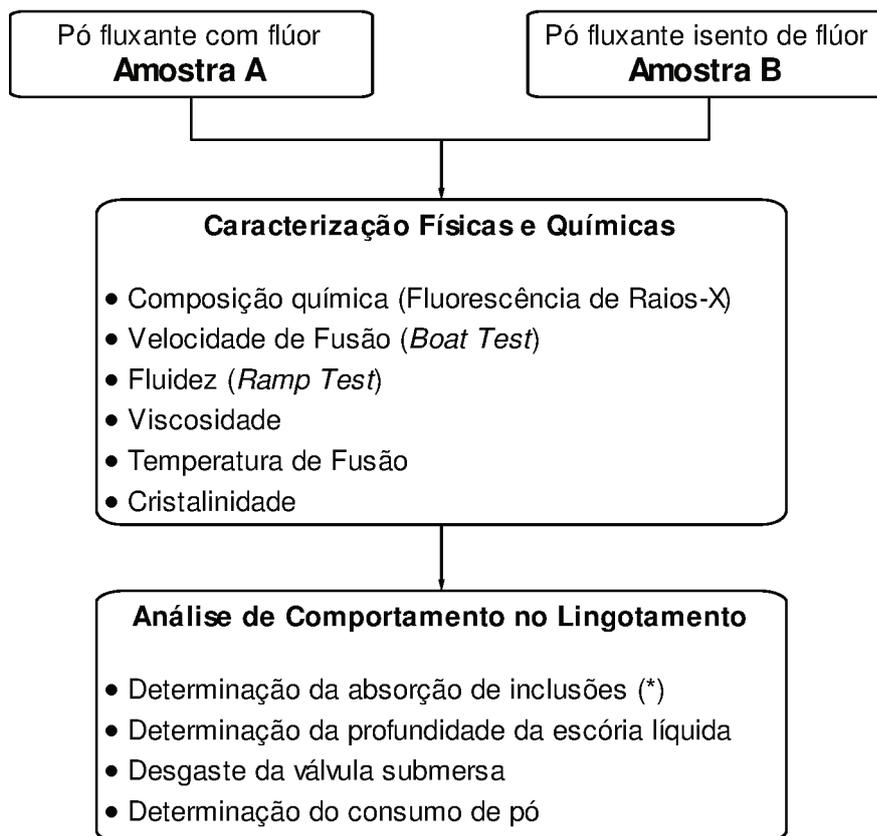


Figura 3.3 - Fluxograma da metodologia empregada.

(**) - caracterização realizada somente na formulação de pó fluxante sem flúor).

A caracterização física e química foi realizada pelos laboratórios do Grupo Stollberg:

- Stollberg do Brasil: composição química, velocidade de fusão, fluides e temperatura de fusão;
- Stollberg da Alemanha: viscosidade;
- Stollberg dos Estados Unidos: análise de cristalinidade.

A análise do comportamento dos produtos no lingotamento foi realizada em uma indústria siderúrgica integrada brasileira.

3.1 Caracterizações físicas e químicas

A caracterização das formulações de pó fluxante com flúor (amostra A) e sem flúor (amostra B) foi realizada por meio das análises descritas a seguir.

3.1.1 Determinação da composição química

A composição química das escórias foi determinada pela técnica Fluorescência de Raios-X, onde a amostra é aquecida no forno, no interior de um cadinho de platina contendo 0,75 g +/- 0,0009 g de amostra e 6 g +/- 0,0009 g de fundente tetraborato de lítio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), a uma temperatura de $750^\circ\text{C} \pm 15^\circ\text{C}$ para que ocorra a descarbonetação. Esse tempo de descarbonetação varia conforme a porcentagem de carbono na amostra, produtos com maiores teores de carbono, necessitam de mais tempo de descarbonetação. Depois, a amostra é fundida em um equipamento de fusão, marca Vulcan, modelo VAA 2, formando uma pastilha vítrea analisada pelo equipamento de fluorescência de raios-X marca Philips, modelo Axios 4KW. O resultado é normalizado em porcentagem de elementos óxidos (STOLLBERG, 2013). A Figura 3.4 apresenta o equipamento de fluorescência de Raios-X.



Figura 3.4 - Análise de fluorescência de raios-X pelo espectrômetro de Raios-X Axios 4KW (Philips).
(fonte: laboratório da Stollberg do Brasil)

A Figura 3.5 apresenta uma amostra de pó fluxante sendo fundida na máquina de fusão Vulcan.



Figura 3.5 - Amostra de pó fluxante sendo fundida na máquina de fusão Vulcan VAA2. (fonte: laboratório da Stollberg do Brasil)

3.1.2 Boat test

Um bom desempenho do pó fluxante requer uma adição segura do pó fluxante em torno de toda superfície do molde durante o lingotamento contínuo. A profundidade da camada líquida é um balanço entre a taxa de fusão e o consumo do pó fluxante. É também importante que todo o banho seja coberto com uma camada suficiente de escória líquida de 10-25 mm de espessura. Se alguma parte da superfície do aço não estiver coberta com escória o suficiente, o aço irá solidificar, o que significa alta fricção e baixa refrigeração levando a um aumento do risco de rompimentos de veio e defeitos superficiais. O trabalho para atingir a espessura ideal de escória é feito principalmente por tentativa e erro, por isso foi desenvolvido um método laboratorial, o teste de navícula *Boat Test*, em que a taxa de fusão pode ser testada em um cenário mais controlado e mais barato do que os ensaios de plantas industriais (DÄCKER *et al.*, 2009; MILLS, 1995).

Boat Test é um teste que avalia a taxa de fusão dos pós fluxantes, baseado na inspeção visual e na experiência do analista, comparando a amostra em teste com uma amostra padrão pré-definida, utilizando-se da relação inversamente proporcional entre o tempo necessário para a amostra fundir. Para este teste é usado uma navícula de porcelana, com as dimensões externas iguais a 13 mm de

largura por 85 mm de comprimento por 10 mm de altura preenchida com 1 g de pó fluxante e aquecida a uma temperatura de aproximadamente 150°C acima da temperatura de fusão em diferentes tempos: 1, 2 e 3 minutos, até a fusão completa do produto. A análise é feita comparando-se visualmente a fusão da escória (fluxante líquido) da amostra com a obtida pelo padrão. A avaliação do resultado dependerá do comportamento de fusão desejável para a aplicação final, quanto mais vítrea estiver uma amostra (menor presença de pó) significa que ela está mais fundida e caso a outra amostra, no mesmo tempo, ainda apresente pó, significa que a sua velocidade de fusão é menor que a amostra que já está vítrea (KLUG *et al.* , 2012; STOLLBERG, 2014). O teste pode ser visto na Figura 3.6.



Figura 3.6 - Foto do Boat Test antes de ir ao forno.
(fonte: acervo da Stollberg do Brasil)

3.1.3 Ramp test

É um teste normalizado pela indústria de pós fluxantes, que avalia a fluidez dos pós fluxantes, baseado na inspeção visual e na experiência do analista, comparando a amostra em teste com uma amostra padrão pré-definida. O *Ramp Test* possibilita fazer uma análise qualitativa comparativa entre a fluidez de vários pós fluxantes.

Para este teste é usado uma navícula de porcelana, com as dimensões externas iguais a 13 mm de largura por 85 mm de comprimento por 10 mm de altura, inclinada a um ângulo fixo (15°) preenchida com 0,5 g de pó-fluxante na sua parte

superior e aquecida a uma temperatura de aproximadamente 150°C acima da temperatura de fusão em diferentes tempos: 1, 2 e 3 minutos, até a fusão completa do produto. As amostras são visualmente inspecionadas comparativamente. Nesse teste compara-se, visualmente, a extensão do rastro formado pela escória (fluxante líquido) na navícula da amostra com a obtida pelo padrão (KLUG *et al.*, 2012; STOLLBERG, 2014). O teste pode ser visto na Figura 3.7.



Figura 3.7 - Foto do Ramp Test antes de ir ao forno.
(fonte: acervo da Stollberg do Brasil)

3.1.4 Viscosidade

As medições das viscosidades das escórias são realizadas entre 1100°C e 1500°C em um viscosímetro rotacional, marca TA Instruments, modelo VIS 403, apresentado na Figura 3.8, com capacidade de análise até 1700°C e controle de atmosfera. Entre 100 e 200 gramas de pó são colocadas em um cadinho de cerâmica e então em um forno a atmosfera oxidante a ar atmosférico a aproximadamente 700 °C para descarbonetação. Após resfriamento, o material é colocado em um cadinho de platina para fusão a 1350 °C por 40 minutos em atmosfera a ar. Após resfriamento, entre 60 e 100 gramas de amostra de escória são moídas, e destas, 28 gramas são colocadas em um cadinho de platina e levadas

ao viscosímetro a uma taxa de resfriamento de 10°C. Os resultados das medições viscosimétricas são plotados em um gráfico de viscosidade (Pa.s) versus temperatura (°C) (S&B, 2014).



Figura 3.8 - Viscosímetro rotacional, marca TA Instruments, modelo VIS 403.
(fonte: TA INSTRUMENTS, 2015)

3.1.5 Temperatura de fusão

A temperatura de fusão da amostra é determinada em um microscópio de estágio de aquecimento, marca Hesse Instruments, modelo EM201-15 com forno HT16, apresentado na Figura 3.9, onde (1) é uma fonte de luz, (2) forno e (3) câmera fotográfica digital. A amostra é aquecida em atmosfera oxidante (ar atmosférico), com taxa de aquecimento de 10°C / min até a temperatura máxima de 1600°C então o forno entra na etapa de resfriamento automaticamente até a temperatura selecionada (DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, 1998).

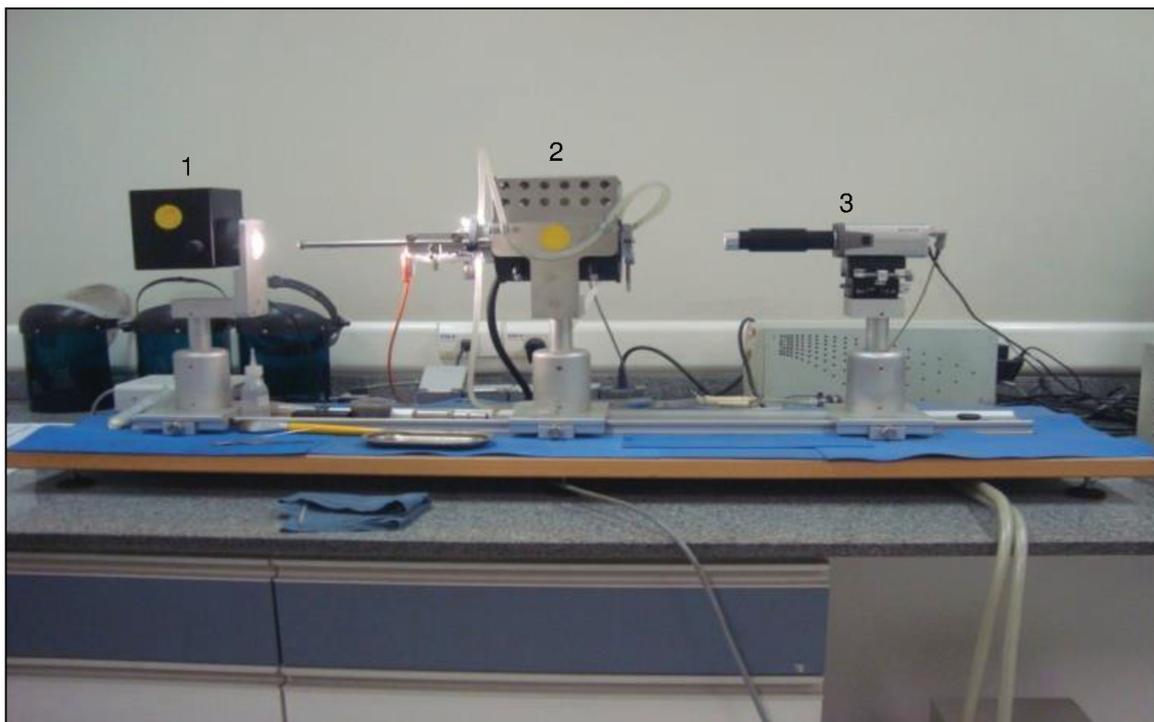


Figura 3.9 - Microscópio de estágio de aquecimento:(1) é uma fonte de luz, (2) forno e (3) câmera fotográfica digital.
(fonte: acervo da Stollberg do Brasil)

A Figura 3.10 apresenta o momento da determinação da temperatura de fusão, caracterizada pela queda da área pela metade.



Figura 3.10 - Determinação da temperatura de fusão.
(fonte: acervo da Stollberg do Brasil)

Aproximadamente 0,05 grama de amostra é triturado em um almofariz com um pistilo, sendo então adicionadas 3 gotas de álcool etílico e levada a estufa a 110 °C por 5 minutos. Após seca, a amostra é preparada pela compactação do pó em uma

matriz cilíndrica de 3 mm de altura e 3 mm de diâmetro. Com o aquecimento da amostra acima da temperatura de fusão, observa-se o perfil da amostra mostrado na Figura 3.11, onde inicialmente há a temperatura de amolecimento (A), depois a temperatura de fusão (B), e por fim o ponto de fluidez (C) (DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, 1998).

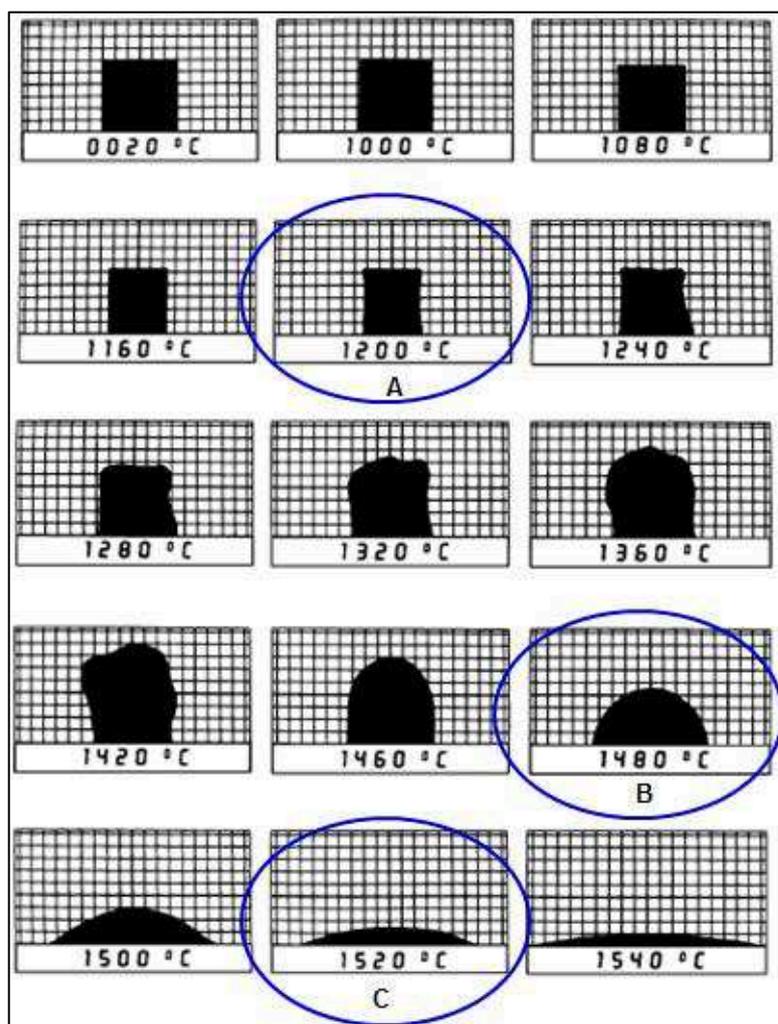


Figura 3.11 - Perfil da amostra com a evolução da temperatura: (A) temperatura de amolecimento (B), temperatura de fusão (C) temperatura de fluidez.
(fonte: DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, 1998)

Em relação à repetibilidade (mesmo analista, mesmo equipamento), os resultados são considerados aceitáveis se as temperaturas não diferirem mais que 30°C. Em relação à reprodutibilidade (diferentes operadores, diferentes equipamentos) os resultados devem ser considerados aceitáveis se as temperaturas não diferirem mais que 50°C (DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, 1998).

3.1.6 Análise da cristalinidade

Escórias ricas em SiO_2 podem ser facilmente vitrificadas, por outro lado, escórias básicas, ricas em CaO são difíceis de vitrificar. Pós fluxantes ficam entre esses dois extremos (KLUG *et al.*, 2012). Li *et al.* estudou um teste para prever o percentual de cristalinidade encontrado em filmes de escória formados entre o veio de aço e o molde. O filme de escória pode estar presente por um tempo considerável, portanto, alguma cristalização desenvolvida no filme de escória pode originar-se como consequência de um recozimento do gradiente de temperatura: a face quente do filme escória (contra a casca de aço) será em torno 1150°C , mas há alguma controvérsia sobre a temperatura da camada de escória no molde variando de 300°C para 600°C , embora a temperatura na face quente do molde de cobre é estimada entre 260 e 110°C . Para a análise, tem sido recomendado um tempo de espera de 20 minutos a 610°C em cadinho de aço inoxidável (após descarbonetação e aquecimento a 1300°C durante 20 min) para coincidir com a cristalinidade encontrada em camadas de escória coletadas do molde (Li, *et al.*, 2007).

No presente trabalho, a temperatura de recozimento utilizada foi maior em relação ao trabalho publicado por Li, *et al.* (2007), que foi entre 750°C - 900°C , pois tanto amostra A quanto a amostra B apresentaram baixa tendência a cristalizar. Na análise de cristalinidade realizada, a amostra descarbonetada foi colocada em um cadinho de platina e aquecida a 1300°C durante 20 minutos. O material fundido foi então vertido em um molde de platina, sendo em seguida aquecido até a temperatura desejada (750°C - 900°C), por um período de 20 minutos para o recozimento. As amostras foram cortadas, examinadas com um microscópio óptico e fotografadas.

3.2 Análise do comportamento no lingotamento

A seguir são apresentados os procedimentos utilizados para a análise do comportamento das formulações dos pós fluxantes no processo de lingotamento contínuo de aço em uma indústria siderúrgica integrada brasileira.

3.2.1 Determinação da absorção de inclusões

A composição química das amostras das escórias coletadas durante o lingotamento foi determinada pela técnica de Fluorescência de Raios-X, realizada utilizando um equipamento da marca Philips, modelo Axios 4KW.

3.2.2 Determinação da espessura da escória líquida

A espessura da escória líquida foi determinada por um teste de imersão, que consiste na utilização de dois tipos de arames com comprimentos iguais, um deles constituído de aço e o outro de cobre, imersos na superfície do molde de lingotamento contínuo. A temperatura da escória líquida em contato com o aço de lingotamento é de aproximadamente 1350°C, suficiente para fundir o cobre puro (1080°C), mas não suficiente para fundir o arame de aço baixo carbono (1400°C). Portanto, a diferença entre o comprimento dos arames após a imersão representa a espessura da camada líquida (L1-L2). O comprimento total do arame de aço representa a espessura da camada compreendendo o pó fluxante *in natura*, sinterizado e líquido, partindo do pressuposto que o arame será fundido ao entrar em contato com o aço líquido (SOARES, 1998).

A Figura 3.12 ilustra a configuração dos arames antes e depois do teste de imersão. O arame de aço funde no ponto de contato com o menisco de aço fundido, e o fio de cobre funde no ponto de contato com a camada de escória líquida, sendo que a diferença entre estes dois pontos representa a espessura da camada de escória líquida.

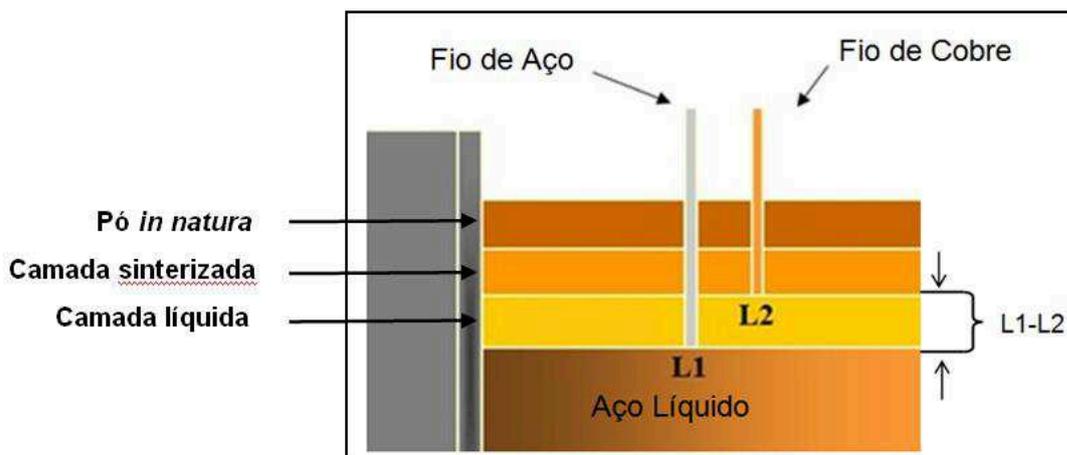


Figura 3.12 - Método para determinação da profundidade de escória líquida.
(fonte: PEREIRA et al., 2014^{(a) e (b)})

Para possibilitar a imersão dos arames foi desenvolvido pela Stollberg do Brasil um medidor que consiste em uma haste de alumínio retrátil que permite a fixação dos dois arames em sua extremidade, garantindo assim a segurança do operador durante as medições. O tempo de imersão é dependente da espessura dos arames utilizados, normalmente, este tempo varia próximo a 5 segundos. Na Figura 3.13 é apresentado um desenho esquemático do medidor padrão Stollberg.

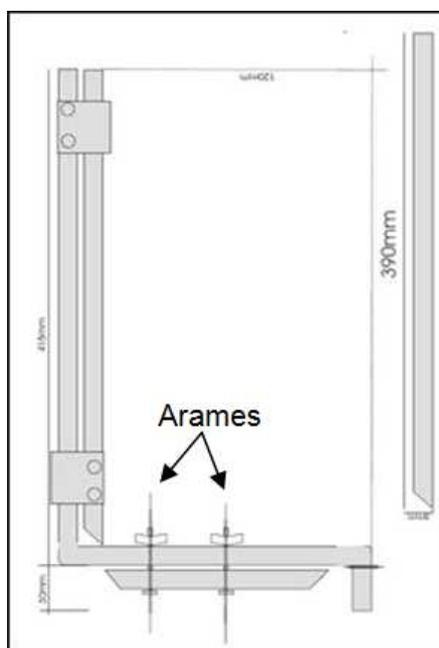


Figura 3.13 - Desenho esquemático do medidor de espessura de escória de pó fluxante padrão Stollberg.
(fonte: acervo da Stollberg do Brasil)

3.2.3 Determinação do consumo específico do pó

O consumo específico do pó fluxante é uma importante variável do processo de lingotamento contínuo, pois determina a taxa de pó fluxante consumida no processo, bem como os custos do pó usado. Os fatores que mais influenciam o consumo de pó são: velocidade de lingotamento, viscosidade, amplitude, frequência de oscilação, e temperatura de solidificação (SARASWAT, 2004). O consumo dos fluxantes, que é a medida indireta de lubrificação do molde é calculado pelas Equações (11) e (12):

$$f = (l + e) * 2 \quad \text{Equação (11)}$$

$$c = \frac{\text{massa}}{f * l_m} \quad \text{Equação (12)}$$

Onde:

c = consumo específico (Kg/m²);

f = área (somatório da área das paredes do molde) (m²)

l_m = comprimento do molde (m)

l = largura do molde (m)/1000

e = espessura do molde (m)

A medição do consumo do pó foi feita durante o lingotamento, pela quantidade de pó fluxante utilizada pela área de aço lingotada durante o sequencial de 12 corridas.

3.2.4 Desgaste da válvula submersa (SEN):

O objetivo dessa medida é avaliar a redução do diâmetro externo da válvula causada pelo desgaste da utilização dos pós fluxantes com e sem flúor. Essa avaliação deve ser feita primeiramente medindo-se o diâmetro antes e após um intervalo de tempo de lingotamento. A Figura 3.14 mostra o esquema da válvula submersa utilizada confeccionada em material cerâmico.

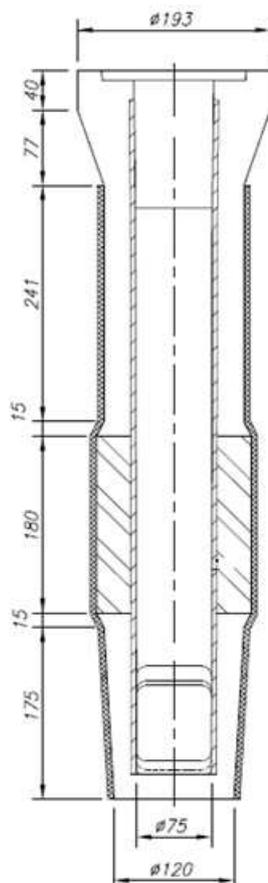


Figura 3.14 - Esquema da válvula submersa utilizada (escala em centímetros).
(fonte: siderúrgica integrada nacional)

A comparação foi realizada em dois veios que correspondem à linha de produção por onde passa o aço em solidificação.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Determinação da composição química dos pós fluxantes

Baseado em um pó fluxante convencional com flúor, amostra A, foi desenvolvida uma formulação sem flúor, amostra B. O flúor foi substituído pelo B_2O_3 , e sua composição química foi ajustada para garantir um comportamento similar ao pó fluxante convencional com flúor, em um processo industrial de lingotamento contínuo de aço. A composição química das amostras A e B são apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Composição química da amostra A e da amostra B

Componentes	Amostra A (% em massa)	Amostra B (% em massa)
Basicidade Binária (CaO/SiO ₂)	0,93	0,93
SiO ₂	37,80	33,60
CaO	35,10	31,10
MgO	5,20	5,80
Al ₂ O ₃	2,90	1,80
Na ₂ O	4,60	7,90
F	7,00	0,00
CO ₂	4,80	8,50
Carbono livre	1,90	2,50
B ₂ O ₃	0,00	5,60

A basicidade binária foi mantida na formulação sem flúor, e para obter viscosidade similar em relação à formulação com flúor, a porcentagem em massa de outros componentes foi ajustada. De acordo com a literatura (SOARES, 1998), o flúor é um dos elementos que reduzem a viscosidade da formulação. Assim, para que a amostra B apresentasse uma viscosidade similar à amostra A, além da substituição do F pelo B_2O_3 , foram reduzidas as quantidades de SiO₂ e Al₂O₃ (que aumentam a viscosidade) e aumentado o teor de Na₂O (que reduz a viscosidade).

4.2 Boat Test

A Figura 4.1 apresenta o resultado do *Boat Test* para as amostras A e B, realizado na temperatura de 1330°C, nos tempos de 1, 2 e 3 minutos.

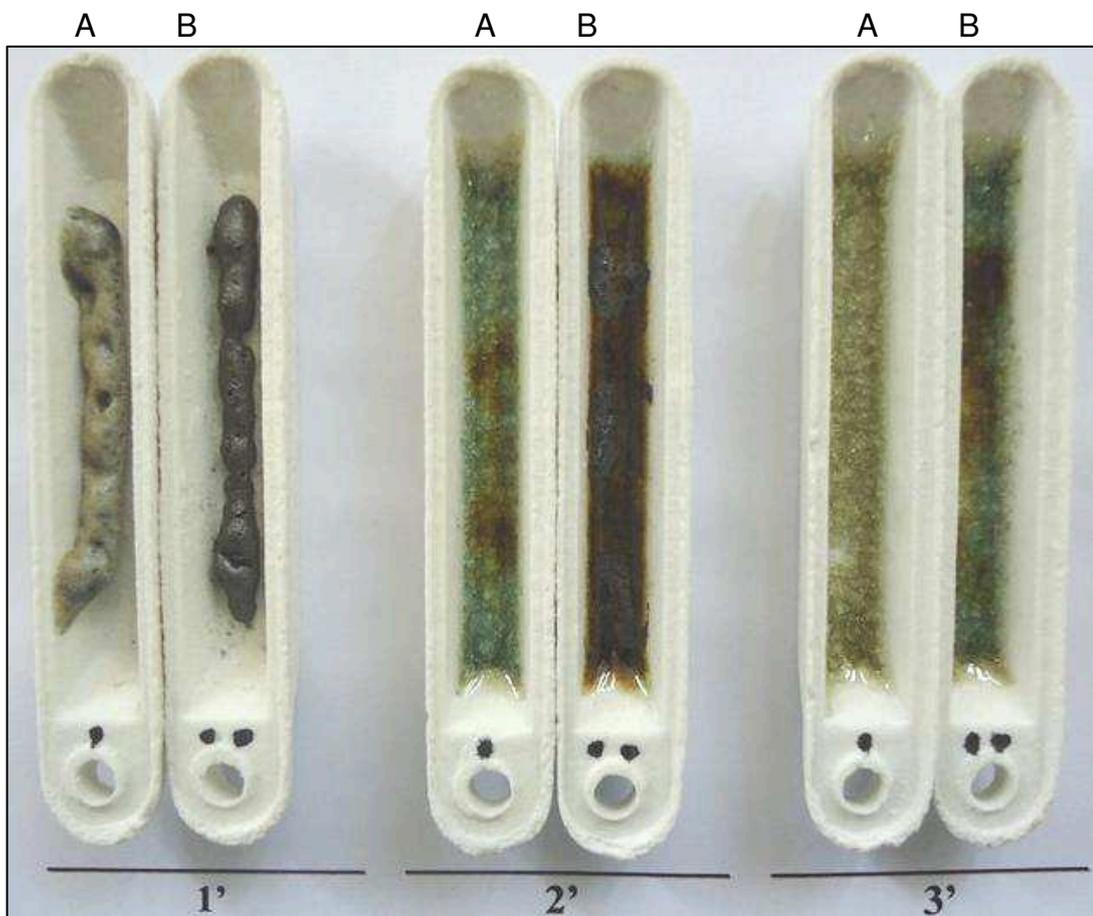


Figura 4.1 - Fotografia do *boat test* das amostras A e B nos tempos 1, 2 e 3 minutos

A partir dos resultados mostrados na Figura 4.1, a taxa de fusão da amostra B é menor em relação à amostra A, uma vez que:

- No tempo de 1 minuto, o processo de fusão tem início para as duas amostras;
- No tempo de 2 minutos, a amostra A já está quase toda fundida, enquanto que a amostra B ainda está no início da fusão;
- Em 3 minutos, a amostra A fundiu completamente enquanto que a amostra B ainda apresenta alguns resquícios de material sem fundir.

A menor taxa de fusão da amostra B em relação à amostra A se deve aos teores de carbono livre e CO₂ do que a presença ou ausência do F. Conforme

descrito na Tabela 4.1, a amostra B apresenta valores de carbono livre e CO₂ superiores em relação à amostra A. De acordo com DÄCKER (DÄCKER, 2009), quanto maior a quantidade de carbono e CO₂, menor é a taxa de fusão do pó fluxante, pois as partículas de carbono retardam o contato e sinterização dos minerais, e a aglomeração das gotículas de escória.

4.3 Viscosidade

A Figura 4.2 apresenta a curva de viscosidade em função da temperatura durante o resfriamento, no intervalo de 1400 a 1100 °C, das amostras A e B.

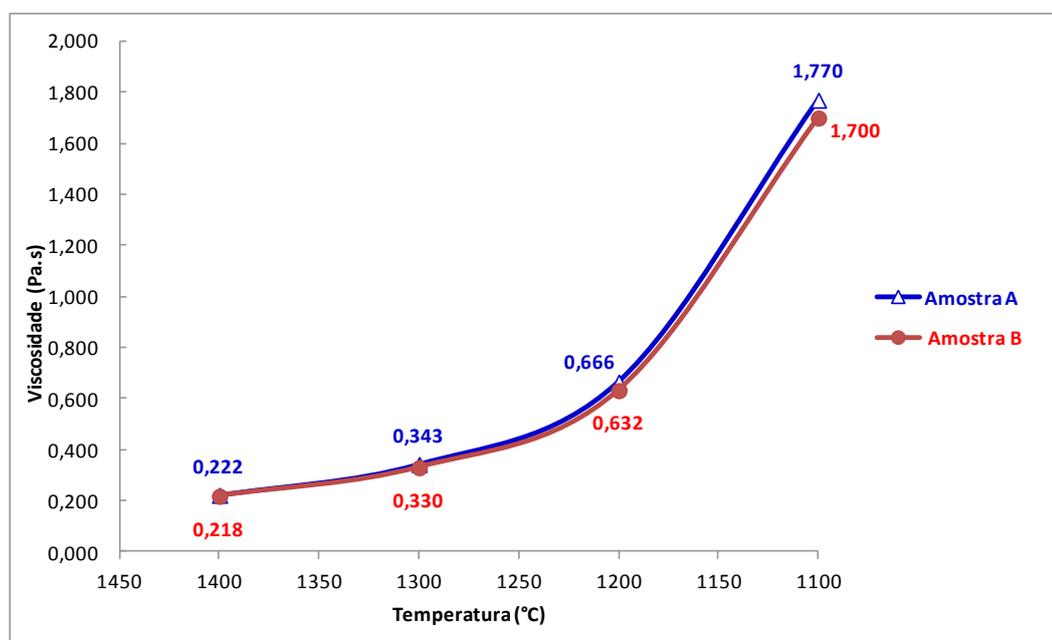


Figura 4.2 - Curvas de viscosidade da amostra A e da amostra B durante o resfriamento.

A Figura 4.2 mostra que a curva de viscosidade em função da temperatura foi similar para ambas amostras, sendo que a amostra B possui uma viscosidade 3,8% inferior, em média, em relação à amostra A. Como a viscosidade é uma das propriedades mais importantes dos pós fluxantes, uma vez que atua na lubrificação e extração de calor do molde, esse perfil semelhante assegura um comportamento similar para as duas amostras no molde.

4.4 Ramp Test

A Figura 4.3 apresenta o resultado do *Ramp Test* para as amostras A e B, realizado na temperatura de 1330 °C, nos tempos de 1, 2 e 3 minutos.

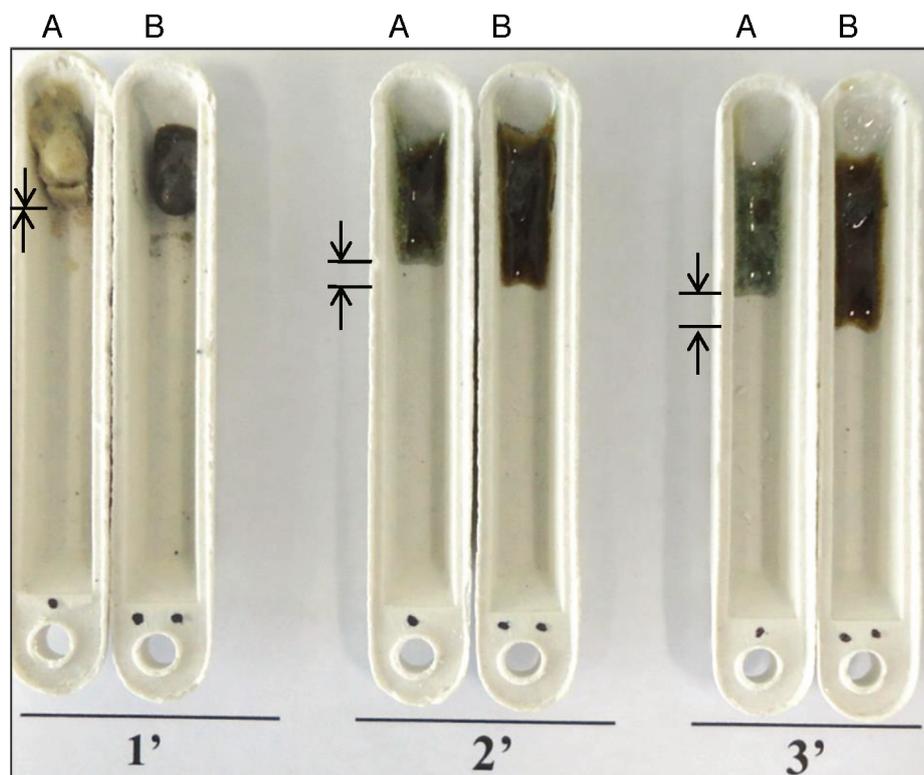


Figura 4.3 - Fotografia do *ramp test* com as amostras A e B nos tempos 1, 2 e 3 minutos.

Na Figura 4.3, pode-se observar que no tempo de 1 minuto, as amostras A e B possuem um deslocamento similar do material fundido. Nos tempos de 2 e 3 minutos, observa-se uma diferença entre as distâncias percorridas pelos materiais fundidos, mostrando que a amostra B percorre uma distância maior que a amostra A, ou seja, B apresenta uma maior fluidez que A. De acordo com a Figura 4.2, na temperatura de 1300°C, que é a temperatura média na camada de escória líquida, a viscosidade da amostra A foi igual a 0,343 Pa.s e da amostra B igual a 0,330 Pa.s. Como descrito na Tabela 4.1, a amostra B apresenta maior quantidade de Na₂O (7,9%) em relação à amostra A (4,6%). Esse comportamento da redução da viscosidade com aumento da quantidade de Na₂O foi também observado por Schulz (2008).

Esse resultado é favorável ao processo de lingotamento contínuo de aços baixo carbono, que por não ser um aço crítico, com pouca ocorrência de trincas e

por questões de produtividade há um grande interesse em ter uma maior velocidade de lingotamento, e para isso precisa de um pó fluxante com menor viscosidade.

4.5 Temperatura de fusão

A Tabela 4.2 apresenta as temperaturas de amolecimento, de fusão e de fluidez das amostras A e B.

Tabela 4.2 - Temperaturas de amolecimento, fusão e fluidez das amostras A e B.

Amostras	Temperatura °C		
	Amolecimento	Fusão	Fluidez
A	1174	1191	1202
B	1051	1069	1084

De acordo com os dados apresentado na Tabela 4.2, os valores das temperaturas de amolecimento, fusão e fluidez são inferiores na amostra B em relação à amostra A, em média em torno de 120 °C. Como descrito na Tabela 4.1, a amostra B possui uma formulação contendo 5,6% em massa de B_2O_3 , enquanto que a amostra A não contém B_2O_3 . O comportamento de redução da temperatura de fusão pela presença de B_2O_3 foi relatado pela literatura (LI, 2007).

Apesar da amostra B apresentar menores valores de temperaturas de amolecimento, fusão e fluidez, seu comportamento no lingotamento de placas de aço carbono contínuo foi similar à amostra A. O desempenho similar durante o lingotamento contínuo entre as formulações das amostras A e B é atribuída ao fato da amostra B apresentar uma menor taxa de fusão, como apresentado no item 4.2 (*Boat Test*).

4.6 Cristalinidade

As Figuras 4.4 e 4.5 apresentam as fotografias de cristalização das amostras A e B, respectivamente, obtidas nas temperaturas de 750°C, 800°C, 850°C e 900°C.

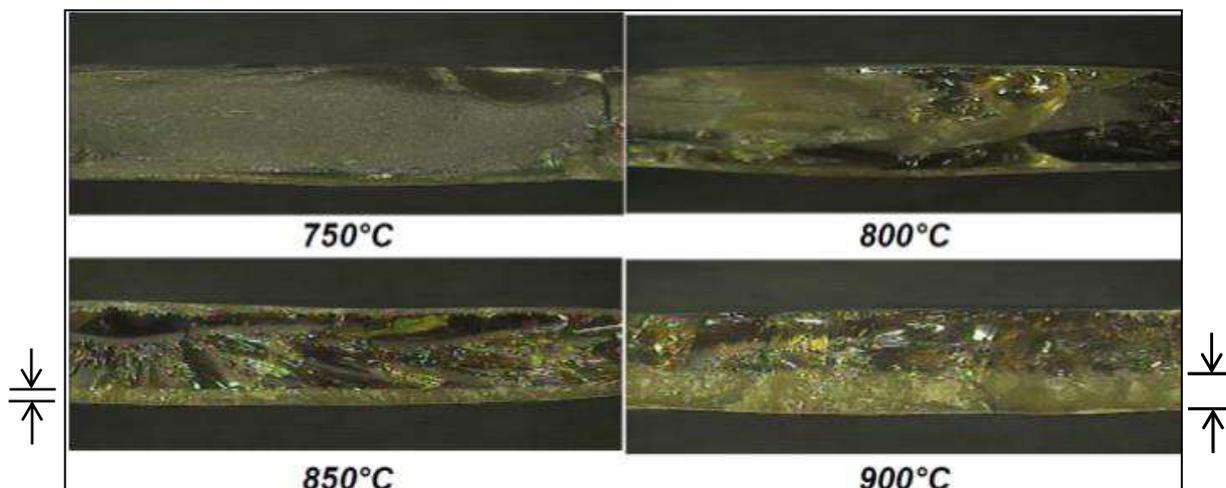


Figura 4.4 - Cristalização da amostra A.

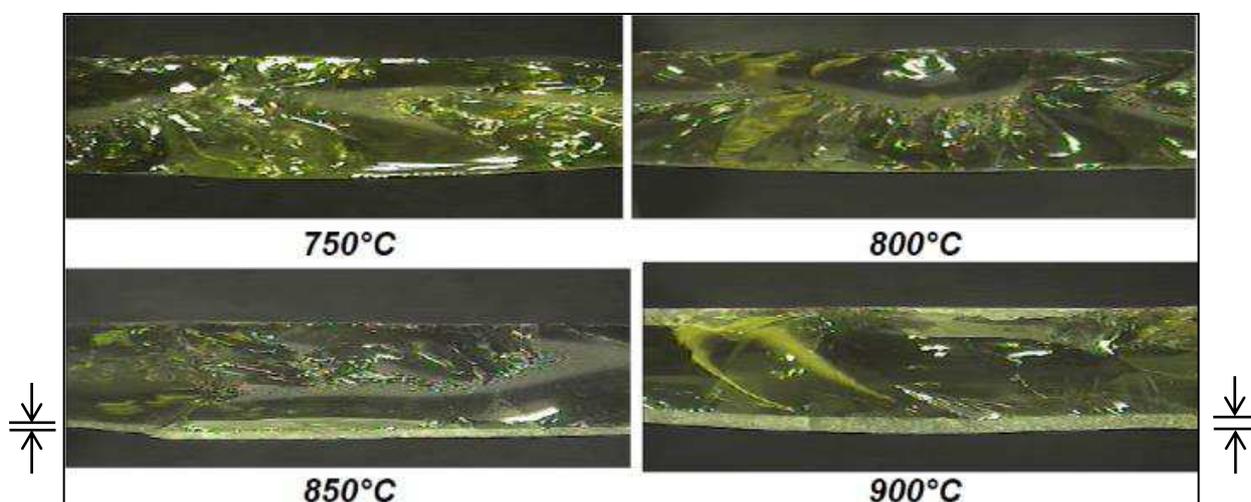


Figura 4.5 - Cristalização da amostra B.

Pela comparação das Figuras 4.4 e 4.5, a amostra B apresenta uma espessura de camada cristalina inferior em relação à amostra A, como indicado pelas setas e retas horizontais nas temperaturas de 850°C e 900°C. O composto responsável por esse efeito é o B_2O_3 , pois de acordo com SCHULZ (SCHULZ, 2008), o B_2O_3 é um óxido formador de rede nas escórias, incorporado na rede de silicato, o que aumenta a complexidade da estrutura de rede. Esse aumento ajuda a aumentar a fase vítrea da escória fundida, o que reduz a formação da fase cristalina.

Por apresentar uma espessura inferior da camada cristalina, a amostra B possui uma maior transferência de calor em relação à amostra A. Esse efeito é positivo no lingotamento de aços baixo carbono, uma vez que no lingotamento com velocidades altas é desejável não ocorrer problemas de falta de lubrificação, como colamento (*sticker*).

4.7 Determinação da absorção de inclusões

Durante o lingotamento, foram coletadas 12 amostras de escória da amostra B, e submetidas à análise de fluorescência de raios-X, sendo uma amostra por corrida, onde foi possível observar a evolução no teor de alumina ao longo do sequencial. A Tabela 4.3 apresenta a porcentagem em massa do composto Al_2O_3 de todas as amostras retiradas durante o lingotamento.

Tabela 4.3 - Composição química das amostras de escórias da amostra B.

		Análise de Al_2O_3 %											
Granulado		Corridas / Escória											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Amostra B	1,92	6,48	5,66	5,91	6,73	6,49	6,39	5,35	5,38	5,52	5,8	6,14	6,14

A partir dos dados descritos na Tabela 4.3, a amostra B absorveu uma média de 4,0% de Al_2O_3 , ou seja, absorveu mais que a formulação tradicional com flúor que é de aproximadamente 3% e também dentro do especificado pela literatura, de 3 a 15% de absorção de alumina (SOARES, 1998). Uma absorção muito maior de Al_2O_3 pela formulação da amostra B provocaria um aumento na viscosidade da escória líquida e conseqüentemente, na redução da lubrificação entre o molde e o aço.

A maior absorção de alumina pela amostra B era esperada, pois, de acordo com SILVA (2010), pós fluxantes com menores teores de Al_2O_3 são capazes de absorver maiores quantidades de inclusões, pois apresentam uma escória menos saturada. E de acordo com Tabela 4.1 o teor de Al_2O_3 da amostra B é menor que da amostra A.

4.8 Determinação da espessura da camada de escória líquida

Como pode ser observado pela Tabela 4.4, as amostras A e B apresentaram o mesmo intervalo de valores obtidos de espessura da camada de escória líquida e dentro da faixa de especificação relatada como ideal por DÄCKER (DACKER, 2009) e MILLS (MILLS, 1995). É muito importante que a superfície do aço seja coberta com uma camada suficiente dessa escória líquida, pois se alguma parte da

superfície não estiver coberta com escória o suficiente, o aço irá solidificar, levando a um aumento do risco de rompimentos de veio e defeitos superficiais.

Tabela 4.4 - Profundidade da piscina líquida e consumo de pó fluxante para as amostras A e B.

Parâmetro	Amostra A	Amostra B
Espessura da camada de escória líquida (mm)	15-20	15-20

4.9 Determinação do desgaste da válvula submersa (SEN)

A Figura 4.6 apresenta uma fotografia de duas válvulas submersas utilizadas no lingotamento contínuo de aço (esquemática na Figura 3.14), após 560 minutos de lingotamento.

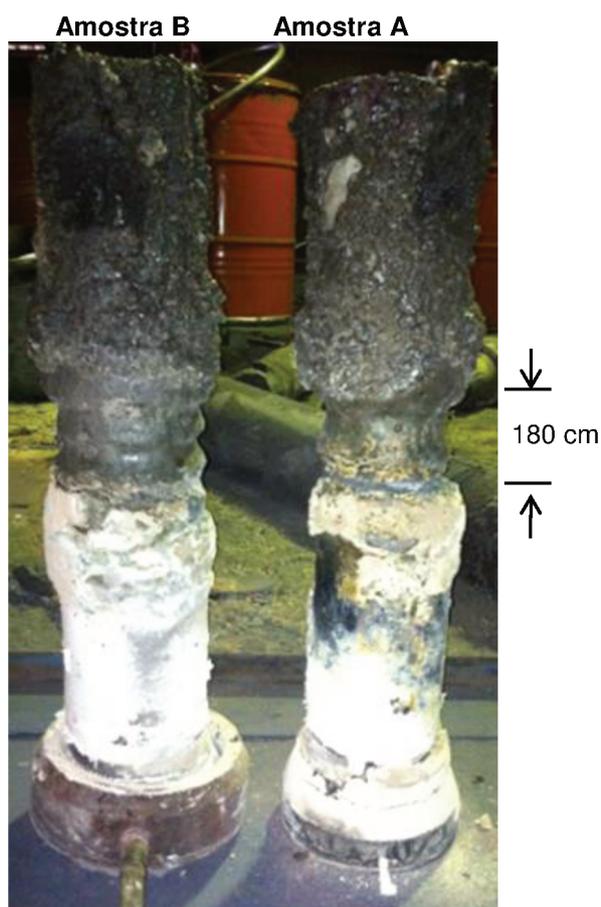


Figura 4.6 - Fotos comparativas entre as válvulas submersas usadas.

A região de maior desgaste, equivalente a Figura 3.14 no terço inferior com comprimento vertical de 180 mm, em ambas as válvulas, está associada ao contato

direto com a escória líquida, devido à presença dos fluoretos gerados, descritos nas Equações 9 e 10. Pode-se constatar que a erosão da válvula submersa com a formulação isenta de flúor foi inferior quando comparada à formulação com flúor.

A Tabela 4.5 apresenta a comparação de dois veios, o H com a amostra A e o G com a amostra B. O tubo submerso onde foi utilizado o pó fluxante com formulação contendo flúor, a taxa de desgaste foi de 0,092 mm/min com um potencial de 793 minutos de lingotamento, ou seja, resultado inferior em 16% se comparado com o pó fluxante com formulação sem flúor (0,078 mm/min), com um potencial de 934 minutos de lingotamento.

Tabela 4.5 - Comparativo de desgaste da válvula submersa.

Informações	Formulação	
	Amostra A	Amostra B
Veio	H	G
Desgaste total (mm)	103,05	87,51
Taxa de desgaste médio (mm/min)	0,092	0,078
Potencial do tubo/ <i>set point</i> médio (mm)	793,0	934,0

4.10 Consumo de Pó Fluxante

Os testes apresentaram um consumo de pó de 0,32 kg/m² para a amostra B e 0,40 kg/m² para a amostra A. O valor de consumo de pó para a Amostra B foi considerado baixo e teve que ser aumentado, pois o baixo consumo pode afetar a lubrificação do molde. O ajuste foi realizado por meio da redução de aproximadamente 15% na viscosidade do produto isento de flúor.

Foi enviado um novo lote e realizado um novo teste em um sequencial de 11 corridas tendo o valor do consumo aumentado para 0,37 kg/m², considerado um bom resultado e garantindo assim uma maior infiltração da camada líquida.

5 CONCLUSÕES

Este trabalho visou comparar o comportamento entre um pó fluxante tradicional com flúor (amostra A) e um pó fluxante isento de flúor (amostra B), durante o lingotamento contínuo de um aço Baixo Carbono. Com isso, foi possível concluir que:

- A amostra B apresentou taxa de fusão, viscosidade, temperatura de fusão e cristalinidade menores e uma maior fluidez quando comparada com a amostra A, o que resulta em uma melhor lubrificação e maior transferência de calor;
- Na aplicação industrial, a amostra B apresentou espessura da camada líquida e consumo de pó fluxante similares, uma maior absorção de Al_2O_3 e menor desgaste da válvula submersa quando comparada com a amostra A, o que resulta em um aço mais limpo, com diminuição da corrosão do maquinário, um dos objetivos da substituição do flúor.

Garantir uma boa lubrificação durante o lingotamento dos aços baixo carbono é o principal parâmetro para assegurar uma boa qualidade do lingote de aço. A primeira pele de aço, solidificada no molde, é frágil e se faltar lubrificação pode ocasionar uma problema de agarramento, e em casos mais graves um rompimento de veio, o que acarretaria em um alto custo a ser pago pela aciaria. Portanto, isso significa que, principalmente, para esse tipo de aço, o pó fluxante deve apresentar qualidades para uma boa lubrificação.

A partir dos resultados apresentados, o produto isento de flúor atendeu as expectativas e mostrou ser um substituto adequado ao material tradicional, isto é, formulações contendo flúor (amostra A). A causa principal foi que a viscosidade, o principal parâmetro para se garantir uma boa lubrificação foi um pouco menor para a formulação sem flúor (amostra B), garantindo uma camada líquida infiltrada entre o molde e a pele do aço.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar mais testes comparando a amostra B com a amostra A sendo aplicadas em dois veios simultaneamente e depois trocando os veios, buscando obter os seguintes dados:

- Análise do pH da água de refrigeração do molde;
- Amostra da camada líquida das duas formulações;
- Inspeção das placas com fotos das marcas de oscilação;
- Informação dos gráficos de taxas de transferência de calor dos dois veios.

- Estudar uma formulação para outros tipos de aço, como por exemplo, para os Aços Peritéticos, que são os aços onde o controle de extração de calor tem uma alta incidência sobre a qualidade superficial do lingote. Essa extração é controlada pela precipitação da Cuspidina, um composto cristalino complexo a base de silício, cálcio, flúor e oxigênio ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$).

7 PRODUÇÃO TÉCNICO-CIENTÍFICA GERADA DURANTE O MESTRADO

Artigo completo em periódico:

- KLUG, JEFERSON L., SILVA, DANIEL R., FREITAS, SUZANA L., PEREIRA, MÁRCIA M. S. M., HECK, NESTOR C., VILELA, ANTÔNIO C. F., JUNG, DETLEF. Fluorine-Free Mould Powders for Billet Casting - Technological Parameters and Industrial Tests. Steel Research International. , v.83, p.791 - 799, 2012.

Participação em eventos, sendo publicados os seguintes trabalhos completos em anais de congressos:

- PEREIRA, M. M. S. M., NOHARA, E. L., FREITAS, S. L., FERREIRA, G. T., MOREIRA, W. C., LIMA, M. T. D., JUNG, D. PÓS FLUXANTES ISENTOS DE FLÚOR PARA LINGOTAMENTO DE PLACAS – TESTES INDUSTRIAIS In: 45º Seminário de Aciaria - Internacional, 2014, Porto Alegre. Anais do 45º Seminário de Aciaria - Internacional. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, 2014. Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Meio digital. Home page: [<http://www.abmbrasil.com.br/anais>];
- PEREIRA, M. M. S. M., NOHARA, E. L., FREITAS, S. L., FERREIRA, G. T., FERREIRA, M.F, KLUG, J., D., JUNG, D. F-FREE MOULD POWDERS FOR LOW CARBON STEEL SLAB CASTING - TECHNOLOGICAL PARAMETERS AND INDUSTRIAL TRIALS, In: 20a Conferencia del Acero IAS | 20th IAS Steel Conference IAS, 2014, Rosario, Santa Fe, Argentina.

8 REFERÊNCIAS

ASTH, H. G., Desenvolvimento de Escórias de Refino Secundário para o Forno Panela da V&M do Brasil. Dissertação de Mestrado. UFMG, Belo Horizonte, 2011.

BARCELLOS, V.K., Análise da Transferencia de Calor durante a Solidificação de Aços em Moldes no Lingotamento Contínuo. Dissertação de Mestrado. UFRGS, Porto Alegre, 2007.

BEZUIDENHOUT, G.A., The Effect of Alumina Pick-up on Mould Flux Behavior in Continous Casting. Master Dissertation, University of Pretoria, Pretoria, 1999.

BRANDALEZE, E., DI GRESIA, G., SANTINI, L., MARTÍÍN, A., BENAVIDEZ, E., Mould Fluxes in the Steel Continuous Casting Process. Science and Technology of Casting Processes. Chapter 7, Argentina, 2012.

CARLI, R., TINTORI, S., MARINI, G., FOX, A.B, LEVER, D., Development of Fluorine-Free Fluxes for Structural Steel Billet Casting. 15th IAS Steelmaking Conference, San Nicolas, Argentina, 2005.

CHOI, S. Y., LEE, D. H., SHIN, D. W., CHOI, S. Y., CHO, J. W., PARK, J. M., Properties of F-Free Glass System as a Mould Flux: Viscosity, Thermal Conductivity and Crystallization Behavior. Journal of Non-Crystallines Solids 345&346 p. 157-160, South Korea, 2004.

DÄCKER, C., EGGERTSSON, C.; Lönnqvist, J., Development of a Laboratory Method for Characterisation of Mould Powder Melting Rate Molten. Santiago, Chile, 2009, CHAPTER 04 Mold Fluxes and Casting

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG e.V., Berlin. DIN 51730: Determination of Fusibility of Fuel Ash. Apr. 1998.

DIEGO, A. A. *et al.* Influência do fluxante na redução do desgaste de válvula submersa no molde de lingotamento contínuo. SEMINÁRIO DE ACIARIA – INTERNACIONAL, 41., 2010, Resende. Anais, São Paulo: ABM, 2010. p. 728-35.

FACO, R. J., Levantamento das Inclusões nos Principais Grupos de Aços Produzidos em Aciaria do Tipo LD. Dissertação de mestrado, USP, São Paulo, 2005.

FERREIRA, F. B., Análise e Verificação de Variáveis do Processo como Causas para o Sucateamento por Macroinclusões em uma Aciaria de Aços Especiais. trabalho de diplomação, UFRGS, Rio Grande do Sul, Novembro, 2011.

FOX, A.B., MILLS, K.C., LEVER, D., BEZERRA, C., VALADARES, C., UNAMUNO, I. Development of Fluoride-free Fluxes for Billet Casting. ISIJ International, 2005, v. 45(7), p. 1051-1058.

GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C.A.; CHEUNG, N., Lingotamento Contínuo de Aços. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2006.

INTERTOX, Parecer Técnico Aspectos Toxicológicos e Ecotoxicológicos: Bórax, Flúor e Fluoreto de Cálcio (Fluoretos). Maio 2014.

JANKE, D.; SCHULZ,T.; TONELLI,T.; CIMARELLI, T.; HOLAPPA, L.; SHILOV, A.; HAVETTE, E.; VIGUET-CARRIN, C.; VALENTIN, P.;BRUCH, C., Improvement of Casting Fluxes and Slags by Minimization of Environment – Polluting and Corrosive Constituents (fluorine, alkali components). European Commission, Technical Steel Research, Casting and Solidification, Final Report. Directorate-General for Research, 2003.

KLUG, J. L., Crystallization Control for Fluorine Free Slags using the Single Hot Thermocouple Technique. Doctoral Thesis, UFRGS & Technische Universitat Bergakademie Freiberg, Germany, Freiberg, 2012.

KLUG, JEFERSON L., SILVA, DANIEL R., FREITAS, SUZANA L., PEREIRA, MÁRCIA M. S. M., HECK, NESTOR C., VILELA, ANTÔNIO C. F., JUNG, DETLEF. Fluorine-Free Mould Powders for Billet Casting - Technological Parameters and Industrial Tests. Steel Research International. , v.83, p.791 - 799, 2012.

KLUG, J. L.; HECK, N. C.; VILELA, A. C. F.; SILVA, A.L., Investigation of Fluorine-Free Mould Fluxes Properties. 64° Congresso Annual da ABM, Belo Horizonte, 2009a.

KLUG, J.L., FREITAS, S. L., PEREIRA, M. M. S. M., HECK, N. C., SILVA, D. R., VILELA, A. C. F., JUNG, D., Fluorine-Free Mould Powders For Billet Casting – Technological Parameters. In 41st Steelmaking Seminar – International, A. Brasil, Editor. 2010: Resende - Rio de Janeiro. p. 415-424.

KLUG, J.L., FREITAS, S. L., PEREIRA, M. M. S. M., HECK, N. C., VILELA, A. C. F., JUNG, D., Development of Fluorine-Free Mould Powders. In 40st Steelmaking Seminar – International, A. Brasil, São Paulo – São Paulo, 2009.

KÖLBL, N.; HARMUTH, H., Hot Stage Microscopy for In Situ Observation of the Melting and Crystallisation Behaviour of Mould Powders. SCANMET III – 3rd International Conference on Process Development in Iron and Steelmaking, Sweden, 2008.

KÖLBL, N.; MARSCHALL, I.; HARMUTH, H., Investigation of the Melting Behaviour of Mould Powders. VIII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts Proceedings, Santiago, Chile, 2009.

LAGERBERG, J.L.; VAN DER PLAS, D.W., Mould Instrumentation to study the casting behavior of billets. Proceedings of the 2nd European Continuous Casting Conference, V.1, VDEh, Dusseldorf, pp. 162-168 (1994)

LEVIN, E. M.; ROBBINS, C.R.; MCMURDIE, H. F., Phase Diagrams for Ceramists. 5th edition. Columbus: The American Ceramic Society, 1985, v. 1.

LI, G., WANG, H., DAÍ, Q., ZHAO, Y., LI, J., Physical Properties and Regulating Mechanism of Fluoride-Free and Harmless B₂O₃ – Containing Mould Flux. Journal of Iron and Steel Research International, China, 2007.

MILLS K., Mold powder for continuous casting. Course sponsored by IAS,(Instituto Argentino de Siderurgia), San Nicolas, Argentina, published by IAS, August 2003

MILLS K., Mould powders for continuous casting. Curso ministrado na Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda, Volta Redonda, Rio de Janeiro, 1995.

MILLS, K., The Making, Shaping and Treating of Steel. chapter 8. The AISE Steel Foundation, Pittsburgh.2003.

MILLS, K.C., FOX, A.B., THACKRAY, R.P. and LI, Z., The performance and properties of mould fluxes. VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004.

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.

NAKADA, H., NAGATA, K. Crystallization of CaO-SiO₂-TiO₂ Slag as a Candidate for Fluorine Free Mould Flux, *ISIJ International*, vol 46, nr 3: 441-449. Tokyo, Japan, 2005.

PENNA, L. V., Trinca de Solidificação Off-Cornerno Lingotamento Contínuo de Tarugos. Dissertação de Mestrado, Belo Horizonte, 2005.

PEREIRA, M. M. S. M.; NOHARA, E. L.; FREITAS, S. L.; FERREIRA, G. T.; MOREIRA, W. C.; LIMA, M. T. D.; JUNG, D., Pós Fluxantes Isentos de Flúor para Lingotamento de Placas – Testes Industriais. In: Seminário de Aciaria, 45°, 2014, Porto Alegre. Anais do 45° Seminário de Aciaria, São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, 2014^(a). Meio de divulgação: Digital. Home Page: <<http://www.abmbrasil.com.br/anais>>.

PEREIRA, M. M. S. M.; NOHARA, E. L.; FREITAS, S. L.; FERREIRA, G. T.; MOREIRA, W. C.; LIMA, M. T. D.; KLUG, J. L.; JUNG, D., F-free mould powders for low carbon steel slab casting - technological parameters and industrial trials. In: IAS Steel Conference, 20th, 2014. 20th IAS Steel Conference, Rosario, Argentina 2014^(b).

PINHEIRO, C. A.; SAMARASEKERA, I. V.; BRIMACOMBE, J. K., Mold Flux for Continuous Casting of Steel. Part V. *Iron and Steelmaker*, feb. 1995, p. 37-39.

PINHEIRO, C. A.; SAMARASEKERA, I. V.; BRIMACOMBE, J. K., Mold Flux for Continuous Casting of Steel. Part VI. *Iron and Steelmaker*, mar. 1995, p. 76-77.

PINHEIRO, C.A., I.V. SAMARASEKERA, and J.K. BRIMACOMBE, Mold Flux for Continuous Casting of Steel, Part XV. *Iron and Steelmaker*, 1995 (December). P 43-52.

PINHEIRO, C.A., I.V. SAMARASEKERA, and J.K. BRIMACOMBE, Mold Flux for Continuous Casting of Steel. Part XIV. *Iron and Steelmaker*, 1995 (December). P 54-56.

PINHEIRO, C.A.; SAMARASEKERA I. V., BRIMACOMBE J.K., Mould flux for Continuous casting of steel - Part I e II. Iron and Steelmaker. ISS; October 1994. v.62, p.55-56.

QI, X., WEN, G. H., TANG, P., Investigation on Heat Transfer Performance of Fluorine-Free and Titanium-Bearing Mould Fluxes. Journal of Non-Crystalline Solids, v 345: 5444-5452. China, 2008.

REDDY, V.P., SANKARANARAYANAN, S. R., Prediction of alumina pick-up by continuous casting. Stahl und Eisen, 2008. 128 (6): p. 41-45.

RIZZO, E. M. S., Introdução aos processos de lingotamento dos aços. São Paulo, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2006.

SARASWAT, R., FOX, A.B., MILLS K., LEE, P.D., DEO, B., The factors affecting powder consumption of mould fluxes. Scandinavian Journal of Metallurgy, Vol 33: 85-91, Denmark, 2004.

SCHULZ, T., LYCHATZ, B., HAUSTEIN, N., JANKE, D., Structurally Based Assessment of the Influence of Fluorides on the Characteristics of Continuous Casting Powder Slags. The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International, Vol 44: 317-327, 2013.

SCHULZ, T; JANKE, D; HELLER, H.P.; LYCHATZ, B., Entwicklung Umweltfreundlicher Stranggießschlacken. Stahl und Eisen, v. 128, n. 4, p. 65-78, 2008.

SHAHBAZIAN, F., Experimental Studies of the Viscosities in the CaO-FeOSiO₂-CaF₂ Slags. Scandinavian Journal of Metallurgy, 2001. 30: p. 302-308.

SHU, Q., WANG, Z., KLUG, J.L., CHOU, K., SCHELLER, P.P., Effects of B₂O₃ and TiO₂ on Crystallization Behavior of Slags in Al₂O₃-CaO-MgO-Na₂O-SiO₂ System. Steel Research. 2013; vol 84: 1138–1145.

SHU, Q., WANG, Z., KLUG, J. L., CHOU, K., SCHELLER, P. R., Effect of TiO₂ and B₂O₃ on Crystallisation Behavior of Some Slags in Al₂O₃-CaO-MgO-Na₂O-SiO₂ System. In MOLTEN 12 - Ninth International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts. 2012, The Chinese Society for Metals: Beijing, China.

SILVA, D. R., Análise Termodinâmica da Formação de Al_2O_3 durante o Lingotamento Contínuo Através da Interação Química entre Pós Fluxantes Sem Flúor e uma Liga de Fe Líquido Saturada com Alumínio e Oxigênio. Dissertação de mestrado. Porto Alegre: UFRGS; 2010.

SILVA, D. R.; FREITAS, S. L., KLUG, J.L., PEREIRA, M. M. S. M., RIHL, D. J., HECK, N. C., VILELA, A. C. F., JUNG, D., Development of Fluorine Free Mould Powder For Using In Continuous Casting Of Billets – Preliminary Industrial Test, in 42st Steelmaking Seminar – International, A. Brasil. Bahia, Salvador, 2011.

SILVA, G. F. B. L. Lingotamento contínuo e defeitos de laminação. Disponível em: <moodle.stoa.usp.br/mod/resource/view.php?id=45849>. Acesso em: 25/01/2015.

SOARES, R. B., Fluxantes para Molde em Lingotamento Contínuo. Dissertação de mestrado. Porto Alegre, UFRGS; 1998.

STOLLBERG DO BRASIL, Procedimento Integrado, P.I.-9.11, revisão 14, 02/10/2014.

STOLLBERG DO BRASIL, Procedimento Integrado, P.I.-9.7, revisão 20, 21/06/2013.

S&B Industrial Minerals GmbH, Stollberg Germany, Analytical Methods and Equipment for Quality Control. Rev. November 24, 2014.

TA INSTRUMENTS: Rotational Viscometer (VIS 403). Disponível em: <<http://thermophysical.tainstruments.com/instruments/rotation-viscometer-vis-403/>>. Acesso em: 25/01/2015.

TAKEUCHI, E., BRIMACOMBE, J. K., The Formation of Oscillation Marks in the Continuous Casting of Steel Slabs. Metallurgical Transactions, Volume 15B, Vancouver, Canada, September, 1984.

VILELA, A.C.F., SOARES, R.B., Lingotamento Contínuo de Blocos e Tarugos. Livro publicado pela ABM (Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais), Brasil, 2002.

WANG, Q., S. He, and MILLS, K.C., Research on Decreasing Fluorine content from Continuous Casting Mould Fluxes, in 4th International Conference on Continuous Casting of Steel in Developing Countries. 2011, China.

WANG, Q., SHU, Q, and CHOU, K., Steel Research International, DOI 10.1002/srin.201200256, 2013.

WANG, Z., SHU, Q. and CHOU, K., High Temp. Mater. Processes, DOI 10.1515/htmp-2012-0137, 2013.

WEN, G.H., ZHU, X.B., TANG, P., YANG, B., YU, X., Influence of Raw Material Type on Heat Transfer and Structure of Mould Slag. ISIJ International, Vol 51. 2011

YU, X., WEN, G. H., TANG, P., WANG, H. Investigation on viscosity of mould fluxes during continuous casting of aluminium containing TRIP steels. Mould Slag. ISIJ Int. 2004;44(5):836-845.

ZASOWISKI, P. J., SOSINSKY, D.J. Control of Heat Removal in the Continuous Casting. Steelmaking Conference Proceedings, pag 253-259. 1990.

ZHANG, L., THOMAS, B.G. Inclusions in continuous Casting of Steel, XXIV National Steelmaking Symposium, Morelia, Mich, Mexico, 26-28, Nov 2003, pp 138-183.