

DESENVOLVIMENTO DE FLUXANTE ISENTO DE FLÚOR APLICADO EM AÇOS BAIXO CARBONO

Jayme Alves de Souza Junior ¹

José Carlos de Pontes Junior ²

Sandro de Souza Santos ³

Maria Carolina Campello Bezerra ⁴

Cláudio Antônio Goulart Valadares ⁵

Alexandra de Almeida Diego ⁶

Resumo

O fluxante é composto por uma mistura de materiais não metálicos que, em contato com o aço líquido, funde formando escória que age principalmente como lubrificante e controla a transferência de calor na interface placa/molde durante o lingotamento contínuo de aços. O fluxante sem flúor, quando comparado ao fluxante convencional, apresenta como vantagens a redução tanto do desgaste da máquina, quanto da válvula submersa. A sua aplicação no lingotamento contínuo de placas tem sido um grande desafio no que se refere à sua viabilidade operacional aliado à qualidade interna e superficial das placas. Outro diferencial do fluxante sem flúor é a redução de problemas ambientais, devido à contaminação da água do resfriamento secundário por fluoretos. Considera-se que as propriedades dos fluxantes, como composição química, viscosidade, temperaturas de amolecimento, fusão e fluidez, velocidade de fusão etc., devem estar adequadas à composição química e às propriedades mecânicas a quente do aço, bem como aos parâmetros operacionais de temperatura, velocidade de lingotamento, frequência de oscilação do molde, entre outros. Este trabalho mostra uma análise preliminar do uso do fluxante sem flúor no que se refere à viabilidade operacional, qualidade das placas produzidas e contaminação da água de refrigeração secundária da máquina. Também são analisados fatores operacionais como desgaste de SEN, consumo do fluxante, nível de escória no molde e o comportamento dos termopares do sistema de detecção de rompimento (MSD).

Palavras-chave: Fluxantes sem flúor; Propriedades físico-químicas; Lingotamento contínuo de placas.

DEVELOPMENT OF FLUORINE-FREE MOULD FLUX APPLIED IN LOW CARBON STEEL

Abstract

The mould flux is a mixture of non-metallic oxides that, in contact with liquid steel melts, becomes a liquid slag which the mainly function is to lubricate and control heat transfer between mould and strand during the continuous casting process. The mould flux without fluoride has the advantage of decreasing the wear of machine and the SEN in comparison to common mould flux. The application in Continuous Casting of Slabs has been a great challenge in relation to the operational viability together with internal and surface quality of slabs. Another differential is the decrease of environmental issues on account of the contamination of secondary cooling water by the fluorides. It is considered that properties of mould flux as chemical composition, viscosity, softening, melting flowing temperatures, fusion rate, etc, should be suitable to the chemical composition and the mechanical properties at elevated temperatures of steel and also the operational parameters such as casting temperature, casting speed, mould frequency, among others. This work presents a preliminary analysis in relation to operational viability, analysis of surface quality of slabs, measurements of fluorides content in the water of secondary cooling of machine. In addition to that, the analyses of operational features as measurements of wear of SEN, mould flux consumption, slag pool and behavior of thermocouples of detection system break outs (MSD) are considered.

Key words: Mould flux without fluoride; Physical chemical properties; Cristislab continuous casting.

¹Engenheiro Metalurgista, Especialista de Processo de Produção de Placa, ArcelorMittal Tubarão, Av. Brigadeiro Eduardo Gomes, 930, Jardim Limoeiro, Cep 29163-970, Serra, ES, Brasil. E-mail: jayme.souza@arcelormittal.com.br

²Engenheiro Metalurgista, Gerente da Área de Confiabilidade de Produção de Placa, ArcelorMittal Tubarão, Av. Brigadeiro Eduardo Gomes, 930, Jardim Limoeiro, Cep 29163-970, Serra, ES, Brasil. E-mail: jose.pontes@arcelormittal.com.br

³Mestre em Engenharia, Gerente da Área de Operação de Lingotamento Contínuo, ArcelorMittal Tubarão, Av. Brigadeiro Eduardo Gomes, 930, Jardim Limoeiro, Cep 29163-970, Serra, ES, Brasil. E-mail: sandro.santos@arcelormittal.com.br

⁴Mestre em Engenharia, Engenheira de Produção Química, Diretora de Vendas e Marketing, Carbox Resende Química Ind. Com. Ltda, Rod. Presidente Dutra, Km 298, Polo Industrial, CP 81891, Cep 27537-000, Resende, RJ, Brasil. E-mail: carolina@carbox.com

⁵Mestre, Engenheiro Metalurgista, Assessoria Estratégica da Carbox Resende Química Ind. Com. Ltda, Rod. Presidente Dutra, Km 298, Polo Industrial, CP 81891, Cep 27537-000, Resende, RJ, Brasil. E-mail: cvaladares@carbox.com

⁶Engenheira de Materiais, Engenheira de Desenvolvimento de Produto da Carbox Resende Química Ind Com Ltda. Rod. Presidente Dutra, Km 298, Polo Industrial, CP 81891, Cep 27537-000, Resende, RJ, Brasil. E-mail: alexandra.diego@carbox.com

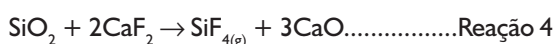
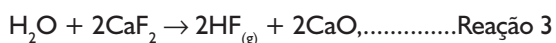
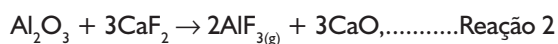
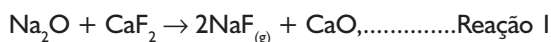
I INTRODUÇÃO

O fluxante é uma mistura de matérias primas, naturais ou sintéticas, com adição de carbono, que em contato com aço líquido funde e atua conforme cada condição específica de lingotamento. As principais funções são lubrificar e controlar a transferência de calor na interface molde/pele solidificada, além de prevenir a reoxidação do aço, observar inclusões e promover o isolamento térmico sobre o aço líquido no molde. A composição química do fluxante varia conforme as condições requeridas. Em sua grande maioria, a formação predominante é de tetraedros de SiO_2 , formando cadeias com viscosidade, taxa de fusão e temperatura de cristalização que podem ser alteradas por:

- anfóteros: Al_2O_3 e B_2O_3 , que mudam de comportamento conforme a matriz;
- modificadores: CaO , MgO , BaO , SrO , Na_2O , Li_2O e K_2O , que quebram a cadeia de silicato; e
- fluidizantes: F , que facilmente substitui o oxigênio bivalente resultando na quebra da corrente Si-O e, consequentemente, diminuem a viscosidade da escória.⁽¹⁻⁴⁾

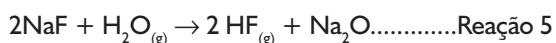
O flúor desempenha um papel importante no controle da viscosidade, temperatura de cristalização e fração cristalizada no filme de escória, que contribuem diretamente com a lubrificação. O flúor é responsável também pela formação da cuspidina ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$), que atua no controle da transferência de calor na interface molde/pele solidificada. Como consequência do uso do flúor, ocorrem a formação e a emissão de fluoretos, que são significativos para o aumento da acidez da água de refrigeração secundária da máquina de lingotamento, favorecendo a erosão e desgaste do equipamento.

Zaitsev et al.⁽⁵⁾ realizaram experimentos de laboratório e testes industriais com fluxantes contendo flúor. Constataram emissões de $\text{HF}_{(g)}$ fluoretos solúveis (ex. NaF) e insolúveis. As reações 1 a 4 descrevem a emissão de fluoretos como gás.



Sabe-se que $\text{NaF}_{(g)}$ e $\text{HF}_{(g)}$ são formados em temperaturas acima de 530°C e que o $\text{SiF}_{4(g)}$ e $\text{AlF}_{3(g)}$ formam em temperaturas mais elevadas.

A umidade reage com flúor de acordo com a Reação 5:



Emissões de criolita (Na_3AlF_6) são aproximadamente 100 vezes maiores do que CaF_2 . Geralmente, é adicionado $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ou aplicado no *spray* da água de refrigeração para compensar o aumento da acidez da água. No Brasil, atualmente, é adicionado $\text{Na}(\text{OH})_2$.⁽⁵⁾

Existem registros de testes industriais com fluxantes sem flúor no lingotamento contínuo de tarugos e blocos, sendo até possível encontrá-los disponíveis para venda no mercado atual, mas o desenvolvimento de fluxante sem flúor para placas ainda não está consolidado.

Sabe-se que a viscosidade é um parâmetro importante no desenvolvimento de fluxantes para lingotamento contínuo de blocos. Em relação ao Lingotamento Contínuo de Placas, além da viscosidade, a transferência de calor da escória também deve ser considerada como um parâmetro importante no controle de defeitos superficiais. Assim, é inevitável que se controle a cristalização da fase cuspidina na escória para o controle da transferência de calor horizontal na interface placa/molde. A simples substituição de F por B_2O_3 não é suficiente, por isso é necessária a elaboração de uma composição química que, simultaneamente, regule tanto a viscosidade quanto a cristalização da escória.⁽⁶⁻⁸⁾

Este trabalho mostra os resultados iniciais do acompanhamento do uso do fluxante sem flúor no lingotamento contínuo de placas. São analisados, entre outros fatores, a viabilidade operacional, a qualidade das placas produzidas e a contaminação da água de refrigeração secundária da máquina e a alteração de sua acidez. Também é considerado o desgaste de SEN, consumo do fluxante, nível de escória no molde e o comportamento dos termopares do sistema de detecção de rompimento (MSD).

2 MATERIAL E MÉTODOS

A Carbox disponibilizou dois fluxantes, denominados como "A" e "B", ambos sem flúor para teste nas máquinas de lingotamento contínuo de placas de dois veios na Arcelor Mittal Tubarão. O pó sem flúor foi testado sempre em um veio das máquinas de lingotamento nº 1 (MLC#1) e nº 2 (MLC#2), e o pó de referência, denominado de "Ref", foi usado no outro veio da máquina.

As Tabelas 1 a 4 apresentam os dados de análise química e propriedades físico-químicas dos fluxantes citados.

O fluxante "A" foi testado em 15 corridas de três sequenciais de distribuidor na MCL#1 e o fluxante "B" foi testado em 12 corridas de quatro sequenciais de distribuidor 4 na MCL#2. Durante os testes, o fluxante "Ref" era utilizado no outro veio como referência na comparação de resultados de desempenho.

Para verificação da escória líquida foram coletados também dados da espessura de escória do fluxante líquido, conforme mostra o diagrama esquemático da Figura 1.

O consumo dos fluxantes, que é a medida indireta de lubrificação do molde é calculado pela Equação 1:

Tabela 1. Dados de análise química dos fluxantes “A” e “B”

Fluxante	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	F	Li ₂ O	B ₂ O ₃	MgO	C _{total}	CaO/SiO ₂
“A”	28,5	26,5	3,0	15,0	-	-	3,5	4,5	5,5	0,93
“B”	30,0	25,5	3,5	14,5	-	0,2	4,0	4,5	5,0	0,85

Tabela 2. Dados de análise química do fluxante referência “Ref”

Fluxante	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	F	Li ₂ O	B ₂ O ₃	MgO	C _{total}	CaO/SiO ₂
“Ref”	33,5	31,0	3,0	10,0	7,5	-	-	2,3	4,5	0,94

Tabela 3. Propriedades físico-químicas dos fluxantes “A” e “B”

Fluxante	Temperatura de fusão calculada (°C)	Temperatura de cristalização calculada (°C)	Viscosidade calculada a 1.300°C (P)	Densidade aparente (g/cm ³)
“A”	1.103	1.107	1,7	0,4
“B”	1.099	1.088	2,3	0,5

Tabela 4. Propriedades físico-químicas do fluxante referência “Ref”

Fluxante	Temperatura de fusão calculada (°C)	Temperatura de cristalização calculada (°C)	Viscosidade calculada 1.300°C (P)	Densidade aparente (g/cm ³)
“Ref”	1.050	1.142	1,2	0,6

ParaKg / s

$$Q_s = \frac{q}{(w.t.7,6).l} \quad (1)$$

onde:

- Q_s = consumo específico;
- q = quantidade de fluxante utilizada (kg);
- w = largura do molde (m);
- t = espessura do molde (m); e
- l = comprimento da placa lingotada (m).

A avaliação do desgaste das válvulas submersas (SEN) foi realizada levando-se em consideração o diâmetro externo da válvula (φ) antes e após o intervalo de e lingotamento (Figura 2).

Pela Equação 2 pode-se realizar o cálculo do desgaste de SEN:

$$\text{Desgaste SEN} = \frac{(\phi_0 \phi_f)}{t} \quad (2)$$

onde:

- φ₀ = diâmetro inicial;
- φ_f = diâmetro final; e
- t = tempo de lingotamento total.

O pH da água de refrigeração secundária da máquina também foi alvo de avaliação. A amostragem da água foi realizada de forma distinta nas máquinas 1 e 2. Na MCL #1 a coleta da água foi realizada somente no veio 2 (durante o uso do Fluxante “A”) através de um coletor previamente instalado no segmento zero (Figura 3). No veio 1 (uso do pó de referência) não foi possível a coleta de água, pois o dispositivo não estava disponível.

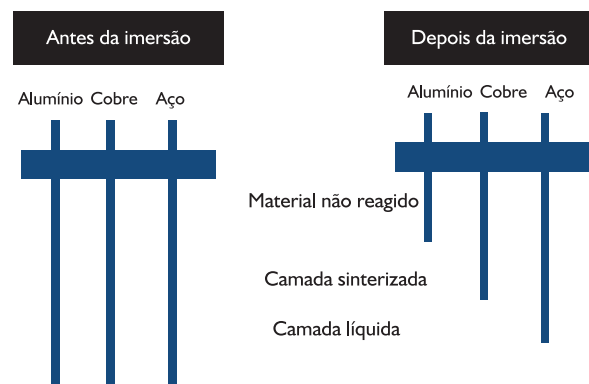


Figura 1. Diagrama Esquemático do teste para determinação da espessura de escória líquida.⁽⁹⁾

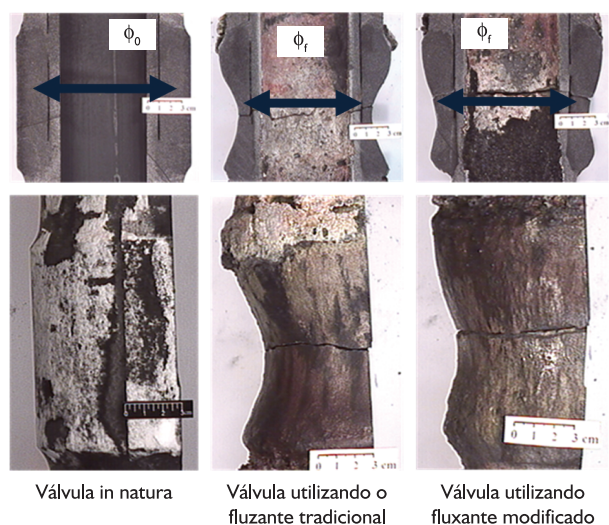


Figura 2. Exemplo de medição de desgaste de SEN.⁽¹⁰⁾

A sistemática de coleta das amostras da água de refrigeração na MCL#2, foi realizada em ambos os veios, com o fluxante “B” e o “Ref”. O local da coleta é mostrado na Figura 4.

Destaca-se o grau de dificuldade de coleta dessas amostras, pois, para que tivesse representatividade, o ponto de captação deveria estar na posição superior da máquina mais próximo possível do molde, para evitar diluição da água ‘contaminada’ com o pó. As amostras foram enviadas para análise de pH imediatamente após a coleta. Os resultados obtidos com o uso do pó sem flúor foram comparados com a água coletada na ‘torre de água de spray’, água que abastece o sistema de resfriamento secundário e que é considerada como referência inicial de pH, representando as propriedades da água antes do contato com o fluxante. A coleta de amostra na Torre de Spray foi realizada 5 minutos após a retirada nos veios, com o objetivo de comparar a variação de pH antes e depois da contaminação por fluoretos.

Quanto à qualidade, são analisados resultados de qualidade de placas e bobinas produzidas com os referidos pós, levando em consideração os resultados de esfoliação das bobinas e alguns defeitos clássicos de placas.



Figura 3. Coletor de água do veio I da MCL #1.

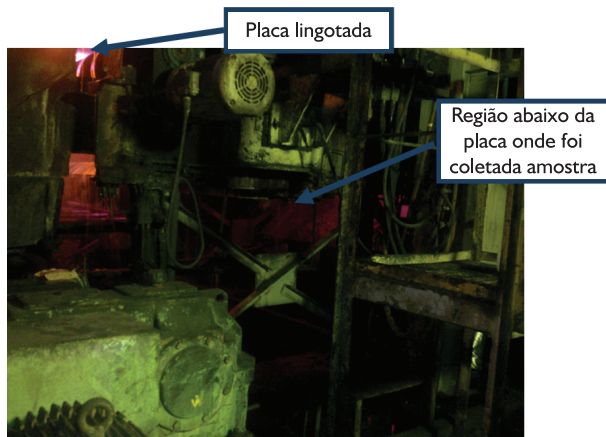


Figura 4. Coleta de água na MCL #2 nos veios 3 e 4.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados de espessura de escória líquida, consumo do fluxante, pH da água de refrigeração da máquina e diâmetro da SEN, que foram coletados durante o acompanhamento, estão apresentados nas Tabelas 5 a 8 e Figura 5.

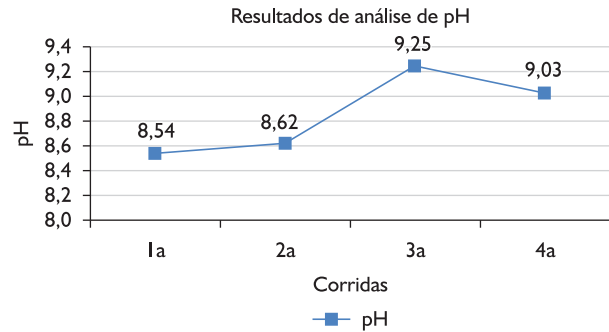


Figura 5. Resultados de análise de pH coletados na MCL #1 veio 2.

Tabela 5. Dados coletados durante acompanhamento

Fluxante	Espessura média de escória (mm)	Consumo (kg/t)	pH
“A”	13,5 ± 6,5	0,32	8,90 ± 0,16
“B”	19,0 ± 6,5	0,32	8,40

Tabela 6. Dados coletados durante o acompanhamento

Fluxante	Espessura média de escória (mm)	Consumo (kg/t)	pH
“Ref”	12,5 ± 6,5	0,40 a 0,50	8,13*

* Resultados comparados com a análise de pH de 8,59 realizada na Torre Spray.

Tabela 7. Desgaste de SEN após o uso dos fluxante “A” e “Ref”

Fluxante	Taxa de desgaste de fluxante “A” (mm/h)	Taxa de desgaste de fluxante “Ref” (mm/h)
Medição 1	2,57 ± 0,26	3,21 ± 0,58
Medição 2	2,05 ± 0,26	2,05 ± 0,58

Tabela 8. Desgaste de SEN após o uso dos fluxante “B” e “Ref”

Fluxante	Taxa de desgaste de fluxante “B” (mm/min)	Taxa de desgaste de fluxante “Ref” (mm/min)
Medição 1	2,63	2,85

Tabela 9. Resultados de esfoliação em bobinas

Fluxante	Quantidade de bobinas	Percentual (%)
“A” e “B”	280	6,7
“Ref”	258	10,5
Total Geral	538	8,5

Tabela 10. Resultados de escarfigem, corte e alarme de colamento

Pó	Quant. Prod.	DL		IP		Alarme de colamento	
		n° ocorr.	(%)	n° ocorr.	(%)	n° ocorr.	(%)
“A” e “B”	248	4	1,7	3	1,1	7	2,7
“Ref”	220	1	0,2	1	0,5	1	0,4
Total geral	467	5	1	4	0,8	7	1,6

A espessura de escória medida nas corridas acompanhadas ficou entre 10 mm e 20 mm, dentro do padrão de referência. O consumo médio de 0,32 kg/t é considerado menor que o padrão, apesar de não terem ocorrido registros anormais de colamento de aço no molde. No geral, os termopares do sistema de detecção de rompimento (MSD) não apresentaram anormalidades durante o uso dos fluxantes “A” e “B”, mas foi observada que o fluxante “A” teve comportamento dos termopares superior e inferior mais próximo.

O valor de pH correspondente a 8,9 refere-se à média dos resultados obtidos na MLC#1 veio 2, onde foi usado o fluxante “A”. Foi coletada basicamente uma amostra por corrida durante um sequencial de 4 corridas (Figura 5).

Os resultados da Figura 5 mostram uma tendência de aumento do pH durante o uso do fluxante sem flúor, reduzindo a acidez da água de refrigeração da máquina e uma possível degradação da mesma.

Os valores de pH correspondentes a 8,40 e 8,13 referem-se às amostras coletadas em ambos os veios da MCL #2. Neste caso, foi realizada somente uma medição em cada veio, ambos na 5ª corrida (última corrida de um sequencial) e foi comparado também com a amostra de água coletada na Torre Spray, que apresentou pH de 8,59. A redução de pH da água da Torre de Spray para a máquina foi de 2,2% no veio com o fluxante sem flúor “B” e de 5,4% no veio com o fluxante referência “Ref”. Pode-se concluir que a redução de pH é menor durante o uso do fluxante sem flúor, contribuindo para a redução da acidez da água e consequente redução de desgaste da máquina.

Os resultados de medição da taxa de desgaste da SEN após uso com os fluxantes “A” e “B”, são mostrados, respectivamente, nas Tabelas 7 e 8.

Verifica-se que, após o uso dos fluxantes “A” e “B”, o diâmetro (f) da SEN é maior ou igual comparado com o fluxante “Ref”, mostrando uma menor taxa de desgaste.

Quanto à qualidade do produto, os resultados referentes à ocorrência (n° de bobinas) de esfoliação em bobinas (Tabela 9), mostram que os fluxantes sem flúor apresentam desempenho ligeiramente melhor que o fluxante padrão, porém a análise de significância (teste Q2 e Z) mostra resultados estatisticamente similares.

O mesmo ocorre para os resultados de escarfigem e corte por incrustação de pó (IP) e duplo lingotamento (DL), além da ocorrência de alarmes de colamento, onde o pó sem flúor apresenta desempenho e resultados estatisticamente similares (teste Q2 e Z) ao pó padrão (Tabela 10).

4 CONCLUSÕES

Em função dos resultados obtidos, verifica-se que:

- A análise de pH da água de refrigeração das MLC #1 e MLC #2 evidencia uma tendência de aumento levando a uma redução da acidez na água de refrigeração da máquina após o contato com o fluxante;
- Os resultados de medição de espessura de escória encontram-se dentro do padrão de referência;
- Os fluxantes “A” e “B” apresentam menor taxa de desgaste de SEN em relação ao fluxante “Ref”;
- Não há diferença significativa de resultados de qualidade do produto, placas e bobinas; e
- Os testes continuarão a ser realizados a fim de coletar mais dados e analisar a viabilidade do uso do fluxante sem flúor nas condições propostas.

REFERÊNCIAS

- 1 ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society*, v. 54, n. 10, p. 3841-51, Oct. 1932. <http://dx.doi.org/10.1021/ja01349a006>
- 2 FOX, A. et al. Development of fluoride-free fluxes for billet casting. *ISIJ International*, v. 45, n. 7, p. 1051-8, May 2005. <http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.45.1051>
- 3 PINHEIRO, C. A.; SAMARASEKERA, I. V.; BRIMACOMBE, J. K. Mould flux for continuous casting of steel. Part I e II. *Iron and Steelmaker*, v. 62, p. 55-6, Oct. 1994.

- 4 FOX, A. B. et al. Dissolution of ZrO_2 , Al_2O_3 , MgO and $MgAl_2O_4$ particles in a B_2O_3 containing commercial fluoride-free mould slag. *ISIJ International*, v. 44, n. 5, p. 836-45, Jan. 2004. <http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.44.836>
- 5 ZAITSEV, A. I. et al. Investigation of the mould powder volatiles during continuous casting. *Steel Research*, v. 65, n. 9, p. 368-74, Sep. 1994.
- 6 ZHANG, Z.; WEN, G.; ZHANG, Y. Crystallization behavior of F-free mold fluxes. *ISIJ International*, v. 18, n. 2, p. 150-8, Apr. 2011.
- 7 WEN, G. et al. Development of fluoride-free mold powders for peritectic steel slab casting. *ISIJ International*, v. 47, n. 8, p. 1117-25, Aug. 2007. <http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.47.1117>
- 8 XIN QI; WEN, G.; PING TANG. Investigation on heat transfer performance of fluoride-free and titanium-bearing mold fluxes. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 354, n. 52-54, pp. 5444-52, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.09.012>
- 9 CAMPELLO, M. C. B. *Avaliação do efeito do carbono em fluxantes para lingotamento contínuo de aços*. 2006. 129 p. Tese (Mestrado – Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- 10 DIEGO, A. A. et al. Influência do fluxante na redução do desgaste de válvula submersa no molde de lingotamento contínuo. In: 41º SEMINÁRIO DE ACIARIA – INTERNACIONAL, 41., 2010, Resende. Anais... São Paulo: ABM, 2010. p. 728-35.

Recebido em: 11/09/2012

Aceito em: 17/11/2012