

## **PROPRIEDADES FÍSICAS DE FLUXANTES PERITÉTICOS COMERCIAL FORMADOS A PARTIR DA ADIÇÃO DE RESÍDUO DE MÁRMORE CALCÍTICO.**

IGOR TEIXEIRA DA COSTA<sup>1</sup>, PATRICK QUEIROZ DOS ANJOS<sup>2</sup> ANDERSON PEREIRA MARTINS<sup>3</sup>, CÁSSIO SANTOS DE CARVALHO<sup>4</sup>, ESTÉFANO APARECIDO VIEIRA<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Msc. em Engenharia de Metalúrgica e de Materiais, IFES Vitória - Es, [igortdcosta@gmail.com](mailto:igortdcosta@gmail.com);

<sup>2</sup>Graduando em Engenharia Metalúrgica, IFES Vitória - Es, [patitqa@hotmail.com](mailto:patitqa@hotmail.com);

<sup>3</sup>Técnico em Metalurgia, IFES Vitória - Es, [andersonmartins@ifes.edu.br](mailto:andersonmartins@ifes.edu.br) ;

<sup>4</sup>Dr. Engenharia de Materiais, Aluno de pós doutoramento, IFES Vitória - Es, [cassio.carvalho@ifes.edu.br](mailto:cassio.carvalho@ifes.edu.br)

<sup>5</sup>Dr. Prof. Engenharia Metalúrgica, IFES Vitória - Es, [estefanoavieria@gmail.com](mailto:estefanoavieria@gmail.com).

Apresentado no  
Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia – CONTECC  
Palmas/TO – Brasil  
17 a 19 de setembro de 2019

**RESUMO:** Os fluxantes são escórias sintéticas utilizados no processo de lingotamento contínuo dos aços e possuem um papel fundamental na lubrificação e controle da transferência de calor horizontal entre a casca do aço e a parede do molde. Para lingotamento de aços peritéticos geralmente são utilizados pós fluxantes que formam fases cristalinas. Estas fases, em especial a Cuspidina, são responsáveis pelo aumento da resistência da transferência de calor por radiação fazendo com que o aço esfrie mais lentamente e garanta a produção de produtos isentos de defeitos tais como trincas longitudinais. Este trabalho caracterizou as propriedades físicas de um fluxante comercial com adição de resíduo de mármore, tais como temperatura de fusão, temperatura de cristalização, fases formadas e microestrutura. A principal alteração foi em relação a microestrutura, onde, a amostra com maior concentração de resíduo começou a formar grãos aciculares, isso indica que o resíduo de mármore pode ser incorporado ao fluxante comercial sem alterar suas propriedades, assim é possível reduzindo custo e impacto ambiental.

**PALAVRAS-CHAVE:** Fluxante, resíduo de mármore, lingotamento.

### **PHYSICAL PROPERTIES OF FLUXANTS COMMERCIAL PERITETICS FORMED FROM THE ADDITIONAL RESIDUE OF CALCITE MARBLE.**

**ABSTRACT:** The fluxes are synthetic slags used in the continuous casting process of steels and play a key role in the lubrication and control of the horizontal heat transfer between the steel shell and the mold wall. For casting of peritoneal steels flowing powders which form crystalline phases are generally used. These Cuspidine phases are responsible for increasing the heat transfer resistance by causing the steel to cool more slowly and guarantee the production of defect free products such as longitudinal cracks. This work characterized the physical properties of a commercial fluxing agent with addition of marble residue as melting temperature and crystallization temperature formed phases and microstructure. The main alteration was in relation to the microstructure where the sample with the highest residue concentration began to form acicular grains, this indicates that the marble residue can be incorporated to the commercial fluxante without altering its properties, thus it is possible to reduce cost and environmental impact.

**EYWORDS:** Fluxante, marble residue, casting.

### **INTRODUÇÃO**

Os pós fluxantes utilizados nos processos de lingotamento contínuos são basicamente formados pelo sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaF}_2$  e que ao entrar em contato com o metal fundido geram uma

escória líquida com características específicas para cada condição (BRANDALEZE et al., 2012; GARCIA et al., 2006). O pó fluxante infiltra-se no gap entre a casca do metal e a parede de cobre do molde resfriado a água (LI, Zushi; MILLS; BEZERRA, 2004), gerando uma película de escória sólida de 1 a 2mm de espessura, seguida de uma fina camada líquida que varia de 0,1 a 0,3 mm de espessura contra a casca (BENAVIDEZ et al., 2012; MILLS; FOX, 2003). Essas camadas são responsáveis pelas duas principais funções do pó fluxante, lubrificação e transferência de calor horizontal entre a casca e o molde [4,6-8]. O controle da transferência de calor horizontal é fundamental para a obtenção de um produto final com um bom acabamento, livre de de(GARCIA et al., 2006; LI, Z; THACKRAY; MILLS, [s.d.]; LI, Zushi; MILLS; BEZERRA, 2004; MILLS; FOX, 2003) e de problemas de operação (LI, Zushi; MILLS; BEZERRA, 2004). Esta função é correlacionada com a cristalinidade do pó fluxante, sendo o aumento da porcentagem de cristalinidade responsável pelo aumento da resistência a transferência de calor entre a casca e o molde. Para o lingotamento de aços peritéticos, devido a necessidade de evitar que o aço sofra uma perda excessiva de calor para o molde, é necessário a utilização de um pó fluxante que apresenta alta resistência a transferência de calor. Neste caso, utiliza-se o fluxante peritético, cuja principal característica é a predominância de fases cristalinas (LI, Zushi; MILLS; BEZERRA, 2004).

## MATERIAL E MÉTODOS

Para a realização deste trabalho foram criados dois pós fluxantes a partir de um pó fluxante comercial peritético conforme mostra a Tabela 1. Na Tabela 2 é apresentado a composição química do fluxante peritético comercial e também das diferentes misturas obtidas.

Tabela 1. Concentração de fluxante comercial e resíduo de mármore calcítico em cada amostra.

	Mármore (%)	Fluxante Comercial (%)	Fluorita (%)	Sílica (%)
<b>P100</b>	0	100	0	0
<b>P90FS5</b>	5	90	2	3

Tabela 2. Composição química do fluxante comercial (P100) e das amostras contendo fluxante comercial e resíduo de mármore (P95 e P90FS5).

	P100	P90FS5
<b>SiO<sub>2</sub></b>	28,20	28,49
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	4,17	3,76
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,67	0,60
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,14	0,13
<b>CaO</b>	41,67	41,45
<b>MgO</b>	1,69	2,38
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	3,84	3,47
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,13	0,12
<b>MnO</b>	0,08	0,07
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,71	0,64
<b>CaF<sub>2</sub></b>	18,70	18,88

Objetivando determinar a cristalinidade das amostras optou-se pelo teste Stollberg “modificado” (LI, Z; THACKRAY; MILLS, onde foram descarboxetados em 650°C por 16 horas ao ar para eliminação dos compostos voláteis ; fundidas em 1300 °C durante 20 minutos uma quantidade de 30g dentro um cadinho de alumina [8]; aquecidas em 610 °C por 20 minutos dentro de um cadinho de aço inoxidável para a indução da cristalização do material(LI, Zushi; MILLS; BEZERRA, 2004) e; resfriadas através de têmpera. Para observar as microestruturas formadas através do teste de Stollberg “modificado” optou-se pela técnica das lâminas delgadas (COSTA et al., 2017). As lâminas foram elaboradas seguindo as normas técnicas da ABNT/NBR. Seguindo as seguintes etapas: cortados transversalmente e embutidos em resina acrílica; lixadas e polidas para que houvesse um nivelamento da base e um bom acabamento da superfície; coladas nas lâminas e; lixadas e polidas novamente até que se atingissem uma espessura em torno de 0,3mm. As lâminas foram analisadas no microscópio óptico de luz transmitida com a utilização de um compensado de 530µ(CARVALHO et al., 2017).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Evolução Microestrutural

Ao se analisar as figuras 1 e 2 obtidos pelo microscópio de luz transmitida utilizando o método de lâmina delgada, fica claro que todas as amostras apresentaram camadas cristalinas, tornando-as, a princípio, adequadas para a fabricação de aços peritéticos. Porém, é importante avaliar a microestrutura das amostras e a presença da fase cristalina cuspidina, visto que se trata de pó fluxante peritético com a presença de flúor. A figura 1, mostra o resultado obtido para o fluxante peritético comercial (P100). Pode-se verificar o crescimento dos grãos no sentido da base (Figura 1c) em direção ao topo (Figura 1a). A figura 2 mostra o fluxante P90FS5, onde foi adicionado 5% de resíduo de mármore mais 3% de  $\text{SiO}_2$  e 2% de  $\text{CaF}_2$  no fluxante comercial aumentando a concentração de  $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$ . Percebe-se que o aumento da adição desses componentes levou a uma mudança da microestrutura. Apesar de ter apresentado a camada totalmente cristalina, tem-se, em linhas gerais, a redução da camada de grão finos próximo a base, provável zona coquilhada, figura 2c e também a formação de grão aciculares. A região central da amostra P90FS5, figura 2b, permaneceu com grão relativamente grandes e com tamanhos próximos aos grãos apresentados na região central da amostra P100, figura 1b. Porém, na região superior, figura 2a, houve um aumento do tamanho dos grãos em relação ao fluxante peritético comercial, P100. Entretanto, uma camada de grão menores e aciculares foi, novamente, formada. Essa mudança microestrutural afeta diretamente numa das principais funções do pó fluxante peritético que é o controle da transferência de calor horizontal. Para esse tipo de fluxante, é imprescindível que ele apresente uma boa resistência térmica, fazendo com que a taxa de transferência de calor seja reduzida (ZHU et al., 2012). No trabalho de Susa et al (SUSA et al., 2011), foi observado que grãos menores apresentam uma menor resistência térmica. Baseado neste trabalho, acredita-se que uma mudança da microestrutura, equiaxial para acicular, teria um impacto negativo para o lingotamento de aços peritéticos, pois reduziria a sua resistência térmica. Em outro trabalho (COSTA et al., 2017), foi analisado a cristalinidade dos fluxantes através da técnica de lâmina delgada, e notou-se que também houve a formação de grãos aciculares. Ao analisarem as possíveis causas para essa diferença microestrutural, perceberam que o fluxante que apresentou uma microestrutura acicular possuía uma maior concentração de  $\text{MgO}$  e  $\text{F}$ . Das amostras analisadas, apenas a amostra P90FS5 apresentou, em sua microestrutura, grão aciculares. Ao comparar a sua composição química com as demais, percebe-se que houve um aumento da concentração de  $\text{MgO}$  e uma redução da concentração de  $\text{F}$ . Baseado nesses resultados, acredita-se que o aumento da concentração de  $\text{MgO}$  pode ter acarretado nessa mudança microestrutural, e conseqüentemente, impactando no desempenho do pó fluxante comercial.

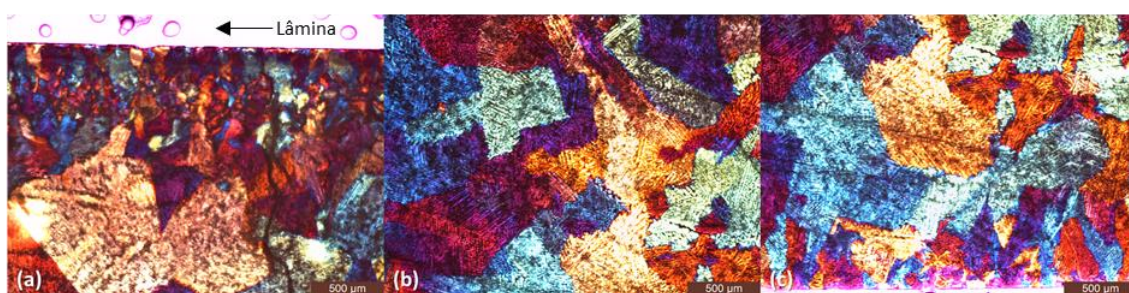


Figura 1. Parte superior (a), médio (b) e inferior (c) do fluxante P100 observado pelo microscópio de luz transmitida com aumento de 50x e compensador de 530μ.

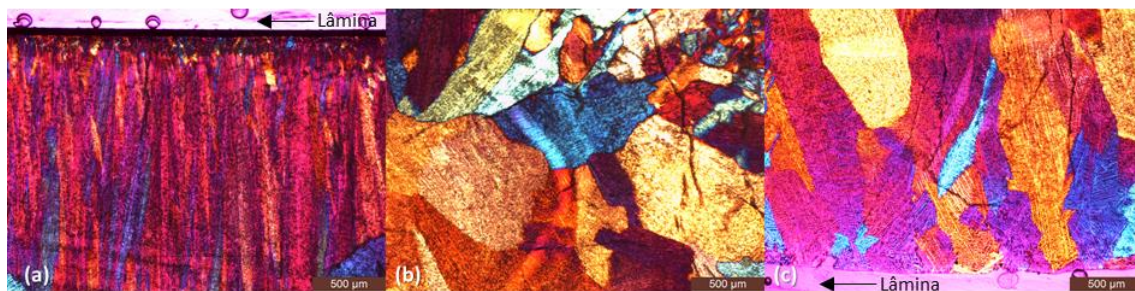


Figura 2. Parte superior (a), médio (b) e inferior (c) do fluxante P90FS5 observado pelo microscópio de luz transmitida com aumento de 50x e compensador de 530µ.

### Fases formadas e temperatura de transformação

De acordo com a análise feita por difratometria de raio X, mostradas na Figuras 3, houve a formação de fases cristalinas, complementando a análise feita da cristalinidade. A cuspidina ( $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$ ), como previsto, foi a fase com maior ocorrência de picos em ambas as amostras, visto que ela é a principal fase cristalina dos pós fluxantes peritéticos que contenham flúor [9-10]. A nefelina e a gehlenita foram outras fases presentes em todas as amostras, porém em menos picos do que a cuspidina. A nefelina e a gehlenita são fases que normalmente aparecem em fluxantes contendo  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Na}_2\text{O}$  (LI, Zushi; MILLS; BEZERRA, 2004). A akermanita (QI; WEN; TANG, 2008) foi outra fase que apareceu em todas as amostras, principalmente no que possuía adição de resíduo de mármore, P90FS5. A wollastonita (QI; WEN; TANG, 2008) e a calcita foram outras fases que ocorreram em todas as amostras. Por fim, a fluorita teve picos presentes nas amostras P100 e P90FS5.

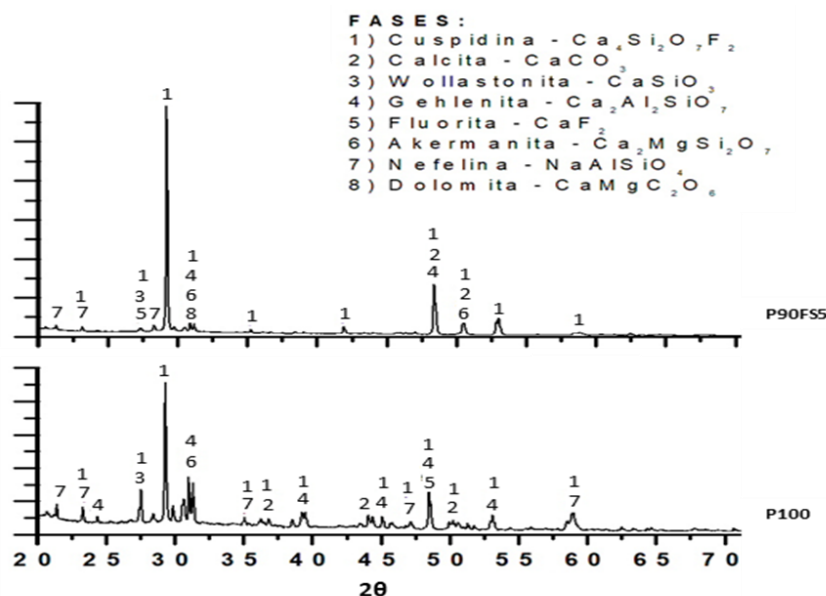


Figura 3. Análise por difração de Raio-X da seção transversal das amostras.

### CONCLUSÃO

É possível adicionar o resíduo de mármore calcítico no fluxante peritético mantendo sua cristalinidade. O aparecimento da microestrutura acicular no fluxante contendo resíduo de mármore calcítico pode ter sido provocado pelo aumento da concentração de  $\text{MgO}$  no fluxante.

O tamanho de grão do fluxante é um fator relevante no controle da transferência de calor horizontal. Baseado nisso, a mudança microestrutural de equiaxial para acicular pode influencia significativamente a resistência térmica do fluxante, tornando inviável a utilização de adição de 5% de resíduo de mármore calcítico no fluxante.

## AGRADECIMENTOS

Ao Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Espírito Santo – IFES. Agradecem também pelo apoio financeiro a CAPES, FINEP, CNPq Proc. 302523/2016-2, FAPES T.O. 243/2016, Mutua e Sidtecnólogos-Es.

## REFERÊNCIAS

- Benavidez, E. et al. Influence of Different Oxides on the Viscosity of Fluorine-Free Mold Fluxes. *Procedia Materials Science*, v. 1, p. 389–396, 2012.
- Brandaleze, Elena et al. Mould Fluxes in the Steel Continuous Casting Process. In: Rinivasan, Malur (Org.). *Science and Technology of Casting Processes*, 2012.
- Carvalho, Cássio Santos de et al. Uso da Microscopia de Luz Transmitida na Caracterização de Fluxantes. 47º Seminário de Aciaria Internacional, set. 2017, Rio de Janeiro. *Anais*. Rio de Janeiro: Editora Blucher, set. 2017. p. 621–628.
- Costa, Igor Teixeira da et al. Análise da cristalinidade dos fluxantes através do uso da microscopia óptica de luz transmitida. In: 48º Seminário de Aciaria, Fundação e Metalurgia de Não Ferrosos, out. 2017, São Paulo. *Anais São Paulo*: Editora Blucher, out. 2017. p. 814–822.
- Garcia, Amauri et al. *Lingotamento contínuo de aço*. São Paulo: Associação Brasileira de metalurgia e Materiais, 2006. (Coleção Metalurgia e Materiais).
- Li, Z; Thackray, R; Mills, K C. A Test to Determine Crystallinity of Mould Fluxes. p. 8,
- LI, Zushi; Mills, Ken; Bezerra, Maria Carolina Campello. Characteristics of mould flux films for casting MC and LC steels. *Anais do XXXVI Seminário de Fusão, Refino e Solidificação dos Metais*, Citation Key: li2004characteristics, v. 1, p. 13–24, 2004.
- Mills, Kenneth C.; Fox, Alistair B. The Role of Mould Fluxes in Continuous Casting-So Simple Yet So Complex. *ISIJ International*, v. 43, n. 10, p. 1479–1486, 2003.
- Qi, Xin; WEN, Guang-Hua; Tang, Ping. Investigation on Heat Transfer Performance of Fluoride-Free and Titanium-Bearing Mold Fluxes. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 354, n. 52–54, p. 5444–5452, 2008.
- Susa, Masahiro et al. Controllability of Radiative Heat Flux across Mould Flux Films by Cuspidine Grain Size. *ISIJ International*, v. 51, n. 10, p. 1587–1596, 2011.
- Zhu, Xin Hua et al. Peritectic-Steel Mold Fluxes. *Advanced Materials Research*, v. 567, p. 75–78, 2012.