UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

NORALDO HIPÓLITO GUIMARÃES GOMES

**Estudo comparativo de tubos submersos
anti-clogging no processo de lingotamento contínuo**

Lorena – SP

2008

NORALDO HIPÓLITO GUIMARÃES GOMES

**Estudo comparativo de tubos submersos anti-clogging
no processo de lingotamento contínuo**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia
de Lorena da Universidade de São Paulo para a
obtenção do título de Mestre em Engenharia de
Materiais

Área de Concentração: Materiais Metálicos,
Cerâmicos e Poliméricos
Orientador: Prof. Dr. Carlos Angelo Nunes

Lorena – SP

2008

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais
USP/EEL

Gomes, Noraldo Hipólito Guimarães

Estudo comparativo de tubos submersos anti-clogging no
processo de lingotamento contínuo. / Noraldo Hipólito Guimarães
Gomes ; orientador Carlos Ângelo Nunes. --Lorena, 2008.
148 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola
de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo.

1. Tubo submerso 2. Aço baixo carbono 3. Lingotamento
contínuo 4. Alumina 5. Anti-clogging 6. Obstrução I. Título.

CDU 669.018

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a *Deus* pela oportunidade do estudo e pela força dada ao longo do curso, me concedendo saúde e me ajudando a vencer todas as barreiras e desafios que se puseram a minha frente, mas que foram transpostos.

Aos meus pais *Milton Gomes* e *Elzira Guimarães Gomes* que mesmo diante de todas as dificuldades na vida pelas quais passaram, abrindo mãos às vezes de seus próprios interesses, sempre lutaram para me proporcionar uma base familiar sólida, com conhecimento, educação, humildade e, sobretudo, muita fé em Deus.

A minha esposa e amiga *Silvana Santágueda Guimarães Gomes*, batalhadora e que soube compreender como ninguém a minha ausência, falta de tempo e muitas vezes, um nervosismo que me era peculiar, face aos problemas de conciliação de horários entre o trabalho, estudos, família: você é uma heroína minha querida!

Aos meus filhos *Lukas Santágueda* e *Larissa Santágueda*, para os quais, tudo que tenho feito e conquistado ao longo da minha vida profissional tem valido muito à pena: vocês são minha maior conquista.

Ao técnico, *Amir*, da CSN, hoje gozando de uma feliz e merecida aposentadoria, pelo apoio e análise das primeiras amostras no CPqD.

Ao amigo de trabalho, *Vinícius Franco* (engenheiro recém-formado), pelo apoio e senso de equipe com que me ajudou, apoiando-me na dissertação através da contribuição com sua experiência de laboratório.

Aos engenheiros da Carboox, *Alencar Quaresma*, *Mylene Seixas* (minha ex-aluna da ETPC) e *MSc Carolina Bezerra*, pelos resultados das amostras de escória e pelo apoio na reta final deste trabalho.

Ao pesquisador e mais novo amigo da Magnesita, *MSc Aloyso de O. Figueiredo Júnior*, que contribuiu de maneira incansável na preparação, análise, interpretação e apoio às diversas etapas de meu procedimento experimental.

Aos muitos operadores de veio e operadores-líderes da máquina de lingotamento contínuo 4 da CSN, que durante longas horas do dia e nas madrugadas (até em feriados), contribuíram com sua tão importante mão-de-obra durante os acompanhamentos em campo, não medindo esforços para tornarem este trabalho possível.

Aos amigos *Engº Giovanni Tancredo*, da Magnesita e *Sérgio Tinoco*, da Vesúvius, pelo apoio técnico, pessoal e fornecimento de material bibliográfico vasto, amplamente usado nesta dissertação.

Ao corpo gerencial da CSN, que ao longo destes anos como estudante da EEL-USP, acreditaram na realização deste trabalho e colocaram-me à disposição da escola para que eu pudesse concluir meus estudos, “encarando de frente” este desafio que foi trabalhar numa cidade e estudar em outro estado.

Ao meu orientador, *Prof. Dr. Carlos Angelo*, que nos anos de convivência, muito me ensinou, pela sua compreensão, incentivo constante, empenho, paciência e, sobretudo, profissionalismo e didática para me nortear no desenvolvimento da dissertação até a defesa.

Enfim, a todos os que participaram direta ou indiretamente, sintam-se co-responsáveis pelos resultados aqui apresentados.

RESUMO

GOMES, N. H. G. **Estudo comparativo de tubos submersos anti-clogging no processo de lingotamento contínuo**. 2008. 148 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2008.

O processo de lingotamento contínuo de produtos planos de aço tem sido alvo de incessantes estudos devido a sua importância na produção de bobinas laminadas a partir de placas, para um grupo muito diversificado de clientes, dentre os quais, destacam-se as indústrias automobilística e de eletrodomésticos (“linha branca”), que têm se mostrado muito exigentes. No entanto, por tratar-se de aços desoxidados ao alumínio, é comum a ocorrência de formação de um depósito de óxido de alumínio (alumina), no interior do tubo submerso do processo de lingotamento contínuo, o que diminui seu diâmetro interno, levando à restrição de passagem do aço líquido pelo seu interior, provocando a perda de produtividade devido à necessidade de se reduzir a velocidade de lingotamento e até mesmo a contaminação do aço com inclusões de alumina, principalmente naqueles sequenciais com um elevado tempo de lingotamento, próximo de dez horas.

Para tanto, desenvolveu-se um tubo com um material interno anti-clogging que na literatura é chamado de C-less, para minimizar e/ou evitar a deposição de alumina e com uma linha de escória reforçada com uma camada de zircônia (ZrO_2) mais espessa e mais nobre, para resistir ao ataque da escória.

O objetivo desta dissertação foi comparar tubos de diferentes fornecedores, avaliando as principais variáveis que têm influência direta na sua performance: perfil de aquecimento, taxa de erosão na linha de escória, índice de obstrução e parâmetros físico-químicos através da correlação dos materiais antes e após uso (post-mortem).

Os resultados encontrados mostraram uma melhor performance dos tubos do fornecedor “M”, que apresentaram menores taxas de desgaste e, conseqüentemente, maior potencial de vida (maior tempo de lingotamento) após análise da linha de escória, que pode ser atribuída a uma melhor distribuição dos grãos de zircônia na matriz (maior homogeneidade), além de apresentarem grãos mais finos e desta forma, reduzindo os espaços “vazios” na matriz, propícios ao ataque da escória por meio de um desequilíbrio químico entre esta escória líquida e o refratário.

Além disto, seu material anti-clogging e projeto de distribuição do mesmo na peça, propiciaram um melhor resultado em relação à obstrução pela deposição de alumina ao longo do corpo do tubo submerso.

Palavras-chave: Tubo submerso. Aço baixo-carbono. Lingotamento contínuo. Alumina. Anti-clogging. Obstrução.

ABSTRACT

GOMES, N. H. G. **Comparative study of submerged nozzles anti-clogging in the process of continuous casting**. 2008. 148 f. Dissertation (Master of Science in Materials Engineering) Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2008.

The continuous casting process of steel plane products has been objective of incessant studies due to its importance in the production of laminated coils starting from slabs, for a very diversified group of customers, among all the automobile industries and of appliances ("home appliances"), that have been showing very demanding.

However, for being low carbon aluminum killed steels, is common the occurrence of aluminum oxide (alumina) deposit formation, inside of submerged nozzle in continuous casting process, what decreases its internal diameter, taking to the restriction of passage of the liquid steel for its interior, provoking the productivity loss due to the need of being reduced the casting speed and even the contamination of the steel with alumina inclusions, mainly in those sequential with a high casting time, close of ten hours.

For so much, a submerged nozzle was developed with a internal anti-clogging material that it is called C-less in the literature, to minimize and/or to avoid the alumina building up and with a slag reinforced line with a zirconium layer (ZrO_2) thicker and more noble, slag attack resist to.

The dissertation objective was compare submerged nozzles from different suppliers, evaluating the main variables that have direct influence in its performance: heating profile, slag line erosion rate, clogging index and physical-chemical parameters through the materials correlation before and after use (post-mortem).

The results showed submerged nozzle's better performance from supplier "M", that presented smaller waste rates and, consequently, last longer live (larger time of casting) after analysis of the slag line, that can be attributed to a better distribution of the zirconium grains in the head office (larger homogeneity), besides they present finer grains and this way, reducing the empty " spaces " in the head office, favorable to slag attack by means of a chemical unbalance between this liquid slag and the refractory.

Besides, its anti-clogging material and project distribution in the same piece, they propitiated a better result in relation to the clogging for the alumina building up along the body of the submerged nozzle.

Keywords: Submerged nozzle. Low carbon steel. Continuous casting. Alumina. Anti-clogging. Clogging.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Formas de produtos lingotados (medidas em mm)	19
Figura 2 – Tubo submerso com depósito de alumina (clogging) no diâmetro interno e depósito retirado do próprio tubo submerso.....	20
Figura 3 – “Sliver” no aço e defeito gerado pela esfoliação	20
Figura 4 – Tipos de máquinas de Lingotamento Contínuo	22
Figura 5 – Esquema representativo de uma máquina de lingotamento contínuo	24
Figura 6 – Torre-panela de uma máquina moderna de lingotamento contínuo	25
Figura 7 – Carro-distribuidor de uma máquina de lingotamento contínuo	25
Figura 8 – Tubo longo usado no lingotamento contínuo	26
Figura 9 – Distribuidor usado no lingotamento contínuo	27
Figura 10 – Tubos submersos usados no lingotamento contínuo	28
Figura 11 - Molde usado no lingotamento contínuo de placas	29
Figura 12 – Segmento de rolos de uma máquina de lingotamento contínuo.....	29
Figura 13 – Sistema de refrigeração secundária do lingotamento contínuo	30
Figura 14 – Barra-falsa: tipos inserção por baixo (A) e inserção por cima (B)	31
Figura 15 – Fragmento de placa após rompimento (break-out)	32
Figura 16 - Relação entre o aumento do teor de Al_2O_3 e redução da concentração de SiO_2 em fluxantes fundidos	34
Figura 17 - Efeito da basicidade na taxa de absorção de Al_2O_3 pelo fluxante líquido	35
Figura 18 – Variação da viscosidade do fluxante em função do teor de Al_2O_3 presente	36
Figura 19 – Taxa de erosão em função da viscosidade do pó fluxante.....	37
Figura 20– Área erodida (mm^2) em função da viscosidade do fluxante a $1550^{\circ}C$	37
Figura 21 – Tubo submerso no molde e sua parte submersa no detalhe	38
Figura 22 – Tubo tipo Al_2O_3 -C (A) ; tubo tipo C-less (B), com depósitos de Al_2O_3	41

Figura 23 – Finger test usado para estudo do tubo submerso.....	42
Figura 24 – Resultados do Finger Test, mostrando o aspecto de amostras retiradas dos tubos submersos após 60 min de imersão no banho de aço líquido.....	43
Figura 25 – Queda de temperatura do tubo submerso em função da espessura da manta cerâmica	45
Figura 26 - Curva de pré-aquecimento de tubos submersos do tipo $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$	46
Figura 27 – Métodos de pré-aquecimento de tubos submersos	47
Figura 28 – Desenho esquemático incluindo molde, tubo submerso e indicação da linha de escória	48
Figura 29 – Representação esquemática da erosão pela ação combinada da escória e aço na interface metal-escória	49
Figura 30 – Taxa de erosão na linha de escória para diferentes teores de ZrO_2	50
Figura 31 – Comparação entre as taxas de erosão (mm/min) dos tubos de simples camada tipo alumina-grafite e dupla camada tipo zircônia-grafite	51
Figura 32 – Taxas de erosão para diferentes teores de ZrO_2 em tubos submersos	52
Figura 33 – Influência dos elementos químicos (adições) no fluxante sobre o desgaste do tubo submerso	53
Figura 34 – Cotas usadas para cálculo da taxa de erosão	55
Figura 35 – Clogging no tubo do tipo “freezing” de aço + alumina	56
Figura 36 – Clogging tipo “freezing” com aço totalmente solidificado no tubo	57
Figura 37 - Fotos da estrutura em forma de coral de uma camada de Al_2O_3	57
Figura 38 – Distribuição da pressão em um tubo de em um distribuidor padrão calculado através de um fluxo computacional	60
Figura 39 - Detalhe da pressão negativa observada na região da placa refratária	61

Figura 40 - Simulação em modelo de água: comparação do fluxo do aço líquido no molde antes e depois da obstrução (clogging) por depósito de Al_2O_3 no tubo submerso	62
Figura 41 – Comportamento da vazão de aço com e sem clogging à medida que se deposita alumina no furo de saída	63
Figura 42 - Mecanismo de formação da camada reticular de alumina	64
Figura 43 – Tubo submerso anti-clogging “M” e no detalhe a camada anti-clogging, 1-corpo, 2-linha de escória, 3-C-less.....	70
Figura 44 - Tubo submerso anti-clogging “V”,.....	72
Figura 45 – Pontos dos tubos submersos onde foram fixados os termopares.....	73
Figura 46 - Fixação dos termopares ao tubo com arame de aço durante preparação.....	81
Figura 47 – Fixação dos termopares tipo “K” às regiões pré-definidas do tubo.....	82
Figura 48 – Tubo com termopares fixados (A); estufa já posicionada no tubo (note os termopares passando pelo fundo da estufa (B)).....	82
Figura 49 – Bicos do queimador de gás natural usado no aquecimento de distribuidor.....	83
Figura 50 - (A) Bico do queimador e vara de 3/8” introduzida no furo da tampa refratária; (B) Tubo envolvido pela estufa sendo aquecido pelo ar quente “carreado”	84
Figura 51 – (A) Amostragem no veio por meio de sucção; (B) Lolipop.....	84
Figura 52 – Detalhe da escória do molde ainda no estado líquido.....	85
Figura 53 – Amostragem da escória com o uso de uma concha de ferro-fundido.....	86
Figura 54 – Tubo submerso mostrando as regiões de desgaste (linha de escória).....	87
Figura 55 – Tubos submersos ao final de lingotamento (1º seqüencial)	88
Figura 56 – Corte longitudinal dos tubos submersos para retirada de amostra	89
Figura 57 – Tubo “V” mostrando as regiões de onde as amostras foram retiradas.....	90
Figura 58 – Tubo “M” mostrando as regiões de onde as amostras foram retiradas.....	90
Figura 59 – Tubo “V” com região inferior anti-clogging no detalhe	91

Figura 60 – Tubo “M” com região anti-clogging no detalhe	91
Figura 61 – Corte longitudinal dos tubos “V” post-mortem (1º seqüencial)	92
Figura 62 – Regiões amostradas (cortes) dos tubos “V” post-mortem (1º seqüencial)	92
Figura 63 – Regiões amostradas (cortes) dos tubos “M” post-mortem (2ºseqüencial)	93
Figura 64 – Perfil de aquecimento do tubo “V” no veio G, 1º seqüencial	99
Figura 65 – Perfil de aquecimento do tubo “V” no veio H, 1º seqüencial	100
Figura 66 – Perfil de aquecimento do tubo “M” no veio G, 2ºseqüencial	102
Figura 67 – Perfil de aquecimento do tubo “M” no veio H , 2ºseqüencial.....	102
Figura 68 – Basicidade da escória do pó fluxante “A”(rotina),1º seqüencial,veio G	107
Figura 69 – Basicidade da escória do pó fluxante “B”(experimental),1º seqüencial,veio H..	107
Figura 70 - Basicidade da escória do pó fluxante “A”(rotina),2º seqüencial,veio G	108
Figura 71 - Basicidade da escória do pó fluxante “B”(modificado),2º seqüencial,veio H....	108
Figura 72 – Influência dos óxidos do pó na viscosidade da escória	109
Figura 73 –Alumina na escória do pó fluxante “A”(rotina),1º seqüencial,veio G	110
Figura 74 – Alumina na escória do pó fluxante “B”(experimental),1º seqüencial,veio H....	110
Figura 75 - Alumina na escória do pó fluxante “A”(rotina),2º seqüencial,veio G.....	111
Figura 76 - Alumina na escória do pó fluxante “B”(modificado),2º seqüencial,veio H.....	111
Figura 77 – Detalhe do depósito de Al_2O_3 na saída do furo do veio H	114
Figura 78 – Resultados do corpo (amostra V1: Al_2O_3 -C), tubo novo	117
Figura 79 – Resultados da linha de escória (amostra V2: ZrO_2 -C), tubo novo	118
Figura 80 – Resultados do anti-clogging (amostra V3: C-less), tubo novo	119
Figura 81 – Resultados do corpo (amostra M1: Al_2O_3 -C), tubo novo	120
Figura 82 – Resultados da linha de escória (amostra M2: ZrO_2 -C), tubo novo	121
Figura 83 – Resultados do anti-clogging (amostra M3: C-less), tubo novo	122
Figura 84 – Resultados do corpo (amostra VG1: Al_2O_3 -C), tubo post-mortem	123

Figura 85 – Resultados da linha de escória (amostra VG2: ZrO_2-C), tubo post-mortem	124
Figura 86 – Mapeamento do tubo “M”-veio G (MG1) post-mortem.....	125
Figura 87 – Mapeamento do tubo “M”-veio G (MG2) post-mortem.....	125
Figura 88 – Mapeamento do tubo “M”-veio G (MG3) post-mortem.....	126
Figura 89 – Mapeamento do depósito aderido ao furo de saída do tubo (MG4)	127
Figura 90 – Mapeamento do tubo “M”-veio H (MH1) post-mortem.....	127
Figura 91 – Mapeamento do tubo “M”-veio H (MH2) post-mortem.....	128
Figura 92 – Mapeamento do tubo “M”-veio H (MH3) post-mortem.....	129
Figura 93 – Mapeamento do depósito aderido ao furo de saída do tubo (MH4).....	130
Figura 94 – Depósito de alumina na região inferior do tubo onde a velocidade do aço é nula.....	132
Figura 95 – Modelo em água do fluxo mostrando em azul escuro a região de $V_c=0$	132
Figura 96 – Microanálise da amostra V1 (material base : Al_2O_3-C),tubo novo.....	133
Figura 97 - Microanálise da amostra V2 (linha de escória : ZrO_2-C),tubo novo.....	133
Figura 98 - Microanálise da amostra V3 (anti-clogging : C-less),tubo novo.....	133
Figura 99 – Microanálise da amostra M1 (material base : Al_2O_3-C),tubo novo.....	134
Figura 100 - Microanálise da amostra M2 (linha de escória : ZrO_2-C),tubo novo.....	134
Figura 101 - Microanálise da amostra M3 (anti-clogging : C-less),tubo novo.....	134
Figura 102 – Microanálise da amostra VG1 (material base : Al_2O_3-C),tubo post-mortem ...	135
Figura 103 – Microanálise da amostra VG2 (linha de escória : ZrO_2-C),tubo post-mortem..	135
Figura 104 - Microanálise da amostra VG3 (anti-clogging : C-less),tubo pot-mortem.....	136
Figura 105 – Perfil de desgaste da linha de escória: (A) Tubo “V”, (B) Tubo “M”	136

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Vantagens e desvantagens dos principais tipos de máquinas de lingotamento contínuo.....	23
Tabela 2 – Propriedades dos tubos usados no Finger Test.....	44
Tabela 3 – Resultados dos tubos C-less em condições industriais.....	44
Tabela 4 – Principais materiais sólidos encontrados em tubos submersos obstruídos	58
Tabela 5 – Dados técnicos dos tubos “M” tipo C-less	69
Tabela 6 - Dados técnicos dos tubos “V” tipo C-less.....	71
Tabela 7 – Fluxante granulado “A” de rotina usado no veio G	74
Tabela 8 – Fluxante granulado “B” experimental usado no veio H.....	75
Tabela 9 – Fluxante granulado “B” modificado usado no veio H	76
Tabela 10 – Dados das corridas do 1º seqüencial de aços baixo-carbono	77
Tabela 11 – Dados das corridas do 2º seqüencial de aços baixo-carbono.....	77
Tabela 12 – Composição química típica de um aço CSN grau 2520	78
Tabela 13 – Composição química típica dos aços CSN graus 2310, 2350, 2700, 2710, 2730.....	78
Tabela 14 – Velocidades de lingotamento em função da temperatura do aço no distribuidor para o grau CSN 2520	78
Tabela 15 – Velocidades de lingotamento máximas (m/min) em função da temperatura (°C) do aço no distribuidor para os graus 2310, 2700, 2710, 2730 e 2350.....	79
Tabela 16 – Valores máximos e mínimos de vazão do argônio (1ª seqüencial)	79
Tabela 17 – Valores máximos e mínimos de vazão do argônio (2ª seqüencial)	79
Tabela 18 – Amostras retiradas em regiões diferentes do tubo novo	83

Tabela 19 – Amostras retiradas em regiões diferentes do tubo post-mortem – veio G (1º seqüencial).....	94
Tabela 20 – Amostras retiradas em regiões diferentes do tubo post-mortem – veio H (1º seqüencial).....	94
Tabela 21 – Amostras retiradas em regiões diferentes do tubo novo	94
Tabela 22 – Amostras retiradas em regiões diferentes do tubo post-mortem–veio G (2º seqüencial)	94
Tabela 23 – Amostras retiradas em regiões diferentes do tubo post-mortem – veio H (2º seqüencial)	95
Tabela 24 – Dados dos tubos post-mortem do 1º seqüencial (tubo “V”)	98
Tabela 25 – Dados dos tubos post-mortem do 2º seqüencial (tubo “M”)	98
Tabela 26 – Resumos do aquecimento dos tubos do 1º seqüencial	101
Tabela 27 – Resumos do aquecimento dos tubos do 2º seqüencial	103
Tabela 28 – Análise-química dos aços do 1º seqüencial	104
Tabela 29 – Análise-química dos aços do 2º seqüencial	104
Tabela 30 – Análise da escória do veio G, 1º seqüencial. Utilizando pó fluxante “A” (rotina).....	104
Tabela 31 – Análise da escória do veio H, 1º seqüencial. Utilizando pó fluxante “B” (experimental)	105
Tabela 32 – Análise da escória do veio G, 2º seqüencial. Utilizando pó fluxante “A” (rotina).....	105
Tabela 33 – Análise da escória do veio H, 2º seqüencial. Utilizando pó fluxante “B”...(modificado).....	106
Tabela 34 – Análise-química das amostras dos tubos novos “V” e “M”	112

Tabela 35 – Análise-química das amostras dos tubos usados “V” dos dois veios (1ºseqüencial).....	113
Tabela 36 – Análise-química das amostras dos tubos usados “M” dos dois veios.(2º seqüencial)	116
Tabela 37 – Resultados de DRX das amostras dos tubos novos e post-mortem.....	117
Tabela 38 – Massa específica real das amostras dos tubos	137
Tabela 39 – Taxa de erosão (mm/min) encontrada nos tubos.....	138

SUMÁRIO

1– INTRODUÇÃO	18
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1 – Tipos de Máquinas de Lingotamento Contínuo	22
2.2 – Descrição do processo de Lingotamento Contínuo	24
2.3 – Absorção de alumina (Al_2O_3) no molde	33
2.4 – Sistema de proteção do jato de aço entre o distribuidor e o molde: tubo submerso (ou SEN – submerged entry nozzle)	38
2.4.1 – Condições básicas e características dos tubos submersos	39
2.4.2 – Material do tubo submerso	40
2.4.2.1 – Materiais com menor teor de carbono na superfície interna do tubo (C-less)	40
2.4.3 – Fatores que afetam o desempenho dos tubos submersos	44
2.4.3.1 – Oxidação do grafite do tubo submerso	44
2.4.3.2 – Erosão/corrosão de tubo submerso na linha de escória	48
2.4.3.3 – Cálculo da taxa de erosão e/ou corrosão e da expectativa de vida do tubo submerso	54
2.5 – Caracterização do clogging	56
2.5.1 – Clogging junto às paredes dos tubos	58
2.5.2 – Clogging por Al_2O_3 no tubo submerso versus vazão	62
2.6 – Mecanismos de formação da camada reticular de alumina	63
2.7 – Contra-medidas para evitar o clogging	65
2.8 – Métodos preventivos que influenciam a formação do depósito de alumina (clogging)	65

2.8.1 – Injeção de gás argônio	66
2.8.2 – Temperatura do aço líquido	66
2.8.3 – Material do tubo submerso	67
2.8.4 – Geometria do tubo submerso	67
3 –MATERIAIS E MÉTODOS	68
3.1 –Materiais	69
3.1.1 – Tubos submersos	69
3.1.2 – Pó fluxante	76
3.1.3 – Aços lingotados	76
3.2 – Métodos	80
3.2.1 – Aquecimento dos tubos	80
3.2.2 – Caracterização	84
3.2.2.1 – Análise química dos aços	84
3.2.2.2 – Análise química das escórias	85
3.2.2.3 – Perfil de desgaste dos tubos	86
3.2.2.4 – Caracterização dos tubos (preparação de amostras)	88
3.2.2.5 – Difração de raios-x de diferentes regiões dos tubos	95
3.2.2.6 – Análise química de diferentes regiões dos tubos	96
3.2.2.7 – Massa específica real de diferentes regiões dos tubos	96
3.2.2.8 – Microscopia eletrônica e microanálise de diferentes regiões dos tubos	97
3.2.2.9 – Medição da taxa de desgaste e expectativa de vida dos tubos	97
4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	99
4.1 – Perfil de aquecimento dos tubos submersos	99
4.2 – Análise química dos aços	104
4.3 – Análise química das escórias	105

4.4 – Análise química das regiões amostradas nos tubos	112
4.5 – Difração de raios-x das diferentes regiões dos tubos	115
4.6 – Microscopia eletrônica e microanálise de diferentes regiões do tubo	116
4.7 – Massa específica real de diferentes regiões dos tubos	137
4.8 – Taxa de erosão da linha de escória dos tubos	138
5 – CONCLUSÕES	141
REFERÊNCIAS	

1 – INTRODUÇÃO

A tecnologia de se solidificar o aço líquido de maneira contínua está bastante difundida no Brasil há anos, no entanto, os metalurgistas convivem com o problema da obstrução por alumina em aços desoxidados ao alumínio há muito tempo.

No Brasil, somente em 1976 [VALADARES, 2005], na USIMINAS (MG), foi iniciada a produção de placas por lingotamento contínuo, com duas máquinas de dois veios.

Na sequência, a CSN, ACESITA, COSIPA e CST introduziram o lingotamento contínuo na linha de produção. Até meados de 2004, havia no Brasil, 15 máquinas de lingotamento contínuo de placas em operação com 24 veios e 23 máquinas de lingotamento contínuo de tarugos/blocos com cerca de 70 veios. Não existe ainda nenhuma planta com tecnologia de placa fina e/ou média no Brasil.

Hoje, mais de 90% de todo aço produzido no Brasil é processado via lingotamento contínuo, sob a forma dos mais variados produtos: semi-acabados (lingotes, blocos, tarugos e placas), planos (chapas e bobinas) e longos (barras, perfis, fio-máquina, vergalhões, arames) [IBS, 2007], conforme é mostrado na Figura 1, num parque brasileiro siderúrgico que compreende cerca de 25 siderúrgicas, administradas por 11 empresas [IBS, 2007].

Figura 1 – Formas de produtos lingotados (medidas em mm).

A Companhia Siderúrgica Nacional (CSN) produz placas de aço via lingotamento contínuo que são usadas para aplicações que requerem alto grau de limpeza interna, tais como painéis para automóveis.

Assim como em outras usinas, onde a desoxidação de aços de baixos teores de carbono se dá pela adição de alumínio (LCAK – low carbon aluminum killed), o problema de obstrução (clogging) de tubos submersos no processo de lingotamento contínuo, tem requerido estudos constantes.

O clogging é definido como um depósito que se forma no interior do sistema de canal de lingotamento contínuo (tubo submerso) ao longo da extensão do fluxo de aço.

O depósito constitui-se principalmente de alumina (Al_2O_3), que se apresenta sob a forma de uma camada branca, pulverulenta e que tende a fechar o canal do tubo à passagem do aço líquido, reduzindo assim, a vazão de aço (Figura 2).

Figura 2 – Tubo submerso com depósito de alumina (clogging) no diâmetro interno e depósito retirado do próprio tubo submerso.

Com o início do processo de obstrução há a necessidade de redução de velocidade para manter a massa de aço no distribuidor constante e a vazão de aço para o interior do molde e, ao se agravar, pode ocasionar a interrupção do lingotamento com parada de equipamento.

Caso o produto da obstrução (tipicamente alumina) passe para o aço, pode gerar um tipo de defeito nas placas chamado esfoliação (“slivers”) em laminados a quente e/ou a frios (GALLO, 2003), conforme mostrado na Figura 3.

Figura 3 – “Sliver” no aço e defeito gerado pela esfoliação (GALLO, 2003).

Este trabalho foi desenvolvido em uma máquina de lingotamento contínuo de placas, paralelamente à implantação industrial de um tipo de tubo submerso de geometria externa diferenciada, reforçado e redesenhado para atender aos seqüenciais lingotados com até 10 horas de lingotamento ininterruptos na CSN, sem que se efetuassem trocas de tubos por desgaste e também por obstrução.

Foram comparados dois tipos de tubos submersos de fornecedores diferentes, que foram ensaiados ainda novos (sem uso) e após uso (post mortem), para caracterização de sua análise-química, densidade, cálculo da taxa de erosão da linha de escória.

Além disto, tivemos informações das fases e constituintes presentes nas microanálises obtidas, além de se ter avaliado a escória gerada no lingotamento e sua basicidade, bem como a análise química dos aços usados (baixo-carbono série SAE 1006-1008), buscando correlacionar os resultados encontrados com as condições de processo adotadas no lingotamento de placas na CSN.

Este desenvolvimento propiciou a implantação pioneira de um tipo de tubo que permitiu atingir este elevado tempo de lingotamento, diferentemente de outras usinas (CST, COSIPA, USIMINAS) que adotaram o sistema de troca rápida, eficiente, porém de elevado custo operacional.

Com isto, foi possível atingir níveis mais elevados de produtividade de aços baixo-carbono sem interrupções na sequência de operação, sem desvios de qualidade e com segurança operacional.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – TIPOS DE MÁQUINAS DE LINGOTAMENTO CONTÍNUO

De acordo com a filosofia de projeto, as máquinas de lingotamento contínuo de placas podem ser classificadas (SCHREWE, 1987) conforme mostrado na Figura 4. Podemos perceber seis tipos de máquinas distintas:

Tipo A – máquina vertical, molde reto, corte na posição vertical;

Tipo B – máquina vertical, molde reto, com pontos simples de dobramento e retificação, corte horizontal;

Tipo C – máquina vertical, molde reto, com pontos múltiplos de dobramento e retificação, corte horizontal;

Tipo D – máquina vertical com veio em arco de circunferência, com raio único, isto é, com um ponto apenas de endireitamento, corte horizontal;

Tipo E - máquina com veio em arco de circunferência, com raio variável (múltiplos), isto é, retificação progressiva, corte horizontal;

Tipo F – máquina horizontal, corte horizontal.

Figura 4 – Tipos de máquinas de Lingotamento Contínuo (SCHREWE, 1987).

A Tabela 1 resume as vantagens e desvantagens, bem como as tendências predominantes de diferentes tipos de máquinas de lingotamento contínuo (SCHREWE, 1987), que hoje, é responsável por mais de 95% de todo aço lingotado no mundo, em função de ser uma operação de elevada produtividade, menor custo e garantia de obtenção de aços de melhor qualidade, além de se poder atualmente, lingotar continuamente todo tipo de aço, dos ultra baixo-C até os alto C ($C > 0,70\%$), o que torna o lingotamento contínuo, um processo altamente convidativo.

Tabela 1 – Vantagens e desvantagens dos principais tipos de máquinas de lingotamento contínuo (VALADARES, 2005).

TIPO DE MÁQUINA	VANTAGENS	DESVANTAGENS	TENDÊNCIAS
I) Vertical Simples	Não encurvamento e desencurvamento Facilidade para flotar inclusões de óxidos	Grande altura Grande pressão ferrostática Alto custo de equipamentos auxiliares Grande risco de abaulamento de placas entre rolos Velocidade de lingotamento limitada	Foi um projeto utilizado no início do lingotamento contínuo, mas rapidamente foi abandonado devido às suas grandes desvantagens e hoje não se utiliza mais
II) Vertical-curva com molde reto e dobramento progressivo	Facilidade para flutuar inclusões de óxidos e bolhas de gases	Deformação da pela solidificada no início de lingotamento Raio de curvatura mínimo normalmente maior que máquina curva	Um dos projetos mais utilizados atualmente para produção de placas. O projeto permite alcançar boa qualidade superficial com altas velocidades de lingotamento
III) Curva com molde curvo e dobramento progressivo	Deformação de desencurvamento se dá com pele grossa Baixa altura de instalação Baixa pressão ferrostática Sistema de extração e remoção de placas simples	Aprisionamento de inclusões e bolhas na sub-superfície Geração de trincas transversais devido ao desencurvamento	Um dos projetos mais utilizados no mundo para produção de placas. Foi o projeto que permitiu instalar máquinas de lingotamento em prédios já existentes. Chegou a representar nos anos 80 quase 70% das instalações de lingotamento contínuo de placas no mundo

2.2 – DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE LINGOTAMENTO CONTÍNUO

No processo de lingotamento contínuo, o aço previamente tratado é armazenado em painéis revestidos com refratários e que devem ser posicionados na torre giratória da máquina de lingotamento contínuo, no menor tempo possível. O aço é então, direcionado através do tubo longo para o distribuidor, cuja finalidade principal é manter a disponibilidade de aço líquido, e regular o seu fluxo para um ou mais moldes, mesmo na situação onde há trocas de painéis. O aço é conduzido do distribuidor para o molde por meio de um tubo refratário denominado válvula ou tubo submerso (BEZERRA, 2006). A Figura 5 mostra uma vista panorâmica de uma máquina de lingotamento contínuo de placas.

Figura 5 – Esquema mostrando uma máquina de lingotamento contínuo (GGMA, 2006).

Uma máquina de lingotamento contínuo é composta basicamente das seguintes partes principais:

1) **Torre-panela:** estrutura metálica onde é posicionada a panela (Figura 6). É o sistema mais usado nas máquinas mais modernas, sendo semelhante a dois braços dobrados que giram, permitindo a troca de panelas: vazia pela cheia e vice-versa, conforme existe na máquina nº 4 da CSN.

Figura 6 – Torre-panela de uma máquina moderna de lingotamento contínuo.

2) **Carro-distribuidor:** estrutura metálica onde é posicionado o distribuidor, possuindo também rodas, que correm sobre trilhos, permitindo o movimento de translação do mesmo das estações de aquecimento até os veios (Figura 7).

Figura 7 – Carro-distribuidor de uma máquina de lingotamento contínuo.

3) **Tubo longo:** permite a transferência do aço líquido da panela para o distribuidor, sendo uma peça refratária à base de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ cuja ponta possui uma camada de ZrO_2 para conferir maior resistência ao ataque da escória do distribuidor. Possui apenas um furo central por onde sai o aço (Figura 8). Ele tem o objetivo de evitar a reoxidação do aço através do contato deste com o ar atmosférico (antigamente o jato de aço ficava exposto, não existindo esta peça, o que chamávamos de “jato aberto”), permitindo que se obtenha um aço com um menor grau de oxidação e impurezas, além de contribuir para uma menor queda de temperatura. Há tubos longos com e sem injeção de argônio na sua parte superior que fica em contato com a panela, servindo este argônio para inertizar esta região, expulsando principalmente o N_2 e o O_2 do ar atmosférico. Esta peça fica com sua ponta imersa dentro do aço aproximadamente 20 cm.

Figura 8 – Tubo longo usado no lingotamento contínuo (GGMA, 2006).

4) **Distribuidor ou tundish:** é uma carcaça metálica, revestida internamente de material refratário (tijolos/argamassa), que armazena o aço no estado líquido (Figura 9). O distribuidor, na operação do lingotamento contínuo, tinha basicamente a função de ser um reservatório de aço, mas este conceito tem mudado consideravelmente. Hoje, o distribuidor é visto como sendo um vaso/reator que afeta a flutuação e separação das inclusões, um local onde a desoxidação e a adição de elementos de liga podem ser realizadas. O distribuidor de uma máquina de lingotamento contínuo tem, portanto, as seguintes funções principais: distribuir o aço para os veios, promover a separação das inclusões não-metálicas, controlar a

velocidade de lingotamento, atuar como reservatório de aço durante os intervalos de trocas-de-panels. Além destes, há empresas que estão utilizando o distribuidor para outras aplicações metalúrgicas: ajuste do grau de desoxidação; adição de elementos de liga; dessulfuração.

Figura 9 – Distribuidor usado no lingotamento contínuo.

5) **Tubo submerso**: são peças refratárias semelhantes ao tubo longo, porém menores e com dois furos laterais, por onde o aço líquido passa para o molde (Figura 10), sendo um dos pontos onde a obstrução por alumina é bastante crítica, o que ocasiona necessidade de redução de velocidade, perda de produção e desvio da qualidade do aço caso seja necessária a desobstrução do tubo por meio físico (uso de vara de oxigênio – “varada”), para remover o depósito de Al_2O_3 aderido às paredes.

Figura 10 – Tubos submersos usados no lingotamento contínuo.

6) **Molde:** é nesta região da máquina (parte superior) onde se dá a maior taxa de transferência de calor entre o metal líquido e as paredes metálicas (refrigeração primária). É feito normalmente de ligas à base de cobre (Ex: Cu-Ni), para que se obtenha, por meio da troca de calor entre o aço líquido e as paredes “frias”, o início da solidificação do mesmo, a fim de se formar uma pele sólida e suficientemente resistente à pressão ferrostática do aço líquido no interior da placa na saída do molde. Normalmente os moldes são compostos de quatro lados, formando uma espécie de “caixa” (Figura 11), sendo: duas placas menores (lados menores), chamadas de faces estreitas, que darão a forma final da espessura da tira de aço (placa ou slab) e duas placas maiores (lados maiores), chamadas de faces largas, que darão a forma final da largura da tira de aço. Estas placas são refrigeradas internamente por um circuito fechado de água, que entra normalmente à temperatura de 30°C, extrai o calor do metal líquido, aquece e segue para um sistema de resfriamento, voltando logo em seguida ao processo e assim sucessivamente. É no interior do molde que o tubo submerso fica com parte do seu comprimento imerso, alimentando o mesmo de aço líquido.

Figura 11 - Molde usado no lingotamento contínuo de placas (GGMA, 2006).

Na saída do molde, a tira de aço deve ter, em condições normais de lingotamento, uma espessura de pele sólida da ordem de 6 a 20 mm, capaz de suportar aos esforços provenientes da pressão que o aço líquido exerce sobre esta pele, sem que haja o “break-out” (rompimento).

7) **Segmentos de rolos:** após sair do molde, a tira de aço continua sofrendo troca de calor entre os rolos (Figura 12) que compõem os diferentes segmentos da máquina (formam uma espécie de “coluna vertebral”).

Figura 12 –Segmento de rolos de uma máquina de lingotamento contínuo (GGMA, 2006).

Esta troca de calor ocorre não somente pelo contato físico da tira com a estrutura do rolo (condução), como também pelo contato da mesma com a água injetada no interior da máquina (convecção), acúmulo de água entre a placa e o rolo, impacto do jato de spray e radiação que compõem o sistema de refrigeração secundária da máquina (Figura 13). Existe também a combinação desta água com ar comprimido soprado em alta pressão (air mist), como no caso das máquinas mais modernas, que promove uma refrigeração mais suave e eficiente que aquela onde somente se usa água como elemento refrigerante. Ao final desta seção de rolos, a tira de aço deverá estar 100% solidificada, para que então, possa ser cortada na máquina-de-corte, por meio de maçaricos do tipo oxi-corte, nos comprimentos pré-estabelecidos pelo programa de produção.

Figura 13 – Sistema de refrigeração secundária do lingotamento contínuo (GGMA, 2006).

Todo este processo de lingotamento, no entanto, tem início, com a introdução de uma barra-falsa ou barra-de-partida (Figura 14) para o interior da máquina, o que pode ser feito através da parte superior da máquina, chamada alimentação por cima – top feeding (Figura 14A), que permite maior rapidez no retorno de uma máquina, pois não é necessário se esperar que toda a tira de aço sólida esteja fora da máquina para que se introduza a barra, ou pela

parte inferior da máquina, chamada de alimentação por baixo – bottom feeding (Figura 14B), o que acarreta uma perda maior de tempo para iniciar a máquina, pois é necessário que a máquina esteja completamente livre de qualquer tira de aço no seu interior. Após a barra-falsa (feita em aço e totalmente articulada) estar devidamente centralizada e corretamente posicionada no interior do molde, faz-se a vedação da parte superior (cabeça) da mesma com sucata de cabeça-de-prego e molas a fim de preservar sua integridade.

O molde já deverá estar ajustado na largura pedida no programa de fabricação do lingotamento. Abre-se então a panela, permitindo que o aço verta para o interior do distribuidor através do tubo longo. Após estar o distribuidor cheio de aço, é adicionado o material de cobertura (como por exemplo, palha-de-arroz calcinada). Em seguida, o aço líquido passa do distribuidor para os veios (moldes) através dos tubos submersos, onde é adicionado também o pó fluxante.

Figura 14 – Barra-falsa: tipos inserção por baixo (A) e inserção por cima (B) (GGMA, 2006).

Este fluxante (granulado ou em pó) gera através da sua fusão uma escória com propriedades adequadas para garantir a perfeita lubrificação entre o molde e a pele sólida.

Suas funções básicas (BEZERRA, 2006) são:

- **Isolamento térmico do aço no molde:** a camada de pó fluxante cobrindo toda a superfície do aço no molde é necessária para evitar uma excessiva perda de calor por radiação, portanto, o pó deve apresentar um alto poder de isolamento. Sem esta propriedade, poderá ocorrer um “freezing” (resfriamento) prematuro do aço, principalmente na região do menisco, dificultando a remoção de inclusões do aço pela escória do fluxante;
- **Prevenção da reoxidação do aço:** a camada de pó fluxante e a camada de escória funcionam como barreira impedindo o contato do aço líquido com o ar atmosférico, evitando, assim, a oxidação de alguns elementos dissolvidos no aço;
- **Absorção de inclusões não-metálicas:** a escória líquida formada pela fusão do pó fluxante atua para absorver inclusões não-metálicas que flutuam na superfície do aço líquido no molde.
- **Lubrificação do molde:** é a função mais importante do fluxante no lingotamento contínuo, onde o filme de escória que infiltra entre o molde e o aço deve assegurar boa lubrificação entre a pele solidificada e as placas do molde, de forma a evitar agarramento. Este agarramento pode provocar um rompimento de veio (break-out) conforme visto na Figura 15.

Figura 15 – Fragmento de placa após rompimento (break out).

- **Transferência de calor entre o aço e o molde:** neste caso, o que se objetiva é uma troca de calor constante e controlada entre a pele e as placas de cobre do molde. Isso é necessário para evitar uma solidificação e contração diferenciada da pele sólida, o que provocará a geração de trincas na superfície da placa. Aços de médio teor de carbono (~0,10%) são particularmente mais susceptíveis à ocorrência de trincas, por sofrerem maior contração volumétrica.

2.3 – ABSORÇÃO DE ALUMINA (Al_2O_3) NO MOLDE

A alumina (Al_2O_3) é o tipo de inclusão mais freqüente nos aços acalmados ao alumínio e é muito importante que a escória do fluxante tenha capacidade de absorver quantidades significativas deste óxido de forma rápida. Estas inclusões de Al_2O_3 podem também depositar-se nas paredes internas dos tubos submersos, reduzindo consideravelmente o fluxo de aço líquido e podem formar ainda, inclusões grandes que, se arrastadas junto à superfície da pele de aço em solidificação, geram defeitos superficiais ou mesmo redução de lubrificação, podendo acarretar até o rompimento da pele solidificada (break out). Se o aço contiver uma quantidade muito elevada de alumina, o teor de Al_2O_3 da escória aumenta rapidamente, elevando a sua viscosidade, ou seja, tornando a escória “pastosa”, dificultando o escoamento do filme líquido e comprometendo a lubrificação.

A absorção das inclusões pelo fluxante em função da redução da SiO_2 do fluxante pelo Al do aço se dá por meio da Equação 1:

A Figura 16 (**BEZERRA, 2006**) ilustra a relação entre a alteração de concentração de SiO_2 e Al_2O_3 no fluxante durante o lingotamento contínuo com o aço protegido no distribuidor contra oxidação (**NAKANO, 1984**). Enquanto o teor de Al_2O_3 aumenta, a concentração de SiO_2 , reduz em quantidade correspondente ao oxigênio equivalente.

Figura 16 - Relação entre o aumento do teor de Al_2O_3 e redução da concentração de SiO_2 em fluxantes fundidos (**BEZERRA, 2006**).

Este aumento do teor de Al_2O_3 é acentuado pelas seguintes características dos fluxantes (**BEZERRA, 2006**):

- a) Fluxante que após a sua fusão, gere um líquido homogêneo de baixa viscosidade;
- b) Fluxante com crescentes teores de fluoretos;
- c) Substituição de Na_2O por Li_2O nos fluxantes;
- d) Aumento da razão CaO/SiO_2 nos fluxantes;
- e) Teor de Al_2O_3 inicial mais baixo.

Por outro lado, estas características favorecem mais o desgaste do tubo submerso, que pode ser prevenido com uma melhor combinação da formulação dos fluxantes ou com a

utilização de refratários mais resistentes. Em termos de teoria iônica, escórias com elevadas basicidades são aquelas em que há presença de O^{2-} livre e escórias ácidas são as em que não há (**BEZERRA, 2006**).

A basicidade pode ser expressa de várias maneiras: $(CaO+MgO)/(SiO_2+Al_2O_3)$; $(CaO+3/2MgO)/SiO_2$ ou $(CaO+MgO)/(SiO_2+P_2O_5)$, por exemplo.

A expressão mais simples é a relação CaO/SiO_2 , a qual tem sido referência para a indústria metalúrgica, chamada de basicidade binária (B_b).

Nakano et al (**NAKANO, 1984**), efetuaram um estudo para avaliação do efeito da basicidade (B_i), Equação 2, na taxa de absorção de Al_2O_3 pelo fluxante. A avaliação foi efetuada utilizando dez fluxantes com composições químicas variadas.

$$B_i = 1,53\%CaO + 1,51\%MgO + 1,94\%Na_2O + 3,55\%Li_2O + 1,53\%CaF_2 / 1,48\%SiO_2 + 0,10\%Al_2O_3$$

Equação 2

Com o aumento da basicidade (B_i), verificou-se o aumento da taxa de absorção de Al_2O_3 , conforme ilustra a Figura 17 (**BEZERRA, 2006**).

Figura 17 - Efeito da basicidade na taxa de absorção de Al_2O_3 pelo fluxante líquido (**BEZERRA, 2006**).

Moore et al (**MOORE, 1991**), demonstraram a mesma influência do aumento da basicidade binária CaO/SiO_2 , no aumento da taxa de absorção de Al_2O_3 . Se com a absorção de inclusões pelo fluxante houver aumento significativo da viscosidade, então, a lubrificação e transferência de calor podem se tornar deficientes.

Nakano et al (**NAKANO, 1984**), verificaram a variação da viscosidade de amostras de fluxantes que, inicialmente, não continham Al_2O_3 e foram submetidos a adições de Al_2O_3 em pó, até o teor máximo em massa, de 20%. O resultado é mostrado na Figura 18 (**BEZERRA, 2006**), para diferentes cinco tipos de pós fluxantes usados no experimento (P11, P12, P13, P14 e P15).

Figura 18 – Variação da viscosidade do fluxante em função do teor de Al_2O_3 (**BEZERRA, 2006**).

Foi observado também em testes realizados por (**DICK, 1997**) que a taxa de erosão dos tubos submersos cresce linearmente com a redução da viscosidade do fluxante, conforme mostrado nas Figuras 19 e 20.

Figura 19 – Taxa de erosão em função da viscosidade do fluxante, adaptado da referência (DICK, 1997).

Figura 20 – Área erodida (mm²) em função da viscosidade do fluxante a 1550°C, adaptado da referência (DICK, 1997).

2.4 - SISTEMA DE PROTEÇÃO DO JATO DE AÇO ENTRE O DISTRIBUIDOR E O MOLDE: TUBO SUBMERSO (OU SEN – SUBMERGED ENTRY NOZZLE)

No começo da operação do lingotamento contínuo, o aço era lingotado com jato aberto da panela para o distribuidor e do distribuidor para o molde. Para lubrificação do molde era aplicado óleo na superfície do aço. Esta prática era prejudicial à qualidade interna e superficial do produto, além de ocorrer excessivo desprendimento de fumaça em função da queima do óleo. Em particular, placas com largura de 1200 mm não podiam ser produzidas sem que apresentassem trincas longitudinais na superfície (GALLO, 2003).

Observou-se que esses e outros defeitos superficiais podiam ser minimizados, aplicando-se um pó fluxante na superfície do aço no molde. O resultado, entretanto, foi uma redução importante da sanidade interna do produto, devido às inclusões do pó utilizado. A solução do problema foi a introdução do tubo submerso, conectando o distribuidor com o molde, sendo uma extremidade imersa no aço do molde como mostra a Figura 21.

Figura 21 – Tubo submerso no molde com a sua parte submersa no detalhe (GGMA, 2006).

Como os primeiros tubos tinham um orifício de saída vertical, o movimento insuficiente na superfície do aço, durante o lingotamento de placas, conduzia à solidificação na superfície, formando os “icebergs” ou “submarinos”. Este fenômeno foi eliminado adotando-se dois orifícios de saída laterais para influenciar o fluxo de aço no molde. O tubo

submerso, além de permitir que o lingotamento seja realizado com emprego de pó fluxante tem como funções básicas:

- Proteger o jato de aço entre o distribuidor e o molde contra oxidação;
- Assegurar um fluxo de aço estável para o molde;
- Favorecer a flotação de inclusões não-metálicas para a escória.

A maior parte dos tubos submersos empregados atualmente é do tipo $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ reforçados na linha de escória, enquanto os de sílica fundida são usados somente para alguns casos particulares, em função do tipo específico de aço (Ex: aços inox ou tubos de partida-a-frio). Embora estes tubos sejam comumente chamados de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$, eles têm SiO_2 em sua composição, que conferem aos mesmos, resistência ao choque térmico.

Recentemente, foram desenvolvidos tubos de alumina-carbono com zircônia (ZrO_2), mais resistentes à erosão (GALLO, 2003).

2.4.1 - CONDIÇÕES BÁSICAS E CARACTERÍSTICAS DOS TUBOS SUBMERSOS

As condições básicas e as características (GALLO, 2003) que os tubos submersos devem possuir em função das solicitações operacionais nos longos tempos de lingotamento são:

- Não deve haver aumento no diâmetro dos furos pela erosão;
- A obstrução do tubo submerso, pelo depósito de óxidos e aço, deve ser mínima;
- Não deve haver irregularidade no fluxo de aço por deformação, trincas;
- A forma do tubo deve originar um modelo de fluxo de aço que auxilie a flotação das inclusões, evitando a lavagem da pele solidificada, o envolvimento do pó fluxante, queda da temperatura etc;
- Deve apresentar resistência ao choque térmico, resistência à erosão e corrosão, pouca aderência de alumina e alto ponto de fusão;

- Não deve reagir com o aço e produtos da desoxidação;
- Apresentar baixa molhabilidade pelo aço líquido;
- Deve ter custo razoável.

Hoje em dia é muito comum o uso de tubos do tipo $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ que são altamente duráveis quando utilizados no lingotamento de aços, por causa de suas propriedades, combinando a alta refratariedade do óxido de alumínio (Al_2O_3) com a baixa molhabilidade do grafite pelo aço líquido (GALLO, 2003). Este tipo de tubo garante uma perfeita resistência do material a qualquer tipo de aço e ainda por tempo de lingotamento muito longo, embora no confronto com o tubo de sílica fundida ofereça uma dificuldade maior de emprego devido a sua condutividade térmica mais elevada.

Quanto à utilização de tubos submersos do tipo $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$, os seguintes problemas precisam ser considerados:

- Oxidação do C durante o pré-aquecimento e durante operação;
- Erosão local resultante da reação com o pó fluxante na linha de escória;
- Choque térmico e
- Grande formação de depósitos de Al_2O_3 .

2.4.2 – MATERIAL DO TUBO SUBMERSO

2.4.2.1 – MATERIAIS COM MENOR TEOR DE CARBONO NA SUPERFÍCIE INTERNA DO TUBO (C-LESS)

Materiais com menores teores de carbono (TSUKAMOTO, 1993, 1994) vêm atraindo o interesse por se tratarem de materiais usados na prevenção da obstrução por alumina (Figura 22).

Figura 22 – Tubos tipo $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ (A), tubo tipo C-less(B), com depósitos de Al_2O_3 (GGMA, 2006).

Materiais do tipo “carbon less” (SASAJIMA, 2000) não geram a SiO(g) e CO(g) que reagem com o Al dissolvido no aço líquido para formar Al_2O_3 conforme as reações seguintes (Equações 3 e 4) :

Assim, evitando-se a reação mostrada na equação 3, a formação de Al_2O_3 será reduzida. Também, será reduzida a rugosidade da superfície causada pela oxidação do carbono e será reduzida a perda de calor pela diminuição da condutividade térmica.

Além de prevenir a obstrução pó Al_2O_3 , os materiais com menores teores de carbono também apresentam outras vantagens:

- Prevenção de pick-up de C pelo aço líquido;
- Aumento da resistência à corrosão por aços com alto teor de oxigênio;
- Prevenção da formação de cascão (“skull”) ou “submarino” na superfície do refratário.

Este efeito anti-clogging é melhor ainda, se, associado ao sistema “C-less”, houver injeção de gás argônio para diminuir o contato entre a superfície refratária e o metal líquido, a exemplo do que a CSN já faz hoje.

Experimentos feitos (Finger Test) por engenheiros japoneses de empresas desenvolvedoras de refratários (GGMA, 2006) com materiais “C-less”, onde, se mergulharam algumas amostras retiradas de um tubo submerso num banho de aço, em condições-padrão próximas às condições industriais (Figura 23), permitiram obter resultados muito satisfatórios na pesquisa pela solução/redução do problema de clogging.

Figura 23 – Finger test usado para estudo de tubo submerso, adaptado da referência (GGMA, 2006).

Após realizados os testes, os autores mostraram as diferenças entre os materiais: tubo convencional de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-C}$ (I) e tubo tipo C-less (II), conforme mostrados na Figura 24 (GGMA, 2006).

Figura 24 – Resultados do Finger Test, mostrando o aspecto de amostras retiradas dos tubos submersos após 60 min de imersão no banho de aço líquido (GGMA, 2006).

A amostra I apresentou uma elevada taxa de deposição de Al_2O_3 (região branca), ao passo que a amostra II mostrou-se isenta de Al_2O_3 na sua superfície.

Na Tabela 2, podemos ver as principais características físico-químicas destes materiais ensaiados (I e II) e na Tabela 3, podemos avaliar alguns resultados práticos de uso em usinas japonesas e fora do Japão, onde observamos aumento do número de corridas na sua maioria (GGMA, 2006).

Tabela 2 – Propriedades dos tubos usados no Finger Test (GGMA, 2006).

Composição química		
	Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -C	C-less
Al ₂ O ₃	46,2	63,0
SiO ₂	24,9	35,0
C	27,4	18,5
Propriedades		
Porosidade aparente (%)	12,9	20,2
Densidade em massa (g/cm ³)	2,29	2,51
Módulo de ruptura (Mpa)	11,9	10,9
Condutividade térmica (Kcal/m.h)	16,0	2,1

Tabela 3 – Resultados dos tubos C-less em condições industriais.

Performance de tubos C-less em usinas Japonesas					
Usina	Peso panela (ton)	Tempo de lingotamento (min/corrida)	Tipo de aço	Antes (nº corridas)	Depois (nº corridas)
A	330	35	ULC	6	10
B	250	60	Aço C	2	4
C	320	50	Aço C	3	6
D	250	50	ULC	2	4
Performance de tubos C-less em usinas fora do Japão					
Usina	Peso panela (ton)	Tempo de lingotamento (min/corrida)	Tipo de aço	Antes (nº corridas)	Depois (nº corridas)
A	230	50	Aço C	4	6
B	240	60	ULC	4	5
C	220	50	Aço C	3	4
D	200	60	Aço C	4	6

2.4.3 – FATORES QUE AFETAM O DESEMPENHO DOS TUBOS SUBMERSOS

2.4.3.1 – OXIDAÇÃO DO GRAFITE DO TUBO SUBMERSO

A descarbonetação pode provocar o aparecimento de trincas devido ao fato do tubo ficar susceptível ao choque térmico durante o aquecimento pela “perda” do C. Para resolver este problema são usadas as seguintes técnicas operacionais:

a) **Utilização de manta cerâmica:** a manta é colocada em volta da superfície externa do tubo com a finalidade de reduzir a perda de calor por radiação (Figura 25) e reduzir a oxidação durante o pré-aquecimento;

Figura 25 – Queda de temperatura do tubo submerso em função da espessura da manta cerâmica: adaptado da referência (GALLO, 2003).

Podemos perceber que, para um mesmo tempo (exemplo: 10 min), é notória a maior queda de temperatura para os tubos sem manta.

b) Pré-aquecimento rápido: é considerado um dos fatores mais importantes que influencia a vida do tubo submerso, sendo então, um item de suma importância a ser dada atenção, para que se consiga prolongar a vida do tubo de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$, mediante um aquecimento o mais uniforme possível, antes que este entre em operação. De uma maneira geral, o tubo submerso submetido a um pré-aquecimento rápido poderia apresentar trincas por choque térmico, enquanto que, por outro lado, um pré-aquecimento lento causa a oxidação do grafite.

A descarbonetação pode ser controlada durante o pré-aquecimento, sendo que a velocidade de oxidação do grafite em tubos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ é afetada pela temperatura de aquecimento, sendo assim, é comum adotar como curva de pré-aquecimento de tubos submersos do tipo $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$, uma curva (IFGL, 2008) do tipo mostrada na Figura 26.

Figura 26 - Curva de pré-aquecimento de tubos submersos do tipo $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ adaptada da referência (IFGL, 2008).

REGIÃO “1” – o tubo submerso encontra-se numa condição segura em termos de aquecimento para início de lingotamento;

REGIÃO “2” – o tubo submerso é oxidado devido ao longo tempo de pré-aquecimento, pois não sendo a camada de glaze fundido 100% eficiente na “selagem” do tubo pelo filme vítreo, começa a haver passagem de oxigênio do ar, que oxidará o C do tubo;

REGIÃO “3” – o tubo submerso poderia trincar no início do lingotamento devido a um pré-aquecimento insuficiente em baixas temperaturas devido ao choque térmico;

REGIÃO “4” – em temperaturas elevadas pode haver fusão do glaze, expondo a superfície do tubo ao oxigênio do ar, com conseqüente perda de resistência pela oxidação do carbono

Resumindo, especial atenção deverá ser dada ao pré-aquecimento aos seguintes itens:

- A faixa de temperatura entre 600 e 800°C deverá ser atravessada rapidamente para evitar oxidação de parte do grafite do tubo;

- Quando a temperatura alcançar a faixa de 1000 a 1200°C, o tubo deverá ser mantido de 30 a 60 minutos e completado o pré-aquecimento, a temperatura do tubo submerso não deverá cair abaixo de 800°C, como também, o mesmo não deverá sofrer resfriamento ao ar por mais de 3 minutos (GGMA, 2006). As siderúrgicas empregam métodos diferenciados entre si para promover o aquecimento dos tubos submersos, conforme podemos perceber na Figura 27.

Figura 27 – Métodos de pré-aquecimento de tubos submersos.

Na Figura 27 temos os seguintes casos:

- Figura 27 A – maçarico oxi-corte com chama por cima;
- Figura 27 B – maçarico de gás natural com chama por baixo;
- Figura 27 C – maçarico de gás natural com chama por cima;
- Figura 27 D – aquecimento com vara de nitrogênio para arraste do calor gerado no distribuidor.

2.4.3.2 – EROÇÃO/CORROSÃO DE TUBO SUBMERSO NA LINHA DE ESCÓRIA

A vida do tubo submerso de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ é limitada principalmente pelo desgaste na linha da escória. A parte do tubo submerso que está em contato com a escória líquida e o pó fluxante é mostrada na Figura 28.

O tubo submerso é atacado na interface metal-escória onde ele está simultaneamente em contato com aço e escória do pó fluxante (**MILLS, 2003**).

Figura 28 – Desenho esquemático incluindo molde, tubo submerso e indicação da linha de escória, adaptada da referência (**GALLO, 2003**).

O desgaste pode ocorrer em ambos os lados do tubo submerso, ou seja, tanto na parte interna onde predomina $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Grafite}$ ou na parte externa onde há um reforço com $\text{ZrO}_2\text{-C}$.

A erosão e corrosão de refratários (**MILLS, 2003**), no caso a região da linha de escória ($\text{ZrO}_2\text{-C}$), aumenta com:

- Aumento da fluidez da escória;
- Aumento do teor de Flúor (F) do pó fluxante;
- Aumento da basicidade CaO/SiO_2 ;
- Aumento do teor de C (ou redução do teor de ZrO_2).

Mukai et al (MUKAI, 1990) propuseram que:

- Aços baixo-carbono: a dissolução dos óxidos é a etapa controladora da taxa de desgaste;
- Aços alto-carbono: a dissolução do C do tubo submerso é a etapa controladora da taxa de desgaste.

Eles propuseram que a erosão na interface ocorre de uma forma cíclica, onde o que é oxidado é o grafite do tubo submerso e não o grafite (C) do pó fluxante.

Ou seja, o aço oxida o grafite expondo a zircônia (ZrO_2). Essa por sua vez é dissolvida ou desestabilizada (mecanismo mecânico) e quando é “arrancada”, expõe novamente o grafite, ficando neste ciclo, começando tudo novamente (MUKAI, 1989; MILLS, 2003).

Esta explicação pode ser vista na Figura 29 que mostra uma representação esquemática da frente de erosão do tubo submerso.

Figura 29 – Representação esquemática da erosão pela ação combinada da escória e aço na interface metal-escória, adaptado das referências (MUKAI, 1989; MILLS, 2003).

De acordo com pesquisas (GALLO, 2003), pode-se considerar uma taxa de desgaste em torno de 0,11 mm/min em média, embora dependa do tipo de aço lingotado e do tipo de pó fluxante utilizado.

Os mesmos estudos indicaram que a linha de escória de tubos submersos do tipo $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ não era corroída por aços contendo 0,4% de C.

A taxa de erosão pode ser reduzida substituindo a alumina, que é o principal componente do tubo submerso, por zircônia (ZrO_2), obtendo-se taxas de erosão da ordem de 0,083 mm/min (tubo com sílica fundida) para valores da ordem de 0,033 mm/min (tubo com linha de escória com ZrO_2 – 80%) para um mesmo tempo de lingotamento de 300 min, a exemplo do que podemos ver nas Figuras 30 e 31.

Figura 30 – Taxa de erosão na linha de escória para diferentes teores de ZrO_2 , adaptada da referência (GALLO, 2003).

Figura 31 – Comparação entre as taxas de erosão (mm/min) dos tubos de simples camada tipo alumina-grafite e dupla camada tipo zircônia-grafite, adaptada da referência (GALLO, 2003).

No entanto teores de ZrO_2 muito elevados ($> 80\%$ do peso total) podem promover no tubo submerso, uma baixa resistência ao choque térmico assim como teores de ZrO_2 muito baixos ($< 60\%$ do peso total) deixam o tubo submerso susceptível à corrosão pela ação química da escória. Este fenômeno está representado pela Figura 32.

Figura 32 – Taxas de erosão para diferentes teores de ZrO₂ em tubos submersos, adaptada da referência (GALLO, 2003).

A figura mostra que, à medida que se aumenta o teor de zircônia da zircônia-grafite utilizada no tubo submerso, se ganha em resistência à erosão, mas perde-se em resistência a choque térmico. Na CSN os tubos submersos têm entre 82-83% de zircônia. Com o aquecimento controlado, não há problemas com choque térmico.

A aplicação do material ZrO₂-C limita-se à zona da linha de escória, a fim de manter baixo o custo dos tubos submersos.

Por outro lado, na fabricação deste tipo de tubo submerso, a parte de Al₂O₃-C e a parte da ZrO₂-C como segunda camada, são moldadas na mesma pressão e queimadas simultaneamente. Por este motivo, os dois tipos de material devem possuir características físicas similares em relação à expansão e contração, seja durante a fabricação, seja durante a operação de lingotamento.

Um problema que existe quando são usadas duas camadas com materiais diferentes é a região intermediária dos dois que sofre um desgaste acentuado quando atingido pela escória.

Para amenizar este desgaste, é necessário utilizar para esta região um material que tenha uma composição química e física intermediária dos dois materiais.

É também conhecido que a velocidade de erosão depende do tipo de pó fluxante que está sendo usado, principalmente do teor de Fluorita (CaF_2) presente na composição do fluxante.

Outro fator que contribui para uma maior dissolução da ZrO_2 , através da erosão do tubo submerso nesta região, é viscosidade da escória.

A Figura 33 mostra o efeito de alguns materiais na viscosidade e, conseqüentemente, na erosão da linha de escória dos tubos submersos. Por exemplo, o flúor, diminuindo a viscosidade, aumenta a velocidade de desgaste. Há elementos que têm efeito contrário e outros que não afetam praticamente de nenhuma forma.

Figura 33 – Influência dos elementos químicos (adições) no fluxante sobre o desgaste do tubo submerso, adaptada das referências (GALLO, 2003; MILLS, 2003).

Além da introdução de ZrO_2 na linha de escória, outras melhorias foram implementadas para que se conseguisse reduzir desgaste do tubo submerso durante o lingotamento:

- Aumento da espessura da parede do tubo submerso, respeitando, no entanto, a espessura do molde;
- Adoção de mais de uma linha de escória (set-points) ao longo do lingotamento e
- Promover adições de ZrO_2 ao fluxante para promover uma saturação de zircônia no fluxante entre 2~3%, desta forma, fazendo com que o “driving force” de dissolução diminua.

2.4.3.3 – CÁLCULO DA TAXA DE EROSÃO E/OU CORROSÃO E DA EXPECTATIVA DE VIDA DO TUBO SUBMERSO

Para o caso de dois set-points (duas linhas de escória) de controle, a Equação 5 pode ser aplicada (**GALLO, 2003**) para cálculo da taxa de erosão (T_{XE}), sendo que há outras que também são muito utilizadas:

$$T_{XE} = [(D_i - D_A) + (D_i - D_B)] / 2 \times \text{tempo de uso [mm/min]} \dots\dots\dots \text{Equação 5}$$

Podemos usar como referência a Figura 34, onde são mostradas as regiões (vales ou sulcos) deixados pela escória em contato com a linha de escória (ZrO_2) durante o lingotamento.

Estes vales serão tantos quantos forem os set-points (pontos de variação de nível) que a usina adotar.

No caso da CSN, são usados três níveis para um tempo máximo de 600 min de lingotamento, ou para simplificar: três níveis de trabalho com 200 min de lingotamento cada.

Figura 34 – Cotas usadas para cálculo da taxa de erosão (GALLO, 2003).

Outra forma de se medir a taxa de desgaste, chama-se cálculo da taxa de corrosão, aplicada através de uma equação mais simples (NAKAMURA, 2002; DELGADO, 1988) demonstrada pela Equação 6 e muito usada pelos engenheiros japoneses em testes de campo a fim de facilitar os cálculos:

$$T_c = (D_i - D_f) / 2t \quad \text{..... Equação 6}$$

Onde:

T_c = taxa de corrosão [mm/min];

D_i = diâmetro inicial (externo original) antes do uso [mm];

D_f = diâmetro final da pior condição encontrada (“post mortem”) [mm];

t = tempo de lingotamento ou de uso [min].

Tendo sido medida a taxa de erosão e/ou corrosão, pode-se definir a expectativa de vida do tubo (E_v) (NAKAMURA, 2002; DELGADO, 1988) por meio da Equação 7, ou seja, qual será o tempo de lingotamento máximo permitido ao tubo, em que o mesmo poderá ser usado com segurança:

$$E_v = (E_z - S) / T_c \quad \text{..... Equação 7}$$

Onde:

E_v = expectativa de vida [min]

E_z = espessura da camada de ZrO_2 (útil)

T_c = taxa de corrosão [mm/min]

S = coeficiente de segurança ou zircônia residual (espessura mínima da camada de zircônia que garante a integridade do tubo). Normalmente este valor situa-se na casa dos 3 ~ 4 mm.

2.5 - CARACTERIZAÇÃO DO CLOGGING

O mais comum tipo de clogging (YAMADA, 1993; OGIBAYASHI, 1994) é composto por uma mistura de aço e inclusões não metálicas, o que geralmente indica que primeiramente o mecanismo do clogging foi um depósito de material não-metálico na parede do tubo, em conjunto com uma porção de aço em solidificação. Com isto, a velocidade do aço líquido que flui do tubo é reduzida suficientemente para perder calor para o refratário e assim “congelar” (freezing). Esta condição tende a aumentar a porcentagem de aço no depósito em relação às partículas não-metálicas (Figura 35).

Figura 35 – Clogging no tubo do tipo “freezing” de aço + alumina.

Outro tipo de clogging se dá pela total solidificação do aço no interior do tubo submerso devido ao fato de estar se lingotando com temperatura baixa, formando um sólido no diâmetro interno que interrompe a produção, conforme podemos ver na Figura 36.

Figura 36 – Clogging tipo “freezing” com aço totalmente solidificado no tubo.

A evolução do clogging é um fenômeno dinâmico, onde grupos de inclusões são formados e transportados para a parede do tubo, coalescendo e aderindo durante o lingotamento.

O tipo de inclusão mais conhecida, principalmente nos aços acalmados ao Al, como é o caso da CSN, é a alumina ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 95\%$), cuja estrutura pode se apresentar sob a forma de coral, conforme podemos observar na Figura 37 (DEKERS, 2002).

Figura 37 - Estrutura em forma de coral de uma camada de Al_2O_3 (DECKERS, 2002).

Se analisarmos os diferentes materiais sólidos encontrados nos depósitos de obstrução, é possível encontramos os seguintes óxidos, conforme a Tabela 4 (CRAMB, 2003).

Tabela 4 – Principais materiais sólidos encontrados em tubos submersos obstruídos (CRAMB, 2003).

Material sólido	Comentários
Al_2O_3	Sempre encontrado durante o lingotamento de aços acalmados ao Al. pode ser causado por aglomeração de inclusão, precipitação, reação entre o aço e o refratário ou aspiração de ar através da válvula.
$\text{FeO-Al}_2\text{O}_3$	A formação de Hercynite normalmente é devida à reoxidação do material de obstrução depois de ser removido do lingotamento (final de sequência). O metal solidificado oxida e reage com alumínio.
Al_2O_3 e TiO_2	Sempre encontrado durante o lingotamento de aços acalmados ao Al e que são tratados subsequentemente com titânio. A presença de titânia normalmente indica reoxidação do aço depois da adição do titânio.
MgAl_2O_4 (Espinélio)	Pode ser proveniente do desgaste de refratários à base de MgO , como por exemplo, os refratários de um conversor LD-KGC além de poder vir também das práticas de metalurgia de panela.
CaAl_2O_3	Encontrado durante tratamento de cálcio de aços acalmados com alumínio se for adicionado cálcio insuficiente ou há reoxidação depois da adição de cálcio.
$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaS}$	Formação típica em aços acalmados com alumínio e com mais alto teor de enxofre.
$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$	Formação típica em aços tratados com cálcio quando o nível de magnésio solúvel é muito elevado no aço
Aço sólido	O resultado de transferência de calor excessiva através da válvula (“freezing”)

2.5.1 – CLOGGING JUNTO ÀS PAREDES DOS TUBOS

Esta formação (SAXENA, 1974; SINGH, 1974) pode ocorrer devido a algumas causas bem conhecidas dos metalurgistas e que têm influência direta na operação da máquina e na qualidade do produto, tais como:

a) **Pela aspiração de ar através do conjunto de peças refratárias:** pode ocorrer através de trincas e juntas levando à reoxidação, que é uma importante causa do clogging no interior dos tubos. Enquanto se regula o fluxo de aço líquido durante o lingotamento (THOMAS, 2001), cria-se um local de restrição de fluxo que gera uma elevada queda da pressão (Figura 38).

Este efeito “venturi” cria uma região de baixa-pressão justamente abaixo da placa inferior (válvula-gaveta) ou tampão. Esta região de mínima pressão pode atingir valores abaixo de 1 atm, que pôde ser verificado por meio de modelamentos em água e também através de cálculos. A taxa de aspiração de oxigênio pode ser muito elevada, a ponto de se atingirem valores da ordem de - 0,30 atm (-30 kPa). A mínima pressão é afetada pela injeção de argônio, altura da coluna de metal líquido (coluna ferrostática), velocidade de lingotamento, abertura da válvula gaveta, condições de superfície e, o clogging propriamente dito.

Este clogging causado pela aspiração de ar pode ser identificado através de diversas maneiras. Primeiramente, se as inclusões são grandes e dendríticas na estrutura, isto indica que foram formadas numa condição de ambiente muito rico em oxigênio, tal qual uma região próxima a algum ponto de vazamento ou trinca do tubo.

Também um argônio instável ou baixa contrapressão de argônio durante o lingotamento indica um ponto com possível trinca ou vazamento por onde se está tendo problema de aspiração de ar atmosférico.

Figura 38 – Distribuição da pressão em um tubo de em um distribuidor padrão calculado através de um fluxo computacional, adaptada da referência (THOMAS, 2001; BAI, 2001).

Esta região da placa refratária foi modelada matematicamente (MAGNESITA, 2006) para o caso da CSN, corroborando o estudo apresentado, conforme mostrado na Figura 39, onde podemos perceber a pressão negativa (cerca de -1 atm) nesta região, conforme postulado por B.G.Thomas nas suas simulações, mostrando uma possível região com formação de “vortex” (efeito Venturi) e propícia à obstrução por Al_2O_3 nos aços desoxidados ao Al.

O eixo “Y”(m) no plano bidimensional corresponde à posição relativa da altura, onde o ponto “0” corresponde à válvula superior, onde a pressão é estimada (pressão estimada ponto a ponto de uma extremidade até outra). À medida que se vai descendo em direção à válvula inferior, a posição no eixo vai variando. Os valores negativos são convencionados.

A reação ocorre primeiramente na superfície do fluxo do aço, deixando a inclusão formada (Al_2O_3) já em contato direto da parede do tubo. Seguindo este mecanismo mais alumina vai se depositando.

Figura 39 - Detalhe da pressão negativa observada na região da placa refratária (MAGNESITA, 2006).

b) Formação de óxidos pelo contato com o refratário do canal: geralmente os componentes do canal são refratários (tampão, placas de válvula gaveta, tubo submerso) que na sua composição contêm carbono.

Estes refratários contêm ligantes e impurezas que podem reagir com o carbono causando o “clogging”. Óxidos que compõem o refratário (Exemplo: SiO_2) podem ser reduzidos pelo carbono do refratário, formando CO, que entrará em contato com o aço líquido, dissociando-se e oxidando o Al dissolvido e formando Al_2O_3 . O argônio injetado através da superfície do refratário poderá reduzir a pressão parcial do CO e assim diminuir o efeito do mecanismo acima descrito, pois forma um “filme” entre o aço líquido e a parede refratária, reduzindo o contato entre ambos (FUKUDA, 1992), que pode ser explicado por meio das Equações 8, 9, 10 e 11:

[Reação dentro do refratário]

[Reação na interface entre o refratário e o aço líquido]

[Reação total]

2.5.2 - CLOGGING POR Al_2O_3 NO TUBO SUBMERSO VERSUS VAZÃO

A alumina formada durante o lingotamento (GALLO, 2003) dos aços acalmados ao alumínio, causa um fluxo irregular de aço à saída do tubo (Figura 40), fazendo com que o argônio injetado seja distribuído de maneira desuniforme no interior do molde, gerando turbulência e desestabilidade do menisco.

Figura 40 - Simulação em modelo de água: comparação do fluxo do aço líquido no molde antes e depois da obstrução (clogging) por depósito de Al_2O_3 no tubo submerso (GALLO, 2003).

Além disto, contribui negativamente causando a redução do “throughput” (vazão de aço) durante o lingotamento, obrigando ao operador, reduzir a velocidade de extração do veio, conforme podemos perceber pela Figura 41 numa simulação de clogging onde foi usado um isopor para obstruir o furo de saída do tubo, o que impactou diretamente no ângulo de saída do jato de aço (GALLO, 2003).

Figura 41 – Comportamento da vazão de aço com e sem clogging à medida que se deposita alumina no furo de saída (GALLO, 2003).

2.6 - MECANISMO DE FORMAÇÃO DA CAMADA RETICULAR DE ALUMINA

Embora tenhamos visto anteriormente alguns aspectos teóricos de formação de Al_2O_3 , analisaremos aqui, através da Figura 42, o mecanismo que rege esta formação e que considera que a camada do depósito de alumina ramificada inicia sua formação quando o C do refratário é oxidado a CO (gás) e a SiO_2 é reduzida a SiO (gás) pela reação com o grafite do tubo e a SiO (gás) reage com o alumínio do aço líquido, seguindo as Equações (12) - (15) já estudadas anteriormente:

[Reação dentro do refratário]

[Reação à interface entre o refratário e o aço líquido]

[Reação total]

Figura 42 - Mecanismo de formação da camada reticular de alumina, adaptada da referência (GALLO, 2003).

Com o tempo e temperatura, há uma cinética suficiente para formar os gases oxidantes. Esses por sua vez, reagem com o Al do aço depositando alumina. Para se eliminar a reação total (Equação 15), basta eliminar a reação inicial (12), ou seja, tirar o **carbono** e não haverá formação dos gases oxidantes. Este é o princípio dos tubos tipo C-lees que veremos mais adiante.

2.7 - CONTRA-MEDIDAS PARA EVITAR O CLOGGING

Contra-medidas práticas para minimizar o clogging (GALLO, 2003) são:

- Uso de vara de oxigênio ou cega: faz com que o aço produzido seja desviado para uma classe de aplicação menos nobre – “downgrade”;
- Uso de uma maior vazão de argônio: pode gerar defeitos no produto como bolhas - “blisters” ou “pin-hole”, pelo arraste de pó fluxante.

Se o uso destas contra-medidas não for efetivo, então, é preciso reduzir a velocidade de lingotamento, o que tem o efeito de piorar as condições de clogging do tubo submerso.

2.8- MÉTODOS PREVENTIVOS QUE INFLUENCIAM A FORMAÇÃO DO DEPÓSITO DE ALUMINA (CLOGGING)

Algumas técnicas metalúrgicas e características operacionais são largamente usadas na luta pela prevenção e/ou redução da obstrução por Al_2O_3 :

- Injeção de gás argônio;
- Temperatura do aço líquido;
- Material do tubo submerso;
- Geometria do interior do tubo submerso.

Foram fruto de nosso estudo no que tange à formação de clogging por depósito de alumina, somente aqueles itens acima que estão diretamente relacionados ao clogging na região inferior do sistema de vazamento, ou seja, na região do **tubo submerso ou SEN (Submerged Entry Nozzle)**, portanto, as variáveis que avaliamos dizem respeito somente ao molde, não sendo fruto de nosso estudo, a metalurgia de panela e/ou refino secundário do aço líquido.

2.8.1 – INJEÇÃO DE GÁS ARGÔNIO

A injeção de gás pelo tubo submerso forma uma cortina de gás que separa o fluxo do aço líquido da superfície refratária. Do ponto de vista da qualidade do aço, a injeção de gás tem a desvantagem que se a vazão for elevada pode provocar defeitos tipo “pin-hole” e se for pouca o gás tende a sair pela parte superior do tubo onde existe uma pressão interna negativa.

No caso do nosso estudo, não utilizamos tubos com injeção de argônio, o que é feito através de um projeto de válvula superior, localizada acima do sistema de válvula gaveta e que, possui dois pontos de injeção de argônio: uma superior que injeta argônio para a região do poço (canal de vazamento do distribuidor) e outra inferior (próxima ao tubo submerso).

O argônio é “carreado” pelo fluxo de aço e forma este filme entre a parede do tubo e o metal líquido.

2.8.2 - TEMPERATURA DO AÇO LÍQUIDO

A redução da queda da temperatura no distribuidor (“superheat”) está diretamente ligada às condições de tratamento da corrida na metalurgia (temperatura de vazamento do conversor, tempo de tratamento da corrida, coordenação entre o lingotamento contínuo e a aciaria, velocidade de lingotamento).

Do ponto de vista do tubo submerso, sua influência reside no fato de se ter um bom revestimento do refratário (isolamento térmico com manta cerâmica, conforme foi visto na Figura 25), uma boa condição de aquecimento para início de lingotamento (Figura 27), uma cobertura isolante do aço líquido com pó fluxante mantendo sempre o menisco isolado e um uso coerente de uma vazão suficiente de argônio para somente formar um filme protetor e não em excesso, o que, além de causar instabilidade do menisco, expõe a superfície do aço ao ar, contribuindo para oxidação do banho e perda de calor.

2.8.3 – MATERIAL DO TUBO SUBMERSO

Conforme estudado em capítulos anteriores, a utilização de tubos do tipo C-less impede com que a reação $\text{SiO}_2 + \text{C} = \text{SiO} + \text{CO}$ ocorra, pois não fornecerá $\text{SiO}_{(\text{g})}$ e $\text{CO}_{(\text{g})}$ para a reação de oxidação do Al, não gerando desta maneira, a Al_2O_3 .

2.8.4 – GEOMETRIA NO INTERIOR DO TUBO SUBMERSO

Veremos por meio dos experimentos realizados, como as diferenças nas geometrias e projetos dos dois tipos de tubos submersos, influenciaram no mecanismo de obstrução por deposição de Al_2O_3 nas peças.

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados para realização dos estudos, dois seqüenciais previamente definidos de aço baixo-carbono (SAE 1006-1008) onde foram lingotadas 14 corridas no 1º seqüencial e 12 corridas no 2º seqüencial.

Os tubos tipo C-less usados foram em número de seis: 3 do fornecedor “M” e 3 do fornecedor “V”, ambos nacionais.

No 1º seqüencial usamos os tubos “V” nos dois veios e no 2º seqüencial, os tubos “M” também nos dois veios.

Usamos dois tipos de pós fluxantes para aço baixo-carbono, sendo um tipo em cada veio da máquina: o “A” usado no veio G e o “B” usado no veio H, em ambos os seqüenciais.

Antes do lingotamento, o aquecimento dos tubos foi monitorado a fim de se verificar o perfil de aquecimento dos mesmos.

Durante o lingotamento foram recolhidas amostras da escória em cada corrida para posterior análise em laboratório, bem como registradas as informações de processo de cada corrida.

Ao final dos dois seqüenciais, realizados em dias diferentes, separamos os tubos para serem feitas análises post-mortem juntamente com os tubos novos (sem uso).

Foram feitas medidas da taxa de erosão da região da linha de escória e calculada a expectativa de vida dos tubos, baseada nesta taxa, além de terem sido feitas análises via DRX, picnometria de hélio e microanálises (MEV, EDS) das diversas regiões retiradas dos tubos.

3.1 – MATERIAIS

3.1.1 – TUBOS SUBMERSOS

Foram utilizados dois tipos diferentes de tubos submersos com material anti-clogging do tipo C-less, com projetos distintos para uso na Máquina 4 da CSN, sendo 03 peças do fornecedor “V” e 03 peças do fornecedor “M”, ambos nacionais. Como principais dados, podemos citar:

a) Propriedades, composição química e características dos tubos submersos: informações mostradas na Tabela 5 foram fornecidas pelo fabricante “M” e mostra alguns dados das peças utilizadas nos testes. O desenho da peça “M” é mostrado na Figura 43.

Tabela 5 – Dados técnicos dos tubos “M” tipo C-less (GGMA, 2006).

Propriedades	Região 1	Região 2	Região 3
Composição química (%)	(corpo)	(linha de escória)	(anti-clogging–C-less)
SiO ₂	24,0	-	34,0
Al ₂ O ₃	41,0	-	59,0
CaO	-	-	-
TiO ₂	-	-	-
ZrO ₂	-	82,0	-
SiC + C	29,0	13,0	4,0
C	24,0	13,0	4,0
Módulo de ruptura -temperatura ambiente (N/mm²)	7,0	7,6	1,6
Porosidade aparente (%)	14,7	15,6	20,3
Densidade (g/cm³)	2,24	3,83	2,35

Observe que o material anti-clogging (C-less) do tubo “M”, possui um teor menor de C que o das regiões 1 (24%) e 2 (13%), caracterizando-se assim, como sendo um produto com baixo teor de C que evita, desta maneira, a reação citada no item **2.7.3** e, conseqüentemente, a formação de alumina.

Figura 43 – Tubo submerso anti-clogging “M” e no detalhe a camada anti-clogging, 1- Corpo, 2- Linha de escória, 3- C-less (GGMA, 2006).

Em detalhe podemos perceber as três regiões do tubo, indicadas pelos números 1, 2 e 3 que correspondem respectivamente ao CORPO (material base), LINHA DE ESCÓRIA (material mais resistente ao ataque da escória) e ANTI-CLOGGING (material do tipo C-less).

Este tubo “M” diferentemente do projeto do tubo “V” que veremos, tem uma região anti-clogging que se estende da sua parte superior até a região do furo de saída e zona de impacto, com uma espessura de 5 mm, ao passo que o tubo “V” possui material anti-clogging somente na região inferior (furo de saída e zona de impacto) e tem a espessura de 3 mm. Estes detalhes serão vistos mais adiante na fase de caracterização.

O tubo “V” possui algumas características que o diferem do tubo “V” e alguns dados deste tubo são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 - Dados técnicos dos tubos “V” tipo C-less (GGMA, 2006).

Propriedades	Região 1	Região 2	Região 3
			(anti-clogging-C-less)
Composição química (%)	(corpo)	(linha de escória)	
SiO ₂	3,1	0,4	8,77
Al ₂ O ₃	63,6	0,5	83,2
Fe ₂ O ₃	0,2	0,1	0,14
CaO	0,1	2,4	0,08
MgO	0,2	0,1	0,05
TiO ₂	0,9	0,1	0,01
ZrO ₂	4,5	77,9	0,03
SiC	-	-	-
K ₂ O	0,1	-	0,36
B ₂ O ₃	1,8	-	2,66
Si	1,0	-	-
Na ₂ O	0,9	-	0,9
HfO ₂	0,1	1,5	-
C	23,5	17,0	3,8
Módulo de ruptura -temperatura ambiente (N/mm²)	10,7	7,3	30,2
Porosidade aparente (%)	14,5	15,5	14,1
Densidade (g/cm³)	2,63	3,76	2,79

De igual forma, o material anti-clogging (C-less) do tubo “V”, possui também um teor baixo de C quando comparado às regiões 1 (23,5%) e 2 (17%), caracterizando-se assim também, como um produto com baixo teor de C que evita a formação de alumina.

É mostrado na Figura 44 o perfil do tubo anti-clogging “V”, com as três regiões em destaque, sendo também neste caso a região 1 referente ao CORPO (material base), região 2 referente à LINHA DE ESCÓRIA (material mais resistente ao ataque da escória) e região 3 referente ao ANTI-CLOGGING (material C- less).

Figura 44 – Tubo submerso anti-clogging “V” e no detalhe a camada anti-clogging, 1- Corpo, 2- Linha de escória, 3- C-less (GGMA, 2006).

Podemos citar algumas diferenças observadas em termos de composição química entre os materiais usados na fabricação dos dois tubos: o tubo “V” possui teores de SiO_2 menores que o tubo “M” no corpo e região do anti-clogging. A ZrO_2 do tubo “V” também. No entanto, os teores de C do anti-clogging no caso dos dois fabricantes são muito parecidos.

b) Pontos de monitoramento da temperatura do tubo submerso: o perfil de aquecimento foi obtido através da fixação de 06 termopares do tipo “K” nas peças. Estes termopares foram fixados ao corpo dos tubos submersos nos pontos indicados na Figura 45, sendo: C1- canal 1; C2- canal 2; C3- canal 3; C4- canal4; C5- canal 5 e C6- canal 6.

Os canais foram distribuídos da seguinte forma: tubo para uso no veio G (canais C1 a C3); tubos para uso no veio H (canais C4 a C6).

Figura 45 – Pontos dos tubos submersos onde foram fixados os termopares (GGMA, 2006).

Os pontos C1 e C4 correspondem ao pescoço do tubo, C2 e C5 à região da ZrO_2 e C3 e C6 à ponta do tubo (região do furo de saída).

3.1.2 – PÓ FLUXANTE

a) Tipos de pós fluxantes usados: nos dois sequenciais avaliados, foram utilizados dois produtos diferentes, de fornecedores diferentes, ambos para lingotamento de aços baixo-carbono. Assim, no 1º sequencial, no veio G, utilizamos o pó fluxante granulado “A” de rotina e no veio H, o fluxante “B” experimental.

O teste com dois fornecedores de fluxante foi interessante, pois apresentaram, para um mesmo tipo de aço, características bem diferentes no que tange à taxa de erosão dos tubos na linha de escória, como será visto mais adiante.

Do ponto de vista de suas funções, o que se queria inicialmente é avaliar o poder de absorção de inclusões (alumina, principalmente), pois não há definido um valor máximo ou mínimo para a absorção de Al_2O_3 , tendo em vista que isto varia de acordo com o fluxante e

com o tipo de aço. O histórico de resultados obtidos em anos anteriores pela CSN mostra valores de absorção de Al_2O_3 variando entre **2,9%** e **5,7%**.

Considerando-se o teor inicial que o próprio fluxante possui e a incorporação de alumina à escória durante todo o lingotamento dos aços desoxidados ao Al com os tubos anti-clogging, o valor máximo tolerado que era permitido encontrar, não poderia ser maior que 12%.

A composição química e as características dos fluxantes fornecidas pelos fabricantes são apresentadas nas Tabelas 7 e 8 respectivamente, veios G e H.

Tabela 7 – Fluxante granulado “A” de rotina usado no veio G (GGMA, 2006).

Especificações Técnicas do pó “A”		Tipo: granulado	
Análise química	%	Mín.	Máx.
SiO ₂	32,3	30,8	33,8
CaO	28,8	27,3	30,3
MgO	0,8	0,3	1,3
Al ₂ O ₃	4,3	3,6	5,0
TiO ₂	-	-	0,5
Fe ₂ O ₃	1,5	1,0	2,0
MnO ₂	-	-	0,3
P ₂ O ₅	-	-	0,3
Na ₂ O	11,3	10,6	12,0
K ₂ O	0,8	0,3	1,3
F	9,2	8,7	9,7
Clivre	4,0	3,5	4,5
CO ₂	9,1	8,1	10,1
Ctotal	6,5	6,0	7,0
H ₂ O (105°C)	-	-	0,5
Basicidade	CaO/SiO ₂	0,89	+/- 0,05
Viscosidade	1400°C	1300°C	1200°C
calculada (Poise)	0,05	0,09	0,14
Propriedades de Fusão	Temp.amolecimento 1050°C (+/- 30)	Temp.fusão 1110°C (+/- 20)	Temp.fluidez 1170°C (+/-20)
Densidade aparente	0,60 g/cm3	Consumo específico (0,45 - 0,75 kg/t de aço)	
Granulometria	<=1,0 mm		

Tabela 8 – Fluxante granulado “B” experimental usado no veio H (GGMA, 2006).

Especificações Técnicas do pó “B” (exp.)		Tipo: granulado	
Análise química	%	Mín.	Máx.
SiO ₂	32,0	30,0	34,0
CaO	26,5	24,5	28,5
MgO	3,0	2,0	4,0
Al ₂ O ₃	5,0	4,0	6,0
LiO ₂	-	-	1,5
Na ₂ O	11,5	10,5	12,5
K ₂ O	-	-	1,5
F	9,0	8,0	10,0
Clivre	4,0	3,5	5,5
CO ₂	-	-	-
Ctotal	5,0	4,0	6,0
H ₂ O (105°C)	-	-	0,5
Basicidade	CaO/SiO ₂	0,83	0,72 – 0,95
Viscosidade	1400°C	1300°C	1200°C
calculada (Poise)	0,6	1,0	1,7
Propriedades de Fusão	Temp.amolecimento 1050°C (+/- 20)	Temp.fusão 1070°C (+/- 20)	Temp.fluidez 1105°C (+/-20)
Densidade aparente	0,40 - 0,7 g/cm3	Consumo específico (0,4 - 0,85 kg/t de aço)	
Granulometria	<=1,0 mm		

No segundo seqüencial foi mantido o pó fluxante “A” no veio G que não sofreu alteração na sua formulação e o fluxante “B” modificado em relação ao 1º seqüencial, no veio H. Esta modificação foi porque, no 1º seqüencial lingotado, o material tratava-se ainda de um produto em teste. Os dados técnicos deste novo fluxante são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9 – Fluxante granulado “B” modificado usado no veio H (GGMA, 2006).

Especificações Técnicas do pó “B” (mod.)		Tipo: granulado	
Análise química	%	Mín.	Máx.
SiO ₂	33,5	31,5	35,5
CaO	31,5	29,5	33,5
MgO	-	-	3,0
Al ₂ O ₃	3,5	2,5	4,5
LiO ₂	-	-	-
Na ₂ O	10,0	9,0	11,0
K ₂ O	-	-	1,5
F	6,0	5,0	7,0
Clivre	3,0	2,0	4,0
CO ₂	-	-	-
Ctotal	4,5	3,5	5,5
H ₂ O (105°C)	-	-	0,5
Basicidade	CaO/SiO ₂	0,95	0,83 – 1,06
Viscosidade	1400°C	1300°C	1200°C
calculada (Poise)	0,95	1,5	2,5
Propriedades de Fusão	Temp.amolecimento 870°C (+/- 20)	Temp.fusão 1088°C (+/- 20)	Temp.fluidez 1102°C (+/-20)
Densidade aparente	0,40 - 0,70 g/cm3	Consumo específico (0,4 - 0,85 kg/t de aço)	
Granulometria	<=1,0 mm		

Para o caso do pó fluxante modificado, o aumento proposto da viscosidade objetivou diretamente, a redução do ataque ao refratário (DICK, 1997). Houve também uma redução do teor de Na₂O com a finalidade de reduzir a fluidez da escória, buscando diminuir assim, a erosão do tubo (GALLO, 2003; MILLS, 2003).

A redução do teor de Al₂O₃ do pó faz com que a poça de escória líquida também aumente. Além disto, com o aumento da basicidade, aumenta-se também a taxa de absorção de inclusões, principalmente Al₂O₃ (BEZERRA, 2006).

3.1.3 –AÇOS LINGOTADOS

a) **Características operacionais dos aços vazados no conversor LD-KGC:** o 1º seqüencial escolhido foi um aço de baixo carbono, grau 2520 (família SAE 1006-1008), 14 corridas, cujos dados operacionais são mostrados na Tabela 10. No 2º seqüencial, também foi definido o aço baixo-carbono, família SAE 1006-1008, porém com graus variados CSN: grau

2310 (5 corridas), grau 2350 (2 corridas), grau 2700 (3 corridas), grau 2710 (1 corrida) e grau 2730 (1 corrida), totalizando 12 corridas, cujos dados operacionais são mostrados na Tabela 11.

Tabela 10 – Dados das corridas do 1º seqüencial.

Corrida	Rota	Temperatura de liberação (°C)	Temperatura média de lingotamento (°C)	Peso da corrida (ton)	Tempo de lingotamento (min)
A5154	EB	1586	1560	225,8	00:33
B5500	EB	1616	1556	229,1	00:38
C5659	RH/KTB	1582	1546	229,5	00:41
C5660	EB	1576	1550	231,4	00:38
C5661	LD/KGC	1585	1552	234,6	00:49
C5662	LD/KGC	1578	1554	222,3	00:35
B5504	EB	1607	1559	238,3	00:37
C5663	EB	1616	1566	225,6	00:38
A5155	EB	1619	1557	207,9	00:34
A5156	EB	1597	1562	227,5	00:35
A5157	EB	1614	1560	219,3	00:35
A5158	EB	1584	1555	223,6	00:37
C5664	RH/KTB	1589	1537	202,3	00:34
C5665	RH/KTB	1581	1540	219,7	00:43
Total	-	-		3136,9 ton	527 min

Tabela 11 – Dados das corridas do 2º seqüencial.

Corrida	Rota	Temperatura de liberação (°C)	Temperatura média de lingotamento (°C)	Peso da corrida (ton)	Tempo de lingotamento (min)
A1623	EB	1586	1565	238,0	00:30
A1624	EB	1578	1562	233,1	00:32
A1625	EB	1582	1571	236,6	00:34
A2626	EB	1579	1566	232,7	00:34
A1627	EB	1583	1564	229,2	00:39
B1761	EB	1576	1556	229,0	00:47
A1629	RH-KTB	1585	1557	231,8	00:43
A1631	EB	1581	1560	232,9	00:47
B1764	EB	1582	1562	227,7	00:52
B1765	EB	1576	1560	227,7	00:44
A1634	RH	1587	1560	238,9	00:46
B1766	RH	1579	1562	235,5	00:40
Total	-	-		2793,0 ton	498 min

b) Composição química padrão dos aços lingotados: conforme padrão interno CSN (CSN, 2008), os graus de aços lingotados têm suas composições-químicas padrão mostradas nas Tabelas 12 e 13 respectivamente.

Tabela 12 – Composição química típica de um aço CSN grau 2520 (CSN, 2008).

Elemento	C	Mn	P	Si	S	Al	Cu
Especificação	0,02 a 0,05	0,15 a 0,25	0,020 máx	0,020 máx	0,018 máx	0,020 a 0,060	0,06 máx

Tabela 13 – Composição química típica dos aços CSN graus 2310, 2350, 2700, 2710, 2730 (CSN, 2008).

Grau do aço	C	Mn	P	Si	S	Al	N	B
2310	0,03 a 0,06	0,25 a 0,35	0,020 máx	0,025 máx	0,025 máx	0,030 a 0,080	0,003 a 0,007	0,0005 máx
2350	0,02 a 0,05	0,10 a 0,25	0,020 máx	0,020 máx	0,015 máx	0,020 a 0,060	0,005 máx	0,0020 a 0,0040
2700	0,02 a 0,05	0,25 a 0,37	0,020 máx	0,020 máx	0,020 máx	0,030 a 0,080	0,006 máx	0,0005 máx
2710	0,03 a 0,06	0,25 a 0,35	0,020 máx	0,020 máx	0,025 máx	0,020 a 0,060	0,006 máx	0,0005 máx
2730	0,02 a 0,06	0,25 a 0,35	0,020 máx	0,020 máx	0,025 máx	0,020 a 0,060	0,007 máx	-

c) Velocidades de lingotamento: as velocidades de lingotamento dos respectivos aços lingotados, definidas conforme padrão interno CSN (CSN, 2008), em função da temperatura no distribuidor, são mostradas nas Tabelas 14 e 15 respectivamente.

Tabela 14 – Velocidades de lingotamento em função da temperatura do aço no distribuidor para o grau CSN 2520 (CSN, 2008).

T(°C)	<=1541	1542-1546	1547-1551	1552-1556	1557-1561	1562-1566	1567-1571	1572-1576
Vel. máxima (m/min)	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,60	1,40	1,25

Obs: T mín. : 1541°C ; T máx. : 1576°C

Tabela 15 – Velocidades de lingotamento máximas (m/min) em função da temperatura (°C) do aço no distribuidor para os graus 2310, 2700, 2710, 2730 e 2350 (CSN, 2008).

Grau	T(°C)	<=1540	1541-1545	1546-1550	1551-1555	1556-1560	1561-1565	1566-1570	1571-1575
2310		1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,40	1,25
2700		1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,60	1,40	1,25
2710		1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,60	1,40	1,25
2730		1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,60	1,40	1,25
Grau	T(°C)	<=1541	1542-1546	1547-1551	1552-1556	1557-1561	1562-1566	1567-1571	1572-1576
2350		1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,40	1,25

Obs1: T mín. : 1540°C ; T máx. : 1575°C ; Obs2 : T mín. : 1541°C ; T máx. : 1576°C (grau 2350)

d) Vazão e pressão do gás argônio : estes valores máximo e mínimo são usados respectivamente para as câmaras superior e inferior da válvula superior porosa (Uper Nozzle) e que têm como objetivo principal evitarem a obstrução pela alumina, respectivamente nas regiões do poço do distribuidor e zonas inferiores, principalmente na região abaixo da placa inferior e tubo submerso. São valores também padronizados de engenharia determinados segundo a família de aços a lingotar (Ex : família baixo carbono) e cujos valores utilizados estão mostrados respectivamente nas Tabelas 16 e 17.

Tabela 16 – Valores máximos e mínimos de vazão de argônio-1ª seqüencial (CSN, 2008).

Ponto de injeção	Vazão mínima (l/min)	Vazão máxima (l/min)	Pressão (kgf/cm ²)
Câmara superior da válvula	5,0	20,0	2,0
Câmara inferior da válvula	5,0	25,0	2,0

Tabela 17 – Valores máximos e mínimos de vazão de argônio- 2ª seqüencial (CSN, 2008).

Ponto de injeção	Vazão mínima (l/min)	Vazão máxima (l/min)	Pressão (kgf/cm ²)
Câmara superior da válvula	5,0	15,0	2,5
Câmara inferior da válvula	5,0	15,0	2,5

Embora os dois seqüenciais tivessem sido de aços baixo carbono, observamos que na Tabela 18, os valores de vazão e pressão de trabalho sofreram alterações, com uma redução na vazão de 5,0 l/min na câmara superior e de 10,0 l/min na câmara inferior e acréscimo na

pressão de entrada de $0,5 \text{ kgf/cm}^2$ respectivamente, conforme será discutido posteriormente, de forma mais detalhada.

3.2 – MÉTODOS

3.2.1 – AQUECIMENTO DOS TUBOS

A CSN desenvolveu seu próprio método de aquecimento de tubos submersos a partir do calor gerado na queima do gás natural no interior do distribuidor durante seu aquecimento. Este perfil característico da temperatura do revestimento do distribuidor visa atingir patamares de secagem (para retirada de umidade) e aquecimento (encharque para minimizar as perdas térmicas na partida da máquina).

Nesta dissertação confrontamos os perfis teóricos do fabricante e os obtidos neste trabalho, a fim de se observar o pré-aquecimento da peça dentro de uma faixa de temperatura x tempo que, possibilitasse uma melhor uniformidade térmica, sem comprometer o grafite (material básico do tubo), através de uma possível descarbonetação do mesmo.

Os dados foram coletados num sistema de aquisição de dados (data logger) marca **Fluke** modelo **2635a Hydra Data Bucket**.

Os termopares (já citados anteriormente) foram fixados com um fio de arame de aço (Figura 46).

Figura 46 – Fixação dos termopares ao tubo com arame de aço durante preparação.

Neste aquecimento, após o tubo estar devidamente preparado, ele é então “envolvido” por uma estufa cerâmica, que age como elemento isolante, evitando que o tubo perca o mínimo calor possível para atmosfera.

Na Figura 47 podemos ver os pontos do tubo onde os termopares foram fixados, atentando-se para haver contato da ponta do termopar com o refratário e não com a manta cerâmica que envolve o tubo.

Após fixação dos seis termopares (3 em cada tubo), os tubos ficaram com o aspecto da Figura 48A, sendo então, envolvidos pelas estufas (Figura 48B).

1º) Fixação do termopar
(pescoço do tubo)

2º) Fixação do termopar
(região da ZrO_2)

3º) Fixação do termopar
(saída do tubo - furo)

Figura 47 – Fixação dos termopares tipo “K” às regiões pré-definidas do tubo.

Figura 48 – Tubo com termopares fixados (A); estufa já posicionada no tubo: note os termopares passando pelo fundo da estufa (B).

O sistema de aquecimento de tubos adotado na CSN aproveita o calor do distribuidor para aquecê-lo, através da queima de gás natural nos queimadores da estação de aquecimento (Figura 49), sendo duas estações na máquina.

O distribuidor é aquecido por um período padrão conforme determinação do fabricante do equipamento através de uma queima controlada.

A temperatura no interior do distribuidor atinge após este período, o valor de até 1100°C, ficando então estabilizada até início de operação do equipamento.

Figura 49 – Bicos do queimador de gás natural usados no aquecimento do distribuidor.

Tão logo o interior do distribuidor atinja a temperatura de 1100°C, o operador introduz então, uma vara de oxigênio de 3/8”, dobrada em “L” pelo lado de fora do distribuidor até seu interior, tendo em uma das pontas, um engate do tipo rápido fêmea, que fica para fora, onde será conectado o engate macho da mangueira de nitrogênio.

Esta vara tem então introduzida sua outra ponta no canal de vazamento (pocinho) do distribuidor, por onde o ar aquecido será então “carreado” pelo nitrogênio soprado, para o interior do tubo submerso, fazendo com que o mesmo aqueça por convecção.

O tempo de aquecimento dos tubos submersos é segundo padrão de engenharia da CSN para este projeto de tubo, pré-definido, de 60 minutos a 150 minutos. Este tempo garante que, ao final do aquecimento, o tubo esteja a uma temperatura tal que suporte o choque térmico quando o aço líquido (cerca de 1550°C) entrar em contato com sua parede refratária sem que o mesmo trinque.

Na Figura 50, podemos perceber a vara de 3/8” no interior do distribuidor, bem como o aspecto do tubo no interior da estufa, este já em processo de aquecimento.

Figura 50 - (A) Bico do queimador e vara de 3/8” introduzida no furo da tampa refratária; (B) Tubo envolvido pela estufa sendo aquecido pelo ar quente “carreado”.

Após finalização do aquecimento, os termopares foram retirados e os dados coletados foram depois descarregados para obtenção da curva típica de aquecimento.

3.2.2 - CARACTERIZAÇÃO

3.2.2.1 – ANÁLISE QUÍMICA DOS AÇOS

Foram retiradas três amostras no veio H (conforme padrão interno CSN) para cada corrida lingotada, utilizando-se amostradores tipo “lolipop” (Figura 51), sendo em seguida analisadas via espectrometria de emissão ótica.

Figura 51 – (A) Amostragem no veio por meio de sucção; (B) Lolipop.

As amostras antes de serem enviadas ao laboratório foram resfriadas com água. Ao chegarem ao laboratório, tiveram uma de suas superfícies preparada para então, serem “queimadas”.

3.2.2.2 – ANÁLISE QUÍMICA DAS ESCÓRIAS

A escória, ainda no estado líquido, foi colhida no interior do molde (Figura 52). Ao final de cada corrida foi feita uma amostragem por veio e cujos resultados serviram também para elaborarmos um procedimento de análise dos óxidos (principalmente Al_2O_3 , CaO , SiO_2) o mais próximo possível dos praticados nos laboratórios dos fornecedores de pós fluxantes.

Os resultados permitiram avaliar a escória obtida ao final de cada corrida lingotada e, através deles, calcularmos a basicidade e caracterizar a escória em relação ao seu grau de ataque ao refratário, correlacionar suas características ao perfil de desgaste do tubo submerso, avaliar sua fluidez, capacidade de absorção de alumina etc.

Figura 52 – Detalhe da escória do molde ainda no estado líquido.

A escória foi coletada por meio de uma concha de ferro-fundido (Figura 53).

Figura 53 – Amostragem da escória com o uso de uma concha de ferro-fundido.

Após total solidificação e resfriamento, as escórias foram identificadas segundo os veios de onde foram amostradas e em seguida levadas para análise. A preparação das amostras de escória para análise química seguiu o padrão CSN, sendo a escória pulverizada em moinho de disco e prensada para então, posterior análise via FRX (fluorescência de raios-x) em um espectrômetro de Fluorescência de Raios-X RIGAKU SIMULTIX.

3.2.2.3 – PERFIL DE DESGASTE DOS TUBOS

O perfil é obtido através de medições realizadas nas peças após lingotamento e total resfriamento. Isto mostrou as regiões da linha de escória que sofreram erosão/corrosão resultante da reação com a escória por meio de medição de diferentes regiões (estabelecidas pela engenharia de processo da CSN como três níveis) nos sulcos formados (Figura 54).

A CSN, por critérios de segurança operacional, procura trabalhar ao longo do seqüencial com a superfície do menisco variando dentro da extensão da linha de escória do tubo submerso (cerca de 180 mm), a fim de se evitar sobreposição destes níveis num mesmo ponto e, conseqüentemente, desgastar acentuadamente o tubo, levando-o ao furo e/ou quebra.

Para isto, inicia-se o lingotamento com o distribuidor em um nível mais alto (1º set-point) e com isto, o tubo submerso fica menos imerso no aço líquido, indo descendo o mesmo à medida que o tempo em cada set-point é atingido (máximo 200 min para cada nível).

O 2º nível compreende aquele ponto em que o distribuidor atinge seu ponto mais baixo e, conseqüentemente o tubo tende a ficar mais aprofundado no aço (2º set-point).

O 3º e último nível compreende um ponto intermediário que fica localizado entre os outros dois set-points e que, normalmente, apresenta um sulco menos profundo, por se tratar de uma região em que se lingota menos tempo (3º set-point).

Esta prática operacional de se deixar a linha de escória intermediária para o último terço do tempo de lingotamento, reduz o risco de sobreposição uma vez que nem sempre lingotam-se nos tempos limites da peça.

Figura 54 – Tubo submerso mostrando as regiões de desgaste (linha de escória).

Ao final do lingotamento, pudemos perceber a diferença de perfil de desgaste da linha de escória nos dois veios (Figura 55).

Figura 55 – Tubos submersos ao final de lingotamento (1º seqüencial).

Após o resfriamento, as peças foram fotografadas e então efetuou-se a medição das regiões de desgaste na linha de escória, a fim de se mostrar a taxa de desgaste (mm/min) e a vida “estimada” ou, perspectiva (potencial) de vida do mesmo (min).

3.2.2.4 – CARACTERIZAÇÃO DOS TUBOS (PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS)

Os tubos foram avaliados através da análise dos corpos-de-prova que foram retirados em regiões pré-definidas ao longo do corpo das peças. Os tubos foram cortados ao longo do comprimento utilizando-se uma serra com disco diamantado (Figura 56).

Figura 56 – Corte longitudinal dos tubos submersos para retirada de amostra.

Logo em seguida foram tiradas amostras menores de regiões pré-definidas dos tubos (novos e post-mortem). Após análise da superfície de corte, as amostras foram levadas para as estufas (110°C/24h) e em seguida, moídas para uma granulometria abaixo de 75µm.

As mesmas foram enviadas primeiramente para a fusão em bicos de gás, utilizando tetraborato de lítio, para a preparação de uma pastilha e posterior análise por absorção atômica.

As amostras moídas abaixo de 75µm foram também enviadas para análise de fases via difração de raios-x e determinação de massa específica via picnometria de hélio.

Para o caso da análise via microscopia eletrônica de varredura (MEV), foram retiradas amostras cúbicas.

No caso das amostras destinadas à análise no MEV, as mesmas foram embutidas em resina e posteriormente lixadas e polidas.

Após o polimento, as amostras foram recobertas com uma camada de carbono, para evitar o carregamento elétrico e, conseqüente distorção das imagens.

As análises via MEV foram realizadas em regiões centrais das amostras, objetivando mostrar a morfologia do material.

Nas Figuras 57 e 58 respectivamente, mostramos os tubos “V” e “M” novos (sem uso) e as posições de onde as amostras foram retiradas.

Figura 57 – Tubo “V” mostrando as regiões de onde as amostras foram retiradas.

Figura 58 – Tubo “M” mostrando as regiões de onde as amostras foram retiradas.

A diferença de concepção de projeto entre os dois tipos de tubos C-less citada anteriormente, pode ser observada através das Figuras 59 e 60 respectivamente, para os tubos “V” e “M”.

Figura 59 – Tubo “V” com região inferior anti-clogging no detalhe.

Figura 60 – Tubo “M” com região anti-clogging no detalhe.

A Figura 61 mostra a operação de corte e o aspecto dos tubos “V” post-mortem após corte.

Figura 61 – Corte longitudinal dos tubos “V” post-mortem (1º seqüencial).

As regiões onde foram retiradas as amostras que constam nas Tabelas 20 e 21 são mostradas com detalhe na Figura 62.

Figura 62 – Regiões amostradas (cortes) dos tubos “V” post-mortem (1º seqüencial).

Os tubos “M” post-mortem, seguiram o padrão de retirada das amostras para realização das análises, conforme mostra a Figura 63.

Figura 63 – Regiões amostradas (cortes) dos tubos “M” post-mortem (2º seqüencial).

As regiões amostradas e os respectivos ensaios realizados encontram-se resumidos nas Tabelas 18, 19, 20, 21, 22 e 23, respectivamente.

Tabela 18 – Amostras retiradas em regiões diferentes do tubo novo.

Tubo "V" (tubo novo)					C-less	Sem uso
Amostra	Região	DRX	AQ	Picnometria	MEV\EDS	Total
V1	Al ₂ O ₃ -C	1	1	1	1	4
V2	ZrO ₂	1	1	1	1	4
V3	C-less		1		1	2
V4	Al ₂ O ₃ -C + C-less				1	1

Tabela 19 – Amostras retiradas em regiões diferentes do tubo post-mortem – veio G (1º seqüencial).

Tubo "V" (tubo post-mortem)					C-less	Veio G
Amostra	Região	DRX	AQ	Picnometria	MEV\EDS	Total
VG1	Al ₂ O ₃ -C	1	1	1	1	4
VG2	ZrO ₂	1	1	1	1	4
VG3	C-less		1		1	2
VG4	Al ₂ O ₃ -C + C-less				1	1

Tabela 20 – Amostras retiradas em regiões diferentes do tubo post-mortem – veio H (1º seqüencial).

Tubo "V" (tubo post-mortem)					C-less	Veio H
Amostra	Região	DRX	AQ	Picnometria	MEV\EDS	Total
VH1	Al ₂ O ₃ -C		1	1	1	3
VH2	ZrO ₂	1	1	1	1	4
VH3	C-less		1		1	2
VH4	Al ₂ O ₃ -C + C-less				1	1

Tabela 21 – Amostras retiradas em regiões diferentes do tubo novo.

Tubo "M" (tubo novo)					C-less	Sem uso
Amostra	Região	DRX	AQ	Picnometria	MEV\EDS	Total
M1	Al ₂ O ₃ -C	1	1	1	1	4
M2	ZrO ₂	1	1	1	1	4
M3	C-less		1		1	2
M4	Al ₂ O ₃ -C + C-less				1	1

Tabela 22 – Amostras retiradas em regiões diferentes do tubo post-mortem –veio G (2º seqüencial).

Tubo "M" (tubo post-mortem)					C-less	Veio G
Amostra	Região	DRX	AQ	Picnometria	MEV\EDS	Total
MG1	Al ₂ O ₃ -C	1	1	1		3
MG2	ZrO ₂	1	1	1		3
MG3	C-less	1	1	*		2
MG4	Depósito			*	1	1

*Não foi possível devido amostras com tamanho insuficiente

Tabela 23 – Amostras retiradas em regiões diferentes do tubo post-mortem – veio H (2º seqüencial)

Tubo "M" (tubo post-mortem)					C-less	Veio H
Amostra	Região	DRX	AQ	Picnometria	MEV\EDS	Total
MH1	Al ₂ O ₃ -C		1	1		3
MH2	ZrO ₂	1	1	1		3
MH3	C-less	1	1	*		2
MH4	Depósito			*	1	1

*Não foi possível devido amostras com tamanho insuficiente

Conforme podemos perceber nas tabelas anteriores, as amostras “post-mortem” do **tubo “V”**, lingotado no veio G, foram identificadas como: VG1, VG2, VG3 e VG4 e para o veio H, VH1, VH2, VH3 e VH4 respectivamente. Para os tubos novos (sem uso), a identificação adotada foi: tubo “V” (V1, V1, V3 e V4).

Os tubos “post-mortem” do **tubo “M”** tiveram suas amostras identificadas como: MG1, MG2, MG3 e MG4 para o veio G e para o veio H, MH1, MH2, MH3 e MH4 respectivamente. Para os tubos novos (sem uso), a identificação adotada foi: tubo “M” (M1, M2, M3 e M4). No caso dos tubos “M”, as amostras MG4 e MH4 referiram-se à interface C-less + Al₂O₃-C, onde havia um pequeno depósito.

3.2.2.5 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DE DIFERENTES REGIÕES DOS TUBOS

O equipamento utilizado para realização dos DRX foi um Siemens X-Ray Diffractometr, modelo D5000.

As amostras da região do pescoço e linha de escória foram retiradas em pedaços de +/- 15x15x30 mm.

Na região do canal interno utilizamos uma talhadeira para retirar o material, uma vez que a camada interna era fina e não seria possível retirar por meio de serras.

Após secagem em estufa a 110°C/24h os materiais foram moídos abaixo de 75 µm. Todo o processo de corte foi feito a úmido. As amostras então já moídas e devidamente pesadas (2g), destinadas ao DRX, foram colocadas em uma lâmina de vidro (suporte especial), que posteriormente foi introduzida no equipamento. A análise foi feita variando o ângulo de 6 a 70°.

3.2.2.6 – ANÁLISE QUÍMICA DE DIFERENTES REGIÕES DOS TUBOS

As amostras foram analisadas num espectrômetro de absorção atômica Varian modelo Spectr AA-800 e em um espectrômetro de fluorescência de raios-x Philips, modelo Magic Pro– PW2540.

O material em pó foi misturado com tetraborato de lítio, sendo em seguida, levado a um forno elétrico a 1100°C/1h para retirar todo material orgânico. Em seguida o material foi fundido em bico de gás. Posteriormente o material fundido foi vertido em uma forma de platina, para resfriamento e obtenção de uma pastilha. Esta pastilha então (preparada apenas com óxidos), foi levada à fluorescência de raios-x (FRX) para análise química em programa pré-estabelecido.

3.2.2.7 – MASSA ESPECÍFICA REAL DE DIFERENTES REGIÕES DOS TUBOS

Objetivamos com a Picnometria de Hélio, determinar a massa específica real (g/cm³). O equipamento utilizado o Picnômetro de Hélio Micromeritics, modelo AccuPyc 1330.

As amostras obtidas à partir dos pedaços 15x15x30 mm (regiões do pescoço e linha de escória) e do material removido na parte interna dos tubos, foram moídos abaixo de 75µm foram colocadas diretamente no aparelho e em seguida analisadas.

3.2.2.8 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA E MICROANÁLISE DE DIFERENTES REGIÕES DO TUBO

Os equipamentos utilizados foram um LEO Zeiss 1430 VP e uma microsonda JEOL, modelo JXA-50A.

Foram retirados cubos de 15 mm de aresta em todas as regiões e encaminhadas aos ensaios após secagem a 110°C/24h.

No caso do canal interno, foram enviados pedaços irregulares para análise, devido à dificuldade de se retirar um cubo perfeito (pequena espessura).

Em seguida as amostras foram embutidas com uma resina especial tipo epóxi, para conferir-lhes uma fixação a fim de permitir um manuseio mais fácil, sendo em seguida levadas a uma estufa para secagem e polimerização desta resina.

A seguir foram polidas com lixas de diferentes granulometrias, até atingirem uma superfície bastante plana e sem marcas (riscos).

Posteriormente foi aplicada uma camada de carbono sobre todas as amostras, para evitar o carregamento elétrico das mesmas durante a análise no MEV.

3.2.2.9 – MEDIÇÃO DA TAXA DE DESGASTE E EXPECTATIVA DE VIDA DOS TUBOS

Foram utilizadas as equações que se encontram no item **2.3.4**, no entanto, adequando para os três set-points (níveis) de desgaste (D_A , D_B e D_C) :

$$T_{XE} = [(D_I - D_A) + (D_I - D_B) + (D_I - D_C)] / 2 \times \text{tempo de uso [mm/min]}$$

$$T_C = (D_I - D_F) / 2 \times \text{tempo de uso [mm/min]}, \text{ onde } D_F \text{ é o ponto de maior desgaste}$$

$$E_V = (E_Z - S)/T_C \text{ [min]}$$

Os dados para se efetuarem os cálculos para os tubos post-mortem são mostrados nas Tabelas 24 e 25.

Tabela 24 – Dados dos tubos post-mortem do 1º seqüencial (tubo “V”).

Tubo	t	D_I	D_A	D_B	D_C	E_Z	S
Veio G	529 min	155 mm	126 mm	117 mm	121 mm	24 mm	3,5 mm
Veio H	529 min	155 mm	116 mm	110 mm	101 mm	24 mm	3,5 mm

Tabela 25 – Dados dos tubos post-mortem do 2º seqüencial (tubo “M”).

Tubo	t	D_i	D_A	D_B	D_C	E_Z	S
Veio G	545 min	155 mm	126 mm	122 mm	114 mm	29 mm	3,5 mm
Veio H	545 min	155 mm	120 mm	115 mm	112 mm	29 mm	3,5 mm

Onde:

t - tempo de lingotamento [min];

D_i - diâmetro inicial do tubo [mm];

D_A D_B, D_C - diâmetros encontrados referentes às regiões (sulcos) deixados na linha de escória [mm];

E_Z - espessura útil de ZrO₂ [mm];

S - espessura de segurança de ZrO₂ [mm].

Os valores E_Z (espessura efetivamente útil de ZrO₂) da linha de escória e S (ZrO₂ residual, ou camada de segurança), estão de acordo com as informações técnicas fornecidas pelos fabricantes para cada um de seus produtos.

Os diâmetros achados referentes aos sulcos deixados na região da linha de escória dos tubos representam, respectivamente, os três set-points trabalhados: 1º nível (distribuidor mais alto), 2º nível (distribuidor mais baixo) e 3º nível (posição intermediária).

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Estaremos apresentando os resultados obtidos antes, durante e após o lingotamento e os dados de laboratório dos ensaios realizados.

4.1 – PERFIL DE AQUECIMENTO DOS TUBOS SUBMERSOS

No 1º seqüencial, os tubos “V” foram aquecidos por um período de 70 min. Não ocorreram problemas durante este período de aquecimento e o distribuidor apresentava-se com temperatura na faixa de 1100°C, quando teve início o aquecimento das peças. As curvas obtidas para os dois veios são mostradas através das Figuras 64 e 65 respectivamente, veios G e H.

Figura 64 – Perfil de aquecimento do tubo “V” no veio G, 1º seqüencial.

Figura 65 – Perfil de aquecimento do tubo “V” no veio H, 1º seqüencial.

Pela curva de aquecimento do veio G podemos perceber que, aos 20 min aproximadamente de aquecimento, as temperaturas atingiram os valores aproximados de 720°C (canal 1), 980°C (canal 2) e 950°C (canal 3). Aos 30 min de aquecimento, os valores aproximados foram de 850°C (canal 1), 1000°C (canal 2) e 1000°C (canal 3). Aos 50 min aproximadamente, nota-se uma queda das temperaturas medidas pelos três termopares, o que já era esperado, pois é feita uma inspeção da região do poço do distribuidor antes da partida, a fim de se observar se há algum material que possa, porventura, ter caído da tampa ou mesmo parte de argamassa que possa ter se desprendido das paredes do revestimento de trabalho (argamassa projetada). Neste instante, as temperaturas registradas foram: 980°C (canal 1), 920°C (canal 2) e 800°C (canal 3). Ao final de aquecimento (70 min), as temperaturas foram 960°C (canal 1), 1000°C (canal 2) e 1050°C (canal 3).

No veio H, aos 20 min as temperaturas aproximadas foram de 850°C (canal 4), 850°C (canal 5) e 920°C (canal 6). Aos 30 min de aquecimento, as temperaturas chegaram a 900°C (canal 4), 900°C (canal 5) e 980°C (canal 6). No instante da inspeção do poço, os valores

foram: 920°C (canal 1), 880°C (canal 2) e 950°C (canal 3). Ao término do aquecimento, as temperaturas finais chegaram a 1000°C (canal 1), 1004°C (canal 2) e 997°C (canal 3).

Desta maneira, podemos perceber que neste 1º seqüencial, as temperaturas finais estiveram dentro da faixa de segurança (800 a 1100°C), mostrando que o aquecimento foi satisfatório dentro do tempo padrão de aquecimento. Um resumo destes valores encontrados é mostrado na Tabela 26.

Tabela 26 – Resumos do aquecimento dos tubos do 1º seqüencial.

Veio	Canais C1 (G) – C4 (H)				Canais C2 (G) – C5 (H)				Canais C3 (G) – C6 (H)			
(min)	20	30	50	70	20	30	50	70	20	30	50	70
G (°C)	720	850	980	960	980	1000	920	1000	950	1000	800	1050
H (°C)	850	900	920	1000	850	900	8800	1004	920	980	950	997

No 2º seqüencial, os tubos “M” foram aquecidos por um período de 60 min. Este tempo é o mínimo permitido para aquecimento.

Mesmo tendo aquecido num tempo menor que no 1º seqüencial, não foram verificados problemas em função disto. As curvas obtidas para os dois veios são mostradas nas Figuras 66 e 67 respectivamente para os veios G e H.

Figura 66 – Perfil de aquecimento do tubo “M” no veio G, 2º seqüencial.

Figura 67 – Perfil de aquecimento do tubo “M” no veio H, 2º seqüencial.

Da mesma forma como para o 1º seqüencial, a curva de aquecimento obtida para o veio G mostra que, aos 20 min de aquecimento, as temperaturas atingiram os valores de 600°C (canal 1), 740°C (canal 2) e 970°C (canal 3). Aos 30 min de aquecimento, estes valores já atingiam 720°C (canal 1), 1020°C (canal 2) e 1000°C (canal 3).

Aos 50 min aproximadamente, nota-se uma queda das temperaturas registradas, devido à verificação do poço. Aos 50 min de aquecimento as temperaturas registradas foram:

850°C (canal 1), 700°C (canal 2) e 700°C (canal 3). Ao final de aquecimento, as temperaturas finais foram: 880°C (canal 1), 1050°C (canal 2) e 1040°C (canal 3).

No veio H, o perfil observado foi: aos 20 min a temperatura foi de 530°C (canal 4), 630°C (canal 5) e 780°C (canal 6). Aos 30 min de aquecimento, as temperaturas chegaram a 630°C (canal 4), 700°C (canal 5) e 800°C (canal 6). No instante da inspeção do poço, os valores foram: 690°C (canal 4), 750°C (canal 5) e 600°C (canal 6). Ao término do aquecimento, as temperaturas finais chegaram a 920°C (canal 4), 950°C (canal 5) e 980°C (canal 6).

Mesmo aquecendo num tempo mínimo de processo, foram atingidas as temperaturas dentro da faixa de segurança. Os valores menores de temperatura no veio G podem ser explicados por serem referentes ao lado do distribuidor onde está a calha de emergência, por onde se perde calor durante aquecimento e que passou a receber a cobertura de uma manta de fibra cerâmica, a fim de minimizar esta perda. Um resumo destes valores encontrados é mostrado na Tabela 27.

Tabela 27 – Resumos do aquecimento dos tubos do 2º seqüencial.

Veio	Canal C1 (G) – C4 (H)				Canal C2 (G) – C5 (H)				Canal C3 (G) – C6 (H)			
(min)	20	30	50	60	20	30	50	60	20	30	50	60
G (°C)	600	720	850	880	740	1020	700	1050	970	100	700	1040
H (°C)	530	630	690	920	630	700	750	950	780	800	600	980

4.2 – ANÁLISE QUÍMICA DOS AÇOS

Os resultados para o 1º e 2º seqüenciais lingotados são mostrados respectivamente através das Tabelas 28 e 29 respectivamente.

Tabela 28 – Análise-química dos aços do 1º seqüencial.

Corrida	Carbono	Manganês	Fósforo	Enxofre	Silício	Cobre	Alumínio
A5154	0,037	0,225	0,015	0,010	0,007	0,005	0,027
B5500	0,039	0,204	0,014	0,011	0,007	0,001	0,040
C5659	0,034	0,208	0,018	0,016	0,006	0,005	0,025
C5660	0,048	0,223	0,014	0,012	0,010	0,006	0,035
C5661	0,050	0,203	0,013	0,010	0,009	0,003	0,026
C5662	0,048	0,203	0,015	0,013	0,009	0,005	0,039
B5504	0,042	0,227	0,016	0,011	0,009	0,006	0,029
C5663	0,040	0,189	0,016	0,010	0,007	0,001	0,025
A5155	0,038	0,187	0,016	0,011	0,007	0,002	0,024
A5156	0,045	0,203	0,011	0,011	0,007	0,001	0,031
A5157	0,038	0,199	0,015	0,011	0,010	0,006	0,032
A5158	0,040	0,206	0,017	0,011	0,01	0,002	0,026
C5664	0,041	0,207	0,017	0,013	0,009	0,009	0,038
C5665	0,036	0,197	0,014	0,012	0,009	0,003	0,040

Tabela 29 – Análise-química dos aços do 2º seqüencial.

Corrida	Carbono	Manganês	Fósforo	Enxofre	Silício	Cobre	Alumínio
A1623	0,055	0,299	0,019	0,009	0,005	0,003	0,005
A1624	0,048	0,311	0,018	0,009	0,006	0,003	0,005
A1625	0,041	0,311	0,017	0,008	0,007	0,003	0,004
A1626	0,040	0,319	0,015	0,008	0,003	0,001	0,041
A1627	0,047	0,302	0,016	0,009	0,005	0,004	0,047
B1761	0,050	0,291	0,012	0,008	0,009	0,001	0,038
A1629	0,047	0,285	0,011	0,008	0,003	0,004	0,040
A1631	0,036	0,174	0,011	0,008	0,003	0,002	0,040
B1764	0,030	0,178	0,018	0,010	0,003	0,003	0,040
B1765	0,050	0,282	0,012	0,007	0,009	0,004	0,044
A1634	0,056	0,306	0,013	0,010	0,005	0,003	0,039
B1766	0,045	0,301	0,015	0,011	0,003	0,004	0,043

Os valores representam uma média entre os valores encontrados das três amostras que foram retiradas ao longo de cada corrida. Os aços dos dois seqüenciais apresentaram composição química dentro das faixas-padrão especificadas pela CSN.

4.3 – ANÁLISE QUÍMICA DAS ESCÓRIAS

Os resultados das análises das escórias são mostrados nas Tabelas 30, 31, 32 e 33.

Tabela 30 – Análise da escória do veio G, 1º seqüencial. Utilizando pó fluxante “A” (rotina).

Corrida	SiO₂	CaO	Al₂O₃	MgO	CaO/SiO₂
A5154	32,40	30,57	9,40	1,01	0,94
B5500	32,66	29,67	8,32	0,98	0,91
C5659	32,14	30,19	9,58	1,01	0,94
C5660	32,14	29,62	9,48	1,06	0,92
C5661	32,49	29,85	9,55	1,04	0,92
C5662	31,72	30,16	8,79	1,03	0,95
B5504	31,62	30,28	9,15	1,00	0,96
C5663	32,16	29,69	8,43	0,99	0,92
A5155	31,98	29,47	8,87	0,97	0,92
A5156	32,07	29,77	9,27	1,04	0,93
A5157	31,75	29,95	10,76	1,05	0,94
A5158	31,94	30,20	9,46	1,18	0,95
C5664	31,02	31,06	8,98	1,07	1,00
C5665	31,48	32,11	9,10	1,11	1,02

Tabela 31 – Análise da escória do veio H, 1º seqüencial. Utilizando pó fluxante “B” (experimental).

Corrida	SiO₂	CaO	Al₂O₃	MgO	CaO/SiO₂
A5154	32,30	31,67	6,32	1,09	0,98
B5500	32,79	28,35	5,58	0,98	0,86
C5659	30,68	31,52	5,63	1,89	1,03
C5660	30,55	31,88	6,33	1,15	1,04
C5661	31,83	32,47	6,00	2,28	1,02
C5662	30,69	32,42	6,05	1,40	1,06
B5504	28,50	30,48	5,52	1,90	1,07
C5663	31,62	32,42	5,51	1,22	1,03
A5155	29,60	31,67	5,86	2,06	1,07
A5156	31,80	33,49	6,65	1,27	1,05
A5157	31,37	32,68	7,40	2,25	1,04
A5158	31,72	33,53	6,28	1,33	1,06
C5664	30,80	32,95	7,13	2,15	1,07
C5665	29,97	32,57	7,35	2,07	1,09

Tabela 32 – Análise da escória do veio G, 2º seqüencial. Utilizando pó fluxante “A” (rotina).

Corrida	SiO₂	CaO	Al₂O₃	MgO	CaO/SiO₂
A1623	33,02	30,99	8,38	1,03	0,94
A1624	32,44	29,81	9,18	1,08	0,92
A1625	32,50	29,32	8,84	1,01	0,90
A1626	31,90	29,66	8,98	0,99	0,93
A1627	32,05	30,18	9,19	1,05	0,94
B1761	32,73	30,13	7,63	1,01	0,92
A1629	32,71	30,39	8,75	1,07	0,93
A1631	31,31	29,21	8,36	0,99	0,93
B1764	30,61	28,79	8,86	0,96	0,94
B1765	31,23	29,17	9,17	0,98	0,93
A1634	30,62	29,83	10,74	1,05	0,97
B1766	32,11	30,49	9,10	1,11	0,95

Tabela 33 – Análise da escória do veio H, 2º seqüencial. Utilizando pó fluxante “B” (modificado).

Corrida	SiO₂	CaO	Al₂O₃	MgO	CaO/SiO₂
A1623	34,00	34,80	6,10	3,20	1,02
A1624	33,10	34,10	7,80	3,10	1,03
A1625	33,80	33,90	7,30	3,00	1,00
A1626	33,10	33,20	8,10	2,50	1,00
A1627	33,00	34,00	8,00	3,30	1,03
B1761	33,10	33,60	8,00	2,50	1,02
A1629	33,00	33,20	7,90	2,50	1,01
A1631	33,90	33,80	7,00	2,30	1,00
B1764	33,20	34,00	7,90	3,10	1,02
B1765	32,80	33,90	7,30	3,20	1,03
A1634	33,80	33,00	7,50	4,00	0,98
B1766	32,70	33,90	7,00	2,40	1,04

As Figuras 68 e 69 mostram respectivamente, os valores da relação CaO/SiO₂ para a escórias referente aos pós fluxantes “A” (veio G) e “B” (veio H), 1º seqüencial.

Figura 68 – Basicidade da escória do pó fluxante “A” (rotina), 1º seqüencial, veio G.

Figura 69 – Basicidade da escória do pó fluxante “B” (experimental), 1º seqüencial, veio H.

O pó fluxante “A” de rotina apresentou uma escória, cuja basicidade mostrou-se com valores estáveis ao longo das doze primeiras corridas, vindo a ter um acréscimo nas duas últimas corridas, trabalhando ligeiramente acima da especificação de 0,84 a 0,94 (Tabela 7), variando de um mínimo de 0,91 e um máximo de 1,02. Já para o caso do pó fluxante “B” (experimental), os valores de basicidade da sua escória variaram bem ao longo do 1º seqüencial, de um mínimo de 0,86, a um máximo de 1,09, fora da faixa especificada de 0,72 a 0,95 (Tabela 8).

As Figuras 70 e 71 mostram, os valores da relação CaO/SiO_2 para a escórias dos pós fluxantes “A” (veio G) e “B” (veio H), 2º seqüencial.

Figura 70 - Basicidade da escória do pó fluxante “A” (rotina), 2º seqüencial, veio G.

Figura 71 - Basicidade da escória do pó fluxante “B” (modificado), 2º seqüencial, veio H.

O pó fluxante de rotina apresentou uma escória, cuja basicidade não sofreu grandes variações ao longo do lingotamento em relação ao 1º seqüencial, mantendo-se estável e dentro da faixa especificada, com apenas as duas últimas corridas com valores um pouco acima do máximo. Para este 2º seqüencial, observamos que, as modificações propostas para o pó “B”,

conforme já foi mostrado na Tabela 9, possibilitaram um pequeno aumento da relação CaO/SiO_2 , permitindo que se obtivesse uma distribuição mais homogênea (Figura 70), ao longo do seqüencial, com valores que permitiram uma distribuição bem mais próxima do gráfico do pó referência ou de rotina (Figura 69). No 2º seqüencial, os valores mínimo e máximo encontrados para a basicidade da escória do pó modificado foram: 0,98 e 1,04, ficando dentro da faixa especificada para a nova formulação do pó.

No caso do pó “A”, não houve alteração de formulação como já foi comentado e, portanto, os resultados do 1º e 2º seqüenciais ficaram bem próximos.

Embora este pó “A” possua teores mais elevados de Na_2O (normalmente acima de 10%), seu processo fabril permite com que ele seja mais estável e ataque menos o refratário, mesmo tornando a escória menos viscosa (Figura 72), conforme veremos quando mostrarmos os cálculos das taxas de erosão.

Figura 72 – Influência dos óxidos no pó na viscosidade da escória, adaptada da referência (FOX, 2005).

Podemos também verificar o teor de Al_2O_3 nas escórias dos pós “A” (rotina) e “B” (experimental), através das Figuras 73 e 74, do primeiro seqüencial.

Figura 73 – Alumina da escória do pó fluxante “A” (rotina), 1º seqüencial, veio G.

Figura 74 – Alumina da escória do pó fluxante “B” (experimental), 1º seqüencial, veio H.

A escória do pó “A” apresentou valores um pouco maiores que o pó “B”, que variaram de um mínimo de (8,32%) a um máximo de (9,58%), o que representa, em média, uma taxa de absorção da ordem de 2,0% . A escória do pó “B” experimental no 1º seqüencial, apresentou valores de Al_2O_3 na escória menores que aqueles verificados para o pó “A” (rotina), variando

de um mínimo (5,52%) a um máximo (7,4%), o que representou uma absorção média de 3,0 % ao longo do seqüencial (Figura 73).

Os valores se encontram dentro da faixa considerada de desempenho satisfatório, com valores históricos da CSN situando-se entre 2,9% e 5,7%, para ambos os pós fluxantes avaliados neste 1º seqüencial.

Podemos também verificar o teor de Al_2O_3 nas escórias dos pós “A” (rotina) e “B” (modificado), através das Figuras 75 e 76, do segundo seqüencial.

Figura 75 – Alumina da escória do pó fluxante “A” (rotina), 2º seqüencial, veio G.

Figura 76 – Alumina da escória do pó fluxante “B” (modificado), 2º seqüencial, veio H.

O pó fluxante de rotina, que não sofreu alterações, continuou apresentando uma estabilidade nos valores de Al_2O_3 , sempre acima do pó “B”, mesmo com nova formulação.

No 2º seqüencial, o valor médio encontrado de absorção de alumina para o caso da escória do pó de rotina “A”, que apresentou valores variando de um mínimo de (7,63%) e máximo (10,74%), foi da ordem de 4,5%. O pó modificado “B” apresentou uma variação do teor de alumina mínimo (6,1%) e máximo (8,1%), que representou de uma taxa de absorção média da ordem de 3,2%, que representaram valores também satisfatórios para os dois pós no 2º seqüencial.

4.4 – ANÁLISE QUÍMICA DAS REGIÕES AMOSTRADAS NOS TUBOS

Avaliamos os materiais antes do uso (peça nova) e após uso (post-mortem) a fim de se observar se houve alguma alteração importante.

A Tabela 34 mostra um resumo de todas as amostras e os valores encontrados para os tubos novos, fornecedores “V” e “M”, onde aparece a nomenclatura descrita no item 3.2.2.4.

Tabela 34 – Análise-química das amostras dos tubos novos “V” e “M”.

Fornecedor/ Amostra	Foco	Al_2O_3	SiO_2	ZrO_2	C	SiC
V1 (corpo)	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$	59,92	2,8	4,0	22,2	-
V2 (linha de escória)	ZrO_2	-	-	76,34	16,4	5,3
V3 (anti-clogging)	C-less	85,4	9,5	-	6,46	-
V4 (interface)	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C} + \text{C-less}$	-	-	-	-	-
M1 (corpo)	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$	38,17	24,44	-	28,0	-
M2 (linha de escória)	ZrO_2	-	-	81,75	12,8	3,83
M3 (anti-clogging)	C-less	58,1	33,0	-	3,70	3,60
M4 (interface)	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C} + \text{C-less}$	-	-	-	-	-

Pelos resultados encontrados para as amostras dos tubos novos, podemos perceber que a composição química das peças está de acordo com especificações dos fornecedores (Tabelas 5 e 6). As Tabelas 35 e 36 mostram um resumo de todas as amostras e os resultados de análises-químicas para os tubos post-mortem, onde usamos também a mesma nomenclatura definida no item 3.2.2.4.

Tabela 35 – Análise-química das amostras dos tubos post-mortem “V” dos dois veios (1º seqüencial).

Fornecedor/ Amostra	Foco	Al₂O₃	SiO₂	ZrO₂	C	SiC
VG1	Al ₂ O ₃ -C	62,6	2,9	3,8	20,9	-
VG2	ZrO ₂	-	-	77,7	14,4	-
VG3	C-less	81,0	7,7	-	17,8	-
VG4	Al ₂ O ₃ -C + C-less (base)	37,2	-	-	-	-
VH1	Al ₂ O ₃ -C	39,6	25,3	-	-	-
VH2	ZrO ₂	-	-	82,0	15,5	-
VH3	C-less	61,4	32,8	-	7,33	-
VH4	Al ₂ O ₃ -C + C-less (base)	33,2	-	-	-	3,8

Quando comparamos os valores da Tabela anterior (tubos post-mortem) com os dados dos tubos novos, podemos concluir que, em alguns pontos, a composição química sofreu alguma alteração, o que pode ser justificado. No ponto VG2, os valores de Al₂O₃ e SiO₂ não foram apresentados por se tratarem de percentuais menores ou iguais a 0,5%, o que pode ser caracterizado como traços. Os valores de Al₂O₃ da amostra VH3 mostram-se ligeiramente acima da especificação, caracterizando um provável início de formação de clogging (alumina), o que também foi constatado na saída do tubo, na região onde se tem o C-less, através da amostra VH4, cujo valor foi ainda maior, em torno de 33,2%, quando o esperado seria um valor menor que 1,0% (região do C-less).

Realmente esta região apresentava um depósito sólido e denso de alumina pulverulenta na saída dos furos do tubo submerso, conforme podemos ver na Figura 77.

4.5 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DAS DIFERENTES REGIÕES DOS TUBOS

A Tabela 37 resume as fases presentes em cada região do tubo que foi analisada.

Tabela 37 – Resultados de DRX das amostras dos tubos novos e post-mortem.

Amostra	Fase 1	Fase 2	Fase 3	Fase 4	Fase 5	Fase 6
V1	Corindon	Grafite	Grafite	Badeleita	Mulita	-
V2	Óxido de zircônio	Grafite	Badeleita	-	-	-
V3	Grafite	Badeleita	Corindon			
M1	Corindon	Grafite	Badeleita	-	-	-
M2	Grafite	Zircônia	Badeleita	-	-	-
M3	Corindon	Quartzo	Mulita	Cristobalita		
VG1	Corindon	Badeleita	Grafita	-	-	-
VG2	Badeleita	Óxido de zircônio	Grafita	Hematita	-	-
VG3	Corindon	Grafite	Badeleita	Hematita		-
VH2	Grafite	Óxido de zircônio	Badeleita	-	-	-
MG1	Grafite	Corindon	Badeleita	Mulita	Cristobalita	
MG2	Zircônia cúbica	Grafite	Carbeto de zircônio	-	-	-
MG3	Corindon	Mulita	Quartzo	Cristobalita	-	-
MH1	Grafite	Corindon	Badeleita	Mulita	Cristobalita	
MH2	Zircônia cúbica	Grafite	Carbeto de zircônio	-	-	-
MH3	Corindon	Mulita	Quartzo	Cristobalita	-	-

Legenda: Corindon – Al_2O_3 ; Grafite – C; Badeleita – ZrO_2 ; Zircônia – ZrO_2 ; Hematita – Fe_2O_3 ; Cristobalita – SiO_2 ; Mulita- $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$;

As fases encontradas representam fielmente as regiões analisadas. Nos pontos onde temos material base do corpo (Al_2O_3 -C) observamos as fases predominantes corindon, grafite, e badeleita, para o material “V”, tanto para a amostra de um tubo sem uso (V1), quanto para o material post-mortem (VG1).

Na região da linha de escória, os tubos “V” mostraram fases zircônia, grafite e badeleita, tanto para as amostras de material novo (V2), quanto para as do material post-mortem (VG2 e VH2), típicas de uma região rica em ZrO_2 que deve suportar a erosão promovida pela escória.

Por último, a região do material anti-clogging C-less, que difere principalmente nos teores de SiO_2 e Al_2O_3 , conforme Tabelas 5 e 6, apresentou as seguintes fases para os

materiais post-mortem analisados (VG3): tubo “V”- coríndon, grafite, badeleita, hematita e magnesita. A hematita (Fe_2O_3) aqui indica uma possível contaminação pela deposição de aço sólido à superfície do material anti-clogging, após final de lingotamento, haja visto que na especificação técnica, este óxido aparece como traço, num teor bem baixo neste produto (0,14%).

Analisando o material “M”, também verificamos as fases coríndon, grafita e badeleita nas amostras de tubo novo (M1) e dos tubos post-mortem (MG1, MH1), semelhantemente ao material “V” post-mortem (VG1).

Na região da linha de escória, os tubos “M” mostraram as fases zircônia, grafite e badeleita, na amostra de material novo (M2) e grafite, zircônia cúbica (CZ) e carbetto de zircônio (ZrC) para o material post-mortem (MG2 e MH2).

Para os tubos post-mortem “M” na região do C-less (MG3, MH3), predominam as fases coríndon, mulita, quartzo e cristobalita, condizentes com a ficha técnica do material anti-clogging.

4.6 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA E MICROANÁLISE DE DIFERENTES REGIÕES DO TUBO

Nesta fase mostraremos os resultados obtidos via EDS (espectros e mapeamento), ou seja, pela análise da energia do raio-x emitido por cada elemento bem como também, os resultados das micrografias (MEV).

Os resultados de EDS (espectros e mapeamentos) dos tubos novos (“V” e “M”) são mostrados a seguir nas Figuras 78 a 83.

Figura 78– Resultados do corpo (amostra V1 : $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$), tubo novo.

Figura 79– Resultados da linha de escória (amostra V2 : $\text{ZrO}_2\text{-C}$), tubo novo.

Figura 80– Resultados do anti-clogging (amostra V3 : C-less), tubo novo.

Figura 81– Resultados do corpo (amostra M1 : $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$), tubo novo.

Figura 82– Resultados da linha de escória (amostra M2 : $\text{ZrO}_2\text{-C}$), tubo novo.

Figura 83– Resultados do anti-clogging (amostra M3 : C-less), tubo novo.

Os resultados de EDS (espectros e mapeamentos) dos tubos post-mortem (“V” e “M”) são mostrados a seguir nas Figuras 84 e 85.

Figura 84– Resultados do corpo (amostra VG1 : $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$), tubo post-mortem.

Figura 85– Resultados da linha de escória (amostra VG2 : $\text{ZrO}_2\text{-C}$), tubo post-mortem.

As amostras dos tubos “M” post-mortem (2º seqüencial) somente foram analisadas via EDS (mapeamento) e os resultados estão mostrados nas Figuras 86 a 91.

Figura 86 – Mapeamento do tubo “M” – veio G (MG1) post-mortem.

Esta região do tubo (material base) mostrada na Figura 86, apresentou resultados de análise-química com SiO_2 -23,96%; Al_2O_3 -42,98%; C_{total} -29,04% e ZrO_2 -3,19% (Tabela 36).

Figura 87 - Mapeamento do tubo “M” – veio G (MG2) post-mortem.

A região do tubo (linha de escória) mostrada na Figura 87, apresentou resultados de análise-química com C_{total} -12,3%; e ZrO_2 -83,0%. Quase que a totalidade é ZrO_2 preenchendo quase que todos os espaços existentes, contribuindo para uma maior resistência ao ataque químico na linha de escória. Nota-se pelo DRX a presença de ZrC .

Figura 88 - Mapeamento do tubo “M” – veio G (MG3) post-mortem.

A região do tubo (material anti-clogging) mostrada na Figura 88 apresentou os seguintes resultados de análise-química: SiO_2 -35,48%; Al_2O_3 -58,63%; C_{total} -2,98% e Fe_2O_3 -0,49%. Predominam aqui, Al_2O_3 e SiO_2 . O valor encontrado para Fe_2O_3 pode ser devido à contaminação por aço solidificado.

Figura 89 – Mapeamento do depósito aderido ao furo de saída do tubo (MG4).

Por se tratar de um depósito, predomina aqui (Figura 88) a ocorrência de Al_2O_3 , presente nos furos de saída do tubo, a exemplo do que ocorreu com os tubos “V” e que já foi comentado anteriormente.

Figura 90 – Mapeamento do tubo “M” – veio H (MH1) post-mortem.

A região do tubo (material base) mostrada na Figura 90, apresentou resultados de análise-química com SiO_2 -24,35%; Al_2O_3 -42,21%; C_{total} -29,13% e ZrO_2 -4,7%.

Figura 91 - Mapeamento do tubo “M” – veio H (MH2) post-mortem.

A região do tubo (linha de escória) mostrada na Figura 91, apresentou resultados de análise-química com CaO -3,68%; C_{total} -11,5% e ZrO_2 -83,67%. Quase que a totalidade é ZrO_2 , e cujo raciocínio é semelhante à amostra MG1, no que tange ao ataque pela escória.

A presença do ZrC nesta região, a exemplo da amostra MG2, pode ser explicada pelo fato de se tratar de regiões ricas em ZrO_2 e C, conforme mostrado nos mapeamentos.

Figura 92 - Mapeamento do tubo “M” – veio H (MH3) post-mortem.

A região do tubo (material anti-clogging) mostrada na Figura 92 apresentou os seguintes resultados de análise-química: SiO_2 -33,91%; Al_2O_3 -60,95%; C_{total} -2,36% e Fe_2O_3 -0,52%. Predominam aqui, Al_2O_3 e SiO_2 com C bem baixo, por se tratar de material anti-clogging do tipo C-less. Embora tenha se apresentado com um valor muito baixo, a presença de hematita (Fe_2O_3) pode ser explicada devido à contaminação por aço solidificado.

Figura 93 – Mapeamento do depósito aderido ao furo de saída do tubo (MH4) post-mortem.

Este tubo também apresentou neste veio, a formação de um depósito de Al_2O_3 na saída do mesmo (Figura 77), semelhantemente ao que foi comentado no caso do veio G.

Pelos espectros obtidos, é possível perceber que não houve alterações significativas das superfícies analisadas, ou seja, estão qualitativamente de acordo com os resultados de análise química (Tabelas 34 a 36) e dados de difração de raios-x (Tabela 37). Alguns comentários que se fazem necessários aos materiais post-mortem:

a) Amostra VH2 (linha de escória veio H): pequena contaminação com ZrO_2 provavelmente do pó fluxante “B” experimental no 1º seqüencial, cuja presença do óxido, tem a finalidade de controlar a temperatura de solidificação ou “break temperature” (T_b) aumentando-a, pois esta variável é que determina a espessura das camadas líquida e sólida da escória do fluxante, interferindo diretamente no fluxo de calor e lubrificação (MILLS, 2003).

b) Amostras VG3 e VH3 (material anti-clogging): possível contaminação das amostras com C proveniente do material base (corpo), facilitada pelo fato da camada anti-clogging ser de pequena espessura (5 mm).

c) Amostras VG4 e VH4: apresentaram teores de Al_2O_3 elevados, o que pode ser explicado pelo fato de ter havido formação de clogging nos furos de saída, sem contudo, que isto tivesse influenciado o seqüencial pela redução do fluxo de aço.

Este depósito nos furos de saída tem sido avaliado pela CSN pois constitui-se um fenômeno comum às três máquinas e a todos os tubos submersos atualmente em uso, e que está associado a uma série de fatores que são características operacionais da empresa : sistema de vazamento por meio de válvula gaveta (**THOMAS, 2001**), ao fluxo de aço de aço na saída dos furos (somente um tipo de ângulo: -15°), diâmetro das placas controladoras de fluxo que são de 75 mm (**MAGNESITA, 2006**) etc.

Além do clogging nos furos de saída citado anteriormente, foi verificado também a presença de um depósito na região inferior dos tubos (observado nos dois tipos de tubos lingotados), conforme podemos ver na Figura 94. Este depósito é decorrente do fato de que, nesta região, a velocidade do fluxo de aço para os tubos de ângulo de saída -15° é praticamente nula (Figura 95), não havendo renovação do aço neste ponto e, conseqüentemente, permitindo a deposição de alumina (**THOMAS, 2001**).

Estudos juntos aos fabricantes de tubos já estão sendo realizados para minimizar e/ou eliminar este depósito (**MAGNESITA, 2006**), que pode vir ser um problema para o lingotamento de seqüenciais com elevados tempos, em função do desprendimento deste material com conseqüente aderência às paredes do molde, levando o veio a um break-out de grandes proporções.

Quanto maior a velocidade das linhas de fluxo, menor a espessura da camada-limite (camada de velocidade muito baixa que está em contato com as paredes do tubo) e com isso, menor a deposição de alumina.

Figura 94 – Depósito de alumina da região inferior do tubo onde a velocidade do aço é nula.

Figura 95 – Modelo de fluxo de água pelo tubo submerso, mostrando em azul escuro a região de $V_c=0$, adaptada da referência (THOMAS, 2001).

Dando continuidade aos resultados, tivemos ainda as análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para os tubos novos (sem uso), que são mostradas pelas Figuras 96 a 101.

Figura 96 – Microanálise da amostra V1 (material-base: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$), tubo novo.

Figura 97 – Microanálise da amostra V2 (linha de escória: $\text{ZrO}_2\text{-C}$), tubo novo.

Figura 98 – Microanálise da amostra V3 (anti-clogging: C-less), tubo novo.

Figura 99 – Microanálise da amostra M1 (material-base: Al₂O₃-C), tubo novo.

Figura 100 – Microanálise da amostra M2 (linha de escória: ZrO₂-C), tubo novo.

Figura 101 – Microanálise da amostra M3 (anti-clogging: C-less), tubo novo.

Os resultados das análises via MEV para os tubos post-mortem “V” são mostrados nas Figuras 102 a 104.

Figura 102 – Microanálise da amostra VG1 (material-base: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$), tubo post-mortem.

Figura 103 – Microanálise da amostra VG2 (linha de escória: $\text{ZrO}_2\text{-C}$), tubo post-mortem.

Figura 104 – Microanálise da amostra VG3 (anti-clogging: C-less), tubo post-mortem.

Podemos perceber pela análise do MEV, que há uma homogeneidade maior dos grãos de ZrO_2 dos tubos “M” na linha de escória quando comparados com as amostras dos tubos “V”, que apresentam grãos maiores de ZrO_2 e mais dispersos na matriz de C, o que fragiliza mais esta região, pois ficam mais susceptíveis ao ataque da escória, o que pode levar a uma taxa de erosão maior (Figura 105).

Figura 105 – Perfil de desgaste da linha de escória: (A) Tubo “V” , (B) Tubo “M”.

Os tubos “M” também trabalham com uma ZrO_2 com teores normalmente $> 82\%$, valores maiores que os encontrados nos tubos “V”. O aspecto do material anti-clogging não mostrou muita diferença entre os dois tubos, inclusive suas especificações são muito semelhantes.

Neste caso, a diferença maior reside na concepção do projeto entre os dois tubos, o que é fator determinante para uma maior ou menor deposição de alumina às paredes dos mesmos.

No caso das amostras da região do material base (Al_2O_3 -C), os tubos “M” apresentam grãos de Al_2O_3 maiores na matriz de SiC+Grafite, que os tubos “V”, embora seja fator primordial hoje sob o ponto de vista da resistência do tubo aos sequenciais longos, a linha de escória e o tipo de anti-clogging utilizado.

4.7 – MASSA ESPECÍFICA REAL DE DIFERENTES REGIÕES DOS TUBOS

Os resultados encontrados para as amostras analisadas (massa específica média – g/cm^3) encontram-se na Tabela 38.

Tabela 38 – Massa específica real das amostras dos tubos.

Amostra	Região	Foco	Massa específica padrão (g/cm^3)	Massa específica média (g/cm^3)
V1	Corpo	Al_2O_3 -C	2,63	3,2950
V2	Linha de escória	ZrO_2 -C	3,76	4,4551
M1	Corpo	Al_2O_3 -C	2,24	2,9471
M2	Linha de escória	ZrO_2 -C	3,83	4,7604
VG1	Corpo	Al_2O_3 -C	2,63	3,2036
VG2	Linha de escória	ZrO_2 -C	3,76	4,4752
VG3	Anti-clogging	Cfree	2,79	3,5182
VH2	Linha de escória	ZrO_2 -C	3,76	4,4758
MG1	Corpo	Al_2O_3 -C	2,24	2,807
MG2	Linha de escória	ZrO_2 -C	3,83	4,849
MG3	Anti-clogging	Cfree	2,35	2,977
MH1	Corpo	Al_2O_3 -C	2,24	2,796
MH2	Linha de escória	ZrO_2 -C	3,83	4,4855
MH3	Anti-clogging	Cfree	2,35	3,011

Embora os produtos analisados sejam fabricados com a mesma tecnologia (prensagem isostática), podemos perceber para a região do corpo ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$), que os tubos “V” apresentam valores médios ligeiramente superiores de massa específica (g/cm^3) que os tubos “M”.

No entanto, isto que não representa um problema muito grande por ser uma região não muito solicitada, pois as maiores solicitações referem-se à linha de escória, onde percebemos valores médios ligeiramente superiores para os tubos “M”, o que pode explicar sua maior resistência ao ataque da escória líquida durante o lingotamento de longos seqüenciais de aços, conforme foi mostrado na Figura 104.

Além disto, o material anti-clogging dos tubos “M” e “V” possuem características muito similares.

O que caracteriza a diferença de performance entre os dois produtos é o projeto de distribuição deste material ao longo da peça e não a sua superfície mais ou menos porosa.

4.8 – TAXA DE EROÇÃO DA LINHA DE ESCÓRIA DOS TUBOS

Baseado nas medições e dados mostrados nas Tabelas 24 e 25, podemos a partir da definição da condição mais severa (maior diâmetro final encontrado) que corresponde ao nível em que houve um desgaste maior, calcular as taxas de erosão/corrosão para os dois tubos, bem como da expectativa de vida para cada tipo. Os resultados encontrados estão mostrados na Tabela 39.

Tabela 39 – Taxa de erosão (mm/min) encontrada nos tubos.

Tubo	Veio	Pó	T_e (mm/min)	E_v (min)
V	Veio G	“A” experimental	0,0960	463
V	Veio H	“B” rotina	0,0796	645
M	Veio G	“A” modificado	0,1080	687
M	Veio H	“B” rotina	0,0824	825

Desta Tabela é possível estabelecer os seguintes comentários:

- a) No 1º seqüencial o veio H que trabalhou com o pó "B" experimental, apresentou uma maior taxa de desgaste, quando comparado com o veio que trabalhou com o pó de rotina "A", o que teoricamente, nos permitiria chegar nestas condições a um tempo máximo de lingotamento com três set-points em 463 min (veio H), ao passo que o veio G, chegaria a 645 min.
- b) No 2º seqüencial, após as alterações no pó fluxante, a taxa de desgaste melhorou neste veio, e o tubo apresentou um potencial de 687 min com três set-points.
- c) A melhoria verificada nos dois veios deveu-se a dois fatores em conjunto: a alteração das características químicas do fluxante e também ao ajuste do argônio de trabalho nos veios, que foi alterado, reduzindo-se as vazões e pressões de trabalho (conforme citado em **3.1.3** item **d**), o que reduziu a turbulência do menisco durante o lingotamento, tornando a operação mais estável e, conseqüentemente, reduzindo o ataque ao refratário.
- d) A expectativa de vida para os dois tubos encontra-se dentro do esperado pela CSN para este projeto: 600 min, no entanto, em função do material "V" trabalhar com uma linha de escória com $ZrO_2 > 80\%$, a taxa de erosão permite se chegar a valores maiores que o esperado (**GALLO, 2003; MILLS, 2003**), o que permitiu à engenharia da CSN, iniciar um desenvolvimento de placas refratárias com um fabricante de refratários japonês, para um aumento de seqüencial para o patamar de 700 min e cujos testes iniciam em setembro-2009.
- e) Este teste para 700 min de lingotamento foi motivado pelos bons resultados com os tubos anti-clogging e permitirá à CSN aumentar o seqüencial médio de 9,5 corridas/distribuidor, para um seqüencial de cerca de 10 corridas/distribuidor, o que

representa um aumento de cerca de 30% no número de corridas lingotadas por distribuidor.

5– CONCLUSÕES

- 1) Os resultados de análise química dos aços e as temperaturas analisadas seguiram os valores-padrão estabelecidos pela engenharia de produtos da CSN;
- 2) As modificações feitas no pó “B” usado no 2º seqüencial, possibilitaram um aumento da relação CaO/SiO_2 e com isto, uma adequação do pó ao produto padrão “A”;
- 3) Nota-se também que houve uma redução do teor de Na_2O com a finalidade de reduzir a fluidez da escória, diminuindo também a da escória erosão;
- 4) A poça de escória líquida dos dois tipos de pós fluxantes trabalhou com uma taxa de absorção da alumina dentro dos valores históricos praticados na CSN para estes pós durante os dois seqüenciais, sem comprometer o lingotamento, a ponto de saturá-la, mesmo durante os testes com os tubos anti-clogging para 600 min;
- 5) No caso do pó de rotina “A”, não houve alteração de formulação como já foi comentado e, portanto, os resultados do 1º e 2º seqüenciais ficaram bem próximos;
- 6) O aquecimento utilizado mostrou-se eficaz, pois se atingiram os valores de temperatura do refratário dentro da faixa de segurança ($800\text{-}1000^\circ\text{C}$) estabelecida pela CSN e fornecedores, evitando as regiões de descarbonetação e/ou geração de trincas, mesmo em condições extremas como tempos curtos para aquecimento (60 min) como ocorreu com o 2º seqüencial;
- 7) Os resultados mostraram que os dois tubos atenderam à expectativa da CSN e cumpriram o tempo de vida estipulado para o seqüencial: 600 min;
- 8) Os diferentes projetos de revestimento anti-clogging entre os dois tubos afetaram a performance dos mesmos, ou seja, o tubo “M” por apresentar uma camada que se estende da região superior até os furos de saída, apresentou um aspecto melhor com

uma deposição menor de Al_2O_3 que o tubo “V”, que possui esta camada C-less apenas na região inferior (saída dos furos e zona de impacto);

- 9) As diferenças entre as camadas de ZrO_2 útil que cada fornecedor trabalha, influencia também na taxa de erosão, associada ao tipo de ZrO_2 que se usa, haja visto que o tubo “M” trabalha com uma espessura de 29 mm, enquanto o tubo “V” trabalha com um valor de 24 mm, além do teor de ZrO_2 da linha de escória do tubo “M” ser maior que para o tubo “V”;
- 10) A forma de trabalho com três níveis (set-points) contribui para uma melhor distribuição dos vales de erosão dentro da faixa de 180 mm padrão da linha de escória projetada para cada tubo.;
- 11) A alteração dos valores de vazão e pressão de argônio nos veios permitiu que se minimizasse a agitação do menisco de aço líquido e, com isto, o nível ficou mais estável, permitindo uma melhor trabalhabilidade do filme de escória líquida formada e um menor ataque ao refratário;
- 12) As alterações propostas para o pó “B” (viscosidade, teores de CaO , SiO_2 , Na_2O , break temperature etc) surtiram o efeito desejado, colocando o pó nos mesmos patamares dos melhores pós importados usados para lingotamento de aços baixo-carbono;
- 13) O ajuste promovido no pó “B” que colocou a faixa de basicidade (CaO/SiO_2) entre 0,83 e 1,06 permitiu atingir na máquina 4, um potencial de vida maior que o inicialmente objetivado para este tubo, motivando novos estudos para tempos de lingotamento ainda maiores;
- 14) A expectativa de vida para os dois tipos de tubos sofreu influência direta da formulação do pó fluxante, dos teores e morfologia da ZrO_2 usados na linha de escória em cada tubo, do projeto dos tubos, dos set-points e forma de trabalhar com os níveis estabelecidos pela engenharia, da distribuição granulométrica das matérias-primas;

- 15) A taxa de erosão encontrada encontra-se dentro dos valores praticados e mencionados em artigos de tubos submersos, ou seja, $< 0,10$ mm/min;
- 16) Não foi verificada erosão interna que comprometesse a performance e segurança dos tubos em ambos os seqüenciais, para os dois tipos de tubos analisados;
- 17) Devido à maior solicitação do tubo estar localizada na região da linha de escória, as características de massa específica encontradas durante os testes com os dois tipos de tubos, somadas aos demais ensaios, permitiram avaliar a melhor forma de se trabalhar com os níveis (set-points) nesta região, abrindo oportunidades para se começar um estudo de trabalho com 4 níveis ao longo da ZrO_2 da peça, que será útil para possibilitar a implantação de um novo patamar na máquina 4: 700 min de lingotamento ininterruptos;
- 18) O depósito verificado no fundo dos tubos submersos é uma característica inerente às três máquinas de lingotamento, que trabalham com os mesmos projetos de tubo (diâmetro interno e ângulo de saída) e está associado às correntes de fluxo mais baixas nesta região, com velocidades mais baixas, o que faz com que o tempo de residência do aço seja maior neste ponto, contribuindo para uma maior deposição nesta região;
- 19) A engenharia da CSN já está estudando por meio de um modelamento matemático, uma solução para minimizar/eliminar este tipo de depósito, através da alteração do diâmetro do furo das placas da máquina 4 de 75 mm para 65 mm a fim de se eliminar o efeito “venturi” que ocorre abaixo das placas inferiores no sistema de controle do tipo válvula gaveta;
- 20) Este efeito do estrangulamento das placas será minimizado ao alterar este diâmetro, fazendo com que o gradiente de pressão saia de um valor negativo (- 1atm) para valores próximos de zero;

- 21) Novos estudos estão em andamento a fim de minimizar a taxa de erosão dos tubos por meio de uso de uma linha de escória com um teor maior de ZrO_2 e uma maior extensão desta região, de 180 mm para algo em torno de 200 mm, o que possibilitará trabalhar com até 04 set-points, conforme já foi citado;
- 22) Face a estes resultados, podemos concluir que ambos os materiais anti-clogging possuem características que capacitam os dois fornecedores a atingirem os 600 min de lingotamento, no entanto, por ter o tubo “M” um projeto que contempla uma camada de C-less que abrange toda a extensão do diâmetro interno do tubo e região de impacto do jato de aço, além de uma linha de escória com teor de ZrO_2 maior, fazem com que este produto seja o mais indicado para os seqüenciais longos da máquina 4, principalmente quando se fizer necessário um tempo > 600 min sem formação de clogging no canal interno e com uma maior resistência ao ataque da escória líquida.

REFERÊNCIAS

(BAI, 2001) BAI, H.; THOMAS, B. G. *Effects of clogging, argon injection and continuous casting conditions on flow and air aspiration in submerged entry nozzles*. Metallurgical and Materials Transactions B, v. 32B, nº 4, p. 700-722, 2001.

(BEZERRA, 2006) BEZERRA, M.C.C. *Avaliação do Efeito do Carbono em Fluxantes para Lingotamento Contínuo de Placas*. Dissertação Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. 2006

(CARBOOX, 2008) CARBOOX. *Relatório do Resultado de Análise Química – Controle de Qualidade*. Abril de 2008. Escória de pó fluxante.

(CRAMB, 2003) CRAMB, A.W.; RASTOGI R.; MADDALENA R. L. Carnegie Mellon University, *Nozzle Clogging*, Cap.9. Pittsburgh, PA: The AISE Steel Foundation, 2003.

(CSN, 2008) CSN. Companhia Siderúrgica Nacional; *Padrões Técnicos de Processo de Fabricação de Aços na CSN*, Abril de 2008.

(DEKKERS, 2002) DEKKERS, R. PhD Thesis, Katholieke Universiteit Leuven, Belgium (2002), Cap. 8. *Morphology of Non-Metallic Inclusion*. Cap.9. *Submerged Entry Nozzle Clogging*.

(DELGADO, 1988) DELGADO, P. R. S; SANTANA E.; SILVA S. P. S da. *Desenvolvimento de Novos Tipos de Tubos Submersos para Máquinas de Lingotamento Contínuo da CSN*. In: Seminário de Fusão e Solidificação do Aço, ABM, Maio de 1998.

(DICK, 1997) DICK, A. F.; YU X.; POMFRET R.J.; COLEY S.; *Attack of Submerged Entry Nozzles by Mould Flux and Dissolution of Refractory Oxides in the Flux*. ISIJ International, v.37, n.2, p. 102-108, 1997.

(FOX, 2005) FOX, A.; MILLS, K.; LEVER, D.; BEZERR, A M. C. C.; VALADARES, C. A. G.; UNAMUNO, I.; LARAUDOGOTIA, J. L.; GISBY, J. *Development of Fluoride-free Fluxes for Billet Casting*, XXXVI Steelmaking Seminar – International, May, 16 to 18 2005. Vitória/ES – Brazil.

(FUKUDA, 1992) FUKUDA, Y.; UESHIMA, Y.; MIZOGUCHI, M. *Mechanism of Alumina Deposition on Alumina Graphite Immersion Nozzle in Continuous Caster*. ISIJ International, v.32, n.1, p.164-168, 1992.

(GALLO, 2003) GALLO, M. *Refratários para Lingotamento Contínuo* – Curso ABM, Vitória/ES, Outubro de 2003.

(GGMA, 2006), GGMA, Gerência Geral da Metalurgia do Aço. *Catálogos de Fornecedores, Folhas de Dados Técnicos*. Volta Redonda, 2006.

(IBS, 2007) IBS. Instituto Brasileiro de Siderurgia. *Consulta sobre Dados de Produção de Aço no Brasil*. Disponível em: <http://www.ibs.org.br>. Acesso em set.2007.

(IFGL, 2008) IFGL, IFGL Refractories Ltd. *Continuous Casting Refractories – Dedicated to Clean Steel*. Maio de 2008.

(KROSAKI, 1998) KROSAKI, Krosaki Harima Corporation. Observation Report of Slit Submerged Entry-Nozzle (Mark: A5288D-G) – CSN, Volta Redonda, April 18, 1988.

(MAGNESITA, 2006) MAGNESITA. *Estudo do Projeto Refratário Flow Control do Lingotamento Contínuo* – CSN, Outubro-2006.

(MILLS, 2003) MILLS, K. In: WORKSHOP PARA ACIARISTAS – FLUXANTES PARA LINGOTAMENTO CONTÍNUO, 3, Agosto-2003, Itatiaia, p. 82-84.

(MILLS, 2003) MILLS, K. In: WORKSHOP PARA ACIARISTAS – FLUXANTES PARA LINGOTAMENTO CONTÍNUO, 3, Agosto-2003, Itatiaia, p. 192-194.

(MIWA, 2000) MIWA, M, *Field Observation Report of SEN (CSN)*. Krosaki Harima Corporation, May 18, 2000.

(MOORE, 1991) MOORE, J. A.; PHILLIPS, R. J.; GIBBS, T. R. *An Overview for The Requirements of Continuous Casting Mold Fluxes*, In: STEELMAKING CONFERENCE, 1991. Proceedings. p.615-622.

(MUKAI, 1989) MUKAI, K.; TOGURI, J. M.; STUBINA, N. M.; YOSHITOMI, J., *Mechanism for the Local Corrosion of Immersion Nozzles*, ISIJ International, v.29, n.6, pp.469-476, 1989.

(NAKAMURA, 2002) NAKAMURA, M. *Relatório Técnico de Testes com Tubos Submersos para 600 min na CSN (SEN Trial)*. Shinagawa Refractories Co Ltd, 22 de Abril/2002.

(NAKANO, 1984) NAKANO, T.; KISHI, T.; KOYAMA, K.; KOMAI, T.; NAITOH, S. Mold Powder Technology for Continuous Casting of Aluminum Killed Steel. *Transactions ISIJ*, v.34, p.950-956, 1984.

(OGYBAYASHI, 1994) OGYBAYASHI, O.; Mechanism and Countermeasure of Alumina Build-up on Submerged Nozzle in Continuous Casting. *Taikabutsu Overseas*, v.15, n.1, 1994.

(SASAJIMA, 2000) SASAJIMA, Y.; ANDO M.; TAKAHASHI S. *Development of a Carbon and Silica Free Submerged Entry Nozzle*. *Journal of the Technical Association of Refractories*, p.164-167, 2000.

(SAXENA, 1974) SAXENA, S. K. et al; Mechanism of Clogging of Tundish Nozzle in Continuous Casting of Aluminium Killed Steel. In: INTERNATIONAL IRON AND STEEL CONGRESS, 1974, Düsseldorf.

(SCHREWE, 1987) SCHREWE, H. F. *Continuous Casting of Steel*, Düsseldorf : Stahl und Eisen, 1987.

(SINGH, 1974) SINGH, S. N. Mechanism of Alumina Build-up in Tundish Nozzles During Casting of Aluminum Killed Steel. *Metallurgical Transaction* , n.5, Oct.1974.

(THOMAS, 2001) THOMAS, B. G.; HUA, B. Tundish Nozzle Clogging – Application of Computational Models. 18th In: PROCESS TECHNOLOGY DIVISION CONFERENCE, Baltimore. Proceedings, v.18, p. 895-912, 2001.

(THOMAS, 2001) THOMAS, B. G.; LIFENG, Z. Mathematical Modeling of Fluid Flow in Continuous Casting. *ISIJ International*, v.41, n.10, p.1181-1193, 2001.

(TSUKAMOTO, 1993) TSUKAMOTO, N. et al; *Prevention of Alumina Clogging in Submerged Entry Nozzle for Continuous Casting*. 1993. Shinagawa Technical Report, v.36.

(TSUKAMOTO, 1994) TSUKAMOTO, N. et al. *Prevention of Alumina Clogging in Submerged Entry Nozzle for Continuous Casting*. 1994. Shinagawa Technical Report, v.41.

(VALADARES, 2005) VALADARES, C. A. G. Lingotamento Contínuo de Placas. São Paulo : ABM, Março de 2005. Curso patrocinado pela ABM (Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais).

(YAMADA, 1993) YAMADA, Y. et al; Evaluation on Alumina Build-up to Submerged Nozzle. *Taikabutsu Overseas*, v.15, n.1, 1993.