



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA METALÚRGICA

IAGO SOUSA BEZERRA DE MENEZES

DESENVOLVIMENTO DE NOVOS PÓS FLUXANTES A BASE DE $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$
PARA O LINGOTAMENTO CONTÍNUO DE AÇOS TRIP.

FORTALEZA

2019

IAGO SOUSA BEZERRA DE MENEZES

DESENVOLVIMENTO DE NOVOS PÓS FLUXANTES A BASE DE $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$
PARA O LINGOTAMENTO CONTÍNUO DE AÇOS TRIP.

Monografia apresentada ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Orientador: Prof. Dr. Ing. Jeferson Leandro Klug.

Coorientador: Samuel Lucas Santos Medeiros.

FORTALEZA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- M511d Menezes, Iago Sousa Bezerra de.
Desenvolvimento de novos pós fluxantes a base de CaO-Al₂O₃-B₂O₃ para o lingotamento contínuo de aços TRIP / Iago Sousa Bezerra de Menezes. – 2019.
58 f. : il. color.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia Metalúrgica, Fortaleza, 2019.
Orientação: Prof. Dr. Ing. Jeferson Leandro Klug.
Coorientação: Prof. Samuel Lucas Santos Medeiros.
1. Pós fluxante. 2. Difração de raios-X. 3. Calorimetria Exploratória Diferencial. 4. Lingotamento Contínuo.
I. Título.

CDD 669

IAGO SOUSA BEZERRA DE MENEZES

DESENVOLVIMENTO DE NOVOS PÓS FLUXANTES A BASE DE $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$
PARA O LINGOTAMENTO CONTÍNUO DE AÇOS TRIP.

Monografia apresentada ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Orientador: Prof. Dr. Ing. Jeferson Leandro Klug.

Coorientador: Samuel Lucas Santos Medeiros.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Jeferson Leandro Klug (Orientador).

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva.

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Ricardo Emílio Ferreira Quevedo Nogueira.

Universidade Federal do Ceará (UFC)

À minha mãe e avó que sempre estiveram presentes nos momentos mais difíceis. Aos familiares que me deram apoio e suporte, e aos amigos que tornaram a jornada mais agradável.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe Maria de Fátima e à minha avó Maria Airtes que sempre estiveram comigo em todos os momentos e apesar de todas as dificuldades foram exemplos de mulheres fortes na minha vida.

À minha irmã Isis pelo companheirismo e por estar ao meu lado quando precisei de um ombro amigo ou de um abraço.

Ao meu pai Helder, e aos meus outros familiares que me ajudaram direta e indiretamente nessa caminhada.

Ao meu orientador Dr. Ing. Jefferson Leandro Klug, a quem tenho imenso respeito, por sua disponibilidade, paciência, acompanhamento e incentivo a trabalhar em um tema tão interessante.

Ao meu coorientador Samuel Lucas Santos Medeiros, mestrando e funcionário da Universidade Federal do Ceará (UFC), pela valiosa contribuição para a realização deste trabalho, sem eles provavelmente o que aqui está escrito não seria possível.

Aos meus amigos de longa data e pelos momentos de descontração e por todos os anos de uma amizade que só aumenta, não sendo os únicos, mas com toda certeza os mais presentes.

Aos meus amigos e companheiros da universidade e para a vida e que apesar de serem de cursos completamente diferentes, foram os primeiros e grandes exemplos de amigos que tive o prazer de conhecer dentro do ambiente universitário e que me escolheram para ser parte importante em suas vidas. E por fim, a todos os professores e servidores do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais que de alguma forma contribuíram para a minha formação pessoal e acadêmica.

“A vida é uma peça de teatro que não permite ensaios. Por isso cante, ria, chore e viva intensamente cada momento de sua vida, antes que a cortina se feche e a peça termine sem aplausos.” (CHARLES CHAPLIN).

RESUMO

O desenvolvimento de novos pós fluxantes demonstra ser de imenso valor para o processo de lingotamento contínuo de aços. Logo, existe uma busca pela análise de seus resultados no processo e de suas características segundo a sua composição e situações termodinâmicas. As análises térmicas combinadas com a técnica de difração de raios x se apresentam como importantes técnicas no desenvolvimento dessa espécie de observação. As metas principais do trabalho atual são: (i) a realização do estudo das fases, em diferentes temperaturas, para o desenvolvimento de um novo tipo de pó fluxante baseado no sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, sem flúor e nem sílica, com uso no lingotamento contínuo de Aços Trip, (ii) o estudo dos efeitos da devitrificação, na região de eventos de cristalização, utilizando os dados de energia e de temperatura providos pelo DSC e (iii) a obtenção da sequência de cristalização dos cristais analisados na região de eventos da cristalização a partir de uma estrutura vítrea para os pós fluxantes a base de $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, com diferentes razões mássicas $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ e mesma taxa de aquecimento, aplicando as técnicas DSC – Calorimetria exploratória diferencial e de DRX - Difração de raios X. A metodologia apoia-se em aplicar um analisador térmico, observando o efeito da cristalização no DSC, além da análise, por um difratômetro de raios x, da composição das fases em cada amostra através de seus respectivos picos cristalinos oriundos do estudo do DSC. Após o tratamento térmico realizado simultaneamente nas amostras, foi verificado experimentalmente que a ordem de precipitação das fases dos cristais nas amostras foi: $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, CaAl_2O_4 , LiAl_2O_4 , CaO e $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$, o que está de acordo com os resultados de trabalhos anteriores. Além disso, percebeu-se que a provável disposição das fases nos picos é: $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (pico 1) e LiAl_2O_4 (pico 2) para a amostra 1; CaAl_2O_4 (pico 1) e LiAl_2O_4 (pico 2) para as amostras 2 e 3. Logo, houve a formação majoritária das fases cálcio aluminato e do aluminato de lítio, enquanto o $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ foi à fase minoritária. Portanto, foi muito conveniente à análise de energia dos picos exotérmicos, para serem obtidos os resultados precisos quanto, à identificação da ordem dos cristais em amostras de pós fluxantes de composição $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ e para a sua aplicação em aços contendo uma alta concentração de Al.

Palavras-chave: Pó fluxante. Difração de raios-X. Calorimetria Exploratória Diferencial. Lingotamento Contínuo.

ABSTRACT

The development of new fluxes proves to be of immense value for the continuous casting process of steels. Therefore, there is a search for the analysis of its results in the process and its characteristics according to its composition and thermodynamic situations. Thermal analyses combined with the technique of X-ray diffraction are presented as important techniques in the development of this species of observation. The main goals of the current work are: (i) the study of the phases, at different temperatures, for the development of a new type of flux powder based on the CaO-Al₂O₃-B₂O₃ system, without fluorine and silica, with no (ii) the study of the effects of the devitrification in the region of crystallization events using the energy and temperature data provided by the DSC and (iii) obtaining the crystallization sequence of the analyzed crystals in the region of events of the crystallization from a glassy structure for CaO-Al₂O₃-B₂O₃ base powders, with different CaO/ Al₂O₃ mass ratios and the same heating rate, applying the DSC - Differential Scanning Calorimetry and XRD - X-Ray Diffraction techniques. The methodology is based on the application of a thermal analyzer, observing the effect of crystallization on the DSC, besides the analysis by an x-ray diffractometer of the composition of the phases in each sample through their respective crystalline peaks from the DSC study. After the heat treatment carried out simultaneously in the samples, the order of precipitation of the phases of the crystals in the samples was: Ca₃Al₂O₆, CaAl₂O₄, LiAl₂O₄, CaO and Ca₃B₂O₆, which is in agreement with the results of previous works. In addition, it was observed that the probable arrangement of the phases in the peaks is: Ca₃Al₂O₆ (peak 1) and LiAl₂O₄ (peak 2) for sample 1; CaAl₂O₄ (peak 1) and LiAl₂O₄ (peak 2) for samples 2 and 3. Thus, there was the majority formation of the calcium aluminate and lithium aluminate phases, while Ca₃B₂O₆ was the minor phase. Therefore, it was very convenient to analyze the energy of the exothermic peaks in order to obtain the precise results for the identification of the order of the crystals in samples of flowing powders of composition CaO-Al₂O₃-B₂O₃ and for its application in steels containing a high concentration of Al.

Keywords: Mold Flux. X-Ray Diffraction . Differential Scanning Calorimetry. Continuous Casting.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Representação esquemática de uma máquina de lingotamento contínuo	18
Figura 2 -	Representação esquemática da atuação do pó fluxante no molde	20
Figura 3 -	(a) Deslocamento, velocidade, aceleração e curvas de força; (b) deslocamento instantâneo e curvas de força em um molde de lingotamento contínuo	22
Figura 4 -	Relação entre a Basicidade e o índice de Cristalização	27
Figura 5 -	Gráfico de TGA (vermelho) e sua derivada (Azul)	32
Figura 6 -	a) Variação da capacidade calorífica b) Reação exotérmica c) Reação endotérmica	33
Figura 7 -	Gráfico típico de DSC com o fluxo de calor em função da temperatura	34
Figura 8 -	Gráfico de cristalização a partir de uma amostra fundida obtida por DSC ..	36
Figura 9 -	Analizador Térmico STA 449 F3 JUPITER utilizado para os experimentos	38
Figura 10 -	Difratômetro para amostras policristalinas modelo XPert Pro MPD – Panalytical	38
Figura 11 -	Forno mufla do modelo EDG 3000 utilizado no tratamento térmico das amostras	38
Figura 12 -	Cadinhos de alumina contendo as amostras 1, 2 e 3	39
Figura 13 -	Forno mufla com cadinho contendo as amostras 1, 2 e 3	40
Figura 14 -	DSC para amostra 2 de razão $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$, com os eventos de cristalização registrados via DSC	42
Figura 15 -	DSC para amostra 1 de razão $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,9$, com os eventos de cristalização registrados via DSC	45
Figura 16 -	DSC para amostra 3 de razão $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,1$, com os eventos de cristalização registrados via DSC	48
Figura 17 -	Identificação por análise DRX das fases das amostras 1, 2 e 3	49
Figura 18 -	Gráficos de DSC das amostras 1 e 3 em taxa de aquecimento $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Teores presentes na composição de pós fluxantes comerciais	24
Tabela 2 -	Efeito de diferentes componentes sobre as propriedades dos fluxantes	25
Tabela 3 -	Composição química de umas das amostras utilizadas (Massa%)	37
Tabela 4 -	Amostras e suas razões CaO/ Al ₂ O ₃ respectivas	39
Tabela 5 -	A energia de cristalização e a temperatura dos picos cristalinos obtidos em cada amostra	47
Tabela 6 -	Sequência de cristalização das fases obtidas em cada amostra	50

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRX	X-Ray Diffraction
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTA	Differential Termal Analysis
STA	Simultaneous Thermal Analysis
TG	Termogravimetria
TRIP	Transformation Induced Plasticity

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Porcentagem
τ	Tensão de cisalhamento
η	Viscosidade
T	Temperatura absoluta
K	Kelvin
A	Constante de Arrhenius
R	Constante universal dos gases
E	Energia de ativação
Cp	Capacidade Calorífica
μVs	Micro Volt segundo
mW	Miliwatt
mg	Miligrama
®	Marca Registrada
T_g	Temperatura de transição vítrea

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Descrição do problema	14
1.2	Motivação	14
2	OBJETIVOS	16
2.1	Objetivos Gerais	16
2.2	Objetivos Específicos	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1	Lingotamento Contínuo	17
<i>3.1.1</i>	<i>Histórico do Processo</i>	17
<i>3.1.2</i>	<i>Síntese do Processo</i>	17
<i>3.1.3</i>	<i>Lubrificação do Molde</i>	17
3.2	Pós fluxantes para Lingotamento Contínuo	19
<i>3.2.1</i>	<i>Funções dos Pós Fluxantes</i>	20
<i>3.2.2</i>	<i>Composição Química dos Pós Fluxantes</i>	23
<i>3.2.3</i>	<i>Viscosidade</i>	25
<i>3.2.4</i>	<i>Temperatura de Cristalização</i>	26
<i>3.2.5</i>	<i>Comportamento de Fusão</i>	27
<i>3.2.6</i>	<i>Interações Termoquímicas entre os fluxantes e o aço</i>	28
<i>3.2.7</i>	<i>Problemas e Defeitos Relacionados aos Pós Fluxantes</i>	29
<i>3.2.8</i>	<i>Difração de raios X</i>	30
<i>3.2.9</i>	<i>Vidros</i>	30
3.3	Análise Térmica	31
<i>3.3.1</i>	<i>Definição de Análise Térmica</i>	31
<i>3.3.2</i>	<i>Métodos de Análise Térmica</i>	31
<i>3.3.2.1</i>	<i>Termogravimetria (TG)</i>	31
<i>3.3.2.2</i>	<i>Análise Térmica Diferencial (DTA)</i>	32
<i>3.3.2.3</i>	<i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i>	33
<i>3.3.3</i>	<i>Importância e Utilização da DSC na Caracterização de Pós Fluxantes</i>	34
4	MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1	Preparação da amostra de fluxante CaO- Al₂O₃-B₂O₃	37
<i>4.1.2</i>	<i>Equipamento utilizado</i>	37

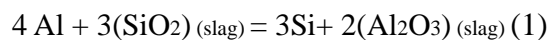
4.2	Análise Térmica das amostras utilizando a DSC	38
4.3	Tratamentos Térmicos das amostras	39
4.4	Determinações das fases nas amostras por DRX	40
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
5.1	Termogramas DSC das amostras de escória fluxante CaO-Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃	41
5.1.1	<i>Termograma DSC da amostra 2 de escória fluxante CaO-Al₂O₃-B₂O₃</i>	42
5.1.2	<i>Interpretação do Termograma da amostra 1</i>	45
5.1.3	<i>Interpretação do Termograma da amostra 3</i>	47
5.2	Identificação das fases obtidas pelo DRX	49
6	CONCLUSÃO	54
7	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	55
	REFERÊNCIAS	56

1 INTRODUÇÃO

1.1 Descrição do Problema

O aumento da diversidade dos aços existentes e de suas aplicações exige uma melhor otimização dos processos de fabricação. A aplicação e o desenvolvimento de pós fluxantes (também denominados de escórias fluxantes ou escórias sintéticas) tem obtido um maior destaque dentro da indústria quando pensamos no lingotamento contínuo dos aços, de acordo com Sales (2017).

Ao considerarmos os aços TRIP - Transformation Induced Plasticity (exemplo de aço com um teor rico em Al) percebe-se que eles são difíceis de lingotar com uso de pós fluxantes comerciais, por conterem o SiO₂ obtido na reação dele com alumínio que há no aço, alterando constantemente as propriedades físico-químicas dos fluxos e a basicidade e comprometendo o lingotamento. A reação do Al com SiO₂ é descrita através da seguinte equação 1 abaixo, segundo Sales (2017):



Segundo Yu *et al.* (2009) as variações na composição química da escória exigem atenção. Elas podem causar mudanças de viscosidade e o surgimento de filme sólido cristalino durante o processo. As alterações citadas geram dificuldades sérias como: mudança indesejada na transferência de calor, a ampliação de trincas, diminuem a lubrificação entre outros. O flúor presente nos fluxantes comerciais é ambientalmente danoso, pois tende a formar compostos voláteis e solúveis em água, como o SiF₄.

1.2 Motivação

Partindo das dificuldades ocorridas na aplicação de pós fluxantes tradicionais em aços com teor rico em Al, é preciso uma análise sobre o desenvolvimento de novos tipos de fluxantes que atendam a essas exigências particulares, bem como a procura por técnicas efetivas para esses estudos, conforme disse Sales (2017).

Para Yu *et al.* (2009) e Li (2015) *et al.*, a reatividade do Al nos aços com alto teor desse metal pode ser reduzida ao longo do lingotamento ao utilizar os pós fluxantes baseados em Cal-Alumina no lugar dos com base em Cal-Sílica. O B₂O₃ é um dos escolhidos a

substituir o SiO_2 , pois possui a vantagem de não empregar fluoretos em sua composição, aumentando a capacidade de cristalização do fluxante de acordo com Li *et al.* (2017), e gerando pó fluxante com composição particular ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$) de uma estrutura vítrea. Os testes para serem obtidos pós fluxantes inspirados no sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ têm sido promissores se comparados aos tradicionais com sistema com sistema CaO-SiO_2 , com melhoria do desempenho e redução da ocorrência de defeitos.

Para identificar a estrutura cristalina e o espaçamento interplanar, se utiliza a técnica de difração de raios-X em amostras cristalinas. Na difração, um feixe de raios-X é projetado pelo difratômetro sobre um material cristalino que difrata devido à interação da série de planos atômicos paralelos, descrita pela lei de Bragg, segundo Callister (2008). O autor também disse que os vidros são silicatos não cristalinos, com composição rica em SiO_2 , que são submetidos a um tratamento de cristalização, onde após a transição vítrea formam um material policristalino com grãos finos denominado vitrocerâmica.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Realizar o estudo das fases, em diferentes temperaturas, para o desenvolvimento de um novo tipo de pó fluxante baseado no sistema CaO-Al₂O₃-B₂O₃, sem flúor e nem sílica, com uso no lingotamento contínuo de Aços Trip.

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos do trabalho são:

- Expor e explicar as técnicas de DSC – Differential Scanning Calorimetry e de DRX- Difração de raios X, como instrumentos de caracterização de pós fluxantes, explicando as suas funções, e aspectos técnicos.
- Utilizar os dados providos pelo DSC, como suas principais temperaturas, energias de transição, e as medidas da energia liberada por cada pico cristalino, para uma amostra de pó fluxante com CaO-Al₂O₃-B₂O₃, para obter informações dos picos analisados que são formados na região de eventos da cristalização, considerando a razão mássica CaO/Al₂O₃ de cada amostra, e realizar o tratamento térmico de precipitação dos cristais para que sejam identificados, posteriormente, via análise de DRX, que é feita ao longo do resfriamento da amostra fundida (*from melting*).
- Obter a sequência de cristalização dos cristais analisados na região de eventos da cristalização a partir de uma estrutura vítrea para os pós fluxantes a base de CaO-Al₂O₃-B₂O₃, sem flúor e nem sílica, com diferentes razões mássicas CaO/Al₂O₃ e mesma taxa de aquecimento, aplicando as técnicas DSC – Differential Scanning Calorimetry e de DRX - Difração de raios X.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Lingotamento Contínuo

3.1.1 Histórico do Processo

Para a obtenção de aço sólido a partir do produto líquido, comercialmente se aplicava a técnica de vazamento de metal líquido em lingoteiras de ferro-fundido, que se expandiu quanto á tecnologia e ao rendimento em várias versões. O líquido é vazado de modo independente em cada lingoteira, e a desmoldagem dos lingotes ocorre após a etapa de resfriamento, com o reaquecimento após e a continuação das etapas de conformação, conforme Rizzo (2006).

No século XIX, os primeiros esforços de se obter um caráter contínuo no processo de lingotamento foram concebidos por George Sellers, J. Laing e H. Bessemer, com o objetivo voltado a metais não ferrosos de baixo ponto de fusão. Em 1887, Daelen deu a primeira utilização da técnica na solidificação de aços, mesmo que utilizando uma tecnologia rudimentar, já demonstrava partes primordiais e existentes nos maquinários modernos de lingotamento contínuo, contendo um sistema de resfriamento secundário, sistema com molde resfriado a água aberta nas partes superior e inferior, rolos extratores, barra falsa e artefato para o corte do lingote. Contudo, já era sabido da precisão de um conjunto de movimento relativo entre lingote e molde que só foi resolvido em 1933 por S. Junghans, que patenteou o processo de oscilação do molde, ampliando em grande escala o processo de lingotamento contínuo de aços, de acordo com Rizzo (2006).

Rizzo (2006) afirmou que: “A partir de 1963 houve outro grande impulso ao introduzir as máquinas curvas com moldes curvos.” Os moldes curvos substituíram os equipamentos verticais utilizados, por possuírem uma menor altura total da instalação, maior facilidade de construção, reduzir a pressão estática do metal líquido e o prolongamento da zona de resfriamento secundário (Garcia, 2006).

3.1.2 Síntese do Processo

O processo de lingotamento contínuo se baseia originalmente num processo de transferência de calor, no qual o produto semiacabado é obtido pela solidificação do metal líquido. É responsável por aproximadamente 90% de todo o aço semiacabado feito no mundo.

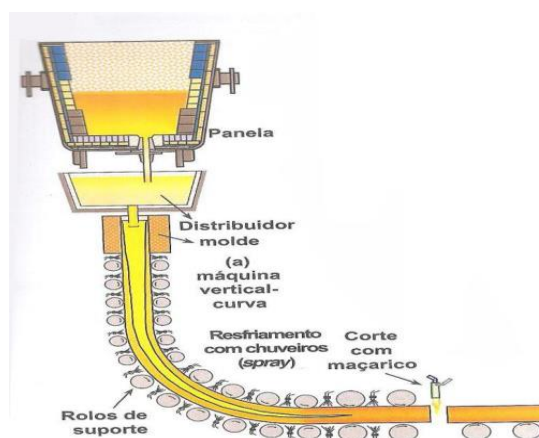
Também é muito utilizado em outras ligas e metais não ferrosos para a obtenção de chapas e tiras, de acordo com Garcia (2006).

Três etapas em série compõem o resfriamento: em um molde de cobre (ou liga de cobre) refrigerado a água, em um sistema de sprays de água (ou mistura de ar e água) e no ar, segundo Rizzo (2006).

Uma panela tem a função de enviar o aço líquido do processo antecedente para o distribuidor, que é um mecanismo aplicado para alimentar o(s) molde(s) utilizando tubos de imersão. A partir do contato com o molde resfriado, há o começo da obtenção de uma casca sólida na interface do aço, que deve ser espessa o necessário na saída do molde, suportando a pressão metalostática do aço que permanece no estado líquido, senão, haverá a quebra da camada sólida e a paralização do processo. A adesão da camada solidificada ao molde é prevenida com o uso de um sistema de lubrificação e de um sistema oscilatório do molde. Os dois princípios são de grande importância para atestarem que o processo seja realizado, conforme Garcia (2006).

Após o fim do contato do lingote com o molde, ele é resfriado em contato com a sua superfície pelo uso de sprays com água ou a mistura de ar e água, por uma série de regiões de resfriamento nas quais o poder de retirada de calor vai caindo progressivamente. O lingote é conduzido por rolos de suporte, sendo alguns deles também extratores de calor. A solidificação normalmente finaliza nessa região, e o resfriamento prossegue por radiação livre, terminando ao cortar o lingote que será conduzido para os processos seguintes, concordando com Rizzo (2006).

Figura 1– Representação esquemática de uma máquina de lingotamento contínuo



Fonte: Adaptado de Rizzo, 2005.

3.1.3 A lubrificação do Molde

Nos processos de lingotamento sempre ocorre de alguma forma, o deslocamento relativo entre as interfaces do molde e do metal solidificado. Com o lingotamento contínuo há um deslocamento em movimento oscilatório do molde na direção vertical, o que promove um aumento notável do atrito em relação ao metal sólido. O atrito no lingotamento é indesejável, pois danifica muito à superfície do produto final e do molde, intensificando o desgaste do molde e ocasionando defeitos, para Garcia (2006).

A utilização de lubrificantes na interface metal/molde é essencial para impedir a aderência (*sticker*) do molde à pele solidificada do aço e reduzir as tensões do atrito, conforme Sales (2017).

Os moldes do lingotamento contínuo utilizam, normalmente, óleo vegetal desidratado (óleos de amendoim, soja, dendê e algodão) ou sintético (materiais cerâmicos nomeados de pós fluxantes que passam para o estado líquido ao aquecerem). Além disso, os moldes citados possuem uma baixa velocidade de fusão do pó fluxante, que deve ser igual à velocidade de consumo do mesmo, segundo Rizzo (2006).

O aquecimento permite a decomposição dos óleos lubrificantes postos em contato com o aço líquido, formando assim um filme gasoso que, em teor controlado para não aumentar o atrito entre molde e lingote, impede a aderência das superfícies Sales (2017). O óleo é repostado continuamente e ao se decompor não pode fixar nas paredes de alguma das superfícies criando depósitos de sujeira ou poros, gerar imensa quantidade de chamas ou formar gases tóxicos, como citou Rizzo (2006).

O fato do óleo não absorver inclusões é uma restrição notável do uso do óleo vegetal como agente lubrificante em comparação aos pós fluxantes cerâmicos. No entanto, há restrição quanto ao uso de fluxantes cerâmicos em máquinas de lingotamento que operam com jato aberto, pois o fluxo de aço cai em queda livre, promovendo o arraste do pó fluxante e levando a formação de inclusões, segundo Rizzo (2006).

Há diferença entre os mecanismos utilizados ao utilizar óleos lubrificantes dos aplicados na adição de pós fluxantes. O mecanismo se apoia em pequenos canais nas faces do molde que despejam o fino filme de óleo na sua parede (Rizzo, 2006).

3.2 Pós fluxantes para Lingotamento Contínuo

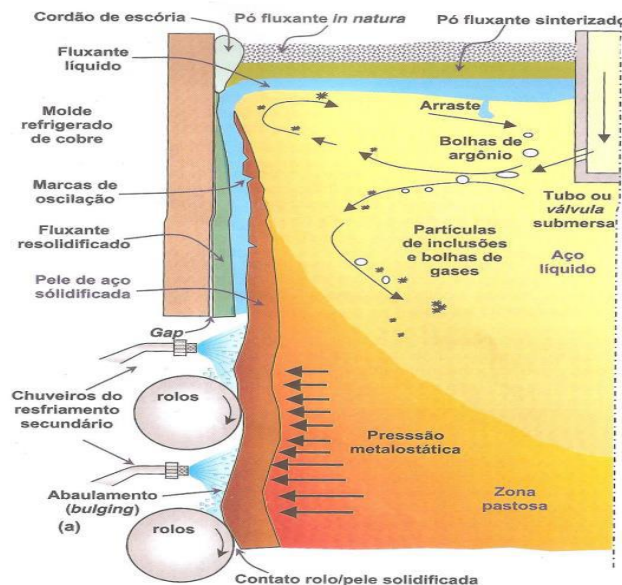
Pós fluxantes são escórias sintéticas oriundas do processo de lingotamento

contínuo. Há a alimentação contínua do pó fluxante sobre a superfície do aço líquido para o desempenho de suas funções. As altas temperaturas fazem o fluxante fundir e fluir, em sua forma líquida, entre a casca de aço solidificado e as paredes do molde, para Mackay (2002). O fluxante acima do aço fundido (*liquid pool*) geralmente consiste em quatro camadas distintas que podem ser visualizadas na figura 2 abaixo.

Conforme Mackay (2002), a camada de fluxante abaixo do menisco consiste em um filme sólido que se encontra em contato direto com as paredes do molde e um filme líquido que está em contato com a casca sólida do material lingotado. Não há certeza se a camada do fluxante cobre toda a superfície das interfaces de modo contínuo, ou se consiste em um fluxo mais intermitente, em que o fluxo cobre somente de modo parcial, formando áreas com ausência de fluxante.

De acordo com Mackay (2002), um anel é formado pelo fluxante em contato com o molde resfriado a água ao nível do menisco. Esse anel contém todas as diferentes fases de sólido a líquido. O tamanho do incrustado multifásico é considerado, pois pode exercer uma importante influência nos processos de transferência de calor que ocorrem no menisco.

Figura 2 – Representação esquemática da atuação do pó fluxante no molde



Fonte: Adaptado de Rizzo, 2006

3.2.1 Funções dos pós fluxantes

Os pós fluxantes possuem um efeito importante na melhoria do lingotamento

contínuo dos aços, pois facilita a obtenção de uma maior qualidade superficial dos aços lingotados e adequam o processo para que ocorra com a lubrificação e transferência de calor no molde desejado. Por isso, é exigido que o fluxante atendesse a uma série de exigências cujo grau de importância varia com o tipo de aço a ser lingotado e com seus requisitos finais, conforme Sales (2017).

Ainda segundo Sales (2017), as principais funções dos pós fluxantes são:

- Diminuição na transferência horizontal de calor;
- Lubrificar a superfície sólida do material lingotado;
- Isolamento térmico superficial superior do aço líquido (molten pool);
- Absorver as inclusões acumuladas na superfície do material lingotado;
- Proteger o aço líquido contra a reoxidação.

Conforme Garcia (2006), o pó fluxante além de absorver inclusões, e para Yin (2005), ele age na lubrificação gerando um filme entre a casca sólida do lingote e o molde resfriado. A função principal desse filme é reduzir o atrito que há nessa interface de contato.

Para Mills e Fox (2003), há dois mecanismos de atrito no molde: (i) atrito sólido, que ocorre devido ao movimento relativo entre a parede do molde e a camada de escória sólida; (II) a lubrificação líquida, que reduz o atrito entre o molde, a casca solidificada e o filme de escória líquida cuja viscosidade exerce atrito. Já para Pinheiro (1995), a lubrificação líquida deve ocorrer ao longo de todo o veio, já que a cristalização total da escória líquida pode ocasionar várias dificuldades.

Para obter uma melhor lubrificação é fundamental uma baixa viscosidade, pois a escória cristalina possui uma resistência térmica maior do que a vítrea, formando facilmente uma casca sólida mais espessa e que, por ser básica, absorve melhor as inclusões, de acordo com Garcia (2006); e ponto de solidificação. Juntos, eles auxiliam na prevenção de problemas de agarramento (stiking) na parede do molde, conforme Sales (2017).

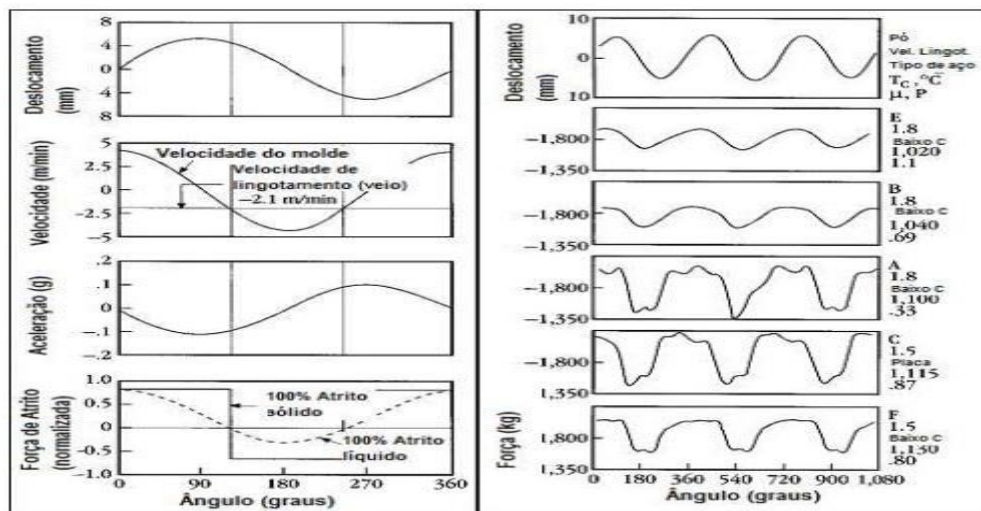
Com base nos estudos de Gilles *et al.* (1990) com dados obtidos em moldes instrumentados com células de carga, foram caracterizados cinco diferentes pós fluxantes baseados na análise dos perfis da força de atrito.

Os pós analisados em E e B resultam em baixo atrito, pois eles possuem uma baixa temperatura de cristalização, o que indica uma maior lubrificação líquida. Os pós C e F, que apresentam altas viscosidades e temperaturas de cristalização, também obtiveram um prevaecimento do atrito sólido. O fluxante A, por possuir alta temperatura de cristalização e baixa viscosidade, obteve um atrito mais elevado prevalecendo o atrito sólido, conforme Sales

(2017).

Observando as curvas de Gilles ET al., foi notado que o atrito depende mais das temperaturas de transição do que da viscosidade no intervalo de dados analisado. Uma baixa temperatura de cristalização indica a presença do fluxante na fase líquida na maior parte do comprimento do molde, logo intensificando a lubrificação líquida, de acordo com Gilles *et al.* (1990).

Figura 3 – (a) Deslocamento, velocidade, aceleração e curvas de força; (b) deslocamento instantâneo e curvas de força em um molde de lingotamento contínuo



Fonte: Pinheiro, 1995.

A lubrificação associada à transferência de calor pode ser classificada como funções críticas dos pós fluxantes. A análise da transferência de calor é justificável, pois ela afeta diretamente a qualidade do material produzido por envolver vários fenômenos simultâneos que ocorrem no molde de lingotamento. Uma extração de calor insuficiente pode formar uma casca solidificada muito fina, sendo propensa ao *breakout* e ao abaulamento. Já uma extração de calor exagerada pode induzir tensões térmicas, dando origem a trincas longitudinais, segundo Pinheiro (1995).

A espessura e à condutividade das camadas de escória se relacionam diretamente com a condução do calor por meio da escória, que por sua vez, dependem de sua temperatura de cristalização, da viscosidade, do estado (vítreo, cristalino ou líquido) e do perfil de velocidade. A condutividade térmica da escória depende diretamente de sua cristalinidade, sendo menor na vítrea (menos básica) do que na cristalina, conforme Meng e Thomas (2003).

O pó fluxante não fundido de determinada espessura que fica sobre a camada de pó fundido é o auxiliar principal no isolamento térmico. O fluxante deve evitar que a

superfície superior do aço no molde solidifique parcial, principalmente no menisco próximo das paredes do molde. Com um melhor isolamento térmico, aumenta a temperatura do menisco, o que reduz a severidade das marcas de oscilação e pode reduzir a existência de porosidades abertas e os efeitos subsuperficiais, conforme Pinheiro (1995).

A proteção efetiva contra a oxidação das camadas superficiais de aço lingotado se dá em atmosfera isolada. Os fluxantes normalmente contém baixa concentração em óxidos redutíveis, como MnO e Fe₂O₃. A oxidação da superfície do aço também é evitada pela camada de pó não reagido, por uma concentração acima do menisco de escória líquida e pelas partículas de carbono concentradas nas camadas não sinterizadas. Vale ressaltar que o aumento da espessura das camadas melhora a eficiência de proteção contra a atmosfera, conforme Bizuidenhout (1999).

A escória, aliada a uma maior temperatura de aço líquido no molde, favorece bastante a absorção de inclusões que, ao longo do processo, acabam flotando no aço líquido, de acordo com Garcia (2006). Muitas propriedades dos aços variam intensamente dependendo do tamanho e do tipo de inclusões existentes, logo, a absorção é essencial para o processo e um dos principais benefícios em relação aos óleos lubrificantes, conforme Mills e Fox (2003).

A escória além de absorver deve também dissolver as inclusões não metálicas que emergem para a interface pó/aço, mantendo a propriedade lubrificante na interface lingote/molde, segundo Pinheiro (1995). A Al₂O₃(Alumina), que ao ser adicionado ao aço reduz a precipitação cristalina e favorece a vitrificação, conforme Garcia (2006) é uma importante inclusão não metálica em aços acalmados ao alumínio. Ela pode ser obtida com a reação do Al dissolvido em aços com alto teor desse elemento e óxidos redutíveis presentes na escória como o SiO₂, FeO e MnO. Os elementos citados estão presentes em pós fluxantes tradicionais, logo podem ser um problema na sua utilização em aços com alto teor de Al, o que será discutido adiante por Pinheiro (1995).

3.2.2 Composição química dos pós fluxantes

A escolha de cada fluxante depende do material a ser lingotado e da planta específica e, portanto possui uma composição muito variável, de acordo com as propriedades que são necessárias para o processo, segundo Pinheiro (1994).

Tabela 1 - Teores presentes na composição de pós fluxantes comerciais

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	C
25 – 45%	20 – 50%	0 – 10%	0 – 5%	1 – 25%
Na ₂ O	K ₂ O	FeO	MgO	MnO
1 – 20%	0 – 5%	0 – 5%	0 – 10%	0 – 10%
BaO	Li ₂ O	B ₂ O ₃	F	
0 – 10%	0 – 4%	0 – 10%	0 – 4%	

Fonte: Pinheiro, 1994.

A maior parte dos pós fluxantes é constituída por: CaO -SiO₂-Al₂O₃-Na₂O-CaF₂, porém se escolhermos por uma visão mais generalista sobre o assunto, é possível afirmar que aproximadamente 70% a 95% do teor mássico dos óxidos existentes se constituem de CaO + SiO₂+ Al₂O₃ + MgO. Para Pinheiro (1994), essa generalização se baseia apenas na literatura, pois não é possível analisar os dados de patentes de fluxantes protegidas por segredos industriais.

O carbono existente nos fluxantes é adicionado (1 a 25%) como um agente exotérmico utilizado para o controle da taxa de fusão do fluxantes, segundo Pinheiro (1994) e como agente nucleante na cristalização da escória, conforme Garcia (2006).

A composição dos pós fluxantes pode sofrer mudanças e alterar a viscosidade , segundo Pinheiro (1994), principalmente em aços acalmados a alumínio ou com alto teor desses, conforme foi dito por Skoczylas (1996), o teor de alumina pode ser elevado entre 3% e 15%, de acordo com a eficiência de proteção contra a reoxidação e limpeza do aço, de acordo com Pinheiro (1994).

Os pós fluxantes utilizam, com destaque, como matérias primas a wollastonita, bauxita, cinzas volantes etc. Também pode haver a adição de carbonato de sódio (Na₂CO₃) e fluorita (CaF₂), com a função de reduzir a temperatura *liquidus* e a viscosidade, conforme Rizzo (2006).

É comum achar os pós fluxantes nas seguintes formas: pós-sintéticos, pós a base de cinzas volantes, fluxantes granulados, fluxantes pré-fundidos. Pós-sintéticos são um misto mecânico finamente pulverizada obtido com um misturado muito cisalhado. Pós a base de cinzas volantes são misturas homogêneas contendo cinzas volantes pulverizadas na mistura. Fluxantes granulados são obtidos por grânulos extrudados ou esféricos com um teor mínimo de finos fundidos e uniformes. Fluxantes pré-fundidos possuem uma grande quantidade de material pré-fundido separado pelo tamanho, segundo Pinheiro (1994).

Tabela 2 - Efeito de diferentes componentes sobre as propriedades dos fluxantes

Propriedade/Constituinte	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O + K ₂ O	FeO _x	CaF ₂	MnO	B ₂ O ₃	ZrO ₂
Viscosidade	↓	↑	↑	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↔
T _{br} (break temperature)	↑	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↑
T _{sol} (temperatura de solidificação)	↑	↓	↓	↑	↓	↓	↓	↓	↓	↑
γ _{ms} (tensão interfacial)	↑	↓	↑	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↑
K, a	↑	↓	↑	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↑
Tendência a cristalização	↑	↓	↓	↓*	↓*	↓	↑	↓	↓	↑

* acima de cerca de 5%.

Fonte: Mills, 2005.

3.2.3 Viscosidade

Viscosidade pode ser explicada como a propriedade demonstrada por um fluido em resistir ao escoamento quando sofre a ação de uma força externa. Ela depende da tensão de cisalhamento (τ) obtida através da movimentação relativa de duas camadas adjacentes em um líquido. Além disso, a viscosidade se relaciona proporcionalmente com a gradiente de velocidade perpendicular à força aplicada, conforme a proposição newtoniana. Na Equação 2, é lembrado que o fator de proporcionalidade η dessa relação é a viscosidade do fluido representado na equação 2 abaixo, concordando com Sales (2017).

$$\tau = \eta(dv/dx) \quad (2)$$

A maioria dos pós fluxantes vítreos são considerados como fluidos newtonianos, pois são regidos pela Equação 2. Com isso, um fluxante mais viscoso exige mais força para alcançar um dado gradiente de velocidade, segundo Pinheiro (1994).

A viscosidade tem influência direta sobre três principais aspectos que fazem dela uma característica crítica quanto ao desempenho dos pós fluxantes: (i) lubrificação da casca em metálica devido ao pó consumido; (ii) homogeneidade do líquido infiltrado entre o molde e o aço; (iii) aprisionamento da escória decorrente do aumento da sua viscosidade para Sales (2017). A viscosidade do fluxante é determinada principalmente pela composição química junto com a sua temperatura, de acordo com Pinheiro (1994), como podemos observar na Equação 3:

$$\eta = A \cdot \exp(E/RT) \quad (3)$$

Onde A = constante de Arrhenius; E = energia de ativação; R = constante universal dos gases; T = temperatura absoluta (K), conforme Pinheiro (1994).

Analisando a composição química, é possível afirmar que a sílica é o maior contribuinte para a viscosidade do pó, porém ela também pode crescer com o aumento do teor de alumina, segundo Pinheiro (1994).

3.2.4 Temperatura de Cristalização

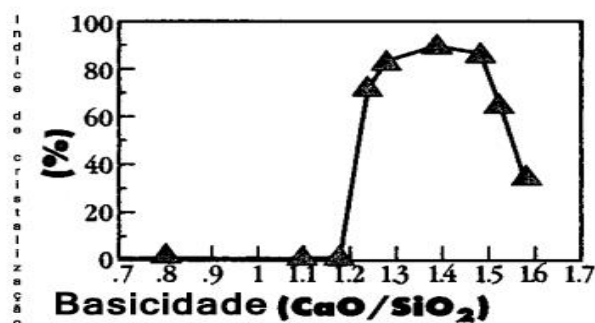
O ciclo térmico e a composição química do fluxante são fatores determinantes para que ocorra ou não a cristalização quando ele é resfriado abaixo da temperatura *liquidus*. Se por um lado, os fluxantes ricos em sílica podem ser resfriados com facilidade na forma vítrea dentro de uma faixa de temperatura onde eles cristalizam em condições de equilíbrio, por outro, escórias concentradas em CaO possuem imensa dificuldade de serem resfriadas em formas vítreas. Em temperaturas um pouco mais baixas que a da linha *liquidus*, os cristais começam a aparecer no líquido, conforme Pinheiro (1995).

Há uma suposição de que, os pequenos poros encontrados ao formar uma camada cristalina, sejam os maiores contribuintes por conferir uma maior resistência à transferência de calor para fluxantes com alto índice de cristalização. Supõe-se que uma taxa de transferência de calor reduzida é responsável por uma menor formação de trincas longitudinais e uma maior frequência de *breakouts* gerados por agarramento, de acordo com Sales (2017).

O DSC e o DTA (*Differential Thermal Analysis*) são métodos de análise térmica empregados na medição das temperaturas de cristalização. Com a DSC, é possível ver a alteração de energia quando a amostra é exposta a uma transformação endotérmica ou exotérmica quando se aquece a uma taxa fixa. No DTA, com as mesmas condições termodinâmicas anotadas para a DSC obtemos a defasagem ou o avanço da temperatura. Para a obtenção de fases cristalinas podem ser empregados métodos de difração de raios-X, segundo Pinheiro (1995).

Além da viscosidade, a composição química do fluxante influencia muito na temperatura de cristalização. A figura 4 de Kyoden et al. expõe o papel da razão Cal/Sílica na taxa de cristalização, mostrando que, os pós com os maiores índices de cristalização possuem uma taxa mais alta Cal/Sílica, para Pinheiro (1995).

Figura 4 – Relação entre a Basicidade e o índice de Cristalização



Fonte: Pinheiro, 1995.

3.2.5 Comportamento de Fusão

O pó fluxante localizado na zona do menisco abarca quatro camadas: uma camada semi-reagida sinterizada; uma camada de pó que não fundiu e sem reação no topo; uma região pastosa (*mushy zone*) onde o pó fica fundido; e uma camada de escória líquida em contato com o aço líquido” (vide figura 2), segundo Pinheiro (1994).

Conforme (Nakano e Soares *et al.*, 1998), ao longo do processo de lingotamento foi obtida uma série de etapas para a fusão do pó fluxante:

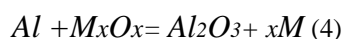
- Primeira etapa: O pó aumenta a sua temperatura, porém sem mudar a sua estrutura.
- Segunda etapa: com o aquecimento, há a combustão do carbono e inicia o contato entre os grãos de óxidos, começando a sinterização.
- Terceira etapa: a temperatura cresce ininterrupta, logo o carbono inicia sua combustão e ocorre a sinterização total.
- Quarta etapa: Por fim, a temperatura facilita a fusão do material sinterizado, iniciando o coalescimento e gera um depósito líquido.

Segundo Bezerra (2005), é aplicado o carbono livre na produção dos fluxantes, que tem a função de regular a taxa de fusão, pois suas partículas agem como um impedimento físico, segregando as partículas e diminuindo a taxa de fusão do pó e sua sinterização. Logo, conforme Sales (2017), uma taxa de fusão adequada é essencial para assegurar a camada escória líquida necessária, na interface, que garante o prosseguimento do processo.

3.2.6 Interações Termoquímicas entre os fluxantes e o aço

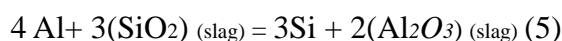
Há um favorecimento à fusão da escória quando ela fica em contato com o aço líquido e ao longo do tempo, passa a sentir as mudanças em sua composição ao longo da ação, seja através do contato com o ar, por reações que acontecem na interface aço / escória ou ao absorver as inclusões que nadam no aço líquido. É essencial controlar a composição química do pó fluxante, pois várias de suas propriedades críticas têm relação de dependência direta com essa composição, e eventuais alterações dela podem acarretar muitos problemas. O fluxante pode então demonstrar: comportamento de cristalização, uma maior frequência de trincas, mudanças nas taxas de transferência de calor e em sua viscosidade, lubrificação reduzida etc., segundo Sales (2017).

Ao longo da execução do lingotamento, o pó fluxante é carregado por uma imensa quantidade de elementos desoxidantes fortes, como o Al e o Ti, o que resulta em um grande transtorno para aços acalmados em alumínio, onde o pó está concentrado majoritariamente com Al_2O_3 , pois é preciso lembrar que ocorre uma reação do Al existente no aço com o SiO_2 do fluxante, que é visto na Equação 4, genérica abaixo, de acordo com Kiyose *et al.* (1996).



Onde M_xO_x representa o óxido presente na escória.

Foi observado por Sales (2017) que nos aços TRIP, que são aços cuja deformação gera uma transformação de fase induzida que resulta numa maior plasticidade por possuírem um teor concentrado em Al, o transtorno fica ainda mais evidente, pois o teor de alumínio existente é 20 vezes maior que a concentração em aços acalmados a alumínio. O alumínio dos TRIP é hábil em reagir com óxidos, tais como o SiO_2 tendo a Al_2O_3 como produto incluso à escória, concluindo-se então que é um desafio metalúrgico a obtenção da compatibilidade química de pós fluxantes empregados em aços com alto teor de alumínio, conforme é possível ver na equação 5 abaixo:



A influência da alumina na atuação da cristalização ocorre de dois modos distintos: (i) pela mudança de sua fase cristalina gerada ao longo do resfriamento. (ii) visto que o Al_2O_3 age como formador de rede, reduzindo a temperatura de início de cristalização da

escória; logo, inibe a cristalização, de acordo com Bizuidenhout e Pastorius (2000).

3.2.7 Problemas e defeitos relacionados aos pós fluxantes

Na execução do lingotamento contínuo dos aços, os pós fluxantes contém uma imensa variedade de componentes, destacando-se entre eles a fluorita (CaF_2). A fluorita exerce papéis destacados no processo como a diminuição da temperatura liquidus e da viscosidade no sistema e a viscosidade no sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, tende a uma maior cristalização e, além reduzir a tendência às reações de oxirredução entre o aço e o pó e o bom comportamento quanto à absorção de inclusões não metálicas, no entanto, porém exige controle no seu uso, pois ele gera alguns inconvenientes ambientais, de acordo com Sales (2017).

A emissão de fluorita é um sério problema ambiental, pois o CaF_2 da escória emite gases como HF, SiF_4 , na atmosfera, induzindo a lixiviação de aterros para lençóis freáticos; a geração de chuva ácida; corrói equipamentos e contribui negativamente na saúde dos trabalhadores, segundo Mills *et al.* (2005).

Em relação aos defeitos relacionados ao pó fluxante, podemos destacar:

Trincas longitudinal (*longitudinal cracking*) e longitudinal de canto (*longitudinal corner cracking*), em que a tensão geradora das propagações pode ser reduzida e minimizada ao manter uma casca uniforme, fina e sólida de fluxante através da diminuição nas variações de calor, de acordo com Mills *et al.* (2005).

Rompimento de agarramento (*sticker breakout*): O agarramento é causado principalmente pela falta de lubrificação na interface metal/molde, provocando os *breakouts*, em que o aço líquido caminha direcionado à parte inferior do molde, gerando transtornos na produção. O *sticker breakout* pode ocorrer em aços baixo carbono, pois a casca é pouco resistente na zona do menisco. O problema é relacionado com a falta de lubrificação, porém se resolve com o aumento do fluxo de calor horizontal que resulta numa maior espessura da casca metálica. A falta de lubrificação líquida ainda causa a *star cracking* (fenda estrela) e a *spongy cracking*, onde ambas são solucionadas ao reduzir a temperatura da parte inferior do molde abaixo da *break temperature*, segundo Mills *et al.* (2005).

O fluxo turbulento do aço líquido é o causador da retenção de gás na escória, então o melhor modo de diminuir o aprisionamento seria reduzir a turbulência, porém o problema é solucionado na prática com o uso de um pó fluxante mais viscoso, de acordo com Sales (2017).

Marcas de oscilação são horizontais e formadas em intervalos regulares pela interação entre o sistema oscilatório do molde, pó fluxante e fluxo de calor; sendo retiradas através do esmerilhamento, conforme Garcia (2006) e Mills *et al.* (2005).

3.2.8 Difração de raios X

Sasaki e Bleiser (2000) mencionaram que a difração dos raios-X (DRX) acontece a partir do espalhamento de raios-X, que são produzidos devido a colisão de uma partícula de alta energia cinética (elétron) com um alvo metálico (ânodo), desacelerando rapidamente a partícula. Segundo Callister (2008), a DRX é utilizada principalmente para identificações químicas qualitativas e quantitativas e para dizer o tamanho de cristais e as tensões residuais. A difração é um resultado das relações de fase específicas entre duas ou mais ondas. O feixe difratado contém várias ondas dispersas mutuamente reforçadas, que podem se somar (interferência construtiva de espalhamento coerente) ou se cancelar (interferência destrutiva de espalhamento incoerente) mutuamente. Para que ocorra a interferência construtiva é preciso obedecer a condição da Lei de Bragg, conforme a equação 6 abaixo:

$$\lambda = 2*d * \text{sen}\theta \quad (6)$$

O autor mencionou que a difração utiliza a lei de Bragg que relaciona o comprimento de onda (λ), em nm, dos raios X, o espaçamento interatômico (d) e o ângulo de incidência do feixe de natureza construtiva difratado (θ). A difração de raios X emprega uma amostra pulverizada ou policristalina que é analisada por um difratômetro, um aparelho que colima o feixe difratado e determina os ângulos de espalhamento, e conseqüentemente os picos, pela lei de Bragg, nos quais ocorre a difração das amostras pulverizadas, identificando-as.

3.2.9 Vidros

De acordo com Sales (2017), os vidros podem ser denominados como sólidos não cristalinos que, ao longo de sua elaboração, sofrem transição vítrea. O líquido é super-resfriado, evitando a sua cristalização, e formando uma estrutura vítrea. Abaixo da temperatura de vitrificação, a viscosidade é tão alta que a estrutura atômica “congela”. Para que haja a formação vítrea, o resfriamento deve ser rápido o necessário para evitar que o

crystal nucleia e cresça, e ao alcançar a T_g os átomos ficam “congelados” em locais fixos. Já para devitrificar e ocasionar uma nova nucleação, o material vítreo deve ser termicamente tratado por muito tempo, para que ele tenda a um caso de equilíbrio em uma temperatura acima da T_g .

Os vidros contêm em torno de 70%p SiO_2 (utilizado como agente de nucleação da cristalização) e principalmente CaO , K_2O e Al_2O_3 , os quais são óxidos que alteram suas propriedades. O produto obtido da cristalização é a vitrocerâmica, que é um material policristalino com grãos finos. Os materiais vítreos são muito utilizados devido a sua alta resistência mecânicos e resistência ao choque térmico, além da fabricação fácil para a produção em massa de peças sem poros, conforme Callister (2008).

3.3 Análises térmicas

3.3.1 Definição de Análise Térmica

Conforme Segovia e Emmerich (2009), a análise térmica é um termo utilizado para enquadrar um conjunto de métodos que permitem observar as propriedades físicas e químicas de uma substância, ou os produtos obtidos de reação. Tal análise é feita em função da temperatura, ou do tempo, enquanto a temperatura da amostra é submetida a uma programação controlada em atmosfera específica.

Segundo Segovia e Emmerich (2009), os vários métodos de análise térmica existentes diferem dependendo da programação da temperatura e das propriedades existentes a serem monitoradas. Esses métodos possuem aplicações vastas, por exemplo, no controle de qualidade e em pesquisas industriais.

Para Segovia e Emmerich (2009), as principais técnicas são a análise térmica diferencial, a termogravimetria, e a calorimetria exploratória diferencial, que podem ser combinadas para a solução de algum problema em especial.

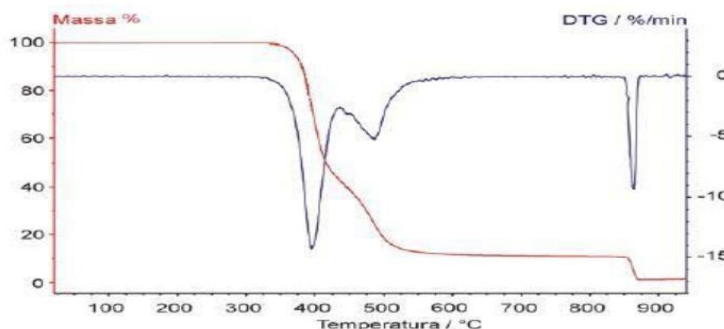
3.3.2 Métodos de Análise Térmica

3.3.2.1 Termogravimetria (TG)

A análise termogravimétrica analisa regularmente, sob uma atmosfera controlada, as mudanças de massa da amostra a partir da variação de temperatura. É comum a

temperatura crescer linearmente com o tempo. O gráfico gerado a partir desse monitoramento é chamado Termograma ou Curva de Decomposição Térmica, como é possível ver na Figura 5, extraída de Segovia e Emmerich (2009).

Figura 5 - Gráfico de TGA (vermelho) e sua derivada (Azul).



Fonte: Segovia; Emmerich, 2009.

Com o gráfico, a técnica se limita só a analisar as variações de massa da amostra em relação à temperatura para reações de oxidação, decomposição e a processos físicos como vaporização, sublimação, pois os dados alcançados na termogravimetria são mais restritos do que os alcançados através dos dois métodos térmicos, segundo Sales (2017).

A aplicação da técnica é notável na área de estudo dos polímeros, obtendo dados de técnicas de decomposição para vários tipos de polímeros, conforme Segovia e Emmerich (2009).

Para Sales (2017), dentre suas principais aplicações é possível citar:

- Corrosão de materiais em atmosferas variadas e, curvas de adsorção e desadsorção;
- Desenvolvimento de processos analíticos gravimétricos, destilação e evaporação;
- Identificação de polímeros novos, conhecidos e intermediários.

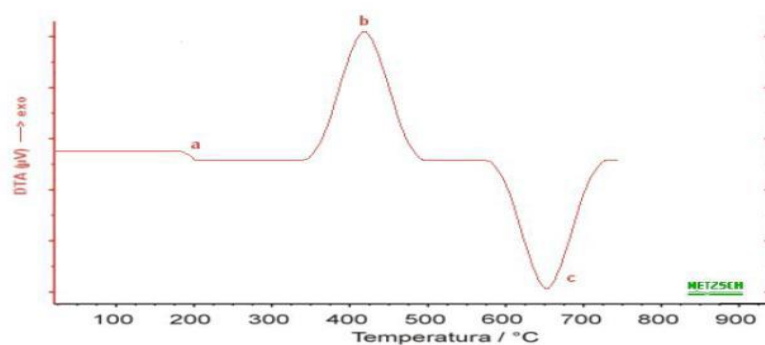
3.3.2.2 Análise Térmica Diferencial (DTA)

O DTA (Differential Thermal Analysis), neste método é analisado diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência a partir de uma temperatura programada. A programação de temperatura é a mesma para amostra e o material de referência e eles são vigiados por termopares, a referência pode ser o cadinho vazio ou alumina, conforme Sales (2017).

Com o avanço na programação de temperatura, vemos que as temperaturas da amostra e da referência ficam iguais enquanto não há, na amostra, alguma mudança física ou química. Na reação endotérmica, a temperatura da amostra fica temporariamente menor que a da referência, porém na reação exotérmica, o calor liberado pela amostra permanece por um curto período de tempo com a temperatura maior que a da referência, segundo Sales (2017).

Os picos demonstram as alterações que há na amostra tais como fusão, cristalização e solidificação e são registradas no gráfico pela linha de deslocamento da variação da capacidade calorífica como é notado na figura, obtida de Segovia e Emmerich (2009).

Figura 6 – a) Variação da capacidade calorífica b) Reação exotérmica c) Reação endotérmica



Fonte: Segovia; Emmerich, 2009.

O principal objetivo do DTA é achar a temperatura inicial de processos térmicos e caracterizá-los como reversíveis ou irreversíveis, endotérmicos ou exotérmicos, tipo de transição, etc.; o que demonstra a importância desse método muito importante para a construção de diagramas de fase, de acordo com Sales (2017). Dentre os muitos usos da DTA podemos citar, conforme Segovia e Emmerich (2009):

- Capacidade Calorífica e Diagrama de Fase;
- Entalpia das Transições e Intervalo de Fusão;
- Transição Vítre e Taxas de Cristalização e Reações.

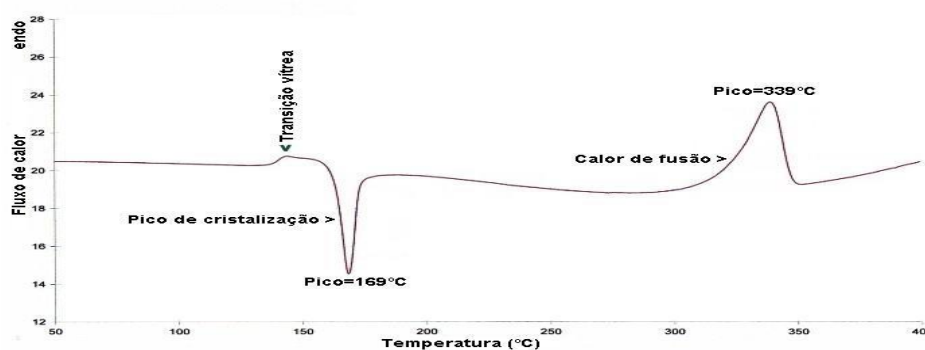
3.3.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

DSC (da sigla para *Differential Scanning Calorimetry*) que se distingue da DTA por analisar as mudanças na transferência de calor, e não da temperatura, entre a amostra e o material de referência, enquanto as duas estão submetidas a um programa de temperatura

controlada. Então, vemos que a principal diferença entre as técnicas é que a DSC mede diferenças de energia, e a DTA, temperatura, para Sales (2017).

Os experimentos utilizando a técnica de DSC são normalmente realizados em modo de varredura de temperatura, mas também são feitos experimentos isotérmicos, conforme Segovia e Emmerich (2009). Além disso, os métodos de DSC possuem os mesmos usos que a DTA, mesmo com as diferenças entre eles.

Figura 7 - Gráfico típico de DSC com o fluxo de calor em função da temperatura



Fonte: Segovia; Emmerich, 2009.

3.3.3 Importância e Utilização da DSC na Caracterização de Pós Fluxantes

Utilizando a análise de DSC, podemos medir as variações de energia que ocorrem quando a amostra é aquecida, resfriada ou mantida em uma isoterma, juntamente com as temperaturas nas quais essas variações ocorrem Sales (2017).

As alterações de energia nos permitem achar e mensurar as transições que acontecem na amostra de modo quantitativo, e como foi exposto, também podemos achar as temperaturas precisas em que essas mudanças ocorrem. Um imenso benefício do DSC é a facilidade para encapsular as amostras, geralmente com um preparo fácil, assim facilita e acelera as medições, segundo Gabbott (2008).

O fluxo de calor é o principal fator das medidas de DSC, pois ele é o fluxo de energia na amostra considerando a temperatura ou o tempo, geralmente é representado em unidades de μVs (microvoltsegundo) ou mW (miliwatts) no eixo y. Ou seja, ele é o fluxo de energia por unidade de tempo. O valor do fluxo térmico na DSC é um valor relativo e que varia com os seus efeitos na amostra de referência, segundo Sales (2017).

Com a DSC também é possível identificar a C_p (capacidade calorífica) de um material, que só pode ser avaliada quantitativamente para os valores alcançados a pressão constante. É comum a sua medida ser feita ao subtrair a linha de base através da curva de

calor. Também podemos encontrar o calor exigido para aquecer um material até uma dada temperatura e a entalpia dele, conforme Gabbott (2008).

Resumindo o que foi citado por Sales (2017), essas medidas nos possibilitam achar e mensurar as transições possíveis que há na amostra, em particular, as denominadas transições de primeira ordem que são reconhecidas por possuírem mudanças de entalpia (endotérmicas ou exotérmicas), gerando o aparecimento de picos nos gráficos obtidos.

Como exemplos de eventos endotérmicos é possível citar;

- Fusão e perda de massa da amostra;
- Dessorção e reações de Redução.

Se tratando de eventos exotérmicos, foi exemplificado de acordo com Sales (2017):

- Cristalização, Adsorção e reações de polimerização;
- Cura, oxidação e Degradação oxidativa;
- Entre outros.

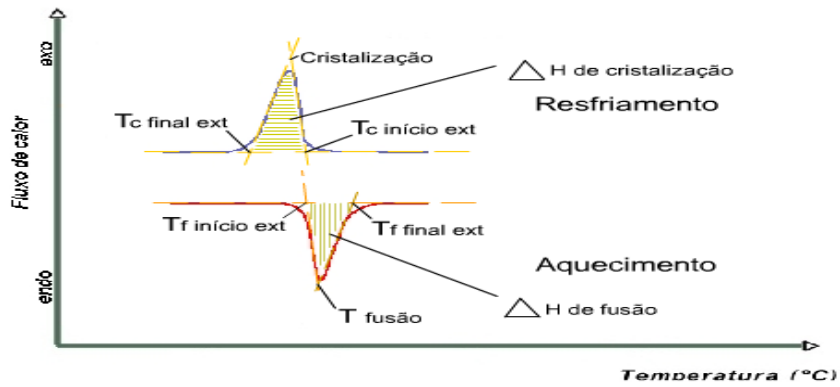
De acordo com o autor, a DSC também é útil para detectar e analisar as denominadas transições de segunda ordem, que são reconhecidas pela alteração da capacidade calorífica, contudo sem mudança na entalpia. Nesse tipo de transições não aparecem os picos, mas sim tal qual um deslocamento da linha de base em forma de S. São exemplos dessas transições, de acordo com Gabbott (2008):

- Transição vítrea e as tensões térmicas relaxadas na cadeia polimérica.

As técnicas de análise térmica são ótimos meios de se alcançar informações a cerca do comportamento do fluxante. Com ambas, DTA ou DSC, é possível encontrar as energias onde ocorrem as transformações alotrópicas, as temperaturas dessas transformações, taxas de cristalização e transições vítreas. Já a TG analisa mais reações e flutuações de massa da amostra. A análise térmica, combinada com outras técnicas de caracterização, possibilita a montagem de diagramas de fase detalhados dos mais diferentes tipos de compostos empregados na fabricação de pós fluxantes, segundo Sales (2017).

É possível simular o comportamento termodinâmico do fluxante e o comportamento dele ao encostar-se ao material líquido lingotado por meio dos dados obtidos na análise térmica. Com isso, é permitido avaliar a probabilidade de falhas, ou se o fluxante avaliado é uma boa opção como lubrificante, agindo na absorção de inclusões, no fluxo de calor, em outras características notáveis dos pós fluxantes, conforme Sales (2017).

Figura 8 – Gráfico de cristalização a partir de uma amostra fundida obtida por DSC



Fonte: Campomanes, 2009.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Preparações das amostras de fluxante CaO-Al₂O₃-B₂O₃

Devido à exigência de um forno diferenciado, o preparo e a coleta de dados da amostra ocorreram nos laboratórios da University of Science and Technology Beijing.

O preparo depende da calcinação dos componentes citados na Tabela 3 em um forno de mufla para remover a umidade e as impurezas. A mistura foi fundida a uma temperatura próxima a 1350 °C durante 2 horas para resultar em um fluxante fundido homogêneo. Em seguida, a substância fundida foi solidificada rapidamente em água obtendo uma natureza vítrea amorfa. Através da microscopia de aquecimento foram determinadas as temperaturas, pois é um objetivo do trabalho identificar a sequência de cristalização da amostra através dos picos exotérmicos obtidos no DSC.

Tabela 3 – Composição química de umas das amostras utilizadas (Massa%)

CaO/Al ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Na ₂ O	Li ₂ O
1	38	38	8	8	8

Fonte: Elaborada pelo autor.

O material, após solidificar, é novamente observado através de um espectrômetro de fluorescência de raios-X para descobrir sua composição exata.

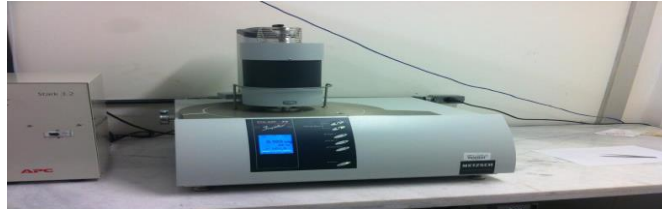
Após uma maceração inicial, para formar os grãos de vidro, e a pesagem em uma balança de precisão, a homogeneização do pó é assegurada ao pulverizar a amostra em um almofariz de ágata misturado com etanol.

Por fim, o material está à disposição para ser colocado no cadinho de platina para a análise DSC.

4.1.2 Equipamento utilizado

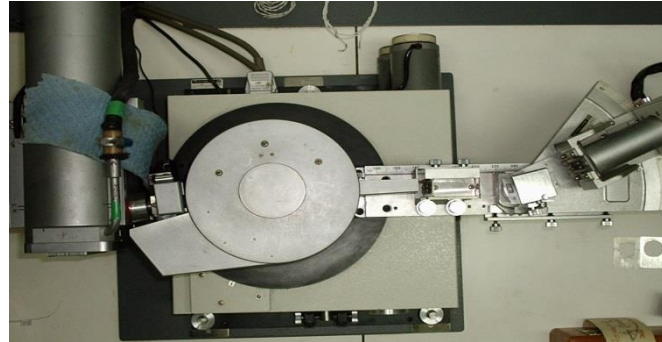
Para a análise de DSC das amostras foi utilizado um analisador térmico simultâneo de modelo STA 449 F3 Júpiter da marca NETZSCH, um forno mufla para o tratamento térmico e um difratômetro para amostras policristalinas modelo XPert Pro MPD – Panalytical para identificar as fases cristalinas através da difração por Raios-X.

Figura 9 - Analisador Térmico STA 449 F3 JUPITER utilizado para os experimentos.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 10 – Difratorômetro para amostras policristalinas modelo XPert Pro MPD – Panalytical



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 11 – Forno mufla do modelo EDG 3000 utilizado no tratamento térmico das amostras



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2 Análise Térmica das amostras utilizando a DSC

No analisador térmico aplicado há um forno de Ródio resfriado a ar, que permite mensurar as variações em massa e de efeitos térmicos em temperaturas entre 25°C e 1650°C. Ele contém duas válvulas comutadoras para o gás de proteção (nitrogênio) e uma para gases de purga (N₂ e Ar), além da resolução de DSC está abaixo de 1μW. Será aplicado o cadinho de platina, para a análise, pois ele é sugerido para a análise de óxidos e materiais cerâmicos

por ser pouco reativo e ter um alto ponto de fusão, em que será depositada a amostra.

Na calibração, cada composto padrão gerará um gráfico, com picos contendo a energia e a temperatura que se cruza com a *baseline* (que ajusta os desvios na calibração) na *onset temperature*, sendo úteis na identificação dos picos de cada fase. O pacote Proteus oferecido pela NETZSCH contém softwares que efetuam a calibração com os dados dos compostos padronizados, identificando a temperatura (*Temperature Calibration*) e a sensibilidade (*Sensitivity Calibration*) dos picos.

4.3 Tratamentos Térmicos das amostras

Tabela 4 – Amostras e suas razões CaO/Al₂O₃ respectivas

Número da amostra	1	2	3
Razão de CaO/Al ₂ O ₃	0,9	1,0	1,1

Fonte: Elaborada pelo autor.

Após a determinação das temperaturas e a medição a variação de entalpia que ocorreram na cristalização através da análise de DSC, as três amostras vítreas produzidas, com razões CaO /Al₂O₃ de valores variados, foram depositadas separadamente em cadinhos de alumina, de acordo com a tabela e a figura:

Figura 12 - Cadinhos de alumina contendo as amostras 1, 2 e 3.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O tratamento térmico foi feito para permitir a identificação de quais são as fases cristalinas formadas no DSC. As amostras vítreas, nos respectivos cadinhos, são colocadas num forno mufla, onde ocorre o tratamento térmico delas simultaneamente.

Para garantir a eficiência do tratamento, é preciso ajustar a temperatura do forno de modo a deixá-la acima das temperaturas de cristalização que são encontradas na análise de DSC. Verificou-se que a temperatura ótima é de 760°C. Em seguida, após o aquecimento do forno e a manutenção da temperatura de interesse por 4 h, faz-se o resfriamento rápido ao ar

para ‘congelar’ a estrutura dos cristais obtidos. Por fim, as amostras são levadas para o difratômetro, onde ocorre a identificação das fases cristalinas através da difração de raios X.

Figura 13 – Forno mufla com cadinho contendo as amostras 1, 2 e 3



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.4 Determinações das fases nas amostras por DRX

Após a etapa de tratamento térmico, as três amostras vítreas são levadas para o difratômetro de Raios-X, um aparelho onde o material é difratado, sendo possível determinar os cristais obtidos, o tipo de crescimento e correlacioná-los. As amostras vítreas devem estar pulverizadas para maximizar a quantidade de planos cristalográficos disponíveis para a difração. A identificação das fases foi feita utilizando o *software High Score Plus*.

As amostras vítreas são acopladas, mecanicamente, junto com a plataforma sobre o difratômetro e rotacionadas, ambas sob o mesmo plano de um contador, de modo a obter o ângulo de espalhamento 2θ (ângulo entre a onda incidente e a onda espalhada). Quando o feixe é colimado e filtrado, o feixe monocromático de R-X é gerado e as intensidades dos feixes são detectadas através do contador, obtendo um gráfico chamado difratograma, satisfazendo a Lei de Bragg ao relacionar os ângulos de difração com os respectivos picos de intensidade, obtendo um padrão de difração único. Logo, é possível encontrar a composição dos materiais vítreos e caracterizá-los por meio da difração de Raios-x.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

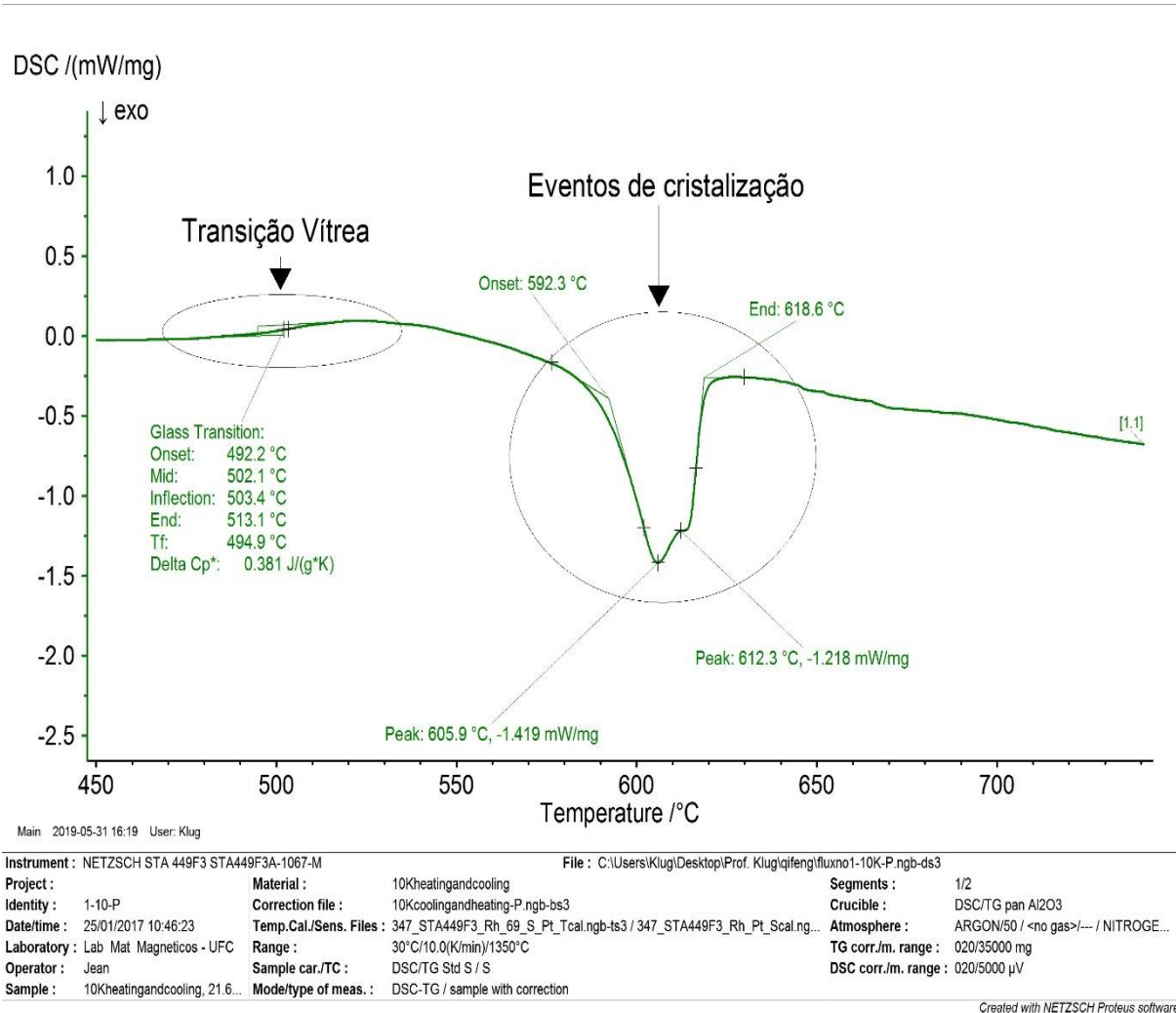
Nessa seção são mostrados as representações gráficas e os resultados experimentais das análises dos picos exotérmicos que foram obtidas através da técnica DSC. Em seguida, foi identificado o sequenciamento dos cristais correspondentes aos picos de cristalização, obtidos anteriormente através da análise de raios X.

5.1 Termogramas DSC das amostras de escória fluxante $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

Depois da obtenção da medição aplicada no tópico 4.2, realiza-se a plotagem gráfica relacionada com cada amostra de pó fluxante elaborado. A análise com os dados de temperatura e energia de cada amostra, em relação ao material de referência, é estimada a partir da plotagem feita com software *NETZCH Proteus Analysis*. O resultado pode ser visualizado nas figuras 14, 15 e 16. Além disso, o efeito da perda massa da amostra, causado provavelmente pela evaporação de óxidos presentes na amostra, não foi significativo a ponto alterar os objetivos do trabalho (de identificação da ordem de cristalização dos cristais na amostra).

5.1.1 Termograma DSC da amostra 2 de escória fluxante $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

Figura 14 - Gráfico de DSC para amostra 2 com razão $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3=1,0$, com os eventos de cristalização registrados via DSC.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Nos gráficos de cada amostra, temos no eixo y a principal propriedade das medidas de DSC, que é o fluxo de calor, em outras palavras, o fluxo de energia na amostra em relação à temperatura ou ao tempo, geralmente representado em unidades de mW (miliwatts) ou μVs (microvoltsegundo). Por ser em mW, equivale a mJ/s (milijoules por segundo), o que significa o fluxo de energia por unidade de tempo. Já no eixo x, representa o intervalo de temperaturas nominais, representando a programação de aquecimento da amostra variando de 450°C até 700°C, encontradas ao longo da análise DSC. A linha verde representa a curva de DSC para a análise da variação de entalpia com a temperatura programada, ou seja, estima à alteração de entalpia na amostra ao longo do intervalo de temperaturas.

É perceptível que existe, no começo da plotagem do gráfico da amostra 1, uma manutenção da entalpia ao longo da faixa de temperatura seguida de uma leve tendência de subida até o ponto de inflexão da curva da linha de TG. No começo, como a linha de base (baseline) fica quase que totalmente paralela ao eixo x, pode representar a indicação de que naquele estágio não acontece alteração de entalpia e nem do Cp, ou seja, cada aumento, redução ou pico, significa uma mudança no nível de energia da amostra em oposição há algum resultado termodinâmico. A partir da observação, é possível visualizar o que foi dito na figura 14, mostrando que os acontecimentos endotérmicos estão demonstrados no sentido positivo do eixo y, se opondo aos exotérmicos que são demonstrados no sentido negativo do eixo y.

Através da formação dos picos de cristalização, existe a possibilidade de se estimar a sua área para determinar a energia que foi transferida ou absorvida em algum acontecimento térmico específico (caracterizando eventos de primeira ordem) e as alterações na “altura” da baseline que demonstram a mudança do Cp (evento de segunda ordem, ver item 3.3.3).

No início do gráfico, visualiza-se uma subida natural da baseline e que depois ocorre uma estabilização na entalpia ao longo da faixa de temperatura. Nas proximidades da temperatura, observamos a ocorrência de um pequeno crescimento de Cp, que está explícito no gráfico através do “*slope*” ou “rampa”, representando uma transição de segunda ordem. Na situação, essa transição equivale à transição vítrea, pois nessa faixa de temperatura é percebido que o material cristalino sofre o processo reversível para alcançar um estágio denominado de líquido super-resfriado, onde conseqüentemente ocorre uma redução volumétrica e um imenso crescimento da viscosidade. Já a temperatura de vitrificação (Tg de *glass temperature*) é obtida por meio da intercessão entre o prolongamento das retas descontinuas.

Após ultrapassar a sua primeira temperatura de cristalização, é possível perceber que o gráfico sofre uma alteração perceptível em sua inclinação devido á formação da primeira temperatura *onset* a 592,3°C, na região em que ocorrem os eventos de cristalização. O conjunto de temperaturas *onset* existentes entre a região formada pelos picos exotérmicos obtidos ao longo do resfriamento da amostra, cujo início acontece na temperatura *onset* e com final delimitado através da temperatura representada por *end*, correspondem ao local onde são formados os eventos de cristalização. A conjunção dessas temperaturas em cada amostra constitui o principal local de estudo do trabalho atual, pois, é a partir da análise dos dois picos mais relevantes, os quais são formados na região de eventos de cristalização de cada amostra,

que acontece a determinação da posição sequencial de cristalização dos cristais formados na amostra, obtido posteriormente por difração de raios X. A explicação detalhada para como ocorre à obtenção de cada cristal em cada pico será melhor detalhada na seção 5.2.

Retomando o que foi citado no item 3.2.9, os vidros são originados a partir da ocorrência de uma transição vítrea em sólidos não cristalinos. No processo de super-resfriamento, o líquido evita a ocorrência da cristalização, fazendo com que ele fique no estado vítreo. Ao reduzir a temperatura a um ponto menor que o da temperatura de vitrificação, ocorre um aumento da viscosidade, que é tamanho, a ponto de a estrutura atômica paralisar (“congelamento”). Se o resfriamento é veloz o necessário para impedir que o cristal nucleasse e cresça, quando ele alcançar a T_g , todos os átomos ficam “congelados” em locais fixos e o vidro é criado. Caso ocorra o tratamento térmico da estrutura vítrea por um período de tempo além do permitido para que se tenda a uma condição de equilíbrio em uma temperatura maior do que a da T_g , a devitrificação começará sendo o começo de uma futura nucleação, de acordo com Shu (2016). A etapa de vitrificação é mais bem visualizada em locais do molde nos quais há uma elevadíssima taxa de transferência de calor.

No gráfico de cada amostra, observa-se que, na região denominada de eventos de cristalização, existe a ocorrência de dois picos exotérmicos que representam a cristalização, através da transição de primeira ordem. No primeiro pico foi possível estimar uma temperatura de cristalização de $605,9^{\circ}\text{C}$, na qual foi demandada a liberação de uma energia de $1,419\text{ mW/mg}$. O segundo pico ocorre em uma temperatura de $612,3^{\circ}\text{C}$ liberando, perceptivelmente, menos energia do que o primeiro pico $1,218\text{ mW/mg}$. Cada um dos dois picos formados é a representação de uma fase precipitada ao longo do aquecimento, contudo, ainda falta determinar quais são essas fases formadas aplicando outras técnicas de caracterização, como a difração de raios-X.

É preciso destacar que a temperatura de cristalização obtida pela formação de cada pico exotérmico é decrescente com o crescimento da taxa de resfriamento, apresentando uma relação de dependência direta com essa faixa. Para uma transferência de calor acelerada há uma redução na temperatura de cristalização. Contudo, se as taxas de resfriamento forem exageradamente altas, a vitrificação pode acontecer. É comum que haja a formação de fases vítreas em regiões do molde com taxas mais elevadas de transferência de calor e a cristalização ocorra em regiões onde a taxa é mais baixa.

Nos três gráficos, após a formação dos eventos de cristalização, é notável que não houvesse uma variação significativa da energia da amostra, pois no intervalo de temperaturas analisado, de 450°C até 700°C , nenhum dos cristais formados atingira a sua temperatura de

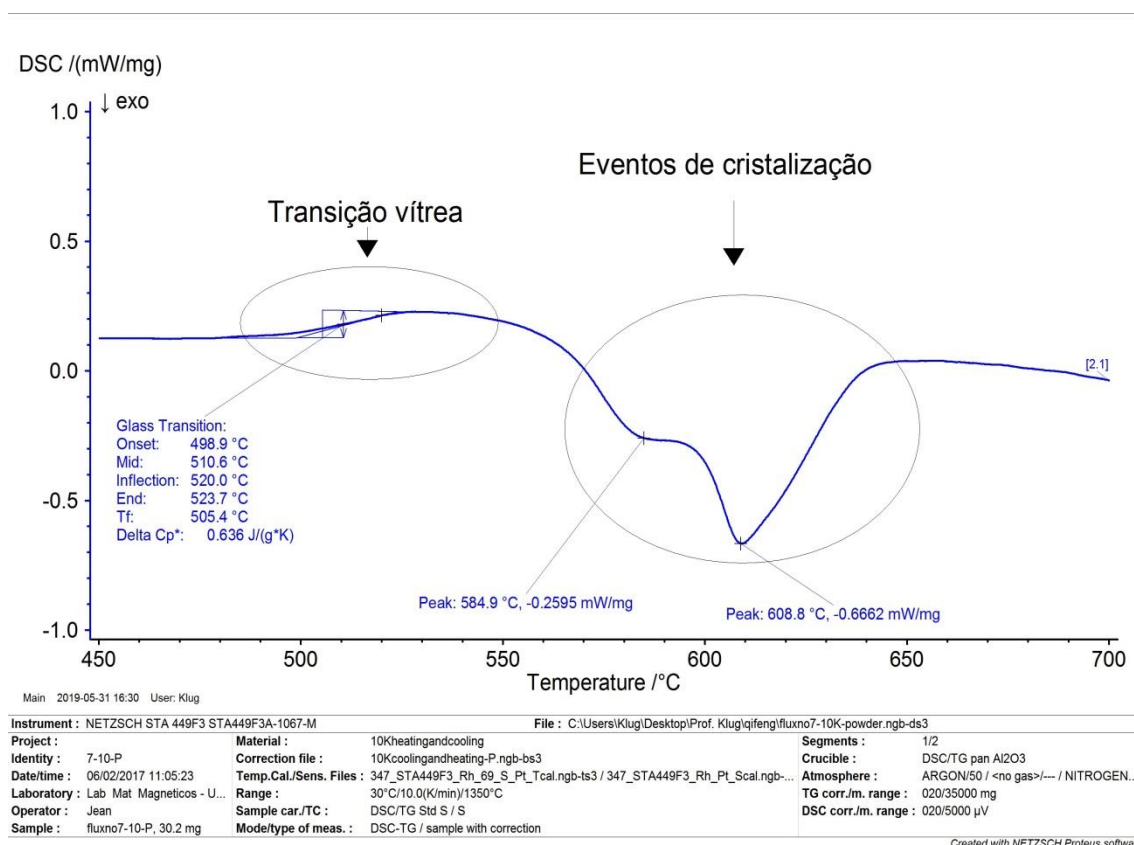
fusão.

Cada pico cristalino, além de representar a formação de uma fase que precipitou durante o aquecimento, corresponde também à energia máxima que é liberada por um determinado evento de cristalização, ao longo do aquecimento da amostra.

Vale mencionar também que, nos três gráficos, a eventual perda de massa relacionada à evaporação de óxidos, ao longo do aquecimento da amostra, não alterou significativamente os resultados esperados para as temperaturas de cristalização e nem os da energia máxima liberada para cada pico cristalino.

5.1.2 Interpretação do Termograma da amostra 1

Figura 15 - Gráfico de DSC para amostra 1 de razão $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,9$, com os eventos de cristalização registrados via DSC.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A diferença mais notável entre o primeiro (o da amostra 2) e o segundo gráfico (o da amostra 1, com a menor razão mássica) é que no segundo ocorreu uma grande elevação de C_p , mostrado no gráfico através da inclinação mais acentuada no segundo do que no primeiro gráfico, formando o “*slope*” ou “*rampa*” representando uma transição vítrea de segunda

ordem. Logo, há um indicativo de que nesse intervalo de temperatura o material cristalino, em cada amostra, se encontra como um líquido super-resfriado, com uma redução do volume e um crescimento expressivo da viscosidade, obtendo ao final temperatura de vitrificação.

A presença dos dois picos exotérmicos, na amostra 1, na região onde ocorrem os eventos de cristalização no gráfico são um indicativo da ocorrência de cristalização, na região, por meio de uma transição que é baseada nas alterações de entalpia (primeira ordem).

Semelhante à amostra 2, visualizamos na amostra 1 um evento de primeira ordem exotérmico representado por dois picos que estão muito próximos um do outro. Esse evento representa a energia precisa para que a cristalização do cristal aconteça. Na situação, cada pico corresponde à energia de cristalização de uma fase específica que é obtida através do resfriamento do pó fluxante. Pelo gráfico, é possível estimar a temperatura de cristalização e a energia necessárias para que cada uma das fases precipite. Para a amostra um, no primeiro precipitado cristalino foi preciso liberar uma quantidade de energia de 0,2595 mW/mg, correspondendo a uma temperatura de cristalização de 584,9°C. No segundo precipitado, visualizamos que houve uma energia liberada de 0,6692 mW/mg e uma temperatura de cristalização de 608,8°C para o cristal do segundo precipitado.

De acordo com citações anteriores, a existência dos cristais possui uma colaboração de importância na transferência de calor e na lubrificação. A partir da composição do pó fluxante e das situações variadas de resfriamento é notável uma dependência das mesmas com as espessuras das camadas vítreas e cristalinas. Através dessa camada cristalina é possível regular a ocorrência da transferência de calor entre o molde e o metal, sendo essencial para impedir defeitos na superfície e trincas longitudinais. A transferência de calor horizontal é diminuída com a cristalização da escória fluxante, e essa cristalização também absorve parte do calor do aço líquido solidificado, reaquece o fluxante e promove à cristalização do filme vítreo perto das paredes do molde de cobre, mudando intensamente a lubrificação, conforme disse Wang (2015).

A partir do momento em que o fluxante é fundido e penetra na região entre o molde e a superfície do metal, a escória líquida se submeterá a níveis variados de resfriamento, e cada um desses níveis poderá contribuir ou não com a cristalização, segundo Klug (2012). A tabela relaciona destaca a relevância dos dois principais picos de precipitados cristalinos que aparecem em cada amostra.

Tabela 5 - A energia de cristalização e a temperatura dos picos cristalinos obtidos em cada amostra

Amostra	Ecríst 1 (mW/mg)	Ecríst 2 (mW/mg)	Tc1(°C)	Tc2(°C)	CaO/Al₂O₃
1	-0,2595	-0,6662	584,9	608,8	0,9
2	-1,419	-1,218	605,9	612,3	1
3	-1,546	-1,184	618	628,8	1,1

Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir da observação dela, é possível visualizar que a amostra 3 possui as mais altas temperaturas de cristalização, e a amostra 1 possui as menores, considerando a taxa de resfriamento analisada, ou seja, elas crescem com o aumento da razão $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$. Logo, é possível verificar que a temperatura de cristalização dos pós fluxantes do experimento aumenta com o crescimento da razão $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$.

É possível perceber também que, nos três gráficos, que certamente devido à proximidade das temperaturas de cristalização, os dois picos cristalinos mais destacados, que estão na região de eventos de cristalização, se formam quase que “unidos”.

Obs.: É importante destacar que, através da análise de DSC, a energia máxima liberada pelos picos exotérmicos obtidos para cada amostra depende diretamente da área de cada pico de cristalização formado e da composição mássica de cada fase existente na amostra. Essas duas relações serão mais bem explicadas adiante, ao compararmos as transições ocorridas para um mesmo material, e obtidas por dois tratamentos térmicos diferentes.

5.1.3 Interpretação do Termograma da amostra 3

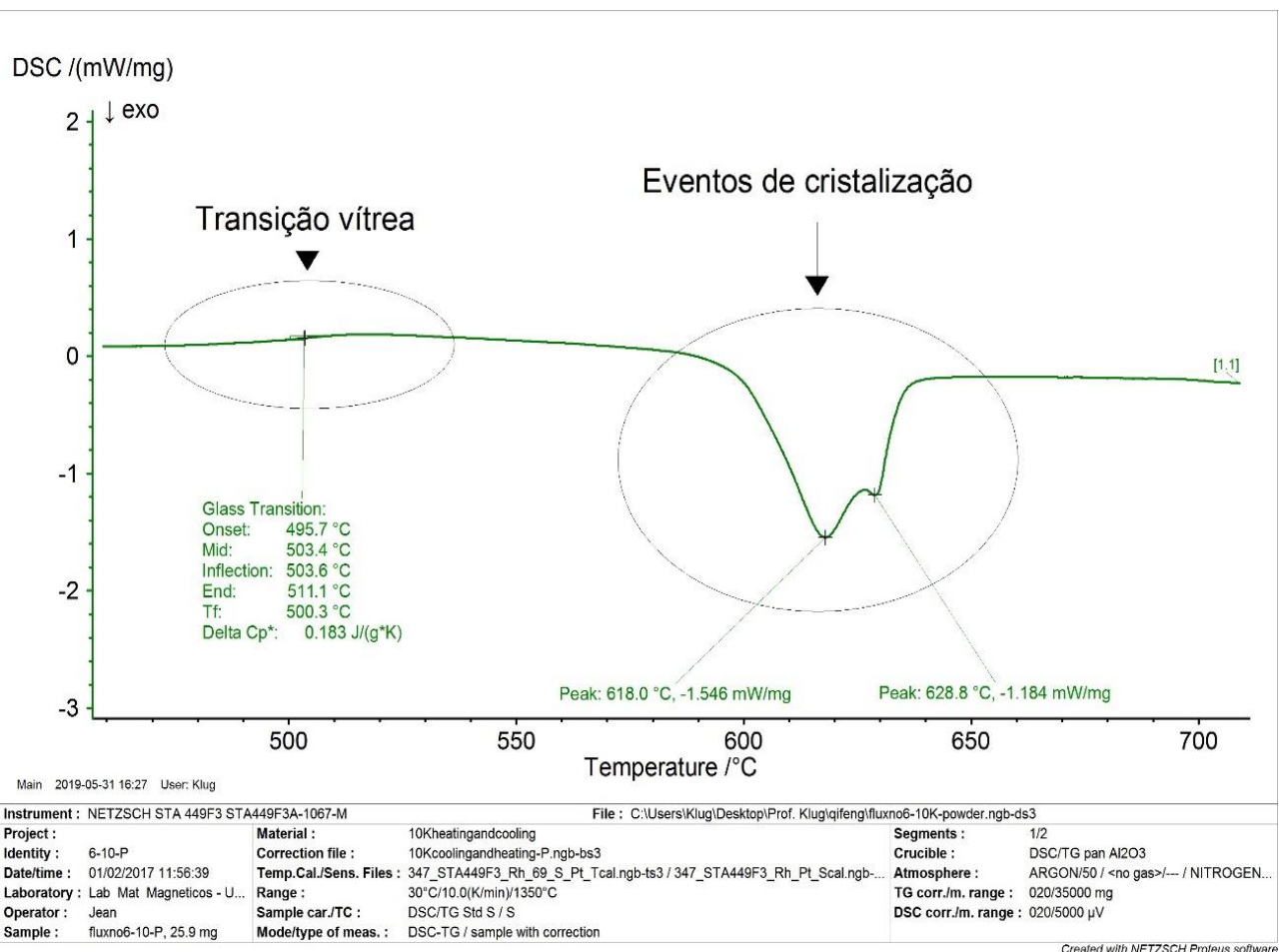
Tendo em mãos o gráfico da amostra 3, é possível fazer duas verificações. A primeira verificação é a de que a alteração do C_p dessa amostra, ao longo do processo reversível de transição vítrea, é pouco significativa se comparado ao das outras duas amostras. A segunda é que a variação do delta C_p , ao longo da transição vítrea, é inversamente proporcional ao aumento da razão mássica $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$.

Segundo, Li *et al.* temperatura de cristalização de uma fase representa à temperatura em que a cristalização começa através de um caminho não isotérmico e ela pode ser especificada utilizando as temperaturas iniciais (*onset*) dos picos exotérmicos

determinados ao longo do resfriamento. Conforme a análise prévia do gráfico, observamos duas temperaturas em que a cristalização de fases é perceptível, o primeiro a 618,0°C e o segundo a 628,8°C. É importante mencionar que sempre a temperatura do primeiro cristal que precipita é aquela que é considerada como a temperatura de cristalização do pó fluxante em si, logo, para a amostra 3, a temperatura de cristalização encontrada foi de 618,0°C.

Para o primeiro precipitado cristalino houve o despendimento de uma quantidade de energia de 1,546 mW/mg, correspondendo a uma temperatura de cristalização de 618°C. No segundo precipitado, observamos que aconteceu uma liberação de energia da ordem de 1,184 mW/mg e uma temperatura de cristalização de 628,8°C para o cristal do segundo precipitado.

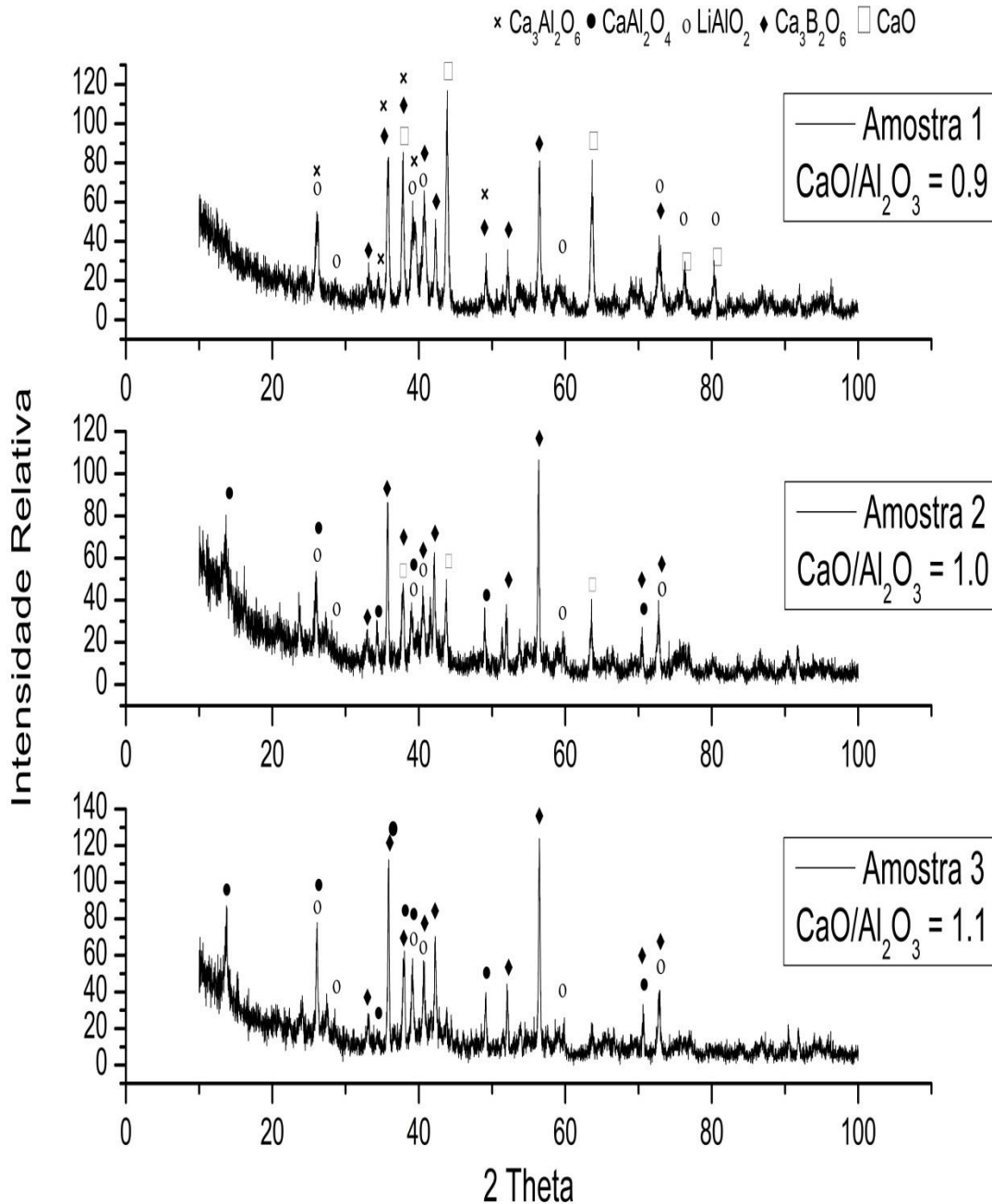
Figura 16- Gráfico de DSC para amostra 3 de razão $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3=1,1$, com os eventos de cristalização registrados via DSC.



Fonte: Elaborada pelo autor.

5.2 Identificação das fases obtidas pelo DRX:

Figura 17- Identificação por análise DRX das fases das amostras 1, 2 e 3



Fonte: Elaborada pelo autor

O gráfico acima relaciona a variação da intensidade relativa dos picos de raios-X difratados, ao longo do eixo y, com os respectivos ângulos de espalhamento dos picos formados em cada amostra cristalina analisada, ao longo do eixo x. O comportamento de cristalização é baseado no sistema $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ para um pó fluxante não reativo em flúor,

utilizando fluxantes com as razões $w(\text{CaO}) / w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,9: 1; 1,0: 1$ e $1,1: 1$, que foram analisados através das técnicas de análise calorimétrica diferencial (DSC) e por Difração de raios X (XRD). A Tabela mostra a sequência de cristalização das fases obtidas em cada amostra. A obtenção dessa ordem de cristalização será discutida mais adiante.

Tabela 6 – Sequência de cristalização das fases obtidas em cada amostra

Amostra	Fase 1	Fase 2	Fase 3	Fase 4
1	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	LiAl_2O_4	$\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$	CaO
2	CaAl_2O_4	LiAl_2O_4	$\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$	CaO
3	CaAl_2O_4	LiAl_2O_4	$\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$	-----

Fonte: Elaborada pelo autor.

Através das análises de DSC, foi possível observar em cada amostra o aparecimento de dois picos exotérmicos, correspondentes aos eventos de devitrificação. Esses picos aparecem de maneira sobreposta, o que seria um indício de que a formação dos cristais acontece em temperaturas muito próximas.

O tratamento térmico das três amostras foi realizado com a meta de identificar o acontecimento da precipitação de cada fase cristalina para os fluxantes analisados. As amostras foram fundidas num forno de alta temperatura a 760°C por 4 horas e foram resfriadas rapidamente ao ar até à temperatura ambiente, obtendo a devitrificação. O tratamento térmico realizado, infelizmente, torna impossível, de através da análise de difração de raios X, identificar a sequência de cristalização dos cristais, pois, na temperatura citada, todos os cristais já haviam sido formados simultaneamente. Neste trabalho, as análises de raios x foram realizadas ao longo do resfriamento da amostra fundida (*from melting*), possibilitando a identificação da sequência de cristalização. Considerando a condição cinética notoriamente diferenciada para a cristalização no tratamento térmico, foram utilizadas temperaturas mais altas do que as temperaturas de pico obtidas nas curvas DSC, para o tratamento térmico deste trabalho, e de DTA, para os trabalhos anteriores. Os trabalhos de Li e Colab. (2015) e Shu e Colab. (2019) se baseiam na exposição de amostras vítreas do mesmo material em estudo que foram analisadas por difração de raios x, a partir do resfriamento do seu estado líquido. A falta de identificação de picos de cristalização óbvios para os padrões analisados é um indicativo de que todas as amostras utilizadas, nos trabalhos anteriores, eram amorfos.

De acordo com Li *et al.* (2017, p.8), a temperatura de cristalização dos pós fluxantes é reconhecida como a temperatura de cristalização da primeira fase cristalina a precipitar no fluxante. A Figura 17 mostra que, após o tratamento térmico realizado simultaneamente nas amostras, percebeu-se que, no experimento, todas as amostras certamente precipitaram cristais com as fases $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, CaAl_2O_4 , LiAl_2O_4 , CaO e $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$, o que está de acordo com os resultados obtidos por Shu *et al.* (2019) e Li *et al.* (2017), para a identificação das fases formadas no processo de cristalização *from melting*. As amostras vítreas foram pulverizadas em pó para tornar possível as análises térmicas diferenciais (DTA), e com isso, possibilitar o estudo dos comportamentos de cristalização em situações onde a temperatura é variável. Como o trabalho exposto envolve somente mecanismo termodinâmico referente à cristalização, não será detalhada a importância da temperatura *liquidus* e nem do super-resfriamento para o processo de cristalização analisado.

Ainda acerca da temperatura de cristalização, para Shu (2019) ela é identificada como a temperatura inicial do primeiro pico exotérmico que é mensurado ao longo do resfriamento. Foi verificado experimentalmente que houve um crescimento das temperaturas de cristalização com a dependência direta do aumento da $w(\text{CaO}) / w(\text{Al}_2\text{O}_3)$. De acordo com Li *et al.* (2017), é possível relacionar à obtenção de algumas composições, por exemplo, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ com o ponto de fusão elevado obtido ao longo do processo de aquecimento da amostra, com o aumento da razão mássica $w(\text{CaO}) / w(\text{Al}_2\text{O}_3)$. Logo, é possível perceber o quão complexo é analisar o efeito de $w(\text{CaO}) / w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ em relação às temperaturas de fusão e de cristalização das amostras analisadas.

Os resultados de Li *et al.* (2017) expõem que houve uma notável redução nas temperaturas de cristalização nos pós fluxantes de refino baseados em $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ como efeito do aumento B_2O_3 na composição de cada amostra. Contudo, não é possível afirmar que o resultado da utilização de $w(\text{CaO}) / w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ nas temperaturas de cristalização é parecido com o que foi apresentado pelas temperaturas de fusão nos pós fluxantes, pois a análise de raios X do nosso trabalho foi realizada através o resfriamento da amostra fundida. A similaridade advém do fato de que tanto a temperatura de fusão de B_2O_3 quanto às temperaturas de formação desses eutéticos são baixas, já que a formação de eutéticos facilita a redução da temperatura de fusão do fluido. Porém, dificulta a retirada das amostras de fluxantes do molde para identificação de fases cristalinas por DRX depois das medições de DSC, pela intensa adesão das amostras à parede do cadinho de platina.

Uma maneira mais eficiente de se conhecer a sequência de cristalização seria com a utilização do aquecimento *in situ* das amostras, ao longo da análise de DRX. Assim,

poderíamos observar em tempo real, a obtenção das fases durante o aquecimento da amostra.

A partir dos resultados obtidos, dos padrões de DRX, para as três amostras de pós fluxantes utilizadas no trabalho atual, é possível perceber que houve a formação de até quatro fases em cada amostra analisada. Teoricamente na análise de DSC somente dois picos cristalinos sobrepostos podem ser determinados para cada amostra, indicando que a formação dos cristais acontece em temperaturas muito próximas. Então deveriam ser identificados apenas dois cristais. Contudo, as análises de DRX, mostraram a formação de um total de cinco cristais diferentes.

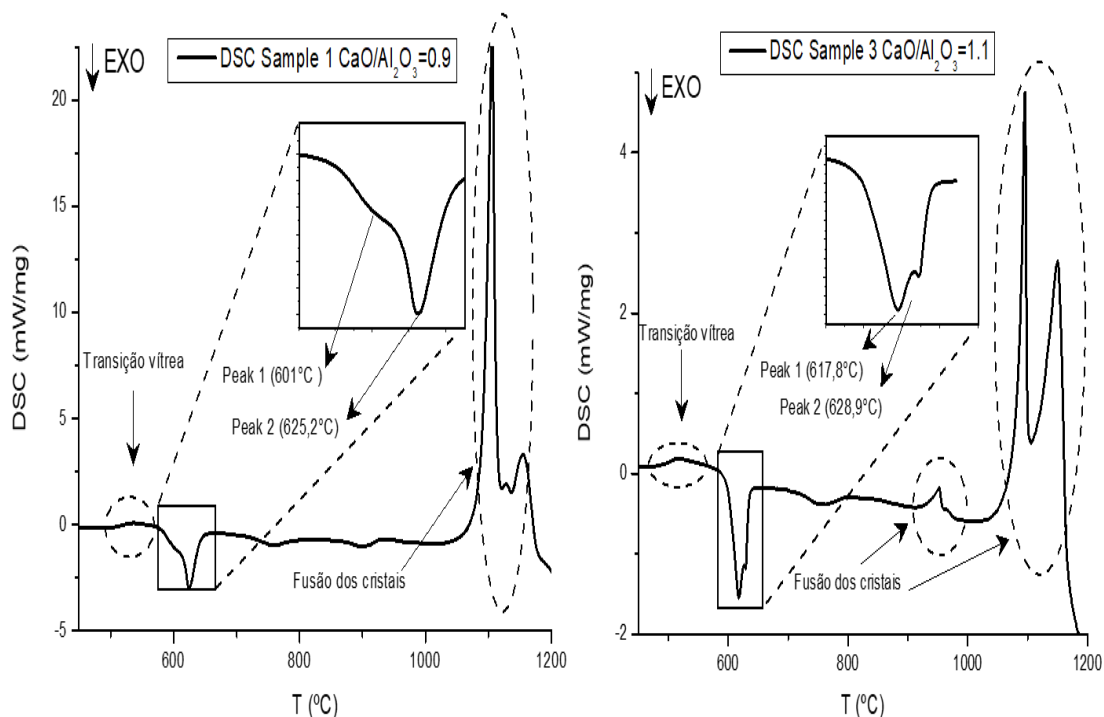
Para tentarmos explicar o surgimento de apenas dois picos no gráfico, é possível supor que os eventos de cristalização visualizados no DSC se referem somente as cristalizações mais expressivas em termos de energia, ou seja, os outros cristais formados podem estar sobrepostos (overlay) pelos dois picos. Com a aplicação do método computacional de deconvolução, disponível no software Origin®, a sobreposição dos picos pode ser corrigida, segregando os dois picos cristalinos, de modo bem definido, para a posterior Difração de raios-X. Tendo acesso as identidades dos cristais obtidos, o outro desafio é tentar identificar a sequência de cristalização.

Utilizando a mesma técnica de deconvolução, o experimento de Li *et al.* (2017) foi mais eficiente na identificação dos picos e da sequência de cristalização do que o atual, pois ele obteve picos mais finos e estreitos do que os obtivemos experimentalmente. Portanto, com uma melhor divisão dos cristais formados do que os obtidos no experimento atual, pois o tratamento térmico de cristalização das três amostras foi realizado em simultâneo, enquanto as do trabalho anterior foram submetidas ao tratamento térmico de cristalização a partir do líquido.

A análise exclusivamente do gráfico com os picos produzidos, na difração de raios-X, foi insuficiente para a identificação dos picos sucessivos de cristalização alcançados para os gráficos obtidos pelo método térmico DSC. Para a identificação da sequência de cristalização foi preciso utilizar os gráficos de DSC e as razões $w(\text{CaO}) / w(\text{Al}_2\text{O}_3)$. A plotagem do gráfico foi baseada na relação que há entre os picos formados, a área deles e a composição obtida de cada fase numa amostra. O maior pico de cristalização obtido corresponde àquele com a maior área formada, ou seja, o pico contendo a maior diferença de fluxo de calor (intensidade) entre cada amostra. E como na análise de DSC, a energia da amostra é proporcional a sua massa, logo o composto que estiver em maior composição em cada amostra será o primeiro a ser identificado. Logo, formará uma sequência de cristalização identificando os elementos da maior para a menor composição em cada amostra. A figura

mostra de modo prático, como relacionar os gráficos de DSC e as razões $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para determinarmos a ordem de cristalização:

Figura 18 - Gráficos de Dsc das amostras 1 e 3 em taxa de aquecimento $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.



Fonte: Elaborada pelo autor

Analisando os eventos de cristalização, podemos visualizar que existe uma diferença na intensidade dos picos. O pico 1 se apresenta com menor intensidade no gráfico da amostra $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.9$ (o teor mais baixo de CaO dentre as amostras), quando comparados com o gráfico da amostra $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.1$ (o teor mais elevado de CaO dentre as amostras). Desta forma, é possível supor que uma relação de proporcionalidade entre a intensidade do pico 1 e a quantidade de CaO disponível na amostra. Dessa maneira, podemos atribuir o primeiro pico ao evento de cristalização do cálcio aluminato.

Sabendo-se que a fase $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ é minoritária, provavelmente em consequência do seu baixo ponto de fusão, podemos inferir que os picos que aparecem no experimento de DSC, pertencem à cristalização do cálcio aluminato (CaAl_2O_4) e do aluminato de lítio (LiAl_2O_4).

Desse modo, a provável identidade dos picos é: $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (pico 1) e LiAl_2O_4 (pico 2) para a amostra 1; CaAl_2O_4 (pico 1) e LiAl_2O_4 (pico 2) para as amostras 2 e 3.

6 CONCLUSÃO

Sobre o trabalho apresentado, ainda em estágio de desenvolvimento, é possível compreender a importância referente à aplicação conjunta das técnicas de calorimetria exploratória diferencial com a técnica de difração de raios-X, para a caracterização dos cristais existentes nas escórias fluxantes. A técnica DSC nos possibilitou entender o procedimento exigido para a identificação da energia máxima dos picos exotérmicos cristalinos através da medição por análise térmica, de um composto fluxante específico. O foco principal desse estudo foi em analisar a devitrificação e seus efeitos na região dos eventos de cristalização de cada amostra. Esse é o local que contém os dois picos cristalinos energeticamente mais relevantes, que correspondem, possivelmente, a sobreposição dos picos dos outros cristais formados na amostra, por ocorrerem em temperaturas muito próximas.

Já a análise por difração de raios-X foi feita utilizando a técnica de resfriamento *from melting*, ou seja, ao longo do resfriamento da amostra fundida e comparada com as dos trabalhos de Shu *et al.*(2019) e Li *et. al.*(2017), que identificaram a mesma sequência de cristalização das fases formadas no experimento estudado: $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, CaAl_2O_4 , LiAl_2O_4 , CaO e $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ (sendo mais expressivas dentre elas os cálcios aluminatos e o aluminato de lítio), porém resfriando a amostra a partir da sua fase líquida.

Devido à formação dos cristais simultaneamente no tratamento térmico *from melting*, foi necessário, durante a análise de DRX, o aquecimento *in situ* das amostras. Os picos foram separados através da técnica de deconvolução com a qual se notou a diferença de espessura e tamanho entre os picos formados na difração de raios-X, o que foi devido certamente às diferenças existentes entre os tratamentos térmicos comparados no nosso estudo. A partir da relação entre os picos obtidos nos gráficos de DSC, aliado as intensidades dos picos obtidos no experimento de DRX e as razões $w(\text{CaO}) / w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ em cada amostra foi possível identificar a sequência de cristalização. Foi visto que há uma relação de proporcionalidade direta entre a intensidade do pico formado e a composição de CaO presente na amostra. Essa relação foi obtida ao relacionar a energia dos picos exotérmicos, a área desses picos e a composição mássica de cada fase existente na amostra.

Além disso, foi verificado no experimento que o $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ é formado em maior quantidade, com a formação majoritária das fases cálcio aluminato e do aluminato de lítio, enquanto o $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ é a fase minoritária. Portanto, a provável disposição das fases nos picos é: $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (pico 1) e LiAl_2O_4 (pico 2) para a amostra 1; CaAl_2O_4 (pico 1) e LiAl_2O_4 (pico 2) para as amostras 2 e 3.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para prosseguimento dos estudos realizados, sugerem-se como oportunidades de melhoria os seguintes trabalhos:

1. Análise de DSC para um maior número de amostras com variadas proporções nos teores de CaO, Al₂O₃ e B₂O₃, fazendo assim um estudo comparativo da influência da composição.

2. Variar as programações e taxas de resfriamento das amostras de escórias fluxantes propostas para estudo do comportamento de cristalização em diferentes áreas de transferência de calor.

3. Utilização de técnicas de Difração de Raios X nas amostras de pós fluxantes para uma caracterização detalhada das fases em diferentes condições de temperatura, assim como a porcentagem de vitrificação e cristalização das fases.

4. Criação de um diagrama de fases mais completo para o sistema CaO-Al₂O₃-B₂O₃, determinando a linha *liquidus* para um espectro de composição, variando o teor de B₂O₃.

5. Utilização de técnicas de MEV nas amostras de pós fluxantes para uma caracterização das fases em diferentes condições de temperatura, comparando com os cristais obtidos no DRX, determinando o tipo de crescimento e correlacionando-os.

6. Estudar a influência do tamanho de grão da amostra nos resultados obtidos pela análise térmica.

7. Analisar amostras mantendo o teor de B₂O₃ e variando a relação CaO/ Al₂O₃, buscando variações na cristalização.

8. Utilização do aquecimento *in situ* das amostras, ao longo da análise de DRX para a verificação em tempo real, das fases obtidas durante o aquecimento da amostra.

REFERÊNCIAS

- BEZERRA, M. C. C.; VALADARES, C. A. G.; CAPOCCHI, J. D. T. **Avaliação da taxa de fusão de fluxantes para lingotamento contínuo dos aços.** *In: SEMINÁRIO DE FUSÃO, REFINO E SOLIDIFICAÇÃO DOS METAIS*, 36., 2005, Vitória, ES. Anais... Vitória, ES: Seminário de Fusão, Refino e Solidificação dos Metais, 2005.
- BIZUIDENHOUT, G. A.; PASTORIUS, P. C. **Effect of alumina pick-up on mould flux viscosity in continuous casting.** *Ironmaking and Steelmaking*, v. 27, n. 5, p. 371-391, 2000.
- BIZUIDENHOUT, G. A. **The effect of alumina pick-up on mould flux behavior in continuous casting.** Pretoria: University of Pretoria, 1991.
- CALLISTER, JR.; W. D. **Ciência e engenharia dos materiais: uma introdução.** 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- FOX, A. B. *et al.* **Development of fluoride-free fluxes for billet casting.** *ISIJ International*, v. 45, n. 7, p. 1051-1058, 2005.
- GABBOTT, P. **Principles and applications of Thermal Analysis.** [S. l]: Blackwell Publishing, Inc., 2008.
- GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A.; CHEUNG, N. **Lingotamento contínuo dos aços.** São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, 2006.
- GILLES, H. L.; BYRNE, M.; RUSSO J. J. **The use of instrumental mold in the development of high speed slab casting.** Texas: Process Technology Conference-ISS, 1990.
- KIYOSE, A. *et al.* **Mathematical modeling of change in composition of mold flux in continuous casting of steels.** *ISIJ International*, v. 36, p. 155-158, 1996.
- KLUG, J. L. **Crystallization control for fluorine-free slags using the Single Hot Thermocouple Technique.** 2012. Tese (Doutorado em Engenharia) – Technische Universität Bergakademie Freiberg, Freiberg, 2012.
- LI, J. *et al.* **Investigation on properties of fluorine-free mold fluxes based on CaO–Al₂O₃–B₂O₃ System.** *Steel Research International*, v. 88, n. 9, p. 1-11, 2017.
- LI, J. *et al.* **Structure and crystallization kinetics of glassy CaO–Al₂O₃–SiO₂–CaF₂–Na₂O mold fluxes with varying basicity.** *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 46, n. 6, p. 2458–2469, 2015.
- LI, J.; SHU, Q.; HOU, X.; CHOU, K. **Effect of TiO₂ addition on crystallization characteristics of CaO–Al₂O₃-based mold fluxes for high al steel casting.** *ISIJ International*, v. 55, n. 4, p. 830-836, 2015.
- MACKAY, S. *et al.* **Continuous casting Mould Powder Evaluation.** *Ironmaking and Steelmaking*, v. 29, n. 3, p. 185-195, 2002.

MENG, Y.; THOMAS, B. G. **Heat transfer and solidification model of continuous slab casting.** Metallurgical and Transactions B, v. 34, n. 5, p. 685-705, 2003.

MILLS, K. C.; FOX, A. B.; LI, Z.; THACKRAY, R. P. **Performance and properties of mould fluxes.** Ironmaking and Steelmaking, v. 31, n. 1, p. 26, 2005.

MILLS, K. C.; FOX, A. B. **The role of mould fluxes in continuous casting –so simple yet so complex.** ISIJ International, v. 43, n. 10, p. 1479-1486, 2003

MOORE, A. J.; PHILIPS R. J.; GIBBS, T. R. **An overview for the requirements of continuous casting mould fluxes.** Iron and Steel Society of AIME, v. 74, p. 615-621, 1991.

PINHEIRO, C. A.; SAMARASEKERA, I. V.; BRIMACOMBE, J. K. **Mold flux for continuous casting of steel, Part I.** Irons and Steelmaking, p. 55-56, 1994.

_____. **Mold flux for continuous casting of steel, Part II.** Irons and Steelmaking, p. 61-62, 1994.

_____. **Mold flux for continuous casting of steel, Part III.** Irons and Steelmaking, p. 12-14, 1994.

_____. **Mold flux for continuous casting of steel, Part V.** Irons and Steelmaking, p. 37-39, 1995.

_____. **Mold flux for continuous casting of steel, Part VII.** Irons and Steelmaking, p. 45-47, 1995.

_____. **Mold flux for continuous casting of steel, Part VIII.** Ironmaking and Steelmaking, p. 59-61, 1995.

_____. **Mold Flux for continuous casting of steel, Part XV.** Ironmaking and Steelmaking, p. 43-44, 1995.

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

SALES, A. A. N. **Utilização de calorimetria diferencial para caracterização de escória fluxante $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$.** 2017. 68 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Metalúrgica) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, 2017.

SASSAKI, J. M.; BLEISER, L. **Introdução à difração de raios-X em cristais.** Fortaleza: UFC, 2000.

SEGOVIA, D. B.; EMMERICH, W. **Análise Térmica –Termogravimetria (TG), Análise Térmica Diferencial (DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).** Espírito Santo: UFES, 2009.

SHU, Q.; KLUG, J. L.; LI, Q. **Non-isothermal melt crystallization kinetics for $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ f-free mould fluxes.** ISIJ International, v. 59, n. 6, p. 1057-1063, 2019.

SHU, Q.; CHOU, K.; GALDINO, B; LI, J.; LIU, Q., XU, J.; **Investigation on Physiochemical Properties of a New Type of Fluorine-Free Mold Flux Based on CaO-Al₂O₃-B₂O₃ System**, 2016. No prelo.

SKOCZYLAS, G. **Recent development in high viscosity mold powder for TiSULC steel grades**. Steel Conference Proceedings, p. 269-275, 1996.

SOARES, R. B. **Fluxantes para molde em lingotamento contínuo**. 1998. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais) - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais –PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1998.

WANG, Z.; SHU, Q.; CHOU, K. **Crystallization kinetics of CaO-SiO₂(CaO/SiO₂=1)-TiO₂-10mass%B₂O₃ glassy slag by differential thermal analysis**. ISIJ International, v. 55, n. 4, p. 709-716, 2015.

YIN, H. B; YAO, M. **Analysis of nonuniform slag film, mold friction, and the new cracking criterion for round billet continuous casting**. Metallurgical and Materials TransactionsB, v. 36, n. 6, p. 857-864, 2005.

YU. X.; WEN, G. H.; TANG, P.; WANG, H. **Investigation on viscosity of mould fluxes during continuous casting of aluminium containing TRIP steels**. Ironmaking and Steelmaking, v. 36, n. 8, p. 623-630, 2009.