



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE**  
**MATERIAIS**

**SAMUEL LUCAS SANTOS MEDEIROS**

**ESTUDO DA CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO DE PÓS FLUXANTES VÍTREOS À**  
**BASE DE  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (LIVRES DE FLÚOR E  $\text{SiO}_2$ ) PARA USO EM**  
**LINGOTAMENTO CONTÍNUO DE PLACAS DE AÇOS TRIP/TWIP**

**FORTALEZA**

**2019**

SAMUEL LUCAS SANTOS MEDEIROS

ESTUDO DA CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO DE PÓS FLUXANTES VÍTREOS À  
BASE DE  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (LIVRES DE FLÚOR E  $\text{SiO}_2$ ) PARA USO EM LINGOTAMENTO  
CONTÍNUO DE PLACAS DE AÇOS TRIP/TWIP

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de concentração: Processos de Transformação e degradação de materiais.

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

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)

---

- M44e Medeiros, Samuel Lucas Santos.  
Estudo da cinética de cristalização de pós fluxantes vítreos à base de CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (livres de fúor e SiO<sub>2</sub>) para uso em lingotamento contínuo de placas de aços TRIP/TWIP / Samuel Lucas Santos Medeiros. – 2019. 94 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2019.  
Orientação: Prof. Dr. Jeferson Leandro Klug.
1. Pós fluxantes. 2. Calorimetria diferencial exploratória (DSC). 3. Cinética de cristalização. I. Título.  
CDD 620.11
-

SAMUEL LUCAS SANTOS MEDEIROS

ESTUDO DA CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO DE PÓS FLUXANTES VÍTREOS À  
BASE DE  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (LIVRES DE FLÚOR E  $\text{SiO}_2$ ) PARA USO EM LINGOTAMENTO  
CONTÍNUO DE PLACAS DE AÇOS TRIP/TWIP

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de concentração: Processos de Transformação e degradação de materiais.

Aprovada em: 18 /10 / 2019.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr.-Ing. Jeferson Leandro Klug (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Wagner Viana Bielefeldt  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

A Deus.

Aos meus pais, Cícero e Cilene.

Ao meu irmão Pedro.

A minha noiva Thaís Andrade.

## **AGRADECIMENTOS**

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Agradeço, ao prof. Dr.-Ing Jeferson Leandro Klug, pela excelente orientação. Agradeço também aos professores participantes da banca examinadora Marcelo José Gomes da Silva e Wagner Viana Bielefeldt pelo tempo disponível, pelas valiosas colaborações e sugestões.

Agradeço à minha família, em especial ao meu querido irmão Pedro Mikaias, pelo apoio que sempre me deu e pelos momentos de descontração que me proporcionou durante várias sessões de cinema em todo o período do mestrado. À minha noiva Thaís Andrade, que, apesar da distância, sempre esteve comigo em cada momento, me ajudando, incentivando e falando que tudo ia dar certo.

“We live in a society exquisitely dependent on science and technology, in which hardly anyone knows anything about science and technology.  
Carl Sagan.”

## RESUMO

Os aços com alto teor de alumínio (TRIP/TWIP) são aços modernos altamente exigidos pela indústria automotiva e apresentam algumas dificuldades durante o processo de lingotamento contínuo, tais como escória de alta viscosidade, baixa qualidade de placas e *breakouts*. O presente trabalho estuda a cristalização de pós fluxantes não convencionais para o uso no lingotamento contínuo de aços TRIP/TWIP. A cinética de cristalização e a estrutura de pós fluxantes isentos de fluoreto e  $\text{SiO}_2$ , baseados em  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Li}_2\text{O}$  com diferentes razões  $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$  foram investigadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC), difração de raios X (DRX) e técnicas de microscopia eletrônica de varredura (FE-SEM / EDS). O primeiro cristal, que precipita durante aquecimento do pó fluxante vítreo é o  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ , seguido por  $\text{CaO}$ . Usando o modelo de Matusita-Sakka, pode-se prever que o primeiro cristal precipita como placa (bidimensional). Foi encontrada concordância entre os parâmetros de Avrami calculados pelo modelo e as imagens obtidas no microscópio eletrônico. Da mesma forma, foi encontrada correspondência para o segundo evento de cristalização, precipitação de  $\text{CaO}$ , que cresce bidimensional ou tridimensional, dependendo da razão  $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ . O evento mais importante (em termos de energia liberada e quantidade de cristais) é a precipitação de  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ . Para este evento, a energia de ativação efetiva para cristalização,  $E_G$ , diminui com o aumento da razão  $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ . A energia de ativação para cristalização reflete a barreira de energia necessária para cristalização. Assim, pode-se concluir que a cristalização dos fluxos de molde é aprimorada ao aumentar a razão  $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ .

**Palavras-chave:** Pós fluxantes, Calorimetria diferencial exploratória (DSC), Cinética de cristalização.

## ABSTRACT

High-aluminum steels (TRIP / TWIP) are modern steels highly demanded by the automotive industry and present some difficulties during the continuous casting process, such as high viscosity slag, poor plate quality and breakouts. The present work studies the crystallization of unconventional flux powders for use in the casting of TRIP / TWIP steels. Crystallization kinetics and structure of glassy CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-Li<sub>2</sub>O fluoride-free mold fluxes for samples with different CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratios were investigated by Differential scanning calorimeter (DSC), X-ray diffraction (XRD) and Field-emission environmental scanning electron microscopy (FE-SEM/EDS) techniques. The first crystal, which precipitates during heating from glass, is Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>, followed by CaO. For the first crystal, which precipitates as plate-like (two-dimensional), it was found, when using the Matusita-Sakka model, coherence between the calculated Avrami parameters and the images got from electron microscope. In the same way, coherence was found for the second event – CaO precipitation –, which grows two-dimensional or three-dimensional, depending on the CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio. The most important event (in terms of energy liberated and amount of crystals) is Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub> precipitation. For this event the effective activation energy for crystallization,  $E_G$ , decreases with the increase of CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio. The activation energy for crystallization reflects the energy barrier for crystallization. Thus, it can be concluded that mold fluxes crystallization is enhanced when increasing the CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio.

**Keywords:** mold flux; crystallization; differential scanning calorimeter; devitrification.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Ilustração do processo de lingotamento contínuo de placas .....	18
Figura 2	– Esquema da região do molde do processo de lingotamento contínuo de placas .....	19
Figura 3	– Visão geral do molde de cobre .....	20
Figura 4	– Representação esquemática do pó fluxante no molde de cobre .....	21
Figura 5	– Diagrama ternário CaO-SiO <sub>2</sub> -CaF <sub>2</sub> .....	23
Figura 6	– Representação gráfica do logaritmo da viscosidade de pós fluxantes em função do inverso da temperatura .....	26
Figura 7	– Efeito da concentração de F, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> O, Li <sub>2</sub> O e MgO na viscosidade de pós fluxantes em 1300°C .....	28
Figura 8	– Medida da temperatura de cristalização de pós fluxantes comerciais por DTA .....	30
Figura 9	– Esquema para comparação entre sólidos cristalinos, amorfos e um vidro em perspectivas em escala de tempo tendendo ao infinito .....	35
Figura 10	– Diagrama esquemático da entalpia versus temperatura para uma substância formadora de vidro .....	36
Figura 11	– Representação bidimensional: (a) arranjo cristalino e periódico, (b) representação da rede vítrea sem simetria ou periodicidade .....	38
Figura 12	– Esquema das funções do modelo cinético para as reações no estado sólido....	41
Figura 13	– Ilustração de Termoanálise: (a) isotérmica a 600°C e (b) não isotérmica .....	43
Figura 14	– Morfologia dos cristais formados no processo de cristalização de vidros .....	51
Figura 15	– Representativo do sistema de um analisador de DS Representativo do sistema de sensores do DSC .....	54
Figura 16	– Representação simplificada do fenômeno da difração de Raios-X .....	56
Figura 17	– Ilustração de uma análise de MEV e identificação dos componentes da amostra por (EDS) .....	58

Figura 18 – Amostra de pó fluxante vítreo .....	59
Figura 19 – Cálculo da área parcial do pico de em análise de DSC de uma amostra representativa .....	61
Figura 20 – Difração de raios X das amostras vítreas .....	63
Figura 21 – Transição vítrea, temperatura de cristalização e temperatura de fusão para as amostras 1, 2 e 3 a partir da análise de DSC em taxa de aquecimento de $10 \text{ K min}^{-1}$ .....	64
Figura 22 – Análise de DSC para taxas 10, 15, 20 e $25 \text{ K min}^{-1}$ para amostras 1, 2 e 3 ....	66
Figura 23 – DRX e identificação de fases para as amostras 1, 2 e 3 em diferentes tratamentos térmicos .....	68
Figura 24 – Microscopia eletrônica de varredura (FE-SEM) para as amostras 1, 2 e 3 em diferentes tratamentos térmicos .....	70

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Deconvolução do DSC usando picos de Lorenz para as amostras 1, 2 e 3 em taxa aquecimento de $25 \text{ K min}^{-1}$ .....	73
Gráfico 2 – Cristalinidade relativa do $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ em função da temperatura para as amostras 1, 2 e 3.....	75
Gráfico 3 – Cristalinidade relativa do CaO em função da temperatura para as amostras 1, 2 e 3 .....	76
Gráfico 4 – Diagramas de Ozawa para cristalização do $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ para as amostras 1, 2, e 3 .....	77
Gráfico 5 – Ozawa plots para cristalização do CaO para as amostras 1, 2, e 3.....	79
Gráfico 6 – $\ln\beta$ versus $1000/T$ para cristalização do $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ para as amostras 1, 2, e 3 .....	81
Gráfico 7 – $\ln\beta$ versus $1000/T$ para cristalização do CaO para as amostras 1, 2, e 3 .....	82
Gráfico 8 – Energia de ativação versus cristalinidade relativa, para a cristalização de $\text{Ca}_{11}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ para as amostras 1, 2 e 3 .....	84
Gráfico 9 – Energia de ativação versus cristalinidade relativa, para a cristalização de CaO para as amostras 1, 2 e 3 .....	84

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores de composição para pós fluxantes típicos .....	24
Tabela 2 – O efeito da composição dos pós fluxantes em suas propriedades .....	24
Tabela 3 – Diferença da viscosidade de pós fluxantes a 1300°C e sua dependência com o tipo de método de análise .....	27
Tabela 4 – Comparação das propriedades de pós fluxantes a base de CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e CaO-SiO <sub>2</sub> -CaF <sub>2</sub> .....	32
Tabela 5 – Óxidos formadores, modificadores e intermediários de estruturas .....	35
Tabela 6 – Modelos cinéticos típicos para processos heterogêneos no estado sólido .....	42
Tabela 7 – Valores de <i>n</i> e <i>m</i> para diferentes mecanismos de cristalização .....	52
Tabela 8 – Composição do material vítreo produzido.....	63
Tabela 9 – Parâmetros de Avrami calculados para a devitrificação das amostras 1, 2 e 3	81
Tabela 10 – Parâmetros cinéticos calculados para as amostras 1, 2 e 3 .....	85

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\alpha$	Cristalinidade relativa
$\beta$	Taxa de aquecimento
$E_g$	Energia de Ativação
R	Constante real dos gases
K	Constante de Boltzman
n	Parâmetro de Avrami relativo à nucleação do cristal
m	Parâmetro de Avrami relativo ao crescimento e morfologia do cristal

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	14
2	OBJETIVOS .....	16
2.1	Objetivos gerais .....	16
2.2	Objetivos específicos .....	16
3	REFERENCIAL TEÓRICO .....	17
3.1	Lingotamento Contínuo .....	17
3.1.1	<i>Fluxo do distribuidor para o molde</i> .....	18
3.1.2	<i>Molde ou resfriamento primário</i> .....	19
3.1.3	<i>Condições de lubrificação</i> .....	20
3.2	Pós fluxantes .....	21
3.2.1	<i>Funções do pó fluxante</i> .....	22
3.2.2	<i>Composição química</i> .....	22
3.2.3	<i>Viscosidade</i> .....	24
3.2.4	<i>A importância do controle da cristalização dos pós fluxantes</i> .....	28
3.2.5	<i>A medição da temperatura de cristalização</i> .....	29
3.2.6	<i>Pós fluxantes para lingotamento contínuo de ligas de aço com alto teor de (Al, Mn, Ti)</i> .....	30
3.2.7	<i>Pós fluxantes a base de <math>\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3</math></i> .....	32
3.2.8	<i>Pós fluxantes livres de flúor (fluorine-free)</i> .....	33
3.3	O estado vítreo da matéria .....	34
3.3.1	<i>A termodinâmica da formação dos vidros</i> .....	35
3.3.2	<i>Condições de formação dos vidros</i> .....	37
3.3.3	<i>Cristalização em vidros</i> .....	39
3.4	Estudo da cinética de cristalização em sistemas sólido/sólido .....	39
3.4.1	<i>Cinética isotérmica</i> .....	43
3.4.2	<i>Cinética não-isotérmica</i> .....	45
3.4.2.1	<i>Modelos de análise isoconversional</i> .....	46
3.4.2.2	<i>Modelos de análise isocinético</i> .....	47
3.5	Estudo da cinética de cristalização via devitrificação .....	47
3.5.1	<i>Cinética não isotérmica da cristalização de vidros</i> .....	48

3.6	Técnicas de análise .....	53
3.6.1	<i>Calorimetria exploratória diferencial (DSC)</i> .....	53
3.6.2	<i>Difração de raios X (DRX)</i> .....	55
3.6.3	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i> .....	57
4	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	59
4.1	<b>Preparo das amostras</b> .....	59
4.2	<b>Análise Térmica</b> .....	59
4.3	<b>Análise das Fases</b> .....	60
4.4	<b>Cálculo da cinética de cristalização</b> .....	60
4.4.1	<i>Cálculo da cristalinidade</i> .....	60
4.4.2	<i>Cálculo dos parâmetros de Avrami</i> .....	62
4.4.3	<i>Cálculo da energia de ativação</i> .....	62
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	63
5.1	<b>Difração e fluorescência de raios X das amostras vítreas</b> .....	63
5.2	<b>Análise DSC</b> .....	64
5.3	<b>Análise das fases</b> .....	67
5.4	<b>Cálculo da cinética de cristalização</b> .....	73
5.4.1	<i>Cálculo dos parâmetros de Avrami</i> .....	77
5.4.2	<i>Cálculo da energia de ativação</i> .....	81
6	<b>CONCLUSÃO</b> .....	88
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	89
	<b>APÊNDICE A – ARTIGO SUBMETIDO PARA PUBLICAÇÃO</b> .....	93
	<b>APÊNDICE B – APÊNDICE B- FLUXOGRAMA DA METODOLOGIA UTILIZADA PARA O CÁLCULO DA CINÉTICA UTILIZANDO O MODELO DE MATUSITA-SAKKA</b> .....	94

## 1 INTRODUÇÃO

Ao longo da história, o domínio das técnicas de siderurgia proporcionou um grande crescimento na variedade dos aços e nas suas aplicações. Devido a esse avanço, existe uma grande necessidade de melhorias e otimizações no seu processo de fabricação.

Um dos pontos importantes que vem sendo bastante explorado é o desenvolvimento de pós fluxantes (escórias sintéticas), devido a sua grande importância no processo de lingotamento contínuo.

No lingotamento contínuo do aço, a escolha do pó fluxante é decisiva para a lubrificação e controle de transferência de calor no molde. A composição, viscosidade, temperatura de solidificação e cristalinidade são tipicamente consideradas as propriedades mais importantes, elas determinam como o pó fluxante, que é adicionado à superfície superior do aço fundido, irá se fundir, infiltrando-se no espaço entre a casca de aço e o molde durante o lingotamento (MYNG, 2004).

O design ideal do pó fluxante pode evitar defeitos superficiais, tais como trincas longitudinais, transversais e estelares; melhorar a qualidade da superfície com a formação de marcas de oscilação uniformes e superficiais; evitar vazamentos; e permitir maior velocidade de lingotamento (MYNG, 2004).

Alguns aços apresentam dificuldades quando lingotados com pós fluxantes, devido ao  $SiO_2$  em sua composição. Um dos exemplos desses tipos de aço são os aços com elevado teor de Al, como os aços TRIP e TWIP.

Uma das dificuldades para lingotar esses tipos de aços é a ocorrência de reações interfaciais, como por exemplo, a oxidação do alumínio do aço seguido da redução do óxido de silício do pó fluxante, como mostra a reação (WU et al., 2018):



Uma vez que a concentração de  $Al_2O_3$  é aumentada durante o processo, a viscosidade e a temperatura de cristalização do pó fluxante também aumentam, afetando o comportamento de lubrificação e o fluxo de calor, causando problemas na qualidade superficial do aço (WU et al., 2018).

Para reduzir essas dificuldades causadas por essas reações, muitos tipos de pós fluxantes têm sido desenvolvidos, incluindo fluxantes com alta basicidade, alta propriedade vítrea (dual high mold fluxes), dentre outros. Essas características visam atenuar a reatividade,

diminuindo as reações interfaciais indesejadas.

Devido a problemática enfrentada no lingotamento contínuo de aços com alto teor de alumínio e a crescente demanda de produção de novos tipos de pós fluxantes, optou-se por estudar a utilização de pós fluxantes que reduzam a reatividade do Al.

A utilização de fluxantes a base de  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  tem sido bastante promissora. Neste contexto, a substituição do  $\text{SiO}_2$  por  $\text{B}_2\text{O}_3$  atua como um atenuante das reações interfaciais, mantendo o seu caráter vítreo.

Estudos feitos em pós fluxantes, livres de flúor, também estão sendo amplamente empregados. A problemática do flúor vai desde o contexto ambiental até a das placas lingotadas.

Devido a isso, optou-se por utilizar um pó fluxante livre de flúor e com as características citadas anteriormente.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivos gerais

O objetivo geral do presente trabalho é estudar as características de um pó fluxante à base de  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Li}_2\text{O}$  livre de flúor para possíveis aplicações no processo de lingotamento contínuo de placas de aços TRIP/TWIP.

### 2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos da pesquisa são:

- Estudar a cinética de cristalização a partir da estrutura vítrea do pó fluxante a base de  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  livre de flúor, nas razões mássicas de  $\text{CaO} / \text{Al}_2\text{O}_3$  iguais a 0.9, 1.0 e 1.1 em taxas de aquecimento de 10, 15, 20 e  $25\text{K min}^{-1}$  e composições de  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{Li}_2\text{O}$  fixas em 8%;
- Estudar a morfologia dos cristais formados e identificar as fases formadas e a sequência de cristalização, utilizando as técnicas de difração de MEV e raios X e DSC;
- Calcular a energia de ativação dos eventos de cristalização utilizando o modelo cinético de Matusita-Sakka.

### 3. REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 Lingotamento Contínuo

O método tradicionalmente utilizado para a transformação de aço líquido em um produto sólido consiste no vazamento desse metal em lingoteiras, que com o tempo foram sendo projetadas em diferentes versões, buscando aperfeiçoar novas tecnologias que proporcionassem a um maior rendimento do processo (GARCIA; SANTOS; SPIM, 2006). O processo citado acima é conhecido como lingotamento.

Os aços produzidos nos processos de refino primário e secundário das aciarias podem seguir três rotas básicas para a realização da solidificação:

- Solidificação em moldes para a fabricação de peças (peças fundidas);
- Lingotamento convencional para a produção de lingotes;
- Lingotamento contínuo para produção de placas, blocos, tarugos ou pré-formados (blanks) (RIZZO, 2005).

O processo de lingotamento tem como objetivo permitir a solidificação do aço líquido numa forma e qualidade (produtos semiacabados) de modo que posteriormente possam ser trabalhados em estado sólido (PEREIRA, 2004).

Por consequência da alta temperatura de fusão e a reduzida condutibilidade térmica, o processo contínuo de lingotamento do aço ainda era um desafio. Durante vários anos, um grande número de pesquisadores dedicou-se a desenvolver técnicas de lingotamento. No período de 1930 até 1940, Singfried Jungnhans, na Alemanha, conseguiu lingotar continuamente o latão, depois o alumínio e finalmente o próprio aço (RIZZO, 2006).

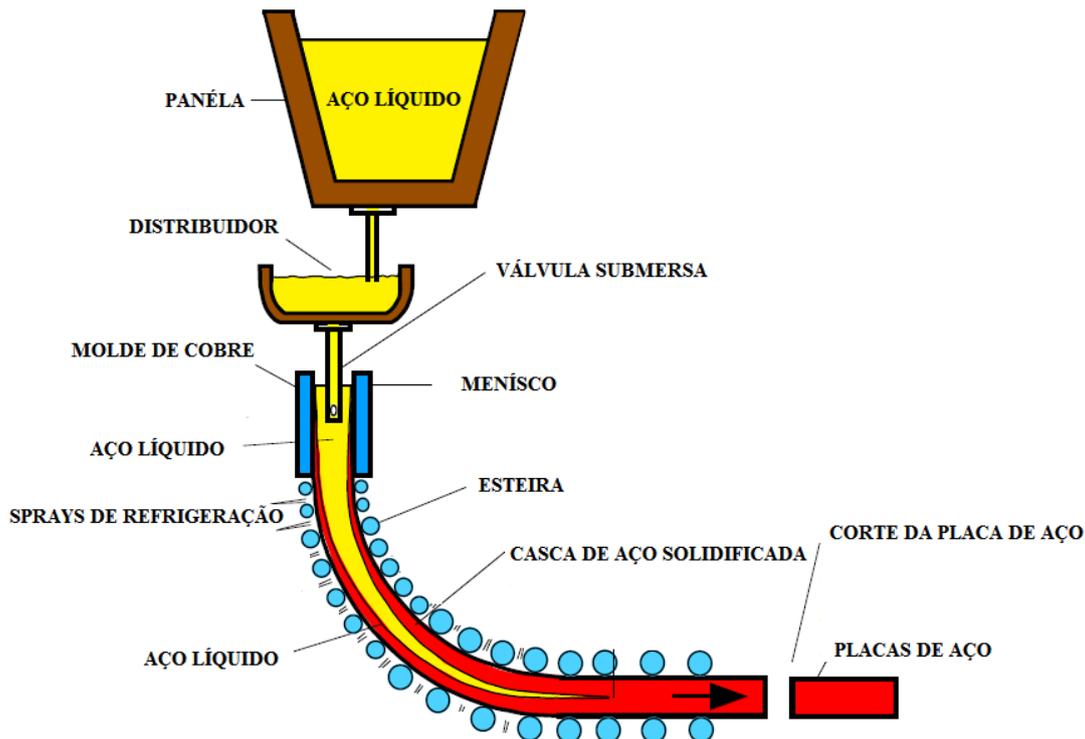
O lingotamento contínuo do processo de produção do aço possui uma influência dominante na variedade, qualidade e na forma do produto final (WANG; CAI; ZHANG, 2018). Basicamente, uma instalação de uma máquina moderna de lingotamento contínuo, como mostrado na Figura 1 é constituído dos seguintes equipamentos:

1. Um **distribuidor**, localizado entre a panela e o molde para alimentar os veios em uma vazão controlada;
2. O **molde**, confeccionado em cobre eletrolítico, resfriado a água para efetuar a remoção de calor do aço líquido, favorecendo a solidificação da pele inicial;
3. A **zona de resfriamento secundária**, equipada com extratores e spray de água para agilizar a solidificação completa. Essa zona é subdividida em diversas subzonas

para permitir um maior controle para que o processo favoreça uma solidificação homogênea;

4. **Maçaricos** são utilizados para o corte das placas, blocos ou tarugos formados;
5. Dispositivos para transporte, **marcação e rebarbação das peças** cortadas (RIZZO, 2006).

Figura 1 – Ilustração do processo de lingotamento contínuo de placas.



Fonte: Adaptado de (THOMAS et al., 2001).

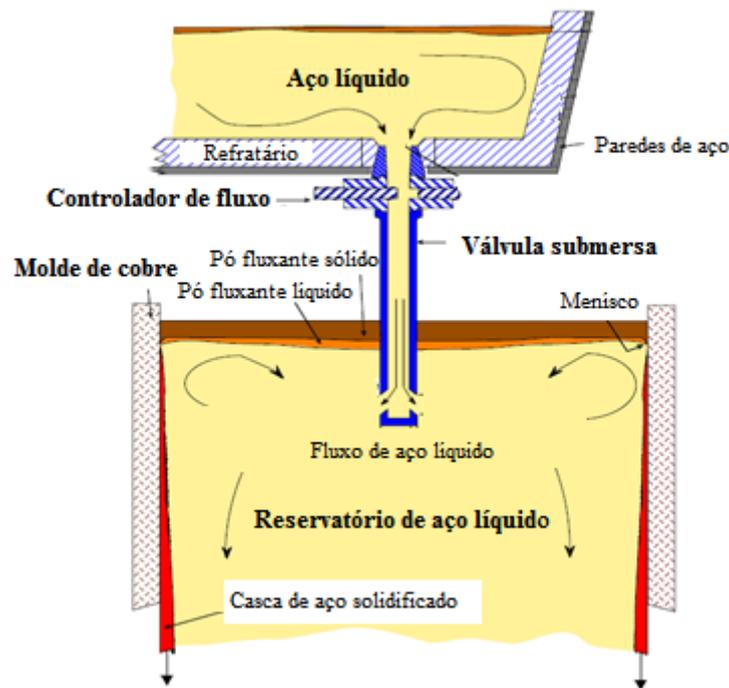
### 3.1.1 Fluxo do distribuidor para o molde

Vários sistemas de vazamento são utilizados para facilitar o lingotamento, objetivando o menor custo com a maior produção e qualidade (GARCIA; SANTOS; SPIM, 2006). Esses sistemas podem ser apresentados de duas formas:

- i. Jato aberto, ou seja, sem a utilização de canal de alimentação do metal líquido para o molde, podendo ou não ter proteção de fluxo contra a reoxidação do metal, evitando o contato com o ar atmosférico, utilizando gás inerte;
- ii. Válvula submersa ou longa, geralmente de sílica fundida ou de alumina-grafite.

A figura 2 mostra uma ilustração dos sistemas de vazamento de metal líquido do distribuidor para o molde, pelo método de válvula submersa, amplamente utilizada.

Figura 2 – Esquema da região do molde do processo de lingotamento contínuo de placas.



Fonte: Adaptado de (THOMAS et al., 2001).

Essa região de contato entre o molde de cobre e o aço líquido possui bastante importância no processo de produção das placas de aço. Nessa interface, cobre/aço, teremos a aplicação dos pós fluxantes, que possuem diversas funções no processo de lingotamento contínuo.

### 3.1.2 Molde ou resfriamento primário

A etapa chamada de resfriamento primário tem como suas principais funções suportar a coluna de metal líquido até que se forme a casca sólida superficialmente espessa junto à superfície do molde. Isso ocorre durante os instantes iniciais do processo de solidificação e permite a transferência de calor do metal até o fluido de refrigeração (GARCIA; SANTOS; SPIM, 2006).

Um molde convencional para o lingotamento de placas é essencialmente constituído de uma camisa de cobre alocada no interior de uma jaqueta de aço inoxidável.

Normalmente a camisa de cobre é fixada na parte superior e inferior das chapas, sendo a lubrificação entre a parede interna e o aço formado é feita por pó fluxante (o que será bastante explorado no decorrer deste trabalho) ou óleo vegetal, de acordo com as condições de vazamento. A Figura 3 mostra uma visão geral de um molde de cobre.

Figura 3 – Visão geral do molde de cobre.



Fonte: Adaptado de (KRASILNIKOV et al., 2016).

Entre os parâmetros que merecem maior atenção e controle nessa região, pode-se destacar o nível e a flutuação do metal no molde, características como composição, conicidade, espessura, tipos de suportes, condições de refrigeração, oscilações e lubrificação, além da espessura mínima requerida da casca solidificada na saída do molde (GARCIA; SANTOS; SPIM, 2006).

### ***3.1.3 Condições de lubrificação***

Em todo processo de lingotamento existe um deslocamento relativo entre as interfaces do metal e do molde. No lingotamento contínuo o molde se desloca na direção vertical com um movimento oscilatório e ocorre a imediata formação de uma casca sólida. O movimento relativo entre as superfícies ocorre entre a casca solidificada e a superfície do molde, aumentando razoavelmente o atrito (RIZZO, 2006).

No lingotamento contínuo de tarugos, blocos e placas são utilizados óleos lubrificantes na interface metal-molde, em caso de vazamento aberto, já no caso de vazamento por válvula submersa, utiliza-se a lubrificação por pó fluxante (GARCIA; SANTOS; SPIM,

2006).

Os pós fluxantes são escórias sintéticas onde os seus principais constituintes são: CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, ou LiO<sub>2</sub> e CaF<sub>2</sub>.

Normalmente, uma camada mínima de 20-25 mm de pó fluxante sólido deve ser mantida durante toda a operação, adicionando-se o pó em pequenas quantidades quando necessário (GARCIA; SANTOS; SPIM, 2006).

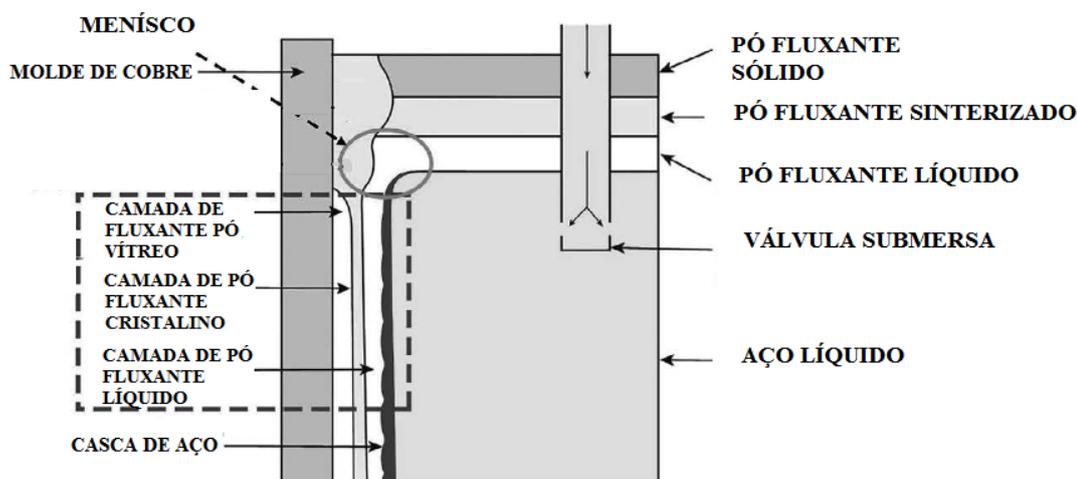
O pó fluxante deve apresentar granulometria, densidade, viscosidade e ponto de fusão definidos, de modo a atender as necessidades do lingotamento. A sua fabricação é baseada nas variáveis do processo, como tipo de aço, dimensão de esboço, temperatura, velocidade de extração, dentre outras (RIZZO, 2006).

### 3.2 Pós fluxantes

Os pós fluxantes são alimentados continuamente sobre uma “piscina” de aço fundido durante o lingotamento. O pó fluxante funde devido à alta temperatura do aço e o líquido escoo para baixo entre a parede do molde de cobre refrigerado à água e a superfície de aço já solidificado (PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1994a).

Quando o aço fundido entra no interior do molde, uma área de menisco é formada e se inicia a solidificação em torno dessa área. A Figura 4 mostra o esquema de distribuição de um pó fluxante no interior de um molde.

Figura 4 – Representação esquemática do pó fluxante no molde de cobre.



Fonte: Adaptado de (WANG; CAI; ZHANG, 2018).

Analisando a figura acima, se pode perceber que o pó fluxante se distribui sobre o aço líquido na forma de três diferentes camadas:

1. Uma região com o fluxante ainda na forma de pó.
2. Uma região no meio, onde o pó fluxante se encontra na forma sinterizada.
3. Uma região, em contato com o aço líquido, onde o fluxante se encontra fundido.

Dessa forma, é possível perceber a formação de uma película de fluxante (comprimento variando de 1 a 3 mm) na borda do molde de cobre, abaixo da região do menisco. Essa é característica por apresentar todas as diferentes fases que vão do sólido ao líquido (uma fase vítrea, uma cristalina e uma líquida). A região ocupada pelo fluxante consiste em um filme sólido que está em contato direto com a parede do molde de cobre e um filme líquido em contato direto com a casca de aço solidificado (PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1994a).

### ***3.2.1 Funções do pó fluxante***

Os pós fluxantes são utilizados com o objetivo de:

- Proteção contra a transferência de calor vertical;
- Lubrificar a casca sólida de aço;
- Transferência de calor horizontal (entre o molde e o aço solidificado);
- Proteger o aço líquido contra a reoxidação;
- Absorver inclusões que crescem para a superfície do metal.

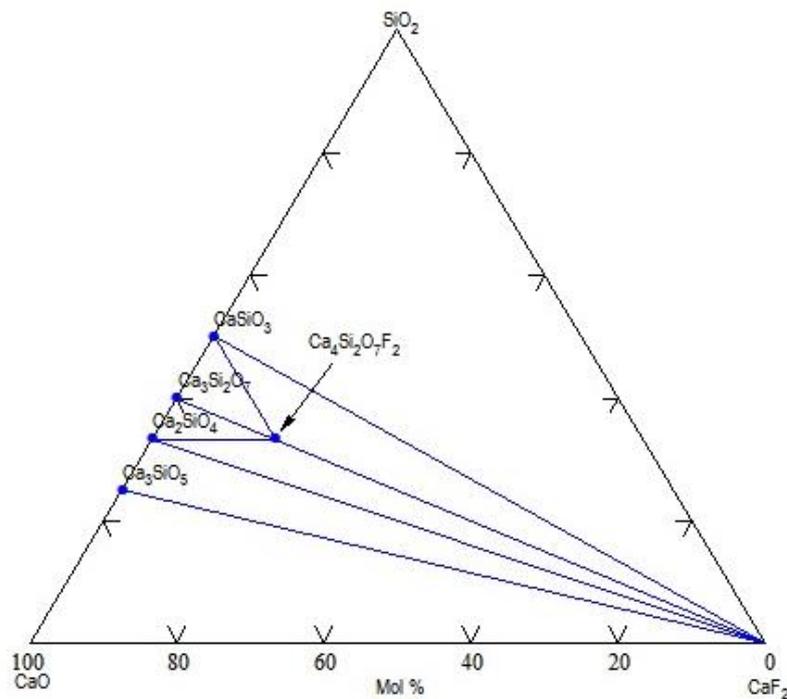
As duas funções mais críticas do pó fluxante são a lubrificação do molde e a transferência de calor (PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1994a). Estas serão retomadas mais adiante.

### ***3.2.2 Composição química***

Os pós fluxantes são projetados com composição química variada especificamente para cada tipo de classes de aço e condições da planta de produção, dependendo assim das propriedades requeridas. Os pós fluxantes típicos contêm  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaF}_2$  como constituintes principais. A composição típica desses componentes em pós fluxantes

convencionais é mostrada na Tabela 1. A Figura 5, mostra o diagrama ternário CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>, em 1040°C, indicando a formação da fase cuspidina (Ca<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>F<sub>2</sub>), que tem grande influência sobre o controle da transferência de calor horizontal durante o lingotamento de placas de aço.

Figura 5 – Diagrama ternário CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>.



Fonte: Adaptado de (WATANABE; FUKUYAMA; NAGATA, 2002)

Os blocos de construção da maioria desses fluxantes são os tetraedros SiO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Este tetraedro forma uma cadeia de silicato cujas propriedades, tais como viscosidade, temperatura de transição vítrea, e temperatura de cristalização, podem ser modificadas por:

- Escolha adequada de compostos precursores da formação de vidros, os quais aumentam o comprimento das cadeias;
- Modificadores, tais como CaO, MgO, BaO, SrO, Na<sub>2</sub>O, LiO e K<sub>2</sub>O, os quais quebram a rede de silicatos.

Fundentes, como o íon fluoreto (F<sup>-</sup>), facilmente podem trocar os íons de oxigênio bivalentes resultando na quebra da rede Si-O, conseqüentemente, diminuindo a viscosidade da escória (PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1994b).

Tabela 1 – Valores de composição para pós fluxantes típicos.

Substância	Percentual
CaO	25-45%
SiO <sub>2</sub>	20-50%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-10%
CaF <sub>2</sub>	4-10%
K <sub>2</sub> O	0-5%
FeO	0-5%
MgO	0-10%
MnO	0-10%
BaO	0-10%
Li <sub>2</sub> O	0-4%
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-10%

Fonte: Adaptado de (PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1994b)

A Tabela 2 demonstra o comportamento das propriedades dos pós fluxantes de acordo com as suas composições.

Tabela 2 – O efeito da composição dos pós fluxantes em suas propriedades.

Propriedades / Componentes	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	FeO <sub>x</sub>	CaF <sub>2</sub>	MnO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Viscosidade	↓	↑	↑	↓	↓	↓	↓	↓	↓
T <sub>br</sub>	↑	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
T <sub>sol</sub>	↑	↓	↓	↑	↓		↑	↑	↑
γ <sub>ms</sub>	↑	↓	↑		↓		↓		
Cond. Térmica	↓	↑	↑						
Difusividade									
Tendência de cristalização	↑	↓	↓	↓	↓		↑	↓	↓

Fonte: Adaptado de (MILLS et al., 2005)

### 3.2.3 Viscosidade

A viscosidade é definida como uma medida da resistência de fluxo que um fluido apresenta, quando sofre a ação de uma força externa. A grande maioria dos vidros obedecem a Equação 1 e pertencem a uma ordem fluídos chamados fluidos Newtonianos.

$$\tau = \eta \frac{dv}{dx} \quad (1)$$

Como proposto por Newton, a tensão de cisalhamento  $\tau$ , uma força por unidade área, gerada como resultado do movimento relativo entre dois leitos em um líquido, é proporcional ao gradiente de velocidade ( $dv/dx$ ), perpendicular à área que é aplicado a força. A viscosidade do fluido é o fator de proporcionalidade,  $\eta$ .

A viscosidade de líquidos a alta temperatura, usualmente é medida com um reômetro de torque. Esse método mede o torque gerado quando um fuso é girado a uma velocidade constante em um cadinho (PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1994c).

A viscosidade de um pó fluxante fundido é determinada primariamente pela sua temperatura e sua composição química. A dependência da temperatura da viscosidade em um intervalo de temperatura conhecido segue a equação de Arrhenius (Equação 2).

$$A \exp(E/RT) = \eta \frac{dv}{dx} \quad (2)$$

Onde:

A= constante de Arrhenius;

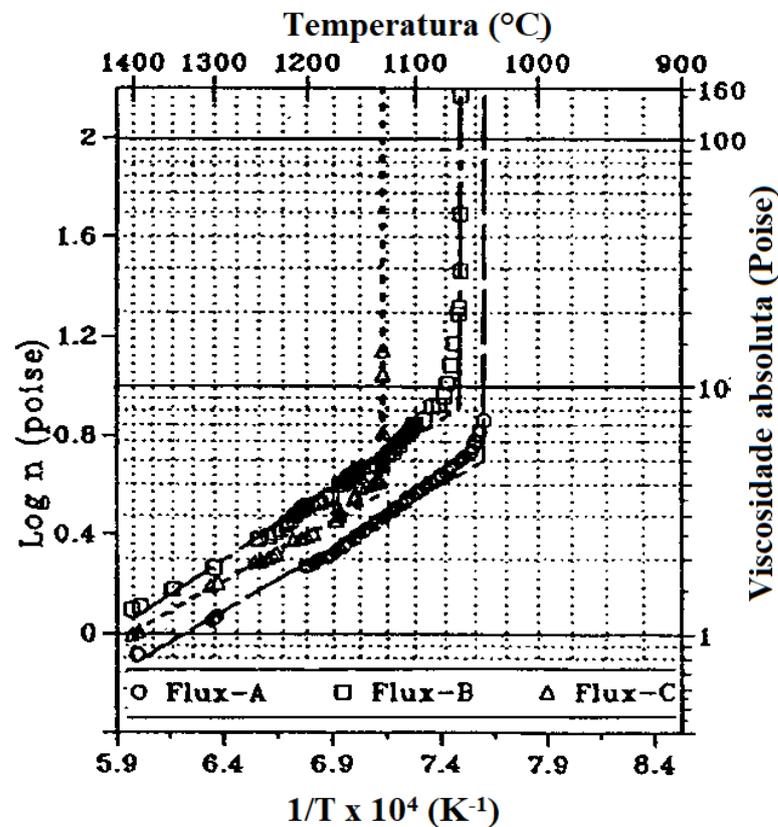
E= energia de ativação para o fluxo viscoso;

R= constante real dos gases;

T= temperatura absoluta (K).

O jeito usual de se apresentar a viscosidade como função da temperatura é plotando  $\log \eta$  versus  $1/T$ . A Figura 6 mostra uma curva típica de viscosidade versus temperatura para pós fluxantes comerciais.

Figura 6 – Representação do logaritmo da viscosidade de pós fluxantes em função do inverso da temperatura.



Fonte: Adaptado de (PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1994c)

A figura acima mostra o comportamento típico do logaritmo da viscosidade dos pós fluxantes em função do inverso da temperatura. As curvas são constituídas de três regiões:

1. Uma porção linear com inclinação dada por  $E/R$  em altas temperaturas;
2. Uma região de transição não linear;
3. Uma região vertical em temperaturas mais baixas (PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1994c).

Essa região onde ocorre uma variação brusca no perfil da viscosidade é chamada de “*breakpoint*”. Ela é determinada pela intersecção da região vertical com a região linear presentes no gráfico. Esse ponto de interrupção é, também, chamado de ponto de solidificação, temperatura de solidificação ou temperatura de cristalização. Essa temperatura está associada a uma mudança de comportamento reológico do pó fluxante, abaixo do qual o mesmo se comporta como um fluido não newtoniano ou semelhante a um sólido. É certo que os termos temperatura de congelamento ou solidificação não são claramente uma descrição correta do fenômeno (PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1994c).

A tabela 3 abaixo mostra a comparação entre a viscosidade de dois tipos de pós fluxantes.

Tabela 3 – Diferença da viscosidade de pós fluxantes a 1300°C e sua dependência com o tipo de método de análise.

Métodos de medidas	Viscosidade de pós fluxantes	
	Pó fluxante A (Pa.s)	Pó fluxante B (Pa.s)
Cilindro rotativo (companhia A)	0,39	0,34
Esfera em queda livre (companhia B)	0,53	0,45
Pratos oscilatórios (Sumitomo)	0,55	0,36

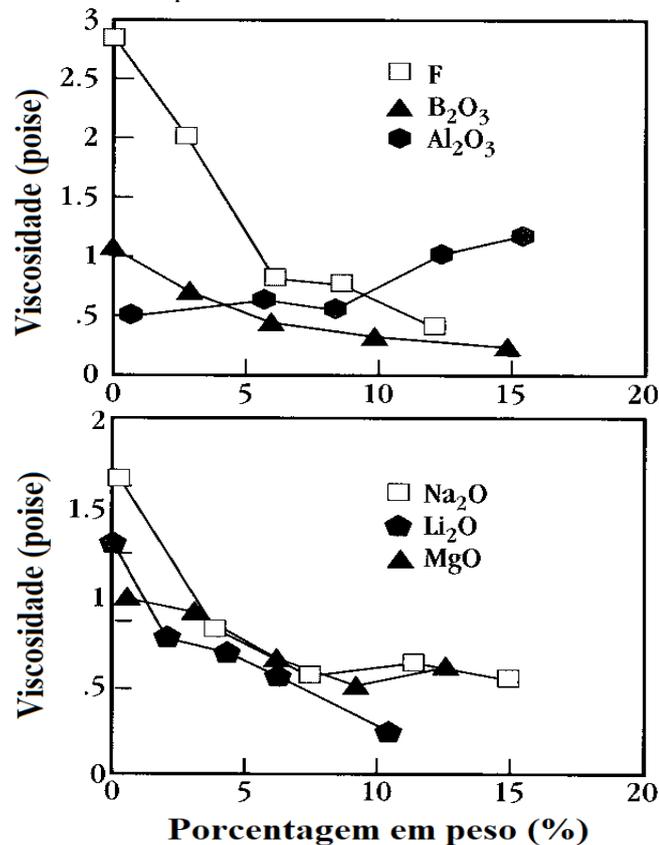
Fonte: Adaptado de (PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1994c).

Em termos de composição química, sabe-se que a sílica é o fator majoritário para determinar a viscosidade dos pós fluxantes, porém a ela também é afetada por outros componentes. A viscosidade dos pós fluxantes, no geral, aumenta com o aumento da concentração de  $Al_2O_3$ , no entanto, ela depende, também, das quantidades dos outros componentes e da basicidade (razão mássica  $CaO/SiO_2$ ). Para basicidades variando entre 0,67 e 1,2 e concentração de alumina variando até 20% em massa, a viscosidade do pó fluxante apresenta o mesmo efeito molar da sílica (PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1994c).

Em adição a sílica e a alumina, outros componentes dos fluxantes, chamados de modificadores de redes, tais como fluoretos ( $NaF$ ,  $CaF_2$ ), alkali ( $Na_2O$ ,  $K_2O$ ), óxidos básicos ( $CaO$ ,  $MgO$ ,  $BaO$ ,  $SrO$ ), diminuem a viscosidade. Apesar do óxido de boro ( $B_2O_3$ ) ser um formador de rede, ele também reduz a viscosidade e a temperatura de transição vítrea (será abordada posteriormente), como o resultado do abaixamento do ponto de fusão do pó fluxante (PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1995a).

A Figura 7 mostra o efeito da adição de  $F$ ,  $B_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Na_2O$ ,  $Li_2O$  e  $MgO$  na viscosidade.

Figura 7 – Efeito da concentração de F, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O e MgO na viscosidade de pós fluxantes em 1300°C.



Fonte: Adaptado de (PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1994c).

### 3.2.4 A importância do controle da cristalização dos pós fluxantes

Quando um pó fluxante é resfriado abaixo de sua temperatura *liquidus*, ele pode, ou não, cristalizar, dependendo de sua composição química e do ciclo térmico sofrido. Fluxantes ricos em sílica podem ser resfriados facilmente para formar vidros na faixa de temperatura onde devem cristalizar sob condições de equilíbrio. A maioria desses pós utilizados no processo de lingotamento contínuo permeiam entre esses dois extremos. A existência de camadas vítreas e cristalinas foi confirmada por alguns experimentos (PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1995b).

Pinheiro et al., 1995, afirma ser possível observar em alguns trabalhos, que:

- Um filme de pó fluxante de 800 µm de espessura consistia em uma **camada cristalina** de 150 µm ao lado de uma **camada vítrea** de 600 µm em contato com a superfície do molde;
- As camadas vítreas e cristalinas não apresentam diferença na composição química;

- Existe uma camada líquida de pó fluxante em contato com a casca de aço solidificada (PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1995b).

A formação de uma fração de cristal significativa na película de pó fluxante entre o molde e o aço, reduz a taxa de transferência de calor e ajuda a aliviar os problemas associados às trincas longitudinais e a elevada frequência de “*breakouts*” (KLUG, 2012; PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1995b).

Um bom entendimento e controle dos fenômenos que ocorrem no interior do molde de cobre durante a produção de aço é essencial para o sucesso do processo. As escórias usadas no molde são bastante importantes quando se considera os resultados do lingotamento, por exemplo, a qualidade do aço. Os pós fluxantes, em última análise, influenciam na rapidez com que é possível produzir o aço de boa qualidade e sem *breakouts* causadas pelo atrito com o molde. Durante o processo de lingotamento contínuo, a presença de cristais nas escórias de molde tem um efeito decisivo na *lubrificação* e na taxa de *transferência horizontal* de calor (KLUG, 2012).

Como se pode perceber, a cristalização do pó fluxante está diretamente relacionada com dois importantes parâmetros tecnológicos do processo de lingotamento, que por sua vez estão diretamente relacionados com a qualidade do aço produzido. Devido a isso, os processos de cristalização dos pós fluxantes são de bastante relevância no desenvolvimento e aprimoramento da técnica de lingotamento.

### ***3.2.5 A Medição da temperatura de cristalização***

Quando um pó fluxante fundido é resfriada abaixo da temperatura *liquidus*, ela pode ou não cristalizar, dependendo de sua composição química. As escórias ricas em sílica podem ser facilmente resfriadas para formar vidros na faixa de temperatura em que se cristalizam sob condições de equilíbrio.

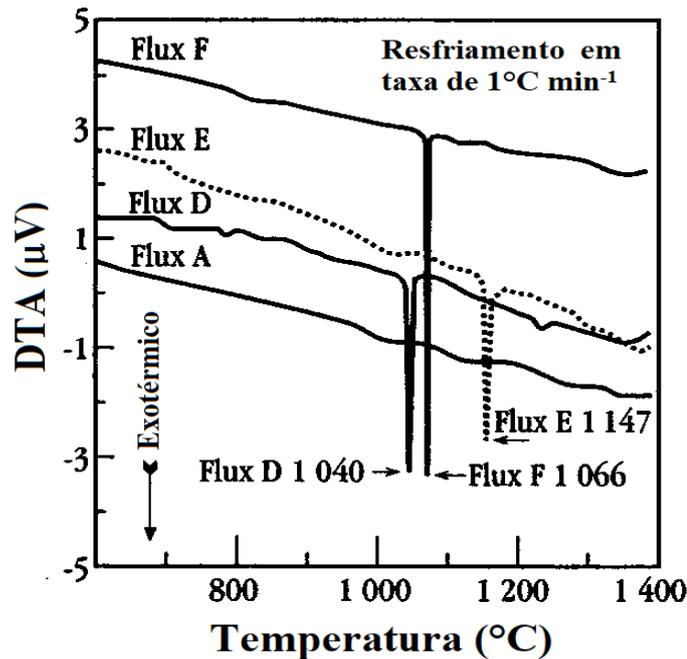
Por outro lado, pós fluxantes ricos em CaO são extremamente difíceis de produzir vidros. Os cristais aparecem no líquido a uma temperatura ligeiramente abaixo da temperatura *liquidus* (PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1995b).

A temperatura de cristalização pode ser medida por experimentos de análise térmica, tais como a análise térmica diferencial (DTA) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC), que registra a defasagem da temperatura quando uma amostra sofre uma transformação endotérmica ou exotérmica ao sofrer um processo térmico, a uma taxa fixa (PINHEIRO;

SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1995b).

A figura 8 ilustra uma análise de DTA para a medida de temperatura de cristalização de pós fluxantes comerciais.

Figura 8 – Medida da temperatura de cristalização de pós fluxantes comerciais por DTA.



Fonte: Adaptado de (PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1995b)

Técnicas como a difração de raios X podem ser empregadas para comprovar o surgimento de uma fase cristalina oriunda de uma fase vítrea que sofreu um processo térmico. Inicialmente, se tem a fase vítrea (amorfa) e, após o processo, a ocorrência de picos devido a cristalização (devitrificação).

Esse processo de aquecimento simula o que ocorre no molde de lingotamento contínuo, mais precisamente na região onde o pó fluxante (fase vítrea) em contato com o molde refrigerado, sofre um gradiente de temperatura ao longo do caminho que se aproxima da casca de aço solidificado. Com esse gradiente de temperatura, a fase vítrea do pó fluxante cristaliza, gerando o filme cristalino. Ao longo do caminho, se aproximando mais ainda da casca do aço solidificado, o gradiente de temperatura aumenta e os cristais formados fundem, gerando o filme líquido de pó fluxante.

### 3.2.6 Pós fluxantes para lingotamento contínuo de ligas de aço com alto teor de (Al, Mn, Ti)

Durante o lingotamento contínuo de aços de alta liga (Al, Mn, Ti), as questões operacionais e os problemas de qualidade causados por reação interfacial precisam ser resolvidos. Um dos meios de tentar reduzir os impactos causados por esse fenômeno é com a aplicação de pós fluxantes adequados. Grandes esforços têm sido feitos para otimizar as propriedades e, por meio destes, vários tipos de pós fluxantes, incluindo os com alta basicidade e alta propriedade vítrea, foram desenvolvidos (WU et al., 2018).

Segundo Wu et al., 2018, a solução com maior potencial para lingotamento contínuo de aço de alta liga é otimizar, ainda mais, os pós fluxantes não reativos, sistematicamente, para obter um controle coordenado de lubrificação e transferência de calor.

Ao longo do lingotamento das ligas de aços de alto de alumínio, os pós fluxantes tradicionais apresentaram significativas mudanças composicionais; por exemplo, o  $\text{SiO}_2$  diminuiu, enquanto o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aumentou bastante. As mudanças na composição ocorrem devido ao fato dos óxidos nos pós fluxantes são menos estáveis que o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , como mostrado nas reações (I) a (VII). Os problemas de reatividade entre escória e aço podem ser descritos através das possíveis reações (WU et al., 2018):

- I.  $\text{SiO}_2 + \text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Si}$
- II.  $\text{SiO}_2 + \text{Mn} \rightarrow \text{MnO} + \text{Si}$
- III.  $\text{MnO} + \text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Mn}$
- IV.  $\text{SiO}_2 + \text{Ti} \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{Si}$
- V.  $\text{TiO}_2 + \text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ti}$
- VI.  $\text{Ti} + \text{N} \rightarrow \text{TiN}$
- VII.  $\text{TiN} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{Si} + \text{N}_2$

Em aços de alta liga (Al, Mn, Ti), uma vez que existe elevado teor de Al, o MnO e o  $\text{TiO}_2$  oxidados parecem ser novamente reduzidos pelo Al das equações (III) e (V), respectivamente. Em outras palavras, a oxidação adicional de Mn e Ti pode ser inibida pela presença de Al no aço fundido. Assim, em essência, a composição do pó fluxante muda da base inicial CaO- $\text{SiO}_2$ , para uma escória CaO- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (WU et al., 2018).

Uma vez que o alto teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foi atingido durante a lingotamento, a viscosidade e a temperatura de cristalização dos da escória líquida aumentam, afetando o comportamento do mesmo e o fluxo de calor, causando problemas de qualidade da superfície. (WU et al., 2018).

### 3.2.7 Pós fluxantes a base de $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

As ligas de aço com alto teor de Al não são fáceis de lingotar utilizando pós fluxantes convencionais à base de  $\text{CaO-SiO}_2$ . Isso ocorre devido a mudança da composição do  $\text{SiO}_2$  e do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , como dito anteriormente, o que leva a mudanças das propriedades físicas das escórias, seguidos de problemas do lingotamento e dos defeitos de superfícies gerados.

O desenvolvimento de pós fluxantes de baixo teor de  $\text{SiO}_2$  requer um rearranjo e modificação da composição dos componentes de modo que as propriedades de lubrificação e transferência de calor sejam favoráveis a um lingotamento de boa qualidade.

Segundo Wu et al., 2018, o lingotamento contínuo de boa qualidade de aços com alto teor de Al pode ser melhorado pela otimização de um pó fluxante a base de  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  com a adição de  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{LiO}$  e com o controle da razão  $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ . No entanto, problemas como bordas grossas de escória, consumo inadequado e alarmes de prevenção de *breakouts* (BOP) ainda podem existir.

Pós fluxantes livres de flúor baseados em sistemas  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  foram desenvolvidos no trabalho de Li, et al., 2018. Nele foi discutido a relação da adição de  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e diversas razões mássicas  $\text{CaO / Al}_2\text{O}_3$  além do seu efeito na temperatura de fusão, viscosidade e eventos de cristalização.

A tabela 4 mostra uma comparação entre algumas propriedades de pós fluxantes comerciais e a dos fluxantes estudados.

Tabela 4 – Comparação das propriedades de pós fluxantes a base de  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$ .

Tipos	Amostras	Temperatura de fusão (°C)	Temperatura de fluidez (°C)	Viscosidade a 1300°C (Pa s)
Pó fluxante à base de $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$	1	1163	1183	0,292
	2	1143	1153	0,241
	3	1134	1144	0,227
	4	1129	1134	0,284
	5	1122	1129	0,255
	6	1134	1138	0,282
	7	1134	1139	0,384
Pó fluxante A base de $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$	A	1188	1199	1,99
	B	1191	1202	0,34
	C	-	-	0,53
	D	-	-	0,52
	E	-	-	<0,1

Fonte: Adaptado de (LI et al., 2017).

As amostras 7, 1 e 6 do estudo realizado por Li et al., 2017 são as mesmas amostras analisadas no presente trabalho (respectivamente  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,9, 1,0$  e  $1,1$ ).

Durante o desenvolvimento de pós não reativos para lingotamento contínuo de aço com alto teor de Al, verificou-se que a escória à base de  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  tem melhor capacidade de cristalização do que a escória à base de  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ . Os pós baseados no sistema  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$  apresentam uma capacidade de cristalização mais fraca em comparação com os tradicionais baseados no sistema  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CaF}_2$ . Consequentemente, espera-se que o sistema à base de  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  livre de flúor tenha uma capacidade de cristalização mais forte do que os baseados em  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$  e possa ser outro tipo de material com um potencial uso comercial. Devido ao seu comportamento não reativo, os novos fluxos de molde sem flúor também podem ser aplicados no lingotamento de aço de alto Al (LI et al., 2017).

### ***3.2.8 Pós fluxantes livres de flúor (fluorine-free)***

Existe uma clara tendência na indústria para eliminar o flúor das escórias metalúrgicas. No que diz respeito ao processo de lingotamento contínuo, o flúor é indesejável devido às seguintes razões:

- i. evolui facilmente a partir de escórias produzindo substâncias gasosas prejudiciais à saúde como o ácido fluorídrico,
- ii. cria problemas para armazenamento e utilização de resíduos sólidos, e
- iii. causa corrosão de maquinaria (KLUG et al., 2012a).

Pós fluxantes comerciais contêm flúor, tipicamente como fluoreto de cálcio ( $\text{CaF}_2$ ). O uso de flúor em fundidos silicosos pode levar à formação de compostos de flúor voláteis, solúveis em água, principalmente o  $\text{SiF}_4$ . Em máquinas de lingotamento contínuo, o flúor pode se acumular na água de resfriamento secundário, levando a uma redução do valor de pH. Em tal meio, os componentes da planta e do equipamento são suscetíveis ao desgaste.

O ácido fluorídrico, que é gerado durante o processo de vazamento contínuo do pó do molde, aumenta drasticamente a taxa de corrosão, especialmente na parte inferior, onde há uma alta quantidade de água que acelera o processo de corrosão (KLUG et al., 2012a).

O principal problema relacionado com o desenvolvimento de pós fluxantes isentos de flúor para o vazamento de placas é o controle eficaz da transferência horizontal de calor entre a casca de aço e o molde. Acredita-se que a cristalização da cuspidina ( $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$ ) a partir de escória de molde seja a maneira mais eficaz de exercer controle de transferência de calor. Embora o mecanismo de controle dessa transferência de calor através da cristalização da

cuspidina ainda não tenha sido determinado, sabe-se que a sua cristalização a partir da escória de molde tem um grande efeito no controle da transferência de calor (KLUG et al., 2012b).

O flúor é um componente essencial porque tem, também, uma influência significativa nas propriedades do pó fluxante, reduzindo a temperatura de fusão e a viscosidade da escória. Devido a isso, para o desenvolvimento de pós fluxantes sem flúor, vários parâmetros tecnológicos tais como viscosidade e comportamento de fusão devem ser considerados.

Em trabalhos recentes, o  $\text{CaF}_2$  foi substituído por  $\text{Na}_2\text{O}$  para desenvolver um novo pó de molde sem flúor para lingotamento de tarugo. O trabalho realizado por KLUG, J. L. e colab., 2016, tiveram como objetivo descrever o desenvolvimento de um novo pó de molde livre de  $\text{F}^-$  para placas de aço substituindo  $\text{CaF}_2$  com  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

### 3.3 O estado vítreo da matéria

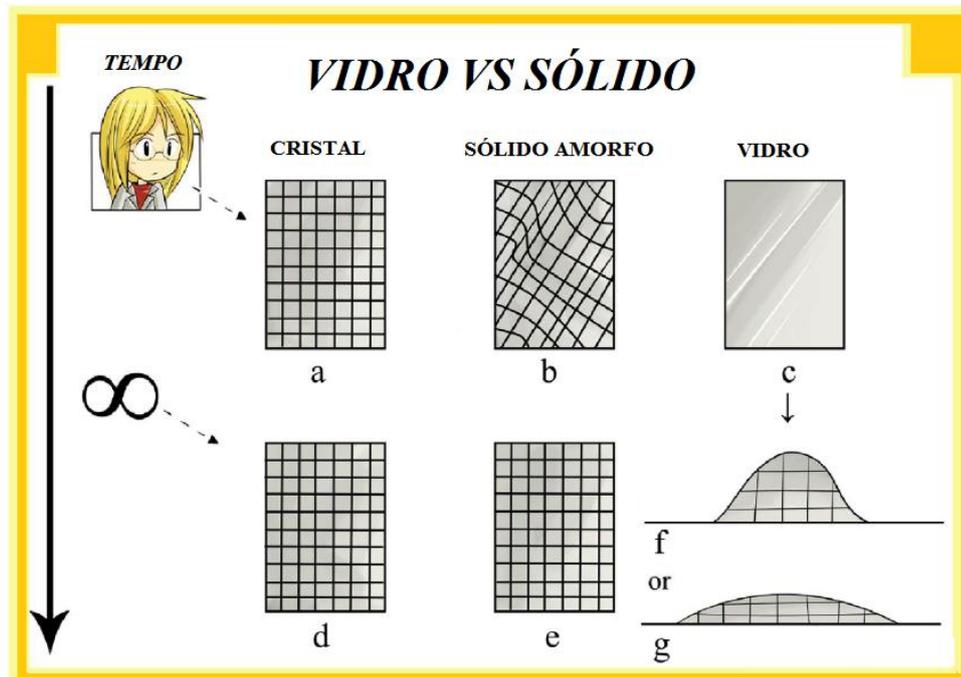
Como o intuito deste trabalho é estudar a cristalização de um pó fluxante a partir de sua fase vítrea, é necessário entendermos um pouco mais sobre este estado da matéria.

Se pode encontrar várias definições para vidro ao longo dos tempos. Por exemplo, a definição sugerida pelo russo Gustav Heinrich em sua tese publicada em 1933, afirma que “vidros são líquidos que sofreram um processo de super-resfriamento”. Quarenta anos mais tarde, Robert H. Doremus, apontou que as definições típicas de vidros são representadas pelo seguinte: “vidro é um material formado pelo resfriamento de um material do estado líquido normal que não demonstrou nenhuma mudança descontínua na propriedade em qualquer temperatura, mas que se torna mais ou menos rígido através de um aumento progressivo na sua viscosidade”(ZANOTTO; MAURO, 2017). Segundo SHELBY, 1999, “vidro é um material amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade e que exibe uma região de transição vítrea”.

Uma definição alternativa mais detalhada para ser entendida e usada por estudantes avançados, pesquisadores e professores é: “*O vidro é um estado condensado da matéria, não-cristalino e que não está em equilíbrio e que exibe uma transição vítrea. A estrutura dos vidros é semelhante à dos seus líquidos super-resfriados (SCL) e eles relaxam espontaneamente em direção ao estado cristalino. Seu destino final, no limite do tempo infinito, é cristalizar.*” (ZANOTTO; MAURO, 2017).

A Figura 9 mostra uma comparação entre a estrutura de sólidos e vidros em relação a uma escala de tempo longa.

Figura 9 – Esquema para comparação entre sólidos cristalinos, amorfos e um vidro em perspectivas em escala de tempo tendendo ao infinito.



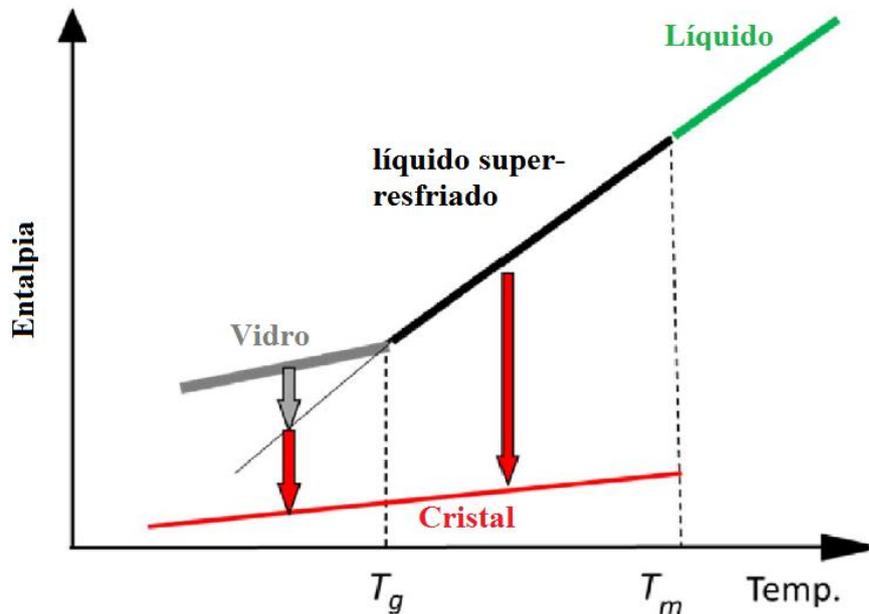
Fonte: Adaptado de (ZANOTTO; MAURO, 2017)

Analisando a figura, pode-se inferir que um material amorfo ou um vidro tendem, no final, a tornarem-se um sólido cristalino. Como dito anteriormente, isso ocorre devido ao fato desses materiais estarem em um estado de não-equilíbrio e em constante relaxação.

### 3.3.1 A termodinâmica da formação dos vidros

Para entender um pouco mais sobre a natureza dos vidros é bastante didático se iniciar com um dos mais conhecidos diagramas na ciência dos vidros: o diagrama de entalpia versus temperatura, acima do ponto de fusão, até o zero absoluto, como mostra a Figura 10.

Figura 10 – Diagrama esquemático da entalpia versus temperatura para uma substância formadora de vidro.



Fonte: Adaptado de (ZANOTTO; MAURO, 2017)

A partir de uma simples análise do diagrama, pode-se perceber que:

- I. Em equilíbrio, os líquidos termodinamicamente estáveis só existem acima do ponto de fusão ou da temperatura liquidus,  $T_m$ . Eles nunca cristalizam.
- II. Líquidos super-resfriados existem entre  $T_m$  e a  $T_g$  (temperatura de transição vítrea). Eles são metaestáveis, isto é, uma barreira termodinâmica deve ser superada para que ocorra a nucleação de cristal, e eles eventualmente cristalizam (setas vermelhas) após um certo tempo.
- III. Os vidros existem abaixo da temperatura de transição vítrea,  $T_g$ . Eles são termodinamicamente instáveis e relaxam espontaneamente em direção ao estado líquido super-resfriado a qualquer temperatura diferente de zero (seta cinza na Fig. 1). Após tempo suficientemente longo, qualquer ou vidro relaxa e depois eventualmente cristaliza (setas vermelhas na Fig. 1).
- IV. Cristais são verdadeiros sólidos com estruturas atômicas bem organizadas em curto, médio e longo alcance, que são termodinamicamente estáveis abaixo de  $T_m$  (ZANOTTO; MAURO, 2017).

A temperatura de transição vítrea deve ser entendida como a que separa os comportamentos vítreos e viscoelásticos do material, ou seja, é o estado que separa a natureza

plástica ou elástica da matéria de uma natureza frágil e quebradiça. Abordaremos mais um pouco sobre a  $T_g$ , posteriormente, quando falarmos das técnicas de análises térmicas.

### 3.3.2 Condições de formação dos vidros

Qualquer composto ou mistura que forma um vidro durante o resfriamento do fundido a uma taxa moderada de resfriamento é considerado um "bom" modelador de vidro, ou um bom *glassformer*, enquanto os materiais que requerem uma taxa de resfriamento mais rápida para formar um vidro são considerados "ruins".

Teorias mais recentes sobre a formação de vidros reconsideraram os critérios para definir uma substância como *glassformer*. Reconhece-se agora que virtualmente qualquer material formará um vidro, se o mesmo for resfriado tão rapidamente que não tenha tempo suficiente para permitir a reorganização da estrutura em um arranjo periódico, o que caracteriza a cristalização (SHELBY, 2005).

Uma condição essencial para a formação vítrea é que a substância formadora deve gerar cadeias nas redes tridimensionais sem periodicidade. O boro e a sílica possuem propriedades de formar essas cadeias e são considerados substâncias formadoras de diversas matrizes vítreas com muitas aplicações e propriedades (SOUSA, 2013).

A ausência de simetria e de periodicidade em uma rede tridimensional é o fator de diferenciação entre um vidro e um cristal, já que cristais apresentam periodicidade nas redes, como mostra a Figura 11.

Através da análise da estrutura de diversos números de coordenação, Zachariasen, 1932, desenvolveu um conjunto de quatro regras, que mostram alguns critérios para previsão de formação de estruturas vítreas a partir de alguns óxidos:

1. Os átomos metálicos devem ter o número de oxidação reduzido.
2. Nenhum oxigênio do óxido pode ser compartilhado por mais de dois cátions formadores de vidro.
3. Os poliedros devem se ligar pelos seus vértices e não pelas faces ou arestas.
4. Pelo menos 3 dos vértices do poliedro devem ser compartilhados com outros poliedros de modo a formar a estrutura tridimensional.

A partir desse conjunto de regras foi possível explicar uma infinidade de vidros óxidos, como se pode ver na Tabela 5. Os óxidos do tipo  $A_2O_3$  satisfazem as regras 2, 3 e 4, quando os átomos de oxigênios formam triângulos em torno do átomo A. Já os óxidos do tipo

$\text{AO}_2$  e  $\text{A}_2\text{O}_5$  satisfazem as regras quando os oxigênios formam um tetraedro ao redor do átomo A. Os óxidos do tipo  $\text{AO}_3$ , satisfazem as regras quando os oxigênios ficam dispostos em forma octaédrica. A letra A corresponde ao cátion modificador da estrutura vítrea (ZACHARIASEN, 1932).

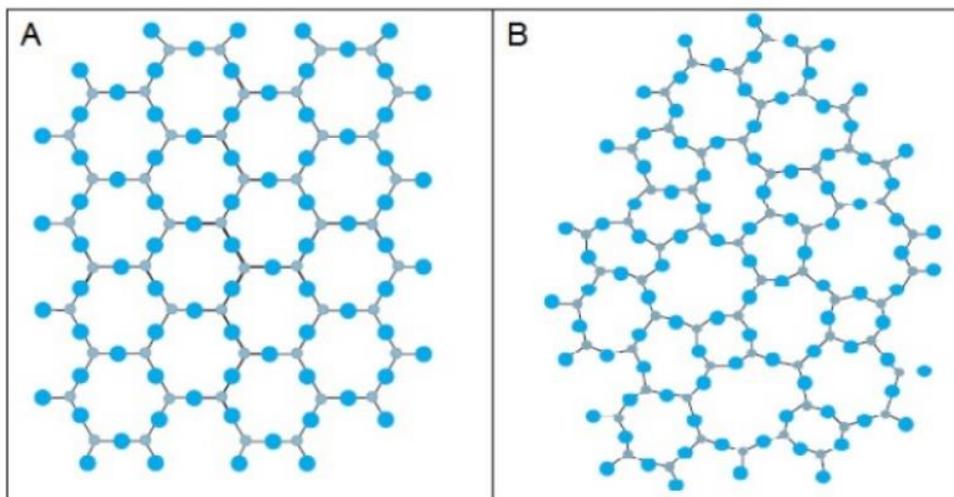
O termo formador designa óxidos que participam da formação da estrutura vítrea, enquanto os termos modificadores e intermediários não participam diretamente da estrutura. A presença de determinados óxidos na composição da matriz favorece algumas características, como por exemplo, o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que melhora as características de durabilidade da matriz (AKERMAN, 2000).

Tabela 5 - Óxidos formadores, modificadores e intermediários de estruturas.

<b>Formadores vítreos</b>	<b>Modificadores</b>	<b>Intermediários</b>
$\text{SiO}_2$	$\text{LiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$
$\text{GeO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{PbO}$
$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{ZnO}$
$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{CaO}$	$\text{LiO}_2$
$\text{As}_2\text{O}_3$	$\text{BaO}$	$\text{TiO}_2$

Fonte: Adaptado de (SOUSA, 2013).

Figura 11– Representação bidimensional: (a) arranjo cristalino e periódico, (b) representação da rede vítrea sem simetria ou periodicidade.



Fonte: Adaptado de (SOUSA, 2013).

### 3.3.3 Cristalização em vidros

A cristalização é o fenômeno através do qual fases desordenadas dão origem a um sólido estruturalmente ordenado. O exemplo mais simples que se pode citar é a formação de uma fase cristalina através do resfriamento de um líquido, no entanto, a cristalização pode ocorrer de outras formas. As substâncias vítreas, sólidos com estrutura desordenadas como em uma fase líquida, também podem formar cristais estáveis quando submetidos a condições específicas. Esse processo de cristalização é conhecido como *devitrificação*, uma vez que a fase de origem é um composto vítreo.

O estudo mais aprofundado dos pós fluxantes requer uma grande abordagem desse conhecimento, pois as propriedades e comportamentos que definem a qualidade do produto formado no lingotamento contínuo está ligado diretamente com os fenômenos de cristalização, tanto a oriunda do pó fluxante na fase líquida (em contato com a casca de aço solidificada) quanto a proveniente da fase vítrea (em contato com as paredes do molde de cobre refrigerado), como foi visto anteriormente na Figura 4.

A devitrificação está relacionada com o processo de obtenção de vitrocerâmicas, as quais podem ser definidas como “sólidos policristalinos produzidos a partir da devitrificação controlada de um material vítreo” (SOUSA, 2013).

O fenômeno de devitrificação é composto pelos mecanismos de nucleação e crescimento de cristais. Dentro desses dois fenômenos os processos de rearranjo e difusão atômica estão bastante presentes. A nucleação é um processo crítico na formação da estrutura cristalina, porém, o crescimento do cristal é de importância fundamental na determinação da morfologia (SOUSA, 2013).

### 3.4 Estudo da cinética de cristalização em sistemas sólido/sólido

A cristalização é um processo termicamente ativado que ocorre devido dois eventos, isto é, nucleação e crescimento, cada um deles controlado por qualquer um dos mecanismos: difusão de átomos para, através ou fora da interface cristal /líquido ou matiz vítrea/ cristal (no caso do material de partida ser um sólido amorfo) e reação química superficial, ou seja, incorporação de unidades reagentes dentro e fora da interface.

A nucleação é um processo rápido em comparação com o crescimento cristalino, e pode se diferenciada como homogênea ou heterogênea.

Em geral, a taxa de reação de um processo homogêneo é expressa em termos da

mudança em uma quantidade física que descreve o estado de todo o sistema de reação, como concentração molar, fração molar ou pressão parcial (ŠESTÁK; ŠIMON, 2013). Quando a taxa global da reação é simplesmente definida pela mudança na concentração de uma espécie de produto  $c$ , a equação da taxa a temperatura constante  $T$  é apresentada, como:

$$\frac{dc}{dt} = k_c(T)f(c) \quad (3)$$

e

$$g(c) = \int_0^c \frac{dc}{f(c)} k_c(T)t \quad (4)$$

onde  $f(c)$  e  $g(c)$  são as funções cinéticas nas formas diferencial e integral, respectivamente, que descrevem o mecanismo de reação e  $k_c$  é uma constante dependente do tempo.

No caso da reação heterogênea no estado sólido, não existe tal quantidade física para caracterizar o estado do sistema reacional como ocorre na forma homogênea durante a reação, de modo que o grau de conversão  $\alpha$ , normalizado de 0 para 1, é amplamente utilizado para a expressão cinética:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_\alpha(T) f(\alpha) \quad (5)$$

e

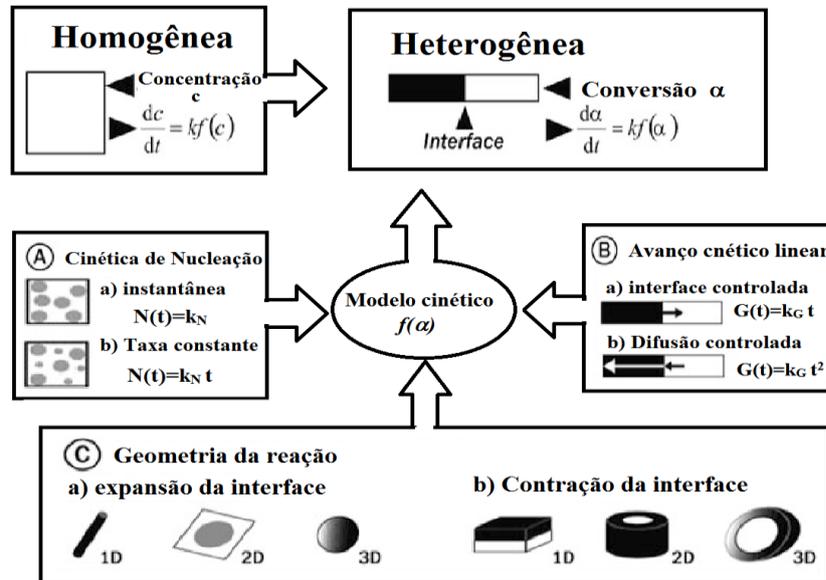
$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} k_\alpha(T)t \quad (6)$$

onde  $f(\alpha)$  e  $g(\alpha)$  são as funções do modelo cinético nas formas diferencial e integral, respectivamente, formalizadas para a reação heterogênea no estado sólido e  $k_\alpha$  é uma constante dependente do tempo. Deve-se ter em mente que, devido à heterogeneidade da reação, o grau de conversão, para as reações de estado sólido tem aparentemente um significado físico diferente da concentração nas reações homogêneas.

A Figura 12 representa um esquema conceitual da formalização das funções do modelo cinético para as reações heterogêneas no estado sólido (ŠESTÁK; ŠIMON, 2013). A distribuição heterogênea dos sítios reativos e a existência das interfaces reagente-produto são

tomadas como as características que governam o comportamento cinético do processo, onde a taxa de transformação ou reação é uma função da área interfacial do contato reagente.

Figura 12– Esquema das funções do modelo cinético para as reações no estado sólido



Fonte: Adaptado de (ŠESTÁK; ŠIMON, 2013).

Conseqüentemente, as funções do modelo cinético são formalizadas considerando a cinética de nucleação, a cinética de avanço linear da interface reativa e a geometria da reação. A Tabela 6 resume as funções do modelo cinético fundamental para as reações heterogêneas no estado sólido.

Tabela 6- Modelos cinéticos típicos para processos heterogêneos no estado sólido.

Modelo	Símbolo	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
<b>(A) Modelos físico-geométricos</b>			
<b>(a) Interface controlada por processo químico</b>			
Contorno de fases controlada	$R_n(n=1,2,3)$	$n(1-\alpha)^{1-1/n}$	$1-(1-\alpha)^{1/n}$
<b>(b) Interface controlada por processo difusão</b>			
Difusão 1D	D1	$\frac{1}{2} \alpha^{-1}$	$\alpha^2$
Difusão 2D	D2	$-\ln(1-\alpha)^{-1}$	$\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$
Difusão 3D (Jander)	D3	$3/2(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
Difusão 3D (Ginstring-Brounshtein)	D4	$3/2[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$	$1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$
<b>(c) Nucleação aleatória e crescimento</b>			
Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov	$A_m(m=0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3 \text{ e } 4)$	$m(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1-1/m}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/m}$
<b>(B) Modelos Empíricos</b>			
<b>(a) Ordem de reação</b>	RO(N)	$\alpha(1-\alpha)^{1-1/N}$	
<b>(b) Difusão</b>	DF(N) (N<2)	$\alpha[1-(1-\alpha)^{2/N-1}]^{-1}$	
	DF(N) (N>2)	$\alpha[(1-\alpha)^{2/N-1}-1]^{-1}$	
<b>(c) Nucleação e crescimento</b>	JMAK(M)	$\alpha(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1-1/m}$	
<b>(d) Universal (Sestak-Bergreen)</b>	SB(m,n,p)	$\alpha \alpha^n (1-\alpha)^m [- \ln(1-\alpha)]^p$	

Legenda: os parâmetros  $n$ ,  $m$ ,  $p$ ,  $N$  e  $M$ , citados na tabela são relacionados com o tipo de nucleação e crescimento do cristal.

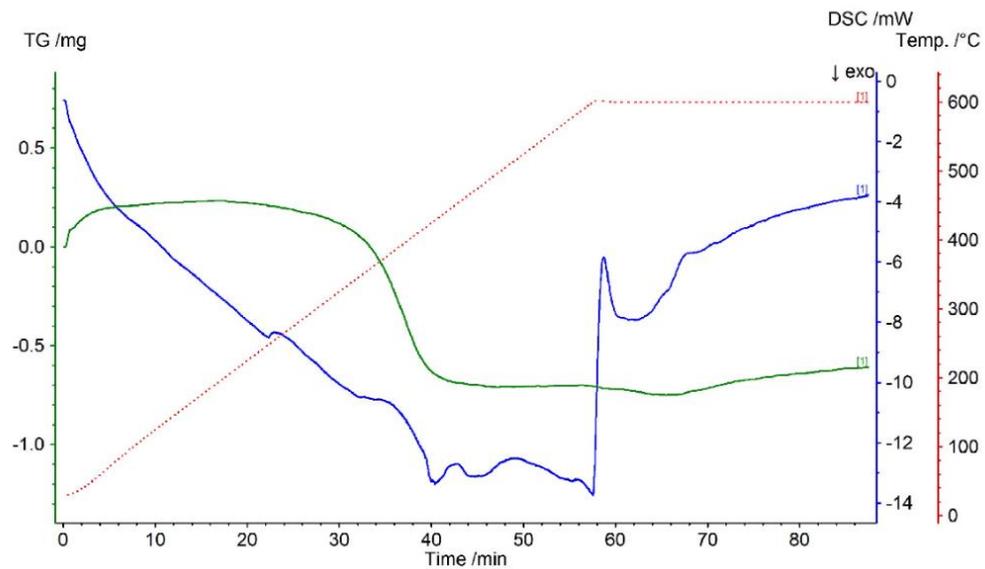
Fonte: Adaptado de (ŠESTÁK; ŠIMON, 2013)

### 3.4.1 Cinética isotérmica

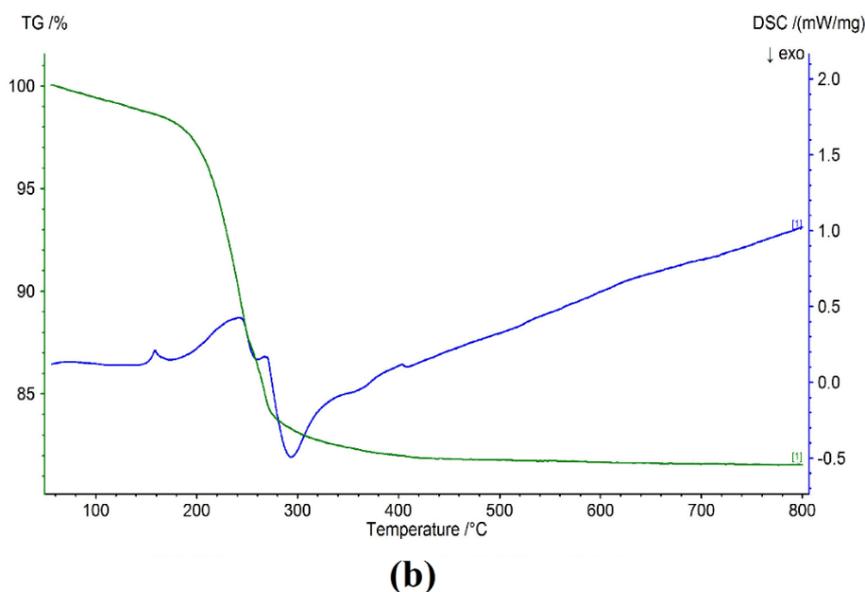
Historicamente, a teoria cinética foi desenvolvida em duas etapas separadas. A primeira é o estudo do comportamento da taxa cinética do processo à temperatura constante, onde o mecanismo é discutido juntamente com as constantes de velocidade para caracterizar a taxa de transformação (ŠESTÁK; ŠIMON, 2013). A outra etapa se baseia na dependência do processo com temperatura (será mostrado no próximo tópico).

As medições isotérmicas convencionais para o cálculo cinético de um processo podem ser realizadas com a utilização de técnicas termoanalíticas (TA), (Figura 13). Depois de uma transformação, as mudanças das grandezas físicas do sistema dependente do tempo para se completarem. Os dados cinéticos ( $\alpha$ ,  $t$ ,  $d\alpha / dt$ ) em uma temperatura constante, são obtidos a partir de medidas termoanalíticas, como por exemplo a calorimetria exploratória diferencial (DSC). Usando esses dados, modelo cinético mais apropriado, valores de  $k_\alpha$  estimados em diferentes temperaturas constantes, pode-se finalmente calcular as constantes cinéticas: E (energia de ativação) e A (fator pré-exponencial) (ŠESTÁK; ŠIMON, 2013).

Figura 13 – Ilustração de Termoanálise: (a) isotérmica a 600°C e (b) não isotérmica.



(a)



Fonte: Autor, 2019.

A Figura 13a, mostra uma análise de DSC isotérmica em 600°C. A curva azul é relativa à medida de DSC (fluxo de energia). A curva verde é relativa a termogravimetria (TG) e a curva vermelha é relativa à temperatura. A região da curva situada entre 60 e 90 minutos (eixo x) é relacionada somente ao processo isotérmico da amostra.

A figura 13b, mostra uma análise de DSC em modo dinâmico (não isotérmico). A curva azul é relativa à análise de DSC (fluxo de calor) e a curva verde é relativa à termogravimetria. Neste caso não isotérmico, a temperatura é atribuída ao eixo x, diferentemente da análise isotérmica, no qual o eixo x é indicado como tempo.

Sob condições isotérmicas, a transformação ocorre a uma taxa relativamente moderada. A análise cinética sob condições isotérmicas segue o método cinético convencional de procedimentos analíticos em duas etapas, fornecendo oportunidades separadas para o exame de mecanismos de reação e dependência da taxa de transformação. No entanto, às vezes as análises termogravimétricas, condições isotérmicas, nem sempre são bem-sucedidas para medir todo o processo da transformação devido ao início da reação ocorrer antes de se estabelecer a temperatura constante programada (ŠESTÁK; ŠIMON, 2013).

A maioria dos métodos, desenvolvidos para estudar as transformações de fase envolvendo nucleação e crescimento, depende da taxa de transformação dada pela equação de Johnson, Mehl e Avrami Kolmogorov (JMAK) (Tabela 5). A taxa de transformação com base em JMAK é utilizada para caracterizar a cinética de cristalização e o mecanismo de cristalização em condições isotérmicas (PRATAP; PATEL, 2000). A equação da taxa de transformação em

termos de KJMA, derivada basicamente de experimentos realizados sob condições isotérmicas, é dada pela Equação 7:

$$\frac{d\alpha}{dt} = mk(1 - \alpha)[\ln(1 - \alpha)]^{1-\frac{1}{m}} \quad (7)$$

Onde:

$\alpha$  é o grau de conversão em função do tempo

$m$  é o expoente de crescimento de Avrami

$k$  é a constante da taxa

A partir da equação do tipo Arrhenius (Equação 8), pode-se expressar a constante  $k$  como:

$$k(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (8)$$

Onde:

$k_0$  é o fator pré-exponencial

$E$  é a energia de ativação

$R$  é a constante universal dos gases

$T$  é a temperatura do processo

### 3.4.2 Cinética não-isotérmica

A aplicação das técnicas termoanalíticas (TA) especialmente a reações heterogêneas no estado sólido, também podem ter uma abordagem cinética estendida sob condições não isotérmicas. Assim, a técnica nos permite medir os dados cinéticos sob variadas taxas de aquecimento.

A equação de Johnson-Mehl-Avrami Kolmogorov é frequentemente aplicada ao processo de cristalização não-isotérmico (MATSUSITA; SAKKA, 1981), isso geralmente não é apropriado pois a teoria de JMAK foi derivada sob cristalização isotérmica. No entanto, ela só pode ser usada para descrever a transformação não-isotérmica apenas se todo o processo de nucleação ocorrer muito cedo durante o processo de cristalização (PRATAP; PATEL, 2000).

A cinética não isotérmica pode ser dividida em duas abordagens principais: os modelos cinéticos isoconversionais e os modelos isocinético.

### 3.4.2.1 Modelos de análise isoconversional

Os métodos isoconversionais requerem o conhecimento das temperaturas  $T_\alpha$  ( $\beta$ ), em que ocorre uma transformação para várias taxas de aquecimento diferentes. O estágio equivalente é definido como o estágio no qual uma quantidade fixa é transformada ou na qual uma fração fixa ( $\alpha$ ) da quantidade total é transformada (STARINK, 1997).

Estes métodos são ainda categorizados como métodos isoconversionais lineares e não lineares. Os métodos isoconversionais integrais lineares (AUGIS; BENNETT, 1978; KISSINGER, 1957; OZAWA, 1965) dependem da aproximação da integral de temperatura e requer os dados em  $T_\alpha(\beta)$ . Os métodos isoconversionais diferenciais lineares (FRIEDMAN, 2007; GAO; WANG, 1986; GUPTA; JENA; CHATURVEDI, 1988) dependem da taxa de transformação e os dados em  $T_\alpha$  ( $\beta$ ).

Vyazovkin (VYAZOVKIN; WIGHT, 1997) introduziu um método isoconversional não linear para aumentar a precisão da avaliação da energia de ativação. O método isoconversional não linear é um método cinético bastante avançado (PRATAP; PATEL, 2000).

As equações 9, 10 e 11, mostram respectivamente a forma genérica dos modelos isoconversionais lineares diferencial, integral e isoconversional não linear.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} k(T) f(\alpha) = \frac{k_0}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (9)$$

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha [f(\alpha)]^{-1} d\alpha = \frac{k_0}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (10)$$

$$g(\alpha) = \sum_{i \neq j}^n \sum_{j=1}^n \frac{I(E, T_{\alpha i}) \beta_i}{I(E, T_{\alpha j}) \beta_j} \quad (11)$$

Onde:

$\beta$  é a taxa de aquecimento

$I(E, T)$  é a taxa integral de temperatura

### 3.4.2.2 Modelos de análise isocinético

O método isocinético sugere a aplicação de um modelo específico para a cinética de cristalização não isotérmica. Dentre esses métodos podemos citar os modelos Kissinger Modificado (MATUSITA; SAKKA, 1980) os modelos de Matusita-Sakka (MATSUSITA; SAKKA, 1981; MATUSITA K.; KOMATSU T.; YOKOTA R., 1984) e o método do parâmetro cinético invariante (IKP).

Esses métodos são métodos de ajuste que dependem da consideração de vários tipos de outros modelos para a determinação dos parâmetros cinéticos  $E$  e  $k_0$ . Os métodos isocinéticos são, em geral, empregados para estudar a cinética das transformações de fase que ocorrem em condições não isotérmicas, baseando-se nas hipóteses isocinética para correlacionar a cinética da transformação e a sua dependência da temperatura. Os métodos isocinéticos baseiam-se principalmente na equação de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (KJMA) (PRATAP; PATEL, 2000), porém com algumas modificações.

O modelo proposto em 1984 por Matusita-Sakka, será bastante abordado neste trabalho, dado a sua aplicação na cinética de transformações em vidros.

## 3.5 Estudo da cinética de cristalização via devitrificação

Neste trabalho será abordado somente a cristalização que ocorre no processo de aquecimento da substância vítrea, ou seja, a devitrificação. Como dito no tópico anterior, o fenômeno de devitrificação é composto pelos mecanismos de nucleação e crescimento de cristais.

As técnicas de análise térmica têm sido utilizadas para estudar a cinética das reações químicas e os processos de transformação de fases. Muitos métodos têm sido propostos e aplicados com sucesso para analisar a cinética das reações químicas de ordem  $n$ . Entretanto, esses métodos não podem ser aplicados diretamente à cristalização do vidro porque esta não é promovida pela reação de ordem  $n$ , mas, sim, pelos processos de nucleação e crescimento. Uma maneira de contornar esse problema foi tentar uma abordagem cinética utilizando a equação de Johnson-Mehl-Avrami Kolmogorov, porém, como citado anteriormente, essa equação não deve ser aplicada a qualquer processo de cristalização não-isotérmico, pois a JMAK foi derivada sob cristalização isotérmica.

Matusita e Sakka, propuseram métodos para analisar a cinética de cristalização em processo não-isotérmico com base na nucleação e crescimento, com o intuito de se obter a

energia de ativação do processo. As equações modificadas tipo Ozawa e do tipo Kissinger, foram propostas para analisar a cinética de cristalização por análise de DSC ou DTA (MATSUSITA; SAKKA, 1981).

### 3.5.1 Cinética não isotérmica da cristalização de vidros

Geralmente, a taxa de nucleação de cristal em vidro atinge o máximo a uma temperatura um pouco maior que a temperatura de transição vítrea e então diminui rapidamente com o aumento da temperatura, enquanto a taxa de crescimento de cristal atinge o valor máximo. Quando um vidro é aquecido a uma taxa constante, os núcleos de cristal são formados rapidamente e as partículas de cristal crescem em tamanho considerável em temperaturas mais altas (MATUSITA K.; KOMATSU T.; YOKOTA R., 1984).

No caso de um vidro sem núcleos preexistentes o número de núcleos formados  $N$  por unidade de volume (Equação 12) no decorrer do aquecimento, de uma temperatura ( $T_0$ ) à uma temperatura  $T$ , é inversamente proporcional à taxa de aquecimento ( $\beta = \frac{dT}{dt}$ ).

$$N = \int_0^t I(T)dt = \frac{1}{\beta} \int_{T_0}^T I(T)dT = \frac{N_0}{\beta} \quad (12)$$

No caso de um vidro que foi previamente aquecido à temperatura que favoreça elevadas uma taxa de nucleação, já existirá um grande número de núcleos formados e  $N$  não depende de  $\beta$ .

A taxa de crescimento do cristal  $U(T)$ , (Equação 13) é expressa por:

$$U(T) = U_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)\right] \quad (13)$$

A partir dela, podemos deduzir a equação do raio do cristal formado, como mostra a Equação 14, a seguir:

$$r = \int_0^t U(T)dt = \frac{U_0}{\beta} \int_{T_r}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (14)$$

Esta integral não pode ser expressa por uma função elementar, e uma aproximação pode ser feita através da função  $p$  de Doyle (Equação 15) e seu conjunto de soluções.

$$p(x) = \int_x^{\infty} \frac{\exp(-x)}{x^2} dx = -\frac{\exp(-x)}{x} \quad (15)$$

Assumindo  $x = \frac{E}{RT}$ , e substituindo na Equação 15, temos:

$$p\left(\frac{E}{RT}\right) = -\frac{R}{E} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (16)$$

Para valores de  $x$  maiores que 20, a função de  $p$  de Doyle pode ser aproximada por:

$$\log p(x) = -2,315 - 0,4567x \quad \text{ou} \quad \ln p(x) = -1 - 1,052x \quad (17)$$

Substituindo as equações 17 em 14, temos que:

$$r = \frac{U_0}{\beta} \int_{T_r}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT = \frac{U_0 E}{\beta R} p(x) = \frac{U_0 E R}{\beta R E} \exp\left(-1 - 1,052 \frac{E}{RT}\right)$$

$$r = \frac{U_0}{\beta} \exp(-1) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = \frac{C}{\beta} \exp\left(-1,052 \frac{E}{RT}\right) \quad (18)$$

Quando as partículas de cristal crescem tridimensionalmente, a variação da fração de volume transformado ou grau de conversão,  $\alpha$ , é expressa pela Equação 19:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (1 - \alpha) N 4\pi r^2 \frac{dr}{dt} \quad (19)$$

O termo  $(1-\alpha)$  é o mesmo fator de correção que aparece na derivação da equação de JMAK.

Rearranjando a equação acima, na forma integral, temos:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)} = \int_0^r N \frac{4}{3} \pi r^2 dr = -\ln(1-\alpha) = N \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (20)$$

Substituindo a equação 18 em 20 e fazendo  $N = \frac{N_0}{\beta}$ , temos:

$$-\ln(1-\alpha) = \frac{C_0 N_0}{\beta^3 \beta} \exp\left(-1,052 \frac{E}{RT}\right) = K_1 \beta^{-4} \exp\left(-1,052 \frac{E}{RT}\right) \quad (21)$$

Assim, de uma forma mais genérica, podemos escrever a Equação 21 como:

$$-\ln(1-\alpha) = K_1 \beta^{-n} \exp\left(-1,052 \frac{E}{RT}\right) \quad (22)$$

De forma semelhante, o grau de conversão  $\alpha$ , pode ser deduzido na seguinte equação:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_2 (1-\alpha) \beta^{-m} \exp\left(-1,052 \frac{E}{RT}\right) \quad (23)$$

Existem duas relações diferentes entre  $n$  e  $m$  que dependem da saturação dos núcleos durante o processo não isotérmico:

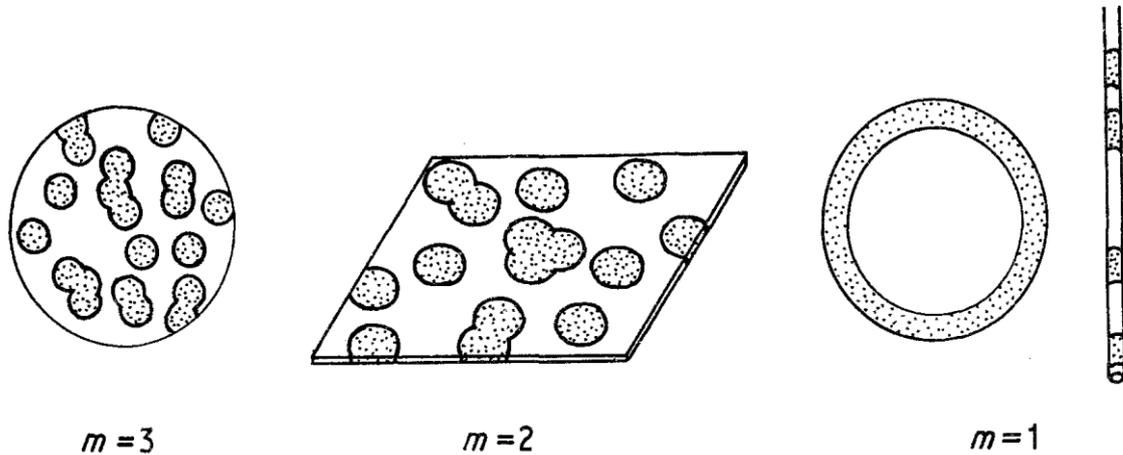
- (i) Se existe um grande número de núcleos no vidro, isto é, para uma amostra bem nucleada, é possível negligenciar a taxa de nucleação e supor  $n = m$ ;
- (ii) Se a nucleação prosseguir com taxa constante e a frequência de nucleação não puder ser ignorada, então  $n = m + 1$  (MATUSITA K.; KOMATSU T.; YOKOTA R., 1984; MATUSITA; SAKKA, 1980).

Para vidros que sofreram um processo de resfriamento rápido, evitando a formação de núcleos, temos que  $m = n - 1$ . Para vidros que resfriaram lentamente, ou seja, que já possuem um número de núcleos, temos que  $m = n$ .

O significado físico do valor de  $m$  pode ser interpretado como o tipo de crescimento do cristal formado, ou seja, se  $m=3$  (crescimento tridimensional), se  $m=2$  (crescimento bidimensional) e se  $m=1$  (crescimento unidimensional (MATUSITA K.; KOMATSU T.; YOKOTA R., 1984)).

A Figura 14 mostra a morfologia dos cristais formados no processo de cristalização de vidros

Figura 14 – Morfologia dos cristais formados no processo de cristalização de vidros.



Fonte: Adaptado de (MATUSITA K.; KOMATSU T.; YOKOTA R., 1984)

O modelo de Matusita-Sakka, tem sido aplicado na análise da cinética de cristalização de diversos tipos de vidros, sendo, também, empregado para investigar a cinética de cristalização não-isotérmica de pós fluxantes tradicionais (MIZUNO et al., 2008). A principal equação do modelo é, um rearranjo das equações 22 e 23, deduzidas acima.

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = -n \ln \beta - 1.052m \frac{E_G}{RT} + const \quad (24)$$

Na equação podemos ver a relação entre a cristalinidade ( $\alpha$ ) (taxa de cristalização), taxa de aquecimento ( $\beta$ ) (taxa de aquecimento empregada na análise de DSC), a energia de ativação da transformação de fase  $E_G$  e os parâmetros de Avrami  $n$  e  $m$ , que são constantes associadas ao mecanismo de cristalização.

Os valores para  $n$  podem ser determinados pela equação de Ozawa modificada, abaixo (Equação 25), em temperatura constante das curvas DSC para diferentes taxas de aquecimento (OZAWA, 1971).

$$\left. \frac{d(\ln[-\ln(1-\alpha)])}{d(\ln \beta)} \right|_T = -n \quad (25)$$

A equação acima pode ser obtida a partir da Equação 24 usando uma aproximação

de que  $E_G$  e  $m$  são constante durante o processo de cristalização geral.

Tendo em mãos os valores de  $n$  e  $m$ , podemos utilizar a Equação 24 para calcular a energia de ativação, que aparece de forma indireta como coeficiente angular da reta gerada pelo plot de  $\ln \beta$  versus  $1000/T$  ( $K^{-1}$ ).

De acordo com a equação 24, o valor de  $mE_G/n$  pode ser determinado pelo plot de  $\ln \beta$  versus  $T$  ( $K^{-1}$ ) (Equação 26).

$$\left. \frac{d(\ln \beta)}{d(1/T)} \right|_{\alpha} = -1,052 \frac{mE_G}{nR} \quad (26)$$

A Tabela 7 mostra os possíveis valores dos parâmetros de Avrami e os respectivos processos de cristalizações relacionados.

Tabela 7 – Valores de  $n$  e  $m$  para diferentes mecanismos de cristalização

Mecanismos de cristalização	n	m
Cristalização bulk com um aumento do número de núcleos (o número de núcleos é inversamente proporcional à taxa de aquecimento)		
Crescimento tridimensional	4	3
Crescimento bidimensional	3	2
Crescimento unidimensional	2	1
Cristalização bulk com um aumento do número de núcleos (o número de núcleos é inversamente proporcional à taxa de aquecimento, com o crescimento do cristal proporcional a $t^{0.5}$ ) difusão controlada		
Crescimento tridimensional	2.5	1.5
Crescimento bidimensional	2	1
Crescimento unidimensional	1.5	0.5
Cristalização de superficial	1	1

Fonte: Adaptado de (SHU; KLUG; LI, 2019)

Os valores dos parâmetros de Avrami calculados pelo modelo cinético, podem ser confirmados através de técnicas que sejam capazes de mostrar o tipo de crescimento do cristal, como microscopia eletrônica de varredura e emissão de campo (FE-SEM / EDS).

### 3.6 Técnicas de análise

Para um estudo detalhado sobre os processos que ocorrem no aquecimento e resfriamento de pós fluxantes, é de extrema importância o uso de técnicas que auxiliem e facilitem a compreensão dos fenômenos que estão envolvidos no processo.

Como dito anteriormente, o processo de aquecimento e resfriamento que um pó fluxante sofre durante o processo de lingotamento contínuo pode ser simulado utilizando técnicas de análises térmicas, que mostram eventos que ocorrem durante o aquecimento e resfriamento da escória sintética como por exemplo a cristalização e fusão. Com essa técnica se pode observar a temperatura de transição vítrea, o momento exato em que as transformações de fases ocorrem, bem como a temperatura de cada uma.

Com um estudo mais aprofundado, se pode até retirar informações mais específicas do processo, podendo abordar não só a área da termodinâmica, mas também a área da cinética das transformações de fase.

Outra técnica bastante utilizada junto ao DSC é a difração de raios X, que proporciona identificar as fases formadas durante o processo térmico sofrido pelo pó fluxante.

Esta técnica tem bastante relevância devido ao fato de que a lubrificação e a transferência horizontal de calor no processo de lingotamento contínuo dependem também do tipo de cristal que é formado no filme de pó fluxante que intercala o molde e a casca de aço solidificada.

#### 3.6.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é a mais amplamente utilizada das técnicas térmicas disponíveis para o analista e fornece um método rápido e fácil de usar para obter uma grande quantidade de informações sobre um material, qualquer que seja o uso final previsto. Encontrou-se uso da ferramenta em muitas aplicações abrangentes, incluindo polímeros e plásticos, alimentos e produtos farmacêuticos, vidros e cerâmicas, proteínas e muitos outros materiais (GABBOTT, 2008).

Um analisador DSC mede as mudanças de energia que ocorrem quando uma amostra é aquecida, resfriada ou mantida isotermicamente, juntamente com a temperatura em que essas mudanças ocorrem. Essas mudanças de energia permitem encontrar e medir quantitativamente as transições que ocorrem na amostra, identificar a temperatura onde as mesmas ocorrem e, assim, caracterizar o material por processos de fusão, medição da faixa de

transições vítreas e uma gama de outras características mais complexas (GABBOTT, 2008).

A análise de DSC por fluxo de calor tem como base um único forno para o cadinho de amostra e para o de referência (normalmente um cadinho vazio) (Figura 15). O forno é aquecido ou resfriado a uma taxa pré-programada e quando ocorrem transições, uma diferença de temperatura entre o cadinho contendo a amostra e o de referência é gerada. Conforme necessário, para manter essa taxa constante, a diferença de temperatura diminui, sendo um  $\Delta T$ , o sinal básico medido. Os DSCs modernos são calibrados para gerar um sinal resultante que traça a diferença de energia que flui para o cadinho com a amostra, que é comparado ao de referência. O gráfico de DSC é plotado em função da temperatura ou do tempo. Este experimento mede o fluxo de energia diretamente em mW ou J / s.

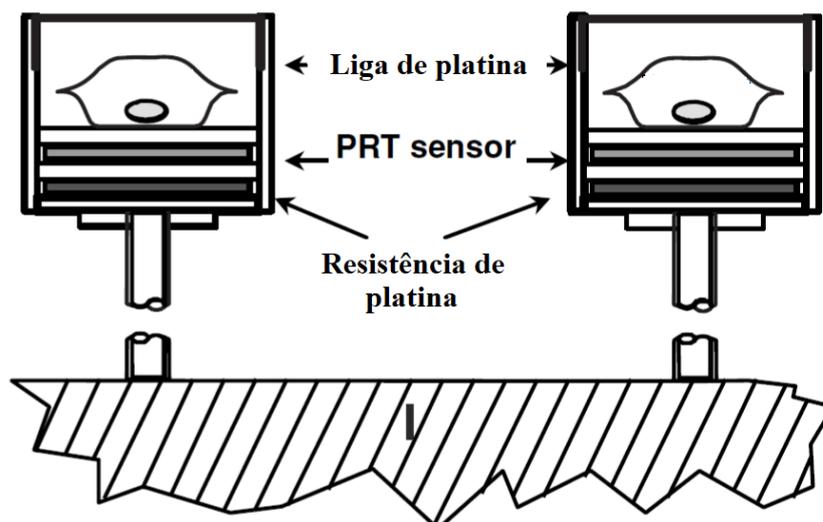
A equação fundamental do DSC é:

$$DSC \left( \frac{W}{g} \right) = C_p \left( \frac{J}{kg} \right) \times Taxa \ de \ aquecimento \left( \frac{K}{s} \right) \quad (27)$$

Ou seja, na forma diferencial, a equação acima pode ser escrita na forma:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{dH}{dT} \times \frac{dT}{dt} \quad (28)$$

Figura 15– Representativo do sistema de sensores do DSC.



Fonte: Adaptado de (GABBOTT, 2008).

Como dito anteriormente, as medidas de DSC permitem encontrar e mensurar as transições que podem ocorrer durante um aquecimento ou resfriamento de uma substância, mais especificamente, as chamadas de transições de primeira ordem, que são caracterizadas por apresentar variações de entalpias (endotérmicas ou exotérmicas) gerando picos no gráfico de DSC.

Dentre os eventos endotérmicos mais comuns podemos citar:

- Fusão;
- Perda de massa da amostra;
- Dessorção;
- Reações de Redução.

Dentre os eventos exotérmicos mais comuns podemos citar:

- Cristalização;
- Reações de polimerização;
- Degradação oxidativa;
- Adsorção.

A análise de DSC também é utilizada na identificação das transições de segunda ordem, que são caracterizadas pela variação da capacidade calorífica, porém sem variação na entalpia. Devido a isso, as transições não apresentam a formação de picos, mas, surgem como deslocamento das linhas de base em forma de S.

Temos como exemplo delas:

- Transições vítreas;
- Relaxações térmicas de cadeias poliméricas (SALES, 2017).

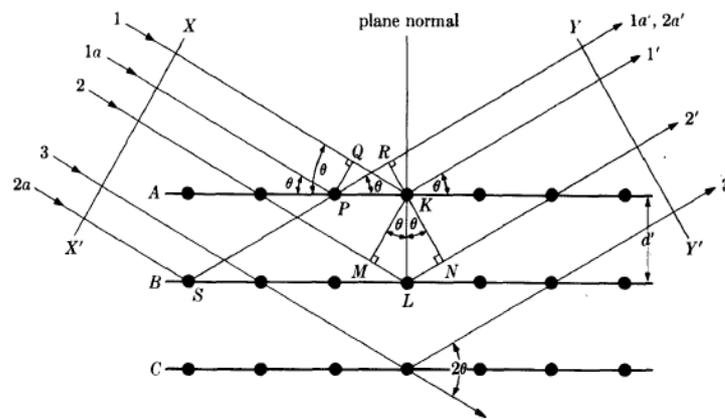
### ***3.6.2 Difração de raios X (DRX)***

A Difração de Raios X em Pó (XRPD) tem hoje mais de cem anos de idade, pois os primeiros experimentos de Debye e Scherrer foram feitos em 1916 e foram seguidos em 1917 pelos de Hull, publicados com o título evocativo: “A New Method of X-Ray Crystal Analysis”. Desde aquela época, esta técnica foi objeto de tremendo progresso, principalmente a partir de 1969, com o desenvolvimento do método de Rietveld, abrindo a possibilidade de levar em conta a intensidade do pico de Bragg para refinar um modelo estrutural (NEUVILLE e et al., 2017).

A descrição do fenômeno de difração considera um feixe monocromático, com

determinado comprimento de onda ( $\lambda$ ), que incide sobre um cristal constituído por planos paralelos (hkl) de átomos arranjados periodicamente no espaço, a um ângulo  $\theta$ , conhecido como ângulo de Bragg. Os elétrons do átomo desse cristal são excitados e vibram na mesma frequência dos raios X incidentes. Ocorre que o feixe difratado também formará um ângulo  $\theta$  com os planos do cristal, conseqüentemente os feixes difratados irão sair paralelos (Figura 16). Para que as ondas difratadas interfiram construtivamente, é preciso que a diferença entre os caminhos percorridos pelos os feixes ou ondas de raios X, em dois ou mais planos hkl, seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda (NOGUEIRA, 2013).

Figura 16 – Representação simplificada do fenômeno da difração de Raios-X.



Fonte: Adaptado de (NOGUEIRA, 2013)

Para que haja uma interferência construtiva das ondas espalhadas, é necessário que seja obedecida a condição mostrada abaixo (onde  $\theta$  é o ângulo de incidência):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (29)$$

Essa equação é conhecida como a Lei de Bragg.

Técnicas como a difração de raios X podem ser empregadas para comprovar o surgimento de uma fase cristalina oriunda de uma fase vítrea que sofreu um processo de tratamento térmico. No presente experimento, tem-se inicialmente uma fase vítrea (amorfa) e, após o processo, a ocorrência de picos devido a cristalização (devitrificação).

### 3.6.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons utilizados em um microscópio óptico convencional, o que permite solucionar o problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

O MEV é um aparelho que pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. Sua utilização é comum em biologia, odontologia, farmácia, engenharia, química, metalurgia, física, medicina e geologia. A microscopia eletrônica é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a análise e observação de características microestruturais de objetos sólidos (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

O princípio de um microscópio eletrônico de varredura consiste em utilizar um feixe de elétrons de diâmetro pequeno para estudar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra e, posteriormente é recolhido pelo detector, permitindo a observação (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. Ele é, em seguida, focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas com um spot menor que 4 nm. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletadas por detectores adequados e convertidas em um sinal de vídeo (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

A técnica de EDS, utilizada para identificar os elementos que compõem o material, considera o princípio de que a energia de um fóton (E) está relacionada com a frequência eletromagnética ( $\nu$ ) pela relação  $E = h\nu$ , onde “h” é a constante de Planck. Fótons com energias correspondentes a todo espectro de raios-X atingem um detector de raios-X quase que simultaneamente, e o processo de medida é rápido, o que permite analisar os comprimentos de onda de modo simultâneo. No caso do WDS, a separação dos raios-X é obtida por difração dos fótons incidentes característicos dos elementos presentes na região atingida pelo feixe de elétrons do canhão do MEV. A lei de Bragg fornece a relação entre o comprimento de onda de

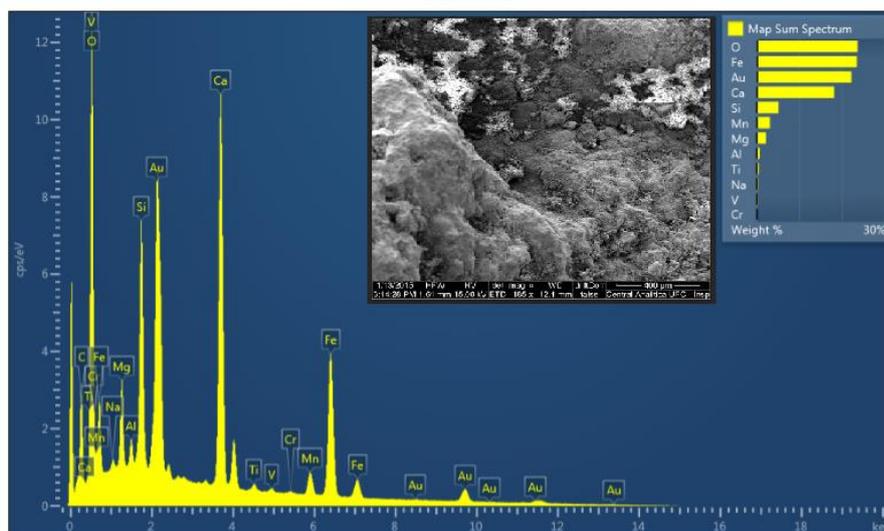
raios-X,  $f$ , e o ângulo crítico  $q$  de incidência do feixe, para a interferência construtiva, isto é,  $nf = 2d \sin \theta$ , onde “ $n$ ” é um número inteiro e “ $d$ ” o espaçamento interplanar da família de planos difratados, assim identificando os componentes presentes na amostra (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Na configuração de um microscópio eletrônico podem-se acoplar os dois detectores de raios-X (EDS E WDS), que permitem coletar fótons produzidos pelo feixe de elétrons primários. A zona analisada será, portanto, aquela que é percorrida pelo feixe. Se estivermos trabalhando no modo de varredura (formação de uma imagem), então a análise será de toda a superfície da imagem. É possível, também, parar a varredura e analisar em um ponto (spot), área ou linha selecionada na imagem (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

A utilização dessa técnica neste trabalho, tem o intuito de estudar a morfologia dos precipitados oriundos da devitrificação, para comparação dos valores de parâmetros de Avrami calculados pelo modelo cinético utilizado, bem como a possível identificação das fases formadas e a sequência de cristalização.

A Figura 17 mostra um exemplo de uma análise de MEV com EDS para a caracterização da morfologia e da composição de um material cerâmico.

Figura 17 – Ilustração de uma análise de MEV e identificação dos componentes da amostra por (EDS)



Fonte: Adaptado de (SOUZA, 2016)

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Preparo das amostras

Foram empregados como matéria-prima os reagentes de grau analítico  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (> 99%),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (> 99,9%),  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (> 99,9%),  $\text{CaCO}_3$  (> 99%) e  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (> 99,95%). Foram adotados como fontes de  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  e  $\text{B}_2\text{O}_3$  os reagentes  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  e  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , respectivamente. O  $\text{CaCO}_3$  foi decomposto em forno mufla a  $1050^\circ\text{C}$  por um período de 12 horas, para produzir  $\text{CaO}$ . Os pós de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foram calcinados a  $300^\circ\text{C}$  para remover a umidade.

As matérias-primas foram misturadas num almofariz de ágata e fundidas num cadinho de platina com um forno  $\text{MoSi}_2$  a  $1400^\circ\text{C}$  durante 2 horas. Finalmente, os fundidos foram resfriados bruscamente em água e obtiveram-se sólidos na forma de vidro (Figura 18). As amostras resfriadas posteriormente foram pulverizadas.

Desse modo, três amostras com as razões mássicas de  $\text{CaO} / \text{Al}_2\text{O}_3 = 0.9, 1.0$  e  $1.1$  foram produzidos. Teores nominais de  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{Li}_2\text{O}$  foram mantidos para todas as amostras (8% em peso).

Figura 18 – Amostra de pó fluxante vítreo.



Fonte: Autor, 2019.

### 4.2 Análise Térmica

As análises térmicas foram feitas em um moderno equipamento (DSC/TG modelo STA 449 F3 Jupiter do fabricante alemão NETZSCH) disponível no Laboratório de Materiais

Avançados, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFC (Figura 18). Foi feita uma calibração prévia do equipamento com substâncias puras, construindo uma curva de calibração de temperatura e uma calibração de sensibilidade.

Após a calibração, as amostras foram aquecidas a 1400°C com diferentes taxas de aquecimento. Cadinhos de platina com tampas foram empregados para minimizar a perda de substâncias voláteis.

Aplicou-se as taxas de aquecimento variando de 10, 15, 20 e 25 K min<sup>-1</sup> em atmosfera de argônio e em cadinho de platina até temperatura de 1400°C.

### 4.3 Análise das Fases

A análise de DSC permite determinar as temperaturas e medir a variação de energia que ocorrem nos processos de cristalização, mas não permite identificar quais são as fases cristalinas formadas. Para isto, utilizou-se alíquotas das amostras vítreas que foram produzidas e se fez tratamentos térmicos a uma taxa de 5 K min<sup>-1</sup>. Em seguida, após manutenção da temperatura de interesse por um período de 4 h, fez-se resfriamento rápido ao ar para “congelar” a estrutura dos cristais obtidos. Assim, através de DRX e MEV, pode-se determinar os cristais obtidos, o tipo de crescimento e correlacioná-los com os eventos de cristalização registrados via DSC.

Os tratamentos térmicos para as amostras foram feitos entre as temperaturas de 500°C e 740°C (amostra 1), 520°C e 745°C (amostra 2) e 520°C e 760°C (amostra 3). Após o procedimento térmico, as amostras foram analisadas por difração de raios X, e microscopia eletrônica de varredura FE-SEM / EDS (Zeiss Merlin compact) com tensão de trabalho de 15 kV. As fases apresentadas nos difratogramas foram identificadas a partir do programa *X'Pert HighScore Plus*.

As análises de DRX e FE-SEM / EDS e a identificação das fases foram realizadas nos laboratórios da University of Science and Technology Beijing, China.

### 4.4 Cálculo da cinética de cristalização

#### 4.4.1 Cálculo da cristalinidade

Quando um vidro é aquecido a uma taxa constante, a fração volumétrica de cristais formados  $\alpha$  (chamada neste caso de cristalinidade relativa) aumenta com tempo (ou

temperatura). Deve-se notar aqui que a taxa com que  $\alpha$  varia depende do mecanismo de cristalização (MATSUSITA; SAKKA, 1981). Segundo Matusita e Sakka, essa fração volumétrica dos cristais formados pode ser obtida utilizando os dados de DSC.

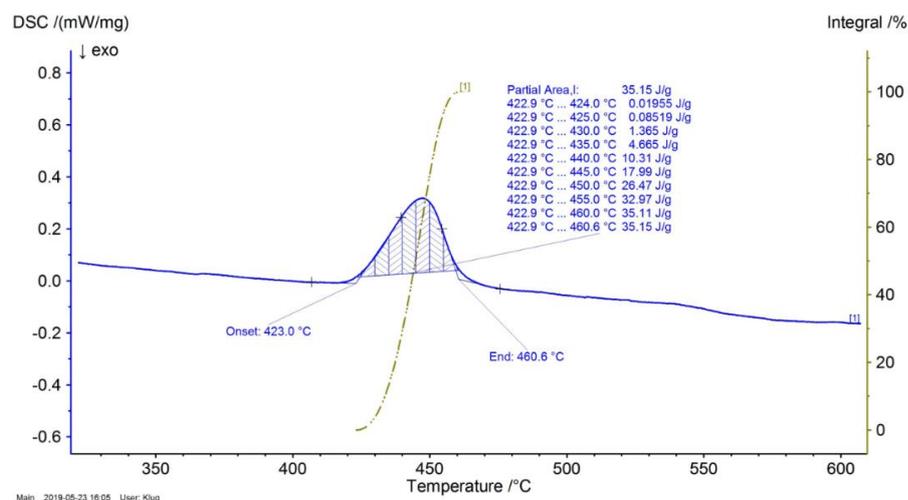
Nos modelos cinéticos estabelecidos, considera-se que a variação de energia liberada na cristalização é proporcional à fração de fase cristalina formada. Para o cálculo da fração de fase cristalina, em dada temperatura, considera-se a Equação 29, abaixo:

$$\alpha = \frac{\int_{T_0}^T \left(\frac{dH}{dT}\right) dT}{\int_{T_0}^{T_e} \left(\frac{dH}{dT}\right) dT} = \frac{A_{parcial}}{A_{total}} \quad (30)$$

onde  $T$ ,  $T_0$  e  $T_e$  são as temperaturas instantânea, de início, e de fim da cristalização, respectivamente. O valor de  $\alpha$ , é fisicamente a área instantânea sobre a área total do pico da cristalização obtido via DSC.

A Figura 19 mostra um exemplo do cálculo feito a partir do software *Proteus Analysis* do próprio equipamento de análise térmica. De forma simples, conseguimos indicar qual é a temperatura em que o pico se inicia (Onset) e a que este termina (End). E a partir da ferramenta de análises, podemos calcular a área parcial do pico, como por exemplo, variando de 423°C a 460,6°C. Obtendo esses dados, fica intuitivo o cálculo da Equação 29, citada acima.

Figura 19 - Cálculo da área parcial do pico de em análise de DSC de uma amostra representativa.



Fonte: Autor, 2019.

Ao contrário da amostra estudada no presente trabalho, o exemplo acima apresenta

um único pico bem definido, o que torna possível o cálculo da área parcial utilizando o próprio software do analisador térmico. Devido a amostra de pó fluxante apresentar dois eventos de cristalização sobrepostos, foi preciso utilizar de outros artifícios matemáticos para podermos calcular a área parcial de cada pico separadamente.

Utilizou-se a ferramenta matemática *Origin*® para gerar os gráficos de DSC e para deconvoluirmos os picos sobrepostos. Após a deconvolução em dois picos de Lorentz, foi possível calcular a integral como área de cada pico separadamente para, finalmente, calcularmos fração de fase cristalina transformada.

#### 4.4.2 Cálculo dos parâmetros de Avrami

Os valores para  $n$  foram determinados pela Equação 25, em temperatura constante das curvas DSC para diferentes taxas de aquecimento (OZAWA, 1971):

$$\left. \frac{d(\ln[-\ln(1-\alpha)])}{d(\ln\beta)} \right|_T = -n$$

O plot de  $\ln[-\ln(1-\alpha)]$  versus  $\ln\beta$ , em T constante gera uma linha reta onde o coeficiente angular é o valor de  $n$ . Utilizou-se a média de três coeficientes angulares para calcular o valor de  $n$ .

#### 4.4.3 Cálculo da energia de ativação

De acordo com a Equação 27, citada anteriormente,  $mE_G / nR$  pode ser determinado plotando  $\ln\beta$  em função de  $1/T$  em um  $\alpha$  constante, usando múltiplas curvas DSC:

$$\left. \frac{d(\ln\beta)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \right|_\alpha = -1.052 \frac{mE_G}{nR}$$

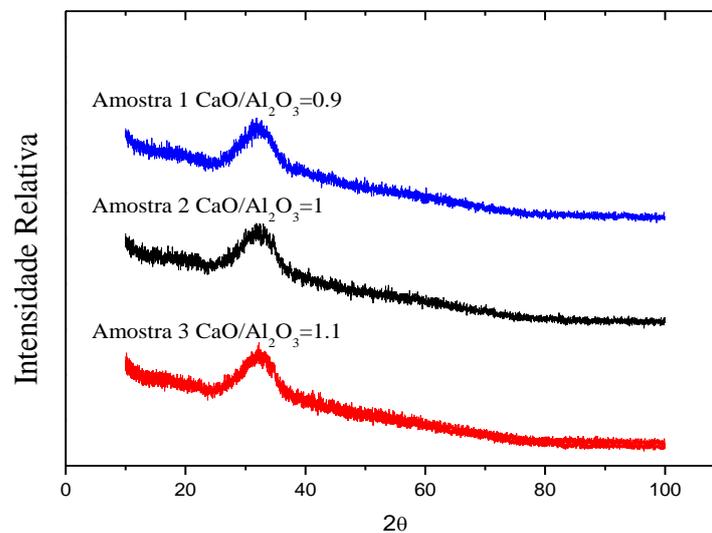
O plot  $\ln\beta$  em função de  $1/T$  em um  $\alpha$  constante, gera uma linha reta onde o coeficiente angular é o valor de  $mE_G / nR$ . Utilizou-se os valores de  $m$  e  $n$  e R para calcular O valor da energia de ativação ( $E_G$ ). Posteriormente, a  $E_G$  é representada pelo gráfico de Energia de ativação versus  $\alpha$ .

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Difração e fluorescência de raios X das amostras vítreas

O estado amorfo das amostras foi verificado por DRX de acordo com a Figura 20, a seguir. As composições de vidros foram analisadas por fluorescência de raios X e podem ser vistas na Tabela 8.

Figura 20- Difração de raios X das amostras vítreas.



Fonte: Autor, 2019.

Tabela 8- Composição do material vítreo produzido

Amostras	CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Composição (massa %)					
		CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	
1	0.9	Nominal	36	40	8	8	8
		Analisada	36.0	38.1	9.2	8.3	8
2	1	Nominal	38	38	8	8	8
		Analisada	36.9	35.4	8.8	7.5	8
3	1.11	Nominal	40	36	8	8	8
		Analisada	40.1	34.2	7.7	7.6	8

Fonte: Autor, 2019.

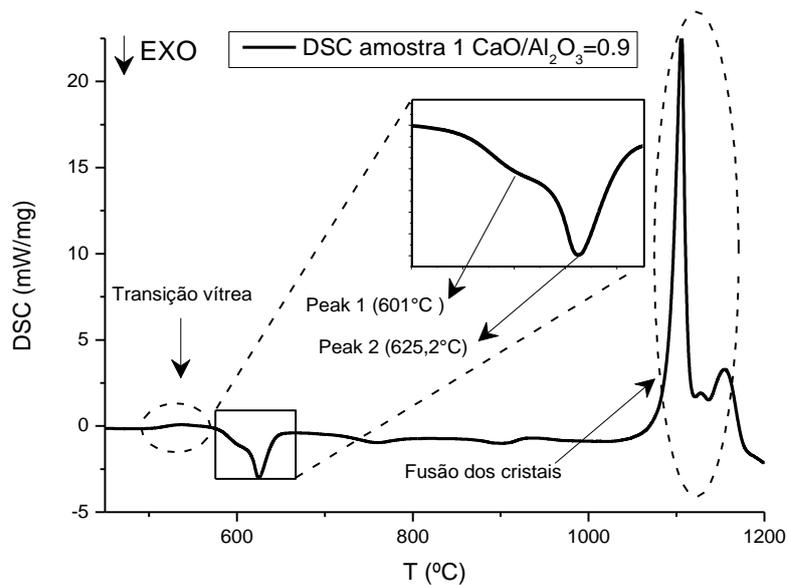
A partir dos difratogramas (Figura 20), podemos perceber a ausência de picos, sendo possível identificar somente uma banda de intensidade, indicando que a amostra é uma substância vítrea.

A Tabela 5 mostra a composição real das amostras. Podemos perceber que os valores de concentração de CaO e de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  diferem dos valores teóricos, porém, suas razões são próximas dos valores teóricos calculados para  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

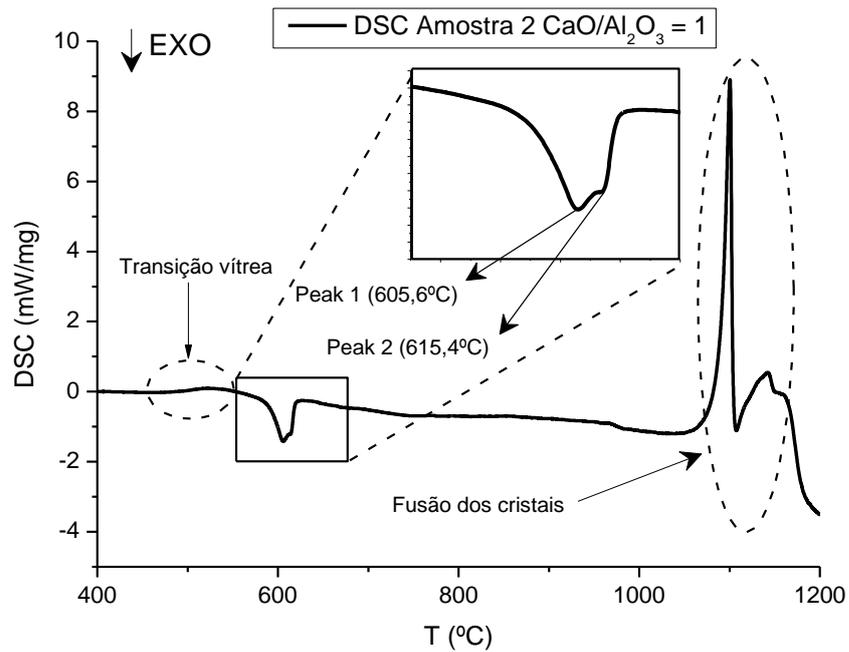
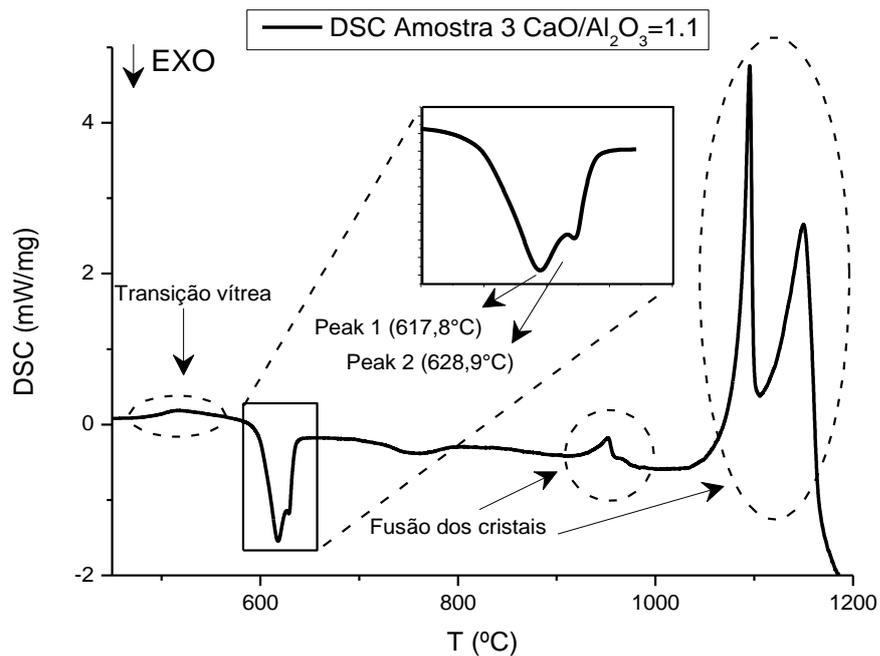
## 5.2 Análise DSC

A Figura 21, mostra o gráfico relativo à análise de DSC para as amostras 1, 2 e 3 na taxa de aquecimento de  $10 \text{ K min}^{-1}$ . As demais taxas de aquecimento seguem o mesmo comportamento, onde a região de cristalização de todas é mostrada na figura 22.

Figura 21 – Transição vítrea, temperatura de cristalização e temperatura de fusão para as amostras 1, 2 e 3 a partir da análise de DSC em taxa de aquecimento de  $10 \text{ K min}^{-1}$ .



(a) Amostra 1  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3=0.9$  ( $10 \text{ K min}^{-1}$ )

(b) Amostra 2  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3=1$  ( $10\text{K min}^{-1}$ )(c) Amostra 3  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3=1.1$  ( $10\text{K min}^{-1}$ )

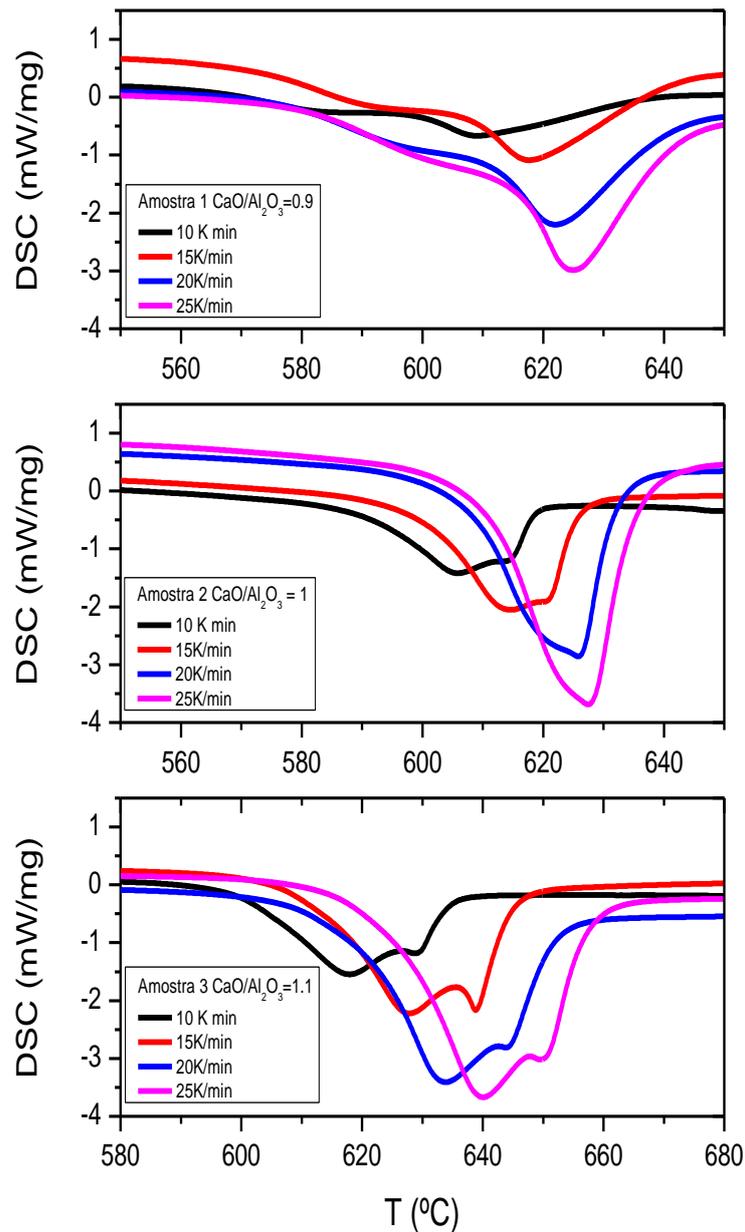
Fonte: Autor, 2019.

A figura acima indica as regiões onde ocorrem os eventos de transição vítrea, devitrificação (eventos exotérmicos) e fusão (eventos endotérmicos) das amostras. A figura 21 mostra somente as análises para taxas de  $10\text{K min}^{-1}$ , porém, as demais taxas de aquecimento seguem o mesmo comportamento, seguido de um pequeno deslocamento das temperaturas de

cristalização para valores maiores com o aumento da taxa de aquecimento.

A figura 22, mostra o gráfico da análise de DSC para a cristalização das amostras 1, 2 e 3 em todas as taxas de aquecimento.

Figura 22 – análise de DSC para a cristalização das amostras 1, 2 e 3 em todas as taxas de aquecimento



Fonte: Autor, 2019.

Os eventos de cristalização (picos exotérmicos situado na região entre 550 e 680°C) são, na verdade, a sobreposição de dois picos. Isso indica que há dois eventos sucessivos mais

expressivos relacionados à cristalização do vidro durante o aquecimento.

A partir das informações obtidas pelos gráficos de DSC, pode-se estabelecer a faixa de temperatura em que ocorre a formação dos cristais. Essa informação é de grande importância para a identificação das fases formadas.

Pode-se perceber na figura, que com o aumento da taxa de aquecimento, as temperaturas dos picos se deslocam para valores maiores. Esse fator é o que nos permite calcular a cinética de cristalização não isotérmica, pois isso influencia diretamente na forma das curvas de cristalinidade relativa ( $\alpha$ ).

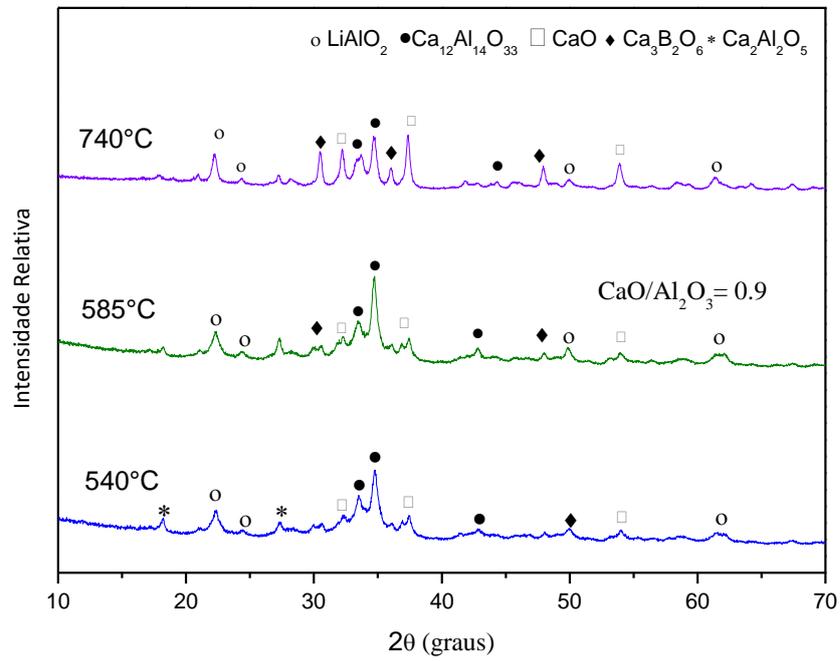
A análise de DSC, não nos fornece somente as regiões onde ocorrem os eventos de cristalização, mas também, possui grande importância para o estudo da cinética de cristalização não isotérmica dos vidros, que será abordada posteriormente. Para isso, se fez necessário diversas análises de DSC em diferentes taxas de aquecimento.

### **5.3 Análise das fases**

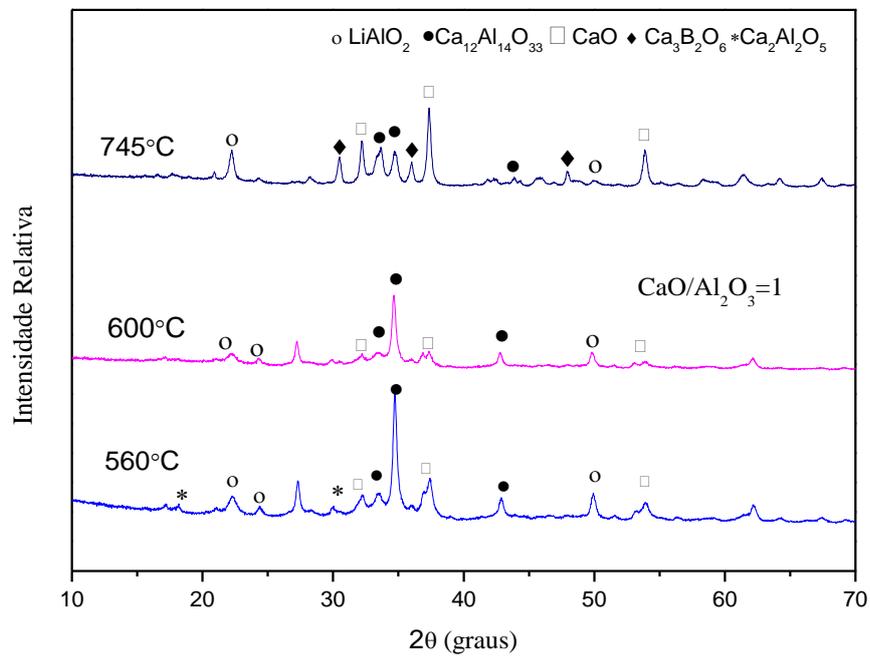
De acordo com as informações obtidas pelas análises de DSC, os tratamentos térmicos para as amostras foram feitos variando entre as temperaturas de 500°C e 740°C (amostra 1), 520°C e 745°C (amostra 2) e 520°C e 760°C (amostra 3). Após o procedimento do tratamento térmico, as amostras foram analisadas por difração de raios X, (Figura 23), e microscopia eletrônica de varredura, (Figura 24).

A figura 23 mostra os difratogramas das amostras 1, 2 e 3 em diferentes temperaturas escolhidas para o tratamento térmico.

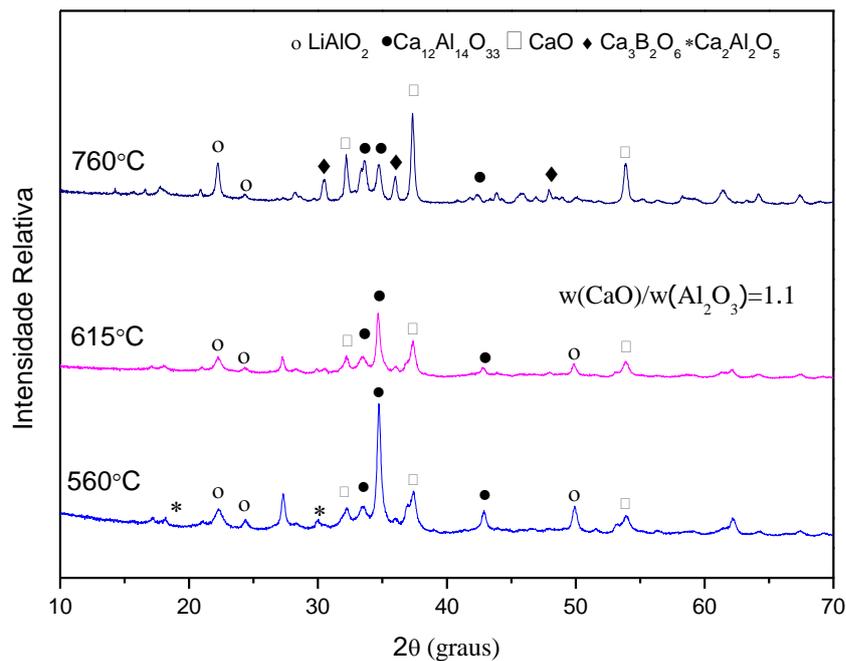
Figura 23- DRX e identificação de fases para as amostras 1, 2 e 3 em diferentes tratamentos térmicos



(a) Amostra 1



(b) Amostra 2



(c) Amostra 3

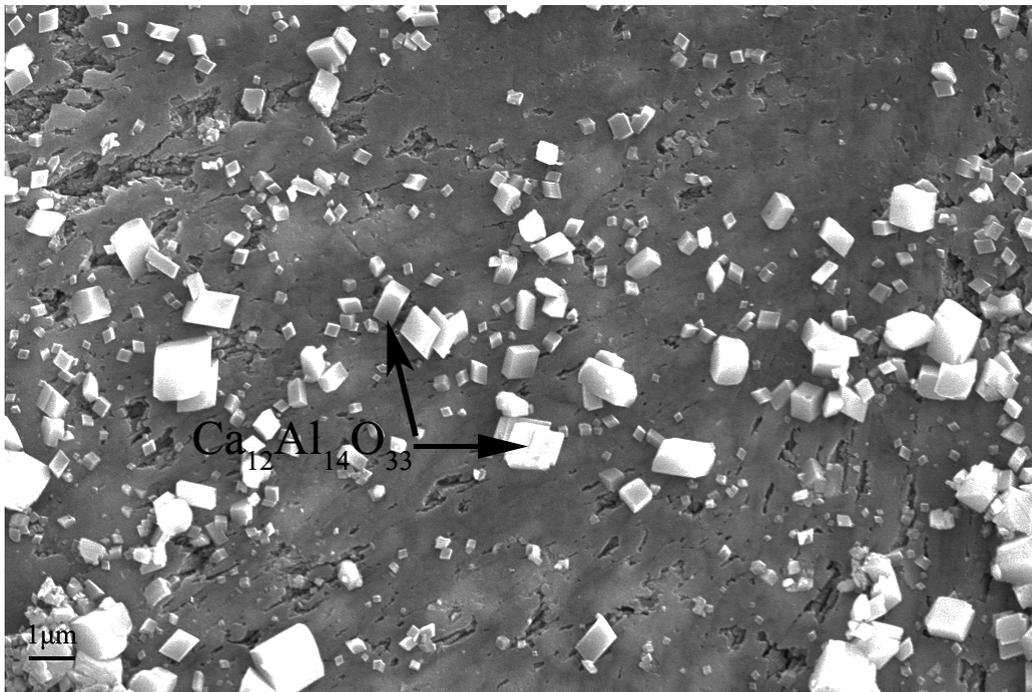
Fonte: Autor, 2019.

As fases apresentadas nos difratogramas foram identificadas a partir do programa *X'Pert HighScore Plus*. A análise de DRX mostrou a formação mais de uma fase, porém com duas fases majoritárias ( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  e  $\text{CaO}$ ).

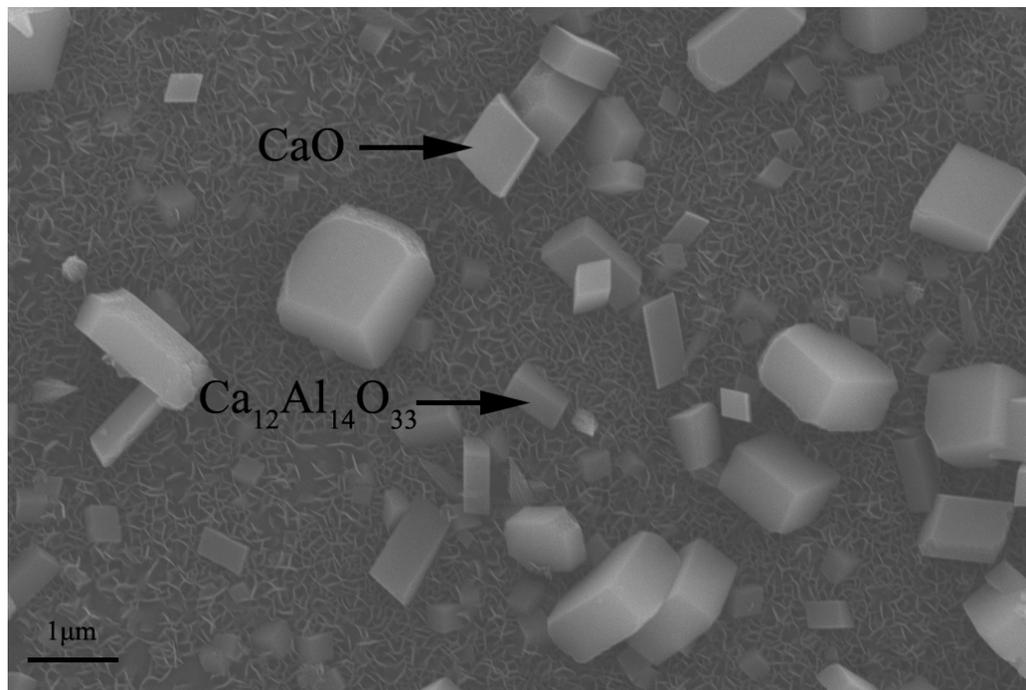
A Figura 22 mostra que os cristais  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{LiAlO}_2$  e  $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$  foram encontrados na faixa de  $500^\circ\text{C}$ - $760^\circ\text{C}$ , sendo esses dois últimos em menor proporção. Quantidade significativa de  $\text{CaO}$  só precipitou a temperaturas mais elevadas, sugerindo que este possa ser o segundo evento de cristalização mais expressivo. Portanto, os dois picos DSC sobrepostos poderiam ser atribuídos à cristalização dos dois cristais mais abundantes  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  e  $\text{CaO}$ .

A figura 24, mostra as imagens dos cristais formados obtidas por microscopia eletrônica de varredura, para as amostras 1, 2 e 3 em diferentes tratamentos térmicos.

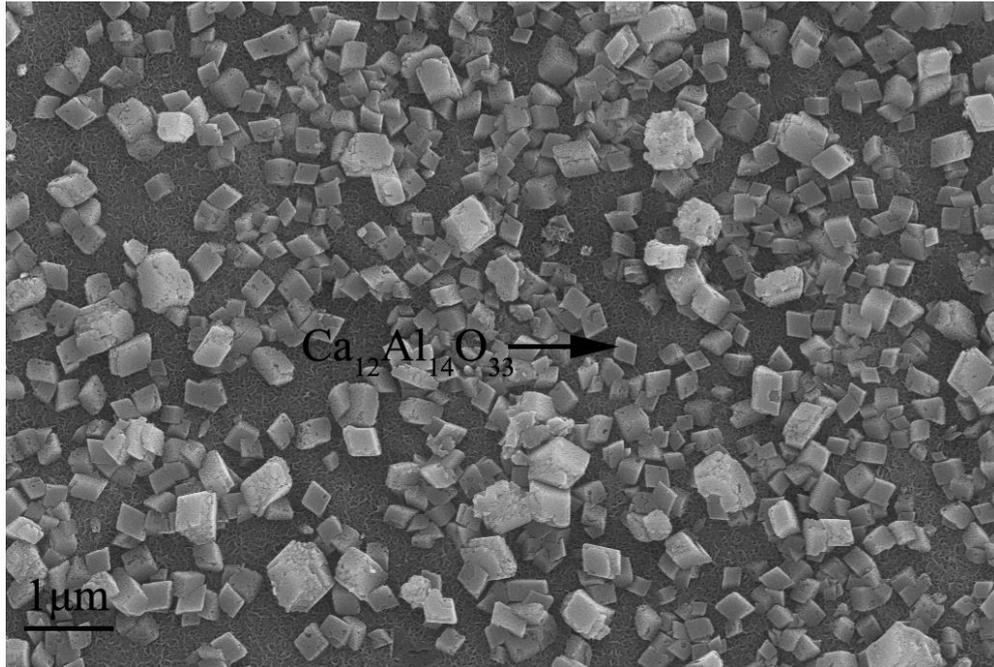
Figura 24- Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FE-SEM) para as amostras 1, 2 e 3, em diferentes tratamentos térmicos.



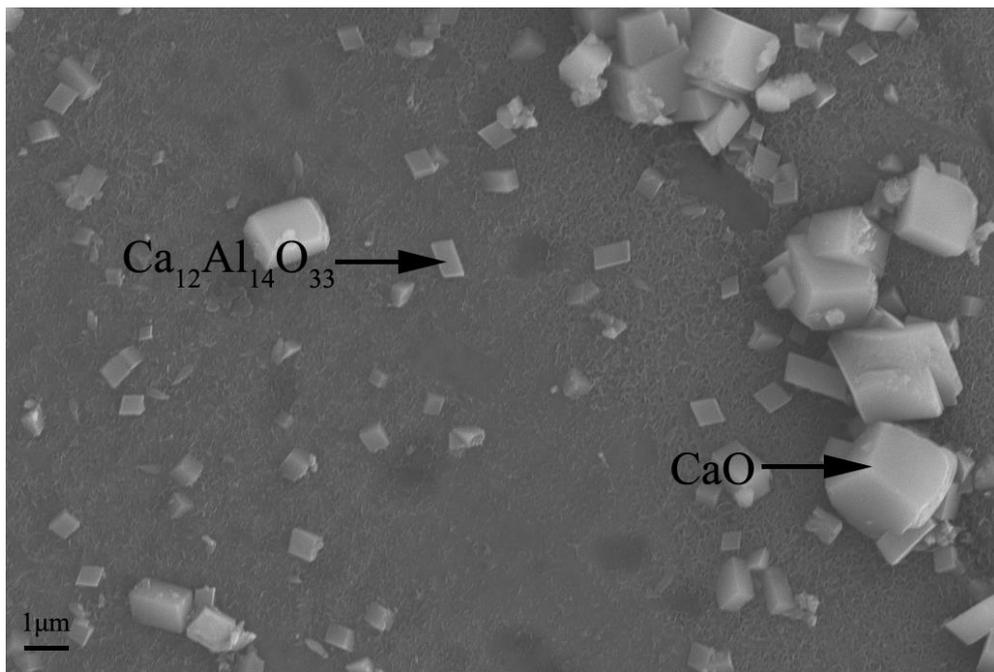
(a) Amostra 1 em 540°C



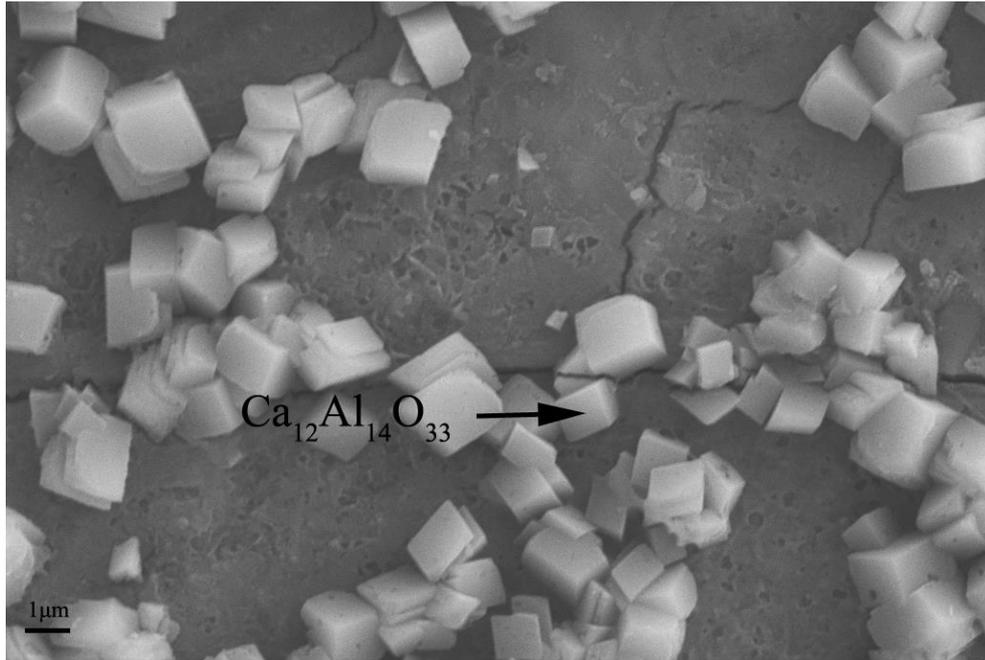
(b) Amostra 1 em 610°C



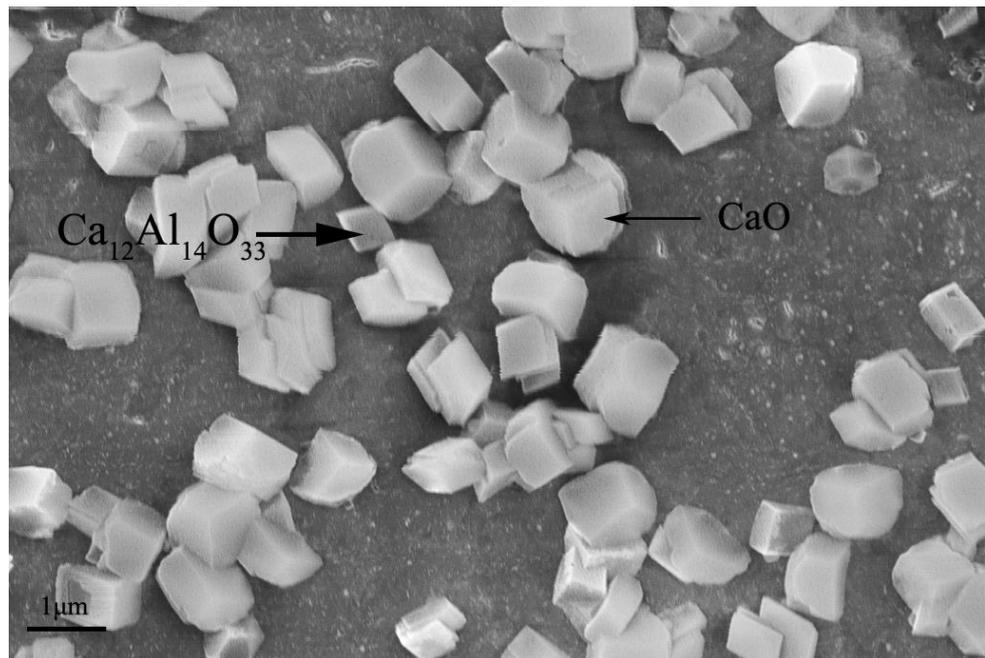
(c) Amostra 2 em 540 °C



(d) Amostra 2 em 630 °C



(e) Amostra 3 em 610°C



(f) Amostra 3 em 630°C

Fonte: Autor, 2019.

A partir das análises de MEV, pode-se observar inicialmente a formação de cristais de cristais contendo cálcio e alumínio, que foram identificados como  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  em todas as amostras. Em temperaturas mais elevadas, inicia-se a cristalização de cristais contendo somente cálcio, sendo identificados como  $\text{CaO}$ . Portanto, os dois picos de DSC sobrepostos são atribuídos à cristalização de  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  (primeiro evento de cristalização), seguido por  $\text{CaO}$

(segundo evento de cristalização).

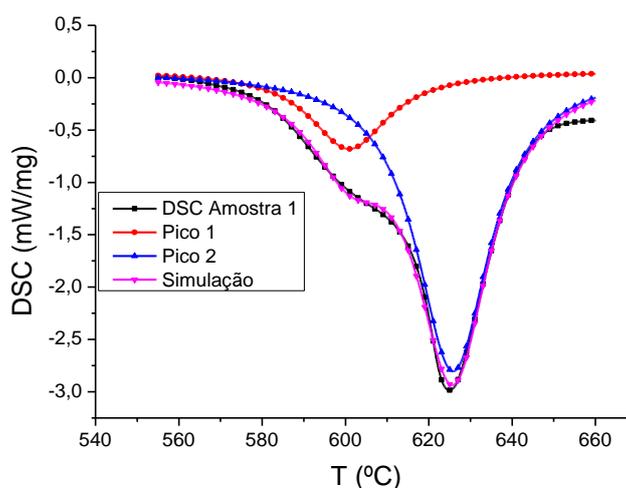
Os cristais de  $\text{LiAlO}_2$  e  $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ , não são identificados nas análises de MEV. Isso pode ser explicado pelo fato dos átomos de Li e B possuírem massa molar muito baixa, dificultando a identificação na análise. Felizmente, como esses dois cristais ocorrem em menor proporção, estes não foram considerados para a correlação dos picos sobrepostos do DSC.

Observando a Figura 23, pode-se perceber que o cristal  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  precipitou como cristais tipo placa, indicando cristalização bidimensional. Isso ocorre para todas as razões  $\text{CaO} / \text{Al}_2\text{O}_3$ . Com relação à cristalização do  $\text{CaO}$ , pode-se observar que está é bidimensional para a Amostra 1 e tridimensional para as amostras 2 e 3. Essa característica de profundidade e relevo obtidas na análise de MEV ocorre devido a interação de elétrons secundários. A identificação da morfologia dos cristais formados é essencial para o estudo da cinética de cristalização.

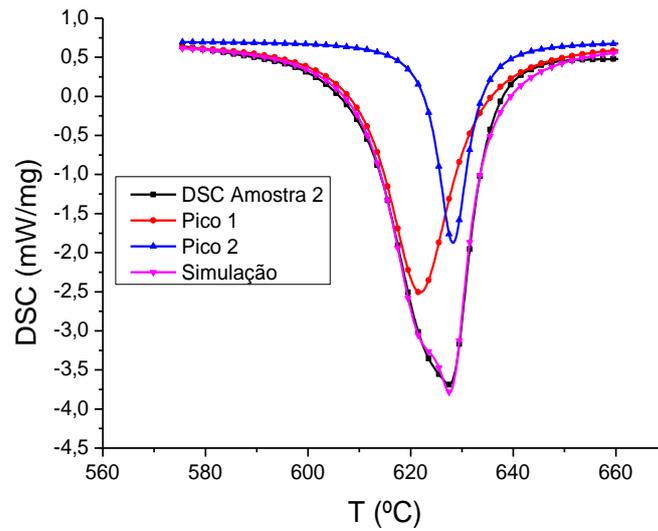
#### 5.4 Cálculo da cinética de cristalização

O gráfico 1 abaixo mostra a deconvolução dos picos relativos à cristalização das amostras de pós fluxantes para a taxa de aquecimento de  $25 \text{ K min}^{-1}$ . As demais taxas de aquecimento estão disponíveis em apêndices.

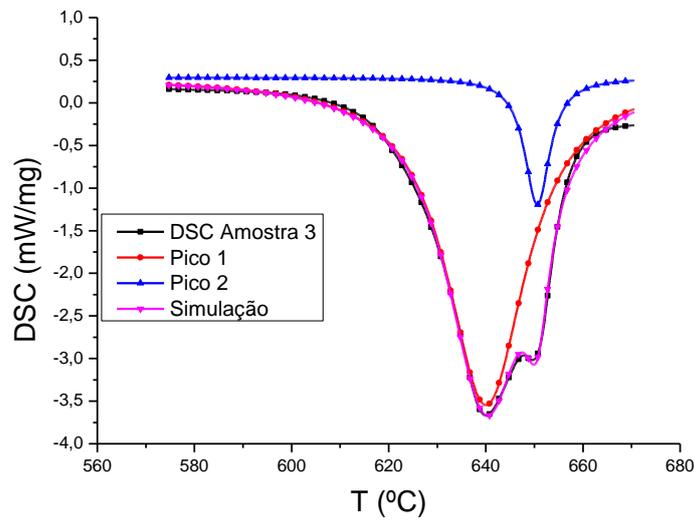
Gráfico 1 - Deconvolução do DSC usando picos de Lorenz para as amostras 1, 2 e 3 em taxa de aquecimento de  $25 \text{ K min}^{-1}$ .



a) Sample 1, heating rate: 25K/min.



b) Sample 2, heating rate: 25 K/min.

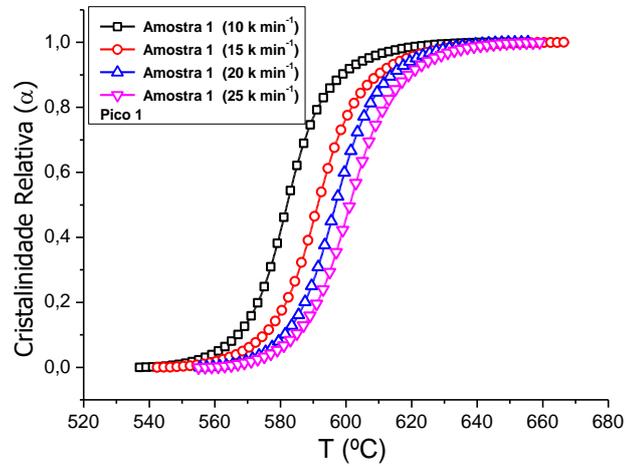


c) Sample 3, heating rate: 25 K/min.

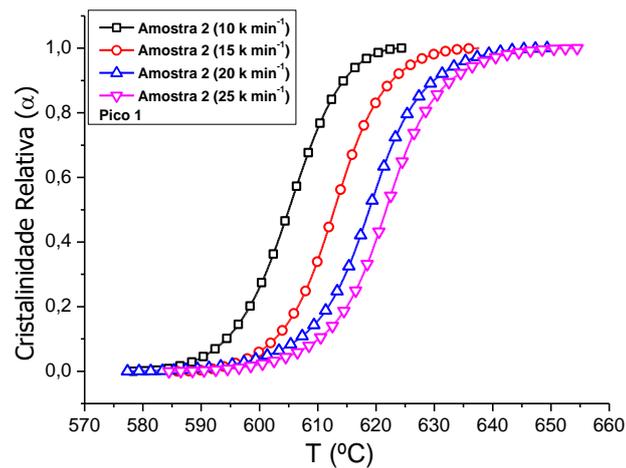
Fonte: Autor, 2019.

Após feitas as deconvoluções para todas as taxas de aquecimento de 10, 15, 20 e 25 K min<sup>-1</sup>, calculou-se a cristalinidade para cada pico e gerou-se os gráficos de cristalinidade relativa ( $\alpha$ ) versus Temperatura para o primeiro evento de cristalização (Gráfico 2) e para o segundo evento (Gráfico 3).

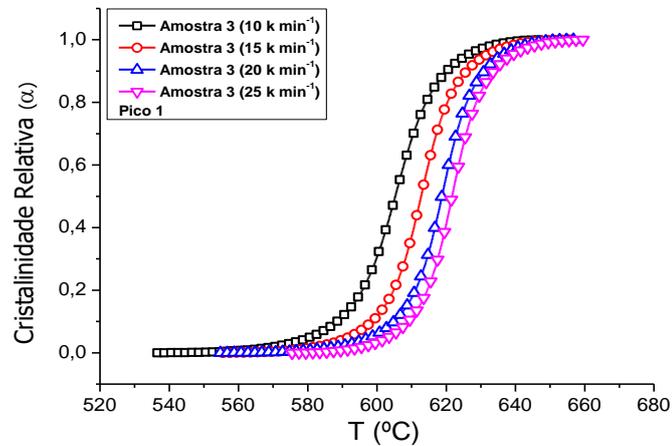
Gráfico 2 - Cristalinidade relativa do  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  em função da temperatura para as amostras 1, 2 e 3.



(a) Amostra 1  $(\text{CaO})/(\text{Al}_2\text{O}_3)=0.9$



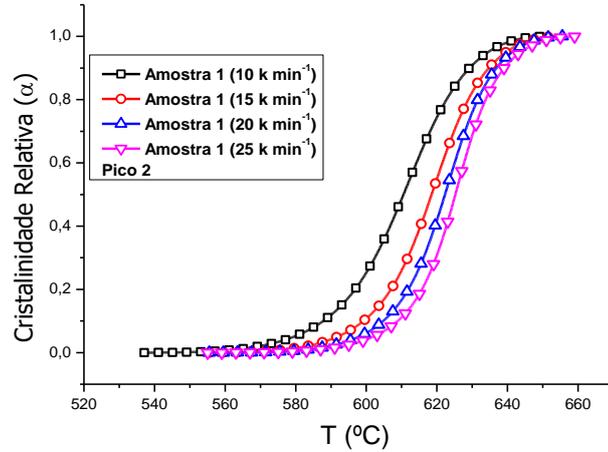
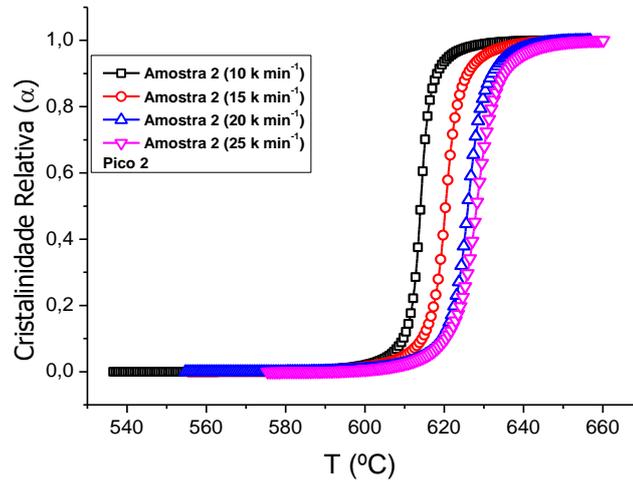
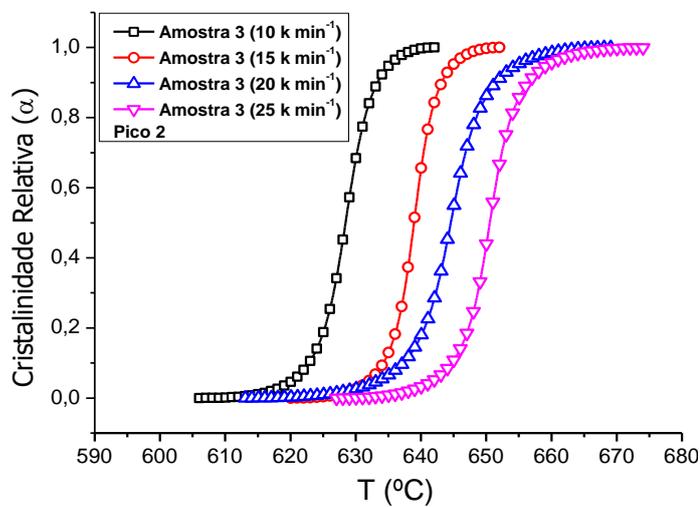
(b) Amostra 2  $(\text{CaO})/(\text{Al}_2\text{O}_3)=1$



(c) Amostra 3  $(\text{CaO})/(\text{Al}_2\text{O}_3)=1.1$

Fonte: Autor, 2019.

Gráfico 3 - Cristalinidade relativa do CaO em função da temperatura para as amostras 1, 2 e 3.

(a) Amostra 1 (CaO)/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 0.9(b) Amostra 2 (CaO)/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 1(c) Amostra 3 (CaO)/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 1.1

Fonte: Autor, 2019.

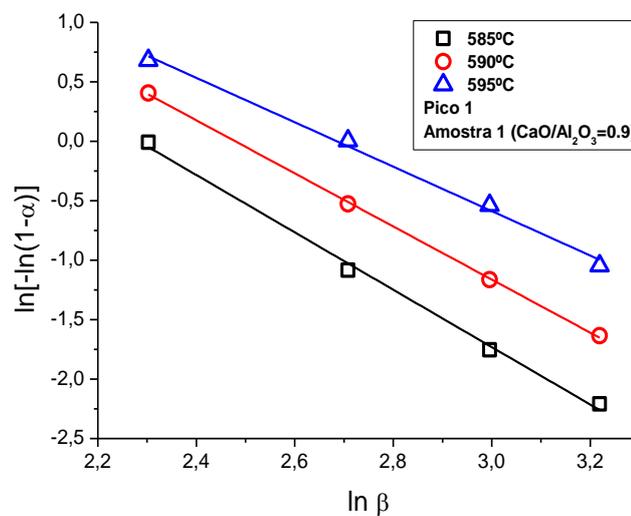
Os gráficos de cristalinidade relativa apresentam forma de “S”. Para valores de cristalinidade relativa igual a 0 (zero), temos que não há cristal formado e para valores de cristalinidade relativa igual a 1 (um), toda a amostra vítrea foi convertida em cristal.

Tendo em mãos os valores de cristalinidade em função da temperatura, podemos calcular os parâmetros de Avrami, utilizando o método Ozawa modificado proposto por Matusita-Sakka.

#### 5.4.1 Cálculo dos parâmetros de Avrami

O diagrama  $\ln[-\ln(1-\alpha)]$  versus  $\ln \beta$ , em T constante (método Ozawa modificado), nos dão linhas reta onde cada coeficiente angular é o valor do parâmetro  $n$  de Avrami em determinada temperatura.

Gráfico 4 – Diagramas de Ozawa para cristalização do  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  para as amostras 1, 2 e 3.



(a) Amostra 1 (CaO)/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)=0.9

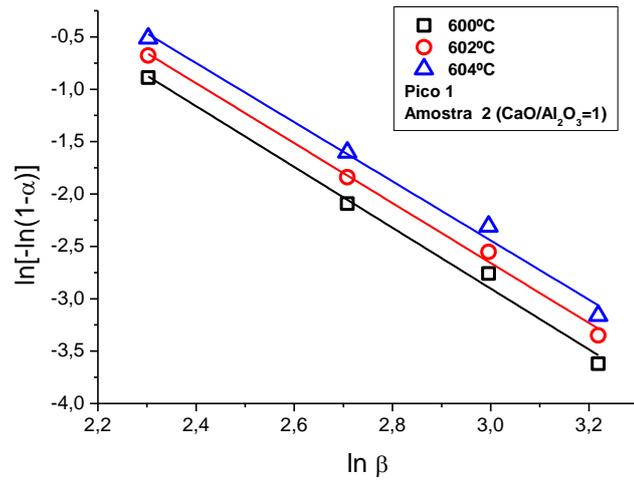
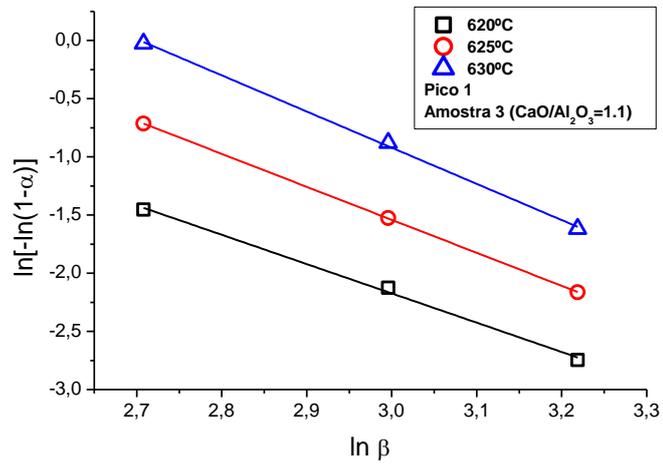
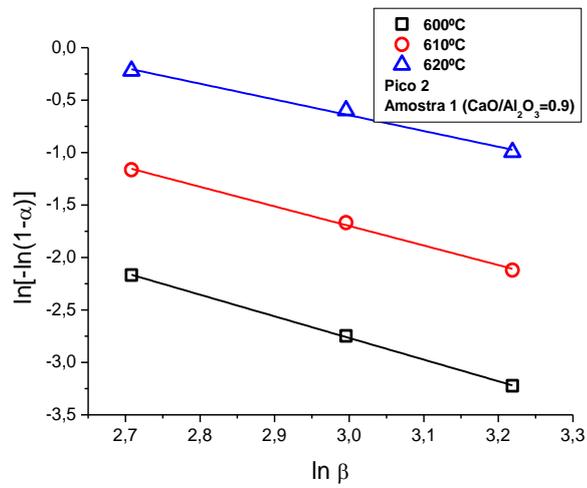
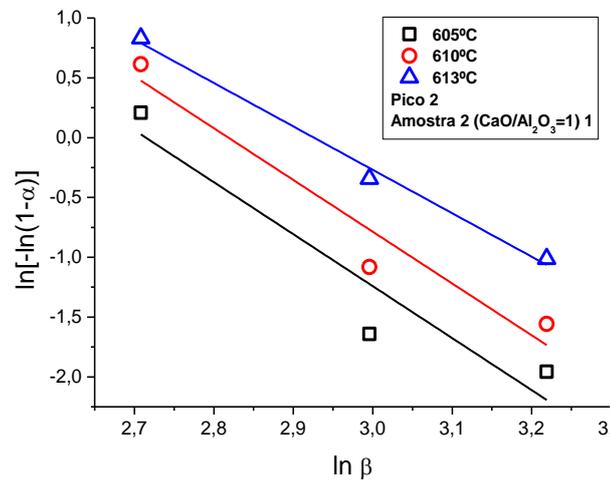
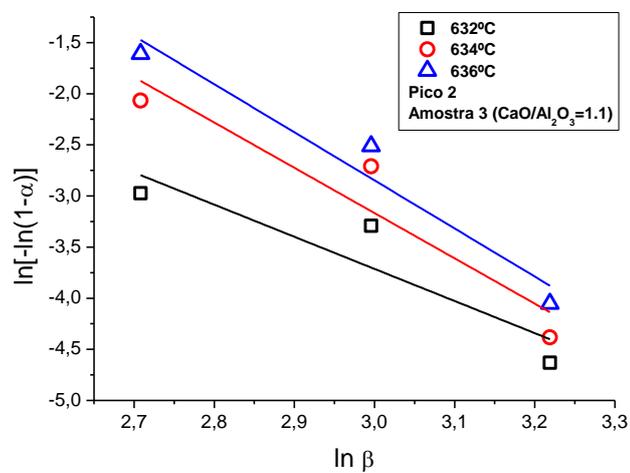
(b) Amostra 2 ( $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) = 1(c) Amostra 3 ( $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) = 1.1  
Fonte: Autor, 2019.

Gráfico 5 -Diagramas de Ozawa para cristalização do CaO para as amostras 1, 2 e 3.

(a) Amostra 1(CaO)/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) =0.9(b) Amostra 2 (CaO)/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) =1(c) Amostra 3 (CaO)/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) =1.1

Fonte: Autor, 2019.

O valor de  $n$  para cada evento de cristalização de cada amostra foi obtido a partir média dos valores de coeficiente angulares das três temperaturas diferentes. A Tabela 9, mostra os valores calculados dos parâmetros de Avrami. Estes valores devem ser combinados com as morfologias investigadas pela FE-SEM para determinar os mecanismos de cristalização.

Como pode ser visto na Figura 23 (MEV),  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  precipitou como cristais tipo placa, indicando cristalização bidimensional, para qualquer relação  $\text{CaO} / \text{Al}_2\text{O}_3$ . Com relação à cristalização de  $\text{CaO}$ , pode-se observar, também, na Figura 23, que está é bidimensional para a Amostra 1 e tridimensional para a Amostra 2 e Amostra 3.

Em relação à cristalização do  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  da Amostra 1 ( $\text{CaO} / \text{Al}_2\text{O}_3 = 0,9$ ), o valor  $n$  calculado foi próximo de 2. Isto indica cristalização em massa e crescimento bidimensional controlado por difusão, de acordo com a Tabela 4. Isso concorda com os cristais bidimensionais identificados com microscópio eletrônico na Figura 23 (a). Seguindo o raciocínio, a cristalização do  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  para a Amostra 2 e Amostra 3 ( $\text{CaO} / \text{Al}_2\text{O}_3$  de 1,0 e 1,1, respectivamente), os valores de  $n$  para o primeiro evento de cristalização são próximos de 3, o que indica o mecanismo de cristalização de cristalização em massa de crescimento bidimensional com número crescente de núcleos. Isso concorda com os cristais bidimensionais identificados com microscópio na Figura 23 (c) e Figura 23 (e). Assim, os parâmetros Avrami calculados são coerentes com as imagens de MEV, para a precipitação de  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ .

O segundo evento de cristalização é a precipitação de  $\text{CaO}$ . O valor  $n$  da amostra 1 ( $\text{CaO} / \text{Al}_2\text{O}_3 = 0,9$ ) é próximo de 2, indicando que o mecanismo de cristalização é um crescimento bidimensional controlado por difusão, com um número crescente de núcleos durante o aquecimento. Isso concorda com os cristais bidimensionais de  $\text{CaO}$ , identificados com microscópio eletrônico em temperaturas mais elevadas na Figura 23 (b). Em relação às amostras 2 e 3, os valores de  $n$  estão próximos de 4, indicando que o mecanismo de cristalização do  $\text{CaO}$  é a cristalização em massa, com crescimento tridimensional com número crescente de núcleos durante o aquecimento, conforme Tabela 2. O valor de  $n=4$  concorda com a imagem da microscopia eletrônica vistos nas Figura 21 (d) e Figura 23 (f).

A Tabela 9 mostra os valores dos parâmetros obtidos pelo modelo cinético de Matusita-Sakka e as morfologias encontradas pela análise de MEV.

Tabela 9 - Parâmetros de Avrami calculados para a devitrificação  
(Evento de cristalização 1: precipitação do  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ; Evento de cristalização 2:  
precipitação do  $\text{CaO}$ )

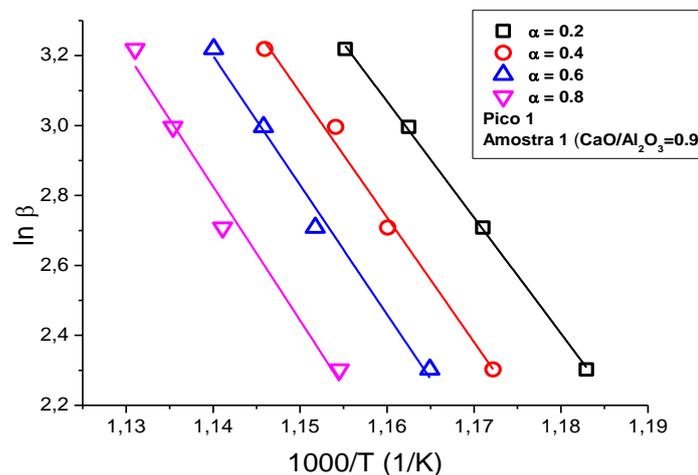
Amostras	Evento de cristalização	$n$	$m$	Morfologia (MEV)
1 ( $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3=0.9$ )	$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	2.17	1.17	bidimensional
	$\text{CaO}$	1.80	0.80	bidimensional
2 ( $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3=1$ )	$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	2.86	1.86	bidimensional
	$\text{CaO}$	4.10	3.10	tridimensional
3 ( $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3=1.1$ )	$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	3.02	2.02	bidimensional
	$\text{CaO}$	4.09	3.09	tridimensional

Fonte: Autor, 2019.

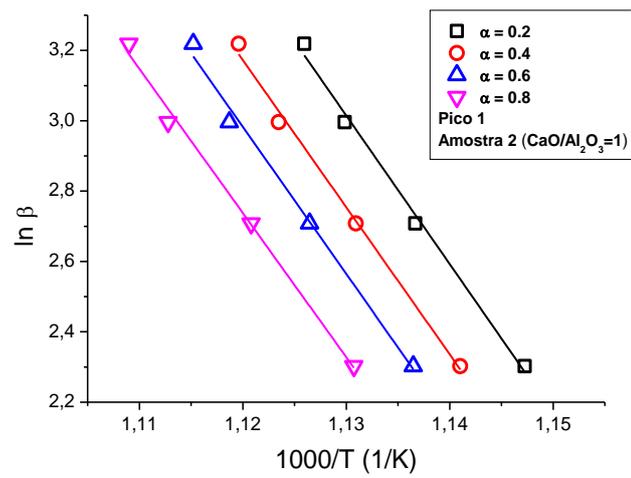
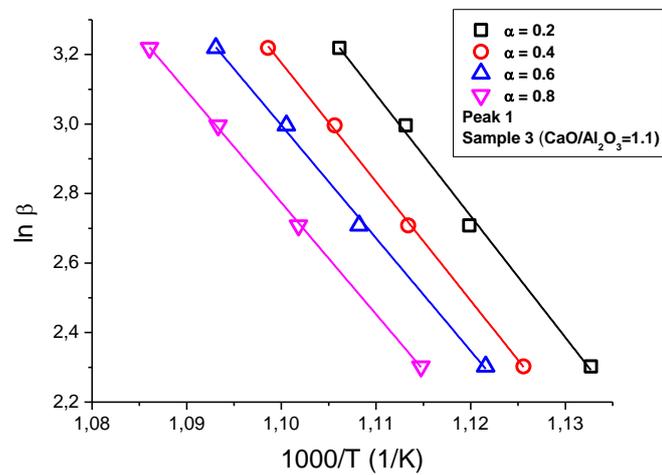
#### 5.4.2 Cálculo da energia de ativação

Os gráficos 6 e 7 mostram o plot  $\ln \beta$  em função de  $1/T$  em um  $\alpha$  constante, gera uma linha reta onde o coeficiente angular é o valor de  $n mE_G / nR$ . Utilizou-se os valores de  $m$  e  $n$  e  $R$  para calcular O valor da energia de ativação ( $E_G$ ).

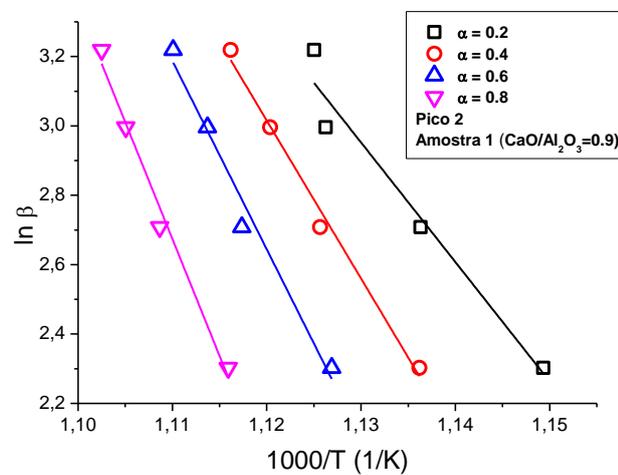
Gráfico 6 -  $\ln \beta$  versus  $1000/T$  para cristalização do  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  para as amostras 1, 2, e 3.

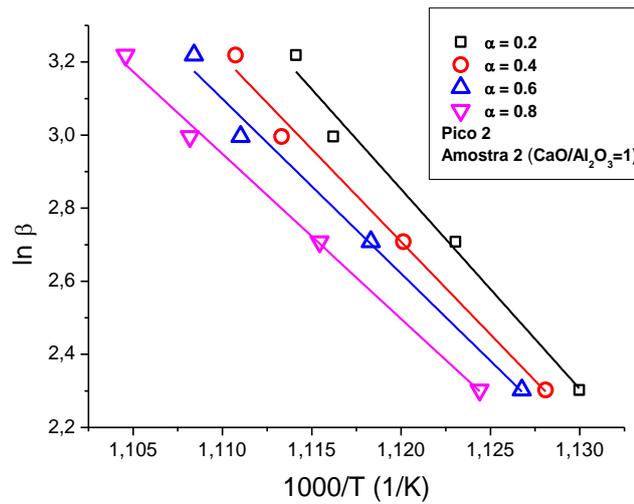
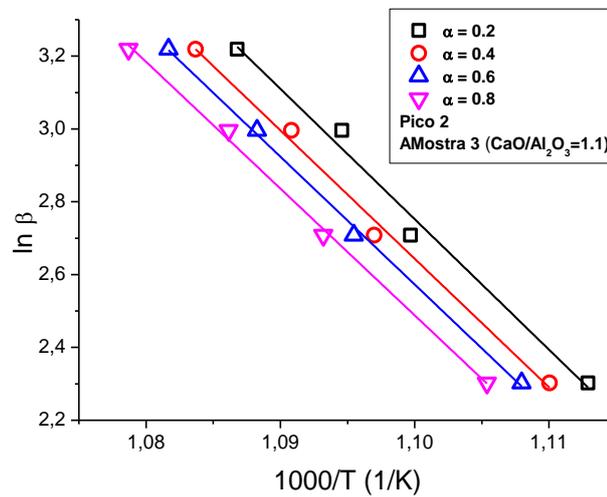


(a) Amostra 1 ( $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) = 0.9

(b) Amostra 2 ( $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3=1$ )(d) Amostra 3 ( $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3=1.1$ )

Fonte: Autor, 2019.

Gráfico 7 -  $\ln \beta$  versus  $1000/T$  para cristalização do CaO para as amostras 1, 2, e 3.a) Amostra 1 ( $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3=0.9$ )

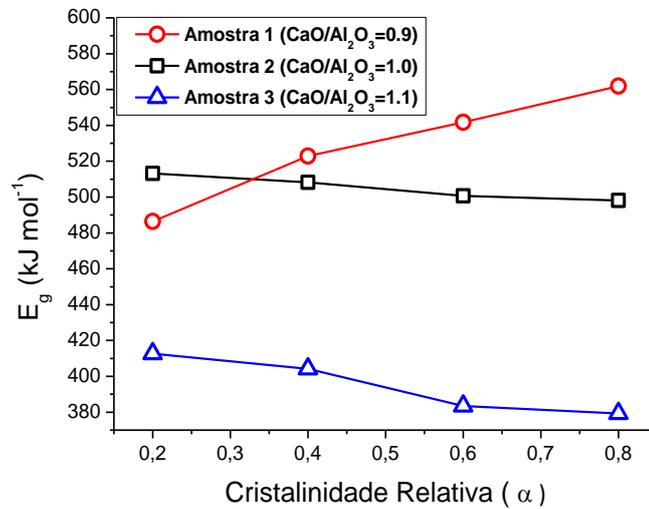
b) Amostra 2 ( $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3=1$ )c) Amostra 3 ( $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3=1.1$ )

Fonte: Autor, 2019.

Calculou-se os coeficientes angulares das retas para cada evento de cristalização em cada amostra. Posteriormente, a  $E_G$  foi calculada com e representada em função de  $\alpha$ .

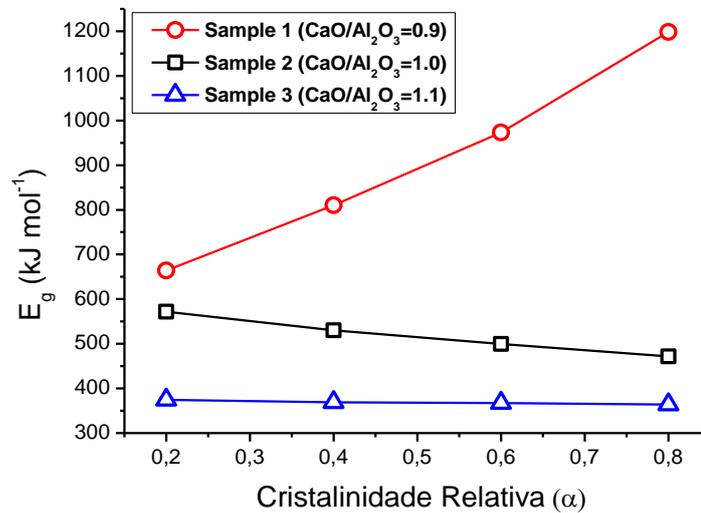
Os Gráficos 8 e 9, mostram as energias de ativação das cristalizações em função da cristalinidade relativa, para cristalização de  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  e  $\text{CaO}$

Gráfico 8 – Energia de ativação versus cristalinidade relativa, para a cristalização de  $\text{Ca}_{11}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  para as amostras 1, 2 e 3.



Fonte: Autor, 2019.

Gráfico 9 – Energia de ativação versus cristalinidade relativa, para a cristalização de  $\text{CaO}$  para as amostras 1, 2 e 3.



Fonte: Autor, 2019.

Pode-se observar que, em geral, a  $E_G$  diminui com o aumento da razão  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  para os dois eventos de cristalização. A energia de ativação para cristalização reflete a barreira de energia para cristalização. Assim, pode-se concluir que a cristalização de pós fluxantes aumenta quando se aumenta a razão  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Se compararmos a  $E_G$  ao longo da cristalização (em termos de  $\alpha$ ), podemos ver que esta aumenta para os dois eventos de cristalização na amostra 1 ( $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3=0.9$ ), indicando que uma maior concentração de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  favorece a cristalização.

A tabela 10 mostra os um resumo dos dados obtidos pelos cálculos cinéticos aplicados. Nela é possível ver os parâmetros de Avrami aproximados para os cristais formados em cada amostra e a energia de ativação média da formação de cada cristal formado.

Tabela 10– Parâmetros cinéticos calculados para as amostras 1, 2 e 3.

Amostra	Eventos de Cristalização	Parâmetros de Avrami aproximados		Energia de Ativação Média ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
		$n$	$m$	
1 ( $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3=0.9$ )	$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	2	1	528
	CaO	2	1	911
2 ( $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3=1$ )	$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	3	2	505
	CaO	4	3	518
3 ( $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3=1.1$ )	$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	3	2	395
	CaO	4	3	369

Fonte: Autor, 2019.

Em um trabalho recente de nossos colaboradores (SHU; KLUG; LI, 2019), a cinética de cristalização das mesmas amostras de pós fluxantes vítreos a partir do resfriamento dos fundidos foi estudada. Apesar da abordagem cinética ser completamente diferente da utilizada na cristalização a partir do vidro, pode-se perceber que sempre ocorre a cristalização de um aluminato de cálcio (neste caso o  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ) e os demais cristais minoritários, o  $\text{LiAlO}_2$  e o  $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ . As energias de ativação da cristalização pelo resfriamento do pó fluxante vítreo fundido variou de 300 a 1000  $\text{kJ mol}^{-1}$  para o aluminato de cálcio.

Em um outro estudo, Wang (WANG; SHU; CHOU, 2013), a cinética de cristalização a partir de pós fluxantes vítreos a base de CaO,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$  utilizando o modelo cinético de Matusita-Sakka e encontrou valores médios de energias de ativação em torno de 400  $\text{kJ/mol}$  em suas amostras. Apesar dos pós fluxantes possuírem composição diferente, podemos perceber uma semelhança entre os valores encontrados por Wang, exceto pela cristalização do CaO na amostra 1 do material, do presente trabalho, que apresentou uma média de 900  $\text{kJ/mol}$ .

A respeito da energia de ativação calculada, podemos inferir que taxa de crescimento de cristal  $U$  em função da mudança de energia livre de Gibbs para cristalização e energia de ativação cinética é dada pela equação 13, vista anteriormente:

$$U = U_0 \exp(-E/RT) [1 - \exp(-\Delta G/RT)]$$

Onde  $U_0$  é o fator pré-exponencial,  $\Delta G$  é a mudança de energia livre de Gibbs para cristalização, e  $E$  é a energia de ativação para transferência de massa através da interface vidro-cristal. Em temperaturas relativamente baixas, a dependência da temperatura do termo  $[1 - \exp(-\Delta G / RT)]$  é insignificante em comparação com o  $\exp(-E / RT)$ . Portanto,  $E$  pode ser considerado como a energia de ativação do crescimento de cristais. De acordo com o modelo de Matusita-Sakka, a nucleação ocorre entre a temperatura de transição vítrea e a temperatura de início para um pico de DSC. Portanto, um pico de DSC pode ser atribuído apenas ao crescimento de cristais.

Como a energia de ativação da cristalização é determinada principalmente pela transferência de massa através da interface, o coeficiente de difusão dos fluxos vítreos poderia ser empregado para interpretar a dependência da composição da energia de ativação obtida neste trabalho. Existem poucas informações sobre o coeficiente de difusão dos pós fluxantes vítreos na literatura. Os dados de viscosidade dos pós fluxantes podem ser empregados para refletir qualitativamente a dependência da composição do coeficiente de difusão considerando a equação de Stokes-Einstein:

$$D = \frac{kT}{6\pi r\eta} \quad (31)$$

Onde  $D$  é o coeficiente de difusão do íon na escória,  $T$  é a temperatura absoluta,  $k$  é a constante de Boltzmann,  $r$  é o raio do íon na escória e  $\eta$  é a viscosidade.

A partir da equação acima, pode-se notar que o coeficiente de difusão dos íons na escória é inversamente proporcional à viscosidade da escória. Kim (KIM; SOHN, 2014) mediu a viscosidade de pós fluxantes de cálcio-aluminato contendo  $\text{Na}_2\text{O}$ . Foi visto que maiores razões de  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  em conteúdo fixo de  $\text{B}_2\text{O}_3$  diminuiram a viscosidade dos pós fluxantes. Com o aumento da relação  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , a viscosidade diminui, isto é, o coeficiente de difusão dos íons aumenta. Consequentemente, a barreira para difusão diminui com o aumento da razão

CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Isso é coerente com o que foi encontrado.

Por outro lado, as informações estruturais dos pós fluxantes vítreos também poderiam ser usadas para explicar a dependência da composição para cristalização. As estruturas de CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O foram investigadas por (KIM; SOHN, 2014) e (SHU et al., 2016) usando espectroscopia Raman. Com o aumento da razão CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pode-se perceber que a rede de aluminatos nos pós fluxantes foi modificada, assim, as unidades estruturais tornaram-se mais simples e o grau de polimerização da rede de aluminatos para pós fluxantes foi reduzido. Desse modo, ao aumentar a razão CaO / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a viscosidade deve diminuir e o coeficiente de difusão deve aumentar, reduzindo a barreira de energia para a transferência de íons do interior para a interface vidro-cristal. Esse processo favorece a cristalização, o que pode ser interessante para o controle da transferência de calor horizontal entre o molde e o aço durante o lingotamento.

## 6. CONCLUSÕES

A cinética de cristalização dos pós fluxantes livres de fluoreto de  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Li}_2\text{O}$  durante o aquecimento foi investigada. As seguintes conclusões foram obtidas:

- Identificou-se os cristais formados e a sequência de cristalização ( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  e  $\text{CaO}$ ) através das técnicas de DSC e DRX e MEV.
- Desvendou-se a morfologia dos cristais formados para cada cristal em cada amostra: Bidimensional para o  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ , em todas as amostras e para o  $\text{CaO}$  na amostra 1; tridimensional para os cristais de  $\text{CaO}$  para as amostras 2 e 3.
- Comparou-se a morfologia estudada por MEV com os valores dos parâmetros de Avrami calculados pelo modelo cinético de Matusita-Sakka e foi obtida correlação.
- Calculou-se a energia de ativação para a cristalização do pó fluxante vítreo a base de  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  através do modelo cinético de Matusita-Sakka.
- Os pós fluxantes à base de  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  possuem um grande potencial para ser aplicado como uma espécie livre de fluoreto e  $\text{SiO}_2$  no lingotamento contínuo de placas de aços Trip/Twip.

## REFERÊNCIAS

- AKERMAN, M. **Natureza , Estrutura e Propriedades do Vidro**. 1. ed. São Paulo: Centro Técnico de Elaboração de Vidro, 2000. v. 1 Disponível em: <<http://www.ceap.br/material/MAT10052011151508.pdf>>
- AUGIS, J. A.; BENNETT, J. E. Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger method. **Journal of Thermal Analysis**, v. 13, p. 283–292, 1978.
- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras**. 1. ed. Porto Alegre: CEMM, 2007.
- FRIEDMAN, H. L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. **Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia**, v. 6, n. 1, p. 183–195, 2007.
- GABBOTT, P. **Principles and Applications of Thermal Analysis**. 1. ed. Oxford: Blackwell, 2008.
- GAO, Y. Q.; WANG, W. On the activation energy of crystallization in metallic glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 81, p. 129–134, 1986.
- GARCIA, A.; SANTOS, C. A.; SPIM, J. A. **Lingotamento Contínuo de Aços**. 1. ed. São Paulo: ABM, 2006.
- GUPTA, A. K.; JENA, A. K.; CHATURVEDI, M. C. A differential technique for the determination of the activation energy of precipitation reactions from differential scanning calorimetric data. **Scripta Metallurgica**, v. 22, n. 3, p. 369–371, 1988.
- KIM, G. H.; SOHN, I. Role of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the viscosity and structure in the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-based system. **Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science**, v. 45, n. 1, p. 86–95, 2014.
- KISSINGER, H. E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. **Analytical Chemistry**, v. 29, n. 11, p. 1702–1706, 1957.
- KLUG, J. L. et al. F-free mould powders for low carbon steel slab casting – technological parameters and industrial trials. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 43, n. 8, p. 559–563, 2016.
- KLUG, J. L. et al. Fluorine-free mould powders for billet casting - Technological parameters and industrial tests. **Steel Research International**, v. 83, n. 8, p. 791–799, 2012. a.
- KLUG, J. L. et al. Fluorine-free mould powders for slab casting: Crystallization control in the CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. **Steel Research International**, v. 83, n. 12, p. 1186–1193, 2012. b.
- KLUG, J. L. **Crystallisation Control for Fluorine-free Slags Using the Single Hot Thermocouple Technique**. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica) e de Materiais – Technische Universität Bergakademie Freiberg and Universidade Federal do

Rio Grande do Sul, 2012. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10183/61400>>

KRASILNIKOV, A. et al. Local Heat Transfer Through Mold Flux Film and Optimal Narrow Face Taper Adjustment, p. 2485–2493, 2016.

LI, J. et al. Investigation on Properties of Fluorine-Free Mold Fluxes Based on CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System. **Steel Research International**, v. 88, n. 9, 2017.

MATSUSITA, K.; SAKKA, S. Kinetic Study on Non-Isothermal Crystallization of Glass by Thermal Analysis. **Bulletin of the Institute for Chemical Research**, v. 59, p. 159–171, 1981.

MATUSITA K.; KOMATSU T.; YOKOTA R. Kinetics of non-isothermal crystallization process and activation energy for crystal growth in amorphous materials. **Journal of Materials Science**, v. 19, n. 1, p. 291–296, 1984.

MATUSITA, K.; SAKKA, S. Kinetic Study on Crystallization of Glass. **Glass**, v. 39, p. 741–746, 1980.

MILLS, K. C. et al. Performance and properties of mould fluxes. **Ironmaking & Steelmaking**, v. 32, n. 1, p. 26–34, 2005.

MIZUNO, H. et al. Analysis of the Crystallization of Mold Flux for Continuous Casting of Steel. **ISIJ International**, v. 48, n. 3, p. 277–285, 2008.

NOGUEIRA, N. A. **Síntese, Caracterização e Aplicação de Nanopartículas de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Produzidas Via Método Sol-Gel Protéico**. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013. Disponível em: <<http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/7869>>

OZAWA, T. Kinetics of non-isothermal. **Polymer**, v. 12, p. 150–158, 1971.

OZAWA, T. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 38, n. 11, p. 1881–1886, 1965.

PEREIRA, R. O. **Modelamento matemático do escoamento turbulento, da transferência de calor e da solidificação no distribuidor e na máquina de lingotamento contínuo**. 2004. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2004. Disponível em: <<https://repositorio.ufmg.br/handle/1843/BUOS-8DVEEE>>

PINHEIRO, C. A.; SAMARASEKERA, I. V.; BRIMACOMBE, J. K. **Mold Flux for continuous casting casting of steel. Part I**. Vancouver The University of British Columbia, 1994. a.

PINHEIRO, C. A.; SAMARASEKERA, I. V.; BRIMACOMBE, J. K. **Mold Flux for continuous casting casting of steel. Part II**. Vancouver The University of British Columbia, 1994. b.

PINHEIRO, C. A.; SAMARASEKERA, I. V.; BRIMACOMBE, J. K. **Mold Flux for continuous casting. Part III**. Vancouver The University of British Columbia, 1994. c.

- PINHEIRO, C. A.; SAMARASEKERA, I. V.; BRIMACOMBE, J. K. **Mold Flux for continuous casting of steel. Part IV.** Vancouver The University of British Columbia, 1995. a.
- PINHEIRO, C. A.; SAMARASEKERA, I. V.; BRIMACOMBE, J. K. **Mold Flux for continuous casting of steel. Part V.** Vancouver The University of British Columbia, 1995. b.
- PRATAP, A.; PATEL, A. T. *Crystallization Kinetics of Metallic Glasses*, 2000.
- RIZZO, E. M. **Introdução aos Processos Siderúrgicos**. 1. ed. São Paulo: ABM, 2005.
- RIZZO, E. M. **Introdução aos Processos de Lingotamento Contínuo dos Aços**. 1. ed: São Paulo: ABM, 2006.
- SALES, A. A. **Utilização da calorimetria exploratória diferencial para caracterização de escória fluxante CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. 2017. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Metalúrgica) – Centro de tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017. Disponível em:  
<<http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/22587>>
- ŠESTÁK, J.; ŠIMON, P. **Thermal Analysis of Micro , Nano- and Non-Crystalline Materials Hot Topics in Thermal Analysis and Calorimetry**. 1. ed. Budapest: Springer Netherlands, 2013.
- SHELBY, J. E. **Introduction to Glass Science and Technology**. 1. ed: The Royal Society of Chemistry, 1999.
- SHELBY, J. E. **Introduction to Glass Science and Technology**. 2. ed: The Royal Society of Chemistry, 2005.
- SHU, Q. et al. Thermodynamics and Structure of CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3 Mass Pct B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Slag at 1773 K (1500 °C). **Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science**, v. 47, n. 6, p. 3527–3532, 2016.
- SHU, Q.; KLUG, J. L.; LI, Q. Non-Isothermal Melt Crystallization Kinetics for CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> F-Free Mould Fluxes. **ISIJ International**, v. 59, n. 6, p. 1057–1063, 2019.
- SOUSA, E. C. **Cinética de cristalização em vidros teluritos do sistema TLWN**. 2013. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais) – Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2013. Disponível em:  
<[http://bdtd.ibict.br/vufind/Record/UNSP\\_c2666f6213067af716e49d02dee496b0](http://bdtd.ibict.br/vufind/Record/UNSP_c2666f6213067af716e49d02dee496b0)>
- SOUZA, T. V. **Caracterização de Escória de Conversor a Oxigênio Obtida no Processo BSSF Antes e Após Tratamento Hidrometalúrgico**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016. Disponível em: <<http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/22587>>
- STARINK, M. J. Kinetic equations for diffusion-controlled precipitation reactions. **Journal of Materials Science**, v. 32, n. 15, p. 4061–4070, 1997.
- THOMAS, B. G. et al. Continuous Casting. **Elsevier Science**, v. 2, p. 1595–1599, 2001.

VYAZOVKIN, Sergey; WIGHT, Charles A. Isothermal and nonisothermal reaction kinetics in solids: In search of ways toward consensus. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 101, n. 44, p. 8279–8284, 1997.

WANG, W.; CAI, D.; ZHANG, L. A Review of Fluorine-free Mold Flux Development. **ISIJ International**, v. 58, n. 11, p. 1957–1964, 2018.

WANG, Z.; SHU, Q.; CHOU, K. Crystallization kinetics and structure of mold fluxes with SiO<sub>2</sub> being substituted by TiO<sub>2</sub> for casting of titanium-stabilized stainless steel. **Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science**, v. 44, n. 3, p. 606–613, 2013.

WATANABE, T.; FUKUYAMA, H.; NAGATA, K. Stability of cuspidine (3CaO·2SiO<sub>2</sub>·CaF<sub>2</sub>) and phase relations in the CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> system. **ISIJ International**, v. 42, n. 5, p. 489–497, 2002.

WU, T. et al. Review of Mold Fluxes for Continuous Casting of High-Alloy (Al, Mn, Ti) Steels. **Steel Research International**, v. 90, n. 1, p. 1800424, 2018.

ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. **Journal of the American Chemical Society**, v. 54, n. 10, p. 3841–3851, 1932.

ZANOTTO, E. D.; MAURO, J. C. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 471, n. March, p. 490–495, 2017.

## APÊNDICE

Apêndice A - Artigo submetido à revista Metallurgical and Materials Transactions B. em julho de 2019.



# METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS B



[home](#)  
 [author instructions](#)  
 [reviewer instructions](#)  
 [key reader instructions](#)  
 [logout](#)  
 [contact Journal](#)  
 [journal overview](#)

<b>Manuscript #</b>	E-TP-19-561-B
<b>Current Revision #</b>	0
<b>Submission Date</b>	2019-07-17
<b>Current Stage</b>	Under Consideration
<b>Title</b>	Crystallization Kinetics for Glassy CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Na <sub>2</sub> O-Li <sub>2</sub> O Fluoride-Free Mold Fluxes
<b>Manuscript Type</b>	Technical Publication
<b>Symposia</b>	N/A
<b>Classification</b>	Physical Chemistry
<b>Corresponding Author</b>	Qifeng Shu (University of Science and Technology Beijing)
<b>Contributing Authors</b>	Qiangqi Li , Samuel L. Medeiros , Jeferson L. Klug
<b>Abstract</b>	Crystallization kinetics of glassy CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Na <sub>2</sub> O-Li <sub>2</sub> O fluoride-free mold fluxes for samples with different w(CaO)/w(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) ratios were investigated by Differential scanning calorimeter (DSC) and Field-emission environmental scanning electron microscopy (FE-SEM/EDS) techniques. The first crystal, which precipitates during heating from glass, is Ca <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>33</sub> , followed by CaO. For the first crystal, which precipitates as plate-like (two-dimensional), it was found, when using the Matusita-Sakka model, agreements between the calculated Avrami parameters and the micrographs got from electron microscope were reached. In the same way, agreements were found for the second event - CaO precipitation -, which grows two-dimensional or three-dimensional, depending on the w(CaO)/w(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) ratio. The most important event (in terms of energy liberated and amount of crystals) is Ca <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>33</sub> precipitation. For this event the effective activation energy for crystallization, E <sub>G</sub> , decreases with the increase of w(CaO)/w(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) ratio. The activation energy for crystallization reflects the energy barrier for crystallization. Thus, it can be concluded that mold fluxes crystallization during heating is enhanced when increasing the w(CaO)/w(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) ratio.
<b>Key Reader</b>	Not Assigned
<b>Key Words</b>	mold flux, crystallization, differential scanning calorimeter, devitrification
<b>Subject Areas</b>	Continuous casting, Crystal growth, Kinetics, Slag chemistry, Solidification processing

Apêndice B- Fluxograma da metodologia utilizada para o cálculo da cinética utilizando o modelo de Matusita-Sakka.

