



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

ROBÉRIO LIMA BARBOSA

APLICAÇÃO DA TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL NO
DESENVOLVIMENTO DE PÓS FLUXANTES SEM FLÚOR PARA AÇOS
PERITÉTICOS

FORTALEZA

2021

ROBÉRIO LIMA BARBOSA

APLICAÇÃO DA TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL NO DESENVOLVIMENTO
DE PÓS FLUXANTES SEM FLÚOR PARA AÇOS PERITÉTICOS

Trabalho de conclusão de curso apresentada ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Orientador: Prof. Dr. Ing. Jeferson Leandro Klug

Coorientador: Prof. Dr. Nestor Cezar Heck

FORTALEZA

2021

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)

B211a Barbosa, Robério Lima.

Aplicação da termodinâmica computacional para o desenvolvimento de pós fluxantes sem flúor para aços peritéticos / Robério Lima Barbosa. – 2021.
56 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia Metalúrgica, Fortaleza, 2021.

Orientação: Prof. Dr. Jeferson Leandro Klug.

Coorientação: Prof. Dr. Nestor Cezar Heck.

1. Escória. 2. Pós fluxante sem flúor. 3. Perovskita. I. Título.

CDD 669

ROBÉRIO LIMA BARBOSA

APLICAÇÃO DA TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL NO DESENVOLVIMENTO
DE PÓS FLUXANTES SEM FLÚOR PARA AÇOS PERITÉTICOS

Trabalho de conclusão de curso apresentada ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Aprovada em: __/__/____.

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)

Msc. Samuel Lucas Santos Medeiros
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

Aos meus pais Raimundo e Severina.

Ao meu irmão Rogério.

Aos familiares, professores e amigos.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Ing. Jeferson Lendro Klug, pela excelente orientação e disponibilidade em todos os momentos.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Nestor Cezar Heck da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) pela ajuda nas simulações termodinâmicas, disponibilidade e auxílio no desenvolvimento dos resultados desse trabalho.

Ao Msc. Samuel Lucas Santos Medeiros e funcionário da Universidade Federal do Ceará (UFC) pelo apoio desde o início do trabalho, por toda paciência e disponibilidade.

Aos professores e servidores do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará.

“Cada vez que você faz uma escolha está transformando sua essência em alguma coisa um pouco diferente do que era antes. C.S. Lewis.”

RESUMO

Durante o lingotamento contínuo, o aço inicia a solidificação formando uma casca sólida a partir do contato com o molde de cobre. Uma vez que o pó fluxante é lançado sobre o aço líquido no molde e funde sobre a superfície do aço, a escória se infiltra entre o molde e a casca de aço sendo exposta a diferentes condições de resfriamento, que podem favorecer ou impedir a sua cristalização. Nos pós fluxantes, os fluoretos podem reduzir a temperatura de fusão e a viscosidade da escória, além de serem importantes para a precipitação da fase chamada de cuspidina ($\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$) que é vital para o controle da transferência de calor entre o aço líquido e o molde. No entanto, os fluoretos irão reagir com o SiO_2 formando um composto de baixo ponto de fusão (SiF_2) que irá evaporar para a atmosfera durante o lingotamento do aço e também irão formar o composto HF gasoso o qual é um dos grandes vilões do processo por ser terrivelmente tóxico. Além da preocupação ambiental, os fluoretos gerados por essas reações também causarão problemas de corrosão nos equipamentos de lingotamento contínuo. Portanto, é urgente o desenvolvimento de escórias fluxantes livres de flúor. Considerando o desenvolvimento de pós fluxantes sem flúor para o lingotamento de placas de aço peritético, o controle da cristalização é essencial. O principal problema é efetivamente controlar a transferência de calor entre a casca de aço e o molde. O objetivo do presente trabalho é analisar os efeitos dos componentes de um novo pó fluxante sem flúor para o lingotamento contínuo de placas de aços peritéticos, substituindo o sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$ pelo sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$, considerando a relação entre temperatura, composição e a precipitação de cristais capazes de conferir propriedades semelhantes às propriedades de pós fluxantes à base de flúor. Com o auxílio da termodinâmica computacional o presente trabalho partiu do sistema básico $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ na temperatura de 1200°C , percebeu-se que a adição de Na_2O , MgO e B_2O_3 é muito eficaz na diminuição da temperatura *liquidus* da escória fluxante. Posteriormente avaliou-se a relação desses componentes com a adição de 5 wt% de TiO_2 na precipitação da fase perovskita (CaTiO_3), que atua de forma semelhante à cuspidina no controle da cristalização, permitindo que o novo sistema possa substituir o antigo. Por fim, foi analisada a proporção dos diferentes cristais precipitados durante um resfriamento partindo de 1200°C até 900°C o que permitiu perceber que o novo pó fluxante apresenta excelentes perspectivas como substituto dos tradicionais pós fluxantes à base de flúor.

Palavras-chave: Escória; Pó Fluxante Sem Flúor; Perovskita.

ABSTRACT

During continuous casting, the steel starts to solidify forming a strand shell from contact with the copper mold. Once the mold flux is released on the liquid steel in the mold and melts on the steel surface, the slag infiltrates between the mold and the strand shell and is exposed to different cooling conditions, which can favor or prevent its crystallization. In mold fluxes, fluorides can reduce the melting temperature and slag viscosity, in addition to being important for the precipitation of the phase called cuspidine ($\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$) which is vital for controlling the heat transfer between the liquid steel and the mold. However, fluorides will react with SiO_2 to form a low melting point compound (SiF_2) that will evaporate into the atmosphere during steel casting and will also form the HF gas compound which is one of the major villains of the process by being terribly toxic. In addition to the environmental concern, the fluorides generated by these reactions will also cause corrosion problems in the continuous casting equipment. Therefore, there is an urgent need to develop fluorine-free slags. Considering the development of fluorine-free mold fluxes for the casting of peritectic steel plates, control of crystallization is essential. The main problem is to effectively control the heat transfer between the steel shell and the mold. The objective of the present work is to analyze the effects of the components of a new fluorine-free flowing powder for the continuous casting of peritectic steel plates, replacing the $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$ system by the $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ system, considering the relationship between temperature, composition and precipitation of crystals capable of imparting properties similar to the properties of fluorine-based mold fluxes. With the aid of computational thermodynamics the present work started from the basic system $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ at a temperature of 1200°C , it was noticed that the addition of Na_2O , MgO and B_2O_3 is very effective in decreasing the liquidus temperature of the flux slag. Subsequently, the relationship of these components was evaluated with the addition of 5 wt% of TiO_2 in the precipitation of the perovskite phase (CaTiO_3), which acts in a similar way to cuspidine in the control of crystallization, allowing the new system to replace the old one. Finally, the proportion of the different crystals precipitated during cooling from 1200°C to 900°C was analyzed, which allowed us to perceive that the new mold flux presents excellent perspectives as a substitute for the traditional fluorine based flux powders.

Keywords: Slag; Fluorine-free Mold Flux; Perovskite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Representação esquemática de uma máquina de lingotamento contínuo	17
Figura 2	– Representação esquemática da atuação do pó fluxante no molde	18
Figura 3	– Relação entre a área percentual de poros no fluxante e a taxa média de transferência de calor	21
Figura 4	– Diagrama esquemático mostrando a influência do isolamento térmico na região do menisco e o aprisionamento de bolhas. (A) isolamento melhorado (B) isolamento regular	22
Figura 5	– Teores da composição de pós fluxantes	24
Figura 6	– Efeito de diferentes componentes sobre as propriedades dos pós fluxantes..	25
Figura 7	– Relação entre a Temperatura de Cristalização e a taxa média de transferência de calor	26
Figura 8	– Efeito da Razão de Cristalização do Fluxante sobre a ocorrência de trincas longitudinais na superfície do aço	26
Figura 9	– Efeito da cristalização sobre a frequência de quebras por agarramento.....	27
Figura 10	– Influência da relação $\text{CaO} / \text{SiO}_2$ na temperatura de cristalização	28
Figura 11	– Influência da Basicidade na razão de cristalização	28
Figura 12	– Influência da presença de alumina sobre a razão de cristalização do fluxante.....	28
Figura 13	– Influência da presença de fluoretos sobre a razão de cristalização do fluxante	29
Figura 14	– Representação do logaritmo da viscosidade de pós fluxantes em função do inverso da temperatura	30
Figura 15	– Diagrama Fe-C com indicação da região onde ocorre a transformação peritética	32
Figura 16	– Esquema do processo de combinação de estruturas de silicatos com estruturas de titânio	36

Figura 17 – Esquema do processo de combinação de estruturas de silicatos com estruturas de $[\text{BO}_3]^-$ e $[\text{BO}_4]^-$	38
Figura 18 – Equilíbrio de fases do sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	41
Figura 19 – Equilíbrio de fases do sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; área marcada em amarelo da figura 16 ampliada	42
Figura 20 – Equilíbrio de fases do sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ (1200 °C e 1MPa)	43
Figura 21 – Equilíbrio de fases do sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O- B}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ (1200 °C e 1MPa)	44
Figura 22 – Equilíbrio de fases do sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-MgO-TiO}_2$ (1200 °C e 1MPa)	45
Figura 23 – Indicações dos pontos de Basicidade 1 no equilíbrio de fases do sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-MgO-TiO}_2$ (1200 °C e 1MPa)	46
Figura 24 – Resultado de DSC para a amostra com 12 <i>wt%</i> de Na_2O em diferentes taxas de resfriamento a partir de 1400°C; Taxas de 15, 20, 25 e 30 °C/min	50

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Massa das fases precipitadas na escória fluxante durante o resfriamento a partir de 1200°C até 900°C	48
Gráfico 2 – Fração mássica das fases no resfriamento a partir de 1200°C até 900 °C	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição do pó fluxante sem flúor utilizada nas simulações (1200 °C e 1MPa)	40
Tabela 2 – Dados do resfriamento do pó fluxante sem flúor (massas em gramas)	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DTA	Diferencial Termal Analysis
DSC	Diferencial Scanning Calorimetry

LISTA DE SÍMBOLOS

T	Temperatura absoluta
%	Porcentagem
K	Kelvin
A	Constante de Arrhenius
R	Constante Universal dos Gases
η	Viscosidade
°C	Temperatura Celsius
Pa	Pressão em Pascal
G	Gramas

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Descrição Geral	14
1.2	Motivação	14
2	OBJETIVOS	15
2.1	Objetivos Gerais	15
2.2	Objetivos Específicos	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1	Processo de Lingotamento Contínuo dos aços	16
3.1.2	<i>Lubrificação do Molde</i>	17
3.2	Pós Fluxantes: Funções e Propriedades	18
3.2.1	<i>Funções dos pós fluxantes</i>	19
3.2.1.1	<i>Lubrificação</i>	19
3.2.1.2	<i>Transferência de Calor</i>	20
3.2.1.3	<i>Isolamento térmico</i>	21
3.2.1.4	<i>Proteção contra reoxidação do aço líquido</i>	22
3.2.1.5	<i>Absorção de inclusões</i>	22
3.2.2	Propriedades dos Pós Fluxantes	23
3.2.2.1	<i>Composição Química</i>	23
3.2.2.2	<i>Temperatura de Cristalização</i>	25
3.2.2.3	<i>Viscosidade</i>	29
3.2.2.4	<i>Comportamento de Fusão</i>	31
3.3	Pós Fluxantes para aços peritéticos	32
3.3.1	<i>Transformação peritética</i>	32
3.3.2	<i>Problema das Trincas Longitudinais em aços hipo-peritéticos durante o lingotamento contínuo</i>	32
3.3.3	<i>Pós fluxantes de alta basicidade para diminuir a ocorrência de trincas longitudinais em aços peritéticos</i>	33
3.4	Pós fluxantes sem flúor	34
3.4.1	A importância e os problemas dos fluoretos nos pós fluxantes	34

3.4.2	Efeito de óxidos alternativos nas propriedades dos pós fluxantes sem flúor	35
3.4.2.1	<i>Efeito do TiO₂ nas propriedades dos pós fluxantes</i>	35
3.4.2.2	<i>Efeito do Na₂O e B₂O₃ nas propriedades dos pós fluxantes</i>	37
3.4.3	O uso da termodinâmica computacional na metalurgia	38
4	MATERIAIS E MÉTODOS	40
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
5.1	Simulação do sistema CaO–SiO ₂ –Al ₂ O ₃	41
5.2	Relação entre a adição de Na ₂ O, B ₂ O ₃ e MgO e a proporção de fase líquida na escória	42
5.3	Efeito da adição de TiO ₂ na precipitação da perovskita	44
5.4	Fração mássica de fases no resfriamento	46
6	CONCLUSÕES	51
	REFERÊNCIAS	52

1. INTRODUÇÃO

1.1 Descrição Geral

Durante o lingotamento contínuo, o aço inicia a solidificação a partir do contato com o molde de cobre formando uma casca sólida. Uma vez que o pó fluxante é lançado sobre o aço líquido no molde e funde sobre a superfície do aço, a escória se infiltra entre o molde e a casca de aço sendo exposta a diferentes condições de resfriamento, que podem favorecer ou impedir a sua cristalização. De fato, é comum ver regiões vítreas da escória em áreas de alta taxa de resfriamento, juntamente com regiões cristalinas em áreas de baixa taxa de resfriamento. O flúor presente nos pós fluxantes usuais é fundamental para conferir as propriedades necessárias ao bom desempenho da escória no lingotamento, tais como: baixa viscosidade, baixa temperatura *liquidus*, baixa *break temperature* além de proporcionar a precipitação da fase cuspidina ($\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$) que atua no controle da taxa de transferência de calor. O grande problema no uso de pós fluxantes a base de flúor é que ele também se mostra um problema devido a fato de gerar compostos gasosos prejudiciais ao meio ambiente e também causar a corrosão dos equipamentos de lingotamento contínuo. Desenvolver pós fluxantes sem flúor torna-se então um desafio necessário para os dias atuais.

1.2 Motivação

Considerando a necessidade do desenvolvimento de pós fluxantes sem flúor para o lingotamento de placas de aço peritético, o controle da cristalização é essencial. O principal problema é efetivamente controlar a transferência de calor entre a casca de aço e o molde, evitando a maior incidência de trincas longitudinais nas placas de aço e quebras por agarramento no lingotamento. A cristalização a partir da escória de molde é considerada a forma mais efetiva de exercer o controle da transferência de calor. É necessário encontrar novos compostos que, ao substituírem o sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$, proporcionem propriedades semelhantes de viscosidade e comportamento de cristalização.

Pesquisas recentes nesse sentido têm mostrado alguns possíveis substitutos para o flúor, como por exemplo o sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$. Para as novas receitas, é necessário que cristais precipitem da mesma forma que a fase cuspidina nos pós fluxantes tradicionais, para que o novo sistema possa substituir o antigo, conferindo baixa viscosidade, baixa *break temperature* e comportamento de cristalização adequado. Dentre as matérias-primas que contêm titânia, podem ser citadas ilmenita ($\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$) e rutilo (TiO_2).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Realizar uma revisão bibliográfica para apontar as tendências de pesquisas sobre o desenvolvimento de pós fluxantes sem flúor e apresentar simulações termodinâmicas computacionais para mostrar a viabilidade do sistema $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{TiO}_2\cdot\text{MgO}\cdot\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ como substituto da composição usual de pós fluxantes a base de flúor.

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos para o presente trabalho são:

- Estudar as características necessárias a um pó fluxante para o seu bom desempenho no lingotamento contínuo e entender a problemática dos pós fluxantes a base de flúor, considerando também as características que a escória deve ter para evitar o problema das trincas longitudinais em aços peritéticos.
- Avaliar os estudos sobre a adição de TiO_2 , Na_2O e B_2O_3 e sua viabilidade para a utilização industrial como substituto do flúor.
- Realizar simulações termodinâmicas computacionais para avaliar o equilíbrio de fases do sistema $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{TiO}_2\cdot\text{MgO}\cdot\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ e a precipitação da fase perovskita.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Processo de Lingotamento Contínuo dos aços

O lingotamento contínuo consiste basicamente em um processo de transferência de calor no qual o produto semiacabado é obtido pela solidificação completa do metal. É o processo utilizado para produzir cerca de 90% de todo o aço semiacabado no mundo e também muito utilizado para a produção chapas e tiras de outras ligas ferrosas e metais não ferrosos (GARCIA; SPIM; SANTOS, 2006).

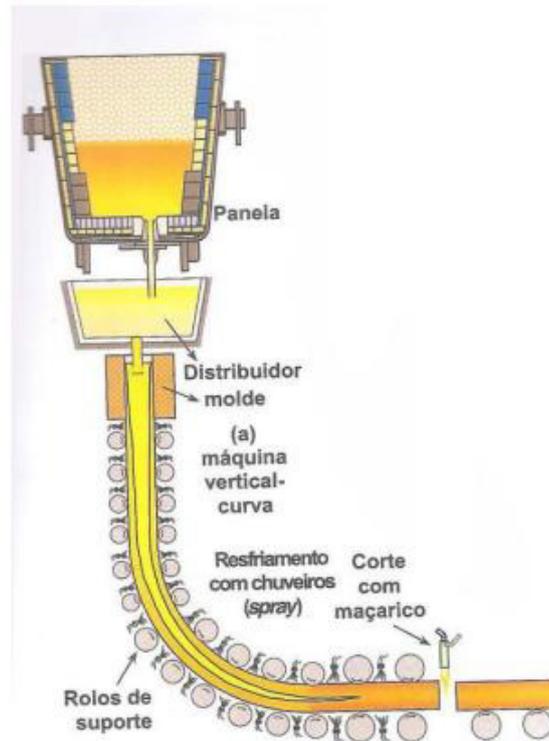
O resfriamento ocorre numa sequência de três etapas: em um molde de cobre (ou liga de cobre) resfriado à água, em um conjunto de sprays de água (ou mistura de ar e água), e ao ar (GARCIA; SPIM; SANTOS, 2006).

Uma panela é usada para transferir o aço líquido proveniente do processo anterior para um equipamento chamado distribuidor, que é responsável por alimentar o(s) molde(s) utilizando tubos de imersão. Ao entrar em contato com o molde resfriado, o aço começa a formar uma casca sólida na interface, que deve ser espessa o bastante, para que possa suportar a pressão metalostática do aço que permanece no estado líquido, caso contrário, haverá ruptura da casca sólida e a interrupção do processo. Dois sistemas são utilizados para evitar que ocorra a adesão da casca sólida do aço com as paredes do molde: um sistema de oscilação do molde e um sistema de lubrificação. Esses dois sistemas são essenciais para que o processo seja realizado com sucesso (GARCIA; SPIM; SANTOS, 2006).

Depois que o lingote deixa o contato com o molde, ele é resfriado por um conjunto de sprays de água (ou mistura de ar e água) ao longo de uma série de zonas de resfriamento, nas quais a capacidade de extração de calor vai diminuindo gradativamente. O lingote é conduzido por rolos de suporte que também funcionam como extratores de calor. A solidificação geralmente termina nessa região e o resfriamento segue por radiação livre, culminando no corte do lingote para os próximos processos (RIZZO, 2006).

A figura 1 mostrada abaixo apresenta uma representação esquemática da máquina de lingotamento contínuo.

Figura 1 - Representação esquemática de uma máquina de lingotamento contínuo.



Fonte: Adaptado de (RIZZO, 2006).

3.1.2 Lubrificação do Molde

Como foi mencionado anteriormente, dois sistemas são utilizados para evitar a adesão da casca sólida do aço lingotado com a superfície do molde: um sistema oscilatório do molde e um sistema de lubrificação. O sistema oscilatório do molde provoca um deslocamento relativo entre o molde e a casca sólida na interface. Isso causa um aumento significativo do atrito na interface molde/metal. Esse atrito é indesejado pois danifica a superfície do material acabado (ocasionando defeitos) e desgasta o molde.

A utilização de lubrificantes na interface molde/metal torna-se então essencial para impedir o agarramento da casca sólida ao molde e também para reduzir as tensões do atrito.

Os produtos utilizados para esse fim podem ser óleos vegetais desidratados (dendê, amendoim, algodão e soja) ou materiais cerâmicos denominados pós fluxantes que passam para o estado líquido ao serem aquecidos (RIZZO, 2006).

Algumas desvantagens dos óleos vegetais têm restringido a sua utilização por

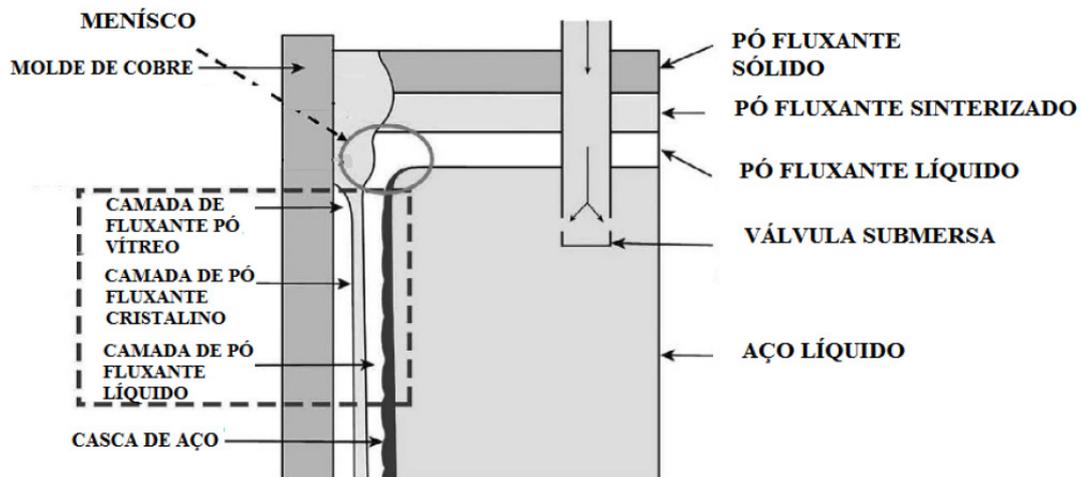
parte das indústrias: produção de excesso de chamas ao se decompor, produção de gases tóxicos, formação de sujeira ou poros na superfície do metal e também a maior das desvantagens se deve ao fato de que os óleos vegetais não são capazes de absorver inclusões do metal lingotado (RIZZO, 2006).

3.2 Pós Fluxantes: Funções e Propriedades

Pós fluxantes, também chamadas de escórias fluxantes, são escórias sintéticas utilizadas no lingotamento contínuo dos aços. Os pós fluxantes são alimentados continuamente sobre a superfície líquida do aço durante o lingotamento e fundem com o calor formando um fluxo líquido que penetra entre as paredes do molde e a casa sólida do material lingotado.

O pó fluxante em contato com o aço líquido forma 4 camadas distintas: camada de fluxante não-reagido (in natura), fluxante sinterizado, fluxante amolecido (onde inicia a fusão), e filme líquido em contato direto com o aço. A figura 2 abaixo mostra a disposição dessas camadas:

Figura 2 - Representação esquemática da atuação do pó fluxante no molde.



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

Observa-se também que o fluxante em contato com o molde ao nível do menisco forma uma espécie de anel que apresenta todas as diferentes fases de sólido a líquido (vítreo, cristalino e líquido). A espessura desse anel depende, em parte, da condutividade térmica do fluxante e pode variar entre 1 a 3 mm, exercendo uma influência considerável na transferência

de calor no nível do menisco (PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1994a).

A camada de fluxante na interface molde/casca sólida logo abaixo do menisco consiste em um filme sólido em contato com as paredes do molde e um filme líquido em contato com a casca solidificada. Não se sabe ao certo se o fluxante forma um filme líquido cobrindo toda a superfície da interface ou se ele cobre apenas parcialmente essa superfície.

3.2.1 Funções dos pós fluxantes

Os pós fluxantes são utilizados no lingotamento contínuo com o objetivo de garantir a qualidade superficial do material acabado e também permitir que o processo ocorra da forma desejada.

Pode-se destacar como principais funções das escórias fluxantes no processo de lingotamento contínuo dos aços:

- Lubrificação da superfície sólida do material lingotado;
- Transferência de calor entre o metal e o molde;
- Isolamento térmico da superfície do aço líquido;
- Proteger contra a reoxidação do aço líquido;
- Absorver inclusões que sobem para a superfície do material lingotado;

3.2.1.1 Lubrificação

A escória fluxante age na lubrificação formando um filme entre a casca sólida do aço e o molde. Esse filme é essencial para a reduzir o atrito nessa interface de contato (MOORE; PHILIPS; GIBBS, 1991).

No molde atuam basicamente dois mecanismos de atrito:

- A lubrificação líquida, que consiste no atrito entre a casca solidificada, o molde e o filme de escória líquida que exerce atrito por sua viscosidade;
- O atrito sólido, que ocorre devido ao movimento relativo entre a parede do molde e a camada de escória sólida (YIN; YAO, 2005).

É necessário que ocorra a lubrificação líquida por todo o veio, do contrário uma série de problemas podem ocorrer se a escória líquida cristalizar completamente (MILLS; FOX, 2003). Uma baixa viscosidade e ponto de solidificação são essenciais para fornecer uma melhor lubrificação, ajudando a prevenir problemas de agarramento na parede do molde.

Outro fator extremamente importante para a lubrificação é a temperatura de cristalização, uma baixa temperatura de cristalização garante a presença de um filme líquido de fluxante ao longo de toda o comprimento da interface, melhorando a lubrificação líquida (GILLES; BYRNE; RUSSO, 1990).

3.2.1.2 Transferência de Calor

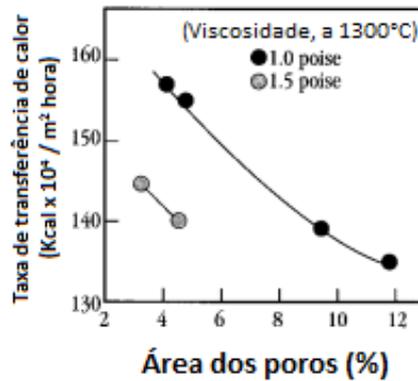
A transferência de calor, ao lado da lubrificação, é um dos fenômenos mais importantes no lingotamento contínuo. Uma transferência de calor adequada garante um produto com excelente qualidade superficial e previne quebras por agarramento.

Se a extração de calor for excessiva, as tensões térmicas induzidas podem causar trincas longitudinais na casca sólida do aço. Já uma transferência de calor muito baixa produzirá uma casca muito fina podendo não suportar a pressão metalostática do aço líquido e causar quebra no material e interrupção no processo (PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1995b).

Alguns fatores que influenciam a transferência de calor entre no molde são:

- Baixa viscosidade – garante uma melhor infiltração do fluxante fluido na parte superior do molde ocasionando um maior consumo de fluxante e um filme líquido de fluxante mais espesso que, na parte inferior do molde, diminui o espaço ocupado pelo ar entre o molde e a casca sólida do metal.
- Alta temperatura de transição vítrea - faz com que seja produzida uma camada mais espessa de fluxante solidificado, atuando como uma barreira para a transferência de calor. Adicione-se a isso, o fato de que se terá menos fluxante líquido para preencher os espaços que surgem com a contração da casca sólida na interface com o molde. Uma temperatura de transição muito elevada reduz a extensão da lubrificação líquida, aumentando a fricção e a propensão a quebras por agarramento. Por outro lado, uma temperatura de transição muito baixa aumenta demais a taxa de transferência de calor podendo induzir tensões térmicas e trincas no material.
- Temperatura de cristalização – uma baixa temperatura de cristalização favorece a formação de uma camada vítrea de fluxante mais espessa, incrementando a transferência de calor. Altas temperaturas de cristalização favorecem uma camada mais espessa da fase cristalina de fluxante, que contém poros, estes dificultam o fluxo de calor na interface (PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1995b). A figura 3 abaixo mostra como a taxa de transferência de calor é afetada por esses poros.

Figura 3 - Relação entre a área percentual de poros no fluxante e a taxa média de transferência de calor.

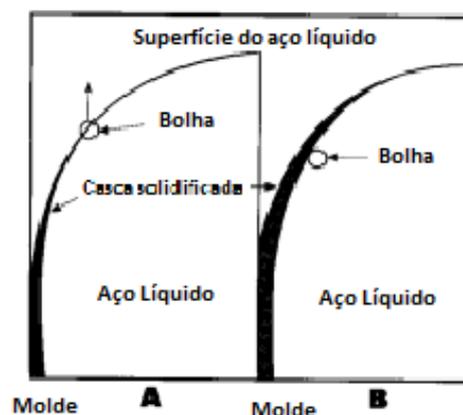


Fonte: Adaptado de (PINHEIRO; SAMASEKERA; BRIMACOMBE, 1995b).

3.2.1.3 Isolamento térmico

O fluxante deve evitar a solidificação de porções isoladas de aço na superfície (“*steel floaters*”), além de manter a temperatura no nível do menisco próximo às paredes do molde. Melhorar o isolamento térmico aumenta a temperatura da escória na região do menisco, mantém aberto o canal de infiltração do fluxante ajudando a fazer marcas de oscilação menos severas na superfície do aço além de diminuir os defeitos subsuperficiais. Condições de isolamento térmico eficiente garantem uma alta temperatura de trabalho na região do menisco, evitando sua solidificação e conseqüentemente, o aprisionamento de bolhas e outras inclusões no aço (PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1995c). A figura 4 a seguir ilustra essa situação:

Figura 4 - Diagrama esquemático mostrando a influência do isolamento térmico na região do menisco e o aprisionamento de bolhas. (A) isolamento melhorado e (B) isolamento regular.



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

O principal fator que influencia o isolamento térmico é a densidade do fluxante não-reagido na superfície do aço líquido, que deve ter a função de diminuir severamente a taxa de transferência de calor por convecção nessa região. Essa camada de fluxante não-reagido comporta-se como um denso leito com gases quentes passando através de si, como por exemplo CO e CO₂ provenientes da oxidação do carbono livre e da decomposição do carbonato além do argônio injetado no banho de aço líquido (PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1995c).

3.2.1.4 Proteção contra reoxidação do aço líquido

O isolamento da atmosfera é o fator principal para evitar a sua reoxidação do aço, já que normalmente os fluxantes não contêm grandes concentrações de óxidos redutíveis como MnO e Fe₂SO₃. Por isso, dois fatores são de extrema importância para evitar a reoxidação: uma densa camada de fluxante não reagido na superfície do aço e uma camada contínua de fluxante líquido em contato com o metal (PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1994a).

3.2.1.5 Absorção de inclusões

A escória fluxante deve ser capaz de absorver e dissolver inclusões não metálicas, especialmente a alumina, que sobem para a interface de contato entre o aço e o fluxante

líquido. Mas também requer que suas propriedades físicas não sejam drasticamente alteradas pela captura da alumina garantindo também sua eficácia na lubrificação da interface casca/molde (PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1995d). Alguns fatores que favorecem a absorção de inclusões são:

- Uma escória líquida homogênea e de baixa viscosidade;
- Um maior percentual de fluoretos (NaF, LiF e CaF₂);
- Um aumento da basicidade (percentual de CaO / percentual de SiO₂);

3.2.2 Propriedades dos Pós Fluxantes

3.2.2.1 Composição Química

Os diferentes tipos de fluxantes são:

- Pós baseados em cinzas volantes: são misturas mecânicas nas quais as cinzas volantes são as principais componentes.
- Pós sintéticos: são misturas mecânicas de pós finos de matérias primas com alto nível de cisalhamento.
- Fluxantes pré-fundidos: tem uma porção considerável de seus constituintes pré-fundidos e peneirados.
- Fluxantes granulados: são formados por grânulos esféricos ou extrudados e têm sido mais utilizados por terem menor emissão de poeira do que os fluxantes em pó e também possuem um comportamento de fusão mais uniforme. Grânulos esféricos são os mais recomendados para alimentação automática de fluxante.

O fluxante utilizado irá depender do tipo de planta siderúrgica e do tipo de aço lingotado.

A composição química varia de acordo com a sua utilização, mas na maior parte é composta de: CaO–Al₂O₃–SiO₂–Na₂O. Pode-se observar na figura 5 a seguir a faixa de composição usual dos pós fluxantes.

Figura 5 - Teores da composição de pós fluxantes

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

Fonte: Adaptado de (PINHEIRO; SAMASEKERA; BRIMACOMBE, 1994e).

O bloco constituinte da maioria dos fluxantes é o Si₄⁻² tetraédrico. Essa estrutura forma uma cadeia de silicatos cujas propriedades tais como viscosidade, faixa de fusão, temperatura de transição vítrea e temperatura de cristalização podem ser modificadas por:

- Escolha apropriada de formadores vítreos, Al₂O₃ e B₂O₃, que aumentam o tamanho da cadeia.
- Modificadores como CaO, MgO, BaO, SrO, Na₂O, Li₂O e K₂O que quebram a cadeia de silicatos.
- Fluidificadores como o íon F⁻ que pode facilmente substituir o íon de oxigênio bivalente, quebrando a cadeia Si-O e diminuindo a viscosidade da escória.

O carbono funciona como agente exotérmico adicionado para controlar a taxa de fusão e é agente nucleante na cristalização da escória, porém, não é um constituinte do fluxante líquido (PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1994e). A figura 6 resume o efeito dos diferentes compostos nas propriedades da escória fluxante.

Figura 6 - Efeito de diferentes componentes sobre as propriedades dos pós fluxantes

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

* acima de cerca de 5%.

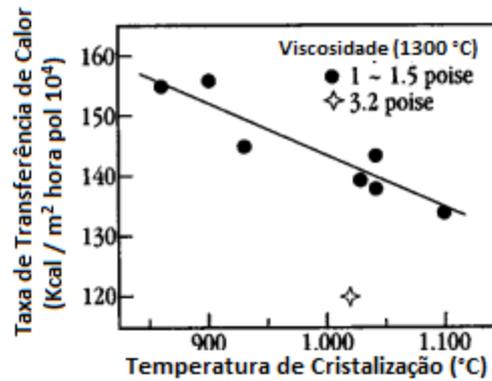
Fonte: Adaptado de (MILLS, 2005).

3.2.2.2 Temperatura de Cristalização

Quando a escória é resfriada abaixo da sua temperatura *liquidus*, ela pode ou não cristalizar dependendo da sua composição química e do ciclo térmico ao qual é submetida. Escórias ricas em sílica podem facilmente formar estruturas vítreas em faixas de temperaturas onde elas cristalizariam sob condições de equilíbrio. Por outro lado, escórias ricas em CaO são extremamente difíceis de atingir a estrutura vítrea. Cristais aparecem no líquido a temperaturas ligeiramente abaixo da *liquidus* (PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1995f).

A camada cristalina e a vítrea não possuem diferenças na composição química. No entanto, a primeira apresenta pequenos poros que são a principal razão para que, em fluxantes com altas temperaturas de cristalização, esses poros funcionem como barreiras à transferência de calor, como podemos observar na figura 7 mostrada abaixo. A presença de filmes de fluxantes altamente cristalinos é outra razão para o fato de que fluxantes com alta temperatura de cristalização apresentem dificuldades na transferência de calor (PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1995f).

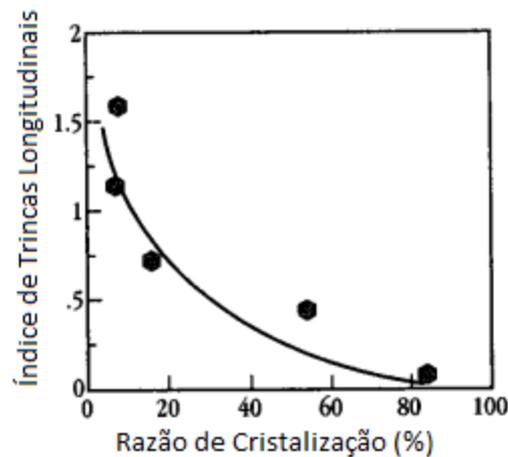
Figura 7 - Relação entre a Temperatura de Cristalização e a taxa média de transferência de calor.



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

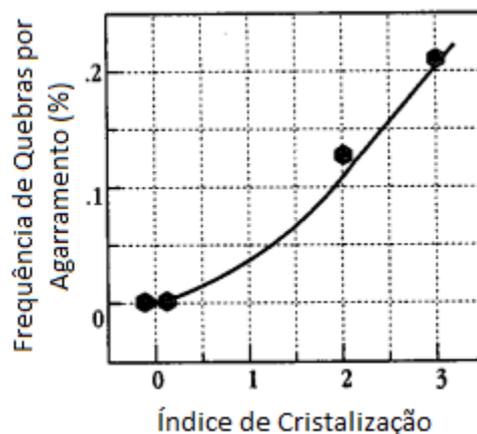
Considerando o índice de cristalização variando de 0 a 3 (sendo 0 o fluxante totalmente vítreo e 3 o fluxante totalmente cristalizado) e definindo como razão de cristalização a espessura da camada cristalizada de fluxante comparada com a espessura total de fluxante solidificado, pode-se observar que uma baixa transferência de calor reduz significativamente a ocorrência de trincas longitudinais no aço e também é responsável por causar um maior número de quebras por agarramento (*sticking*), conforme mostrado a seguir nas figuras 8 e 9 respectivamente:

Figura 8 - Efeito da Razão de Cristalização do Fluxante sobre a ocorrência de trincas longitudinais na superfície do aço.



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

Figura 9 - Efeito da cristalização sobre a frequência de quebras por agarramento.

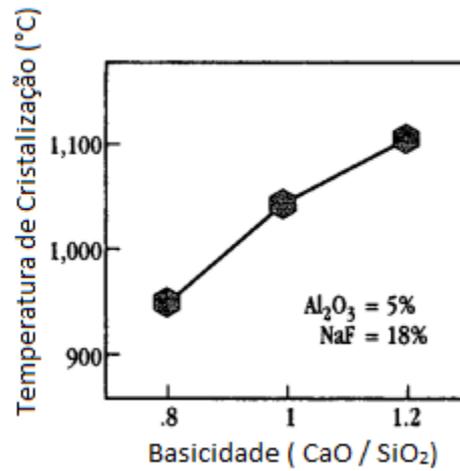


Fonte: Adaptado de (PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1995f).

Para as medidas das temperaturas de cristalização, utilizamos técnicas de análise térmica como o DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) e o DTA (*Differential Thermal Analysis*). Utilizando a DSC podemos ver a variação de energia quando a amostra é submetida a uma transformação endotérmica ou exotérmica ao ser aquecida a uma taxa fixa. No DTA temos a defasagem ou o avanço da temperatura dadas as mesmas condições termodinâmicas listadas para a DSC. Técnicas de difração de raios-x também podem ser utilizadas para a formação de fases cristalinas (PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1995f).

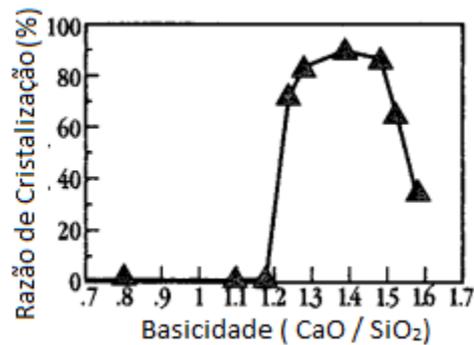
Assim como a viscosidade, a temperatura de cristalização é extremamente dependente da composição química. A figura 10 mostrada abaixo apresenta a influência da basicidade na temperatura de cristalização e a figura 11 mostra como a basicidade influencia na razão de cristalização (que foi definida anteriormente):

Figura 10 - Influência da relação CaO / SiO₂ na temperatura de cristalização



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

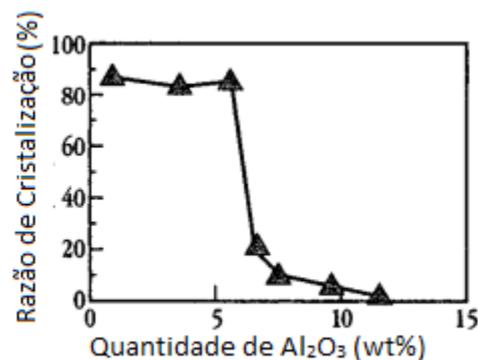
Figura 11 - Influência da Basicidade na razão de cristalização.



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

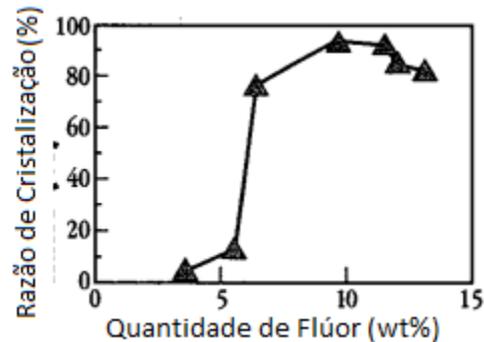
A presença de alumina e fluoretos também influenciam o comportamento de cristalização da escória fluxante como pode ser observado nas figuras 12 e 13 abaixo:

Figura 12 - Influência da presença de alumina sobre a razão de cristalização do fluxante



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

Figura 13 - Influência da presença de fluoretos sobre a razão de cristalização do fluxante



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

3.2.2.3 Viscosidade

Viscosidade é definida como a resistência de fluxo que um fluido apresenta quando é sujeito a uma força externa. A tensão de cisalhamento τ , isto é, força por unidade de área gerada como resultado do movimento relativo de duas camadas adjacentes de um fluido é proporcional ao gradiente de velocidade (dv/dx) perpendicular à direção de aplicação da força.

A viscosidade então é o fator de proporcionalidade do fluido η como segue na Equação (1) abaixo:

$$\tau = \eta(dv/dx) \quad (1)$$

A maioria dos fluxantes vítreos seguem a Equação (1) e são considerados newtonianos.

A viscosidade da escória fluxante é determinada primariamente por sua temperatura e composição química. A dependência da temperatura é dada pela equação de Arrhenius:

$$\eta = A \exp (E/RT) \quad (2)$$

Onde:

A = constante e Arrhenius;

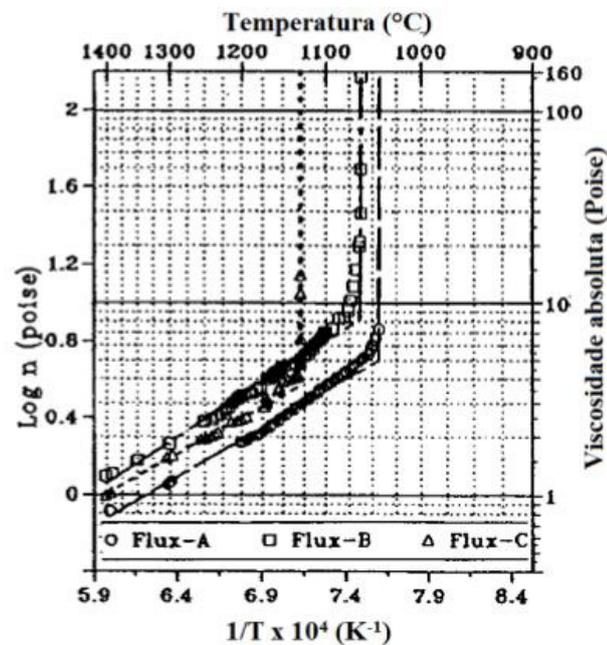
E = energia de ativação do fluxo viscoso;

R = constante dos gases;

T = temperatura (K);

A maneira mais comum de apresentar a viscosidade como função da temperatura é plotando $\log \eta$ versus $1/T$. A Figura 14 a seguir mostra uma curva típica de viscosidade versus temperatura para pós fluxantes comerciais (PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1994g).

Figura 14 - Representação do logaritmo da viscosidade de pós fluxantes em função do inverso da temperatura.



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

A figura 14 mostra o comportamento típico do logaritmo da viscosidade dos pós fluxantes em função do inverso da temperatura. Pode-se observar três regiões distintas:

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;

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 *break temperature*. Essa temperatura representa um fator importante na qualidade do fluxante: é a temperatura a partir da qual a habilidade de lubrificação do fluxante cai consideravelmente (PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1994g).

Em termos de composição química, a viscosidade é fortemente influenciada pelas quantidades de sílica e alumina no pó fluxante, sendo a primeira a mais determinante. A influência do SiO_2 deve-se à formação das cadeias de silicato. No caso da alumina, concentrações acima de 20% para uma razão *wt%* de CaO e *wt%* de SiO_2 em torno de 0,67 e 1,2, que é a faixa típica de composição da maioria das escórias fluxantes, tem o mesmo efeito molar que a sílica sobre a viscosidade (PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1994g).

3.2.2.4 Comportamento de Fusão

São quatro principais estágios que ocorrem com a escória durante o processo de fusão:

1. Depois de adicionado no molde, o pó fluxante é aquecido, mas mantém sua estrutura original e morfologia.
2. Com o aquecimento, o carbono presente no pó fluxante começa a queimar. Algumas partes do material base começam a entrar em contato umas com as outras e inicia-se o processo de sinterização. Esse estágio avança com o aquecimento adicional do pó e a queima do carbono.
3. O material base começa a fundir formando gotículas de fluxante rodeadas de partículas de carbono. À medida que as partículas de carbono são consumidas, o material base fundido coalesce.
4. Um depósito líquido de fluxante é formado.

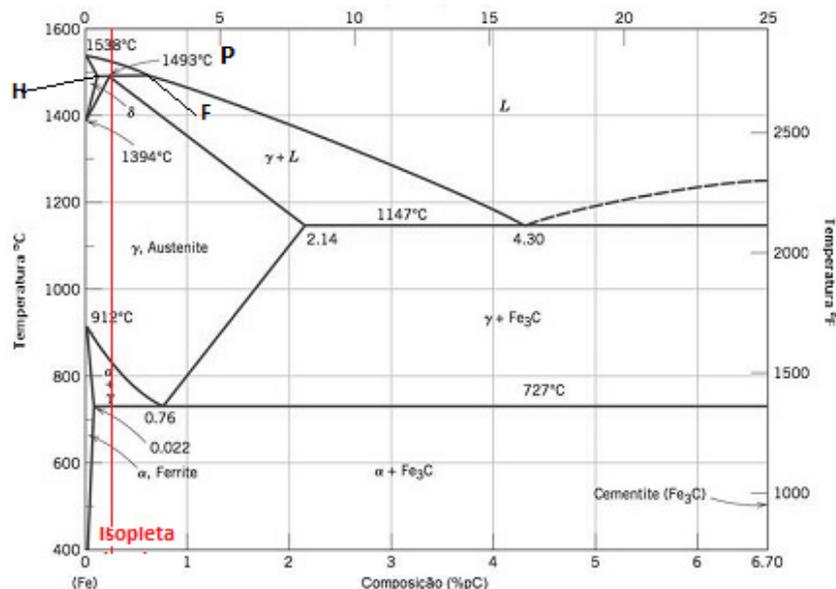
O depósito líquido formado acima do menisco atua como uma espécie de reservatório que fornece um suprimento contínuo de fluxante para o espaço entre o molde e a casca solidificada do aço. É importante que esse depósito seja espesso o suficiente para fornecer continuamente o fluxante líquido para o processo (PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1995h).

3.3 Pós Fluxantes para aços peritéticos

3.3.1 Transformação peritética

A figura 15 mostrada abaixo apresenta a região do diagrama Fe-C onde ocorre a transformação peritética. Essa transformação acontece em 1493°C ao longo de toda a região que liga os pontos H e F. Os aços com composição entre os pontos H e P são chamados hipo-peritéticos e entre os pontos P e F são chamados hiper-peritéticos. Na figura podemos ver a partir da linha vertical de composição constante (isopleta indicada em vermelho) passando pelo ponto P (que indica um aço com composição peritética), que durante o resfriamento, já em torno de 1530°C, os primeiros cristais de fase sólida ferrita δ começam a surgir no banho líquido de aço. Voltando a atenção para o caso dos aços hipo-peritéticos, durante o resfriamento, abaixo de 1493°C a solidificação se completa com a existência de duas fases distintas: a ferrita δ e a austenita.

Figura 15 - Diagrama Fe-C com indicação da região onde ocorre a transformação peritética.



Fonte: Adaptado de (CALLISTER, 2002).

3.3.2 Problema das Trincas Longitudinais em aços hipo-peritéticos durante o lingotamento contínuo

O processo de resfriamento e aparecimento dos primeiros cristais sólidos no aço ocorrem justamente no processo de lingotamento contínuo, mais especificamente no molde,

com a solidificação iniciando na região do menisco.

Um dos maiores desafios na siderurgia é controlar o aparecimento de trincas longitudinais que surgem nas placas dos aços hipo-peritéticos. Essas trincas aparecem devido à contração volumétrica na formação da casca sólida do aço. A ocorrência dessa contração volumétrica deve-se ao fato de que a fase sólida (ferrita δ) e a fase líquida têm diferentes densidades, logo, ocorre uma contração volumétrica da casca sólida em formação logo abaixo da região do menisco. Outro fato ainda mais contundente que contribui para o surgimento das trincas longitudinais é que durante o resfriamento, já abaixo da temperatura de 1493°C, temos a coexistência de duas fases sólidas distintas a ferrita δ e a austenita(γ), essas duas fases possuem diferentes coeficientes de contração volumétrica – esses fatores são a causa do surgimento de tensões mecânicas que ocasionam as trincas longitudinais nas placas de aço (Y.-M. He, Q. Wang. *et al.*, 2016).

O mecanismo de formação dessas trincas longitudinais na superfície das placas dos aços hipo-peritéticos é o seguinte:

Existe a formação de *gaps* de ar entre o molde e a casca sólida do aço devido à contração volumétrica na região localizada a 300 mm abaixo do menisco. Esses *gaps* atuam como barreiras à transferência de calor tornando a espessura da casca irregular com diferentes níveis de contração (a casca é mais fina onde a transferência de calor é menor e mais espessa onde a transferência de calor for maior) e ocasionando elevadas tensões mecânicas no aço – assim surgem as trincas longitudinais (Y.-M. He, Q. Wang. *et al.*, 2016).

3.3.3 Pós fluxantes de alta basicidade para diminuir a ocorrência de trincas longitudinais em aços peritéticos

Tem se tornado consenso global na indústria do lingotamento contínuo que controlar a taxa de transferência de calor na região do menisco é a chave para solucionar o problema com as trincas longitudinais.

Usar materiais cerâmicos para cobrir a superfície do molde ou desenvolver pós fluxantes com forte comportamento de cristalização para reduzir a taxa de transferência de calor na região do menisco são importantes direções de pesquisa para solucionar a sensibilidade às trincas longitudinais nos aços hipo-peritéticos.

Para minimizar a sensibilidade ao surgimento de trincas longitudinais, a escória fluxante deve formar uma espessa camada cristalina na região do menisco. Para alcançar tal característica, pós fluxantes com alta basicidade poderiam ser utilizados, porém, a alta

basicidade implicaria em baixa lubrificação, podendo causar uma maior incidência de quebras por agarramento (*sticking*).

Os requisitos para uma escória fluxante de alta basicidade são os seguintes:

- Habilidade de cristalização (taxa de cristalização, temperatura de cristalização e razão de cristalização) para controlar a transferência de calor na região do menisco e minimizar a incidência de trincas longitudinais.
- Habilidade de lubrificação suficiente para evitar quebras por *sticking*.
- Fusão apropriada, qualidade de sinterização e retenção de calor para se adequar aos requerimentos de controle de qualidade no lingotamento contínuo.

De modo geral, pós fluxantes de alta basicidade tem grande performance de cristalização. Se a *break temperature* da escória de alta basicidade puder ser reduzida, isso formaria uma camada mais espessa de escória líquida na região do menisco, o que poderia ajudar a evitar as quebras por *sticking* e reduzir o aparecimento de trincas longitudinais. Alguns estudos feitos com a adição de Li_2O em pós fluxantes de alta basicidade têm mostrado que esse componente pode diminuir a *break temperature* nesses casos (Y.-M. He, Q. Wang. *et al.*, 2016). No entanto, o alto preço do Lítio inviabiliza sua utilização em larga escala na indústria siderúrgica.

3.4 Pós fluxantes sem flúor

3.4.1 A importância e os problemas dos fluoretos nos pós fluxantes

Entre os componentes do fluxantes, os fluoretos podem reduzir significativamente a temperatura de fusão e a viscosidade da escória. Além disso, esses compostos são importantes para a precipitação da fase chamada de cuspidina ($\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$) que é vital para o controle da transferência de calor entre o aço líquido e o molde. Dessa forma, os fluoretos tornam-se um aditivo comum nos pós fluxantes. O conteúdo de fluoretos varia de 6% a 8% em massa, podendo chegar até 13% para o lingotamento de alguns aços especiais (WANG *et al.*, 2018).

No entanto, os fluoretos irão reagir com o SiO_2 formando um composto de baixo ponto de fusão (SiF_2) que irá evaporar para a atmosfera durante o processo de fusão do fluxante, também os fluoretos irão formar o composto HF gasoso. Esse último composto citado é um dos grandes vilões do processo por ser terrivelmente tóxico.

As reações citadas são mostradas nas Equações (3) e (4) a seguir:



Além da preocupação ambiental, os fluoretos gerados por essas reações também causarão problemas de corrosão nos equipamentos de lingotamento contínuo, danificando severamente os equipamentos com o passar do tempo. Portanto, é urgente o desenvolvimento de escórias fluxantes livres de flúor (*F-free*).

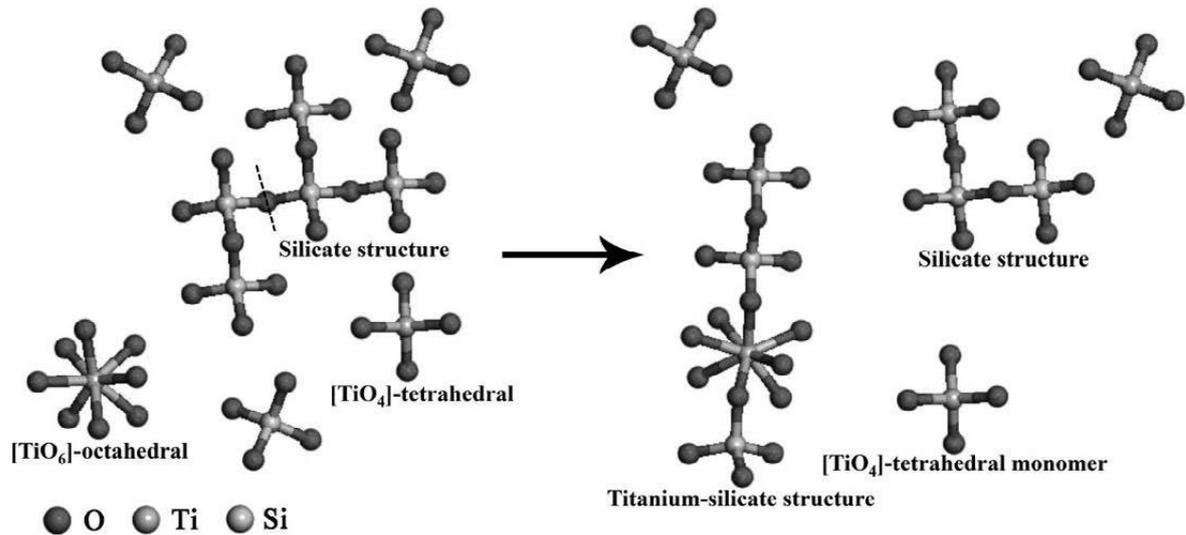
Os principais obstáculos para sistemas de pós fluxantes sem flúor encontram-se no aumento da viscosidade da escória, na baixa performance de cristalização, na deterioração da transferência de calor horizontal e na queda das propriedades de interface como, por exemplo, a absorção de inclusões. Esses fatores em conjunto produzirão placas de aço de baixa qualidade além de levar a constantes quebras no processo de lingotamento contínuo (WANG *et al.*, 2018).

3.4.2 Efeito de óxidos alternativos nas propriedades dos pós fluxantes sem flúor

3.4.2.1 Efeito do TiO₂ nas propriedades dos pós fluxantes

A adição de TiO₂ nos pós fluxantes produzirá os grupos de estruturas [TiO₄]⁻ tetraédricos e [TiO₆]⁻ octaédricos que podem quebrar as cadeias Si-O-Si maiores levando ao surgimento de grupos de estruturas complexas de titânio-silicatos resultando no aumento do grau de polimerização da rede de silicatos. A figura 16 abaixo mostra a combinação da estrutura de silicatos com estruturas a base de titânio formando titânio-silicatos.

Figura 16 - Esquema do processo de combinação de estruturas de silicatos com estruturas de titânio.



A presença de TiO_2 poderia diminuir a viscosidade e a energia de ativação de cristalização da escória. A adição de TiO_2 na escória inicialmente aumentaria a viscosidade do fluxante sem flúor porque aumenta o grau de polimerização da rede de silicatos e, conseqüentemente, a viscosidade do sistema. Por outro lado, quando o seu conteúdo é maior do que 6%, a quantidade de Ti^{4+} liberada na escória enfraqueceria a força da estrutura da escória e a grande proporção de Ti^{4+} presente na forma de monômeros de $[\text{TiO}_4]^-$ diminuiria significativamente a viscosidade da escória líquida (WANG *et al.*, 2018).

A combinação das estruturas $[\text{TiO}_4]^-$ tetraédricos e $[\text{TiO}_6]^-$ octaédricos com a rede de silicatos promoveriam a formação da perovskita (CaTiO_3) e da fase cristalina $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{TiO}_2$, isso afetaria os comportamentos de solidificação e cristalização do sistema. Pesquisas mostram que a adição de TiO_2 diminuiria a energia de ativação da cristalização e aumentariam a razão de cristalização do fluxante. A fase mineral da escória mudaria de akermanita para perovskita, o que poderia efetivamente diminuir a densidade de fluxo de calor do pó fluxante sem flúor. A fase cristalina precipitada - perovskita - poderia atuar muito bem no controle da transferência de calor do lingotamento assim como a cuspidina faz em escórias fluxantes com flúor. Em apoio a isso, estudos sugerem que a fase cristalina $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{TiO}_2$ poderia ser usada para substituir a cuspidina, já que o seu tempo de incubação na cristalização, em pós fluxantes sem flúor baseados no sistema $\text{CaO}\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ é similar aos fluxantes convencionais, mas a espessura da camada cristalina é mais fina do que a da

cuspidina, e Na₂O é usualmente adicionada para diminuir o tempo de incubação da fase CaO·SiO₂·TiO₂ em altas temperaturas (WANG *et al.*, 2018).

3.4.2.2 Efeito do Na₂O e B₂O₃ nas propriedades dos pós fluxantes

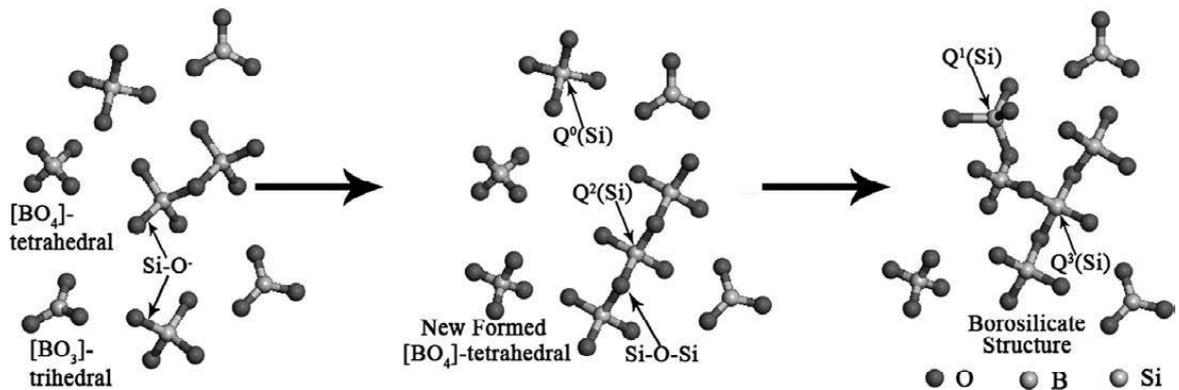
Na₂O é utilizado nos fluxantes para quebrar as cadeias e prover íons livres de oxigênio (O²⁻) despolimerizando o oxigênio (O⁰) ligado por uma “ponte” na cadeia de silicatos. A adição de Na₂O pode encurtar o tempo de incubação da cristalização e aumentar a performance de cristalização. Além disso, esse óxido pode diminuir a viscosidade e o ponto de fusão da escória. Contudo, o Na₂O pode evaporar facilmente e elevar a temperatura do molde.

O B₂O₃ é um típico formador de cadeias, sua adição na escória líquida leva à formação do [BO₃]⁻ triédrico e do [BO₄]⁻ tetraédrico, sendo o primeiro o mais abundante. No entanto, a adição prolongada de [BO₃]⁻ pode levar à formação de [BO₄]⁻ como na Equação (5) a seguir:



As unidades estruturais de [BO₄]⁻ interagem com as estruturas de silicatos formando borossilicatos pela ligação do Q⁰(Si) original (isso significa [SiO₄]⁻ tetraédrico sem oxigênio ligado por uma “ponte”) e Q²(Si) (ou seja, [SiO₄]⁻ tetraédrico com dois oxigênios ligados por “pontes”), no qual o Q⁰(Si) original e o Q²(Si) transferido para Q¹(Si) ([SiO₄]⁻ tetraédrico com um oxigênio ligado por “ponte”) e Q³(Si) ([SiO₄]⁻ tetraédrico com três oxigênios ligados por “pontes”), resultando no incremento do grau de polimerização dos silicatos. A evolução do processo com a adição de B₂O₃ é mostrada na figura 17 abaixo:

Figura 17 - Esquema do processo de combinação de estruturas de silicatos com estruturas de $[\text{BO}_3]^-$ e $[\text{BO}_4]^-$.



Fonte: Adaptado de (WANG *et al.*, 2018).

O B_2O_3 tende a reduzir drasticamente a viscosidade do fluxante porque ele tende a diminuir a *break temperature*, que por sua vez aumenta o grau de superaquecimento do fluxante fundido e leva à redução da sua viscosidade. Além disso, o $[\text{BO}_3]^-$ triédrico, ao interagir com a cadeia de silicatos, quebra a simetria e uniformidade da mesma e diminui a viscosidade da escória.

A adição de B_2O_3 pode diminuir a temperatura de cristalização e a temperatura *liquidus* e tende a aumentar o tempo de incubação de cristalização da escória, inibindo o comportamento de cristalização e incrementando a taxa da transferência de calor do fluxante. O Na_2O trabalha em sentido oposto, o que mostra que a combinação desses dois compostos pode ser utilizada para o desenvolvimento de pós fluxantes sem flúor (WANG *et al.*, 2018).

Por tudo que foi visto até esse momento observa-se que o sistema $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{TiO}_2\cdot\text{MgO}\cdot\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ mostra-se muito promissor para o desenvolvimento de um pó fluxante sem flúor, atuando de forma semelhante à escória fluxante a base de flúor: diminui a viscosidade, diminui a temperatura *liquidus* e a *break temperature* além de melhorar a tendência de cristalização.

3.4.3 O uso da termodinâmica computacional na metalurgia

A disponibilidade e avanço dos computadores aliado à complexidade para se determinar o equilíbrio de sistemas de várias fases com uma precisão necessária para ser útil ao desenvolvimento da metalurgia moderna, levou ao desenvolvimento da chamada

termodinâmica computacional.

A compreensão dos equilíbrios termodinâmicos que se estabelecem na formação de ligas metálicas contribui para o melhor controle operacional e de rendimento dos processos de produção. A termodinâmica computacional entra nesse contexto como uma ferramenta poderosa para o entendimento e o controle da constituição das ligas metálicas, pois através de bancos de dados com base em informações experimentais, fornece a compreensão de quais fases estão presentes em uma liga para uma determinada temperatura (ou faixas de temperaturas) e composição (ou faixas de composição).

Um dos softwares mais utilizados e mais precisos encontrados no mercado é o FACTSage. Sua utilização nesse trabalho permite observar, dentro de uma determinada faixa de composição da escória fluxante, a sequência de cristais que irão precipitar em uma determinada temperatura ou até em uma faixa de temperatura escolhida.

Com essa abordagem permitir-se-á perceber se a adição dos componentes do novo fluxante sem flúor alcançarão os mesmos resultados em termos de propriedades que os pós fluxantes usuais com flúor.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

No presente trabalho procurou-se observar o equilíbrio de fases do sistema $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{TiO}_2\cdot\text{MgO}\cdot\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ para avaliar o poder fundente dos componentes Na_2O e B_2O_3 além de analisar o comportamento da precipitação dos cristais de acordo com a temperatura. Para tanto foi feito o uso do software de termodinâmica computacional FACTSage que simulou o diagrama de equilíbrio de fases para uma faixa de composição na temperatura de 1200 °C.

A faixa de composição escolhida tem valor prático porque abrange a composição: CaO 35,5 wt%, SiO_2 35,5 wt%, Al_2O_3 7 wt%, B_2O_3 3 wt%, TiO_2 5 wt%, MgO 3 wt%, com basicidade 1, que possui aplicabilidade industrial e é baseada em estudos recentes acerca do comportamento de cristalização dos pós fluxantes sem flúor (SHU; KLUG; MEDEIROS; HECK; LIU, 2020). O teor de Na_2O nas simulações varia, porém, sempre alcançando a composição de interesse deste trabalho.

Tabela 1 - Composição do pó fluxante sem flúor utilizada nas simulações (1200 °C e 1MPa)

Componente	wt%
Na_2O	5 – 30
CaO	30 – 40
Al_2O_3	7
B_2O_3	3
TiO_2	5
MgO	2
SiO_2	44 – 31
Basicidade (CaO/SiO_2)	0,77 – 1,29

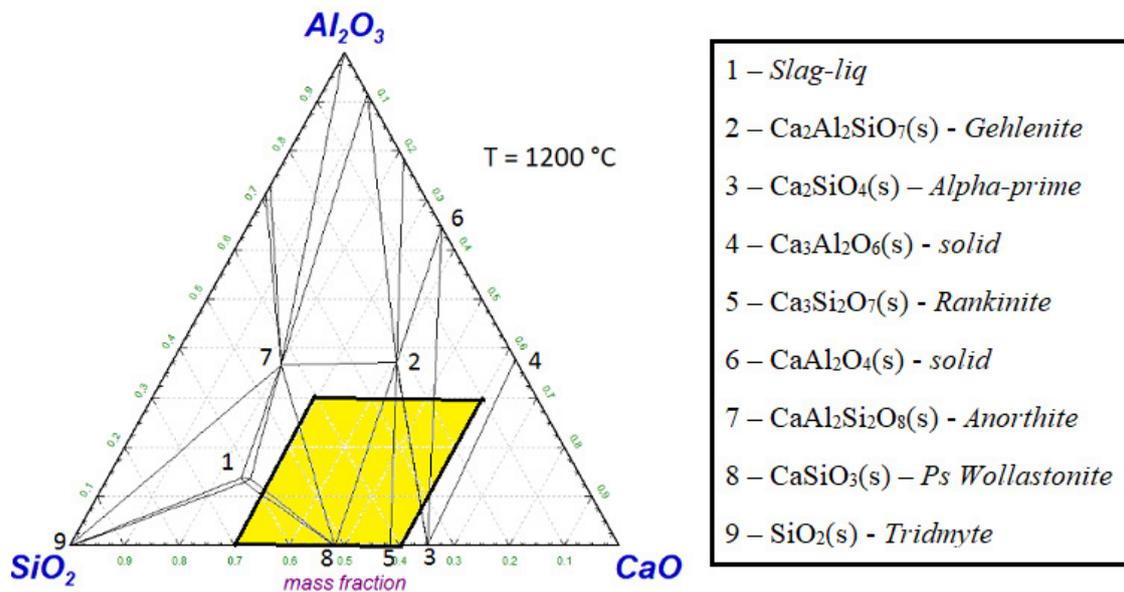
Fonte: Autor, 2021.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Simulação do sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Inicialmente foi feita a análise dos componentes mais elementares para um pó fluxante: CaO , SiO_2 e Al_2O_3 . Utilizando-se do FACTSage, foi simulado um diagrama ternário com esses componentes para se observar as fases presentes na temperatura de 1200°C . O resultado pode ser observado na figura 18 abaixo.

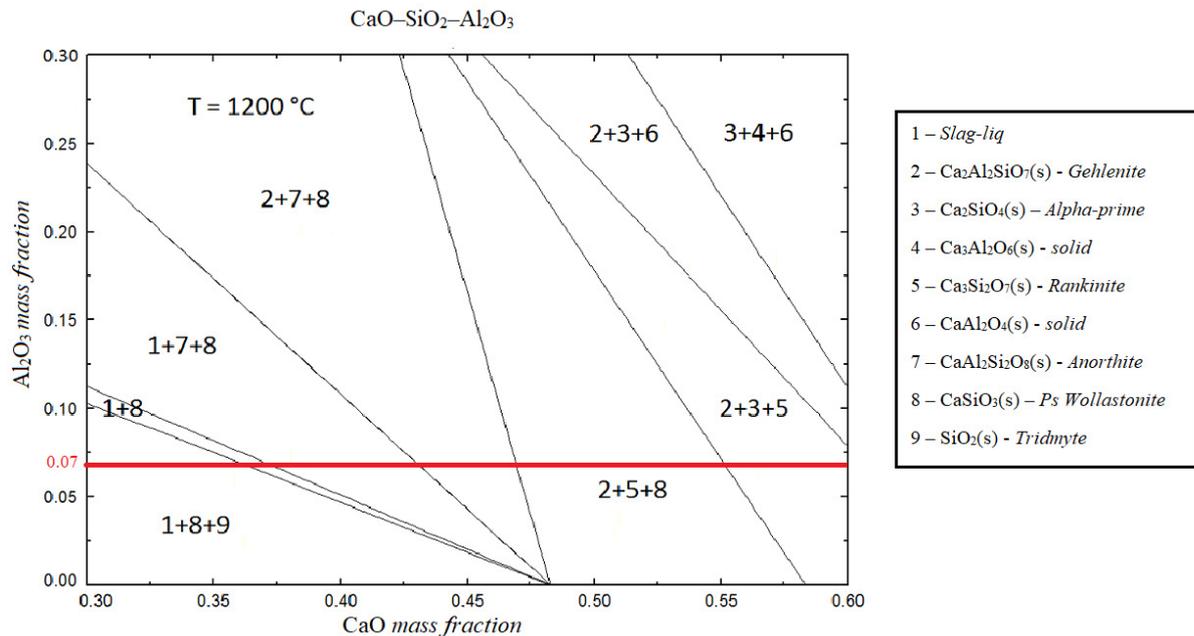
Figura 18 - Equilíbrio de fases do sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1200°C e 1MPa).



Fonte: Autor, 2021.

A figura 18 mostra que na região de composição de interesse prático (marcada em amarelo) a qual deseja-se avaliar, não se encontra nenhuma região com escória líquida isoladamente, mas somente a fase líquida subsistindo com outras fases sólidas. A figura 19 abaixo ilustra melhor essa observação apresentando uma ampliação da área marcada em amarelo:

Figura 19 - Equilíbrio de fases do sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; Área marcada em amarelo da figura 16 ampliada.



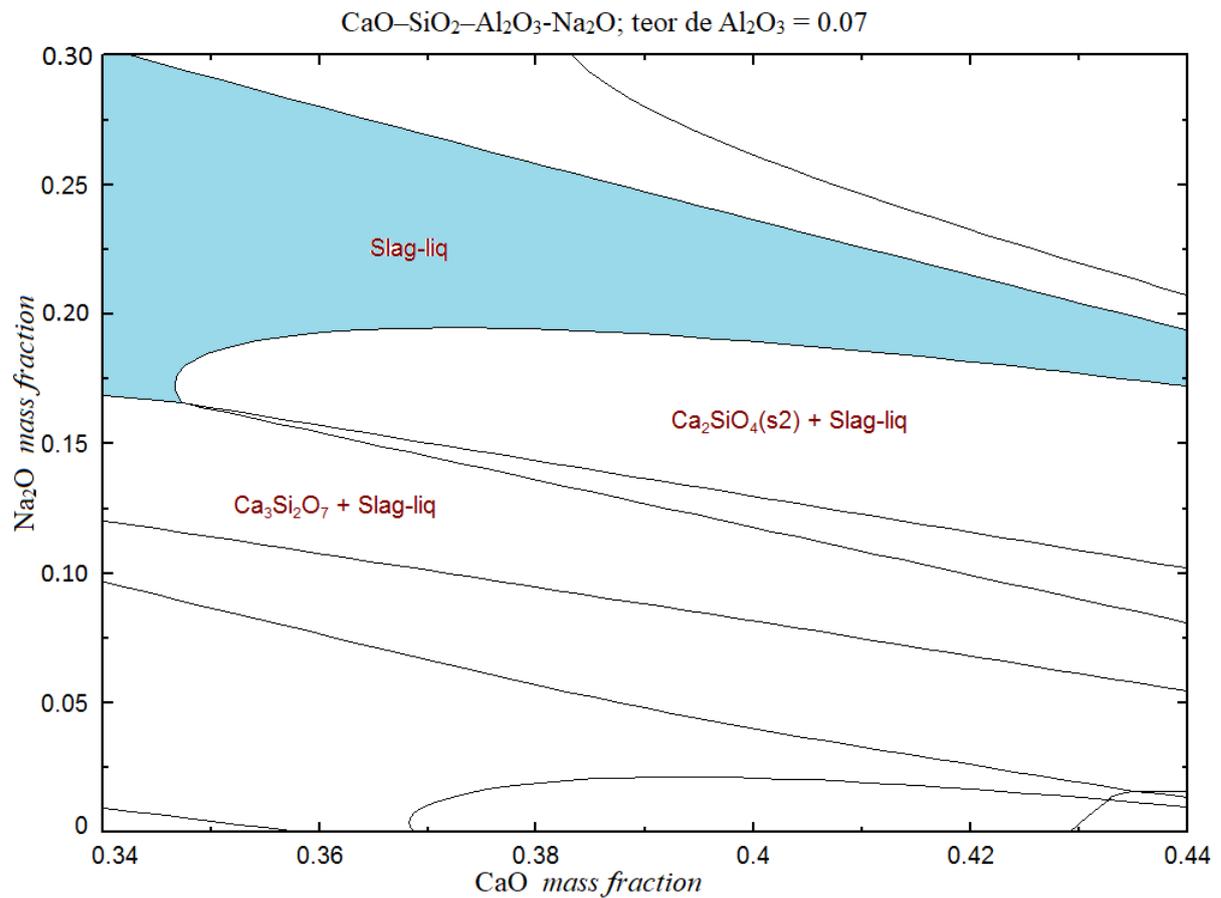
Fonte: Autor, 2021.

A linha vermelha indica o teor de 7 wt% de Al_2O_3 que é o teor de interesse do presente trabalho. Como pode-se observar não há nenhuma região dentro da faixa de composição de interesse com fase totalmente líquida. O próximo passo é observar o poder fundente da adição de Na_2O , B_2O_3 e MgO , fixando o teor 7 wt% que é o teor da Al_2O_3 da amostra com interesse prático.

5.2 Relação entre a adição de Na_2O , B_2O_3 e MgO e a proporção de fase líquida na escória

As figuras 20 e 21 abaixo mostram o efeito da adição de Na_2O , B_2O_3 e MgO na quantidade de fase líquida da escória fluxante.

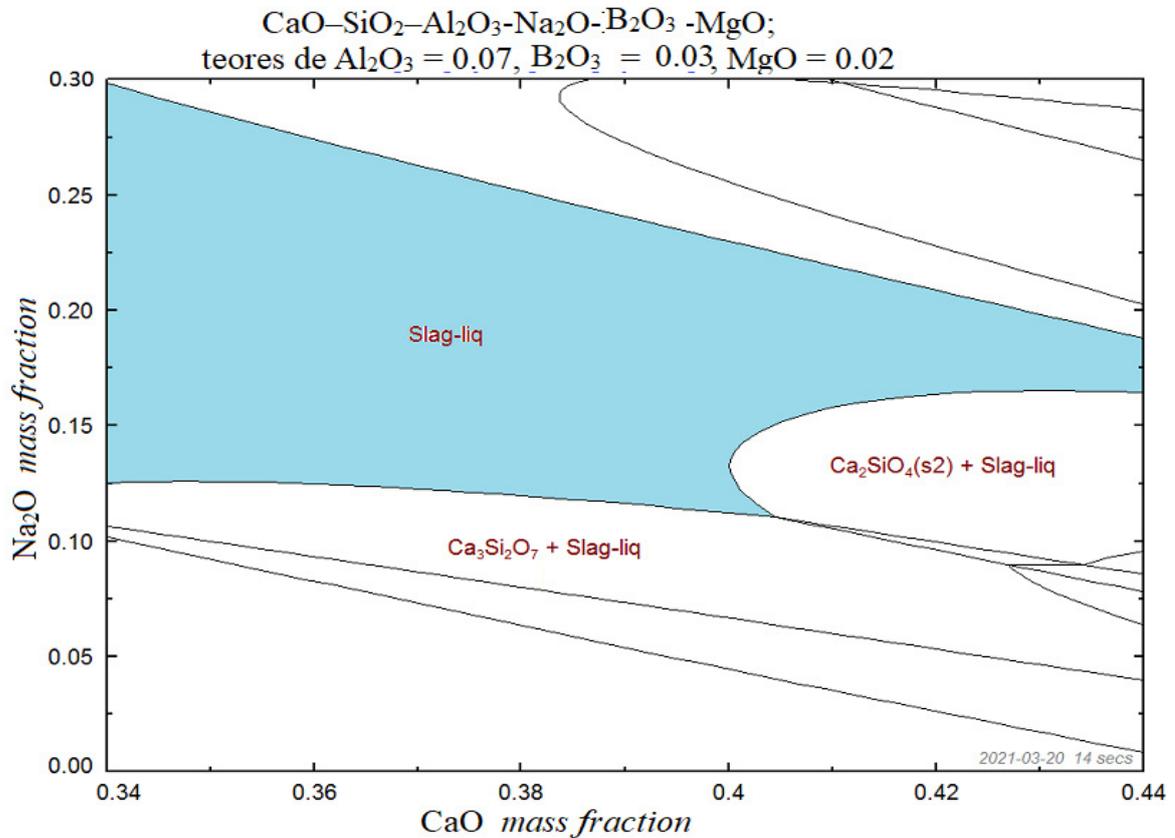
Figura 20 - Equilíbrio de fases do sistema CaO–SiO₂–Al₂O₃–Na₂O (1200 °C e 1MPa).



Inicialmente, na figura 20, adiciona-se Na₂O variando de 0 a 30 wt%, e fica evidente o poder fundente do Na₂O que, a partir de cerca de 17 wt% proporciona o aparecimento de uma grande região de escória totalmente líquida.

Logo em seguida, foi feita a simulação com a adição de 5 wt% de B₂O₃ e 2 wt% de MgO. O resultado é apresentado na figura 21.

Figura 21 - Equilíbrio de fases do sistema CaO–SiO₂–Al₂O₃–Na₂O–B₂O₃–MgO (1200 °C e 1MPa).



Fonte: Autor, 2021.

A adição de B₂O₃ e MgO atua em conjunto com o Na₂O ampliando a capacidade de gerar uma região de escória totalmente líquida, sendo que, já a partir de cerca de 11 wt% de Na₂O começa a aparecer fase líquida e a partir de 12 wt% tem-se uma região bem maior de fase líquida da escória fluxante.

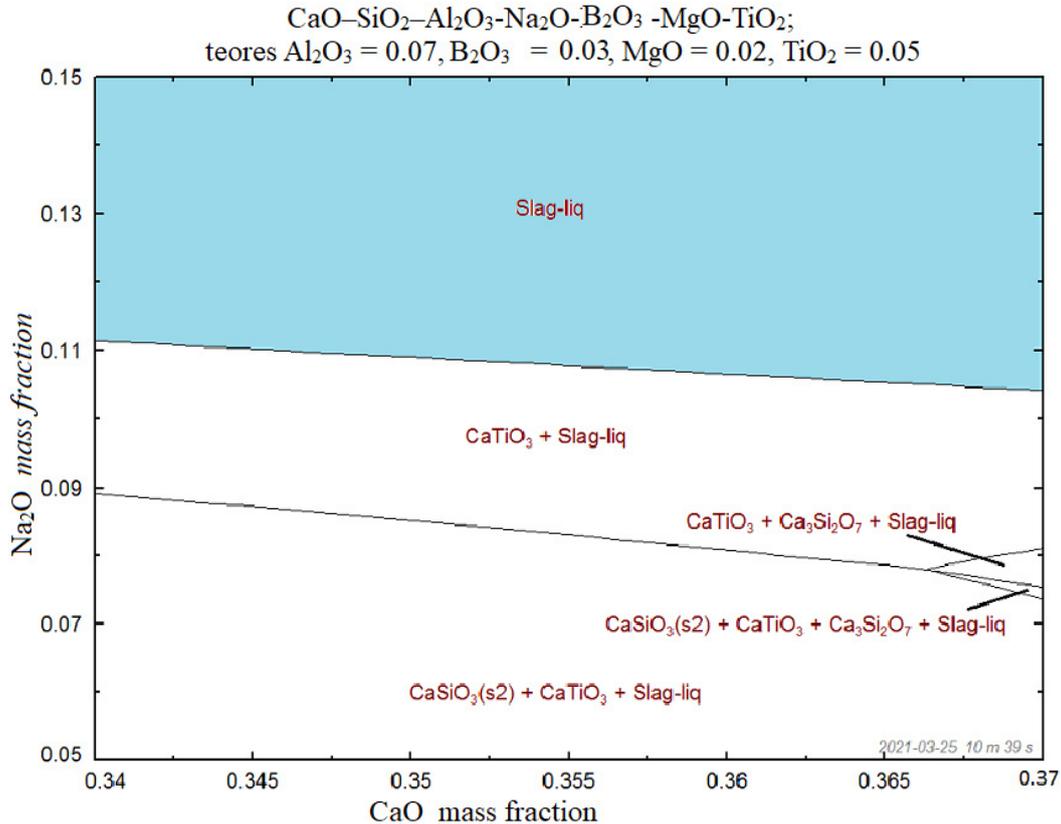
Os resultados obtidos aqui pela termodinâmica computacional confirmam as conclusões de estudo recente que propõe o Na₂O e o B₂O₃ atuando de forma a quebrar as cadeias de silicatos, desfazendo a simetria e uniformidade das mesmas e diminuindo a temperatura de cristalização e a temperatura *liquidus* (WANG *et al.*, 2018).

5.3 Efeito da adição de TiO₂ na precipitação da perovskita

O último componente a ser adicionado é o TiO₂ cuja principal função é atuar como agente da precipitação da perovskita (CaTiO₃), esse cristal irá agir como substituto da cuspidina, trabalhando no comportamento de cristalização do fluxante e controlando a taxa da

transferência de calor no molde. Na figura 22 abaixo observa-se a relação entre a adição de Na_2O e a precipitação da perovskita no fluxante com o teor de 5 wt% de TiO_2 .

Figura 22 - Equilíbrio de fases do sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-MgO-TiO}_2$ (1200 °C e 1MPa).

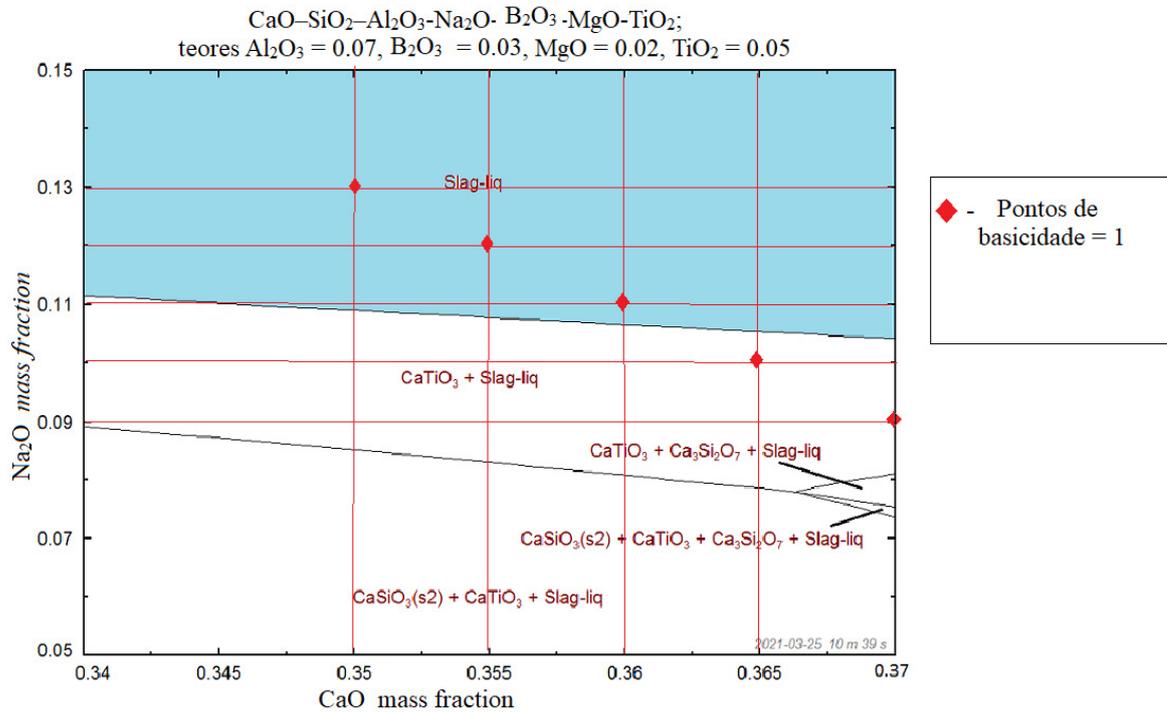


Fonte: Autor, 2021.

Pode-se observar a precipitação da perovskita (CaTiO_3) já a partir de 5 wt% de Na_2O sendo que, para teores de Na_2O acima de 8 wt%, dependendo do teor de CaO , a perovskita surge como único cristal precipitado na escória líquida.

Observando agora a mesma situação da figura anterior sob o prisma da basicidade, na figura 23 mostrada abaixo, pode-se observar os teores de Na_2O e CaO onde a composição apresenta basicidade igual a 1. Esse valor de basicidade é interessante do ponto de vista prático e, como foi dito anteriormente, é a de maior preocupação neste trabalho, por ser baseada em estudos recentes a respeito dos pós fluxantes sem flúor para aços peritéticos (SHU; KLUG; MEDEIROS; HECK; LIU, 2020).

Figura 23 - Indicações dos pontos de Basicidade 1 no equilíbrio de fases do sistema CaO–SiO₂–Al₂O₃–Na₂O–B₂O₃–MgO–TiO₂ (1200 °C e 1MPa).



Fonte: Autor, 2021.

5.4 Fração mássica de fases no resfriamento

Também foram analisadas a massa e a fração mássica dos cristais precipitados a partir da simulação do resfriamento do pó fluxante estudado. A composição utilizada foi: CaO 35,5 wt%, SiO₂ 35,5 wt%, Al₂O₃ 7 wt%, B₂O₃ 3 wt%, TiO₂ 5 wt%, MgO 3 wt% e Na₂O 12 wt%. Essa composição tem basicidade igual a 1 como pôde ser observado anteriormente. O resfriamento foi simulado a partir da temperatura de 1200 °C até 900 °C onde foi observado o surgimento de diferentes fases e suas respectivas proporções na escória.

Os dados obtidos forma ordenados na tabela 4 abaixo:

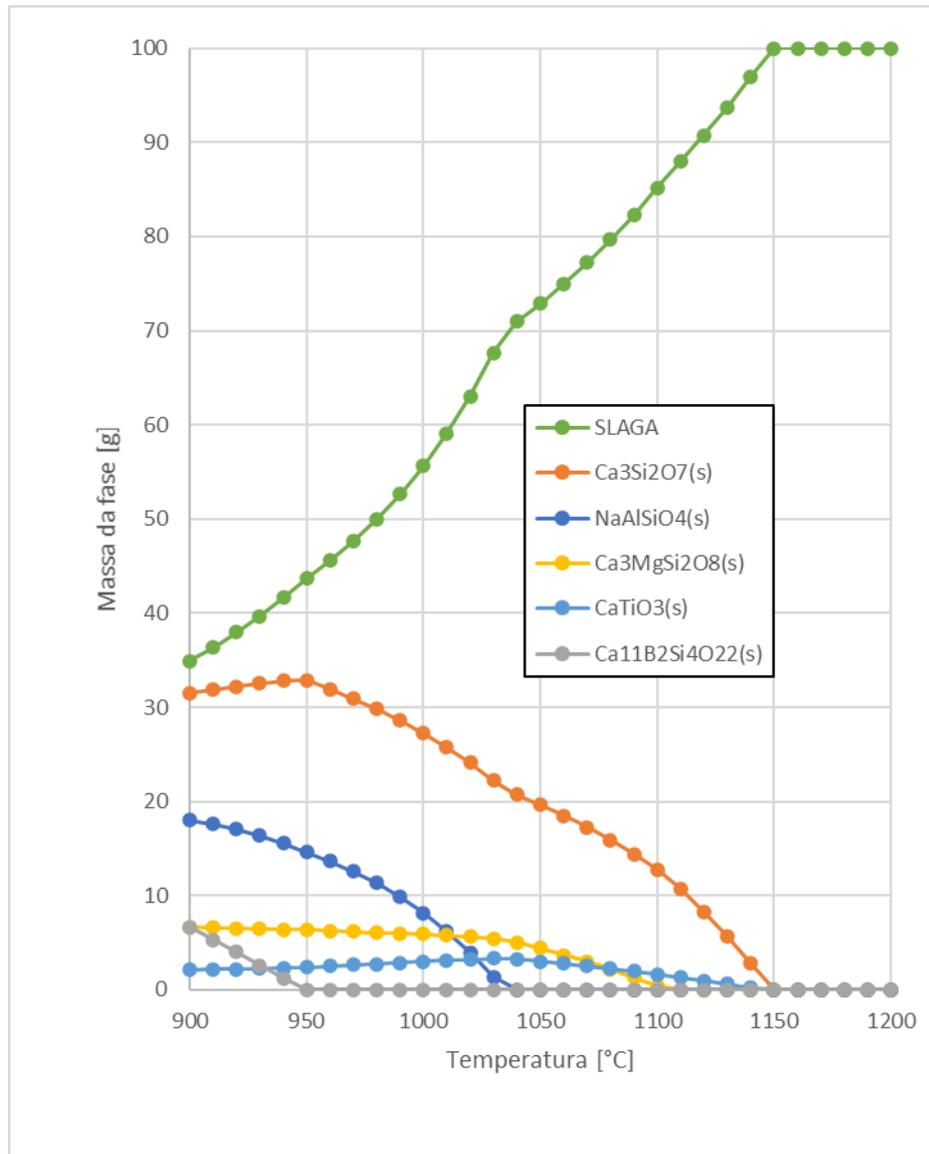
Tabela 2 - Dados do resfriamento do pó fluxante sem flúor (massas em gramas).

T(°C)	Slag-Liq	NaAlSiO ₄ (s)	Ca ₃ Si ₂ O ₇ (s)	Ca ₁₁ B ₂ Si ₄ O ₂₂ (s)	Ca ₃ MgSi ₂ O ₈ (s)	CaTiO ₃ (s)
1200	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1190	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1180	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1170	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1160	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1150	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1140	96,99	0,00	2,80	0,00	0,00	0,21
1130	93,74	0,00	5,66	0,00	0,00	0,61
1120	90,74	0,00	8,29	0,00	0,00	0,97
1110	87,96	0,00	10,74	0,00	0,00	1,30
1100	85,16	0,00	12,80	0,00	0,41	1,63
1090	82,29	0,00	14,41	0,00	1,34	1,96
1080	79,66	0,00	15,88	0,00	2,19	2,27
1070	77,23	0,00	17,24	0,00	2,99	2,55
1060	74,99	0,00	18,49	0,00	3,72	2,80
1050	72,92	0,00	19,64	0,00	4,40	3,04
1040	71,00	0,00	20,71	0,00	5,04	3,25
1030	67,63	1,36	22,22	0,00	5,47	3,31
1020	63,05	3,96	24,10	0,00	5,67	3,23
1010	59,10	6,20	25,76	0,00	5,81	3,12
1000	55,66	8,16	27,25	0,00	5,92	3,01
990	52,65	9,86	28,59	0,00	6,01	2,89
980	50,00	11,33	29,80	0,00	6,09	2,77
970	47,66	12,61	30,91	0,00	6,17	2,65
960	45,58	13,70	31,93	0,00	6,27	2,53
950	43,71	14,63	32,87	0,00	6,38	2,41
940	41,63	15,59	32,80	1,23	6,43	2,33
930	39,70	16,40	32,52	2,63	6,48	2,26
920	37,96	17,06	32,22	4,00	6,55	2,21
910	36,38	17,59	31,88	5,35	6,62	2,18
900	34,91	18,03	31,51	6,69	6,71	2,16

Fonte: Autor, 2021.

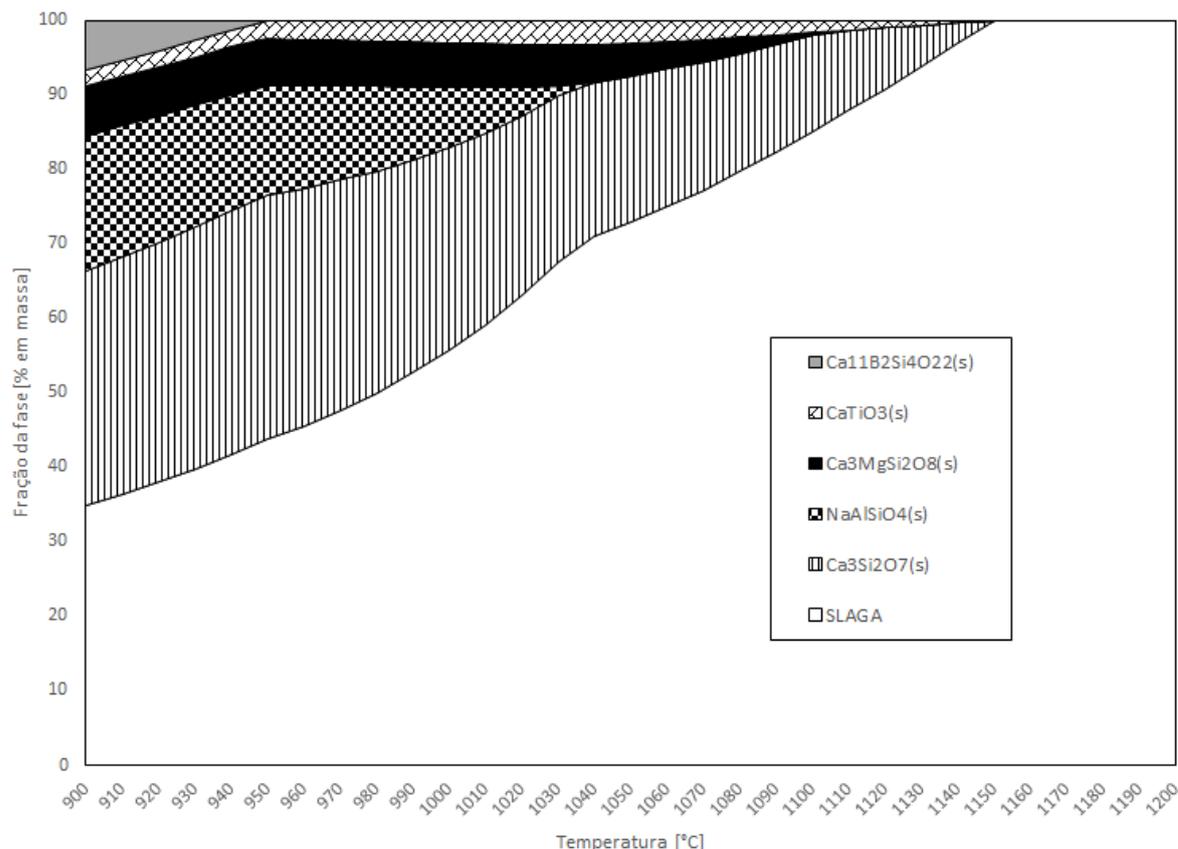
Os resultados podem ser visualizados nos gráficos abaixo:

Gráfico 1: Massa das fases precipitadas na escória fluxante durante o resfriamento a partir de 1200°C até 900°C.



Fonte: Autor, 2021.

Gráfico 2: Fração mássica das fases no resfriamento a partir de 1200°C até 900 °C.

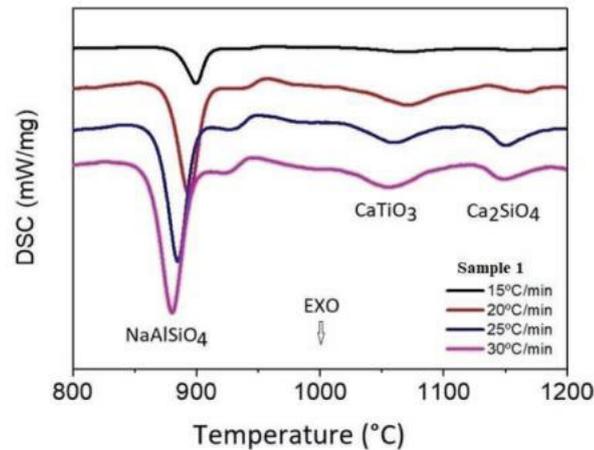


Fonte: Autor, 2021.

A precipitação da perovskita inicia-se em 1140°C com a formação dos primeiros cristais e atinge seu valor máximo entre 1050°C e 1000°C, a partir daí, sofre uma pequena queda mantendo sua massa aproximadamente estável até 900°C. Outro fator importante de ser observado é que em 900°C ainda existe mais de 30 wt% de fase líquida. Isso mostra a eficácia da composição estudada para o controle da taxa de transferência de calor, garantindo lubrificação líquida no molde.

Um outro ponto importante a se destacar é o fato de que esses resultados apresentados pela termodinâmica computacional corroboram com resultados experimentais de pesquisa recente sobre a cristalização de pós fluxantes sem flúor (SHU; KLUG; MEDEIROS; HECK; LIU, 2020). Tem-se nessa pesquisa três cristais precipitando exatamente na mesma ordem que a do presente trabalho: em primeiro lugar um cálcio-silicato (mesmo que a fórmula seja diferente), em segundo lugar a perovskita e em terceiro lugar o NaAlSiO₄. A figura 24 abaixo foi retirada da pesquisa citada e mostra a sequência de precipitação dos cristais durante o resfriamento.

Figura 24 – Resultado de DSC para a amostra com 12 wt% de Na₂O em diferentes taxas de resfriamento a partir de 1400°C; Taxas de 15, 20, 25 e 30 °C/min.



Fonte: Adaptado de (SHU; KLUG; MEDEIROS; HECK; LIU, 2020).

Na figura 24, os picos apontando para baixo representam reações exotérmicas que indicam a formação e precipitação dos respectivos cristais apontados na figura. É possível observar que entre 1200°C e 1100°C ocorre a precipitação de um cálcio-silicato (Ca₂SiO₄), logo em seguida, entre 1100°C e 1000°C, a perovskita (CaTiO₃) precipita e, logo após, é a vez da precipitação do NaAlSiO₄. A sequência de precipitação dessa pesquisa é muito semelhante à alcançada pela termodinâmica computacional no presente trabalho, inclusive a faixa de temperatura onde os cristais se formam, com a única diferença na fórmula do cálcio-silicato precipitado. Com isso, conclui-se que a termodinâmica computacional pode ser uma ferramenta extremamente útil no estudo da precipitação de cristais em pós fluxantes, ampliando o entendimento sobre o comportamento de cristalização da escória.

6. CONCLUSÕES

Nesse trabalho foi possível obter as seguintes conclusões:

- A adição de Na_2O se mostrou muito eficaz para diminuir a temperatura *liquidus* da escória, corroborando com os estudos mais recentes a respeito da composição de pós fluxantes para aços peritéticos.
- O B_2O_3 atua aumentando a o poder fundente da escória fluxante auxiliando na obtenção de uma maior quantidade de fase líquida, uma menor viscosidade e uma diminuição da temperatura *liquidus* ainda mais contundente.
- O pó fluxante de composição CaO 35,5 wt%, SiO_2 35,5 wt%, Al_2O_3 7 wt%, B_2O_3 3 wt%, TiO_2 5 wt%, MgO 3 wt% e Na_2O 12 wt%, de basicidade igual a 1 permite a precipitação da perovskita (CaTiO_3) durante o resfriamento desde 1200°C até 900°C , sendo essa fase muito eficaz como substituta da cuspidina atuando no controle da taxa de transferência de calor do fluxante dentro do molde. Também durante esse resfriamento existe mais de 30 wt% de fase líquida a 900°C permitindo lubrificação no molde.

REFERÊNCIAS

CALLISTER JR, W.D.; Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. 5ª Ed. Rio de Janeiro; LTC, p.589, 2002.

GARCIA, A.; SPIM, J.A.; SANTOS, C.A., dos; CHEUNG, N.; Lingotamento contínuo dos aços. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, 2006.

GILLES, H.L.; BYRNE, M.; RUSSO J.J.; The use of Instrumental Mold in the Development of High Speed Slab Casting. Process Technology Conference-ISS, p.123, 1990.

MILLS, K.C.; FOX, A.B.; LI, Z.; THACKRAY, R. P.; Performance and properties of mould fluxes. Ironmaking and Steelmaking. 32(1): p. 26-34, 2005.

MILLS, K.C.; FOX, A.B.; The role of Mould Fluxes in Continuous Casting – So simple Yet So Complex. ISIJ International, 43(10): p. 1479-1486, 2003.

MOORE, A.J.; PHILIPS R.J.; GIBBS, T.R.; An Overview For the Requirements of Continuous Casting Mould Fluxes. Foseco Inc. 1991.

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

PINHEIRO, C. A.; SAMARASEKERA, I. V.; BRIMACOMBE, J. K. Mold Flux for continuous casting of steel, Part XV. Ironmaking and Steelmaking, p. 43-44, 1995b.

PINHEIRO, C. A.; SAMARASEKERA, I. V.; BRIMACOMBE, J. K. Mold flux for continuous casting of steel, Part VIII. Ironmaking and Steelmaking, p. 59-61, 1995c.

PINHEIRO, C. A.; SAMARASEKERA, I. V.; BRIMACOMBE, J. K. Mold flux for continuous casting of steel, Part VII. Irons and Steelmaking, p. 45-47, 1995d.

PINHEIRO, C. A.; SAMARASEKERA, I. V.; BRIMACOMBE, J. K.; Mold flux for continuous casting of steel, Part XI. *Irons and Steelmaking*, p. 41-43, 1995h.

PINHEIRO, C.A.; SAMARASEKERA, I. V.; BRIMACOMBE, J. K.; Mold flux for continuous casting of steel, Part II. *Irons and Steelmaking*, p. 61-62, 1994e.

PINHEIRO, C.A.; SAMARASEKERA, I. V.; BRIMACOMBE, J. K.; Mold flux for continuous casting of steel, Part V. *Irons and Steelmaking*, p. 37-39, 1995f.

PINHEIRO, C.A.; SAMARASEKERA, I. V.; BRIMACOMBE, J. K.; Mold flux for continuous casting of steel, Part III. *Irons and Steelmaking*, p. 12 - 14, 1994g.

Qifeng SHU; Jeferson Leandro KLUG; Samuel Lucas Santos MEDEIROS; Nestor C. HECK; Yang LIU; Crystallization Control for Fluorine-free Mold Fluxes: Effect of Na₂O Content on Non-isothermal Melt Crystallization Kinetics, *ISIJ International*, Vol. 60, No. 11, pp. 2425–2435, 2020.

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

WANG, Wanling; CAI, Dexiang; ZHANG; A Review of Fluorine-free Mold Flux Development. *ISIJ International*, Vol. 58, No. 11, pp. 1957–1964, 2018.

WANG, Wanling; CAI, Dexiang; ZHANG; A Review of Fluorine-free Mold Flux Development. *ISIJ International*, Vol. 58, No. 11, pp. 1957–1964, 2018.

Y.-M. He; Q. Wang, B. Hu, L.-L. Zhu, W.-M. Chen & S.-P. He, 2016: Application of high-basicity mould fluxes for continuous casting of large steel slabs, *Ironmaking & Steelmaking*, 2016.

YIN, H.B; YAO, M.; Analysis of Nonuniform Slag Film, Mold Friction, and the New Cracking Criterion for Round Billet Continuous Casting. Metallurgical and Materials Transactions B. 36B (December): p. 857-864, 2005.