



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALURGICA E MATERIAIS**  
**CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA**

**CICERO TARGINO FERREIRA NETO**

**ESTUDO DA CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO EM PÓ FLUXANTE F-FREE À  
BASE DE  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$  UTILIZANDO OS MODELOS ISOCONVERSIONAIS:  
FRIEDMAN, FWO e KAS**

**FORTALEZA**

**2021**

CICERO TARGINO FERREIRA NETO

ESTUDO DA CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO EM PÓ FLUXANTE F-FREE À BASE  
DE CaO–SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> UTILIZANDO OS MODELOS ISOCONVERSIONAIS: FRIEDMAN,  
FWO e KAS

Trabalho de conclusão de curso apresentado a banca examinadora do departamento de graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharelado em Engenharia Metalúrgica.

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

Coorientador: MSc Samuel Lucas Santos Medeiros.

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)

---

F44e Ferreira Neto, Cícero Targino.  
Estudo da cinética de cristalização em pó fluxante F-free à base de CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> utilizando os modelos isoconversionais : Friedman, FWO e KAS / Cícero Targino Ferreira Neto. – 2021.  
75 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. Me. Samuel Lucas Santos Medeiros.

1. Pós fluxantes. 2. Lingotamento contínuo. 3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC). 4. Cinética de cristalização. 5. Métodos cinéticos isoconversionais. I. Título.

CDD 669

---

CÍCERO TARGINO FERREIRA NETO

ESTUDO DA CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO EM PÓ FLUXANTE F-FREE À BASE  
DE CAO-SIO<sub>2</sub>-TIO<sub>2</sub> UTILIZANDO OS MODELOS ISOCONVERSIONAIS: FRIEDMAN,  
FWO E KAS

Trabalho de conclusão de curso apresentado a banca examinadora do departamento de graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharelado em Engenharia Metalúrgica.

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

Coorientador: MSc Samuel Lucas Santos Medeiros.

Aprovada em: 10/02/2022.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Ing. Jeferson Leandro Klug (Orientador)

Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

MSc Samuel Lucas Santos Medeiros (Coorientador)

Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Ricardo Emílio Ferreira Quevedo Nogueira

Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

Aos meus pais, Targino e Júlia, amigos,  
família e professores.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por sempre iluminar a minha trajetória.

Ao Prof. Dr. Ing. Jeferson Leandro Klug, pela admirável orientação.

Ao MSc Samuel Lucas Santos Medeiros por toda a experiência, paciência, ensinamentos e fontes fornecidas.

Aos Prof. Dr. Ricardo Emílio Ferreira Quevedo Nogueira pelo tempo, pelas excelentes colaborações e sugestões.

Aos colegas da graduação, pelas reflexões, críticas e sugestões recebidas.

A minha família, em especial meus pais, por todo o suporte fornecido.

Aos professores da graduação por todos os ensinamentos.

Ao secretário do curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Antônio Bandeira, por todo o apoio ao decorrer do curso.

A todos os servidores da UFC que de alguma forma, direta ou indiretamente, contribuíram comigo durante o curso.

“Os sonhos não determinam o lugar onde iremos chegar, mas produzem a força necessária para tirar-nos do lugar em que estamos.” (Augusto Cury).

## RESUMO

Durante o processo de produção do aço, diversos defeitos tais como baixa qualidade do produto acabado e *breakouts* (ruptura da casca sólida do aço em formação) ocorrem devido ao elevado ou insuficiente fluxo de calor existente entre o molde e aço fundido. Os pós fluxantes comerciais são indispensáveis durante o processo de lingotamento contínuo, em virtude de promoverem uma significativa melhora da qualidade do produto acabado, onde o controle da cristalização dos mesmos tem um efeito decisivo no controle do fluxo de calor em virtude da presença de flúor. Devido aos danos ambientais causados pelo flúor, cresce cada vez mais o número de pesquisas desenvolvidas a fim de produzir pós fluxantes livres de flúor. Portanto, otimizar as propriedades dos pós fluxantes sem flúor é crucial, sendo necessário substituí-lo por óxidos que devem manter os parâmetros tecnológicos relacionados à viscosidade, características de fusão e cristalização. Previamente, a sequência de precipitação dos cristais durante o resfriamento para o pó fluxante (CaO–SiO<sub>2</sub>–Na<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO) com basicidade 1 foi definida combinando a análise via calorimetria exploratória diferencial (DSC) e o ciclo térmico em conjunto com as análises de difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), ambas realizadas anteriormente por SHU *et al.*, 2020. Para esse sistema é interessante conhecer o efeito da concentração do Na<sub>2</sub>O com relação a cinética de cristalização do pó fluxante analisado, especialmente para o lingotamento contínuo dos aços peritéticos devido a esses apresentarem uma maior incidência de defeitos superficiais. Para calcular os valores do parâmetro  $n$  de Avrami foi utilizado um modelo de Avrami modificado, observando assim que o primeiro cristal precipitado (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) tem um crescimento tridimensional, visto que os valores obtidos de  $n$  estão próximos a 2,5. Esse resultado está de acordo com as micrografias MEV anteriormente realizadas, onde é observado uma estrutura dendrítica. Os métodos cinéticos isoconversionais Friedman, Flynn–Wall–Ozawa (FWO) e Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) foram empregados com o intuito de determinar a energia de ativação efetiva para a cristalização não isotérmica, visto que com eles é possível obter informações relevantes sem a necessidade de conhecer a forma da equação cinética. Dentre os três métodos cinéticos utilizados, foi observado que Friedman possui uma maior sensibilidade a variação da cristalinidade relativa do que FWO e KAS. Os resultados de energia de ativação efetiva obtidos para todos os métodos cinéticos utilizados indicam que a cristalização do pó fluxante analisado se torna lenta com o aumento da temperatura, indicando assim que, durante o resfriamento, a cristalização do Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> segue um comportamento anti-Arrhenius.

**Palavras-chave:** pós fluxantes; lingotamento contínuo; calorimetria exploratória diferencial (DSC); cinética de cristalização; métodos cinéticos isoconversionais.

## ABSTRACT

During the steelmaking process, many defects such as poor quality of the finished produce and breakouts happen due to the high or insufficient heat flux between the mold and melt steel. Mold fluxes are necessary during the continuous casting of steel, because it improve the quality of the finished produce, in which the fluorine have a importante role in a heat flux control because it cristalization control of the mold fluxes. Due to environmental damage caused by fluorine, demands for developing a fluorine-free mold fluxes for continuous casting of steel are increasing. Therefore improve the fluorine-free mold fluxes is essencial, in which is necessary to replace it with oxides, which must maintain the technological parameters, related to viscosity, melting characteristics and behavior crystallization. Previously, the crystals precipitation sequence for the mold flux (CaO–SiO<sub>2</sub>–Na<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO) with basicity 1 during cooling was defined, combining Differential Scanning Calorimetry (DSC) and a thermal cycle together with X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) previously performed by SHU *et al.*, 2020. For this slag system, it is interesting to know the effect of Na<sub>2</sub>O concentration regarding crystallization kinetics, especially for peritectic steel continuous casting, because peritectic steel show more surface defects. A modified Avrami model was used to calculate the parameter  $n$  values. It was found that the first crystal which precipitates (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) have a three-dimensional growth, because its  $n$  values are near 2,5. This agrees with the SEM micrographs, where dendritic structure is observed. The Friedman, Flynn–Wall–Ozawa (FWO) and Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) differential isoconversional methods were applied for determining the effective activation energy for non-isothermal crystallization, because they gives relevant information without necessary know the form of the kinetic equation. In this work, the Friedman differential isoconversional method have more relative crystallinity variation sensitivity than FWO and KAS. The results of effective activation energy for non-isothermal crystallization for all of differential isoconversional methods used show that crystallization becomes slower with increasing temperature. That is to say the crystallization of Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> during cooling follows anti-Arrhenius behavior.

**Keywords:** mold fluxes; continuous casting; differential scanning calorimetry (DSC); crystallization kinetics; differential isoconversional methods.

## RESUMEN

Durante el proceso de fabricación de acero, muchos defectos, como la mala calidad del producto terminado y *breakouts*, ocurren debido al flujo de calor alto o insuficiente entre el molde y el acero fundido. Los polvos fundentes son necesarios durante la colada continua de acero, porque mejoran la calidad del producto terminado, en el que el flúor tiene un papel importante en el control del flujo de calor porque controla la cristalización de los polvos fundentes. Debido al daño ambiental causado por el flúor, están aumentando las demandas de desarrollo de polvos fundentes sin flúor para la colada continua de acero. Por ello es fundamental mejorar los polvos fundentes libres de flúor, en los que es necesario sustituirlo por óxidos, los cuales deben mantener los parámetros tecnológicos, relacionados con la viscosidad, características de fusión y comportamiento de cristalización. Previamente, la secuencia de precipitación de cristales para el polvo fundente (CaO–SiO<sub>2</sub>–Na<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO) con basicidad 1 durante el enfriamiento se definió, combinando el analyse calorimetría diferencial de barrido (DSC) y un ciclo térmico junto con las análisis de difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de varrido (MEB) previamente realizado por SHU *et al.*, 2020. Para este sistema de escoria fundente, es interesante conocer el efecto de la concentración de Na<sub>2</sub>O en la cinética de cristalización, especialmente para la colada continua de aceros peritecticos, debido a que los aceros peritecticos presentan más defectos superficiales. Se utilizó un modelo Avrami modificado para calcular los valores del parámetro  $n$ . Se encontró que el primer cristal que precipita (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) tiene un crecimiento tridimensional, debido a que sus valores de  $n$  están cerca de 2,5. Esto concuerda con las micrografías MEB, donde se observa estructura dendrítica. Los métodos diferenciales isoconversional Friedman, Flynn–Wall–Ozawa (FWO) y Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) se aplicaron para determinar la energía de activación efectiva para la cristalización no isotérmica, ya que brindan información relevante sin conocer necesariamente la forma de la ecuación cinética. Entre los tres métodos diferenciales utilizados, se observó que Friedman mostró mayor sensibilidad a la variación relativa de la cristalinidad que FWO y KAS. Los resultados de la energía de activación efectiva para la cristalización no isotérmica para todos los métodos diferenciales isoconversionales utilizados muestran que la cristalización se vuelve más lenta con el aumento de la temperatura. Por lo tanto, la cristalización de Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> durante el enfriamiento sigue un comportamiento anti-Arrhenius.

**Palabras clave:** polvo fundente; colada continua; calorimetría diferencial de barrido (DSC); cinética de cristalización; métodos diferenciales isoconversional.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Componentes principais de uma planta de lingotamento contínuo para aços longos. .....	24
Figura 2 – Esquema da região do molde do processo de lingotamento contínuo de placas.....	26
Figura 3 – Molde de cobre resfriado a água. ....	27
Figura 4 – Estrutura geral do fluxo no molde de lingotamento contínuo durante a solidificação. .....	29
Figura 5 – Disposição do pó fluxante no molde de lingotamento contínuo.....	29
Figura 6 – Diagrama ternário CaO–SiO <sub>2</sub> –CaF <sub>2</sub> à 1040°C.....	33
Figura 7 – Representação do logaritmo da viscosidade de diferentes pós fluxantes em função do inverso da temperatura.....	36
Figura 8 – 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. ....	37
Figura 9 – Temperatura de cristalização de pós fluxantes comerciais por DTA.....	40
Figura 10 – Representativo do sistema de sensores do DSC.....	48

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Resultados da análise DSC a diferentes taxas de resfriamento. ....	62
Gráfico 2 – Cristalinidade relativa como função da temperatura para diferentes taxas de resfriamento. ....	64
Gráfico 3 – Cristalinidade relativa como função do tempo para diferentes taxas de resfriamento. ....	66
Gráfico 4 – $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ como função de $\ln(t)$ para diferentes taxas de resfriamento. ....	67
Gráfico 5 – $\ln(d\alpha/dt)_\alpha$ como função da cristalinidade relativa para diferentes taxas de resfriamento. ....	70
Gráfico 6 – Comparativo entre os três modelos isoconvercionais para o cálculo da energia de ativação efetiva para a cristalização ( $E\alpha$ ) do primeiro cristal precipitado. ....	72

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição típica dos pós fluxantes comerciais. ....	33
Tabela 2 – Efeito da composição dos pós fluxantes comerciais em sua tendência de cristalização. ....	34
Tabela 3 – Diferença entre a viscosidade de pós fluxantes a 1300°C e sua dependência de acordo com o tipo de método de análise. ....	36
Tabela 4 – Influencia da razão mássica na temperatura e índice de cristalização. ....	39
Tabela 5 – Composição química da amostra de pó fluxantes investigada no presente trabalho. ....	59
Tabela 6 – Valores das temperaturas características e super-resfriamento a uma taxa de 30 °C/min.....	63
Tabela 7 – Valores de $n$ para diferentes mecanismos de nucleação e crescimento.....	67
Tabela 8 – Resultados da análise da equação de Avrami modificada. ....	68
Tabela 9 – Valores de energia de ativação efetiva para a cristalização ( $E\alpha$ ) em função da relatividade cristalina para os três métodos isoconversionais empregados. ....	71

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTA	Análise térmica diferencial

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\alpha$	Cristalinidade Relativa
$\beta$	Taxa de aquecimento
$n$	Parâmetro de Avrami relativo à nucleação do cristal
$E$	Energia de ativação
$R$	Constante de Boltzman
$T$	Temperatura
$t$	Tempo
$s$	Segundos
®	Marca registrada

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	20
2. OBJETIVOS .....	22
2.1. Objetivos gerais .....	22
2.2. Objetivos específicos .....	22
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	23
3.1. Lingotamento Contínuo .....	23
3.1.1. <i>Histórico e etapas do processo de produção do aço</i> .....	23
3.1.2. <i>Fluxo do distribuidor para o molde</i> .....	25
3.1.3. <i>Molde ou resfriamento primário</i> .....	26
3.1.4. <i>Condições de lubrificação</i> .....	27
3.2. Pós Fluxantes .....	28
3.2.1. <i>Vantagens, infiltração e formação dos filmes de pó fluxante</i> .....	30
3.2.2. <i>Composição química</i> .....	32
3.2.3. <i>Viscosidade</i> .....	34
3.2.4. <i>A importância do controle da cristalização dos pós fluxantes</i> .....	37
3.2.4.1. <i>Temperatura de cristalização</i> .....	38
3.2.5. <i>Pós fluxantes livres de flúor (F-free)</i> .....	40
3.2.5.1. <i>Obstáculos no desenvolvimento de pós fluxantes livres de flúor</i> .....	42
3.3. Controle da transferência de calor entre a casca do aço e o molde .....	44
3.3.1. <i>Mecanismos de transferência de calor</i> .....	44
3.3.2. <i>Efeitos da adição de cristais e aumento da basicidade nos pós fluxantes livres de flúor a base de CaO–SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub></i> .....	44
3.4. Técnicas de análise .....	46
3.4.1. <i>Calorimetria exploratória diferencial (DSC)</i> .....	47
3.5. Cinética .....	49
3.5.1. <i>Cinética no estado sólido</i> .....	49

3.5.2.	<i>Avrami fração transformada</i> .....	53
3.5.3.	<i>Modelos cinéticos isoconversionais</i> .....	54
3.5.3.1.	<i>Métodos isoconversionais durante um aquecimento linear</i> .....	56
<b>4.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>59</b>
4.1.	<b>Preparo da amostra</b> .....	<b>59</b>
4.2.	<b>Análise DSC</b> .....	<b>59</b>
4.3.	<b>Cinética</b> .....	<b>60</b>
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>61</b>
5.1.	<b>Precipitação de cristais</b> .....	<b>61</b>
5.2.	<b>Temperaturas características</b> .....	<b>62</b>
5.3.	<b>Cristalinidade relativa do cristal <math>\text{Ca}_2\text{SiO}_4</math> em função da temperatura</b> .....	<b>63</b>
5.4.	<b>Equação de Avrami modificada</b> .....	<b>64</b>
5.5.	<b>Energia de ativação efetiva para a cristalização do <math>\text{Ca}_2\text{SiO}_4</math></b> .....	<b>68</b>
5.5.1.	<i>Método isoconversional Friedman</i> .....	68
5.5.2.	<i>Métodos isoconversionais FWO e KAS</i> .....	70
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>73</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>75</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O limite entre o ferro e o aço foi definido durante a Revolução Industrial, devido ao desenvolvimento de fornos que permitiam corrigir as impurezas do ferro além de adicioná-lhes propriedades mecânica e química tais como resistência ao desgaste, ao impacto, à corrosão, dentre outras. Por consequência dessas propriedades e do seu baixo custo, o aço passou a representar a maior parte de todos os metais consumidos pela civilização industrial desde então.

Devido à alta eficiência e produtividade, o processo de lingotamento contínuo tem sido a técnica mais empregada para produzir aço, desde as décadas passadas. Um maior conhecimento sobre o processo é obtido quando se melhora e otimiza a produção do produto acabado, compreendendo-se assim a razão do surgimento de vários tipos de defeitos.

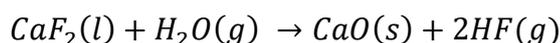
Os pós fluxantes têm uma grande importância no processo de lingotamento contínuo, visto que melhoram a qualidade do produto acabado, dificultando assim o surgimento de defeitos tais como trincas longitudinais e *breakouts* (ruptura da casca sólida do aço em formação) causadas tanto pelo excesso de aderência quanto pelo fluxo de calor horizontal descontrolado entre o molde e a casca de aço. Durante o processo de lingotamento contínuo, a presença de cristais nos pós fluxantes tem um efeito decisivo na lubrificação e na taxa de transferência de calor na interface entre o molde e a casca sólida do aço em formação a ser preenchida com o pó fluxante fundido (KLUG, 2012).

Após ser fundido no topo do banho de aço, o pó fluxante infiltra no vazio entre a parede de molde resfriada e a casca sólida do aço em formação, sendo exposto assim a diferentes caminhos de resfriamento que promovem ou previnem a cristalização. É comum observar a formação de uma estrutura vítrea na escoria em contato com a parede do molde, uma vez que se trata de uma área de alto resfriamento e a formação de uma estrutura cristalina na escoria próxima à casca sólida do aço em formação, devido ao fato dessa ser uma área de baixo resfriamento. A composição, viscosidade, temperatura de solidificação e cristalinidade são consideradas as propriedades mais importantes dos pós fluxantes, dado que elas determinam o processo de fusão e infiltração do fluxo no vazio (KLUG, 2012; MEDEIROS, 2019).

Atualmente os pós fluxantes comerciais utilizados no processo de lingotamento contínuo possuem flúor na forma de fluoreto de cálcio ( $\text{CaF}_2$ ), posto que o flúor é responsável pela melhora de diversas propriedades do pó fluxante, tais como, a diminuição da temperatura *liquidus* e da viscosidade, além de favorecer a cristalização. Apesar de todos esses benefícios, nos últimos anos é observada uma clara tendência na indústria em encontrar materiais substitutos do flúor nos pós fluxantes. Isso ocorre pois, durante o processo de lingotamento

contínuo, o flúor presente nos pós fluxantes comerciais produz o ácido fluorídrico (HF), uma substância prejudicial à saúde dos operadores. Além disso o descarte da água utilizada no lingotamento contínuo é dificultado, em função da solubilidade do flúor na água (KLUG, 2012).

A reação entre o vapor de água presente no processo de lingotamento contínuo e o fluoreto de cálcio favorece a cristalização, devido à formação de cristais CaO. Entretanto, como pode ser visto abaixo, essa reação produz o HF, gerando assim malefícios à saúde humana e aumentando os custos do processo de produção de aço (KLUG, 2012).



Para evitar esses malefícios causados pela reação acima, nos últimos anos diversas pesquisas tem sido realizadas com a finalidade de produzir pós fluxantes isentos de flúor, porém mantendo as mesmas propriedades encontradas nos pós fluxantes comerciais. Considerando o desenvolvimento de pós fluxantes para a produção de placas e tarugos de aço, o controle da cristalização, como mencionado acima, tem um efeito decisivo no processo de lingotamento contínuo. Dessa forma, é importante caracterizar o comportamento de cristalização dos pós fluxantes, sendo isso possível através de estudos cinéticos (SHU *et al.*, 2019).

Diante disso, foi utilizado os métodos cinéticos isoconversionais Friedman, FWO (Flynn–Wall–Ozawa) e KAS (Kissinger–Akahira–Sunose), com a finalidade de determinar a energia de ativação efetiva para a cristalização não isotérmica do primeiro cristal precipitado, o qual precipita durante o resfriamento, utilizando para isso os dados fornecidos pela análise DSC, comparando assim os resultados obtidos pelos três métodos. A utilização dos métodos cinéticos isoconversionais se dá pela possibilidade de obter estimativas da energia de ativação em função do grau de conversão sem a necessidade de estabelecer hipóteses iniciais sobre o modelo cinético da reação.

Enquanto isso, um modelo de Avrami modificado foi empregado com a finalidade de determinar o tipo de crescimento do primeiro cristal precipitado, através dos cálculos dos valores do parâmetro  $n$  de Avrami.

Devido a isso, optou-se por utilizar um pó fluxante livre de flúor a base de CaO–SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub>, visto que esse sistema apresenta comportamento similar aos pós fluxantes comerciais em vários parâmetros importantes. A adição de Na<sub>2</sub>O foi realizada a fim de aumentar a espessura da camada cristalina, favorecendo assim o controle da transferência de calor no vazio entre o molde e a casca de aço (SHU *et al.*, 2020).

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivos gerais

Realizar o cálculo cinético da amostra de pó fluxante a base de (CaO–SiO<sub>2</sub>–Na<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO) livre de flúor, utilizando três tipos diferentes de modelos cinéticos isoconversionais:

- Friedman
- KAS
- FWO

com a finalidade de calcular a energia de ativação efetiva para a cristalização de uma amostra de pó fluxante (estudada no trabalho de SHU, 2020), comparando assim a diferença entre os três métodos e a possível aplicação do pó fluxante no processo de lingotamento contínuo.

### 2.2. Objetivos específicos

Os objetivos específicos são:

1. Calcular a energia de ativação efetiva para a cristalização a partir do pó fluxante fundido pelos três métodos.
2. Comparar os métodos e valores de energia de ativação encontrados.
3. Calcular o parâmetro de Avrami e correlacionar com o tipo de cristalização (unidimensional, bidimensional ou tridimensional).

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Lingotamento Contínuo

##### 3.1.1. Histórico e etapas do processo de produção do aço

George Sellers no século XIX idealizou o processo de lingotamento com a intenção de lingotar tubos de chumbo. Alguns anos mais tarde, a máquina de lingotamento contínuo para aços foi elaborada Henry Bessemer, na qual eram utilizados dois cilindros refrigerados a água com a finalidade de lingotar as chapas de aço. Com o passar dos anos esse processo foi cada vez mais aperfeiçoado, com destaque para Siegfried Junghans que em 1934 patenteou um sistema de oscilação do molde, viabilizando assim a produção de aço agora em escala industrial. (THOMAS *et al.*, 2001).

O processo de produção do aço se inicia com a etapa de preparação de carga, onde as matérias primas são estocadas, beneficiadas e homogeneizadas. Nessa etapa é produzido o sinter e o carvão é transformado em coque. Após isso, ocorre a etapa de redução, na qual as matérias primas anteriormente preparadas são carregadas no alto forno. A carga metálica presente no alto forno é fundida, devido ao calor produzido pelo carvão em contato com o oxigênio aquecido, resultando assim no processo de redução do minério de ferro em um metal líquido denominado ferro gusa.

O ferro gusa é então carregado, através dos carros torpedos, para a aciaria, onde é realizado as etapas de refino primário e secundário. Geralmente nessa etapa é adicionada sucata ou minério de ferro com o intuito de neutralizar a elevada temperatura que prejudicaria o refratário do forno. Ao fim do processo na aciaria, o carbono contido no ferro gusa é reduzido de 4,5% para 1,7% devido ao oxigênio injetado, sendo obtido assim o aço fundido. Além de reduzir o excesso de carbono, sob a forma de gases (CO e CO<sub>2</sub>), impurezas tais como fósforo e enxofre são eliminadas na escoria. O aço fundido é então tratado, sendo submetido ao vácuo, enquanto sua temperatura, características físicas e seus elementos de liga são ajustados, permitindo assim a fabricação de aços com elevado grau de qualidade (ELAHIPANAH, 2012).

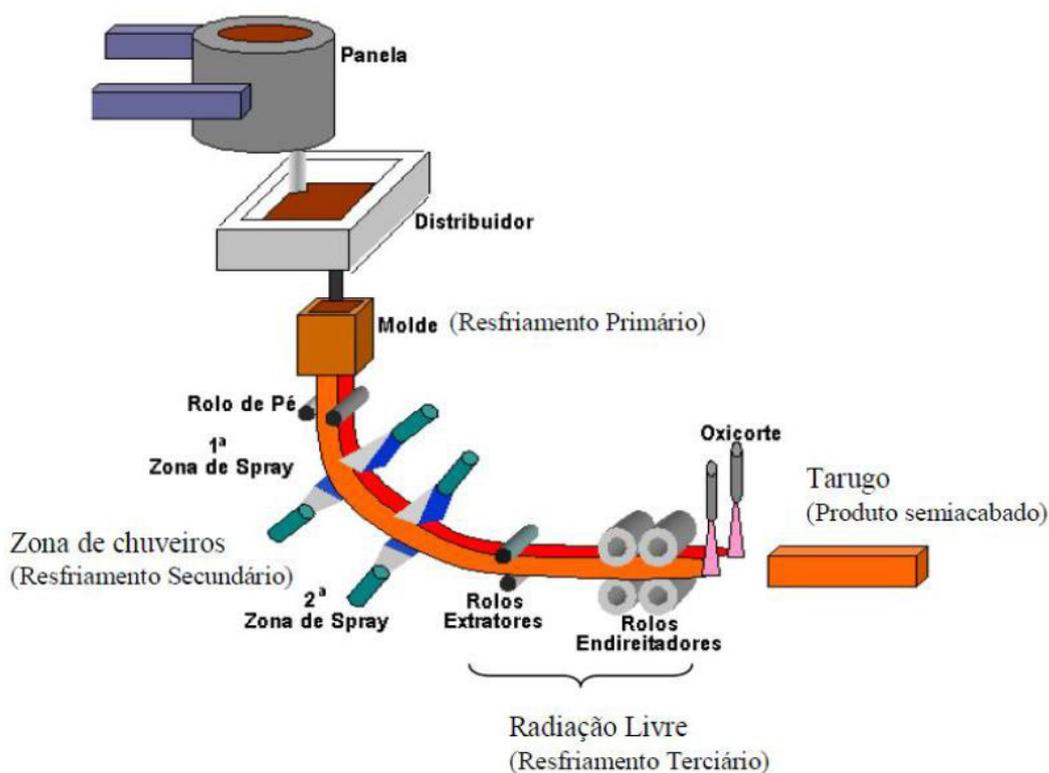
Após todos os ajustes, o fundido é transportado para a etapa de lingotamento contínuo, inicialmente dentro da panela, sendo ela um container feito de aço revestido com materiais refratários. Em seguida, o aço fundido é descarregado no distribuidor, um outro container de aço revestido com materiais refratários, que conecta a panela ao molde. O distribuidor é equipado com diferentes dispositivos de controle de fluxo a fim de controlar a

taxa de fusão e separar as inclusões mantendo o fundido no seu interior e distribuir o fundido para mais de um molde. O aço fundido é distribuído pra o molde através de um bocal localizado na parte inferior do distribuidor, onde uma válvula deslizante é responsável por controlar o fluxo de fundido que entra no molde. Dessa forma, o aço fundido é submetido a etapa de lingotamento contínuo com a finalidade de produzir chapas e placas de aço (ELAHIPANAH, 2012).

O lingotamento contínuo do processo de produção do aço possui uma influência dominante na variedade, qualidade e na forma do produto final. Atualmente, o lingotamento contínuo desempenha um papel de destaque na siderurgia, sendo o processo responsável pela maior parte da produção mundial de aço (THOMAS *et al.*, 2001; MEDEIROS, 2019).

Uma operação moderna de lingotamento contínuo e suas diferentes regiões de resfriamento do aço líquido podem ser analisadas na Figura 1.

Figura 1 – Componentes principais de uma planta de lingotamento contínuo para aços longos.



Fonte: Adaptado de (FREITAS, 2013).

1. A **panela** (*ladle*) recebe o aço líquido vindo da aciaria e nessa etapa é adicionada ferroligas de acordo com as especificações;
2. O **distribuidor** (*tundish*) conduz o fundido de forma controlada ao molde;

3. O **molde** é constituído de paredes de cobre resfriada a água a fim de solidificar a camada inicial do aço líquido através da remoção de calor do fundido;
4. A **zona de resfriamento secundária** é constituída de rolos extratores e spray borrifador de água com a finalidade de extrair calor do aço fundido, favorecendo assim uma solidificação homogênea e completa;
5. Os **maçaricos** realizam o oxicorte dos tarugos, placas ou blocos formados, com a finalidade de melhorar a qualidade do produto semiacabado;
6. Equipamentos para transportes, **marcação e rebarbação das peças** cortadas (MEDEIROS, 2019).

Dessa forma, a solidificação do aço fundido durante o lingotamento contínuo ocorre em três etapas distintas:

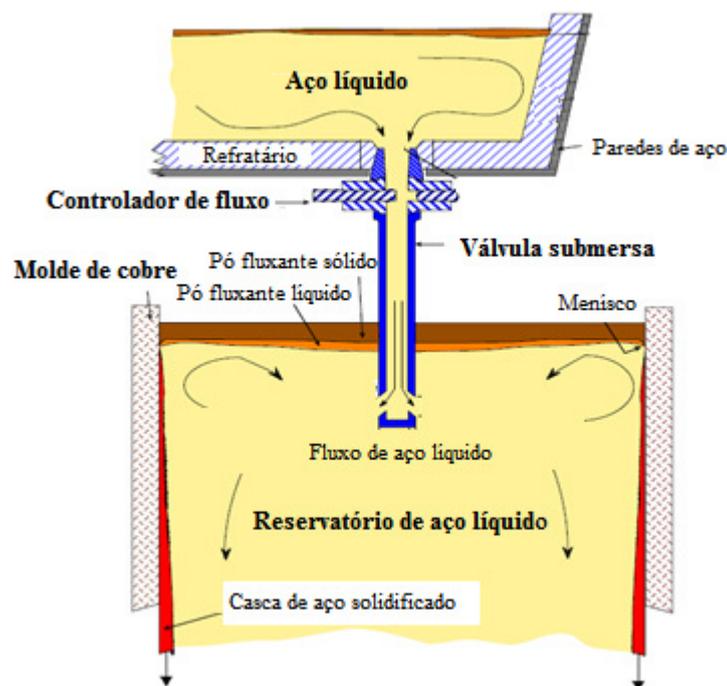
- i) Primeiramente ocorre o contato do aço líquido com a parede do molde resfriada a água, sendo essa a zona de resfriamento primário. Nessa etapa é formada uma casca sólida na superfície do aço líquido;
- ii) Posteriormente, água é borrifada sobre a superfície das lingoteiras, resfriando assim as mesmas, sendo essa etapa denominada região dos chuveiros ou zona de resfriamento secundário;
- iii) Por fim, o aço é resfriado diretamente pelo ar na denominada região de radiação livre (FREITAS, 2013).

### ***3.1.2. Fluxo do distribuidor para o molde***

Diversos sistemas de vazamento são utilizados no distribuidor para facilitar o lingotamento, visando o menor custo com a maior produção e qualidade. Esses sistemas podem ser apresentados de duas formas:

- Válvula deslizante de entrada submersa, constituída geralmente de sílica fundida ou alumina-grafite, detalhada abaixo na Figura 2;
- Jato aberto, não utilizando assim um canal de alimentação do metal líquido para o molde. Geralmente é utilizado gás inerte a fim de evitar o contato do fundido com o ar atmosférico, evitando assim a reoxidação do metal (MEDEIROS, 2019).

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



Fonte: Adaptado de (MEDEIROS, 2019).

No vazio entre o molde de cobre resfriado a água e a casca de aço solidificada é inserido os pós fluxantes, que possuem diversas funções no processo de produção dos aços. Dessa forma, essa região possui grande importância durante o processo de lingotamento contínuo.

### 3.1.3. Molde ou resfriamento primário

O resfriamento primário é definido como a etapa onde o fundido, oriundo do distribuidor, é vazado no molde através de uma válvula deslizante de entrada submersa ou um jato aberto. O fundido entra em contato com as paredes de cobre resfriada a água até o momento no qual se forma uma casca solidificada no aço. No topo do molde, próximo à superfície do aço, como consequência da tensão superficial do metal, é formado um menisco. Um molde padrão é constituído de uma camisa de cobre alocada no interior de uma jaqueta de aço inoxidável reforçada por canais onde ocorre a passagem de água, como mostrado na Figura 3 (MEDEIROS, 2019).

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 são fatores que merecem maior atenção no molde (MEDEIROS, 2019).

Figura 3 – Molde de cobre resfriado a água.



Fonte: Adaptado de (MEDEIROS, 2019).

#### **3.1.4. Condições de lubrificação**

No interior do molde, há um vazio entre as paredes do molde resfriado a água e a casca sólida do aço em formação que será preenchida com o pó fluxante fundido, sendo essa região visível na Figura 5. Uma das propriedades desse fluxo é aumentar a lubrificação entre o molde de cobre e a casca solidificada, evitando assim o excesso de atrito, o qual pode causar danos severos no processo de lingotamento contínuo. Apesar disso, o atrito entre o molde e o aço é necessário, visto que ele favorece o deslocamento vertical do metal em direção ao resfriamento secundário, enquanto o molde se desloca na direção oposta, com um movimento oscilatório, imediatamente após a formação da casca solidificada do aço. Portanto, o poder de lubrificação do pó fluxante deve ser controlado, a fim de gerar um atrito suficiente para favorecer o deslocamento do aço (PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1996a; MEDEIROS, 2019).

O processo de oscilação do molde também é utilizado no lingotamento contínuo com o intuito de evitar o excesso de aderência entre a casca sólida do aço e as paredes do molde, facilitando assim o deslocamento vertical do metal, como mencionado anteriormente. É importante evitar o excesso de aderência entre a casca e o molde, visto que esse processo pode levar ao vazamento do metal líquido no interior do tarugo, fenômeno esse conhecido como *breakout* (GONÇALVES, 2016).

No lingotamento contínuo de tarugos, blocos e placas são utilizados óleos lubrificantes na interface metal/molde, em caso de vazamento aberto, enquanto que a lubrificação via pó fluxante é utilizada no caso de vazamento por válvula submersa (MEDEIROS, 2019).

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> (MEDEIROS, 2019).

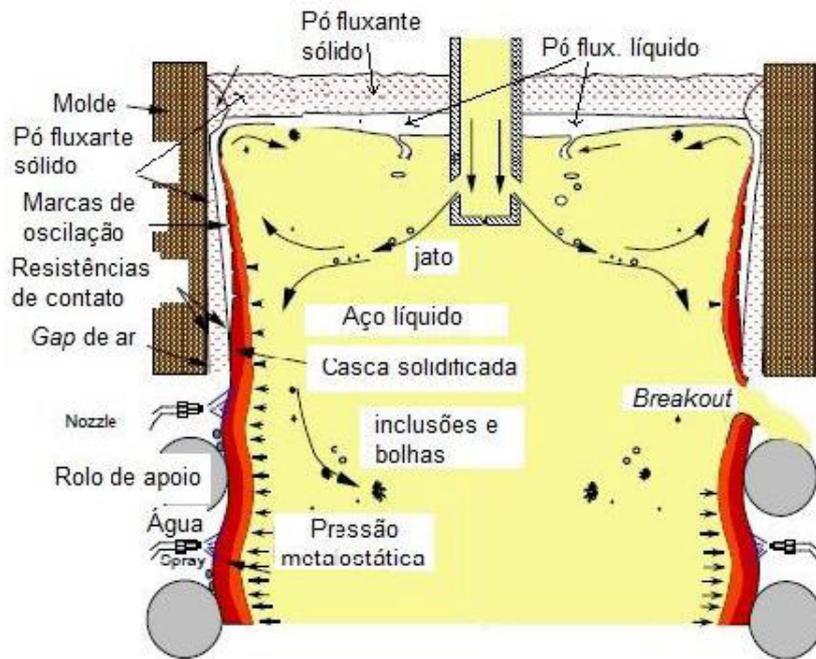
Geralmente, uma camada mínima de 20 à 25 mm de pó fluxante sólido deve ser mantida durante toda a operação de lingotamento contínuo, adicionando-se pó em pequenas quantidades a fim de manter uma camada mínima de pó sólido. É importante que o pó fluxante possua granulometria, densidade, viscosidade e ponto de fusão definidos, para assim atender de maneira satisfatória as necessidades do lingotamento, para cada variável existente no processo. Dessa forma, é possível manter uma infiltração contínua de pó fluxante fundido no vazio entre a casca sólida do aço em formação e o molde de cobre, evitando assim o surgimento de trincas longitudinais e *breakouts* (PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1995d; MEDEIROS, 2019).

### 3.2. Pós Fluxantes

No momento em que o pó fluxante é inserido no molde (acima do aço fundido), majoritariamente dois fenômenos são observados: o pó é aquecido pelo contato com o aço líquido e esse pó aquecido se funde, devido ao alto calor e se espalha sobre a superfície do aço. Após isso ele se infiltra no vazio existente entre a parede do molde e a casca sólida do aço em formação, resultando em filmes de fluxo sólidos e líquidos. As Figuras 4 e 5 mostram a estrutura geral do fluxo no molde de lingotamento contínuo. O fluxo acima da superfície do aço fundido geralmente consiste de quatro distintas camadas:

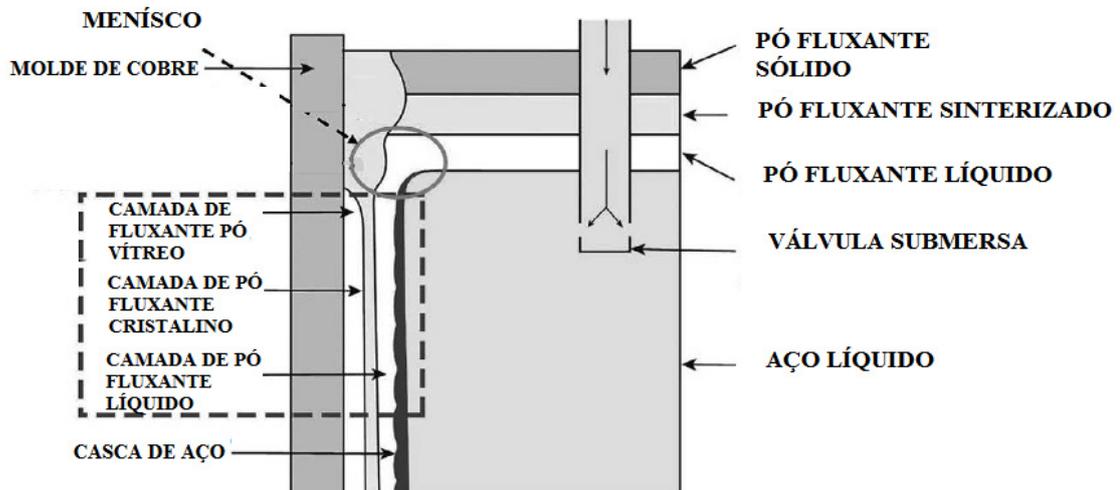
1. No topo, uma camada não fundida, não reativa e escura. Essa camada de pó passa por um aquecimento, porém permanece com a sua estrutura e morfologia inalteradas;
2. No meio, uma camada heterogênea e sinterizada devido ao contínuo aquecimento do carbono presente no pó fluxante;
3. Uma zona maleável onde o pó fluxante está sendo fundido;
4. Uma camada de pó fluxante fundido em contato direto com o aço líquido (PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1994a).

Figura 4 – Estrutura geral do fluxo no molde de lingotamento contínuo durante a solidificação.



Fonte: Adaptado de (FREITAS, 2013).

Figura 5 – Disposição do pó fluxante no molde de lingotamento contínuo.



Fonte: Adaptado de (MEDEIROS, 2019).

### 3.2.1. *Vantagens, infiltração e formação dos filmes de pó fluxante*

Os pós fluxantes são definidos como pós de escorias metalúrgicas sintéticas e são amplamente utilizados nas indústrias de fundição, principalmente durante a etapa de lingotamento contínuo. A vasta aplicação dos pós fluxantes tradicionais ocorre por causa dos benefícios que esses geram no processo de lingotamento contínuo, como por exemplo:

- I) Protegem o menisco de aço da oxidação;
- II) Absorvem inclusões que flutam sobre o banho metálico;
- III) Isolam termicamente o aço prevenindo assim seu resfriamento;
- IV) Otimizam o nível de transferência de calor horizontal entre a casca sólida do aço em formação e o molde;
- V) Lubrificam a casca sólida do aço em formação (KLUG, 2012).

O pó fluxante infiltrado é composto de diversas camadas, que são formadas devido às diferentes taxas de resfriamento existentes entre a parede do molde e a casca sólida do aço em formação, como mostrado acima na Figura 5. O pó fluxante é fundido devido à alta temperatura do aço líquido, infiltrando assim no vazio entre o molde de cobre resfriado a água e a casca sólida do aço em formação, onde a velocidade de infiltração do fluxo varia de acordo com sua viscosidade, como pode ser visualizado mais a frente através da Equação 1 (MEDEIROS, 2019).

A parede do molde de cobre é resfriada a água, portanto o pó fluxante fundido que entra em contato direto com ela sofre o processo de têmpera, devido o resfriamento brusco, formando assim um filme vítreo (PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1994a).

A camada rim é formada pelo pó fluxante em contato com a parede do molde no nível do menisco (sua espessura varia de 1 a 3 mm nesse nível) e está situada entre as camadas vítrea e cristalina. Ela é formada por diferentes fases (vítrea, cristalina e líquida) a partir da fase sólida para o líquida e oscila juntamente com o molde (PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1994a).

O filme cristalino é formado mais próximo da casca de aço, devido ao fato dessa ser uma área de baixo resfriamento, sendo essa camada essencial para a otimização do processo de lingotamento contínuo, visto que ela tem a função de controlar o fluxo de calor horizontal entre o molde e o aço. Técnicas tais como a difração de raios X podem ser empregadas, a fim de 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). O pó fluxante em contato com o molde de cobre refrigerado (fase vítrea) sofre um gradiente de temperatura ao longo do caminho que se aproxima da casca de aço solidificada, visto que essa região possui uma temperatura mais elevada. Com esse gradiente de temperatura, a fase vítrea do pó fluxante cristaliza, gerando assim o filme cristalino (PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1995b; MEDEIROS, 2019).

Em contato direto com o aço em formação está o filme de fluxo líquido que é responsável pela lubrificação da casca de aço, evitando assim o surgimento de defeitos em decorrência do excesso de atrito. O filme líquido é gerado devido ao aumento do gradiente de temperatura, em decorrência do pó fluxante está próximo a casca do aço solidificada, onde os cristais formados se fundem (PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1996a; MEDEIROS, 2019).

As camadas sólidas e líquidas do pó fluxante infiltrado possuem espessuras que frequentemente variam de 1 a 2 mm e de 0,1 a 0,2 mm respectivamente. Forças friccionais garantem que a camada sólida se desloque com o molde e a camada líquida com a casca de aço, dessa forma o atrito é importante durante o processo de lingotamento contínuo. Apesar disso, o excesso de atrito é responsável por vários tipos de distúrbios no processo de lingotamento contínuo, dentre eles a aderência do aço ao molde que é predominantemente causadora do surgimento de *breakouts*. Portanto, um equilíbrio das forças friccionais no processo de lingotamento contínuo deve ser encontrado (PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1995f; MEDEIROS, 2019).

A profundidade da camada de pó fluxante fundido formada acima do menisco de aço líquido é um importante parâmetro para o processo de lingotamento contínuo, visto que ela atua como um reservatório de pó fluxante fundido, abastecendo assim de forma contínua o vazio entre a casca sólida do aço em formação e as paredes do molde de cobre refrigerado. Ogibayashi *et al.*, 1987, estabeleceu que uma camada otimizada de pó fluxante fundido possui aproximadamente 10 mm de profundidade, correspondendo a uma taxa de vitrificação em torno de 60%. Quando a taxa de vitrificação é superior a 80%, o pó fluxante fundido tende a formar uma camada de fluxo rim espessa, causando assim uma solidificação parcial da superfície do aço líquido. Entretanto, é observado um aumento do índice de trincas longitudinais quando a taxa de vitrificação é baixa. Dessa forma é importante trabalhar com profundidades e taxas de vitrificação otimizadas (PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1995d).

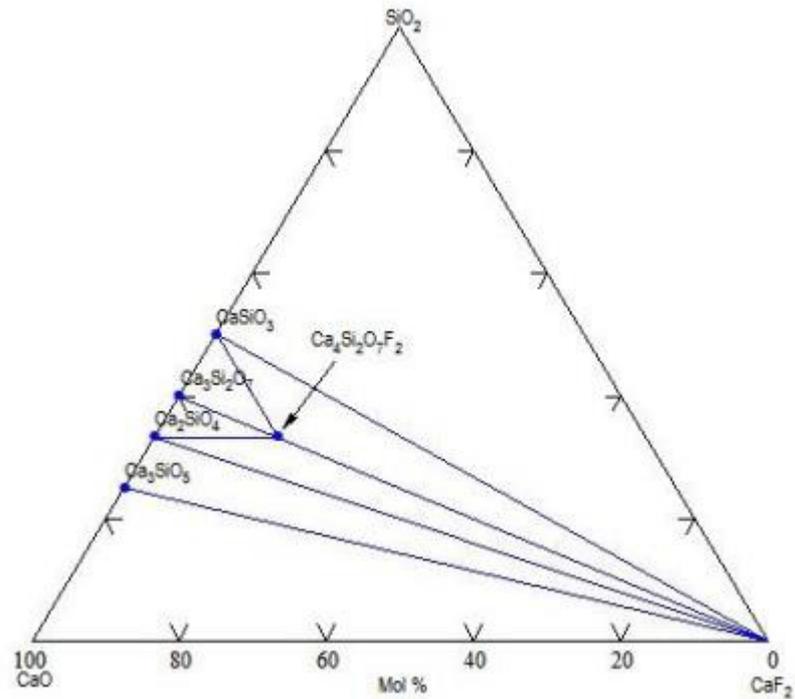
A infiltração do pó fluxante fundido no vazio entre o molde de cobre e a casca sólida do aço em formação é um processo importante no lingotamento contínuo, visto que garante

uma boa lubrificação e uma transferência de calor uniforme entre o molde e o aço em formação. Uma má infiltração pode gerar defeitos superficiais e *breakouts*. O pó fluxante fundido é infiltrado no vazio entre o molde e a casca de aço pela ação da parede do molde de cobre e da camada rim (PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1995d).

### 3.2.2. *Composição química*

Existem diversos sistemas de pós fluxante com variadas composições químicas, como por exemplo as escórias metalúrgicas baseadas nos sistemas  $\text{CaO-SiO}_2$  e  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ . Diferentes composições químicas influenciam diretamente em várias características dos pós fluxantes, tal como nas habilidades de cristalização e lubrificação. Além da composição química, a constituição mineralógica do pó fluxante também é importante pois influencia na taxa de fusão do pó. O comportamento de fusão de dois pós com composições químicas idênticas dependerá da composição mineral dos componentes de cada pó fluxante (PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1994b).

A composição química dos pós fluxantes varia de acordo com a classe de aço produzida e as condições da planta de produção. Os pós fluxantes típicos utilizados durante o processo de lingotamento contínuo contem  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaF}_2$  como principais constituintes. A composição típica dos pós fluxantes comerciais é mostrada abaixo na Tabela 1. A formação da fase cuspidina ( $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$ ) tem grande influência no controle do fluxo de calor horizontal entre a casca sólida do aço em formação e o molde de cobre resfriado a água durante o processo de lingotamento contínuo. A Figura 6 mostra o diagrama ternário  $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$  à  $1040^\circ\text{C}$ , indicando a formação da fase cuspidina (PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1994b; MEDEIROS, 2019).

Figura 6 – Diagrama ternário CaO–SiO<sub>2</sub>–CaF<sub>2</sub> à 1040°C.

Fonte: Adaptado de (MEDEIROS, 2019).

Tabela 1 – Composição típica dos pós fluxantes comerciais.

Constituinte	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, 1995b).

Tabela 2 – Efeito da composição dos pós fluxantes comerciais em sua tendência de cristalização.

Constituinte	Efeito na tendência de cristalização
CaO	Aumenta
SiO <sub>2</sub>	Diminui
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Diminui
CaF <sub>2</sub>	Aumenta
FeO <sub>x</sub>	Não altera
MgO	Diminui
MnO	Diminui
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Diminui
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	Diminui

Fonte: Adaptado de (MEDEIROS, 2019).

### 3.2.3. Viscosidade

A viscosidade ( $\mu$ ) é uma medida do atrito interno do fluido, isto é, da resistência à deformação. Ela está relacionada à tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) e à taxa de deformação ( $dv/dy$ ) através da relação:

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

que é válida para fluidos newtonianos (PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1994c; FOX *et al.*, 2006).

De acordo com 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 coeficiente de proporcionalidade, sendo representado na Equação 1 por  $\mu$  e na Equação 2 por  $\eta$  (PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1994c).

A viscosidade dos líquidos, a alta temperatura, usualmente é medida com o auxílio de um viscosímetro rotativo. Esse método mede o torque quando um fuso é rotacionado a uma velocidade fixa, em um cadinho com o líquido (PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1994c).

O pó fluxante fundido tem sua viscosidade determinada primariamente por sua temperatura e composição química. A dependência da temperatura da viscosidade em um intervalo de temperatura conhecido segue a equação de Arrhenius:

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

Onde:

A= constante de Arrhenius;

E= energia de ativação para o fluxo viscoso;

R= constante real dos gases;

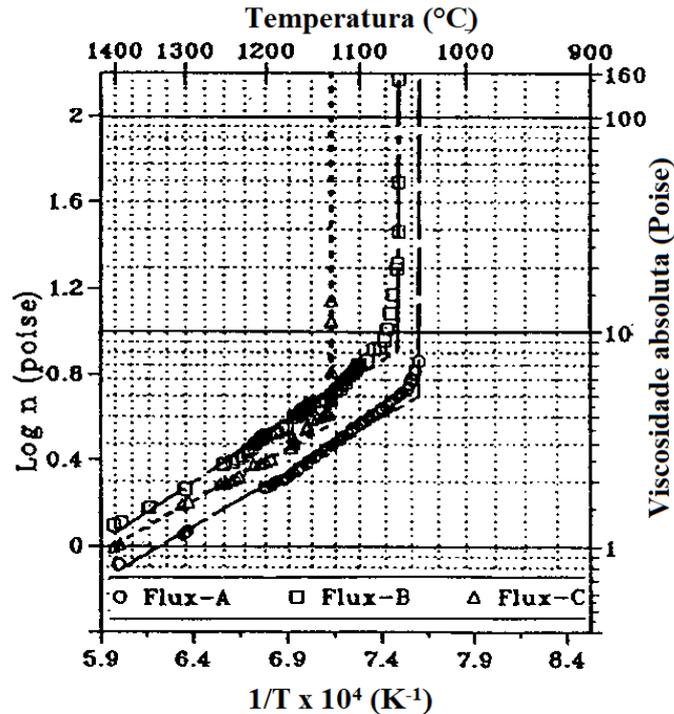
T= temperatura absoluta.

O jeito usual de se apresentar a viscosidade como função da temperatura é plotando  $\log \eta$  versus  $1/T$ . A Figura 7 mostra uma curva típica de viscosidade versus temperatura para pós fluxantes comerciais, apresentando 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; MEDEIROS, 2019).

A região na Figura 7 que apresenta 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, denominado 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; MEDEIROS, 2019).

Figura 7 – Representação do logaritmo da viscosidade de diferentes pós fluxantes em função do inverso da temperatura.



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

A Tabela 3 compara a viscosidade entre dois tipos de pós fluxantes:

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

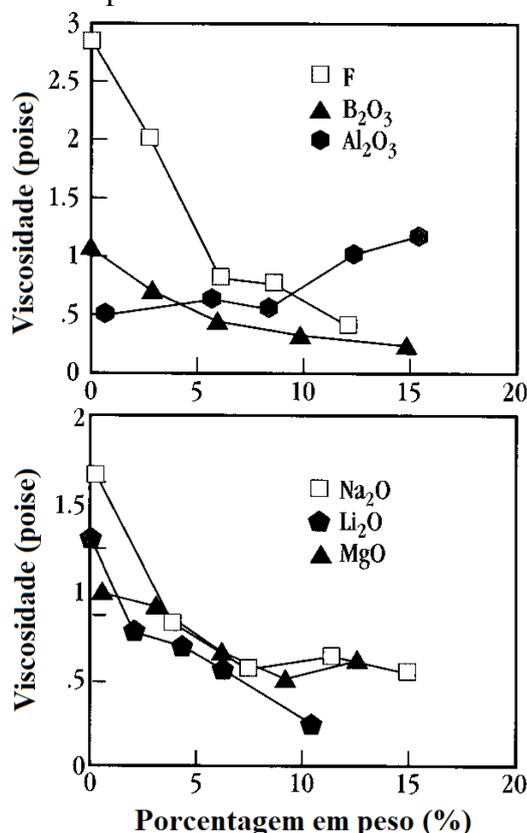
Métodos de medidas	Viscosidades dos pós fluxantes	
	Pó fluxante A (Pa.s)	Pó fluxante B (Pa.s)
Cilindro rotativo (empresa A)	0,39	0,34
Esfera em queda livre (empresa B)	0,53	0,45
Pratos oscilatórios (Sumitomo)	0,55	0,36

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

Em relação a composição química, sabe-se que a sílica é o fator majoritário para determinar a viscosidade dos pós fluxantes, porém ela também é afetada por outros componentes, tais como: alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), fluoretos ( $\text{NaF}$ ,  $\text{CaF}_2$ ), alcalinos ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ) e óxidos básicos ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{SrO}$ ). A Figura 8 mostra o efeito de alguns desses

constituintes na viscosidade dos pós fluxantes (PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1994c; MEDEIROS, 2019).

Figura 8 – 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

No instante que um pó fluxante fundido é resfriado abaixo da temperatura *liquidus*, ele pode ou não cristalizar, dependendo de sua composição química. Escórias metalúrgicas sintéticas que possuem um alto teor de sílica podem ser facilmente resfriadas, formando assim uma estrutura vítrea na faixa de temperatura em que se cristalizam, sob condições de equilíbrio. Por outro lado, pós fluxantes com elevados teores de CaO são extremamente difíceis de produzir vidros quando temperados. Os cristais aparecem no líquido a uma temperatura ligeiramente abaixo da temperatura *liquidus*, visto que, nessa faixa de temperatura o processo de solidificação é iniciado (PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1995b; MEDEIROS, 2019).

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

- Um filme de pó fluxante de 800  $\mu\text{m}$  de espessura consistia em uma camada cristalina de 150  $\mu\text{m}$  ao lado de uma camada vítrea de 600  $\mu\text{m}$  em contato com a superfície do molde;
- As camadas vítreas e cristalinas não apresentam diferença na composição química;
- Pequenos poros presentes na camada cristalina;
- Existe uma camada líquida de pó fluxante em contato com a casca de aço solidificada (PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1995b; MEDEIROS, 2019).

A camada cristalina tem um efeito positivo no controle do fluxo de calor horizontal entre as paredes do molde de cobre e a casca solidificada do aço em formação, diminuindo assim a incidência de trincas longitudinais e *breakouts* que são originárias do choque térmico entre a casca sólida de aço e o molde de cobre resfriado a água (KLUG, 2012; PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1995b).

Como visto anteriormente, inicialmente o pó fluxante infiltrado, devido à baixa temperatura da parede do molde resfriada a água, sofre um resfriamento abrupto, formando assim um estado vítreo. Com o tempo e temperatura suficiente ocorrerá a devitrificação no fluxo infiltrado mais distante da parede do molde, gerando assim a camada cristalina (KLUG, 2012).

Uma maior presença de cristais na camada líquida, que está em contato direto com a casca do aço, aumenta a fricção entre ela e a casca, diminuindo assim seu poder de lubrificação. A formação de frações cristalinas significativas no pó fluxante reduzem a taxa de transferência de calor, devido a um aumento na predisposição a cristalização, reduzindo assim a tendência ao surgimento das trincas longitudinais, que se formam devido a incompatibilidade dos coeficientes de contração térmica. Dessa forma, um equilíbrio deve ser encontrado entre a lubrificação e o controle da transferência de calor, a fim de otimizar o processo de lingotamento contínuo (KLUG, 2012).

#### 3.2.4.1. Temperatura de cristalização

A temperatura de cristalização, assim como a viscosidade, possui uma forte dependência com a composição química do pó fluxante. Uma escoria metalúrgica com alta razão mássica  $\text{CaO/SiO}_2$  tem uma elevada temperatura de cristalização. A Tabela 4 confirma a

grande influência da razão mássica na temperatura de cristalização e no índice de cristalização. A alumina, como mencionado anteriormente, também tem influência na temperatura de cristalização dos pós fluxantes (PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1995b).

A temperatura de cristalização pode ser medida através de uma análise térmica, como a análise térmica diferencial (DTA) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC). Ambas as análises registram a defasagem da temperatura, no instante em que a amostra sofre uma transformação exotérmica ou endotérmica ao sofrer um processo térmico, a uma taxa fixa. (MEDEIROS, 2019).

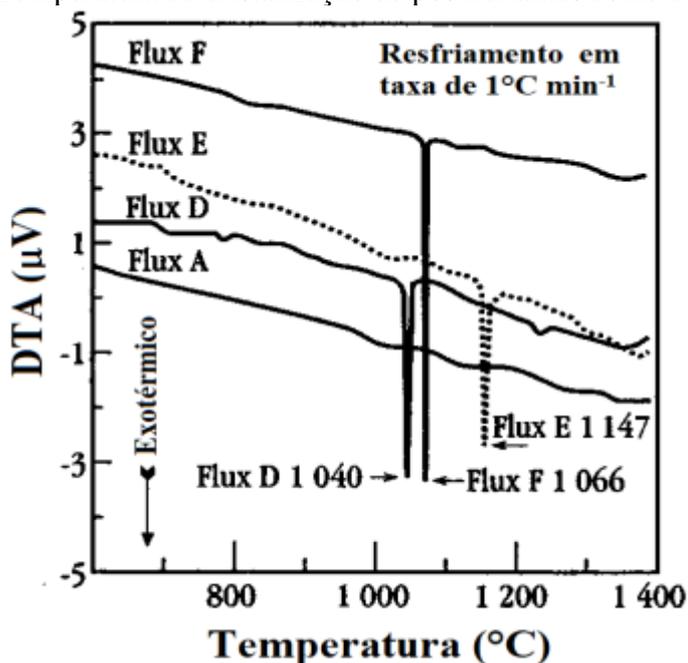
Um DTA típico, para o resfriamento, traçado para vários pós fluxantes comerciais pode ser visualizado abaixo através da Figura 9. O pó fluxante A não exibe um pico exotérmico distinto, indicando assim uma falta de cristalinidade. Já os pós fluxantes D, E e F exibem picos exotérmicos distintos, evidenciando assim cristalinidades características durante o resfriamento (PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1995b).

Tabela 4 – Influencia da razão mássica na temperatura e índice de cristalização.

Pó fluxante	CaO/SiO <sub>2</sub>	Temperatura de cristalização (°C)	Índice de cristalização
L	0,97	1100	3
M	0,94	1100	2
N	0,89	850	0
P	0,82	Temperatura ambiente	0

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

Figura 9 – Temperatura de cristalização de pós fluxantes comerciais por DTA.



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

### 3.2.5. Pós fluxantes livres de flúor (*F-free*)

Pós fluxantes comerciais, utilizados atualmente no processo de lingotamento contínuo, possuem flúor na forma de fluoreto de cálcio ( $\text{CaF}_2$ ), visto que esse elemento é responsável pela melhora de diversas propriedades dos pós fluxantes, tais como:

- I) Diminuir a temperatura *liquidus*, favorecendo assim o comportamento de fusão e as propriedades de lubrificação do pó fluxante;
- II) Diminuir a viscosidade do pó fluxante, otimizando o preenchimento do vazio entre o molde de cobre e a casca de aço;
- III) Promover a cristalização do filme de pó fluxante infiltrado no vazio molde/casca, favorecendo assim o controle do fluxo de calor horizontal durante o lingotamento contínuo, devido a formação de cristais cuspidina (KLUG, 2012).

Apesar dos benefícios citados acima, o uso de flúor em pós fluxantes fundidos silicosos pode levar a formação de compostos de flúor solúveis em água, principalmente o  $\text{SiF}_4$ . Em máquinas de lingotamento contínuo, o flúor pode se acumular na água de resfriamento secundário, ocasionando assim na redução do valor de pH, favorecendo o desgaste dos componentes da planta e do equipamento (KLUG, 2012).

Dessa forma, nos últimos anos é observada uma clara tendência na indústria em eliminar o flúor das escórias metalúrgicas sintéticas utilizadas no processo de produção do aço, devido aos seguintes motivos:

- i) Evolui facilmente a partir das escórias, produzindo assim substâncias gasosas prejudiciais à saúde dos operadores durante o lingotamento contínuo, como o ácido fluorídrico (HF);
- ii) Dificulta o descarte da água, devido a solubilidade do flúor na mesma, criando assim problemas para o armazenamento e utilização dos resíduos sólidos;
- iii) Aumenta a velocidade de corrosão do maquinário de lingotamento contínuo, especialmente abaixo do molde de cobre, onde existe uma alta concentração de água, devido ao ácido fluorídrico presente na água (KLUG, 2012).

Alguns materiais que diminuem fortemente a viscosidade, podem ser utilizados a fim de substituir o flúor nos pós fluxantes, tais como  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  e  $\text{Na}_2\text{O}$  (KLUG, 2012).

Pesquisas indicam que o  $\text{Li}_2\text{O}$  possui uma forte habilidade de aumentar a fluidez do pó fluxante, entretanto os comportamentos de fusão e solidificação observados apresentaram diferenças, quando comparado com pós fluxantes comerciais. Essas diferenças influenciam na performance do pó fluxante, tanto na habilidade de lubrificação quanto na solidificação do aço, durante o lingotamento contínuo. Através de estudos foi observado também que o  $\text{Li}_2\text{O}$  e o  $\text{B}_2\text{O}_3$  reduzem dramaticamente a temperatura de fusão, diminuindo assim a temperatura *liquidus* do pó fluxante (KLUG, 2012).

Estudos de pós fluxantes com baixo teor de flúor indicam que a aplicação do  $\text{Li}_2\text{O}$  gera diversos benefícios nos pós fluxantes, tais como:

- Diminui significativamente a temperatura *liquidus* e a viscosidade;
- Melhora o potencial de absorção das inclusões;
- O  $\text{Li}_2\text{O}$  é termodinamicamente mais estável, quando comparado com outros óxidos alcalinos, tais como o  $\text{B}_2\text{O}_3$  e o  $\text{Na}_2\text{O}$  (KLUG, 2012).

Existe o risco de ocorrerem reações redox envolvendo os elementos dissolvidos no aço líquido, como o alumínio e o silício, ao utilizar o  $\text{B}_2\text{O}_3$  como substituto do flúor nos pós fluxantes, o que pode causar a retenção do boro, em um processo conhecido como *boron pick-up* (KLUG, 2012).

Análises apontam que o  $\text{Na}_2\text{O}$  é um interessante substituto do flúor, visto que pós fluxantes contendo  $\text{Na}_2\text{O}$  apresentam uma diminuição na viscosidade e na temperatura *liquidus*,

além de favorecerem a absorção de inclusões que flutam na superfície do aço líquido. Apesar disso, o  $\text{Li}_2\text{O}$  favorece mais a absorção de inclusões do que o  $\text{Na}_2\text{O}$ . Frequentemente o teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  nos pós fluxantes utilizados no lingotamento contínuo é elevado (>10%) (KLUG, 2012).

Dessa forma, é possível desenvolver e utilizar pós fluxantes livres de flúor no processo de lingotamento contínuo, visto que existem materiais que podem atuar como substitutos do flúor. Portanto é importante o contínuo desenvolvimento de pesquisas com a finalidade de otimizar as propriedades do pó fluxante livre de flúor.

### *3.2.5.1. Obstáculos no desenvolvimento de pós fluxantes livres de flúor*

O maior problema, relatado pelos pesquisadores, no desenvolvimento de pós fluxantes livres de flúor é o controle efetivo da transferência de calor entre a parede do molde e a casca sólida do aço em formação. Isso ocorre, pois atualmente a formação dos cristais de cuspidina ( $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$ ) no pó fluxante infiltrado é o meio mais efetivo para exercer um maior controle da transferência de calor. O mecanismo do controle de transferência de calor via formação da camada cuspidina ainda hoje não foi bem definido, portanto duas ideias foram propostas afim de melhor explica-lo:

- 1) O fluxo de calor entre a parede do molde e a casca sólida do aço em formação é reduzido pela larga resistência térmica da lacuna do ar formada entre essa interface. Essa lacuna de ar resulta da contração da camada de pó fluxante infiltrado durante sua solidificação no vazio entre o molde de cobre e a casca de aço;
- 2) O fluxo de calor entre a parede do molde e a casca sólida do aço em formação decresce, como consequência do espalhamento. A cristalização do filme de pó fluxante infiltrado aumenta o grau de reflexibilidade da camada cristalina, devido a melhora no espalhamento da luz pela inclusão de limites de grãos cristalinos. Dessa forma, uma maior quantidade de radiação retorna, a partir da camada cristalina, para o aço, ocasionando assim na redução do fluxo total de calor entre o molde e a casca de aço (KLUG, 2012).

Algumas pesquisas apontam que para a produção de finas chapas de aço, onde por consequência o filme de pó fluxante infiltrado também é fino e a rugosidade da superfície possui um valor muito baixo, o espalhamento da radiação na interface das camadas cristalinas é um

mecanismo mais plausível para explicar o controle da transferência de calor, durante o lingotamento contínuo, via formação dos cristais cuspidina (KLUG, 2012).

### 3.3. Controle da transferência de calor entre a casca do aço e o molde

#### 3.3.1. Mecanismos de transferência de calor

A transferência de calor entre a casca do aço e o molde é um dos fenômenos mais importantes que ocorrem durante o lingotamento contínuo. O fluxo de calor adequado, entre a casca de aço e o molde, resulta em placas e chapas de aço com elevado grau de qualidade superficial e previne o surgimento de *breakouts*. Uma transferência de calor elevada pode levar a formação de trincas longitudinais na casca do aço, devido as tensões termicamente induzidas. Por outro lado, um fluxo de calor insuficiente pode levar a formação de uma casca solida do aço em formação com baixa espessura, aumentando assim a possibilidade do surgimento de *breakouts* (PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1995i).

A sequência do fluxo de calor entre a casca solida do aço em formação e as paredes do molde resfriadas a água é a seguinte:

- 1) Convecção no aço líquido;
- 2) Condução através da casca solida do aço em formação;
- 3) Transferência de calor através da camada de pó fluxante infiltrado;
- 4) Transferência de calor através de qualquer vazio de ar que separa a casca solida do aço em formação e o molde;
- 5) Condução através das paredes do molde;
- 6) Convecção na interface entre o molde e a água de resfriamento (PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1995i).

A maior resistência ao fluxo de calor ocorre no vazio entre a casca solida do aço em formação e as paredes do molde resfriada a água. Portanto, o fluxo de calor é regulado pelos fatores que determinam tanto a espessura do vazio separando a casca do aço e as paredes do molde quanto as propriedades do pó fluxante infiltrado (PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1995i).

#### 3.3.2. Efeitos da adição de cristais e aumento da basicidade nos pós fluxantes livres de flúor a base de $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$

O aumento na basicidade do pó fluxante resulta na diminuição do tempo de incubamento dos cristais, aumentando assim sua tendência de cristalização, gerando assim uma

camada cristalina mais espessa. Como visto anteriormente, o aumento da tendência de cristalização reduz tanto a taxa de transferência de calor entre o molde e a casca de aço quanto o poder de lubrificação da camada líquida sobre a casca (KLUG, 2012).

Nakada e Nagata, após a análise do sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ , concluíram que é possível obter um controle do fluxo de calor horizontal entre o molde de cobre e a casca do aço em formação. Esse sistema tem comportamento similar aos pós fluxantes comerciais com flúor em outros parâmetros importantes, tais como, fases cristalinas, temperatura de fusão e viscosidade. Apesar disso, um problema encontrado durante os estudos foi que a espessura da camada cristalina de  $\text{TiO}_2$  é menor que a da camada cristalina resultante da precipitação da cuspidina, sob condições térmicas similares (KLUG, 2012).

Dessa forma, foi sugerido por Nakada e Nagata uma investigação acerca dos efeitos da adição de  $\text{Na}_2\text{O}$  nos pós fluxantes livres de flúor baseados no sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ , visto que dessa forma, pelo aumento da basicidade do sistema, pode ser possível diminuir o tempo de incubação dos cristais, aumentando assim a espessura da camada cristalina. É esperado que os pós fluxantes baseados no sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$  tenham uma boa lubrificação, visto que a temperatura *liquidus* e a viscosidade observadas são similares as obtidas no sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$  (KLUG, 2012; SHU *et al.*, 2020).

Ao desenvolver pós fluxantes livres de flúor, os parâmetros tecnológicos devem ser similares aos observados nos pós fluxantes comerciais. Além disso, o custo desses materiais deve ser observado, pois matérias primas contendo  $\text{Li}_2\text{O}$ , uma alternativa ao flúor nos pós fluxantes, tem um custo bastante elevado. Como visto acima, alguns óxidos foram testados como alternativa para substituir o  $\text{CaF}_2$ , principalmente o  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  e o  $\text{Na}_2\text{O}$ . O aumento do teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  é uma boa escolha para compensar o flúor removido dos pós fluxantes enquanto que o  $\text{B}_2\text{O}_3$  pode ser utilizado para a fundição de placas de aço baixo carbono, visto que a tendência de cristalização é baixa nesse caso. A adição de  $\text{B}_2\text{O}_3$  diminui a habilidade de cristalização dos fluxantes, entretanto isso não foi um problema observado nos testes industriais com pós fluxantes livres de flúor a base de  $\text{B}_2\text{O}_3$  (SHU *et al.*, 2020).

Através de ensaios, foi determinado que a adição de  $\text{Na}_2\text{O}$  em pós fluxantes isentos de flúor a base de  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$  diminui o tempo de incubação dos cristais, aumentando assim a espessura da camada cristalina. Dessa forma, é possível controlar a cinética de cristalização das escórias metalúrgicas baseadas no sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$  pela variação do teor de  $\text{Na}_2\text{O}$ , melhorando assim o desempenho do pó fluxante livre de flúor no processo de lingotamento contínuo (SHU *et al.*, 2020).

Wen *et al.*, através de experimentos laboratoriais e ensaios industriais, com titânio como material base da escoria metalúrgica, indicam que pós fluxantes livres de flúor podem controlar o fluxo de calor através da perovskita precipitada ( $\text{CaO-TiO}_2$ ), com uma melhor qualidade superficial, em termos de índice de trincas, do que pós fluxantes comerciais. (KLUG, 2012).

Qi, Wen e Tang reportaram, baseados em simulações utilizando o método dedo de cobre, que o aumento do teor de  $\text{TiO}_2$  nos pós fluxantes livres de flúor resulta na diminuição da energia de ativação para a cristalização do filme sólido vítreo e do filme líquido. Dessa forma, pós fluxantes livres de flúor, contendo  $\text{TiO}_2$ , podem substituir em escala industrial os pós fluxantes comerciais, considerando somente a perspectiva da energia de ativação para a cristalização (KLUG, 2012).

Neste presente trabalho, o comportamento de cristalização do pó fluxante sem flúor a base de  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$  foi caracterizado através de estudos cinéticos, onde todos os cálculos cinéticos partiram dos dados de uma amostra anteriormente analisada e publicada por SHU *et al.*, 2020. Ao investigar a cinética de cristalização não isotérmica para o pó fluxante, considerando o primeiro cristal precipitado durante o resfriamento, é possível determinar tanto a energia de ativação quanto o modo de cristalização. Os métodos cinéticos isoconversionais propostos por Friedman, FOW e KAS foram empregados a fim de obter a energia de ativação efetiva para a cristalização não isotérmica por diversos métodos. Enquanto isso, através de um modelo de Avrami modificado, foi possível determinar o modo de cristalização. Todos esses métodos serão detalhados posteriormente.

### 3.4. Técnicas de análise

Como mencionado nos tópicos anteriores, o comportamento dos pós fluxantes, durante o aquecimento e resfriamento, é de suma importância para o processo de lingotamento contínuo, visto que eles têm a função de proteger o aço da oxidação, absorver inclusões que flutam no banho de aço, promover um isolamento térmico a fim de proteger a superfície do aço do resfriamento, favorecer a otimização da transferência de calor horizontal entre as paredes do molde e a casca do aço e lubrificar a casca sólida do aço em formação. Portanto um estudo detalhado sobre o comportamento dos pós fluxantes, durante o seu aquecimento e resfriamento, utilizando técnicas que auxiliam e facilitam a compreensão dos fenômenos envolvidos no processo, gera diversos benefícios ao processo de produção de aço.

O processo de aquecimento e resfriamento, ao qual o pó fluxante é submetido durante o processo de lingotamento contínuo, pode ser simulado utilizando técnicas de análises térmicas, que exibem os eventos que ocorrem durante o aquecimento e resfriamento da escoria metalúrgica sintética, como a fusão e cristalização. Utilizando essas técnicas é possível observar e determinar a temperatura de transição vítrea e o momento exato no qual as transformações de fase acontecem. Além disso, com um estudo mais aprofundado, é possível até mesmo obter informações mais específicas do processo, abordando não só a área da termodinâmica, mas também a área da cinética das transformações de fases (MEDEIROS, 2019).

Dentre as diversas técnicas de análise térmica, a calorimetria exploratória diferencial (DSC) é a mais ampla das técnicas utilizadas, devido a sua versatilidade e velocidade de operação. Em conjunto com ela, a difração de raios X (DRX) é outra técnica bastante empregada, visto que essa proporciona identificar as fases formadas durante os processos térmicos sofridos pelo pó fluxante. Esta técnica tem bastante relevância, devido ao fato de que a lubrificação e a transferência de calor horizontal no processo de lingotamento contínuo dependem também do tipo de cristal que é formado no filme de pó fluxante que é infiltrado entre a parede do molde e a casca de aço solidificada (MEDEIROS, 2019).

#### **3.4.1. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)**

O DSC é uma das técnicas térmicas disponíveis para os analistas mais utilizadas, pois fornece um método rápido e simples de usar para obter uma grande quantidade de informações sobre um material, independente de qual seja o uso final previsto. Pode ser observado o uso dessa ferramenta em diversas aplicações, incluindo polímeros e plásticos, alimentos e produtos farmacêuticos, vidros e cerâmicas, proteínas e praticamente qualquer outro tipo de material (GABBOTT, 2008).

A técnica de DSC mensura as mudanças de energia que ocorrem quando uma amostra é aquecida, resfriada ou mantida isotermicamente, juntamente com a temperatura na qual essas mudanças acontecem. Com essas mudanças de energia, se torna possível encontrar e medir quantitativamente as transições que ocorrem na amostra, identificar a temperatura onde as mesmas ocorrem e, dessa forma, caracterizar o material por processos de fusão, medição da faixa de transições vítrea e uma gama variada 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, geralmente um cadinho vazio (Figura 10). O forno é aquecido

ou resfriado a uma taxa previamente 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, ou seja, literalmente o fluxo de energia por unidade de tempo (MEDEIROS, 2019).

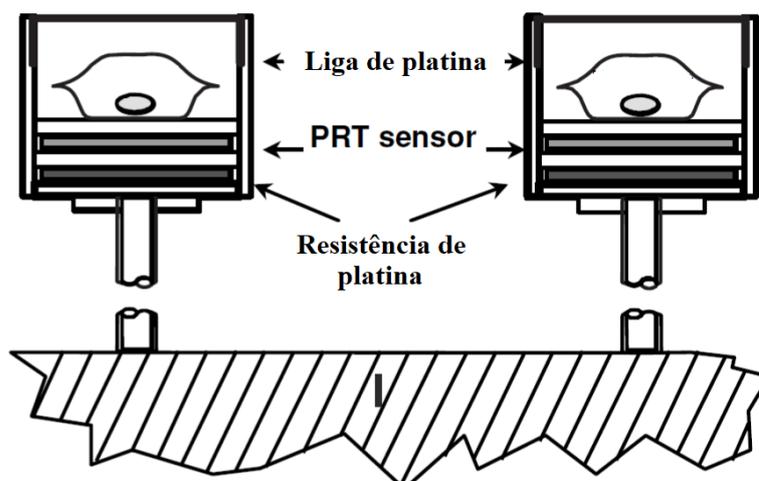
A equação fundamental do DSC é:

$$DSC \left( \frac{W}{g} \right) = C_p \left( \frac{J}{Kg} \right) \times Taxa \ de \ aquecimento \left( \frac{K}{s} \right) \quad (3)$$

E na forma diferencial, a equação acima pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{dH}{dT} \times \frac{dT}{dt} \quad (4)$$

Figura 10 – Representativo do sistema de sensores do DSC.



Fonte: Adaptado de (MEDEIROS, 2019).

Como mencionado anteriormente, a técnica de DSC mensura as mudanças de energia que ocorrem quando uma amostra é aquecida, resfriada ou mantida isotermicamente, sendo possível assim 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 (MEDEIROS, 2019).

Dentre os eventos endotérmicos mais comuns podemos citar:

- 1) Fusão;
- 2) Perda de massa da amostra;
- 3) Dessorção;
- 4) Reações de Redução.

Dentre os eventos exotérmicos mais comuns podemos citar:

- 1) Cristalização;
- 2) Reações de polimerização;
- 3) Degradação oxidativa;
- 4) Adsorção.

Com a análise de DSC também é possível identificar as transições de segunda ordem, que são caracterizadas pela variação da capacidade calorífica, porém sem variação na entalpia. Como consequência 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:

- 1) Transições vítreas;
- 2) Relaxações térmicas de cadeias poliméricas (MEDEIROS, 2019).

### 3.5. Cinética

#### 3.5.1. Cinética no estado sólido

O estudo das reações cinéticas no estado sólido (e no líquido) são projetados principalmente para obter informações sobre os parâmetros cinéticos e os mecanismos associados do processo. Em experimentos dinâmicos com o aumento da temperatura temos que:

$$\frac{dT}{dt} = \Phi \quad \text{e} \quad t = \frac{T - T_0}{\Phi} \quad (5)$$

onde  $\Phi$  é a taxa de calor linear e  $T_0$  é a temperatura de equilíbrio da conversão. O cálculo dos parâmetros cinéticos é geralmente simplificado e pode ser baseado assumindo que a orientação da reação pode ser descrita pela equação diferencial:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k'(T)f(\alpha) \quad (6)$$

onde  $\alpha$  é o grau da conversão,  $d\alpha/dt$  a taxa da reação,  $k'(T)$  a constante de taxa dependente da temperatura e  $f(\alpha)$  uma função a qual representa o modelo hipotético dos mecanismos de reação. Além de métodos da investigação direta, os modelos matemáticos baseados nos mecanismos de reações hipotéticas podem ser usados (ŠESTÁK, 1971).

A correlação entre a cristalinidade relativa ( $\alpha$ ) e o tempo de reação ( $t$ ) é usualmente derivado para estudos isotérmicos e as variáveis são dados em formas complexas:

$$\alpha = f(V, N, \theta, r, p, t \dots)_{T=constante} \quad (7)$$

onde:

V = volume do material reativo.

N = número de núcleos (ou pontos disponíveis para nucleação).

$\theta$  = superfície específica.

r = fator geométrico das partículas (raio, etc).

p = pressão parcial dos produtos gasosos.

Ao contrário dos gases (ou líquidos), a concentração não é um parâmetro representativo válido para processos no estado sólido, bem como pode variar através da amostra. Portanto o termo não dimensional, grau de conversão ( $\alpha$ ), deve ser introduzido (ŠESTÁK, 1971).

O problema é, em que sentido o valor de  $\alpha$  é uma função linear da propriedade física medida e como ele representa o estado do sistema investigado. Em métodos termoanalíticos básicos, como termogravimetria (e dilatometria), esta função é definida como:

$$\alpha = \frac{v_t - v_0}{v_\infty - v_0} = \frac{w_t}{w_\infty} \quad (8)$$

onde  $V$  e  $W$  são respectivamente o peso (volume) e o peso perdido (volume contraído) da amostra, e os índices 0,  $t$  e  $\infty$  indicam respectivamente os estágios inicial, instantâneo e final. (ŠESTÁK, 1971).

Todos os fatores variáveis descritos em condições experimentais, como a distribuição do tamanho de grão, empacotamento e geometria da amostra, bem como o efeito do meio ambiente e vácuo, devem ser definidos em termos de equilíbrio dos processos e ser incluídos na função  $f(\alpha)$  se eles alterarem os mecanismos de reação (ŠESTÁK, 1971).

Existem algumas dúvidas, quanto à validade da equação cinética (Equação 6), seja ao descrever reações heterogêneas e de estado sólido, seja ao considerar o caráter não isotérmico dos processos. O conceito total da constante de taxa específica (Equação 6) é frequentemente expressa na forma da equação de Arrhenius, onde a Equação 2 pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$k(T) = A \exp(-E/RT) \quad (9)$$

a qual foi empregada de modo bem sucedido e derivada para cinéticas homogêneas.  $A$ , conhecido como o coeficiente pré-exponencial, é o fator de frequência proporcional ao número de colisões bem sucedidas das moléculas reagentes,  $R$  a constante universal dos gases e  $E$  a energia de ativação. Polanyi e Winger utilizaram um tratamento quantitativo nas taxas de reações de estado sólido usando  $k(T)$ . Eles assumiram que as moléculas que alcançaram a energia crítica  $E$  poderiam escapar da superfície reagente (sendo  $A$  a frequência atômica de vibração) (ŠESTÁK, 1971).

Geralmente o caráter exponencial da constante de taxa para reações no estado sólido pode ser aceito, assim como todos os verdadeiros processos de estado sólido são processos ativados. A constante de taxa representa a impedância que o processo deve superar para atingir o novo arranjo termodinamicamente favorável no estado sólido. O expoente representa a probabilidade estatística para a barreira de energia  $E$  ser superada quando o sistema sofre um esforço com energia de ativação suficiente. O fator pré exponencial  $A$  pode ser correlacionado com o número de tentativas bem sucedidas, enquanto  $T^m$  está relacionado com a temperatura suficiente para a formação máxima de núcleos durante a nucleação. O termo  $T^m$  (onde  $0 \leq m \leq 1$  é derivado de diferentes maneiras dependendo da aplicação de  $k(T)$ ) pode ser desconsiderado quando se está trabalhando com intervalos próximos de temperatura e incluído em  $A$  (juntamente com o peso inicial e o peso molecular da amostra utilizada). (ŠESTÁK, 1971).

Outra fonte de dúvida é a dependência do tempo e da temperatura de  $\alpha$  sob condições não isotérmicas:

$$\alpha = f(t, T(t)) \quad (10)$$

De acordo com as regras matemáticas estabelecidas para derivadas parciais, a Equação 10 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{\partial\alpha}{\partial t}\right)_T + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_t \frac{dT}{dt} \quad (11)$$

Enquanto isso alguns autores alegam que a forma da equação cinética isotérmica é válida da seguinte forma:

$$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial t}\right)_T = k(T)f(\alpha) \quad (12)$$

ao contrário da forma da Equação 6. Usando as operações puramente matemáticas, a combinação das equações 11 e 12 resulta na constante de taxa não isotérmica corrigida  $k'(T)$  da seguinte forma:

$$k'(T) = k(T) \left(1 + \frac{T - T_0}{T^2} \frac{E}{R}\right) \quad (13)$$

Essa correção é calculada para dar  $\pm 50\%$  em E para  $(T - T_0) < 10$  e  $E < 10^4$ .

Muitas teorias foram testadas afim de obter um significado verdadeiro para a constante pre exponencial A. Geralmente, pode-se dizer que A pode incluir muitas constantes que descrevem o estado inicial da amostra, como fatores de forma tridimensional de partículas iniciais, massa molecular, densidade, fatores estequiométricos de reação química, superfície ativa e número de imperfeições de rede, bem como fatores decorrentes da adsorção superficial de gás e pressão. A energia de ativação E pode ser entendida apenas em relação aos processos de controle de taxa. Por exemplo, no caso de difusão, E pode ser associado à energia de ativação da difusão intrínseca bem como para as reações de substituição. Proporcionalidade entre  $k(T)$  e a condutividade eletrônica específica pode ser estabelecida pela energia de ativação da

condutividade elétrica. Além disso, para nucleação e crescimento de cristal o valor de  $E$  é composto pela energia de ativação de suprimento de massa (difusão) e fatores decorrentes do potencial termodinâmico de nucleação e crescimento de cristal (ŠESTÁK, 1971).

### 3.5.2. Avrami fração transformada

A Equação 14 é frequentemente referida como a equação de Avrami, onde ocorre uma dependência da fração transformada, também conhecida como cristalinidade relativa, em relação ao tempo a temperatura constante, onde  $k$  e  $n$  são constantes que independem do tempo para a reação específica (CALLISTER, 2012).

$$\alpha = 1 - \exp(-kt^n) \quad (14)$$

Realizando algumas manipulações algébricas na Equação 14, temos que:

$$1 - \alpha = \exp(-kt^n) \quad (15)$$

Agora, tomando logaritmos naturais:

$$\ln(1 - \alpha) = -kt^n \quad (16)$$

ou então:

$$-\ln(1 - \alpha) = kt^n \quad (17)$$

Podendo também ser expresso como:

$$\ln\left(\frac{1}{1 - \alpha}\right) = kt^n \quad (18)$$

Agora, tomando logaritmos naturais mais uma vez, com a finalidade de obter um gráfico linear a partir da equação de Avrami, temos que:

$$\ln \left[ \ln \left( \frac{1}{1-\alpha} \right) \right] = \ln k + n \times \ln t \quad (19)$$

podendo assim ser determinado o tempo total necessário para ocorrer a transformação. Como  $k$  e  $n$  são constantes, ao obter o tempo para duas porcentagens de fração transformada, é possível determinar o valor dessas duas constantes (CALLISTER, 2012).

Como visto anteriormente, a cinética de cristalização para transformações isotérmicas é descrita pela equação de Avrami. Os valores de  $n$  correspondem aos diferentes mecanismos de nucleação e crescimento, que nos informarão se a cristalização do pó fluxante ocorrerá de forma unidimensional, bidimensional ou tridimensional (SHU *et al.*, 2020). Desse modo, realizando uma pequena manipulação algébrica, podemos adaptar a Equação 19 da seguinte forma:

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = \ln Z_t + n \times \ln t \quad (20)$$

onde  $\alpha$  é a cristalinidade relativa,  $t$  o tempo de cristalização,  $Z_t$  a constante de taxa de cristalização e  $n$  o parâmetro de Avrami o qual indica o mecanismo de cristalização.

### 3.5.3. Modelos cinéticos isoconversionais

Processos no estado sólido são estudados por métodos de análises térmicas. Os mecanismos desses processos são geralmente desconhecidos ou bastante complicados para serem caracterizados por um modelo cinético simples. Eles tendem a ocorrer em múltiplas etapas com diferentes taxas, sendo normalmente utilizado métodos isoconversionais para descrever seu comportamento cinético (ŠIMON, 2004).

A ideia dos métodos isoconversionais é simples:

- i) A taxa dos processos no estado condensado é geralmente uma função da temperatura e da conversão:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \Phi(T, \alpha) \quad (21)$$

Os métodos isoconversionais empregam a suposição que a função na Equação 21 pode ser expressa como um produto de duas funções independente uma da outra, a primeira,

$k(T)$ , dependendo apenas da temperatura  $T$  e a outra,  $f(\alpha)$ , dependendo apenas da conversão do processo,

$$(T, \alpha) = k(T)f(\alpha) \quad (22)$$

Combinando as equações 21 e 22 a taxa dos processos pode então ser formalmente descrita por uma equação geral de taxa de etapa única:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (23)$$

onde a função  $k(T)$  é usualmente considerada como sendo uma constante de taxa e  $f(\alpha)$  uma função de conversão que reflete o mecanismo do processo (ŠIMON, 2004).

- ii) Os parâmetros de ativação são obtidos a partir de um conjunto de corridas cinéticas a partir da dependência do tempo versus temperatura (para medições isotérmicas), temperatura versus taxa de aquecimento (para métodos integrais e incrementais com taxa de aquecimento linear) ou a partir da taxa de reação versus temperatura (para o método diferencial Friedman), sendo a avaliação realizada a uma conversão fixa (ŠIMON, 2004).

Para condições isotérmicas, a constante de taxa é uma constante. Após a separação das variáveis, a Equação 23 pode ser rearranjada da seguinte forma:

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k \int_0^{t_{\alpha}} dt \quad (24)$$

onde  $t$  é o tempo no qual a conversão é alcançada. Se a função primitiva do lado esquerdo da Equação 24 for denotada como  $F$ , é obtida a seguinte expressão:

$$F(\alpha) - F(0) = kt_{\alpha} \rightarrow t_{\alpha} = \frac{F(\alpha) - F(0)}{k} \quad (25)$$

Combinando as equações 9 e 25, é obtida a seguinte expressão para o tempo  $t$ ,

$$t_{\alpha} = \frac{1}{A_{\alpha} \exp[-B_{\alpha}/T]} \quad (26)$$

onde os parâmetros de ativação A e B são:

$$A_{\alpha} = \frac{A}{F(\alpha) - F(0)} \quad ; \quad B_{\alpha} = E/R \quad (27)$$

$A_{\alpha}$ ,  $B_{\alpha}$  e  $t_{\alpha}$  denominam os valores relacionados ao valor fixo de conversão. Assim, os parâmetros  $A_{\alpha}$  e  $B_{\alpha}$  podem ser obtidos a partir de uma série de medições isotérmicas, mesmo por tratamento direto, utilizando a Equação 26 ou a partir de sua transformação logarítmica, levando assim a dependência linear:  $\ln t_{\alpha} = f(1/T)$  (ŠIMON, 2004).

### 3.5.3.1. Métodos isoconversionais durante um aquecimento linear

Para condições não isotérmicas, a combinação das equações 9 e 23 nos fornece:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) = A \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] f(\alpha) \quad (28)$$

E após a separação das variáveis e integração, a Equação 28 nos fornece o seguinte resultado:

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A \int_0^{t_{\alpha}} \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] dt \quad (29)$$

de modo que as equações 27 e 29 podem ser reescritas como:

$$1 = A_{\alpha} \int_0^{t_{\alpha}} \exp\left[-\frac{B_{\alpha}}{T}\right] dt \quad (30)$$

A Equação 30 é válida para qualquer regime de temperatura e permite calcular o momento em que a conversão fixa ( $\alpha$ ) é alcançada. Para o programa de aquecimento linear, a temperatura no forno pode ser expressada como:

$$T_f = T_0 + t \quad (31)$$

onde  $T_f$  é a temperatura do forno,  $T_0$  é a temperatura inicial da medição e  $t$  representa a taxa de aquecimento. Geralmente é assumido que a temperatura da amostra  $T$  é igual a temperatura do forno ( $T = T_f$ ). A partir das equações 30 e 31 podemos obter que:

$$\beta = A_\alpha \int_0^{T_\alpha} \exp \left[ -\frac{B_\alpha}{T} \right] dT \quad (32)$$

onde  $T$  é a temperatura na qual a conversão fixa ( $\alpha$ ) é atingida. O limite inferior da integração da Equação 32 é geralmente definido como  $T_0 = 0$  K, uma vez que não há nenhum processo observado para ocorrer na amostra na temperatura inicial do experimento (ŠIMON, 2004).

A integral de temperatura no lado direito da Equação 32 não pode ser expressa de forma fechada. Usando as aproximações de Doyle e Coats–Redfern para a integral de temperatura na Equação 32, os métodos Flynn–Wall–Ozawa (FWO) e Kissinger–Akahira–Sunose (KAS), respectivamente, podem ser derivados. Os parâmetros cinéticos geralmente são obtidos a partir de um conjunto de temperaturas isoconversionais, para várias taxas de aquecimento a partir da transformação linearizada da Equação 32 (ŠIMON, 2004):

$$\ln \left( \frac{\beta}{T_\alpha^a} \right) = f \left( \frac{1}{T_\alpha} \right) \quad (33)$$

onde  $a=0$  para o método FWO e  $a=2$  para o método KAS. A partir da Equação 32 o método isoconversional não linear pode ser derivado (ŠIMON, 2004).

A partir da Equação 28 para o programa linear de temperatura, é obtido a seguinte expressão:

$$\left( \frac{d\alpha}{dt} \right)_\alpha = \left( \beta \frac{d\alpha}{dT} \right)_\alpha = [A_k f(\alpha)] \exp \left[ -\frac{E}{RT_\alpha} \right] = A_\alpha \exp \left[ -\frac{B_\alpha}{T_\alpha} \right] \quad (34)$$

O símbolo ( $\alpha$ ) observado na taxa de reação indica a taxa na conversão fixa. Na Equação 34 o parâmetro  $A$  é definido como o produto  $Af(\alpha)$ , onde essa equação é geralmente utilizada após uma transformação logarítmica.

A partir da Equação 34, após realizada a transformação logarítmica, segue que a dependência de  $\ln (d\alpha/dT) = f(1/T_\alpha)$  deve ser linear. O método representado na Equação 34 é denominado método de Friedman (ŠIMON, 2004).

O método de Friedman, representado pela Equação 34, deve fornecer valores reais dos parâmetros de ativação, não calculados em média para um intervalo de temperatura. No caso da energia de ativação variável, seus valores devem ser diferentes daqueles obtidos por métodos isotérmicos ou integrais, onde com maiores variações em valores reais dos parâmetros de ativação, maiores diferenças devem aparecer (ŠIMON, 2004).

Para um aquecimento linear, além dos métodos integrais e diferenciais, temos os incrementais como métodos isoconversionais. Uma vez que o método de Friedman emprega valores de taxa instantâneos, ele se torna bastante sensível ao ruído experimental tendendo a ser numericamente instável, onde o uso de métodos incrementais pode evitar esse problema (ŠIMON, 2004).

Os métodos isoconversionais são frequentemente usados para descrever a cinética dos processos de estado sólido. Os parâmetros de ativação, ou seja, a energia de ativação e fatores pré-exponenciais, são as quantidades aparentes sem uma interpretação mecanística. Eles são apenas parâmetros ajustáveis na função de temperatura de ajuste  $k(T)$  da Equação 23 (ŠIMON, 2004).

Os métodos isoconversionais de modelo livre representam uma maneira viável de analisar os dados cinéticos experimentais de fase condensada. Os parâmetros de ativação obtidos permitem modelar os processos para outros regimes de temperatura que não os aplicados nas medições. A grande vantagem da análise de modelo livre é fundamentada em sua simplicidade e na prevenção dos erros relacionados com a seleção de um modelo cinético. Os métodos isoconversionais diferenciais e incrementais fornecem os valores reais dos parâmetros de ativação (ŠIMON, 2004).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Preparo da amostra

A amostra a ser analisada foi estudada por SHU *et al.*, 2020, onde sua composição pode ser visualizada abaixo na Tabela 5. Trata-se do pó fluxante (CaO–SiO<sub>2</sub>–Na<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO) com basicidade 1. O CaO foi preparado pela decomposição do CaCO<sub>3</sub> em repouso a 1000° C. A matéria prima foi misturada em um almofariz de ágata e mantida em um cadinho de platina colocado em um forno MoSi<sub>2</sub> a 1400° C por 2 horas em ar. Após a fusão, a amostra foi temperada em água com a finalidade de se obter resíduos vítreos, sendo utilizado por SHU *et al.*, 2020 a técnica de difração de raio X (DRX) para assim confirmar o estado vítreo da amostra.

Tabela 5 – Composição química da amostra de pó fluxantes investigada no presente trabalho.  
Composição (% em peso)

Amostra	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Basicidade
1	37,5	37,5	7	2	8	5	3	1

Fonte: Adaptado de (SHU *et al.*, 2020).

### 4.2. Análise DSC

Os resíduos vítreos foram então pulverizados e submetidos a uma análise no DSC, sendo utilizado um analisador térmico 449 F3 Jupiter do fabricante alemão Netzsch-Gerätebau GmbH (disponível no Laboratório de Materiais Avançados, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFC), com argônio atuando como gás de purga, afim de evitar uma possível oxidação da amostra, em condições dinâmicas.

Após a calibração do analisador térmico, a amostra vítrea foi aquecida a 1400°C com uma taxa de aquecimento de 20°C/min e então resfriada a diferentes taxas, sendo elas 15, 20, 25 e 30°C/min, onde um cadinho com tampa, ambas de platina, foi utilizado a fim de minimizar a perda de substâncias voláteis. Uma nova *baseline* foi gerada para cada taxa de aquecimento usando um cadinho de platina vazio.

A partir dos dados de DSC, os diagramas de resfriamento contínuo (CCT) foram construídos por SHU *et al.*, 2020, e as temperaturas características (*liquidus*, temperatura de cristalização e super-resfriamento) foram determinadas para a amostra analisada.

### 4.3. Cinética

Os dados obtidos pela amostra analisada por SHU *et al.*, 2020, foram então analisados utilizando a equação de Avrami como ponto de partida para determinar os parâmetros de Avrami para cada taxa de resfriamento e os métodos isoconversionais (Friedman, FWO e KAS) a fim de calcular a energia de ativação para a cristalização.

Para tal, foi utilizado os dados obtidos através das análises realizadas via DSC. O uso das ferramentas matemáticas *Origin*® e *Excel*® se fez necessário para efetuar os cálculos, com a finalidade de analisar os dados e estatísticas fornecidos pelo DSC, de modo a evidenciar as características do fenômeno de cristalização do pó fluxante infiltrado.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Precipitação de cristais

O Gráfico 1 exibe os resultados de DSC para a amostra de pó fluxante analisada. No termograma, apenas um pico exotérmico pode ser visto para todas as taxas de resfriamento no intervalo entre 1000 a 1150°C. De acordo com os dados obtidos via Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e DRX por SHU *et al.*, 2020, é assumido que esse pico está relacionado com a cristalização primária do  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ . A ausência de outros picos no termograma pode estar relacionada com o fato de que a amostra analisada possui uma quantidade relativamente baixa de  $\text{Na}_2\text{O}$  (8% em peso), não elevando com tamanha intensidade a tendência de cristalização do pó fluxante. Dessa forma o fluxo ainda possui uma viscosidade consideravelmente elevada e um baixo efeito térmico devido ao teor relativamente baixo de  $\text{Na}_2\text{O}$ .

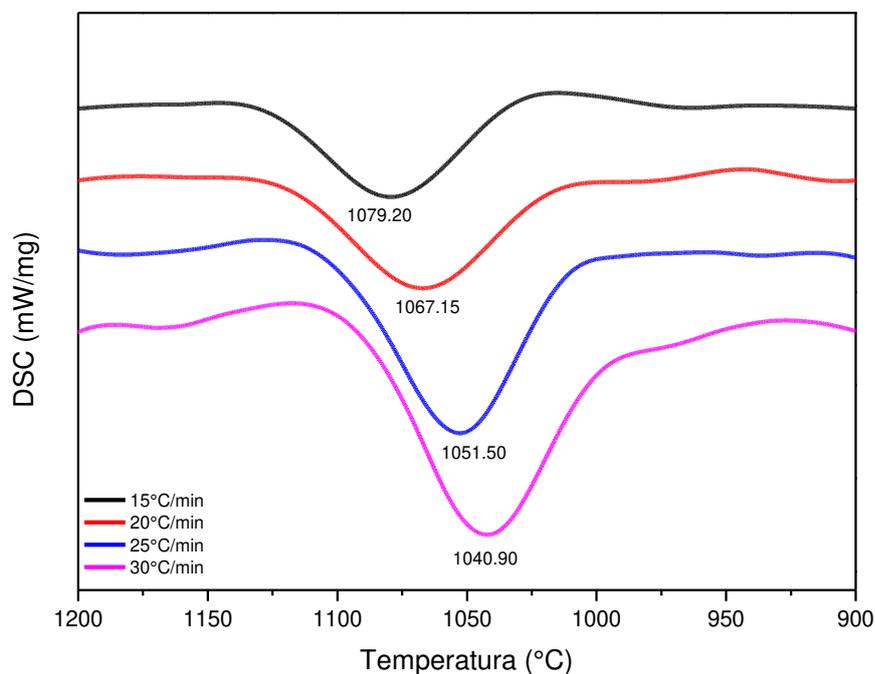
Em estudos anteriores realizados por SHU *et al.*, 2020, foi mostrado que é possível controlar a cinética de cristalização nos pós fluxantes a base de  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$  pela mudança do teor de  $\text{Na}_2\text{O}$ . O tempo de incubação para a cristalização dos fluxos a base de  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  é reduzido drasticamente pela adição de  $\text{Na}_2\text{O}$ , entretanto neste caso a amostra analisada possui um teor diferente de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Na}_2\text{O}$  além de baixa basicidade.

A técnica de DSC permite analisar a metrificação do fluxo de calor da amostra analisada juntamente com um material referência, em função da temperatura e do tempo. Ao realizar o ensaio, o fluxo de calor medido refere-se as transições térmicas sofridas pela amostra, o que permite determinar diversas propriedades do material analisado. Dessa forma, a análise DSC permite determinar as temperaturas e medir a variação de energia que ocorre nos processos de cristalização, mas não possibilita identificar quais são as fases cristalinas formadas. Para contornar essa limitação da análise DSC, SHU *et al.*, 2020, utilizou alíquotas das amostras vítreas que foram produzidas, as submetendo a um ciclo térmico e posteriormente a análises no MEV e DRX com a finalidade de identificar a sequência de precipitação dos cristais da amostra.

O ciclo térmico utilizado para determinar a sequência de precipitação dos cristais foi realizado da seguinte forma: primeiramente ocorreu o aquecimento das alíquotas das amostras vítreas a partir da temperatura ambiente até 1400°C, com uma taxa de aquecimento de 5°C/min. Após isso, as alíquotas das amostras vítreas foram resfriadas para as temperaturas alvo (996°C e 905°C), com uma taxa de resfriamento de 5°C/min, seguido por uma tempera a água. A 996°C, o final da precipitação dos cristais segundo o Gráfico 1,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  e  $\text{CaTiO}_3$  foram identificados enquanto a 905°C  $\text{NaAlSiO}_4$  foi detectado, porem o efeito térmico não foi o

suficiente para formar um pico exotérmico no Gráfico 1. Dessa forma, a precipitação dos cristais  $\text{CaTiO}_3$  e  $\text{NaAlSiO}_4$  só foram identificados através dos padrões de difração do DRX e das micrografias do MEV (SHU *et al.*, 2020).

Gráfico 1 – Resultados da análise DSC a diferentes taxas de resfriamento.



Fonte: Autor, 2021.

## 5.2. Temperaturas características

As temperaturas de cristalização e *liquidus* do pó fluxante foram obtidas a partir dos termogramas da análise DSC, onde a temperatura de cristalização é definida como a temperatura inicial do primeiro pico exotérmico durante o resfriamento. SHU *et al.*, 2020, identificou que com o aumento da taxa de resfriamento, a temperatura de cristalização diminuiu devido ao fato das taxas de nucleação e crescimento serem funções da viscosidade (cinética) e do super-resfriamento (termodinâmica). A uma elevada taxa de resfriamento, o tempo requerido para iniciar a nucleação e subsequentemente o crescimento do cristal aumenta, diminuindo assim a temperatura de cristalização do pó fluxante.

A temperatura *liquidus* foi determinada a partir do termograma, considerando o pico de temperatura para o último pico endotérmico ao aquecer a amostra. O super-resfriamento para

a cristalização inicial ( $\Delta T$ ) foi calculado, sendo definido como a diferença entre a temperatura *liquidus* ( $T_L$ ) e a temperatura de cristalização ( $T_C$ ) (SHU *et al.*, 2020).

Os valores do super-resfriamento e das temperaturas características da amostra analisada, para a mais elevada taxa de resfriamento (30 °C/min), podem ser visualizados abaixo na Tabela 6.

Tabela 6 – Valores das temperaturas características e super-resfriamento a uma taxa de 30 °C/min.

$T_L$ (°C)	$T_C$ (°C)	$\Delta T$ (°C)
1137,8	1003,7	134,1

Fonte: Adaptado de (SHU *et al.*, 2020).

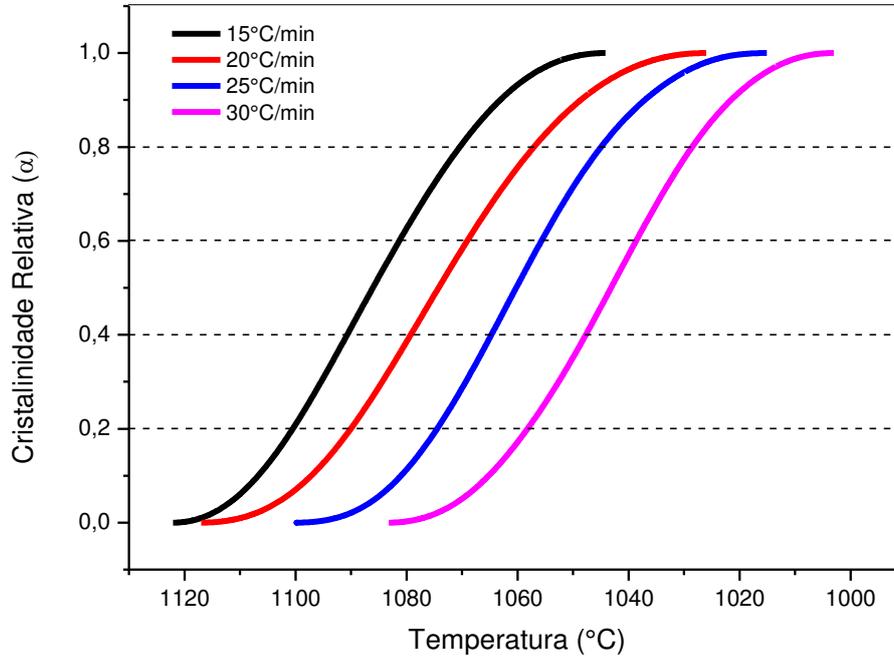
### 5.3. Cristalinidade relativa do cristal $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ em função da temperatura

Para investigar a cinética de cristalização do pó fluxante fundido não isotérmico, o calor liberado durante a cristalização, como visto anteriormente, foi medido através do DSC. A sequência de precipitação do primeiro cristal deve ter uma regra especial para o controle da transferência de calor durante o lingotamento contínuo do aço, portanto a cinética de precipitação do  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  foi analisada posteriormente. O valor da cristalinidade relativa  $\alpha(T)$ , foi obtida a partir dos termogramas através da Equação 35 e a curva cinética para a amostra investigada, a diferentes taxas de resfriamento, pode ser visualizada abaixo no Gráfico 2.

$$\alpha(T) = \frac{\int_{T_0}^T (dH/dT)dT}{\int_{T_0}^{T_e} (dH/dT)dT} \quad (35)$$

onde  $T$ ,  $T_0$  e  $T_e$  são respectivamente as temperaturas de cristalização instantânea, inicial e final e  $dH/dT$  é a taxa de fluxo de calor determinada pela análise DSC (SHU *et al.*, 2020).

Gráfico 2 – Cristalinidade relativa como função da temperatura para diferentes taxas de resfriamento.



Fonte: Autor, 2021.

#### 5.4. Equação de Avrami modificada

Como mencionado anteriormente, a cinética de cristalização para transformações isotérmicas é descrita pela equação de Avrami na forma de logaritmo duplo (Equação 20). Entretanto, a equação de Avrami não pode ser usada diretamente para a cristalização não isotérmica. Dessa forma, o parâmetro relacionado à cinética de cristalização é corrigido de acordo com a Equação 36:

$$\ln Z_c = \ln Z_t / \beta \quad (36)$$

onde  $\beta$  é a taxa de resfriamento.

Essa correção, que se baseia na teoria aproximada formulada por Ziabicki, permite a caracterização da cinética de cristalização não isotérmica, uma vez que  $Z_c$  deve ser constante para cada material. Portanto a equação de Avrami é modificada, podendo assim ser utilizada para descrever a cinética de cristalização não isotérmica, se tornando a Equação 37 (SHU *et al.*, 2020):

$$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = \beta \ln Z_c + n \times \ln t \quad (37)$$

A equação de Avrami modificada pode ser reproduzida graficamente, utilizando para isso os dados fornecidos pelas curvas do Gráfico 2. Com esses dados em mãos se torna possível estimar o valor do parâmetro  $n$  de Avrami, que está relacionado com o modo de cristalização da amostra (unidimensional, bidimensional ou tridimensional), onde essa relação pode ser observada abaixo na Tabela 7.

Através da Equação 37 é possível determinar o valor do parâmetro  $n$  de Avrami. Para determinar o valor de  $n$ , alguns artifícios matemáticos foram empregados aos dados de cristalinidade relativa observados no Gráfico 2 a fim de obter um gráfico linear que corresponda a Equação 37.

Inicialmente é necessário modificar o gráfico de cristalinidade relativa ( $\alpha$ ) versus temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ), utilizando o mesmo em função do tempo (em segundos) para cada taxa de resfriamento (Gráfico 3). O ensaio de DSC foi realizado a uma taxa de resfriamento constante, portanto é possível realizar uma transformação linear para obter uma relação entre a cristalinidade relativa ( $\alpha$ ) e o tempo (em segundos) como visto anteriormente através da Equação 31. Dessa forma, temos que:

$$T = T^0 - \beta t \quad (38)$$

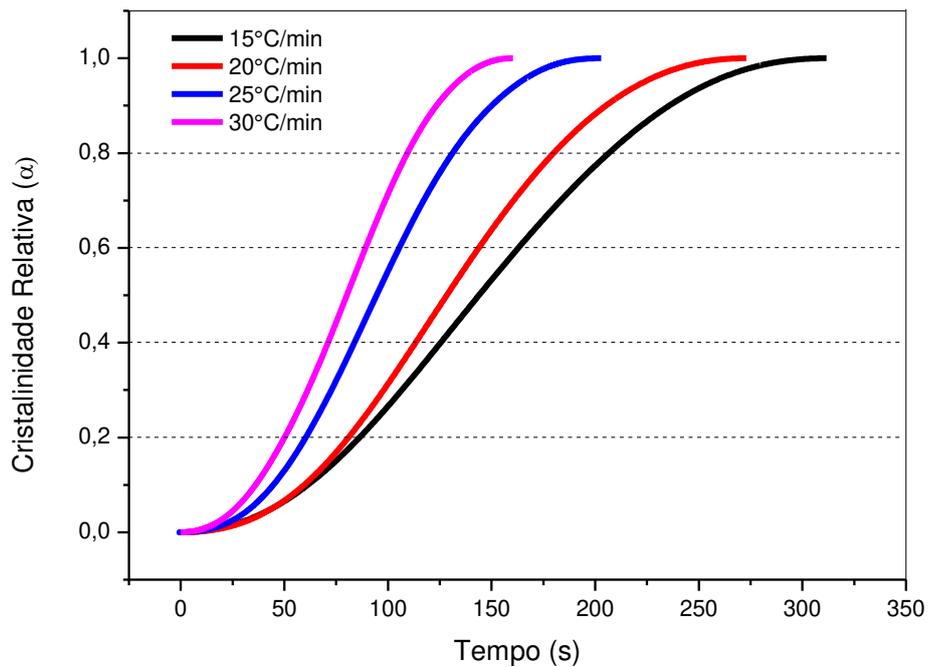
onde  $T$  é a temperatura de cristalização instantânea,  $T^0$  a temperatura de cristalização inicial e  $\beta$  a taxa de resfriamento.

Ao obter os valores de tempo para cada temperatura de cristalização instantânea será possível determinar os valores de  $\ln(t)$  e  $\ln[-\ln(1 - \alpha)]$ . Ao plotar  $\ln[-\ln(1 - \alpha)]$  versus  $\ln(t)$  é gerado o Gráfico 4, um gráfico linear que corresponde a Equação 37, onde os valores de  $n$  são determinados pelos coeficientes angulares de cada uma das retas. Dessa forma ao efetuar a média dos valores de  $n$  para cada uma das taxas de resfriamento é possível estimar o valor do parâmetro  $n$  de Avrami.

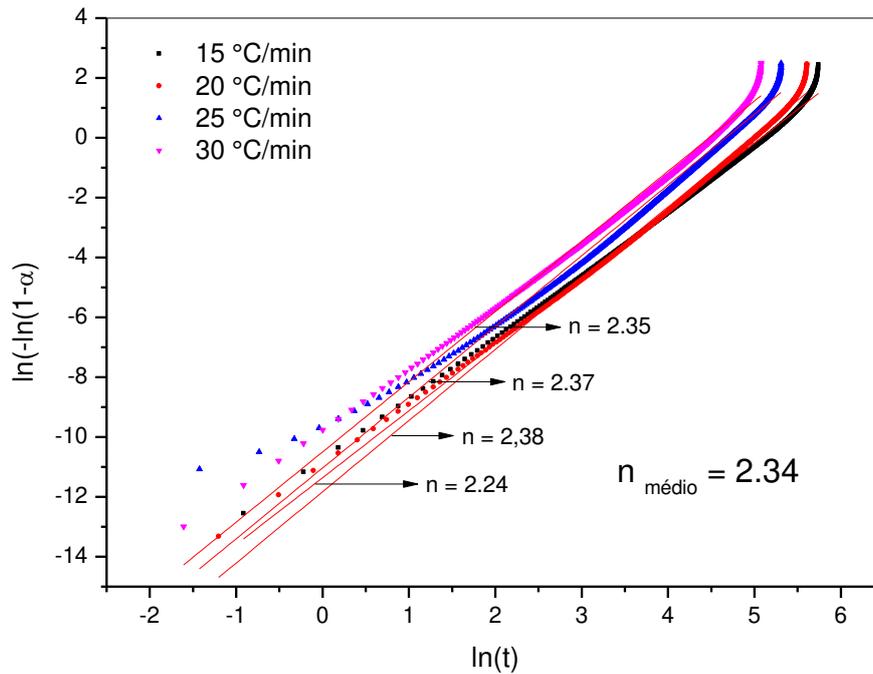
Os cálculos do parâmetro  $n$  de Avrami para cada taxa de resfriamento foram realizados utilizando a ferramenta matemática *Origin*® (Tabela 8). Ao relacionar os valores estimados de  $n$  gerados pela ferramenta matemática aos valores apresentados na Tabela 7, é possível concluir que o cristal  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  tem um crescimento tridimensional, visto que o valor  $n$  de 2,5 está relacionado a um crescimento tridimensional e a média dos valores estimados do

parâmetro  $n$  de Avrami obtida pela ferramenta matemática apresenta um valor próximo a 2,5. As imagens MEV geradas por SHU *et al.*, 2020 mostram que os cristais  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  da amostra analisada se precipitam como dendrita, indicando assim o crescimento tridimensional do primeiro cristal precipitado.

Gráfico 3 – Cristalinidade relativa como função do tempo para diferentes taxas de resfriamento.



Fonte: Autor, 2021.

Gráfico 4 –  $\ln[-\ln(1 - \alpha)]$  como função de  $\ln(t)$  para diferentes taxas de resfriamento.

Fonte: Autor, 2021.

Tabela 7 – Valores de  $n$  para diferentes mecanismos de nucleação e crescimento.

	Modo de cristalização	
	Difusão controlada	Reação interfacial controlada
<i>Taxa de nucleação constante</i>		
Crescimento tridimensional	2,5	4
Crescimento bidimensional	2	3
Crescimento unidimensional	1,5	2
<i>Nucleação instantânea</i>		
Crescimento tridimensional	1,5	3
Crescimento bidimensional	1	2
Crescimento unidimensional	0,5	1
Nucleação superficial	1	1

Fonte: Adaptado de (SHU *et al.*, 2020).

Tabela 8 – Resultados da análise da equação de Avrami modificada.

Taxa de resfriamento	$n$
15°C/min	2,24
20°C/min	2,38
25°C/min	2,37
30°C/min	2,35

Fonte: Autor, 2021.

### 5.5. Energia de ativação efetiva para a cristalização do $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$

Na equação de Avrami na forma de logaritmo duplo (Equação 20), a taxa de cristalização macroscópica é geralmente determinada pelas taxas dos processos de nucleação e crescimento de núcleos. Como esses dois processos provavelmente têm diferentes energias de ativação, a dependência da temperatura da constante de taxa geral  $k$  raramente pode ser ajustada por uma única equação de Arrhenius (Equação 9) em uma ampla faixa de temperatura. Entretanto, a equação de Arrhenius se mantém razoavelmente bem em um intervalo de temperatura relativamente estreito, permitindo assim estimar o valor efetivo da energia de ativação. Dessa forma, ao dividir a região da temperatura da cristalização não isotérmica em regiões menores, é possível determinar a dependência da temperatura da energia de ativação efetiva para a cristalização não isotérmica (SHU *et al.*, 2020).

Os métodos isoconversionais podem ser empregados com a finalidade de obter a energia de ativação efetiva para a cristalização ( $E_\alpha$ ) do cristal precipitado em uma dada fração de cristalização. Neste trabalho, três métodos isoconversionais foram empregados a fim de determinar a energia efetiva para a cristalização não isotérmica do pó fluxante, sendo eles os métodos Friedman, Flynn–Wall–Ozawa (FWO) e Kissinger–Akahira–Sunose (KAS).

#### 5.5.1. Método isoconversional Friedman

Como mencionado anteriormente, para métodos diferenciais, a partir da Equação 28 para o programa linear de temperatura, é obtido a Equação 34. A Equação 34 é geralmente utilizada após uma transformação logarítmica. Dessa forma, o método representado na Equação 34 foi denominado método de Friedman (ŠIMON, 2004).

Portanto, o método diferencial isoconversional recomendado por Brown *et al.*, o qual foi originalmente proposto por Friedman, foi um dos métodos empregados nesse trabalho

com a finalidade de obter a energia de ativação efetiva para a cristalização ( $E_\alpha$ ), através da Equação 39:

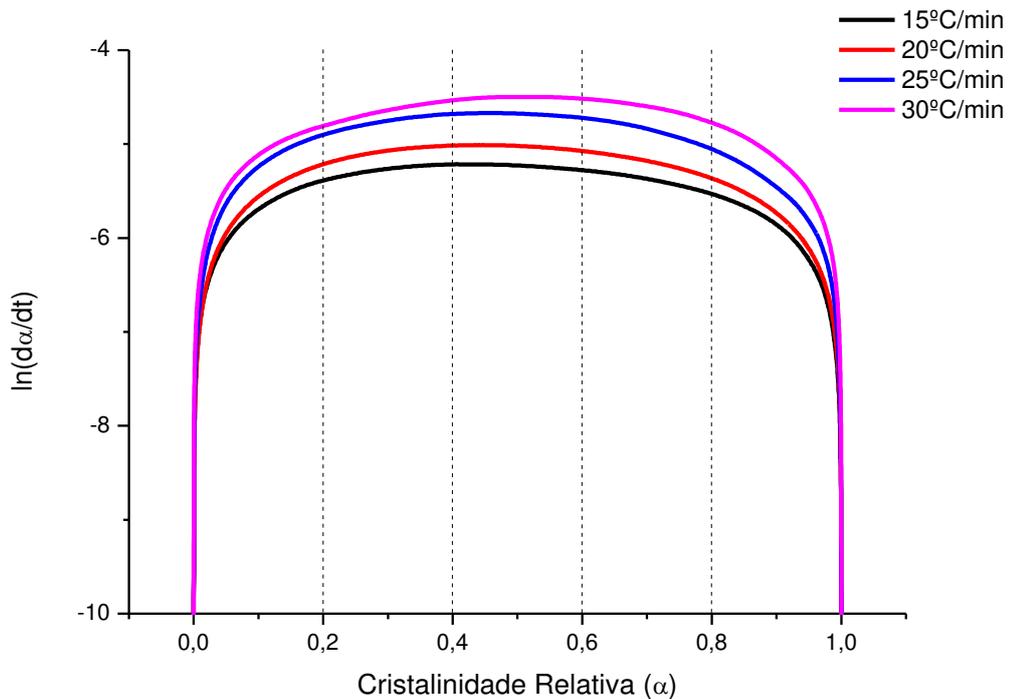
$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha = -\frac{E_\alpha}{RT_\alpha} + C \quad (39)$$

onde  $(d\alpha/dt)_\alpha$  é a taxa de cristalização instantânea na cristalinidade relativa,  $T_\alpha$  é a temperatura na cristalinidade relativa  $\alpha$  e  $C$  é uma constante (SHU *et al.*, 2020).

Utilizando os valores anteriormente obtidos, é possível plotar um gráfico de cristalinidade relativa ( $\alpha$ ) versus tempo (s) para cada taxa de aquecimento (Gráfico 3). Dessa forma, ao derivar as curvas para cada taxa de aquecimento, obtemos os valores de  $(d\alpha/dt)_\alpha$ . Com isso se torna possível plotar um gráfico de  $\ln(d\alpha/dt)_\alpha$  versus cristalinidade relativa ( $\alpha$ ) para cada taxa de aquecimento (Gráfico 5), a fim de obter valores de  $\ln(d\alpha/dt)_\alpha$  e de temperatura na cristalinidade relativa ( $\alpha$ ) para determinados valores de cristalinidade relativa. Como os valores utilizados de cristalinidade relativa foram iguais para cada taxa de aquecimento, uma relação entre  $\ln(d\alpha/dt)_\alpha$  e temperatura na cristalinidade relativa  $\alpha$  é alcançada.

Ao plotar  $\ln(d\alpha/dt)_\alpha$  versus  $1/T_\alpha$  é gerado um gráfico de linha reta com inclinação  $-E_\alpha/R$  do cristal precipitado para cada taxa de cristalinidade relativa selecionada anteriormente com o auxílio do gráfico de  $\ln(d\alpha/dt)_\alpha$  versus cristalinidade relativa. Os valores de  $1/T_\alpha$  empregados nos métodos isoconversionais Friedman, FWO e KAS são calculados utilizando a temperatura na cristalinidade relativa  $\alpha$  na escala absoluta da seguinte forma:  $1000/T_\alpha$ . Através desse método,  $E_\alpha$  pode ser determinado sem a necessidade de se ter conhecimento da forma da equação cinética. Os valores de  $E_\alpha$  obtidos através do método isoconversional Friedman estão presentes na Tabela 9.

Gráfico 5 –  $\ln(d\alpha/dt)_\alpha$  como função da cristalinidade relativa para diferentes taxas de aquecimento.



Fonte: Autor, 2021.

### 5.5.2. Métodos isoconversionais FWO e KAS

Como mencionado anteriormente, a integral de temperatura no lado direito da Equação 32 não pode ser expressa de forma fechada. Portanto, ao utilizar as aproximações de Doyle e Coats–Redfern para a integral de temperatura na Equação 32, os métodos Flynn–Wall–Ozawa (FWO) e Kissinger–Akahira–Sunose (KAS), respectivamente, podem ser derivados. Os parâmetros cinéticos geralmente são obtidos a partir de um conjunto de temperaturas isoconversionais, para várias taxas de aquecimento a partir da transformação linearizada da Equação 32, resultando assim na Equação 33 (ŠIMON, 2004).

Dessa forma, os métodos propostos por FWO (Equação 40) e KAS (Equação 41) também foram empregados nesse trabalho com a finalidade de obter a energia de ativação efetiva para a cristalização ( $E_\alpha$ ):

$$\ln\beta = -5,331 + \ln\left[\frac{A_\alpha E_\alpha}{R}\right] - 1,052 \frac{E_\alpha}{RT_\alpha} \quad (40)$$

$$\ln \left[ \frac{\beta}{T_{\alpha}^2} \right] = \ln \left[ \frac{A_{\alpha} E_{\alpha}}{R} \right] - \frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha}} \quad (41)$$

onde  $A_{\alpha}$  é o parâmetro relacionado ao valor fixo da conversão,  $\beta$  é a taxa de aquecimento da amostra e  $T_{\alpha}$  é a temperatura na cristalinidade relativa  $\alpha$ .

Para calcular a energia de ativação efetiva para a cristalização ( $E_{\alpha}$ ) através desses dois métodos, é necessário utilizar apenas os valores obtidos no gráfico de relatividade cristalina ( $\alpha$ ) versus temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) para cada taxa de aquecimento (Gráfico 2). Dessa forma é possível alcançar uma relação entre a temperatura na cristalinidade relativa  $\alpha$  e o  $\ln\beta$  para assim determinar  $E_{\alpha}$  através dos métodos isoconversionais FWO e KAS.

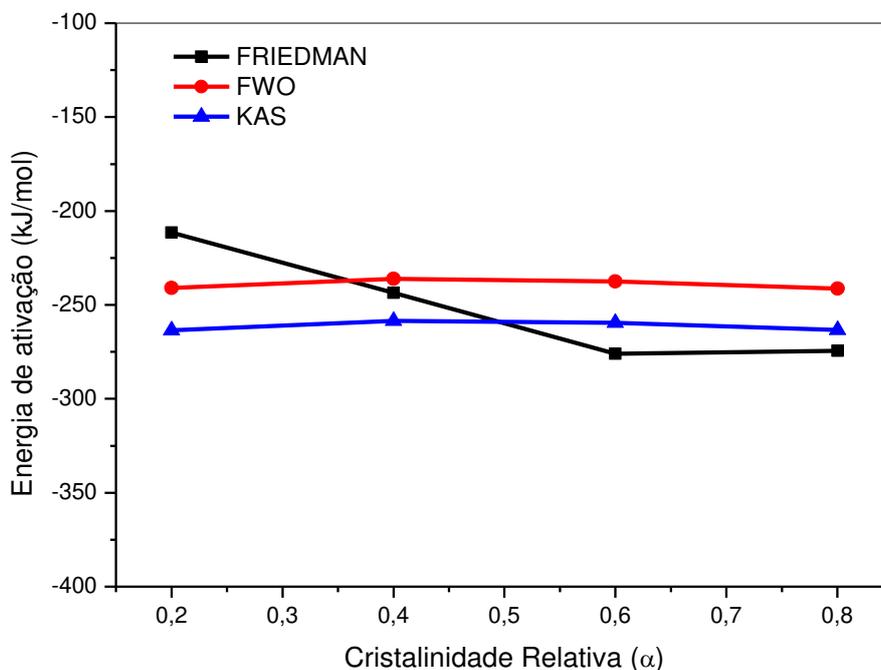
Ao plotar  $1/T_{\alpha}$  versus  $\ln\beta$  é gerado um gráfico de linha reta com inclinação  $-E_{\alpha}/R$  do cristal precipitado para cada taxa de cristalinidade relativa, sendo utilizado os mesmos valores de cristalinidade relativa e temperatura na cristalinidade relativa que foram empregados no método isoconversional Friedman, a fim de comparar os valores de  $E_{\alpha}$  obtidos através desses três métodos. Portanto, se torna possível determinar os valores de  $E_{\alpha}$  através dos métodos isoconversionais FWO e KAS. Esses valores estão presentes na Tabela 9.

Tabela 9 – Valores de energia de ativação efetiva para a cristalização ( $E_{\alpha}$ ) em função da relatividade cristalina para os três métodos isoconversionais empregados.

Cristalinidade relativa ( $\alpha$ )	FRIEDMAN	FWO	KAS
	$E_{\alpha}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$E_{\alpha}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$E_{\alpha}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
0,2	-211,48	-240,96	-263,45
0,4	-243,52	-236,16	-258,47
0,6	-275,97	-237,46	-259,62
0,8	-274,53	-241,31	-263,30

Fonte: Autor, 2021.

Gráfico 6 – Comparativo entre os três modelos isoconversionais para o cálculo da energia de ativação efetiva para a cristalização ( $E_\alpha$ ) do primeiro cristal precipitado.



Fonte: Autor, 2021.

Através da Tabela 9 e do Gráfico 6 é possível observar que os valores de  $E_\alpha$  obtidos através dos métodos Friedman e KAS são mais próximos e que o método Friedman possui uma maior sensibilidade a variação da cristalinidade relativa ( $\alpha$ ), quando comparado com FWO e KAS. O valor negativo de  $E_\alpha$  para todas as cristalinidades relativas, nos três métodos isoconversionais indica que a cristalização se torna lenta com o aumento da temperatura. Dessa forma, durante o resfriamento, a cristalização do  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  segue um comportamento anti-Arrhenius, sendo esse o mesmo comportamento observado por SHU *et al.*, 2020.

## 6. CONCLUSÃO

A cinética de cristalização para o pó fluxante sem flúor a base de  $\text{TiO}_2$  contendo 8% de  $\text{Na}_2\text{O}$  foi investigada, onde as seguintes conclusões puderam ser obtidas:

- Durante o resfriamento do pó fluxante fundido, o primeiro cristal precipitado foi o  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , seguido pelo  $\text{CaTiO}_3$  e por último o  $\text{NaAlSiO}_4$ . Apenas o primeiro cristal precipitado foi identificado através da análise DSC enquanto os demais cristais precipitados só foram detectados através dos padrões de difração do DRX e das micrografias do MEV por SHU *et al.*, 2020.
- Com o auxílio da equação de Avrami modificada (Equação 37), o valor do parâmetro  $n$  de Avrami foi calculado para todas as taxas de resfriamento, utilizando a ferramenta matemática *Origin*®. A média dos valores estimados de  $n$  apresenta um valor próximo a 2,5, indicando assim que o cristal  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  tem um crescimento tridimensional.
- A energia de ativação efetiva para a cristalização não isotérmica ( $E_\alpha$ ), em função da cristalinidade relativa, para o primeiro cristal precipitado ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ), foi determinada experimentalmente utilizando os métodos isoconversionais diferenciais Friedman, FOW e KAS. Os três métodos apresentaram valores de  $E_\alpha$  negativo para todas as cristalinidades relativas, indicando assim que a cristalização se torna lenta com o aumento da temperatura. Portanto, durante o resfriamento, a cristalização do  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  segue um comportamento anti-Arrhenius. Foi observado também que os valores de  $E_\alpha$  obtidos através dos métodos Friedman e KAS são mais próximos e que FWO e que Friedman apresenta uma maior sensibilidade a variação da cristalinidade relativa do que FWO e KAS.
- Os pós fluxantes isentos de flúor, a base de  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$  contendo  $\text{Na}_2\text{O}$ , possuem potencial para substituir os pós fluxantes comerciais, durante o processo de lingotamento contínuo, considerando apenas os resultados laboratoriais para a cristalização do  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ .
- Uma sugestão de continuidade seria a utilização da técnica SHTT (*Single Hot Thermocouple Technique*), para realizar o estudo da cinética de cristalização da

amostra de pó fluxante isenta de flúor a base  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$  a fim de comparar com os resultados obtidos pelos métodos Friedman, FWO e KAS.

## REFERÊNCIAS

- CALLISTER, William D. Jr.; RETHWISCH, David G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- ELAHIPANAH, Zhaleh. **Thermo-Physical Properties of Mold Flux Slags for Continuous Casting of Steel**. 2012. M.Sc. Thesis – Royal Institute of Technology, 2012. Disponível em: <https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:547031/FULLTEXT01.pdf>. Acesso em 08 fev. 2021.
- FOX, R.W.; MCDONALD, A.T.; PRICHARD, P.J. **Introdução à Mecânica dos Fluidos**. 6ª Edição. Editora LTC, 2006.
- FREITAS, Bruna Brito. **Análise da influência de lingotamento na transferência de calor durante a solidificação de aços especiais**. 2013. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Metalúrgica) – Departamento de metalurgia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2013. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/133130>. Acesso em 05 mai. 2021.
- GABBOTT, P. **Principles and Applications of Thermal Analysis**. 1. ed. Oxford: Blackwell, 2008.
- GONÇALVES, Camilla Gandine. Oscilação do molde. *In*: GONÇALVES, Camilla Gandine. **Estudo dos efeitos da oscilação do molde na produção de tarugos por lingotamento contínuo**. 2016. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista. Guaratinguetá. 2016. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/143421>. Acesso em 11 ago. 2021. p. 30-32.
- 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>. Acesso em 03 mar. 2021.
- MEDEIROS, S. L. S. **Estudo da cinética de cristalização de pós fluxantes vítreos à base de Cao/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (livres de fluor e SiO<sub>2</sub>) para uso em lingotamento contínuo de placas de aço trip/twip**. 2019. 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2019. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/47587>. Acesso em 08 mar. 2021.
- 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 casting of steel. Part III.** Vancouver The University of British Columbia, 1994. c.

PINHEIRO, C. A.; SAMARASEKERA, I. V.; BRIMACOMBE, J. K. **Mold Flux for continuous casting 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 casting of steel. Part V.** Vancouver The University of British Columbia, 1995. b.

PINHEIRO, C. A.; SAMARASEKERA, I. V.; BRIMACOMBE, J. K. **Mold Flux for continuous casting casting of steel. Part VI.** Vancouver The University of British Columbia, 1995. c.

PINHEIRO, C. A.; SAMARASEKERA, I. V.; BRIMACOMBE, J. K. **Mold Flux for continuous casting casting of steel. Part IX.** Vancouver The University of British Columbia, 1995. d.

PINHEIRO, C. A.; SAMARASEKERA, I. V.; BRIMACOMBE, J. K. **Mold Flux for continuous casting casting of steel. Part XI.** Vancouver The University of British Columbia, 1995. e.

PINHEIRO, C. A.; SAMARASEKERA, I. V.; BRIMACOMBE, J. K. **Mold Flux for continuous casting casting of steel. Part XII.** Vancouver The University of British Columbia, 1995. f.

PINHEIRO, C. A.; SAMARASEKERA, I. V.; BRIMACOMBE, J. K. **Mold Flux for continuous casting casting of steel. Part XIII.** Vancouver The University of British Columbia, 1995. g.

PINHEIRO, C. A.; SAMARASEKERA, I. V.; BRIMACOMBE, J. K. **Mold Flux for continuous casting casting of steel. Part XIV.** Vancouver The University of British Columbia, 1995. h.

PINHEIRO, C. A.; SAMARASEKERA, I. V.; BRIMACOMBE, J. K. **Mold Flux for continuous casting casting of steel. Part XV.** Vancouver The University of British Columbia, 1995. i.

PINHEIRO, C. A.; SAMARASEKERA, I. V.; BRIMACOMBE, J. K. **Mold Flux for continuous casting casting of steel. Part XVIII.** Vancouver The University of British Columbia, 1996. a.

ŠESTÁK, J.; BERGGREN, G. Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures. **Elsevier Publishing Company**, p. 1–12, Belgium, 1971.

ŠIMON, J. Isoconversional methods fundamentals, meaning and application. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 76, p. 123–132, 2004.

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.

Disponível em: [https://www.jstage.jst.go.jp/article/isijinternational/59/6/59\\_ISIJINT-2018-677/\\_pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/isijinternational/59/6/59_ISIJINT-2018-677/_pdf). Acesso em 01 de jun. 2021.

SHU, Q.; KLUG, J. L.; MEDEIROS, S. L. S.; HECK, N. C.; LIU, Y. Crystallization Control for Fluorine-free Mold Fluxes: Effect of Na<sub>2</sub>O Content on Non-isothermal Melt

Crystallization Kinetics. **ISIJ International**, v. 60, n. 11, p. 2425–2435, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2020-132>. Acesso em 05 de jun. 2021.

THOMAS, B. G. *et al.* Continuous Casting. **Elsevier Science**, v. 2, p. 1595–1599, 2001.