



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

MATHEUS RODRIGUES MENDES

**APLICAÇÃO DE SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA NA DETERMINAÇÃO DA
VISCOSIDADE DA ESCÓRIA E NA AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE
SOLIDIFICAÇÃO DE PÓS FLUXANTES SEM FLÚOR PARA AÇOS PERITÉTICOS**

FORTALEZA

2022

MATHEUS RODRIGUES MENDES

APLICAÇÃO DE SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA NA DETERMINAÇÃO DA
VISCOSIDADE DA ESCÓRIA E NA AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE
SOLIDIFICAÇÃO DE PÓS FLUXANTES SEM FLÚOR PARA AÇOS PERITÉTICOS

Dissertação apresentada ao Curso de Engenharia e Ciência de Materiais do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de Concentração: Processos de Transformação e Degradação dos Materiais.

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

FORTALEZA

2022

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)

M492a Mendes, Matheus Rodrigues.

Aplicação de simulação termodinâmica na determinação da viscosidade da escória e na avaliação do comportamento de solidificação de pós fluxantes sem flúor para aços peritéticos / Matheus Rodrigues Mendes. – 2022.

87 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2022.

Orientação: Prof. Dr. Jeferson Leandro Klug.

Coorientação: Prof. Dr. Nestor Cezar Heck.

1. Simulação termodinâmica. 2. Pó fluxante sem flúor. 3. Aço peritético. 4. Lingotamento de aço. I. Título.

CDD 620.11

MATHEUS RODRIGUES MENDES

APLICAÇÃO DE SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA NA DETERMINAÇÃO DA
VISCOSIDADE DA ESCÓRIA E NA AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE
SOLIDIFICAÇÃO DE PÓS FLUXANTES SEM FLÚOR PARA AÇOS PERITÉTICOS

Dissertação apresentada ao Curso de Engenharia e Ciência de Materiais do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de Concentração: Processos de Transformação e Degradação dos Materiais.

Aprovada em:

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Elineudo Pinho de Moura
Universidade Federal do Ceará (UFC)

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

À minha família, por acreditarem em mim e por estarem ao meu lado todos os dias.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Dr.-Ing. Jeferson Leandro Klug, meu orientador, e ao Dr. Nestor Cezar Heck, colaborador deste projeto, por sempre se mostrarem solícitos em contribuir com este trabalho e pelas experiências e ensinamentos compartilhados.

Agradeço também a todos os professores com quem tive a honra de estudar durante o período em que estive neste programa de pós-graduação pelo conhecimento adquirido, e a todos os funcionários do departamento pelo trabalho prestado.

Agradeço à minha mãe Ana e ao meu irmão Guilherme por sempre lutarem ao meu lado, e aos meus colegas de turma, com quem dividi os momentos de dificuldades e aprendizado ao longo destes anos de curso.

Por fim, agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - que apoiou o presente trabalho.

"Quando algo é importante o suficiente, você realiza mesmo que as chances não estejam a seu favor."

(Elon Musk)

RESUMO

A adição de fluorita aos pós fluxantes resulta em diversos efeitos benéficos, como melhoria das propriedades de fusão e da viscosidade e controle da transferência de calor no molde pela precipitação de cuspidina. O controle da transferência de calor pela formação de cuspidina é de fundamental importância na produção de aços com médio teor de carbono, atuando no combate a formação de trincas longitudinais. Apesar dos benefícios citados, a presença de fluorita nos pós fluxantes pode gerar danos ao meio ambiente e à saúde dos trabalhadores, além de causar a corrosão dos equipamentos. Devido a este fato, diversos pesquisadores vêm se empenhando na busca por componentes alternativos à fluorita que sejam ambientalmente amigáveis. Nesta tarefa, a utilização de ferramentas computacionais e validação experimental tem se mostrado uma metodologia eficaz na otimização do processo de elaboração de novas composições. Assim, este trabalho tem como objetivo avaliar o efeito da variação do teor dos componentes Na_2O , B_2O_3 e TiO_2 - que se destacam como os mais promissores na substituição da fluorita - por meio de simulações de equilíbrio termodinâmico. Com o auxílio da ferramenta FactSage, foram avaliadas a temperatura *liquidus*, viscosidade e fases formadas durante a solidificação de escórias com as composições de interesse. Os resultados da simulação mostraram boa correspondência com os dados experimentais disponíveis na literatura.

Palavras-chave: Lingotamento de aço. Aço peritético. Pó fluxante sem flúor. Simulação termodinâmica.

ABSTRACT

The addition of fluoride to mold fluxes results in several beneficial effects, such as improvement of melting and viscosity properties and control of heat transfer in the mold by cuspidine precipitation. The control of heat transfer by the formation of cuspidine has fundamental importance in the production of steels with medium carbon content, preventing the formation of longitudinal cracks. Despite the benefits mentioned, the presence of fluoride can cause damage to the environment and the health of the plant operators, besides causing corrosion of the equipment. Due to this fact, several researchers have been working in the search for alternative, more suitable, components to replace fluoride. In this task, the use of computational tools and experimental validation has been shown to be an efficient method in optimizing the process of elaborating new compositions. Thus, the aim of this study was to evaluate the effect of varying the content of the components Na_2O , B_2O_3 and TiO_2 – which stand out as the most promising in fluoride substitution – by means of thermodynamic equilibrium simulations. With the help of FactSage tool, the liquidus temperature, viscosity and phases formed during the solidification of the slag with the compositions of interest were evaluated. Simulation results have shown good correspondence with the experimental data available in the literature.

Keywords: Steel casting. Peritectic steel. F-free mold flux. Thermodynamic simulation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma da Usina de Tubarão – Vitória – Espírito Santo.	17
Figura 2 – Representação esquemática de uma máquina de lingotamento contínuo de placas de aço.	20
Figura 3 – Representação esquemática do processo de lingotamento contínuo com destaque para a atuação do pó fluxante no molde: vista da face larga e da face estreita de uma placa.	24
Figura 4 – Representação esquemática do movimento oscilatório do molde e da formação de marcas de oscilação nos produtos do lingotamento contínuo.	25
Figura 5 – Desenho esquemático da quebra de uma rede de silicato.	27
Figura 6 – Efeito da temperatura na viscosidade de pós fluxantes: (a) vítreos e (b) cristalinos.	29
Figura 7 – Diagrama esquemático da variação de temperatura na região próxima à parede do molde de lingotamento.	32
Figura 8 – Fotografias de um filme de escória. O molde encontra-se no lado esquerdo e a casca de aço do lado direito. 1 - Cristais finos, 2 - Cristais dendríticos, 3 - vítreo.	33
Figura 9 – Efeito de TiO_2 na temperatura de fusão e na viscosidade dos pós fluxantes sem flúor.	35
Figura 10 – Influência do TiO_2 (pós fluxantes sem flúor) e do F (pós convencionais) no fluxo de calor.	36
Figura 11 – Ilustração esquemática da formação de estruturas de borato complexas.	38
Figura 12 – Região do diagrama Fe-C correspondente a reação peritética dos aços.	39
Figura 13 – Microestrutura presente na pele de aço solidificada para: (a) aço baixo e alto carbono, (b) aço de médio carbono do tipo peritético.	40
Figura 14 – Sequência de etapas para as simulações de equilíbrio.	51
Figura 15 – Comparação entre as curvas de viscosidade medidas, simuladas e calculadas para pós fluxantes aplicados à B - tarugos, LC - aço com baixo teor de carbono, MC - aço com médio teor de carbono e UHB - elevada basicidade. (a) Viscosidade calculada pelo FactSage. (b) Viscosidades calculadas com a equação de Einstein–Roscoe.	54
Figura 16 – Fração volumétrica de cristal para cada temperatura.	54

Figura 17 – Diagrama de fases - processo de solidificação.	56
Figura 18 – Equilíbrio de fases do sistema $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ (1200°C e 1 atm). (1) Escória líquida, (2) $Ca_2Al_2SiO_7(s)$, (3) $Ca_2SiO_4(s)$, (4) $Ca_3Al_2O_6(s)$, (5) $Ca_3Si_2O_7(s)$, (6) $CaAl_2O_4(s)$, (7) $CaAl_2Si_2O_8(s)$, (8) $CaSiO_3(s)$, (9) $SiO_2(s)$	57
Figura 19 – Diagrama de fases do sistema $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Na_2O$ com 7%p de Al_2O_3 a 1200°C e 1 atm.	58
Figura 20 – Fração de fases sólidas na condição de equilíbrio em função da temperatura para as amostras 1, 2 e 3.	58
Figura 21 – Diagrama TTT das escórias (a) CS11N, (b) CS9N e (c) CS7N.	59
Figura 22 – Diagrama CCT das escórias similares às: (a) amostra 1, (b) amostra 2 e (c) amostra 3.	60
Figura 23 – Frações das fases no equilíbrio em função da temperatura para: (a) amostra 1 (8%p de Na_2O), (b) amostra 2 (10%p de Na_2O) e (c) amostra 3 (12%p de Na_2O).	61
Figura 24 – Efeito do teor de Na_2O na formação de perovskita.	62
Figura 25 – Resultados das simulações para o efeito do componente Na_2O na viscosidade.	64
Figura 26 – Comparação entre os resultados de viscosidade experimentais e simulados para a composição 2.	65
Figura 27 – Diagrama de fases do sistema $CaO - SiO_2 - Al_2O_3 - Na_2O - MgO - B_2O_3$ com 7%p de Al_2O_3 , 2%p de MgO e 3%p de B_2O_3 a 1200°C e 1 atm.	66
Figura 28 – Fração de fases sólidas na condição de equilíbrio em função da temperatura para as amostras 2, 5, 7 e 8.	66
Figura 29 – Diagrama TTT para amostras com composições similares às 2, 5 e 7.	67
Figura 30 – Frações das fases no equilíbrio em função da temperatura para: (a) amostra 7 (0%p de B_2O_3), (b) amostra 2 (3%p de B_2O_3), (c) amostra 5 (5%p de B_2O_3) e (d) amostra 8 (10%p de B_2O_3).	68
Figura 31 – Efeito do teor de B_2O_3 na formação de perovskita.	68
Figura 32 – Resultados das simulações para o efeito do componente B_2O_3 na viscosidade.	70
Figura 33 – Resultados experimentais obtidos por Wang <i>et al.</i> (2013) para o efeito do componente B_2O_3 na viscosidade.	71
Figura 34 – Comparação entre os resultados de viscosidade experimentais e simulados para as composições 2, 5, 7 e 8.	72

Figura 35 – Diagrama de fases do sistema $CaO - SiO_2 - Al_2O_3 - Na_2O - MgO - B_2O_3 - TiO_2$ com 7%p de Al_2O_3 , 2%p de MgO , 3%p de B_2O_3 e 5%p de TiO_2 a 1200°C e 1 atm.	73
Figura 36 – Fração de fases sólidas na condição de equilíbrio em função da temperatura para as amostras 4, 5 e 6.	73
Figura 37 – Diagrama TTT para amostras com composições similares às 4,5 e 6.	74
Figura 38 – Frações das fases no equilíbrio em função da temperatura para: (a) amostra 4 (3%p de TiO_2), (b) amostra 5 (5%p de TiO_2) e (c) amostra 6 (10%p de TiO_2).	75
Figura 39 – Efeito do teor de TiO_2 na formação de perovskita.	75
Figura 40 – Resultados das simulações para o efeito do componente TiO_2 na viscosidade.	76
Figura 41 – Comparação entre os resultados de viscosidade experimentais e simulados para as composições 4, 5 e 6.	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais constituintes dos pós fluxantes.	26
Tabela 2 – Composições químicas investigadas.	50
Tabela 3 – Composição química das amostras investigadas por Motta (2020).	59
Tabela 4 – Composições obtidas por simulação, em percentual de massa, para as escórias líquidas com composições 1, 2 e 3.	63
Tabela 5 – Composição química investigada por Wang <i>et al.</i> (2013) similar à composição 2.	64
Tabela 6 – Composições obtidas por simulação, em percentual de massa, para as escórias líquidas com composições 2, 5, 7 e 8.	69
Tabela 7 – Composições químicas investigada por Wang <i>et al.</i> (2013) similares às composições 2, 5, 7 e 8.	70
Tabela 8 – Composições obtidas por simulação, em percentual de massa, para as escórias líquidas com composições 4, 5 e 6.	76
Tabela 9 – Composições químicas investigadas por Wang <i>et al.</i> (2013) similares às composição 4, 5 e 6	77

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
2.1	Etapas do processamento do aço	17
2.2	Lingotamento contínuo	19
2.3	Lubrificantes do molde de lingotamento	21
2.3.1	<i>Tipos de pós fluxantes</i>	22
2.3.2	<i>Aplicação e funcionamento do pó fluxante no processo de lingotamento contínuo</i>	23
2.3.3	<i>Composição dos pós fluxantes</i>	26
2.3.4	<i>Viscosidade das escórias</i>	28
2.3.5	<i>Temperaturas características</i>	29
2.3.6	<i>Cristalização no filme de escória</i>	30
2.3.6.1	<i>Efeito da composição na cristalização</i>	31
2.3.6.2	<i>Cristalização e transferência de calor no molde</i>	31
2.4	Pós fluxantes sem flúor	33
2.4.1	<i>Efeito do teor de TiO_2 nas propriedades dos pós fluxantes</i>	35
2.4.2	<i>Efeito dos teores de Na_2O e B_2O_3 nas propriedades dos pós fluxantes</i>	36
2.5	Aços Peritéticos	38
2.6	Termodinâmica computacional	41
2.6.1	<i>FactSage</i>	43
2.7	Modelos de viscosidade das escórias	44
2.8	Modelo de viscosidade estrutural do FactSage para escórias multicomponentes	44
2.8.1	<i>Fórmula básica da viscosidade</i>	45
2.8.2	<i>Modificações do modelo para fundidos contendo óxidos alcalinos</i>	47
2.8.3	<i>Efeito de compensação de carga para sistema de alumino-silicato</i>	47
2.8.4	<i>Adição de fluorita na escória de óxido</i>	49
3	MATERIAIS E MÉTODOS	50
3.1	Composições analisadas	50
3.2	Determinação das fases formadas e da temperatura <i>liquidus</i>	51

3.3	Determinação da viscosidade da escória	52
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1	Efeito do componente Na_2O	57
4.2	Efeito do componente B_2O_3	65
4.3	Efeito do componente TiO_2	72
5	CONCLUSÕES	79
	REFERÊNCIAS	81

1 INTRODUÇÃO

Os pós fluxantes tradicionais são baseados no sistema ternário $CaO - SiO_2 - Al_2O_3$ com adição de fluoretos para auxiliar na melhoria das propriedades físicas do fluxante e no controle da transferência de calor no molde. A adição de fluorita pode, por exemplo, reduzir significativamente a temperatura de fusão e a viscosidade do pó fluxante e promover a cristalização do filme de escória pela precipitação de cuspidina.

A cristalização, em geral, tende a reduzir o fluxo de calor no molde devido ao fenômeno de espalhamento da radiação infravermelha pela presença de cristalitos e à contração da escória, a qual é responsável pela formação de porosidades na região cristalizada e pela criação de um "gap de gás" na interface molde/escória que reduzem a condutividade térmica efetiva do filme de fluxante.

Apesar dos benefícios citados, a adição de fluoretos traz consigo alguns problemas. Nos pós fluxantes, a fluorita (CaF_2) reage com SiO_2 para formar o SiF_4 , que apresenta baixo ponto de fusão e que tende a volatilizar nas temperaturas de operação. Essas emissões gasosas poluem o ar do ambiente e, uma vez que entram em contato com a água de resfriamento, geram ácido fluorídrico (HF). O SiF_4 transportado pelo ar representa um risco potencial para a saúde e segurança dos operadores da fábrica e o ácido fluorídrico pode causar corrosão dos equipamentos e levar à contaminação dos recursos hídricos.

Por outro lado, a não utilização de CaF_2 como aditivo aos fluxantes pode prejudicar consideravelmente suas funções, causando aumento da viscosidade e redução da fração de fase cristalina com a consequente perda da capacidade de controlar a transferência de calor. Além disso, apesar de existirem óxidos considerados aditivos alternativos, alguns apresentam custo elevado e nenhum deles pode assumir, sozinho, todas as funções que a fluorita desempenha.

Devido a este fato, diversos pesquisadores dedicaram-se a buscar soluções alternativas aos pós fluxantes contendo flúor, o que, tradicionalmente, vêm sendo realizado através da adoção de uma abordagem empírica. Entretanto, dado o grande universo de possibilidades a serem analisadas no desenvolvimento de uma nova composição, a aplicação de tal abordagem exige elevado consumo de recursos financeiros e de tempo. Recentemente, é crescente o número de trabalhos que vem adotando uma abordagem de predição computacional e validação experimental no estudo de novos materiais. Neste sentido, o uso de programas de cálculos de termodinâmica capazes de prever as fases em equilíbrio em sistemas multicomponentes tem se mostrado uma ferramenta muito valiosa. Além disso, pesquisas recentes têm mostrado que

o uso de tais softwares no estudo de pós fluxantes sem flúor apresentam, em geral, resultados consistentes com a caracterização experimental de fases e propriedades, e podem auxiliar na pré-seleção de novos compostos.

Entre os possíveis componentes alternativos ao CaF_2 , o TiO_2 , B_2O_3 , e Na_2O destacam-se como os mais promissores. A adição de Na_2O e B_2O_3 pode, por exemplo, reduzir a temperatura de fusão e a viscosidade do pó e alterar o tempo de incubação da cristalização da escória, permitindo o controle da cinética de cristalização pela alteração do percentual dos componentes na mistura. Já para TiO_2 , sua adição ao pó fluxante conduz a precipitação de $CaTiO_3$ e $CaSiTiO_5$, os quais apresentam potencial para substituir a cuspidina no controle da transferência de calor horizontal, e seu efeito na viscosidade e temperatura de fusão variam a depender do teor do componente na mistura, podendo ocorrer um aumento ou diminuição dessas propriedades.

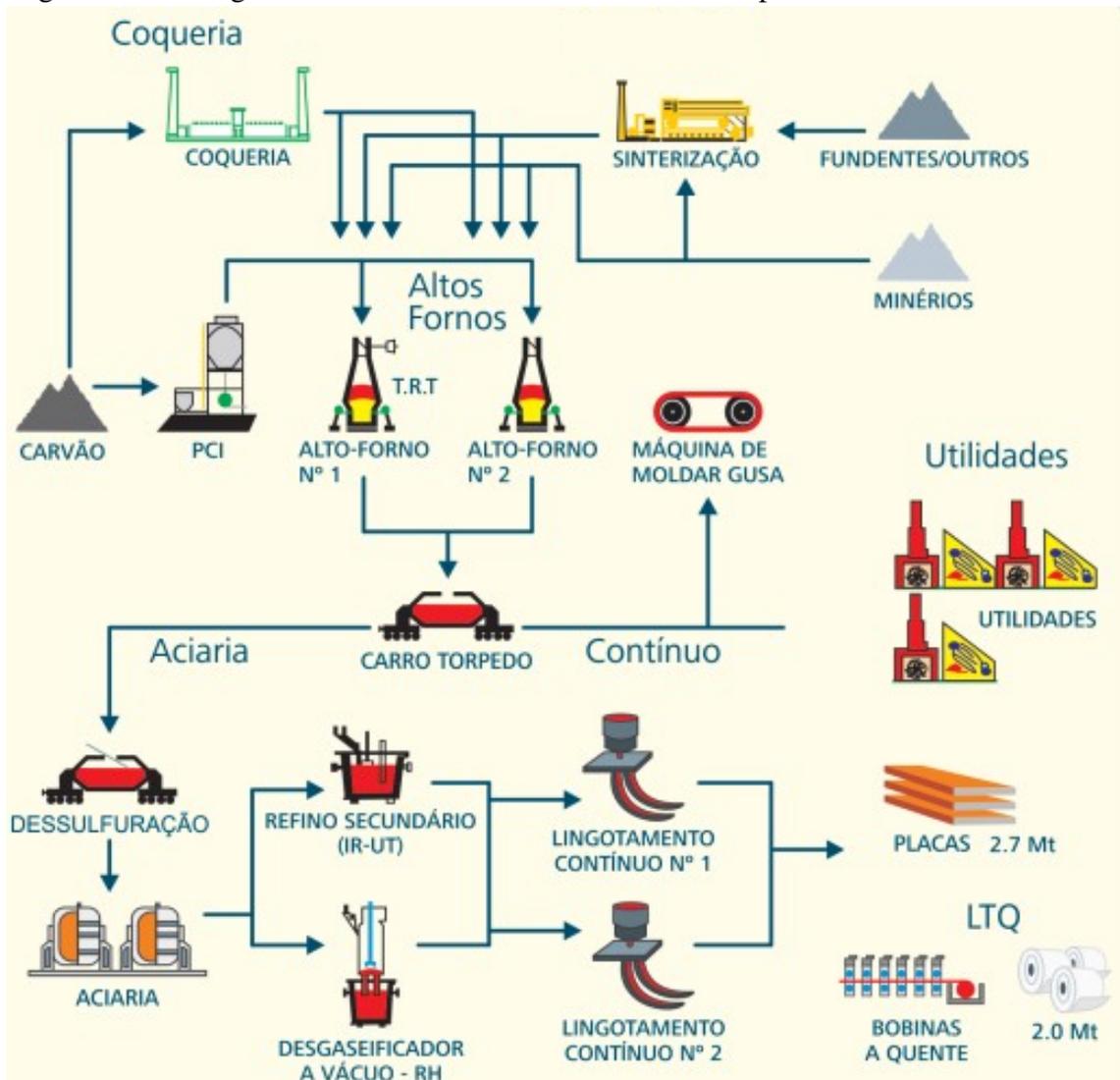
Assim, este trabalho tem como objetivo estimar determinados parâmetros tecnológicos para o desenvolvimento de pós fluxantes sem flúor utilizados no lingotamento contínuo de aços peritéticos através de simulações computacionais de equilíbrio termodinâmico. As simulações serão realizadas através do software FactSage e as composições analisadas serão baseadas nos componentes CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , Na_2O e B_2O_3 . Espera-se obter, com base nas simulações termodinâmicas, a previsão de propriedades como a viscosidade da escória líquida, natureza das fases que precipitam e temperatura em que ocorre essa precipitação. Por fim, realizadas as simulações, esses resultados serão avaliados e comparados com dados disponíveis na literatura.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Etapas do processamento do aço

As usinas siderúrgicas atuais podem ser divididas em dois grandes grupos: as usinas integradas e as usinas semi-integradas. Na usina integrada a matéria prima é o minério de ferro, que é transformado em ferro gusa nos alto-fornos da própria usina, e em seguida transformado em aço através da operação de conversão. Já na usina semi-integrada, a matéria prima é a sucata de aço, não havendo a necessidade da etapa de redução do minério, uma vez que a sucata é transformada novamente em aço comercial através de fornos elétricos de fusão (MOURÃO *et al.*, 2007). Após a fusão do aço nos fornos elétricos das usinas semi-integradas, o caminho seguido é o mesmo que nas integradas.

Figura 1 – Fluxograma da Usina de Tubarão – Vitória – Espírito Santo.



Fonte: Silva (2011).

Embora o ferro seja um dos elementos químicos mais abundantes da crosta terrestre e que existe na natureza sob diversas formas de minerais, apenas algumas dessas formas têm valor comercial como fonte do elemento. Dentre esses, destacam-se os diversos minerais formados por óxidos de ferro, os quais representam a grande maioria das fontes para a indústria siderúrgica, como a Magnetita (Fe_3O_4) e a Hematita (Fe_2O_3) (SILVA, 2011).

Da extração do minério até a obtenção do aço, o material passa por diversas etapas. A Figura 1 apresenta um fluxograma dessas etapas em uma usina integrada.

Após ser extraído de uma jazida, o ferro passa pelos processos de sinterização e pelotização para aglomeração de partículas, antes de ir para o alto-forno. A necessidade de tais processos se deve ao fato de que a lavra, classificação, manuseio e transporte do minério de ferro geram uma quantidade elevada de partículas finas que inviabilizam sua aplicação direta nos fornos siderúrgicos.

As operações de aglomeração de minérios conferem às cargas a resistência mecânica apropriada ao seu percurso no alto forno e um formato que permite a percolação de gases através da carga (INFOMET, 2021).

Após a etapa de aglomeração, o material obtido é levado ao alto-forno, o qual é um aparelho destinado à fusão redutora do minério de ferro e que utiliza o coque como combustível redutor. Do alto-forno são obtidos como produtos: o ferro-gusa, escória, gás e poeiras.

O ferro-gusa apresenta um elevado teor de carbono (de 3,0 % a 4,5%) devido a proximidade com o coque. Além do elevado teor de carbono, o ferro-gusa também apresenta uma grande quantidade de impurezas como silício, manganês, fósforo e enxofre, e, por isso, não é utilizado industrialmente, devendo passar por um processo de purificação (SILVA, 2011).

O ferro-gusa que sai do alto-forno é então transportado pelo carro torpedo ou derramado em lingoteiras para solidificar. Quando levado pelo carro torpedo, este deverá passar por um processo de dessulfuração antes de ir para refino primário. A dessulfuração do gusa líquido tem papel fundamental na obtenção de baixos teores de enxofre no aço e é, normalmente, realizada através da injeção de agentes dessulfurantes à base de óxidos ou carbureto de cálcio (VIANA *et al.*, 2014).

Após a dessulfuração, o gusa é conduzido à aciaria, que é o setor da usina siderúrgica onde o mesmo é refinado, obtendo-se o aço. Segundo Rizzo (2005) na maior parte das empresas atualmente, o processo de refino do aço pode ser subdividido em duas etapas: o refino primário e o refino secundário.

O refino primário tem como função, principalmente, a transformação do ferro-gusa ou ferro esponja em aço através da redução do teor de carbono destes materiais pela injeção de oxigênio. Nesta etapa também é realizada a retirada de elementos como Si, P, Al, Mn e a inserção de elementos de liga.

Para aumentar a produtividade da aciaria e atender aos requisitos de composição química e limpidez, foram desenvolvidos os processos de refino secundário dos aços. Nesta etapa, ocorre o acerto da composição química e ajuste da temperatura de lingotamento.

Após o refino o aço é conduzido ao lingotamento onde é solidificado, dando origem a um produto semi-acabado como blocos, tarugos e placas. Estes produtos semi-acabados poderão ser processados posteriormente em etapas de laminação, forjamento ou corte.

2.2 Lingotamento contínuo

Em 1846, Sir Henry Bessemer, no Reino Unido, concebeu e demonstrou pela primeira vez a possibilidade física de lingotar continuamente chapas finas de aço. No entanto, demorou cerca de cem anos para estabelecer a tecnologia de lingotamento contínuo em escala comercial (GHOSH; CHATTERJEE, 2008).

Desde então, o lingotamento contínuo percorreu um longo caminho, de modo que, este tem sido empregado em larga escala na indústria do mundo inteiro como a principal técnica utilizada na produção de aço (SILVA, 2015). As principais vantagens desta técnica, quando comparado ao método convencional, são: baixo custo, elevado rendimento, flexibilidade de operação e maior qualidade dos produtos lingotados. (WON *et al.*, 2000)

A máquina de lingotamento contínuo é composta principalmente, pela torre da panela, distribuidor, molde, dispositivo de oscilação do molde, rolos extratores, sprays de resfriamento e máquina de corte. A Figura 2 apresenta um esquema de uma máquina de lingotamento contínuo.

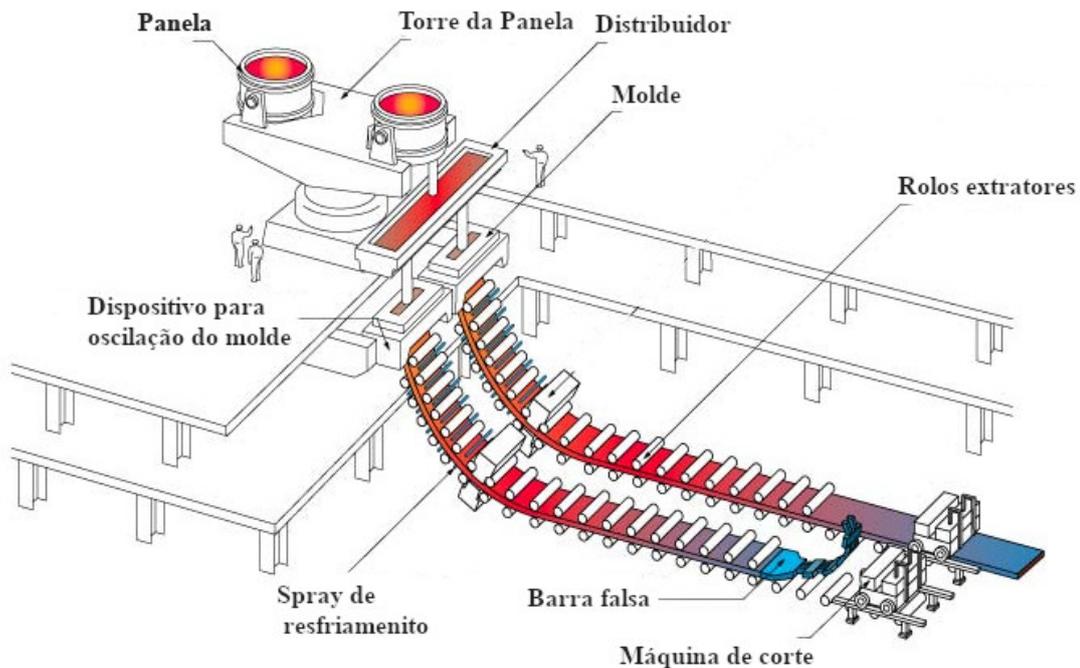
A torre da panela é uma estrutura metálica que permite a transferência da panela com metal líquido proveniente do setor de refino para o setor de lingotamento, o que ocorre com giro de 180° da torre.

As panelas, que não fazem parte da máquina de lingotamento, consistem em recipientes metálicos revestidos interiormente com material refratário e que são utilizadas para o transporte do metal líquido para as máquinas.

A partida da máquina de lingotamento contínuo se dá pela barra falsa, que consiste em um componente articulado de grande porte que é introduzida no molde no início do processo.

Esta barra exerce a função de tampão, prevenindo o vazamento de metal líquido pelo fundo do molde, e assim que uma certa quantidade de aço líquido é solidificada na cabeça da barra falsa, esta é extraída, puxando a parte inicial do veio.

Figura 2 – Representação esquemática de uma máquina de lingotamento contínuo de placas de aço.



Fonte: Adaptado de 21ST CENTURY FOUNDATION (2003).

O metal líquido da panela vai para o distribuidor, que consiste em um reservatório intermediário entre a panela e o molde e que tem como função alimentar os veios com uma vazão controlada, evitar interrupções do lingotamento durante a troca da panela, permitir a flotação adicional de inclusões e até mesmo adição de elementos de liga (ZHONG *et al.*, 2014; RIZZO, 2006).

Quando o metal líquido no distribuidor atinge um determinado nível, válvulas na parte inferior do equipamento são abertas e o metal escoar para o molde de cobre através de um tubo de material refratário (tubo submerso) ou livremente em um jato aberto.

É no molde que tem início a solidificação do metal. Este componente é confeccionado em cobre e resfriado a água, e tem como função remover calor do aço líquido para propiciar a formação da pele de solidificação inicial, com espessura para resistir à pressão do metal líquido.

A escolha do uso do cobre para as placas de molde se justifica pela elevada condutividade térmica do material. Apesar de tal característica, o cobre apresenta baixo valor de dureza.

Assim, faz-se necessário a adição de elementos de liga como o cromo, prata e zircônio, para melhorar as suas propriedades físicas, como dureza e resistência ao desgaste (MOURÃO *et al.*, 2007). Além dos elementos de liga, as placas de cobre também recebem revestimentos para suportar o atrito imposto pelo veio à sua superfície que, geralmente, são constituídos de níquel e cromo.

Quando o aço se solidifica, ocorre contração do metal sólido, de modo que este tende a se afastar da parede do molde. As placas devem acompanhar esse afastamento para que a solidificação progrida a uma taxa constante. Assim, com o objetivo de compensar a contração do aço dentro do molde durante a solidificação, o molde deve apresentar um certo grau de conicidade.

Além disso, o molde conta também com um dispositivo que gera uma oscilação vertical deste para evitar o agarramento do aço a sua parede, sistemas de detecção de rompimento do veio e controle do nível de aço no molde.

O início da extração do lingote ocorre pelo movimento de rolos motorizados que resultam no progressivo deslocamento da casca sólida formada. Em seguida, ao sair do molde, o lingote entra em uma zona de resfriamento secundária equipada com chuveiros de água e/ou ar para completar a solidificação. Ao final da zona de resfriamento secundário, são utilizados maçaricos ou guilhotinas para o corte das placas, tarugos ou pré-formas, que em seguida serão marcadas, rebarbadas e transportadas para um local onde serão estocadas.

2.3 Lubrificantes do molde de lingotamento

No processo de lingotamento contínuo do aço, existe um deslocamento relativo entre as interfaces da pele solidificada do metal e a superfície do molde, o qual ocorre com o deslocamento vertical do molde em movimento oscilatório de subida e descida. Da resistência a este movimento relativo, surge um atrito que provoca danos em ambas as superfícies.

Assim, em qualquer processo de lingotamento contínuo, seja ele para a produção de placas, blocos ou tarugos, é necessária a utilização de lubrificante para reduzir o atrito e evitar a aderência da pele formada sobre a superfície do molde (também chamado de colamento ou *sticker*) (MOURÃO *et al.*, 2007).

Os lubrificantes empregados podem ser óleos vegetais desidratados (óleo de soja, colza, amendoim, soja, algodão ou dendê) ou materiais cerâmicos (denominados de pós fluxantes) (RIZZO, 2006). Segundo Ghosh e Chatterjee (2008), durante os primeiros anos de lingotamento

contínuo, apenas o lingotamento de tarugos era praticado e os óleos eram empregados como lubrificantes. Entretanto, a prática universal para placas, blocos e alguns tarugos é a aplicação de pós fluxantes.

De acordo com Rizzo (2006), uma das principais desvantagens da utilização do óleo vegetal nas máquinas de lingotamento contínuo em relação aos fluxantes cerâmicos é o fato de pós fluxantes poderem absorver inclusões e os óleos vegetais não. Além disso, o uso de óleos lubrificantes costuma ser destinado a aplicações com vazamento em jato aberto, enquanto que os pós fluxantes são utilizados quando há emprego de tubo submerso.

Além de atuar como lubrificante, os pós fluxantes exercem outras funções na lateral (interface metal/molde) e no topo (menisco) durante o lingotamento contínuo como, por exemplo: isolar termicamente a superfície do aço líquido no molde (parte superior), impedindo que ocorra a solidificação nesta região; evitar a reoxidação dos constituintes do aço líquido (*C, Fe, Al, Ti*, etc.) reduzindo os risco de formação de inclusões ou alterações indesejáveis de composição química do aço devido ao contato com o ar atmosférico e a absorção de gases com *N* e *H*; absorver e dissolver inclusões presentes no metal líquido; auxiliar no controle da transferência de calor entre a pele solidificada e o molde; e proteger os operadores contra a emissão de calor por irradiação térmica na região do menisco. (BRANDALEZE *et al.*, 2012; RIZZO, 2006).

2.3.1 Tipos de pós fluxantes

Segundo Rizzo (2006), de acordo com o processo utilizado em sua fabricação, os pós fluxantes podem ser: misturados, que consistem na mistura simples das matérias primas; granulados, onde os componentes são misturados e passam por um processo de aglomeração e seleção granulométrica; e pré-fundidos, onde a carga base é pré-fundida e solidificada.

Os pós misturados são baratos, mas apresentam uma tendência para heterogeneidade de composição química devido a segregação granulométrica, uma vez que os finos tendem a se mover para o fundo dos recipientes onde são armazenados. Assim, como alternativa aos pós misturados, sugeriram os pós granulados, que foram introduzidos para fornecer melhor controle de qualidade granulométrica, e os pós pré-fundidos, que possibilitam a melhoria da uniformidade da composição química.

Segundo Mills e Däcker (2017), os pós fluxantes também costumam ser classificados em pós convencionais e pós especializados, entre os quais estão inclusos, por exemplo, os pós sem flúor (*F-Free*), sem C (*C-Free*), pós não newtonianos e pós usados para fundir aços com alto

teor de alumínio.

Além dos tipos citados, os pós fluxantes também podem ser classificados quanto ao momento da sua aplicação. Neste caso, eles podem ser pós de trabalho ou de partida. Os pós de partida são utilizados no início do processo para fornecer uma poça de escória de formação rápida, apresentando baixo ponto de fusão e com agentes exotérmicos na sua composição. No entanto, tendem a formar escória e não devem ser utilizados mais do que o necessário (MILLS; FOX, 2003).

2.3.2 Aplicação e funcionamento do pó fluxante no processo de lingotamento contínuo

No início do processo de lingotamento contínuo, o pó fluxante é adicionado no topo do molde. Conforme ele se move gradualmente para baixo, o carbono no pó reage com o ar presente para formar uma atmosfera redutora de $CO_{(g)}$ para proteger o aço fundido da oxidação (MILLS; FOX, 2003). Ao entrar em contato com o aço a elevada temperatura, o pó fluxante é aquecido formando três camadas ou regiões. Segundo Rizzo (2006), a camada mais externa (na superfície) é caracterizada por uma cor escura de material não fundido, composta por fluxante não reagido. Na segunda camada, localizada no centro, ocorre a aglomeração de grãos do pó (sinterização). A terceira camada, que encontra-se em contato direto com a superfície do metal, é caracterizada pela presença de fluxante líquido, fundido devido a elevada temperatura na região.

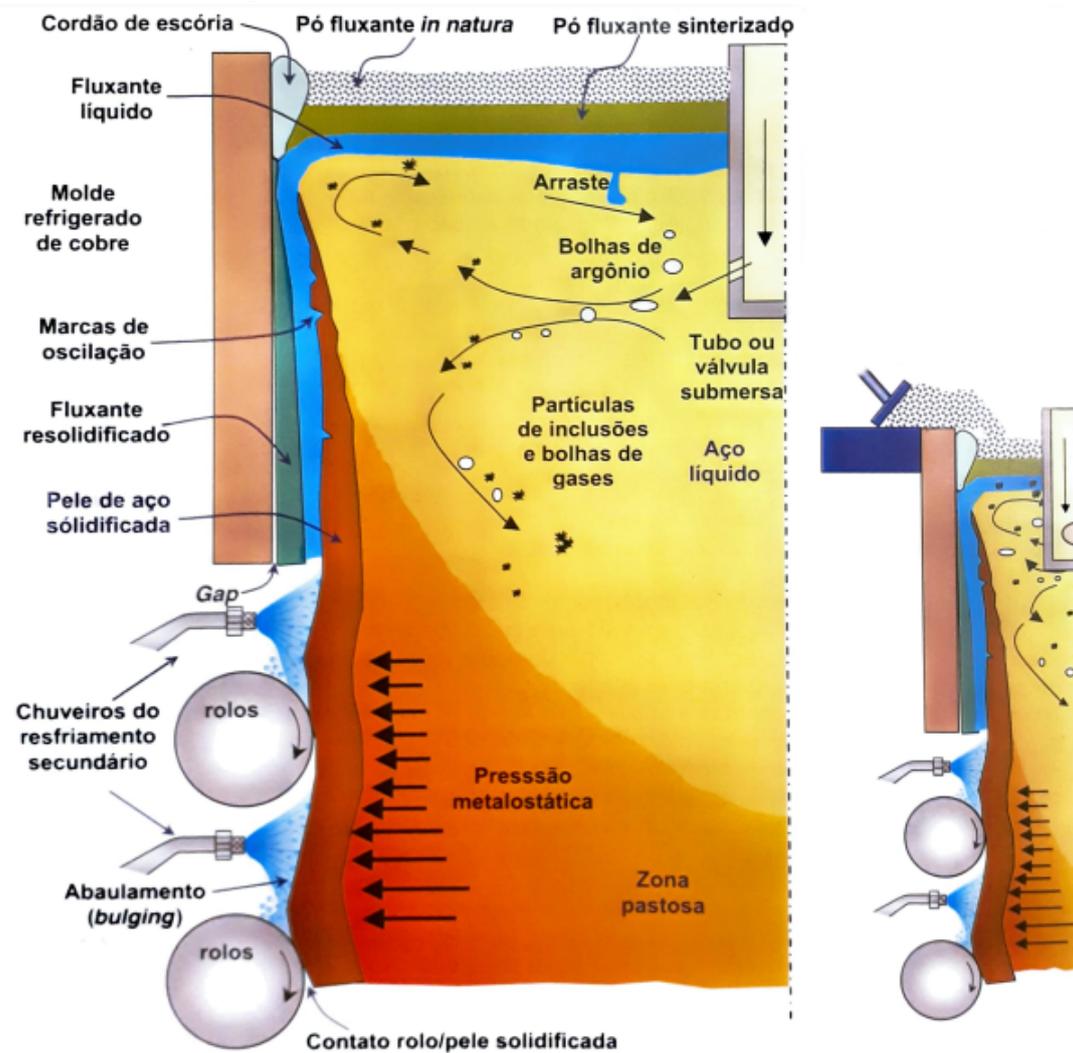
Alguns autores como Pinheiro *et al.* (1994), consideram também a existência de uma outra camada localizada entre a camada sinterizada e a líquida, a qual é formada por uma zona pastosa onde o pó fluxante está fundindo.

A camada escura do fluxante não reagido reduz a perda térmica na superfície, evitando desta forma, a formação de uma crosta de aço solidificado na região do menisco no molde. A capacidade do pó fluxante em isolar termicamente a superfície é muito importante durante a troca de panelas por exemplo, e está diretamente relacionada com sua densidade aparente, a forma do fluxante e seu teor de carbono. Em geral, pós fluxantes com granulometria mais fina e alto teor de carbono resultam nos melhores isolantes térmicos (RIZZO, 2006).

Durante o funcionamento da máquina de lingotamento contínuo, a escória líquida infiltra-se na interface metal/molde e lubrifica a casca de aço recém-formada (Figura 3). A infiltração de fluxante na interface ocorre devido o movimento oscilatório do molde. Esse movimento segue uma curva senoidal, na qual existe um pequeno intervalo de tempo onde a velocidade do molde é superior a velocidade de extração do veio (tempo de estripamento

negativo). Durante esse intervalo, o espaço formado pelo o processo de solidificação é preenchido pelo fluxante líquido (Figura 4).

Figura 3 – Representação esquemática do processo de lingotamento contínuo com destaque para a atuação do pó fluxante no molde: vista da face larga e da face estreita de uma placa.



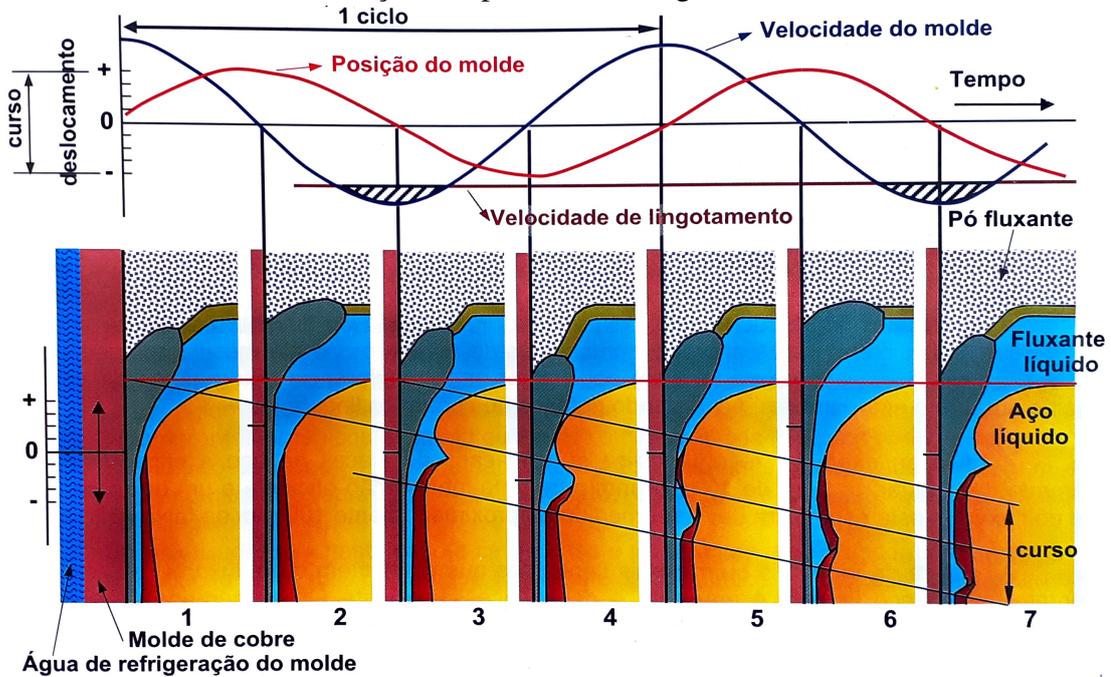
Fonte: Rizzo (2006).

Segundo Mills e Fox (2003), a maior parte da primeira porção de líquido que se infiltra na interface resfria ao entrar em contato com o molde de cobre refrigerado à água e forma um filme sólido de escória vítrea (tipicamente com 2 mm de espessura). Esta escória vítrea pode se transformar em uma camada cristalina em regiões mais quentes da camada de escória sólida como, por exemplo, no lado do filme sólido mais próximo ao aço.

A fina camada de escória que se mantém líquida (espessura de 0,1 mm) é arrastado pelo lingote e promove uma lubrificação da casca, enquanto que o filme de escória sólida permanece em contato com o molde. Embora alguns autores defendam que a escória sólida

também é carregada pelo molde, como sugerido por Meng e Thomas (2003), outros autores como Mills e Fox (2003), defendem que mesmo se isso acontecer, ele deve viajar a uma velocidade muito mais lenta do que a do filme líquido.

Figura 4 – Representação esquemática do movimento oscilatório do molde e da formação de marcas de oscilação nos produtos do lingotamento contínuo.



Fonte: Rizzo (2006)

Se a película de fluxante líquido infiltrada entre o molde e a pele do aço solidificado, apresentar espessura e viscosidade adequada, o agarramento metal/molde é evitado, reduz-se a formação de marcas de oscilação acentuadas e defeitos superficiais nos produtos lingotados, e a extração de calor na parede do molde ocorre de maneira uniforme.

Na região correspondente ao menisco, ocorre a formação do cordão de escória, que consiste em parte do pó fluxante fundido que é solidificado formando uma massa ao longo da periferia do molde. Na maioria dos casos, o cordão de escória segue o movimento do aço, não sendo aderido ao molde e caindo quando não é mais pressionado pelo aço líquido.

Em situações em que ocorre um resfriamento prematuro do aço, a absorção das inclusões pela camada de fluxante é dificultada. Em tal situação, ocorre também um aumento na quantidade de cordão de escória ao redor do molde. Uma excessiva formação de cordão de escória pode provocar uma interrupção na penetração de fluxante no *gap* da interface metal/molde, podendo ocasionar um rompimento da pele do veio.

2.3.3 Composição dos pós fluxantes

Os pós fluxantes são projetados para atender as condições inerentes ao lingotamento de cada usina siderúrgica, de modo que suas composições variam consideravelmente de acordo com as variáveis de processo. Tipicamente, estão inclusos na sua composição Al_2O_3 , CaO , SiO_2 , MgO , Na_2O , álcalis, fluoretos e reguladores de velocidade de fusão (RIZZO, 2006; PINHEIRO *et al.*, 1994). A Tabela 1 apresenta faixas típicas do percentual desses componentes na composição dos pós fluxantes.

Tabela 1 – Principais constituintes dos pós fluxantes.

Composto	Faixa típica de adição
SiO_2	20 - 50%
CaO	25 - 45%
C	0 - 25%
Na_2O	1 - 20%
Al_2O_3	0 - 10%
B_2O_3	0 - 10%
BaO	0 - 10%
F	0 - 10%
MgO	0 - 10%
MnO	0 - 10%
Fe_2O_3	0 - 6%
TiO_2	0 - 5%
SrO	0 - 5%
K_2O	0 - 5%
LiO_2	0 - 4%
ZrO_2	-

Fonte: Adaptado de Rizzo (2006)

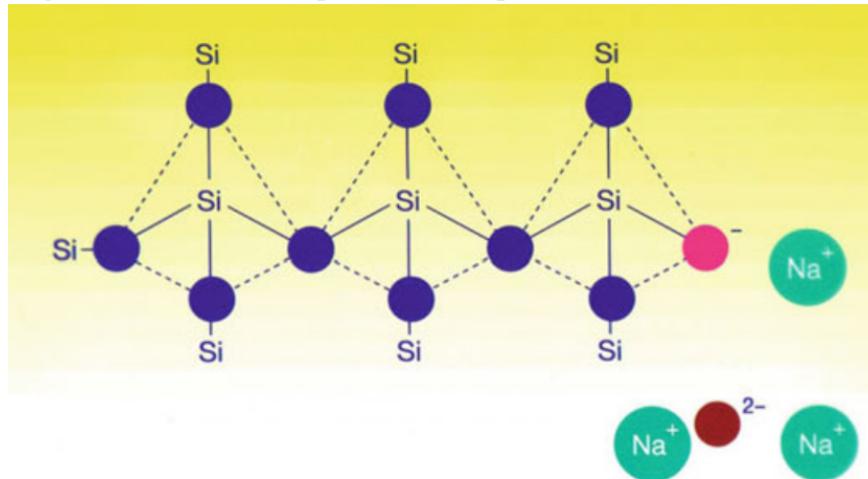
O bloco construtivo da maioria dos pós fluxantes é o SiO_4^{4-} (tetraédrico), o qual forma uma cadeia de silicato cujas propriedades podem ser modificadas pela adição de outros componentes. Essa estrutura é baseada em ligações $Si - O$ covalente, em que cada íon Si^{4+} é cercado por 4 íons O^{2-} na forma de um tetraédro e cada íon O^{2-} conecta dois Si^{4+} , atuando como uma ponte e formando uma rede tridimensional (BRANDALEZE *et al.*, 2012). Portanto, em pós fluxantes, a sílica (SiO_2) é considerado um formador de rede.

Nos pós fluxantes também são adicionados componentes denominados modificadores de rede, os quais modificam a rede quebrando ligações e neutralizando as cargas. Quando alguns óxidos básicos tais como CaO e Na_2O são adicionados em uma escória de silicato, a estrutura de rede é parcialmente cortadas por íons de oxigênio decompostos provenientes de óxidos básicos para produzir oxigênio O^- sem ponte (conectado a uma unidade SiO_4^{4+}) e ions de oxigênio livre O^{2-} (JUNG *et al.*, 2014). A adição de cátions como Na^+ ou Ca^{2+} ao SiO_2 , provenientes dos

modificadores Na_2O e CaO , resulta na quebra de algumas das ligações $Si - O$ e os substituem por $Na^+ - O^-$ e Ca^{2+} ligado a 2 íons O^- (Figura 5). Alguns outros exemplos de componentes que se enquadram neste grupo são: MgO , BaO , SrO , Li_2O e K_2O (MILLS; DÄCKER, 2017).

Os modificadores determinam o número de átomos de oxigênio sem ponte (*NBOs - Non-bridging oxygen*) que se formam nos tetraedros de silicato. Esta mudança estrutural afeta diretamente as propriedades do fluxante como, por exemplo, um aumento no número de *NBOs* diminuirá a polimerização da rede e a viscosidade da escória. (PETERSON, 2017)

Figura 5 – Desenho esquemático da quebra de uma rede de silicato.



Fonte: Mills e Däcker (2017)

Alguns óxidos, como o Al_2O_3 , podem atuar como formadores de rede ou modificadores de rede de acordo com a composição geral do fundido, e são designados óxidos anfotéricos. Para esses óxidos, é um fenômeno comum que a viscosidade apresente um valor máximo em proporções intermediárias. (JUNG *et al.*, 2014).

O comportamento dos óxidos anfotéricos pode ser explicado pelo chamado "Efeito de Compensação de Carga". Quando Al_2O_3 é adicionada a rede de silicato o cátion anfotérico trivalente (Al^{3+}) pode se acomodar em um sítio intersticial tetraédrico entre os ânions de oxigênio dentro da estrutura de silicato, de modo semelhante ao Si^{4+} . Porém, para que isso ocorra, o excesso de carga deve ser compensado por um cátion metálico alcalino ou alcalino terroso (por exemplo, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) (JUNG *et al.*, 2014). Por exemplo, um íon Na^+ deve estar posicionado próximo a um Al^{3+} ou um Ca^{2+} próximo a $2Al^{3+}$ para prover o balanço de cargas elétricas.

Um íon Na^+ ou Ca^{2+} agindo no balanceamento de carga não pode atuar como modificador da rede, e portanto, o Al_2O_3 age principalmente como um formador de rede.

Entretanto, quando a quantidade de Al_2O_3 é grande o suficiente para que os cátions presentes não sejam capazes de balancear todos os íons de Al^{3+} , os íons Al^{3+} excedentes atuarão como quebradores da rede (SAJID *et al.*, 2019).

2.3.4 Viscosidade das escórias

Entre as diferentes propriedades das escórias, a viscosidade é um dos fatores mais importantes e que desempenha um papel significativo na eficiência do processo de lingotamento contínuo. Além disso, entre os aspectos relacionados ao controle da viscosidade estão uma melhor infiltração da escória e lubrificação do molde e o consumo do pó (ELAHIPANAH, 2012).

Fluxantes de viscosidade muito baixa aceleram a transferência de calor na interface metal/molde, além de induzirem um aumento da profundidade das marcas de oscilação. Se a viscosidade do fluxante for insuficiente, a alimentação da interface metal molde é dificultada, aumentando a tendência de surgimento de trincas no produto lingotado ou mesmo o rompimento de pele durante o lingotamento (RIZZO, 2006).

A viscosidade de um pó fluxante é determinada principalmente pela temperatura e composição. Segundo Pinheiro *et al.* (1994) a influência da temperatura sobre a viscosidade de pós fluxantes é determinada pela equação de Arrhenius.

$$\eta = A \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (2.1)$$

onde A é a constante de Arrhenius, E é a energia de ativação para fluxo viscoso, R é a constante dos gases e T é temperatura absoluta (K).

Em termos de composição, o principal fator que determina a viscosidade do pó fluxante é a sílica. Como já mencionando, este componente é um formador de rede e, portanto, contribui para a polimerização das escórias. Quando o tamanho das cadeias de ligações $Si - O$ aumenta, a dificuldade de uma camada de líquido se mover sobre a outra também aumenta. (BRANDALEZE *et al.*, 2012).

Do mesmo modo, à medida que o grau de polimerização do fundido diminui devido à quebra da estrutura da rede, há uma diminuição correspondente na viscosidade da escória. Assim, uma escória ácida com grandes íons de silicato polimerizados é altamente viscosa, enquanto uma escória básica com pequenos silicatos despolimerizados é muito mais fluida.

A viscosidade do fluxante também pode ser alterada pelo acréscimo de Al_2O_3 , entretanto, a sua influência depende de outros constituintes do fluxante, de modo que, é possível

formular fluxantes cujas propriedades físicas são apenas levemente alteradas pela alumina. Outros componentes como: NaF , CaF_2 , álcalis (Na_2O , K_2O , Na_2O) e óxidos básicos (CaO , MgO , BaO , SrO), tendem a diminuir a viscosidade (PINHEIRO *et al.*, 1994).

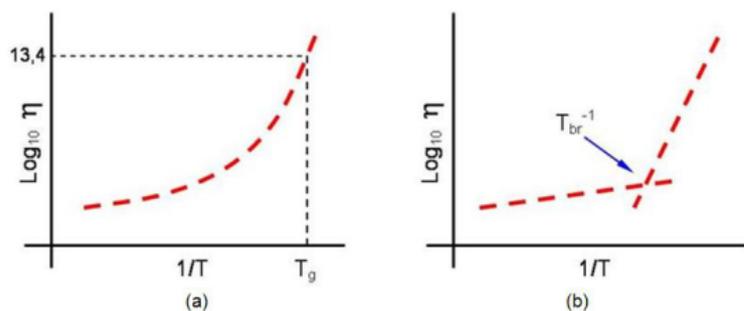
2.3.5 Temperaturas características

A temperatura *liquidus* é a temperatura onde o pó fluxante encontra-se totalmente fundido. Ela determina a profundidade da poça de escória, ou seja, interface entre a região líquida e a pastosa no leito de pó fluxante (MILLS; DÄCKER, 2017).

Para pós fluxantes que tendem a formar cristais, há um aumento drástico da viscosidade durante o resfriamento. A temperatura na qual esse fenômeno ocorre é chamada de *break temperature* (T_{br}) (MILLS *et al.*, 2005).

A *break temperature* é importante em pós fluxantes, pois determina a espessura das camadas sólida e líquida de fluxante, o que influencia na lubrificação da casca de aço, consumo de pó e controle da transferência de calor horizontal entre o molde e a pele de metal solidificada, a qual é reduzida pela presença de fases cristalinas e um elevado valor dessa temperatura. (SRIDHAR *et al.*, 2000; MILLS *et al.*, 2005)

Figura 6 – Efeito da temperatura na viscosidade de pós fluxantes: (a) vítreos e (b) cristalinos.



Fonte: Brandaleze *et al.* (2012)

Escórias vítreas com alta viscosidade não apresentam *break temperature*. Em vez disso, apresentam uma mudança suave na viscosidade em função da temperatura quando, durante o resfriamento, o material muda de líquido para líquido super-resfriado. A temperatura na qual essa mudança ocorre é chamada de temperatura de transição vítrea (T_g) e está associada a uma viscosidade de $10^{13,4}$ Pa (Figura 6) (BRANDALEZE *et al.*, 2012). Para a maioria dos pós fluxantes, seu valor encontra-se próximo aos 600°C (MILLS; DÄCKER, 2017).

2.3.6 *Cristalização no filme de escória*

A cristalização no filme de escória pode ocorrer tanto por meio da cristalização da escória líquida, quanto a partir da estrutura vítrea. No primeiro caso, a cristalização ocorre quando a escória líquida atinge temperaturas inferiores à temperatura *liquidus* e se dá através dos mecanismos de nucleação e crescimento dos cristais, os quais ocorrem simultaneamente. Já no último caso, a formação da fase cristalina se dá por um processo chamado devitrificação, que ocorre quando a estrutura vítrea é mantida a elevada temperatura por tempo suficiente para que ocorra a cristalização posterior.

Na nucleação, surgem pequenos arranjos cristalinos temporários ou de embriões ao longo da fase líquida e que podem formar-se de maneira homogênea (aleatoriamente ao longo de toda a região líquida) ou heterogênea (preferencialmente em algumas regiões). Ao atingir um tamanho crítico, o embrião passa a ser termodinamicamente estável e o processo de cristalização continua através do crescimento dos cristais.

A etapa de nucleação é promovida pelo super-resfriamento, o qual resulta em uma maior taxa de nucleação. Em contrapartida, a taxa de crescimento dos cristais é favorecida por maiores temperaturas. Assim, quanto maior o super-resfriamento maior a quantidade de cristais e menores os seus tamanhos.

Quando a escória líquida é resfriada abaixo da temperatura *liquidus* a uma taxa de resfriamento muito alta, esta irá formar uma estrutura amorfa ou vítrea, não havendo tempo para ocorrer os mecanismos de nucleação e crescimento de cristais. Segundo Rizzo (2006), devido à elevada taxa de resfriamento envolvida, a primeira porção de escória solidificada na interface metal/molde é provavelmente desse tipo.

A estrutura amorfa formada apresenta elevada viscosidade o que dificulta o rearranjo estrutural e pode permanecer assim por longos períodos. Entretanto, dependendo da composição química do fluxante e da taxa de resfriamento aplicada, a região amorfa atinge temperaturas superiores à temperatura de transição vítrea, de modo que, ao longo do tempo, pode ocorrer um rearranjo molecular nesta região e, conseqüentemente, a cristalização, conforme o processo continua.

A cristalização da escória é muito importante no processo de lingotamento contínuo, pois afeta o controle da transferência de calor horizontal e a lubrificação entre o molde e o a casca, uma vez que as forças de atrito são dependentes das fases mineralógicas formadas. (MILLS; DÄCKER, 2017).

2.3.6.1 Efeito da composição na cristalização

A tendência à cristalização é fortemente afetada pela basicidade do pó fluxante, a qual é definida como a razão em percentual de peso de CaO e SiO_2 (C/S). Fluxantes ricos em sílica (C/S < 1) tendem a formar fase vítrea ao serem resfriados, enquanto fluxantes a base de cal (C/S > 1) tendem a formar uma ou mais fases cristalinas (HANAOKI, 2013).

A formação de fase vítrea ou cristalina também é afetada pela presença de outros componentes. No processo de cristalização, a nucleação tende a ser controlada por difusão, com difusão para fora de MgO , Al_2O_3 e Na_2O e difusão para dentro de CaO , SiO_2 e CaF_2 (pós convencionais) (MILLS; DÄCKER, 2017).

A adição de TiO_2 tende a aumentar a fração de fase cristalina pela formação de perovskita ($CaTiO_3$). Além disso, este componente promove a cristalização agindo como agente de nucleação e aumentando a *break temperature*. (ROCABOIS *et al.*, 2001).

Como já visto, a presença de alumina assume um comportamento semelhante ao da sílica no balanceamento de carga e, portanto, tenderá a tornar a escória mais vítrea. Além disso, para percentuais em peso acima de 10% a alumina tende a reduzir a taxa e a temperatura de cristalização, sugerindo que a alumina inibe o crescimento do cristal (BEZUIDENHOUT, 1999).

Segundo Mills e Däcker (2017) a adição de componentes como, B_2O_3 , Na_2O , Li_2O , FeO e altas quantidades de MnO e MgO promovem a formação de fase vítrea e, portanto, reduzem a fração de fase cristalina no filme de escória.

2.3.6.2 Cristalização e transferência de calor no molde

O controle adequado da transferência de calor no molde é um pré-requisito para obtenção de uma pele sólida de aço uniforme em torno da periferia do lingote, prevenindo a formação de defeitos superficiais e problemas operacionais. (SCHWERDTFEGGER, 2006).

A transferência de calor horizontal no molde ocorre através dos mecanismos de condução e radiação. Segundo Mills *et al.* (2005), o efeito da condução pode ser considerado através de uma resistência R entre a casca de aço e o molde, a qual é composta por um conjunto de resistências em série, conforme apresentado na Equação 2.2 e a Figura 7.

$$R = R_{molde/escória} + (d/kA)_l + (d/kA)_v + (d/kA)_c \quad (2.2)$$

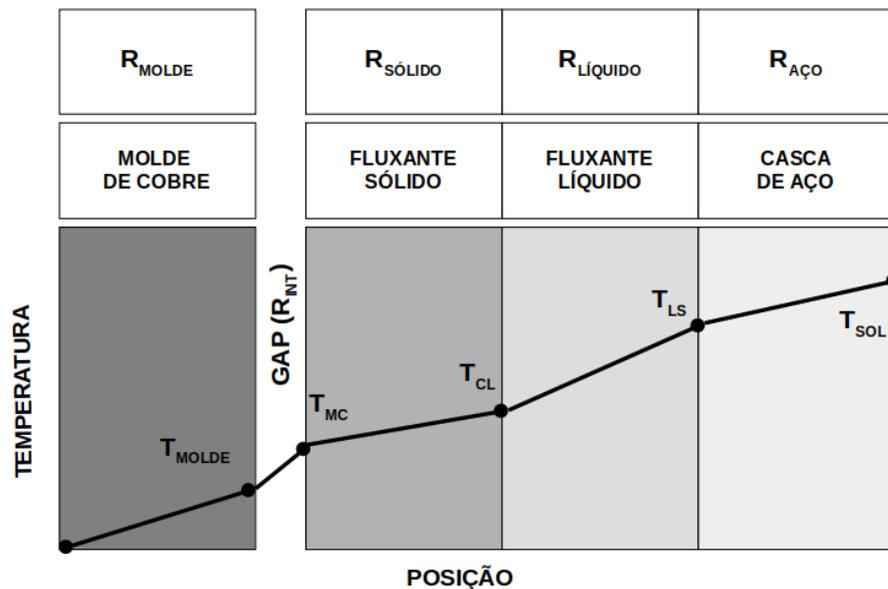
onde $R_{molde/escória}$ é a resistência interfacial, k é o coeficiente de condutividade térmica, A é a área e os índices l , v e c denotam as camadas de líquido, vidro e cristalina.

Para a radiação, Mills *et al.* (2005) sugere que a condutividade é dada pela Equação 2.3, e seu efeito pode ser contabilizado considerando-a como uma resistência paralela.

$$k_R = \frac{16\sigma n^2 T^3}{3\alpha} \quad (2.3)$$

onde α é o coeficiente de absorção, σ é a constante de Stefan Boltzmann, n é o índice de refração e T é a temperatura em Kelvin.

Figura 7 – Diagrama esquemático da variação de temperatura na região próxima à parede do molde de lingotamento.



Fonte: Adaptado de Mills *et al.* (2005).

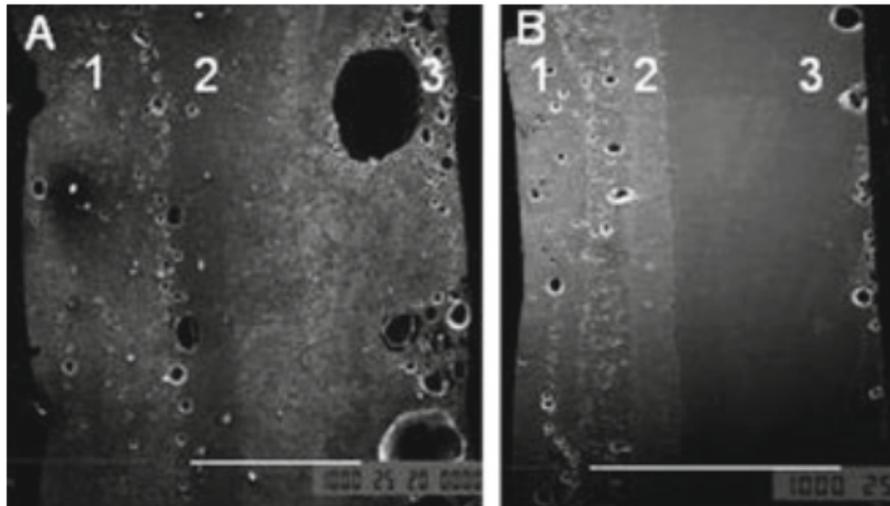
O mecanismo de radiação pode ser o mecanismo dominante nos materiais vítreos em altas temperaturas. Entretanto, quando há formação de cristalitos, que espalham a radiação, ou óxidos metálicos como o FeO que a absorve, a transferência pelo mecanismo de radiação pode ser consideravelmente reduzida (SUSA *et al.*, 2011; MILLS *et al.*, 2005).

Dentre os termos da Equação 2.2, os que apresentam maior impacto no valor da resistência R são a espessura de camada sólida e a $R_{\text{molde/escória}}$, a qual é fortemente influenciada pela quantidade de fase cristalina formada.

A fase cristalina apresenta uma densidade superior a fase vítrea devido o melhor empacotamento no cristal, de modo que ocorre uma contração durante a cristalização. Além disso, em temperaturas abaixo da temperatura de transição vítrea, o líquido superesfriado formado a partir do vidro tem um coeficiente de expansão térmica maior que o da fase cristalina (MILLS; DÄCKER, 2017).

A contração que ocorre durante a cristalização é responsável pela formação de porosidades na região cristalizada e a criação de um "gap" na interface molde/escória que reduzem a condutividade térmica efetiva do filme e o fluxo de calor (Figura 8) (LI *et al.*, 2004; TSUTSUMI *et al.*, 1999).

Figura 8 – Fotografias de um filme de escória. O molde encontra-se no lado esquerdo e a casca de aço do lado direito. 1 - Cristais finos, 2 - Cristais dendríticos, 3 - vítreo.



Fonte: Mills e Däcker (2017).

Assim, apesar da condutividade térmica da fase cristalina ser maior que a da fase vítrea, devido os efeitos causados pela contração na cristalização e o espalhamento da radiação pelos cristalitos, de modo geral, a cristalização tende a reduzir o fluxo de calor no molde.

2.4 Pós fluxantes sem flúor

Atualmente, os pós fluxantes industriais tradicionais são baseados no sistema ternário $CaO - SiO_2 - Al_2O_3$, com adição de fluoretos a este sistema para garantir boas propriedades como viscosidade, propriedades de fusão, cristalinidade e condutividade térmica. (CUI *et al.*, 2015).

A adição de fluorita pode reduzir significativamente a temperatura de fusão e a viscosidade do pó fluxante (SRIDHAR *et al.*, 2002; WU *et al.*, 2011). Além disso, este componente promove a cristalização da escória precipitando a cuspidina, a qual pode efetivamente controlar o fluxo de calor horizontal do aço líquido para o molde (HANAQ, 2013).

Devido as características citadas, os fluoretos tornaram-se aditivos bastante comuns em pós fluxantes, com percentuais de F , geralmente, na faixa de 6 a 8% (WANG *et al.*, 2018).

Entretanto, a adição desses componentes traz consigo alguns problemas, como o fato de acelerar a corrosão da máquina de lingotamento e gerar risco de danos ao meio ambiente e a saúde dos operadores (SHU *et al.*, 2019).

Nos pós fluxantes, os fluoretos reagem com SiO_2 para formar o SiF_4 de baixo ponto de fusão e tendem a volatilizar nas temperaturas de operação. Essas emissões gasosas poluem o ar do ambiente e, uma vez que entrem em contato com a água de resfriamento, geram HF . Os fluoretos transportados pelo ar representam um risco potencial para a saúde e segurança dos operadores da fábrica e os que formam ácido fluorídrico pode causar corrosão dos equipamentos e levar à contaminação dos cursos de água (WANG *et al.*, 2011). As reações descritas são mostradas nas Equações 2.4 e 2.5.



Apesar dos problemas apresentados, a não utilização de CaF_2 como aditivo aos fluxantes pode danificar consideravelmente as funções do mesmo. Dentre estes prejuízos estão o aumento da viscosidade, a redução da fração de fase cristalina, a perda da capacidade de controlar transferência de calor e alterações nas propriedades da interface da escória, afetando a capacidade de absorção de inclusões (WANG *et al.*, 2018).

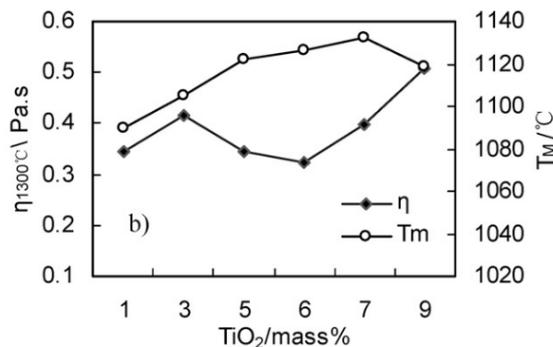
Assim, nos últimos anos, diversos pesquisadores dedicaram-se a buscar componentes alternativos capazes de substituir a fluorita e que permitam uma produção de aço sustentável e segura. Entretanto, o maior problema no desenvolvimento de tais componentes reside no fato de que apesar de existirem alguns óxidos que são considerados aditivos alternativos, nenhum deles pode assumir, sozinho, todas as funções que a fluorita desempenha (CUI *et al.*, 2015). Além disso, ao desenvolver pós fluxantes sem flúor, os parâmetros tecnológicos devem ser semelhantes ao usar matérias-primas alternativas e deve-se observar o custo desses materiais (SHU *et al.*, 2020).

Entre os candidatos a componentes alternativos ao CaF_2 , destacam-se o TiO_2 , B_2O_3 , e Na_2O . A adição de Na_2O e B_2O_3 pode reduzir a viscosidade e temperatura de fusão do pó fluxante (FOX *et al.*, 2005), enquanto que a presença de TiO_2 conduz a precipitação de $CaTiO_3$ e $CaSiTiO_5$, considerados como tendo potencial para substituir a cuspidina no controle da transferência de calor horizontal (NAKADA; NAGATA, 2006).

2.4.1 Efeito do teor de TiO_2 nas propriedades dos pós fluxantes

O efeito do TiO_2 na temperatura *liquidus* e na viscosidade da escória $CaO - SiO_2 - TiO_2$ depende do teor do componente na escória (NAKADA; NAGATA, 2006). A adição de TiO_2 aos pós fluxantes resultará na formação de estruturas $[TiO_4]$ -tetraedro e $[TiO_6]$ -octaedro, as quais quebram a rede de silicato e formam uma estrutura complexa titânio-silicato, aumentando o grau de polimerização da rede e, conseqüentemente, aumentando a viscosidade do sistema. Além disso, a adição TiO_2 também resulta na formação de Ti^{4+} , cuja presença enfraquece a estrutura da rede e, em grande proporção, existirá na forma de monômeros tetraédricos de TiO_4 , o que reduz a viscosidade da escória fundida (WANG *et al.*, 2018; SHI *et al.*, 2017). O efeito do percentual de TiO_2 na viscosidade e na temperatura de fusão de pós fluxantes sem flúor foi estudado por WEN *et al.* (2007) e encontra-se descrito na Figura 9.

Figura 9 – Efeito de TiO_2 na temperatura de fusão e na viscosidade dos pós fluxantes sem flúor.



Fonte: WEN *et al.* (2007).

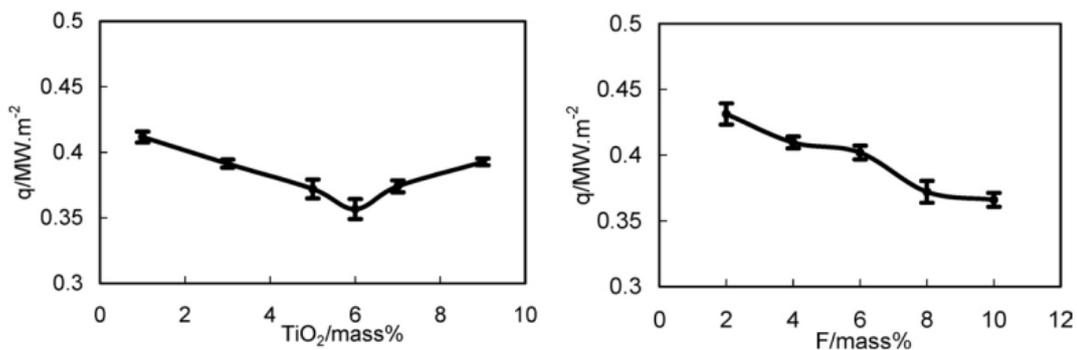
Segundo Qi *et al.* (2008), com aumento do teor de TiO_2 , a capacidade de cristalização das escórias é aumentada, e quando o teor de TiO_2 em pós fluxantes sem flúor é superior a 6,5%, a energia de ativação para a cristalização de fluxante vítreo e líquido é menor do que a do fluxante convencional contendo flúor.

NAKADA e NAGATA (2006) investigaram a cristalização do sistema $CaO-SiO_2-TiO_2$ com basicidade de aproximadamente 0,8 como candidato a substituto de sistemas contendo flúor e constataram que o TiO_2 promove a formação da fase cristalina $CaSiTiO_5$. Além disso, observou-se que o tempo de incubação do $CaSiTiO_5$ é tão pequeno quanto o da cuspidina. Entretanto, a espessura da camada cristalina é mais fina do que a da cuspidina, e como a resistência térmica total aumenta com o aumento da espessura da camada, é necessário diminuir o tempo de

incubação do $CaSiTiO_5$ em alta temperatura.

Segundo WEN *et al.* (2007), uma vez que a basicidade do sistema $CaO-SiO_2-TiO_2$ esteja entre 0,8 e 1,4, a principal fase cristalina relacionada ao TiO_2 deve ser a perovskita ($CaTiO_3$). Além disso, o mesmo constatou que a perovskita precipitada na camada de escória de pós fluxantes sem flúor pode, efetivamente, controlar a transferência de calor do molde, substituindo a cuspidina. Os resultados mostraram que o fluxo de calor do filme de escória sem flúor com 1,0–6,0% em massa de TiO_2 é próximo ao do filme de escória com 2,0–10,0% em massa de F (Figura 10).

Figura 10 – Influência do TiO_2 (pós fluxantes sem flúor) e do F (pós convencionais) no fluxo de calor.



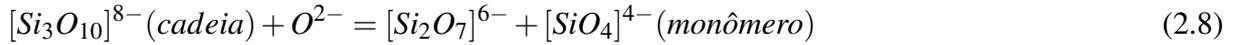
Fonte: WEN *et al.* (2007).

2.4.2 Efeito dos teores de Na_2O e B_2O_3 nas propriedades dos pós fluxantes

O Na_2O é, frequentemente, utilizado como agente fluxante e modificador de rede nos pós fluxantes tradicionais para controlar o comportamento de solidificação e cristalização (GAO *et al.*, 2015). Segundo Kim *et al.* (2010) o esse componente pode efetivamente reduzir a temperatura de cristalização e viscosidade do pó fluxante.

O efeito do Na_2O na viscosidade pode ser entendido ao considerar a mudança no grau de polimerização da estrutura da escória. A adição de Na_2O fornecerá íons O^{2-} , os quais podem modificar a complexa rede de silicato e formar estruturas simples, e íons Na^+ que, em sistemas baseados em $CaO-SiO_2-Al_2O_3$, auxiliam na compensação de carga iônica e independentemente contribuem para a despolimerização da estrutura de rede. As reações descritas são apresentadas

a seguir:



Klug *et al.* (2012) estudou o efeito de Na_2O no controle da cristalização de sistemas sem flúor $CaO-SiO_2-TiO_2-Na_2O-Al_2O_3$ e observou que a adição de Na_2O pode reduzir o tempo de incubação da cristalização, permitindo o controle da cinética de cristalização pela alteração do percentual do componente na mistura.

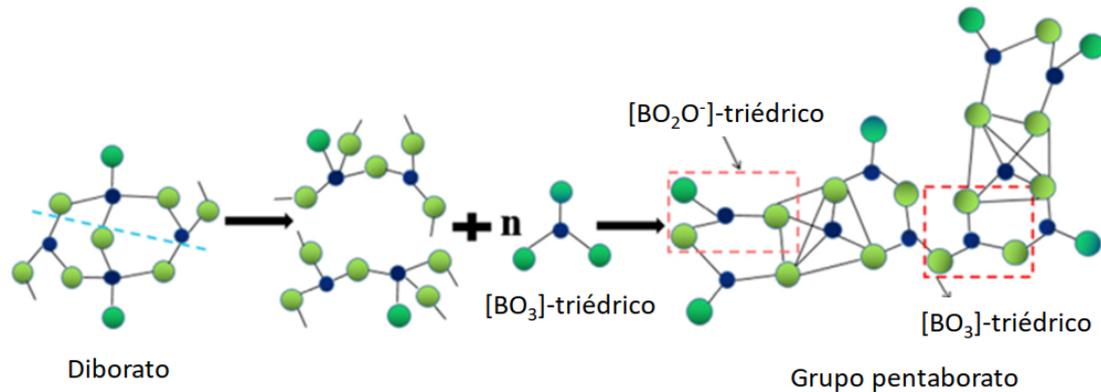
O B_2O_3 é considerado um formador de rede em escórias e é conhecido por formar estruturas complexas de borosilicato (MILLS; DÄCKER, 2017). Entretanto, apesar de se esperar que o B_2O_3 , como outros óxidos ácidos formadores de rede, aumentem a viscosidade da escória, adições de B_2O_3 , frequentemente, resultam na diminuição da viscosidade (SUN *et al.*, 2014).

Segundo Zhang *et al.* (2017), o B_2O_3 pode se decompor e formar $[BO_3]$ -triédricos e $[BO_4]$ -tetraédricos, as quais combinam-se formando unidades estruturais de diborato e pentaborato, o que tende a aumentar o grau de polimerização da estrutura de borato e a viscosidade do sistema. Enquanto isso, os íons de oxigênio livres existentes (O^{2-}) interagem com o oxigênio em ponte entre a unidade estrutural triédrica $[BO_3]$ e tetraédrica $[BO_4]$ para despolimerizar as unidades estruturais diborato. Eventualmente, as unidades de diborato simples dissociadas se conectam com unidades extra $[BO_3]$ -triédricas ou $[BO_4]$ -tetraédricas para formar grupos pentaborato mais complexos (Figura 11).

Uma vez que $[BO_3]$ -triédrico (uma estrutura bidimensional simples) é introduzida na estrutura complexa tridimensional, a simetria da estrutura é consideravelmente reduzida. Além disso, essa estrutura de borato conecta-se preferencialmente aos átomos de Si próximos e introduz-se nas redes de silicato, o que pode diminuir a uniformidade das redes, reduzindo a resistência de toda a estrutura, assim como, a viscosidade do pó fluxante. (SUN; ZHANG, 2015)

Vale ressaltar, que a viscosidade do fluxante não é apenas definida pela estrutura fundida, mas também é, consideravelmente, afetada pelo seu comportamento de solidificação (WANG *et al.*, 2018). Assim, outro fator a ser considerado, é que a temperatura de fusão do B_2O_3 é $450^\circ C$ e ao ser adicionado ao sistema, o B_2O_3 pode combinar-se com vários tipos de

Figura 11 – Ilustração esquemática da formação de estruturas de borato complexas.



Fonte: Zhang *et al.* (2017).

óxidos para formar eutéticos com baixa temperatura de fusão, o que reduz substancialmente a temperatura de cristalização da escória. Com a diminuição da temperatura de cristalização, o grau de superaquecimento é aumentado e, conseqüentemente, a viscosidade diminui. Segundo Sun *et al.* (2014), apesar de o B_2O_3 ser um formador de rede, esse efeito é pequeno quando comparado com o efeito de reduzir o ponto de fusão.

Além de prover a redução da temperatura de cristalização, adição de B_2O_3 também pode diminuir a capacidade de cristalização das escórias pelo aumento do tempo de incubação de cristalização, o qual é, significativamente, afetado pela presença deste componente (SHU *et al.*, 2013). Neste sentido, conforme apresentado, o Na_2O realiza um papel oposto ao B_2O_3 . Portanto, a combinação dos efeitos do B_2O_3 e Na_2O pode ser utilizada para ajustar as propriedades gerais da cristalização e do fluxo de calor no desenvolvimento de pós fluxantes sem flúor.

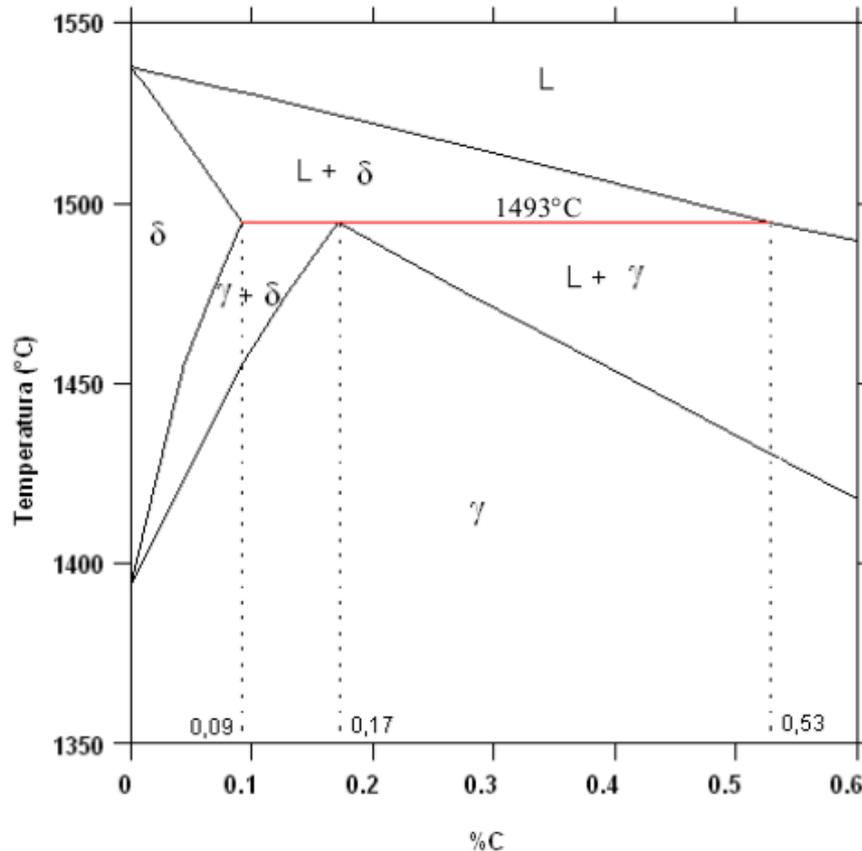
2.5 Aços Peritéticos

O comportamento dos aços durante a solidificação no lingotamento contínuo varia de acordo com a sua composição química. Conforme apresentado na Figura 12, os aços podem se solidificar seguindo diferentes trajetórias até a formação da austenita. Para aos aços com teor de carbono menor ou igual a 0,09% (baixo teor de carbono) a temperatura *liquidus* encontra-se acima de 1530 °C e, à medida que a temperatura diminui, ocorre a formação da fase sólida ferrita delta. Para aços com teores de carbono acima de 0,53% (alto teor de carbono), a solidificação ocorre apenas com as fases líquida e austenita presentes, e com o resfriamento, a austenita vai se formando.

Nos aços com médio teor de carbono (0,09 a 0,53%) o processo de solidificação se

dá com a ocorrência de uma reação peritética a 1493 °C . Para percentuais entre 0,09 e 0,17%, durante o resfriamento, as fases líquida e ferrita δ , transformam-se em ferrita δ e austenita (γ), enquanto que para um teor de carbono acima de 0,17% ocorre a formação de fase líquida e austenita (γ) (OLIVEIRA, 2009).

Figura 12 – Região do diagrama Fe-C correspondente a reação peritética dos aços.



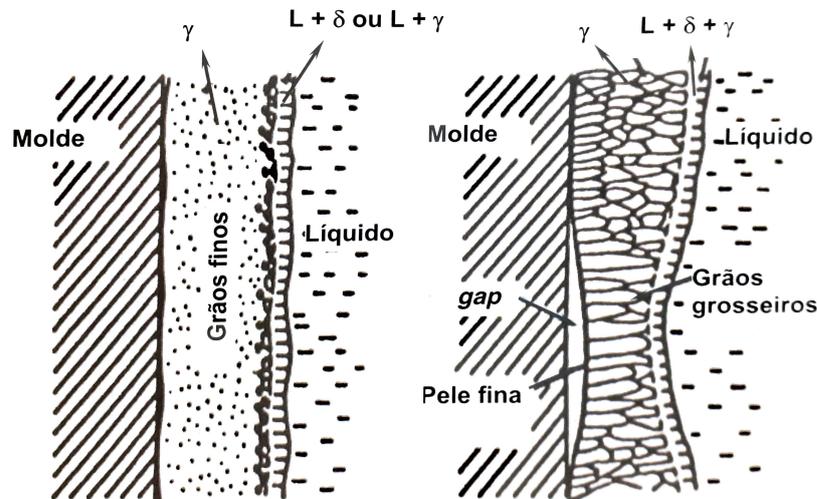
Fonte: Oliveira (2009)

Nos aços com comportamento peritético, uma contração volumétrica de cerca de 6% acompanha a progressão da interface δ/γ durante a transformação $\delta \rightarrow \gamma$ devido à estrutura cristalina diversa, o que propicia a formação de uma superfície rugosa ou com depressões na peça solidificada. Além disso, existe uma incompatibilidade de 4% entre o coeficiente de contração térmica das fases δ e γ . Essa incompatibilidade nos coeficientes de contração, juntamente com a formação de uma casca irregular, levam ao acúmulo de tensões e ao surgimento de fissuras longitudinais (GUO *et al.*, 2019).

Para teores de carbono maiores que 0,17% a presença de líquido minimiza o efeito da contração, ocupando os vazios formados e reduzindo a tendência a formação de trincas. Já para os aços com teor entre 0,09 e 0,17%, o efeito da contração tende a ser elevado.

Conforme apresentado nas Figura 13, a ocorrência da contração resulta no deslocamento da pele sólida formada em relação a parede do molde. Essa perda de contato dificulta a transferência de calor e ocasiona um aquecimento local dessa área, o que gera um decréscimo da resistência e retarda o crescimento da pele solidificada, aumentando a tendência de rompimento de pele durante o lingotamento contínuo.

Figura 13 – Microestrutura presente na pele de aço solidificada para: (a) aço baixo e alto carbono, (b) aço de médio carbono do tipo peritético.



Fonte: Mintz *et al.* (1991)

A formação de trincas longitudinais é um defeito grave em placa de aço e para que estas possam seguir seu destino programado, é necessário a realização de um processo de acabamento e que elimine o defeito. Este processo é denominado escarfagem e gera custo adicional na produção, que varia com a quantidade e intensidade das trincas presente na placa, ou seja, com o grau de dificuldade de remoção do defeito. A depender da dimensão do defeito, a remoção pode não ser possível, o que resulta no sucateamento da placa. (HENRIQUE *et al.*, 2012)

Segundo NAKATO *et al.* (1984) a formação de trincas longitudinais é ditada pela composição da liga e por condições de resfriamento rápido ou não uniforme. Assim, essas podem ser reduzidas selecionando-se uma velocidade de lingotamento mais baixa e pós de fluxantes especiais (GUO *et al.*, 2019).

Como já visto, os fluxantes que tendem a cristalizar ao formar filmes de escória sólida, proporcionam menor transferência de calor no molde e, de acordo com Long *et al.* (2017), atualmente, o uso de fluxantes com tais características tem sido a abordagem mais eficiente para

diminuir o fluxo de calor na produção comercial de aços peritéticos.

2.6 Termodinâmica computacional

Problemas práticos industriais envolvem, na maior parte das vezes, reações químicas complexas e que não foram estudadas previamente. Em tais situações, a complexidade destes problemas é um limitante à possibilidade de solução por métodos simples, de modo que, tradicionalmente, o desenvolvimento de novos materiais tem adotado uma abordagem empírica (JUNG; ENDE, 2020).

Entretanto, em situações como as que ocorrem a elevadas temperaturas, comuns, por exemplo, na aciaria, desde a simples observação do processo até realização de medidas fundamentais ao seu acompanhamento podem ser dificultadas, tornando a aplicação de uma abordagem empírica inviável. Além disso, no que se refere ao desenvolvimento de novos materiais, na aplicação de metodologia puramente experimental os recursos financeiros e tempo exigidos limitam número de possibilidades que podem ser analisadas.

Recentemente, impulsionada por avanços na ciência de materiais computacionais e tecnologia da informação, essa abordagem vem sendo substituída por um metodologia de predição computacional e validação experimental (LIU, 2009). Neste sentido, o uso de programas de cálculos de termodinâmica capazes de prever as fases em equilíbrio em sistemas multicomponentes tem se mostrado uma ferramenta muito prática na otimização do processo elaboração de novas soluções. O conceito termodinâmico envolvido é o de que em um sistema multicomponente, a temperatura e pressão constantes, as fases presentes, suas composições e quantidades se ajustarão de forma a atingir um mínimo para o valor da sua energia livre de Gibbs (SILVA, 2006).

Apesar dos aspectos cinéticos das reações serem importantes e fases metaestáveis comumente se fizerem presentes nos fenômenos envolvidos nos processos siderúrgicos, informações sobre o estado de equilíbrio são de fundamental importância no estudo desses processos. A determinação da condição de equilíbrio, possibilita, por exemplo, conhecer o sentido no qual as transformações tendem a ocorrer nos sistemas, os limites para essas transformações, tendências para o efeito da adição de componentes e alguns parâmetros tecnológicos de interesse.

Atualmente, os pacotes de *software* utilizados para a realização de simulações de termodinâmica computacional contam com bases de dados desenvolvidas baseadas na metodologia CALPHAD (*Calculations of Phase Diagram*) que foi introduzida por Larry Kaufman (LU

et al., 2014). Segundo Lukas *et al.* (2007) o CALPHAD é um método com um amplo campo de aplicações, onde as energias de Gibbs modeladas e suas derivadas são usados para calcular propriedades e simular transformações de materiais multicomponentes reais.

Determinada a função energia livre de Gibbs do sistema, a partir da utilização de métodos matemáticos, é possível obter diversas informações sobre o sistema como, por exemplo, propriedades do sistema e das fases e, a partir de um processo de minimização dessa função, o estado de equilíbrio. As Equações 2.12 a 2.16 apresentam exemplos de propriedades do sistema que podem ser calculadas escrevendo-as como funções da energia livre de Gibbs (LUKAS *et al.*, 2007).

$$G = G(T, P, N_i) \quad \text{Energia livre de Gibbs} \quad (2.11)$$

$$S = - \left(\frac{\partial G_m}{\partial T} \right)_{P, N_i} \quad \text{Entropia} \quad (2.12)$$

$$H = G + TS = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, N_i} \quad \text{Entalpia} \quad (2.13)$$

$$C_P = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{P, N_i} \quad \text{Capacidade térmica} \quad (2.14)$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} \right)_{N_i} \quad \text{Coef. de expansão térmica} \quad (2.15)$$

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_{T, N_i} \quad \text{Coef. isotérmico de compressibilidade} \quad (2.16)$$

Para a elaboração de funções que descrevam propriedades das fases, escreve-se a equação que define o potencial químico (Equação 2.17) como função da energia livre de Gibbs por mol do sistema (G_m) de modo a obter a Equação 2.19.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P} \quad (2.17)$$

$$G = \left(\sum n_i \right) G_m \quad (2.18)$$

$$\mu_i = \frac{\partial G}{\partial n_i} \left(\sum n_i \right) G_m = G_m + \left(\sum n_i \right) \frac{\partial G_m}{\partial n_i} \quad (2.19)$$

Aplicando-se a transformação da variável número de mols (n_i) para fração molar (X_i), pode-se escrever a Equação 2.19 como:

$$\mu_i = G_m + \frac{\partial}{\partial X_i} G_m - \sum X_i \frac{\partial}{\partial X_i} G_m \quad (2.20)$$

Da Equação 2.20 pode-se estabelecer um operador parcial (Equação 2.21) que permite obter parâmetros das fases a partir dos valores de propriedades por mol do sistema.

Logo, os valores de entalpia (h_i) e entropia (s_i) de uma fase, por exemplo, podem ser obtidos pela simples substituição, na Equação 2.20, de G_m por H_m e S_m , respectivamente.

$$1 + \frac{\partial}{\partial X_i} - \sum X_i \frac{\partial}{\partial X_i} \quad (2.21)$$

2.6.1 FactSage

O software de termodinâmica computacional que será empregado neste trabalho é o FactSage, o qual é uma das principais soluções disponíveis no mercado, sendo utilizado por centenas de usuários industriais, governamentais e acadêmicos em ciência de materiais, pirometalurgia, hidrometalurgia, eletrometalurgia, corrosão, tecnologia de vidro, combustão, cerâmica e geologia (FACTSAGE, 2021).

Com o FactSage, é possível calcular as condições para equilíbrios multifásicos e multicomponentes com uma ampla variedade de modos de saída tabular e gráfica e com uma grande variedade de restrições.

Vale ressaltar, que o uso bem-sucedido da termodinâmica computacional depende do desenvolvimento de bancos de dados que descrevam diferentes tipos de funções termodinâmicas de maneira consistente para serem compatíveis com os dados experimentais. Neste sentido, o FactSage conta com um dos maiores sistemas de computação de banco de dados em termodinâmica química do mundo, além de em conjunto de módulos de cálculo e manipulação que acessam bancos de dados de várias substâncias puras e de soluções. Através dele, os usuários têm acesso a dados termodinâmicos avaliados e otimizados de compostos, soluções metálicas, soluções de óxidos líquidos e sólidos, soluções de sais sólidos e fundido, soluções aquosas, etc.

O FactSage também permite determinar a viscosidade das escórias através de um modelo que a relaciona com a estrutura do fundido, a qual é calculada a partir da descrição termodinâmica do fundido usando o modelo quase-químico modificado e um banco de dados otimizado (JUNG *et al.*, 2014).

O modelo tenta prever a viscosidade de escórias multicomponentes a partir de um pequeno conjunto de parâmetros ajustados para a viscosidade de sistemas binários e sistemas ternários de alumino-silicatos e, atualmente, utiliza um módulo de cálculo com banco de dados otimizado aplicável à escórias contendo $Al_2O_3 - B_2O_3 - CaO - MgO - FeO - Fe_2O_3 - MnO - NiO - PbO - ZnO - Na_2O - K_2O - TiO_2 - Ti_2O_3 - SiO_2 - F$.

2.7 Modelos de viscosidade das escórias

Conforme já apresentado, a viscosidade é uma propriedade física que está relacionada com as propriedades estruturais do fundido e, segundo Jung *et al.* (2014), os modelos de viscosidade podem ser classificados de acordo com a forma como estão relacionados à descrição dessa estrutura.

A classe de modelos denominada de “Modelos Explícitos” somente distingue os compostos de acordo com seu caráter formador de rede, modificador de rede ou anfotérico, e seus parâmetros são funções explícitas das frações molares desses compostos. Dentre esses modelos, pode-se citar: Urbain *et al.* (1981), Mudersbach *et al.* (2001), Riboud (1981), Kim *et al.* (1992) e Iida *et al.* (2000).

Uma segunda classe, onde se enquadram os chamados "Modelos Estruturais", é baseada nos mesmos conceitos dos modelos termodinâmicos quase-químicos. Esses modelos termodinâmicos partem da descrição estrutural das escórias fornecidas previamente e desenvolvem uma expressão da energia livre de Gibbs por meio da abordagem quase-química. Um exemplo de modelo pertencente à este grupo é o modelo quase-químico modificado utilizado pelo programa FactSage (PELTON *et al.*, 2000; PELTON; CHARTRAND, 2001).

Em uma terceira classe, encontram-se os modelos diversos nos quais a estrutura das escórias não é levada em consideração ou pelo menos não de forma tão simples. Entre os modelos dessa classe pode-se citar o modelo desenvolvido por Hanao *et al.* (2006) que aplica redes neurais para determinar os valores de viscosidade das escórias.

2.8 Modelo de viscosidade estrutural do FactSage para escórias multicomponentes

A estrutura de silicatos fundidos é caracterizada pelo comportamento da ponte de oxigênio. Um átomo de oxigênio separando um par de cátions $M - M$ é um oxigênio livre, O^{-2} ; um oxigênio separando um par $M - Si$ é um oxigênio sem ponte, O^{-} , e um oxigênio separando um par $Si - Si$ é chamado ponte de oxigênio, O^0 (Ver Figura 5).

Os fundidos de silicato básico consistem principalmente de íons M^{n+} , O^{2-} e SiO_4^{4-} . Com o aumento da quantidade de sílica na composição das escórias, os tetraedros de SiO_4^{4-} começam a polimerizar, aumentando a quantidade de oxigênio em ponte e, gradualmente, formam uma rede tridimensional. A mudança na estrutura que ocorre na formação da rede SiO_2 pode ser caracterizada pela quantidade das chamadas espécies Q^i , as quais são definidas como átomos

Si ligados à i pontes de oxigênio e $(4-i)$ oxigênios sem ponte. No SiO_2 puro, todos os quatro oxigênios em torno de cada Si são oxigênios em ponte e a fração de espécies Q^4 é 1. Um íon SiO_4^{4-} isolado é uma espécie Q^0 .

Segundo Jung *et al.* (2014), no software FactSage, o modelo quase-químico modificado e o banco de dados termodinâmico são utilizados para calcular os números dos pares de segundos vizinhos mais próximos $M - M$, $M - Si$ e $Si - Si$, que correspondem às frações de oxigênio livre, sem ponte e em ponte, respectivamente, como funções de temperatura e composição. Em seguida, a quantidade de espécies Q^i por mol de silício (ou seja, a probabilidade de que um determinado silício seja uma espécie Q^i) pode ser calculada usando uma distribuição binomial da fração de ligação de oxigênio sem ponte e em ponte.

2.8.1 Fórmula básica da viscosidade

Seja p a probabilidade de um par de um dado átomo de Si ser um par $Si - Si$ e n_{i-j} o número de pares $i - j$. Então, p pode ser calculada dividindo o número de pares $Si - Si$ pelo número de pares $Si - Si$ e $Si - M$, conforme apresentado abaixo. Os pares $Si - Si$ são contados duas vezes para considerar a participação dos dois átomos de Si do par.

$$p = \frac{2n_{Si-Si}}{2n_{Si-Si} + \sum_M n_{Si-M}} \quad (2.22)$$

Logo, tem-se que a probabilidade de um dado átomo Si ser de espécie Q^4 é p^4 pois há quatro pares $Si - Si$ provenientes deste átomo Si . Apesar das restrições no arranjo das ligações devido a estrutura local do fundido, de maneira similar, pode-se estender, que a probabilidade de um dado átomo de Si ser parte de um agrupamento de pelo menos n pares $Si - Si$ interconectados é, aproximadamente, proporcional à p^n . A aproximação torna-se melhor para grandes valores de n . Em qualquer caso, a função p^n é claramente uma medida da conectividade da rede.

Pode-se esperar, que há um certo tamanho de aglomerado crítico definido, que imita a formação de uma rede de SiO_2 percolada. Quando este tamanho de aglomerado é alcançado, a viscosidade aumentará dramaticamente. Segundo Jung *et al.* (2014), análises de dados de viscosidade indicam que um grupo de 40 pares $Si - Si$ interconectados é uma boa escolha para o tamanho crítico do aglomerado.

Para um sistema binário $MO_x - SiO_2$, considerando-se um óxido líquido fundido com composição dada pelas frações molares X_M e de X_{Si} , as seguintes equações são propostas

para a viscosidade do fundido líquido:

$$\ln \eta = A + \frac{E}{RT} \quad (2.23)$$

$$E = \sum_M (X_M E_M) + X_{Si} \left(E_{Si}^* + E_{Si}^E p^{40} + (p^4 - p^{40}) \frac{\sum_M (X_M E_{M-Si}^R)}{\sum_M X_M} \right) + \sum_M (X_M X_{Si} E_{M-Si}) \quad (2.24)$$

$$A = \sum_M (X_M A_M) + X_{Si} \left(A_{Si}^* + A_{Si}^E p^{40} + (p^4 - p^{40}) \frac{\sum_M (X_M A_{M-Si}^R)}{\sum_M X_M} \right) + \sum_M (X_M X_{Si} A_{M-Si}) \quad (2.25)$$

onde η é a viscosidade em *Pa.s*, R é a constante dos gases e T é a temperatura em Kelvin. Os parâmetros A_M e E_M dão a viscosidade de um óxido líquido puro MO_x que não é um formador de rede:

$$\ln \eta_{MO_x} = A_M + \frac{E_M}{RT} \quad (2.26)$$

A parcela relacionada à viscosidade do SiO_2 puro é dada por dois fatores. Similarmente, a equação para o MO_x , $\ln \eta_{Si}^* = A_{Si}^* + \frac{E_{Si}^*}{RT}$ representa a viscosidade hipotética de SiO_2 se este se comporta como um óxido básico e não forma uma rede. Uma contribuição excedente por átomo de Si de grandes aglomerados de espécies Q^4 , que contém ao menos 40 pares $Si-Si$ interconectados, é proporcional à p^{40} . Essa contribuição é representada por parâmetros E_{Si}^E e A_{Si}^E e é independente dos cátions M . Portanto, a viscosidade de SiO_2 puro é:

$$\ln \eta_{Si} = (A_{Si}^* + A_{Si}^E) + \frac{E_{Si}^* + E_{Si}^E}{RT} \quad (2.27)$$

A contribuição por átomo de Si do resto das espécies Q^4 , ou seja, de aglomerados menores que contêm menos de 40 pares $Si-Si$ interconectados, é proporcional a $(p^4 - p^{40})$. Esta contribuição é representada pelos parâmetros binários E_{M-Si}^R e A_{M-Si}^R . Como esses aglomerados são menores, os cations M estão localizados mais próximos de um determinado átomo de Si , de modo que a contribuição desse átomo de Si depende de M . Segundo Jung *et al.* (2014) os parâmetros A_{M-Si}^R e A_{M-Si} quase nunca são necessários e podem ser ajustados para zero.

O último termo nas Equações 2.24 e 2.25 contém os parâmetros binários adicionais E_{M-Si} e A_{M-Si} para contabilizar pequenas não linearidades da viscosidade, se houver, como uma função da composição em regiões básicas dos sistemas binários $M-Si$.

Segundo Jung *et al.* (2014), a viscosidade de um sistema ternário $MO_x - NO_y - SiO_2$ (escórias de silicato com dois ou mais modificadores de rede) ou sistemas multicomponentes sem componentes anfotéricos como Al_2O_3 são bem previstos com parâmetros de viscosidade binários. Nesse caso, no cálculo da viscosidade, a estrutura do fundido ternário e sistemas de

maior ordem são sempre calculados do modelo quase-químico modificado, o qual pode fornecer unidades estruturais adequadas refletindo a natureza química do fundido.

2.8.2 Modificações do modelo para fundidos contendo óxidos alcalinos

De acordo com a literatura, há evidências experimentais que indicam a ocorrência de um comportamento complexo da viscosidade em regiões ricas em álcali dos sistemas $MO_{0,5} - SiO_2$ onde M é um álcali. Em regiões com esta composição, facilitada por cátions alcalinos monovalentes, que são quebradores de rede muito fortes, observa-se a presença de anéis formados por espécies Q^2 e Q^3 . Para um cátion divalente, como Ca^{2+} , nenhum comportamento complexo é relatado na literatura.

Para sistemas de óxido alcalino-sílica, uma contribuição adicional devido às espécies Q^2 e Q^3 polimerizadas em grandes anéis deve ser adicionada à fórmula de viscosidade. Essa contribuição é contabilizada no termo de energia de ativação conforme apresentado abaixo. Um termo adicional não é necessário para A (Todos os parâmetros $A_{M-Si}^{anel} = 0$).

$$E = X_{Si} \left(E_{Si}^* + E_{Si}^E p^{40} + (p^4 - p^{40}) \frac{\sum_M (X_M E_{M-Si}^R)}{\sum_M X_M} + p^7 (1 - p)^3 \frac{\sum_{M=alcali} (X_M E_{M-Si}^{anel})}{\sum_M X_M} \right) \quad (2.28)$$

$$+ \sum_M (X_M E_M) + \sum_M (X_M X_{Si} E_{M-Si})$$

O termo E_{M-Si}^{anel} da equação acima é um parâmetro binário que não é zero apenas para sistemas sílica-óxidos alcalinos. Assim, para sistemas binários $MO_x - SiO_2$ apenas dois parâmetros, E_{M-Si}^R e E_{M-Si} , são necessários para ajustar os dados experimentais, enquanto que para cada sistema óxido alcalino - sílica um parâmetro binário adicional, E_{M-Si}^{anel} é necessário.

2.8.3 Efeito de compensação de carga para sistema de alumino-silicato

Como já mencionado, óxidos anfotéricos como o Al_2O_3 podem se comportar de maneiras diferentes em um fundido de silicato, dependendo da composição geral e podem atuar como modificadores ou formadores de rede, além de que, devido ao "Efeito de Compensação de Carga", há um máximo na viscosidade quando a razão molar de Al_2O_3 para MO ou M_2O é unitária.

Uma vez que o comportamento dos óxidos anfotéricos depende da composição geral, os bancos de dados termodinâmicos de parâmetros do modelo quase-químico modificado, no qual o modelo de viscosidade se baseia, não considera explicitamente os diferentes papéis estruturais

do *Al*. Assim, para modelar a viscosidade, a quantidade de *Al* formador da rede deve ser avaliada a posteriori.

Considerando, por exemplo, o sistema $Al_2O_3 - CaO - Na_2O - SiO_2$. Duas reações podem ser consideradas para formar *Al* tetraedricamente coordenado que entra na rede de sílica e é compensado por *Na* ou *Ca*:



Para a modelagem, assume-se que as espécies $NaAl$ e $CaAl_2$ apresentam o mesmo efeito na viscosidade que um ou dois átomos de *Si*, respectivamente. Assim, apenas dois parâmetros são necessários para modelar o efeito de compensação de carga em um sistema ternário $MO_x - Al_2O_3 - SiO_2$, os quais são simplesmente energias de Gibbs das reações. As constantes de equilíbrio para as reações podem ser escritas como:

$$K_{NaAl} = \exp\left(\frac{-G_{NaAl}}{RT}\right) = \frac{X'_{NaAl}}{X'_{Na}X'_{Al}} \quad (2.31)$$

$$K_{CaAl_2} = \exp\left(\frac{-G_{CaAl_2}}{RT}\right) = \frac{X'_{CaAl_2}}{X'_{Ca}(X'_{Al})^2} \quad (2.32)$$

Nas expressões acima, os números de mols $X'_{NaAl} + X'_{CaAl_2}$ representam a quantidade de *Al* formador de rede, enquanto que X'_{Al} representa a quantidade de *Al* modificador de rede. Além disso, os X'_{Na} , X'_{Ca} , X'_{Al} , X'_{NaAl} e X'_{CaAl_2} podem ser obtidos através de balanço de massa para uma dada composição especificada X_{Na} , X_{Ca} , X_{Al} e X_{Si} .

Assim, uma vez que, para o modelo, foi assumido que a presença de $NaAl$ e $CaAl_2$ resulta no mesmo efeito que um e dois átomos de *Si* respectivamente, a viscosidade pode ser calculada substituindo as seguintes frações molares ajustadas nas equações de viscosidade, conforme apresentado a seguir.

$$X_{Si}^* = (X'_{Si} + X'_{NaAl} + 2X'_{CaAl_2})/N^*_{tot} \quad (2.33)$$

$$X_{Al}^* = X'_{Al}/N^*_{tot} \quad (2.34)$$

$$X_{Ca}^* = X'_{Ca}/N^*_{tot} \quad (2.35)$$

$$X_{Na}^* = X'_{Na}/N^*_{tot} \quad (2.36)$$

$$N^*_{tot} = X'_{Na} + X'_{Ca} + X'_{Al} + X'_{Si} + X'_{NaAl} + 2X'_{CaAl_2} \quad (2.37)$$

Segundo Jung *et al.* (2014) tal abordagem é uma simplificação do Efeito de Compensação de Carga, pois:

1. o *Al* com carga compensada que entra na rede de sílica não forma espécies quimicamente distintas, como $NaAl$ e $CaAl_2$;
2. a contribuição do *Al* formador de rede para a viscosidade pode ser diferente daquela do *Si*;
3. as frações molares são usadas nas Equações 2.31 2.32 em vez de atividades.

Apesar disso, a abordagem apresentada propõe uma dependência funcional qualitativamente correta da viscosidade em relação à temperatura e composição, e a descrição é feita de forma quantitativa ajustando as energias de Gibbs das reações aos dados experimentais de viscosidade no sistema $MO_x - Al_2O_3 - SiO_2$.

2.8.4 Adição de fluorita na escória de óxido

O modelo de viscosidade para escória de óxido é estendido para fundidos de oxifluoreto contendo MF_x ($M = Ca, Mg, Na, K$ e Al). Para isso, um banco de dados de solução simples usando um modelo de solução polinomial com energias de Gibbs de cada óxido líquido puro e fluoreto foi desenvolvido para calcular aproximadamente a composição de equilíbrio de fundidos de oxifluoreto.

Em fundidos de silicato ou borato os MF_x ($M = Ca, Mg, Na, K$ e Al) são considerados como modificadores de rede e aproximados para ter os mesmos efeitos de quebra em redes que óxidos básicos contendo os mesmos cátions.

Além disso, nenhum efeito de compensação de carga dos dados de viscosidade disponíveis do sistema contendo MF_x e Al_2O_3 foi observado experimentalmente e, portanto, o modelo reproduz os dados experimentais para fundidos binários e ternários sem aplicar o efeito de compensação de carga.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho, composições de pós fluxantes sem flúor para aços peritéticos foram investigadas através de simulações de equilíbrio termodinâmico que tiveram como objetivo determinar os seguintes parâmetros tecnológicos: as fases que precipitam durante a solidificação da escória, a temperatura *liquidus* e a viscosidade.

Além disso, realizadas as simulações, os parâmetros determinados por meio destas foram comparados a resultados experimentais disponíveis na literatura para composições similares às analisadas, com o propósito de avaliar a capacidade das simulações em prever parâmetros de interesse no projeto de composições de pós fluxantes.

3.1 Composições analisadas

Conforme já mencionado na Seção 2.4, os componentes Na_2O , B_2O_3 e TiO_2 são citados na literatura como os mais promissores na substituição da CaF_2 presente nos pós fluxantes convencionais. Assim, neste estudo, serão avaliadas composições alternativas de pós fluxantes pertencentes ao sistema $CaO - SiO_2 - Al_2O_3 - TiO_2 - MgO - Na_2O - B_2O_3$ com diferentes teores dos três componentes.

As composições analisadas encontram-se descritas na Tabela 2. Para todas as composições analisadas, considerou-se valores fixos de 1 para a basicidade e de 2% e 7% para as frações mássicas dos componentes MgO e Al_2O_3 , respectivamente. Para as frações mássicas de Na_2O , foram consideradas composições com 8%, 10% e 12%; para as de TiO_2 , 3%, 5% e 10%; e para as de B_2O_3 , 0%, 3%, 5% e 10%.

Tabela 2 – Composições químicas investigadas.

Amostra	CaO (%p)	SiO ₂ (%p)	Al ₂ O ₃ (%p)	MgO (%p)	Na ₂ O (%p)	TiO ₂ (%p)	B ₂ O ₃ (%p)
1	37,5	37,5	7	2	8	5	3
2	36,5	36,5	7	2	10	5	3
3	35,5	35,5	7	2	12	5	3
4	36,5	36,5	7	2	10	3	5
5	35,5	35,5	7	2	10	5	5
6	33	33	7	2	10	10	5
7	38	38	7	2	10	5	0
8	33	33	7	2	10	5	10

Fonte: o autor.

A escolha das composições foi baseada em estudos prévios sobre os efeitos da adição de Na_2O , B_2O_3 e TiO_2 na cristalização de pós fluxantes sem flúor (SHU *et al.*, 2020; SHU *et*

al., 2013) e de B_2O_3 e TiO_2 e na viscosidade das escórias (WANG *et al.*, 2013). Nesses estudos, os parâmetros investigados foram quantificados experimentalmente e serviram de base para a análise comparativa com os resultados das simulações obtidos neste trabalho.

Shu *et al.* (2020) estudaram pós fluxantes com as mesmas composições das amostras 1,2 e 3, citadas na Tabela 2. Nesse estudo, as temperaturas características foram determinadas por meio de análise térmica pela técnica Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC). A composição, morfologia e identificação dos cristais foram estudadas por análise de Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersa (SEM-EDS) e por análise de Difração de Raio X (XRD).

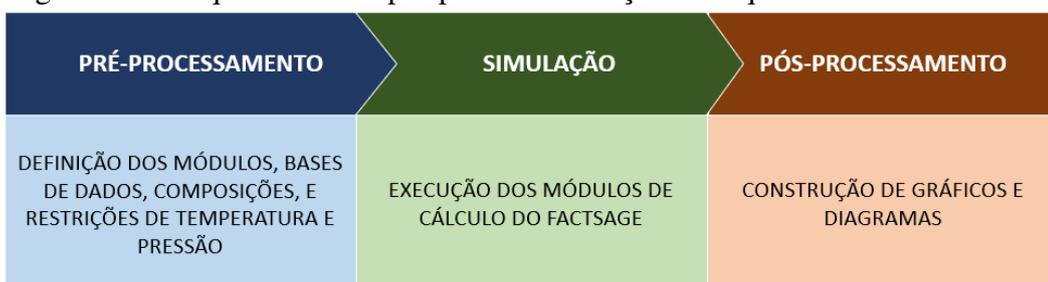
As composições das amostras 4, 5, 6, 7 e 8, apresentadas na Tabela 2, foram estudadas por Shu *et al.* (2013), onde as temperaturas características foram determinadas através de análise térmica pela técnica Análise Térmica Diferencial (DTA) e a morfologia e identificação dos cristais realizada por meio de *Single Hot Thermocouple Technique* (SHTT) e XRD.

A variação da viscosidade com a temperatura para as composições 2, 4, 5, 6, 7 e 8 foi estudada experimentalmente por Wang *et al.* (2013) através medições realizadas utilizando-se o método do cilindro rotativo.

3.2 Determinação das fases formadas e da temperatura *liquidus*

As fases formadas, a temperaturas *liquidus* e a temperatura de precipitação das fases foram determinadas por meio de simulações de equilíbrio termodinâmico realizadas com o software FactSage na versão 7.3. Além disso, conforme apresentado na Figura 14, a metodologia empregada nesse processo compreende uma sequência de três etapas: 1 - pré-processamento, 2 - simulação e 3 - pós-processamento.

Figura 14 – Sequência de etapas para as simulações de equilíbrio.



Fonte: o autor.

Na etapa de pré-processamento foram definidos os parâmetros iniciais das simulações

como, por exemplo, os módulos e bases de dados necessários, as composições das amostras e restrições de temperatura e pressão. Para a pressão, estabeleceu-se a condição de pressão atmosférica. Para a temperatura, foi considerado o intervalo de 900°C a 1300°C, intervalo no qual as principais fases de interesse precipitam. Além disso, com exceção da fase escória líquida, todas as demais fases foram modeladas com a consideração de fase estequiométrica.

Para as simulações realizadas, os módulos utilizados foram o *Equilib* e o *Phase Diagram*. O módulo *Equilib* é o responsável pela minimização da energia de Gibbs no FactSage. Ele calcula as concentrações de espécies químicas quando elementos ou compostos especificados reagem para atingir um estado de equilíbrio químico. Já o *Phase Diagram* é um módulo que permite calcular, plotar e editar seções do diagrama de fase onde os eixos podem ser várias combinações de T, P, V, composição, atividade, potencial químico, etc.

Além disso, as bases de dados utilizadas nas simulações foram *FactPS* e *FToxid*. A *FToxid* é uma base de dados de óxidos que contém dados para os óxidos puros e soluções de óxidos (sólidos e líquidos) de interesse para este trabalho, enquanto que a *FactPS* é uma base de dados de substâncias puras e que contém dados de compilações padrão, bem como dados de compostos que foram avaliados/otimizados para serem consistentes com os bancos de dados de solução como, por exemplo, o *FToxid*.

A segunda etapa do processo (simulação) corresponde à fase de processamento computacional, ou seja, o processo de execução dos módulos de cálculo do FactSage selecionados na etapa de pré processamento.

Por fim, na etapa de pós-processamento, os resultados gerados pelas simulações foram extraídos e convertidos em gráficos, diagramas e tabelas para posterior análise e discussão dos resultados.

3.3 Determinação da viscosidade da escória

A viscosidade da escória para as composições analisadas foi estimada por meio de simulação computacional com módulo *Viscosity* do FactSage. Neste módulo, o software relaciona diretamente a viscosidade à estrutura do fundido, a qual é calculada a partir da descrição termodinâmica da escória, usando o modelo quasi-químico modificado (PELTON; CHARTRAND, 2001).

Além disso, os parâmetros do modelo foram otimizados para ajustar os dados experimentais para óxidos puros e sistemas binários e ternários, e foram verificados em relação aos

dados experimentais disponíveis para fundidos $Al_2O_3-B_2O_3-CaO-FeO-Fe_2O_3-K_2O-MgO-MnO-Na_2O-NiO-PbO-SiO_2-TiO_2-Ti_2O_3-ZnO-F$ e para vidros $Al_2O_3-B_2O_3-CaO-K_2O-MgO-Na_2O-PbO-SiO_2$ (CRCT, 2021).

No FactSage há dois bancos de dados de viscosidade disponíveis: para fundidos (*Melts*) e para vidros (*Glasses*). O banco de dados para fundidos é válido para escórias líquidas e super-resfriadas com viscosidades que não são muito altas. Segundo CRCT (2021), na maioria dos casos, isso corresponde a temperaturas acima de cerca de 900 °C. Por outro lado, o banco de dados para vidros pode, em princípio, ser aplicado para toda a faixa de temperatura desde de fundidos líquidos a vidros, mas pode ser menos preciso para escórias líquidas do que o primeiro banco de dados. Assim, ele costuma ser usado nas temperaturas de transição vítrea e abaixo delas.

Para este trabalho, as viscosidades das escórias foram avaliadas no intervalo de 1200°C a 1300°C, região na qual, de acordo com a literatura, há grande fração de escória líquida. Logo, o banco de dados utilizado foi o *Melts*.

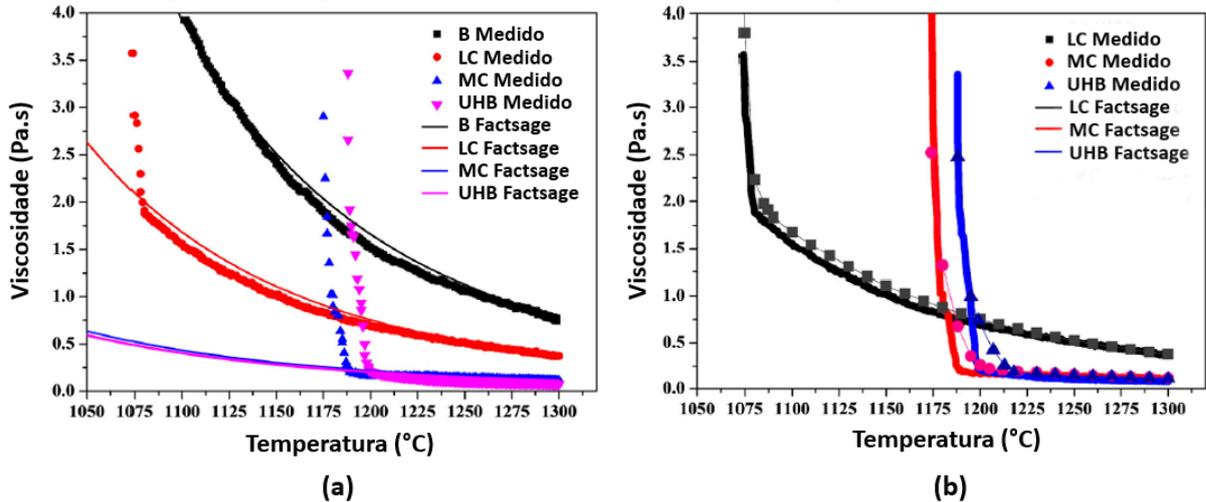
Como o modelo de viscosidade utilizado pelo FactSage considera apenas o teor de um conjunto específico de componentes para a determinação da viscosidade das escórias, dos componentes presentes nas escórias líquidas analisadas, apenas as frações de SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , B_2O_3 e TiO_2 foram utilizadas como parâmetros de entrada. As frações de outros componentes como, por exemplo, $NaAlO_2$ e $NaBO_2$, observados em pequena quantidade em algumas simulações de equilíbrio de fases das escórias, foram desconsideradas das simulações de viscosidade.

Segundo Zhu *et al.* (2019), a viscosidade da escória líquida calculada através do FactSage para amostras fortemente cristalinas desviam da viscosidade experimental quando a temperatura está abaixo da *break temperature*. A Figura 15a apresenta um comparativo entre viscosidades simuladas com o FactSage e medições experimentais para pós fluxantes aplicáveis a diferentes condições de lingotamento.

O aumento acentuado da viscosidade na *break temperature* indica mudança na estrutura da escória, o que levou muitos estudiosos a tentar associá-la a existência de uma determinada fração de cristais. A exemplo, disso, cita-se: M.Kawamoto *et al.* (1997) que tentou estimar a *break temperature* como a temperatura onde haveria uma fração de sólido de 0,49 usando cálculos termodinâmicos; e Kromhout (2011), que através de um experimento isotérmico, estimou que a *break temperature* corresponde a temperatura em que 12.0 ± 3.0 %p

de cristalização ocorre.

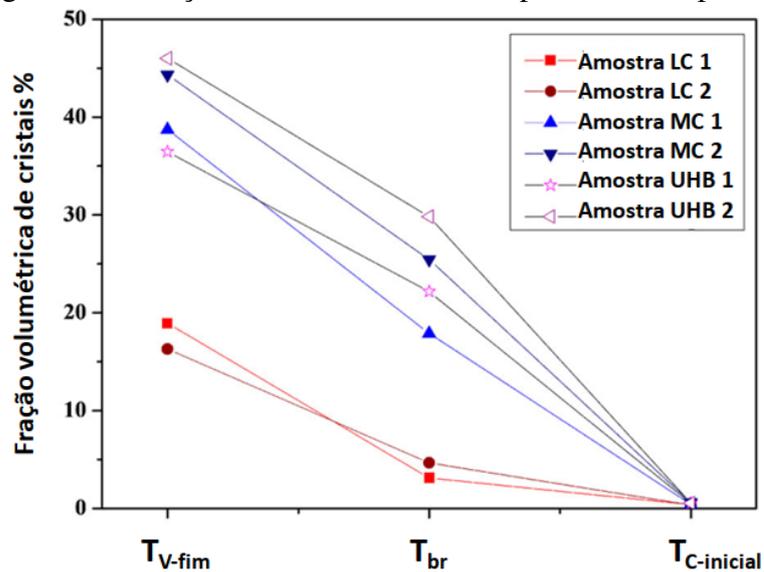
Figura 15 – Comparação entre as curvas de viscosidade medidas, simuladas e calculadas para pós fluxantes aplicados à B - tarugos, LC - aço com baixo teor de carbono, MC - aço com médio teor de carbono e UHB - elevada basicidade. (a) Viscosidade calculada pelo FactSage. (b) Viscosidades calculadas com a equação de Einstein–Roscoe.



Fonte: Adaptado de Zhu *et al.* (2019).

Entretanto, segundo Zhu *et al.* (2019), a *break temperature* não corresponde necessariamente à temperatura em que ocorre a cristalização, de modo que, durante o resfriamento contínuo da escória, não é possível estabelecer uma relação significativa entre ambas. Conforme apresentado na Figura 16, Zhu *et al.* (2019), ao estudarem amostras voltadas a diferentes aplicações, observaram, experimentalmente, que a fração fase cristalina na *break temperature* varia consideravelmente entre diferentes composições.

Figura 16 – Fração volumétrica de cristal para cada temperatura.



Fonte: Adaptado de Zhu *et al.* (2019).

Apesar disso, segundo Zhu *et al.* (2019), a divergência entre os dados de viscosidade obtidos pelo FactSage e os resultados experimentais para temperaturas inferiores à *break temperature* pode ser contornada utilizando-se a equação de Einstein–Roscoe (Equação 3.1), a qual é comumente empregada para descrever a viscosidade de líquidos contendo suspensões sólidas, conforme apresentado na Figura 15b.

$$\eta = \eta_0(1 - \alpha f)^{-n} \quad (3.1)$$

onde η é a viscosidade contendo sólido, η_0 é a viscosidade do fundido livre de partículas sólidas, f é a fração volumétrica de partículas sólidas no fundido, e α e n são constantes.

Em Zhu *et al.* (2019), a fração volumétrica utilizada na equação de Einstein–Roscoe foi obtida experimentalmente através de um microscópio digital, por meio do método da razão de área. Para esse trabalho, a fração volumétrica de partículas sólidas no fundido (f) foi obtida através das simulações de equilíbrio termodinâmico das escórias, seguindo o mesmo procedimento descrito na etapa de determinação das fases precipitadas.

A determinação da viscosidade do fundido livre de partículas sólidas η_0 foi realizada através de simulação com o módulo *Viscosity* do FactSage, suprimindo-se no software a formação de qualquer fase sólida nas condições de temperatura, pressão e composição analisadas.

Vale lembrar que, enquanto a escória analisada encontra-se acima da temperatura *liquidus*, a sua composição é constante. Entretanto, o mesmo não é verdade para as condições de coexistência de fases. A Figura 17 apresenta a evolução do processo de solidificação de um composto genérico. Nela é possível perceber que para uma dada temperatura fixa, variações no teor do componente genérico x não alteram a composição da escória líquida, influenciando apenas nas frações de sólido e líquido formadas. Entretanto, conforme a temperatura diminui, a composição da fase líquida é continuamente alterada.

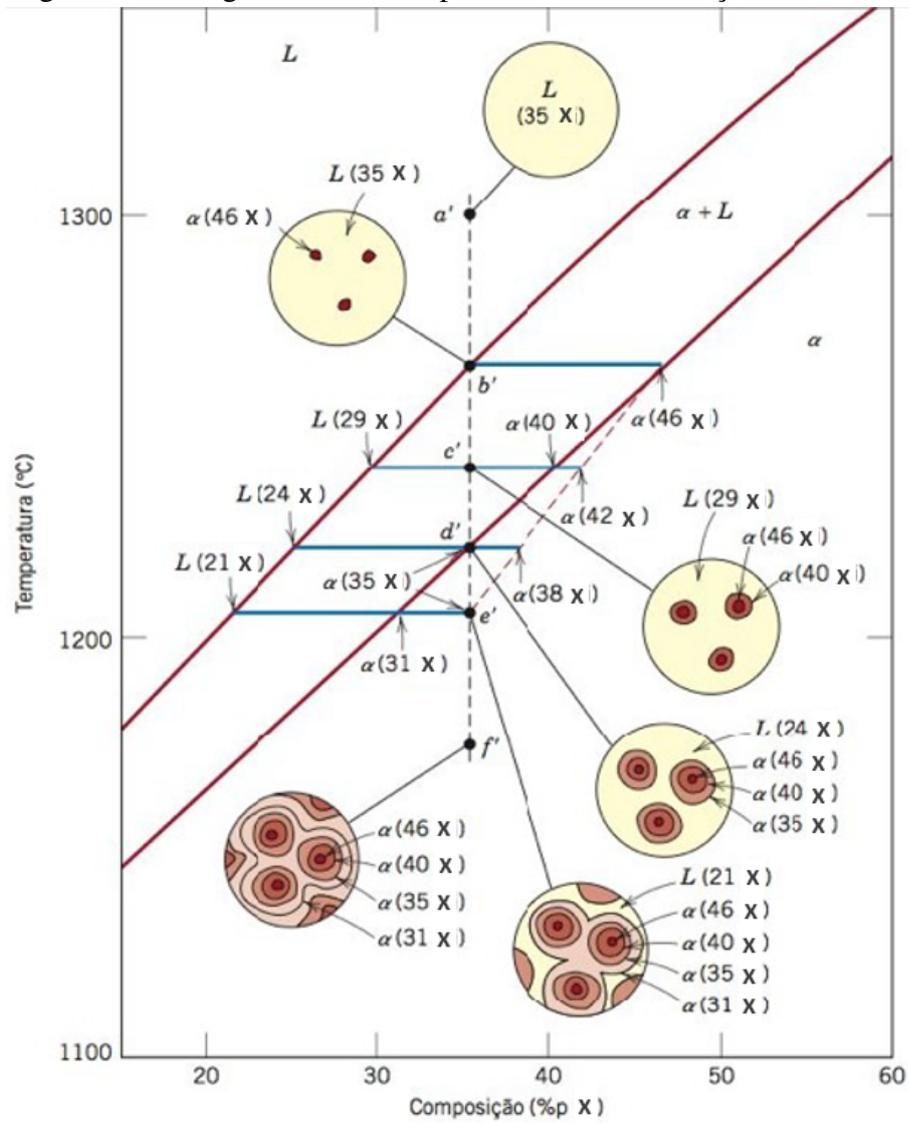
Assim, pode-se perceber que, além de suprimir a formação de fases sólidas durante as simulações de viscosidade para a determinação de η_0 , em temperaturas inferiores à temperatura *liquidus*, também é necessário atualizar os parâmetros de entrada relativos a composição da simulação.

Para este trabalho, similarmente ao processo de determinação do parâmetro f , a composição da escória líquida em uma dada temperatura também foi obtida através das simulações de equilíbrio termodinâmico das escórias.

Por fim, assumindo-se que as partículas sólidas são esféricas e uniformes, pode-se adotar, com um bom ajuste para dados experimentais sobre a viscosidade de fundidos de silicato

heterogêneos, α e n como 1,35 e 2,5, respectivamente (ROSCOE, 1952; WRIGHT *et al.*, 2001).

Figura 17 – Diagrama de fases - processo de solidificação.



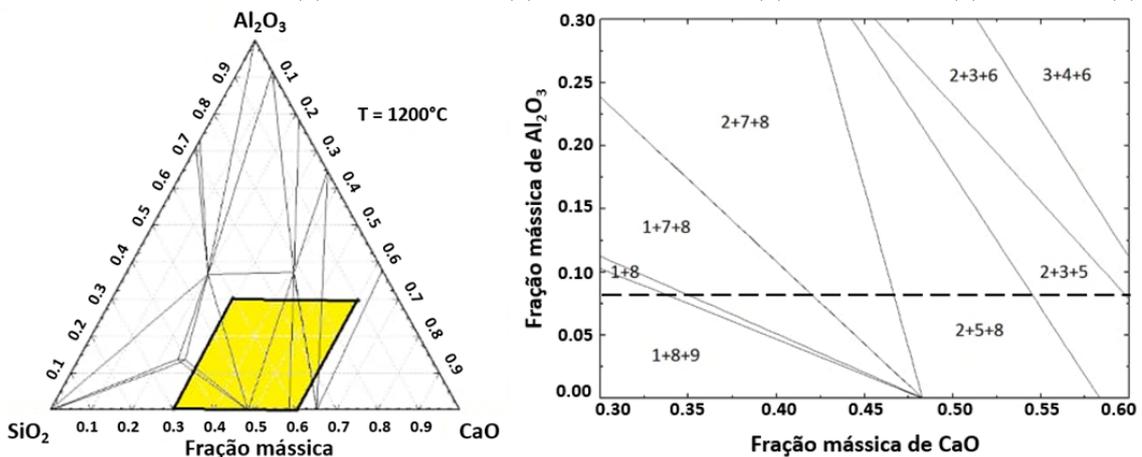
Fonte: Adaptado de Callister (2012).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Efeito do componente Na_2O

A Figura 18 apresenta um diagrama ternário para o sistema $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ a $1200^\circ C$ e 1 atm, o qual foi obtido através do FactSage. A região em destaque representa uma faixa de composições típica para pós fluxantes e é representada a direita do diagrama em um gráfico de CaO versus Al_2O_3 . A linha pontilhada no gráfico marca o teor de 7%p de Al_2O_3 , o qual é o teor de interesse deste trabalho. Observa-se que, para estas condições, não é possível obter uma escória totalmente líquida.

Figura 18 – Equilíbrio de fases do sistema $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ ($1200^\circ C$ e 1 atm). (1) Escória líquida, (2) $Ca_2Al_2SiO_7(s)$, (3) $Ca_2SiO_4(s)$, (4) $Ca_3Al_2O_6(s)$, (5) $Ca_3Si_2O_7(s)$, (6) $CaAl_2O_4(s)$, (7) $CaAl_2Si_2O_8(s)$, (8) $CaSiO_3(s)$, (9) $SiO_2(s)$.



Fonte: o autor.

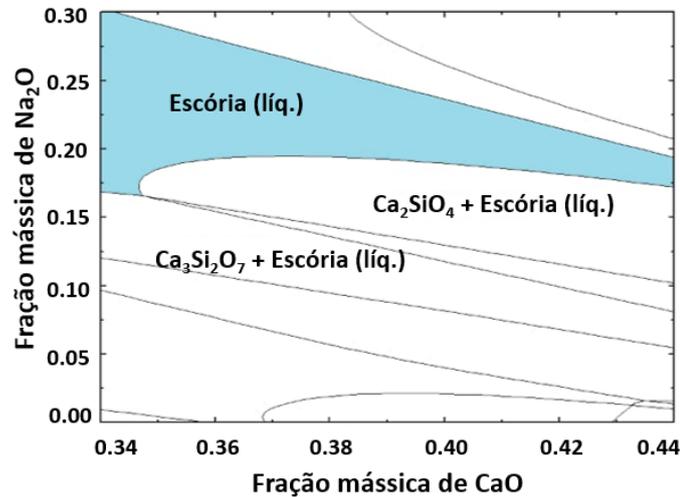
A Figura 19 apresenta o resultado da simulação termodinâmica para efeito da adição do componente Na_2O ao sistema $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ com 7% de Al_2O_3 . Nota-se que a adição de Na_2O a partir de cerca de 17%p proporciona o aparecimento de uma grande região de escória totalmente líquida.

Esse efeito também foi percebido através das simulações de equilíbrio das amostras 1, 2 e 3, em diferentes temperaturas, conforme apresentado na Figura 20. Neste caso, observa-se uma redução da temperatura *liquidus* com adição do componente prevista pela termodinâmica computacional, a qual foi de $1260^\circ C$ para a amostra 1 (8%p de Na_2O), $1220^\circ C$ para a amostra 2 (10%p de Na_2O) e $1150^\circ C$ para a amostra 3 (12%p de Na_2O).

De fato, conforme citado na literatura, o Na_2O é, frequentemente, utilizado como agente fluxante e modificador de rede nos pós fluxantes tradicionais para controlar o comporta-

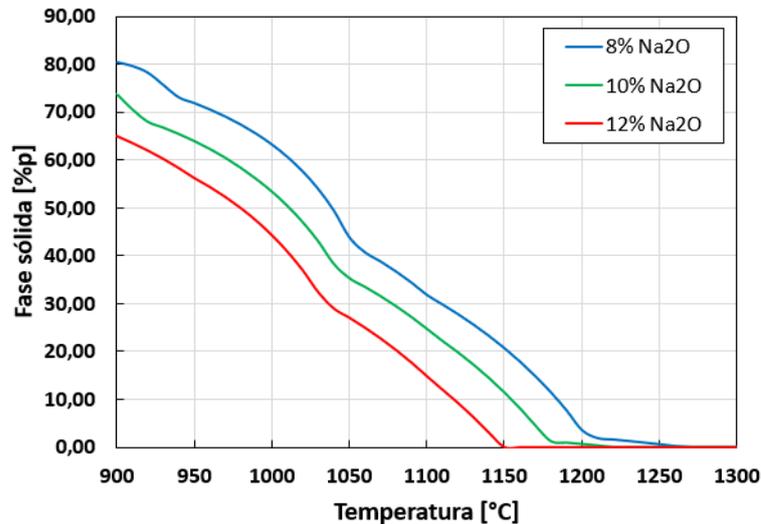
mento de solidificação e pode reduzir a temperatura de cristalização do pó fluxante (GAO *et al.*, 2015).

Figura 19 – Diagrama de fases do sistema $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Na_2O$ com 7%p de Al_2O_3 a $1200^\circ C$ e 1 atm.



Fonte: o autor.

Figura 20 – Fração de fases sólidas na condição de equilíbrio em função da temperatura para as amostras 1, 2 e 3.



Fonte: o autor.

Em contrapartida, um estudo realizado por Motta (2020) sobre o efeito a variação do percentual de Na_2O em escórias com composições similares às analisadas observou que o aumento no teor do componente é responsável pelo aumento na temperatura de cristalização e na redução do tempo de incubação dos cristais.

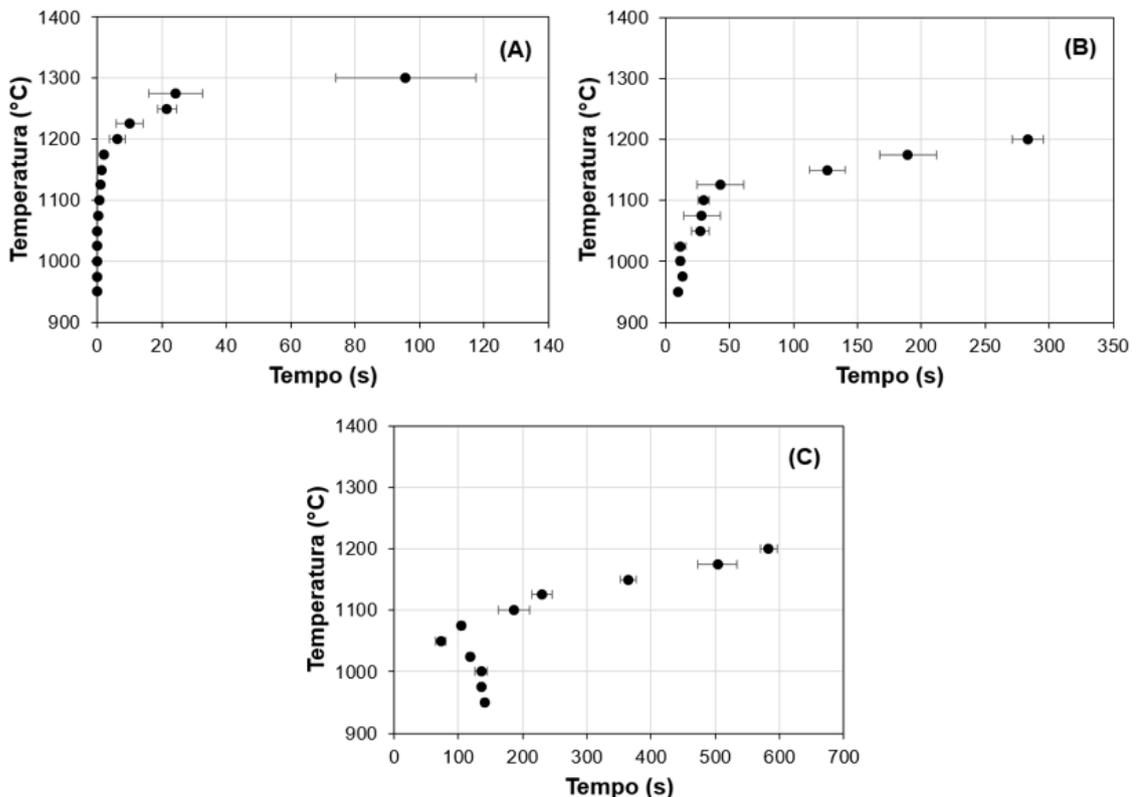
As composições estudadas por Motta (2020) encontram-se descritas na Tabela 3. Conforme apresentado na Figura 21, a composição CS11N, similar a composição 3 deste trabalho, apresentou os menores tempos de incubação, sendo que, para algumas temperaturas analisadas, após o início do fenômeno, a cristalização ocorre quase que instantaneamente. Para esta composição também foram observadas maiores temperaturas de cristalização, enquanto que, para as amostras CS9N (similar a composição 2) e a amostra CS7N (similar a composição 1) ocorreram maiores tempos de incubação e menores temperaturas de cristalização.

Tabela 3 – Composição química das amostras investigadas por Motta (2020).

Amostra	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	TiO ₂	B ₂ O ₃	Basicidade
CS11N	36,59	35,68	0,51	2,07	6,45	11,45	5,13	2,12	1,03
CS9N	37,29	36,75	0,48	2,02	7,00	9,65	5,14	1,67	1,01
CS7N	38,01	37,89	0,52	1,94	6,73	7,80	5,08	2,03	1,00

Fonte: Motta (2020).

Figura 21 – Diagrama TTT das escórias (a) CS11N, (b) CS9N e (c) CS7N.



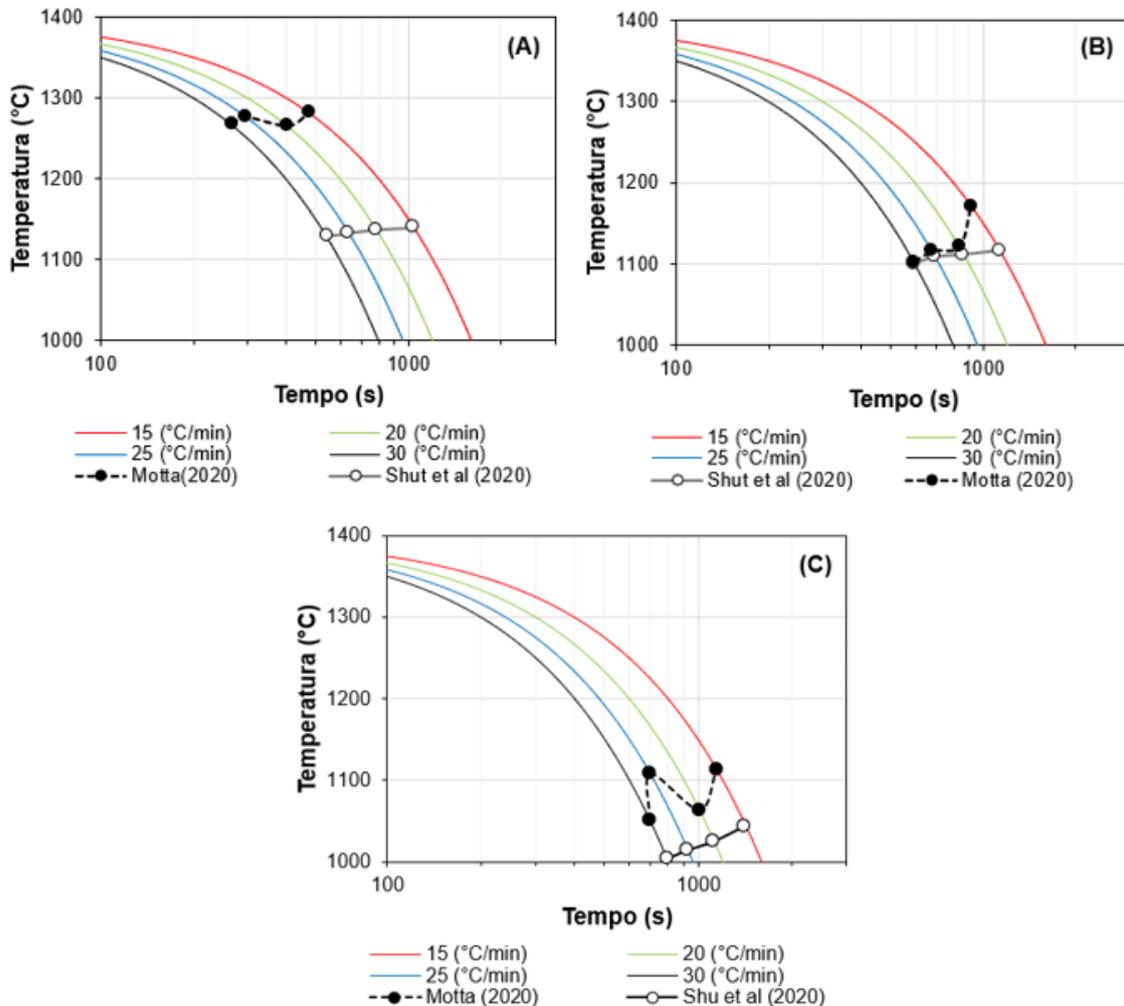
Fonte: Adaptado de Motta (2020).

Resultados semelhantes aos de Motta (2020) foram obtidos por Shu *et al.* (2020) para adição de Na₂O em escórias de CaO-SiO₂-TiO₂ com composições diversas das analisadas por este trabalho, e sugerem que a adição do componente encurta drasticamente os tempos

de incubação dos cristais, permitindo o controle da cinética de cristalização das escórias de $CaO-SiO_2-TiO_2$ pela alteração da quantidade de Na_2O .

O efeito do teor de Na_2O na temperatura de cristalização de amostras com composições similares às estudadas neste trabalho em função da velocidade de resfriamento foram avaliadas por Motta (2020) e Shu *et al.* (2020) por meio das técnicas SHTT e DSC, respectivamente. Em ambos, a adição de Na_2O resultou na elevação da temperatura de cristalização, tendo sido também constatado uma redução da temperatura de cristalização com o aumento na velocidade de resfriamento (Figura 22).

Figura 22 – Diagrama CCT das escórias similares às: (a) amostra 1, (b) amostra 2 e (c) amostra 3.



Fonte: Adaptado de Motta (2020) e Shu *et al.* (2020).

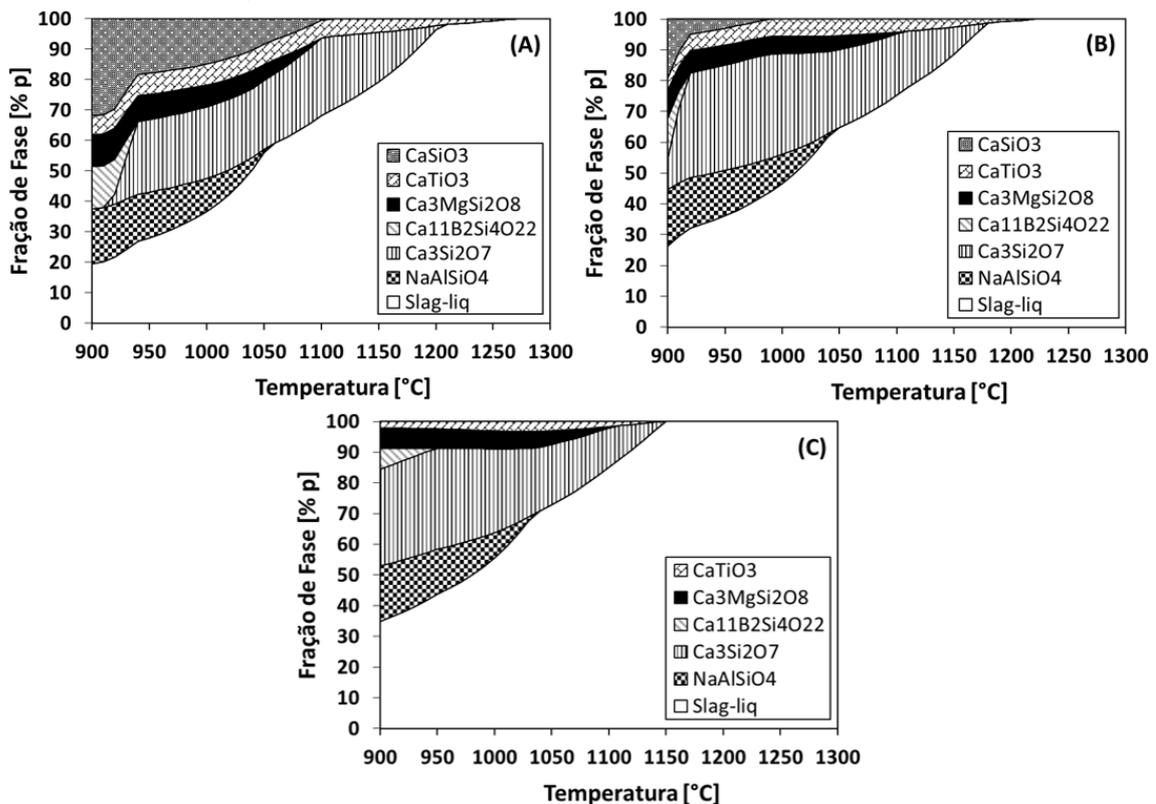
Assim, pode-se observar que, para as composições em análise, apesar da adição de Na_2O resultar em menores temperaturas *liquidus* e de cristalização para as escórias na condição de equilíbrio, este componente apresenta forte efeito na cinética de cristalização

dessas escórias, e tais efeitos tendem a influenciar de maneira significativas esses parâmetros tecnológicos, resultando em um aumento na temperatura de precipitação dos cristais com a adição do componente.

Além disso, outra provável razão para a divergência entre os resultados de temperatura *liquidus* é que, de acordo com a documentação do *FactSage* (versão 7.3), conforme os sistemas analisados se distanciam dos sistemas multicomponentes contendo Na_2O e K_2O que foram utilizados na otimização do banco de dados *FToxid*, apenas uma estimativa aproximada pode ser feita para a temperatura *liquidus*.

Da Figura 23 é possível realizar um comparativo entre as fases precipitadas previstas nas simulações computacionais termodinâmicas com as observações disponíveis na literatura para as mesmas composições.

Figura 23 – Frações das fases no equilíbrio em função da temperatura para: (a) amostra 1 (8%p de Na_2O), (b) amostra 2 (10%p de Na_2O) e (c) amostra 3 (12%p de Na_2O).



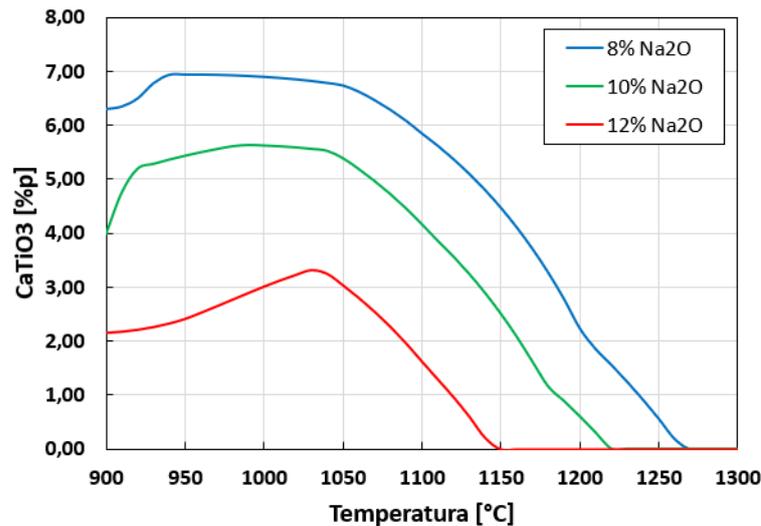
Fonte: o autor.

A simulação previu que as fases formadas no intervalo de 1300°C a 900°C, no qual a solidificação tem início, seriam para a amostra 1: $CaTiO_3$ (1260 °C), $Ca_3Si_2O_7$ (1210 °C), $CaSiO_3$ (1110 °C), $Ca_3MgSi_2O_8$ (1110 °C), $NaAlSiO_4$ (1060 °C), e $Ca_{11}B_2Si_4O_{22}$ (940 °C);

para a amostra 2: $CaTiO_3$ (1220 °C), $Ca_3Si_2O_7$ (1180 °C), $Ca_3MgSi_2O_8$ (1110 °C), $NaAlSiO_4$ (1050 °C), $CaSiO_3$ (990 °C) e $Ca_{11}B_2Si_4O_{22}$ (920 °C); e para a amostra 3: $Ca_3Si_2O_7$ (1150 °C), $CaTiO_3$ (1140 °C), $Ca_3MgSi_2O_8$ (1110 °C), $NaAlSiO_4$ (1040 °C) e $Ca_{11}B_2Si_4O_{22}$ (950 °C).

Além disso, de acordo com as simulações no intervalo analisado (8-12% de Na_2O), o aumento no teor do componente resulta na redução da fração de $CaTiO_3$, o qual apresenta potencial para o controle do fluxo de calor em aços peritéticos (Figura 24).

Figura 24 – Efeito do teor de Na_2O na formação de perovskita.



Fonte: o autor.

Shu *et al.* (2020), por meio de análises de DRX, observaram a seguinte sequência de precipitação de cristais para as três as 3 composições: Ca_2SiO_4 , $CaTiO_3$ e $NaAlSiO_4$. A observação de Ca_2SiO_4 por Shu *et al.* (2020) em detrimento da fase $Ca_3Si_2O_7$ na simulação pode estar relacionada a dependência desse cristal com a temperatura de operação e o tempo de sinterização. Na obtenção de $Ca_3Si_2O_7$, o Ca_2SiO_4 pode aparecer como uma fase intermediária quando a reação entre CaO e SiO_2 não atingiu o equilíbrio (KAUR; SINGH, 2019; ROPP, 2004; TIAN *et al.*, 2012), conforme apresentado nas Equações 4.1 e 4.2. Entretanto, segundo a literatura, este componente tende a se formar em temperaturas de sinterização extremamente elevadas (acima de 1400°C) e com o aumento da temperatura e do tempo de sinterização a fase aumenta em intensidade. Entretanto, durante os ensaios realizados por Shu *et al.* (2020) as amostras foram aquecidas até cerca de 1400°C e em seguidas resfriadas, podendo não ter havido tempo suficiente para a formação de $Ca_3Si_2O_7$.



A presença de $CaSiO_3$ prevista apenas na simulação também pode estar relacionada a temperatura de operação e o tempo de reação (KAUR; SINGH, 2019; ROPP, 2004). A fase $Ca_{11}B_2Si_4O_{22}$ prevista na simulação ocorre a temperaturas mais baixas ou muito próximas à temperatura na qual o ensaio de DRX foi realizado, logo, não é possível afirmar sobre a formação deste componente nas amostras. Além disso, a presença do componente $Ca_3MgSi_2O_8$ prevista na simulação não foi verificada experimentalmente por Shu *et al.* (2020). Uma provável explicação para tal, é que os picos do difratograma relacionados à este componente podem ter tido sua presença mascarada pelos demais.

A composição das escórias líquidas 1, 2 e 3 foi determinada através de simulação computacional e é apresentada em três temperaturas distintas na Tabela 4. Essas composições foram utilizadas para estimar o efeito do Na_2O na viscosidade das amostras.

Tabela 4 – Composições obtidas por simulação, em percentual de massa, para as escórias líquidas com composições 1, 2 e 3.

Comp.	Temp. (°C)	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	B_2O_3	TiO_2	$NaAlO_2$	$NaBO_2$
1	1200	38,31	3,76	37,14	2,07	5,92	2,83	3,82	5,62	0,52
	1250	37,71	3,93	37,48	2,01	5,93	2,76	4,69	4,99	0,49
	1300	37,5	4,11	37,50	2,00	6,11	2,73	5,00	4,65	0,50
2	1200	36,72	3,50	36,47	2,01	7,65	2,73	4,68	5,69	0,55
	1250	36,50	3,70	36,50	2,00	7,73	2,70	5,00	5,30	0,56
	1300	36,50	3,88	36,50	2,00	7,83	2,69	5,00	5,01	0,58
3	1200	35,50	3,33	35,50	2,00	9,49	2,69	5,00	5,91	0,58
	1250	35,50	3,53	35,50	2,00	9,61	2,68	5,00	5,57	0,60
	1300	35,50	3,73	35,50	2,00	9,72	2,67	5,00	5,26	0,62

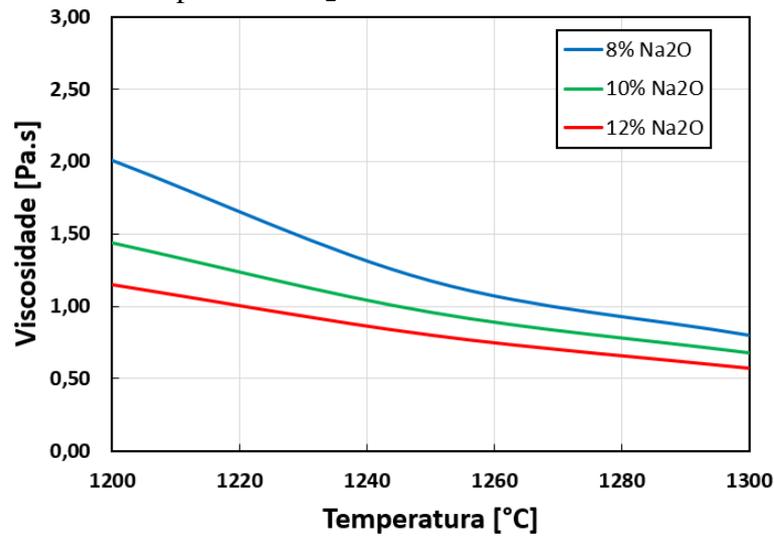
Fonte: o autor.

Conforme já mencionado, o modelo de viscosidade utilizado pelo FactSage considera apenas o teor de um conjunto específico de componentes para a determinação da viscosidade das escórias. Assim, dos componentes apresentados na Tabela 4 apenas SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , B_2O_3 e TiO_2 fazem parte dos parâmetros de entrada, de modo que, para presente análise, as frações de $NaAlO_2$ e $NaBO_2$ formadas foram desconsideradas das simulações.

Os resultados das simulações de viscosidade para as composições 1, 2 e 3 em função da temperatura encontram-se na Figura 25 e indicam uma tendência de redução da viscosidade com o aumento no teor do componente.

De fato, conforme já mencionado na Seção 2.4.2, o Na_2O pode reduzir efetivamente a viscosidade do pó fluxante através do seu efeito de redução no grau de polimerização da rede de silicato.

Figura 25 – Resultados das simulações para o efeito do componente Na_2O na viscosidade.



Fonte: o autor.

Resultados de viscosidade para amostras com composição similar a composição 2 foram obtidos por Wang *et al.* (2013). Nesse estudo a composição das amostras foi quantificada após o preparo inicial das amostras e após serem pré-fundidas até 1623 K para a obtenção de escória líquida, conforme mostra a Tabela 5.

Tabela 5 – Composição química investigada por Wang *et al.* (2013) similar à composição 2.

	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	Na_2O	TiO_2	B_2O_3	Basicidade
Composição inicial	36,5	36,5	7	2	10	5	3	1,0
Composição pré-fundida	39,46	36,69	6,10	2,00	8,65	4,10	3,00	1,08

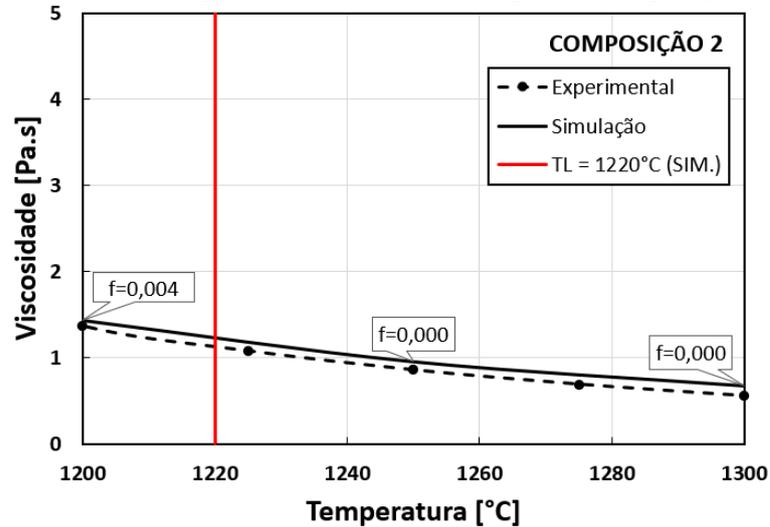
Fonte: Wang *et al.* (2013).

Resultados de viscosidade costumam divergir razoavelmente, mesmo entre análises experimentais realizadas por diferentes autores e métodos para uma mesma composição. Isso se deve às diversas fontes de imprecisão envolvidas no processo de medição destas viscosidades como, por exemplo, a dificuldade de obtenção da composição exata, presença de impurezas nas fontes dos componentes, variações de temperatura ao longo da amostra durante os ensaios, alteração da composição da amostra ao ser aquecida devido a presença de componentes voláteis ou mesmo a perda de parte da amostra durante a manipulação da mesma.

Entretanto, apesar das alterações na composição investigadas por Wang *et al.* (2013) após serem pré-fundidas e das considerações simplificadoras adotadas no processo de simulação, foi observado para essa composição uma boa correlação entre dados experimentais disponíveis na literatura e os valores de viscosidade simulados, tendo sido observados erros relativos entre

5 e 22% para o intervalo analisado. Um comparativo entre os resultados das simulações de viscosidade para a composição 2 e os obtidos Wang *et al.* (2013) encontram-se descritos na Figura 26.

Figura 26 – Comparação entre os resultados de viscosidade experimentais e simulados para a composição 2.



Fonte: Wang *et al.* (2013).

4.2 Efeito do componente B_2O_3

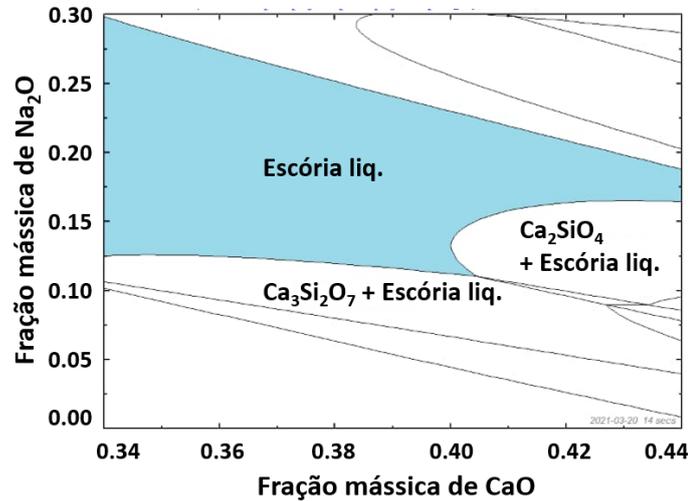
A Figura 27 apresenta o resultado da adição de 5%p de B_2O_3 e 2%p de MgO ao sistema $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Na_2O$ apresentado na Figura 19 considerando-se as mesmas condições de temperatura e pressão. Observa-se que estes elementos atuam em conjunto com o Na_2O ampliando a região de escória totalmente líquida, a qual inicia a partir de cerca de 12%p de Na_2O .

O efeito do B_2O_3 na formação de fase líquida também foi analisado por meio de simulações de equilíbrio em diferentes temperaturas para as composições 7, 2, 5 e 8, as quais apresentam teores de 0, 3, 5 e 10%p de B_2O_3 , respectivamente. A Figura 28 apresenta a fração de fase sólida formada em função da temperatura para essas composições no intervalo de 900°C a 1300°C. No intervalo considerado, é possível verificar um aumento na fração de fase líquida para uma dada temperatura com a adição do componente.

Conforme já mencionado na Seção 2.4.2, tal efeito é explicado na literatura pela baixa temperatura de fusão do B_2O_3 (aproximadamente 450°C) e pelo fato de que ao ser adicionado aos pós fluxantes, ele pode combinar-se com outros óxidos para formar eutéticos com baixa

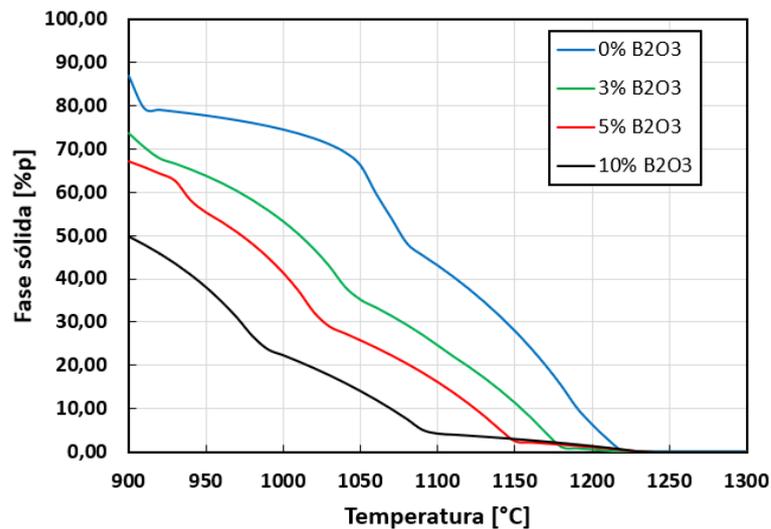
temperatura de fusão.

Figura 27 – Diagrama de fases do sistema $CaO - SiO_2 - Al_2O_3 - Na_2O - MgO - B_2O_3$ com 7%p de Al_2O_3 , 2%p de MgO e 3%p de B_2O_3 a $1200^\circ C$ e 1 atm.



Fonte: o autor.

Figura 28 – Fração de fases sólidas na condição de equilíbrio em função da temperatura para as amostras 2, 5, 7 e 8.



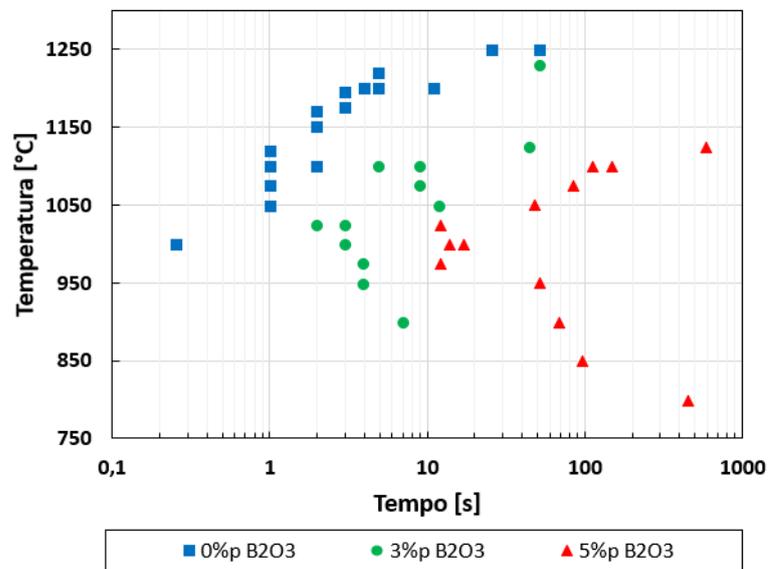
Fonte: o autor.

Da Figura 28 é possível perceber que as simulações termodinâmicas realizadas para as composições 2, 5, 7 e 8 sugerem que o componente o B_2O_3 tem pouca influência na temperatura *liquidus*. Entretanto, de acordo com um estudo realizado por Shu *et al.* (2013) para composições similares às composições 2, 5, 7 e 8 deste trabalho, ao analisá-las por meio de um ensaio DTA com uma taxa de aquecimento de 10 K/min, foi observada uma forte influência do

componente na temperatura *liquidus* das escórias, as quais foram de 1165 °C para 0%p B_2O_3 , 1119°C para 5%p B_2O_3 e 930 °C para 10%p B_2O_3 .

Para as amostras em questão, Shu *et al.* (2013) também avaliou o efeito da adição de B_2O_3 no tempo de incubação dos cristais. Conforme apresentado na Figura 29, observa-se que o aumento no teor do componente resulta em elevada alteração na cinética de cristalização das escória, resultando em um considerável aumento do tempo de incubação.

Figura 29 – Diagrama TTT para amostras com composições similares às 2, 5 e 7.



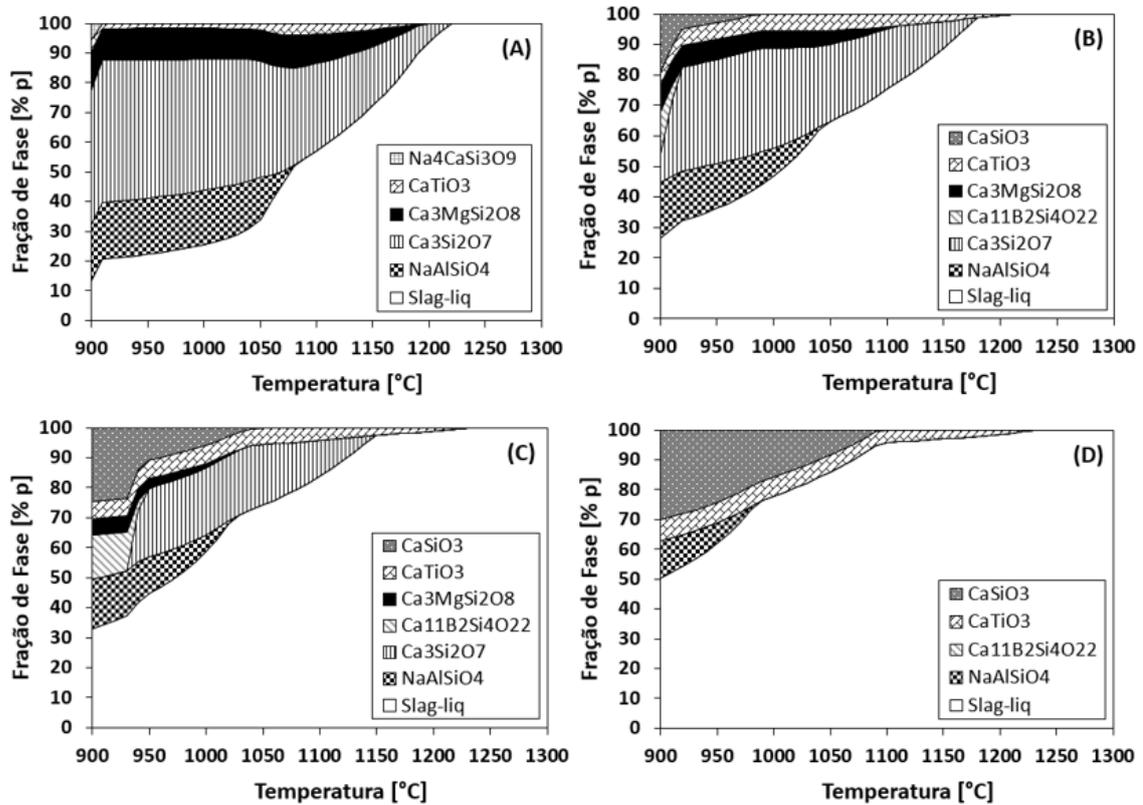
Fonte: Adaptado de Shu *et al.* (2013).

Como resultado do efeito do componente na cinética de cristalização, conforme aumenta-se o teor do componente nas escórias maior é a divergência entre as temperaturas *liquidus* e de cristalização observadas experimentalmente e as previsões realizadas por meio de simulações computacionais de equilíbrio termodinâmico.

A Figura 30 apresenta o resultado das simulações das fases em equilíbrio para diferentes temperaturas considerando-se as composições 2, 5, 7 e 8. No intervalo considerado (900°C a 1300°C), de acordo com a simulação as fases formadas foram: para a amostra 7, $Ca_3Si_2O_7$ (1220 °C), $Ca_3MgSi_2O_8$ e $CaTiO_3$ (1200°C), $NaAlSiO_4$ (1090°C), $Na_4CaSi_3O_9$ (910°C); para a amostra 5, $CaTiO_3$ (1240°C), $Ca_3Si_2O_7$ (1150°C), $CaSiO_3$ (1050°C), $NaAlSiO_4$ (1030°C), $Ca_{11}B_2Si_4O_{22}$ (950°C); para a amostra 8: $CaTiO_3$ (1240°C), $CaSiO_3$ (1100°C), $NaAlSiO_4$ (990°C), $Ca_{11}B_2Si_4O_{22}$ (910°C).

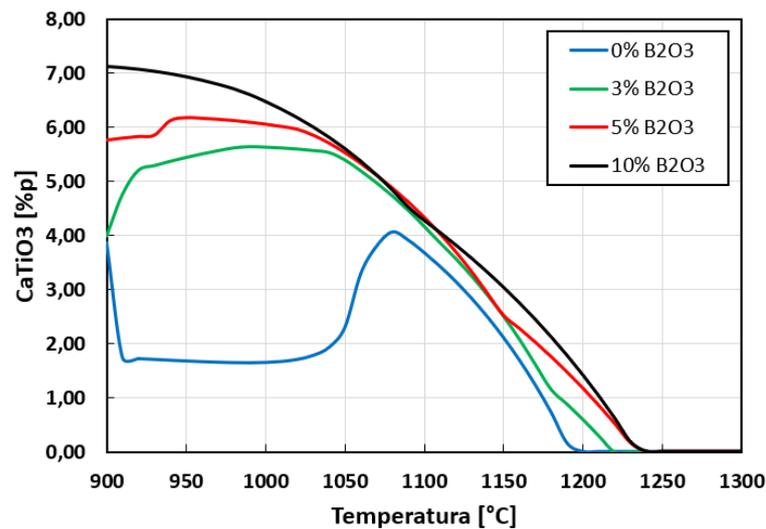
Além disso, das simulações também foi possível observar o efeito do componente B_2O_3 na fração de perovskita formada na condição de equilíbrio termodinâmico. Da Figura 31 é

Figura 30 – Frações das fases no equilíbrio em função da temperatura para: (a) amostra 7 (0%p de B_2O_3), (b) amostra 2 (3%p de B_2O_3), (c) amostra 5 (5%p de B_2O_3) e (d) amostra 8 (10%p de B_2O_3).



Fonte: o autor.

Figura 31 – Efeito do teor de B_2O_3 na formação de perovskita.



Fonte: o autor.

possível observar um aumento na fração de $CaTiO_3$ com o aumento no teor de B_2O_3 . Para as composições com 3, 5 e 10%p do componente, as variações são mais significativas para temperaturas inferiores a 1050°C e superiores a 1125°C. No intervalo entre essas temperaturas as frações

de perovskita são praticamente as mesmas para todas composições. Já para a composição com 0%p de B_2O_3 observou-se uma redução significativa na formação do cristal para temperaturas inferiores a 1075°C.

Para as composições 5, 7 e 8, análises de XRD realizadas por Shu *et al.* (2013) constataram a presença de três produtos de cristalização: $CaSiO_3$, $Ca_2Al_2SiO_7$ e $CaTiO_3$. Além disso, assim, como nos resultados obtidos por Shu *et al.* (2013), observou-se que a fase $CaSiO_3$ (*Wollastonite*) só foi encontrada para amostras com B_2O_3 e a sua quantidade aumentou para composições com maior teor de B_2O_3 . As demais fases previstas pela simulação não foram observadas experimentalmente.

A composição das escórias líquidas 2, 5, 7 e 8 foi determinada através de simulação computacional e é apresentada em três temperaturas distintas na Tabela 6. Essas composições foram utilizadas para estimar o efeito do B_2O_3 na viscosidade das amostras.

Tabela 6 – Composições obtidas por simulação, em percentual de massa, para as escórias líquidas com composições 2, 5, 7 e 8.

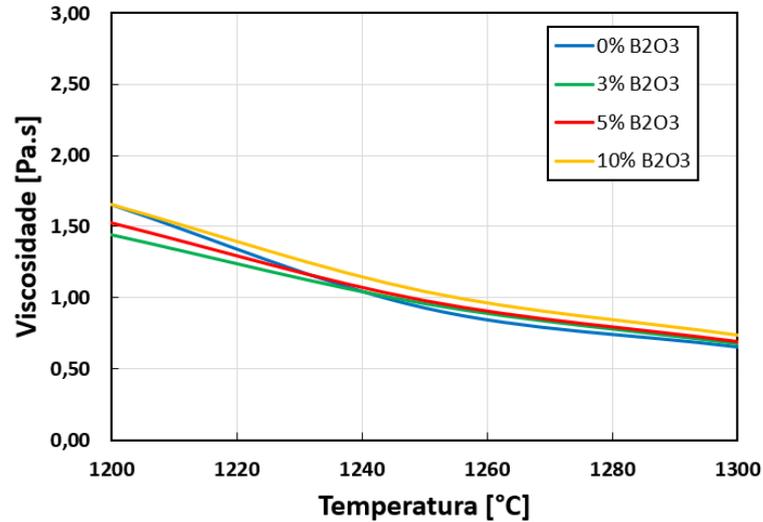
Comp.	Temp. (°C)	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	B_2O_3	TiO_2	$NaAlO_2$	$NaBO_2$
2	1200	36,72	3,50	36,47	2,01	7,65	2,73	4,68	5,69	0,55
	1250	36,50	3,70	36,50	2,00	7,73	2,70	5,00	5,30	0,56
	1300	36,50	3,88	36,50	2,00	7,83	2,69	5,00	5,01	0,58
5	1200	35,92	3,70	35,43	2,02	7,51	4,44	4,37	5,44	1,17
	1250	35,50	3,89	35,50	2,00	7,56	4,39	5,00	5,01	1,16
	1300	35,50	4,06	35,50	2,00	7,65	4,37	5,00	4,73	1,20
7	1200	37,76	3,30	36,66	2,13	8,13	0,00	5,33	6,68	0,00
	1250	38,00	3,40	38,00	2,00	7,81	0,00	5,00	5,79	0,00
	1300	38,00	3,60	38,00	2,00	7,93	0,00	5,00	5,47	0,00
8	1200	33,47	4,14	32,88	2,03	6,67	8,27	4,23	4,76	3,55
	1250	33,00	4,29	33,00	2,00	6,71	8,16	5,00	4,36	3,48
	1300	33,00	4,43	33,00	2,00	6,77	8,12	5,00	4,13	3,55

Fonte: o autor.

Os resultados das simulações de viscosidade em função da temperatura encontram-se na Figura 32 e sugerem que o aumento no teor do componente tem pouco efeito sobre a viscosidade das escórias. Além disso, é possível observar que, com exceção da composição com 0%p de B_2O_3 , as escórias apresentaram um leve aumento de viscosidade com o aumento no teor do componente. Já para a composição com 0%p de B_2O_3 , observa-se que esta apresentou a menor viscosidade entre as composições analisadas em temperaturas superiores a 1240°C, quando então começa a crescer mais rapidamente que as demais para temperaturas inferiores. De acordo com a Figura 28, tal efeito pode estar associado a maior formação de fase sólida nessa

faixa de temperatura para a composição com 0% de B_2O_3 .

Figura 32 – Resultados das simulações para o efeito do componente B_2O_3 na viscosidade.



Fonte: o autor.

Resultados de viscosidades para amostras com composições similares às composições 2, 5, 7 e 8 foram obtidas por Wang *et al.* (2013). As composições iniciais das amostras e após serem pré-fundidas até 1623 K encontram-se descritas na Tabela 7.

Tabela 7 – Composições químicas investigada por Wang *et al.* (2013) similares às composições 2, 5, 7 e 8.

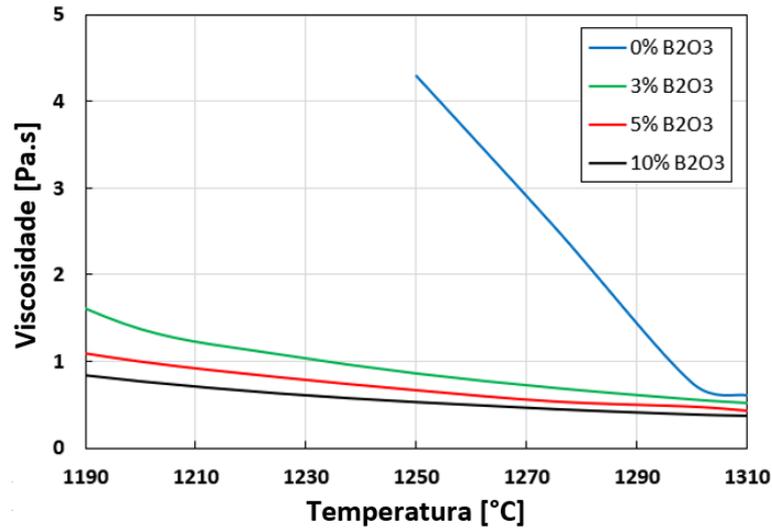
Composição	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	B ₂ O ₃	Basicidade	
2	Inicial	36,5	36,5	7	2	10	5	3	1,0
	Pré-fundida	39,46	36,69	6,10	2,00	8,65	4,10	3	1,08
5	Inicial	35,5	35,5	7	2	10	5	5	1,0
	Pré-fundida	37,86	35,81	5,31	2,23	8,53	5,26	5	1,06
7	Inicial	38	38	7	2	10	5	0	1,0
	Pré-fundida	41,00	37,91	5,97	2,23	8,67	4,22	0	1,08
8	Inicial	33	33	7	2	10	5	10	1,0
	Pré-fundida	36,03	33,07	5,85	2,26	8,77	4,02	10	1,09

Fonte: Wang *et al.* (2013).

Conforme observado da Figura 33, o efeito de B_2O_3 na viscosidade observado por Wang *et al.* (2013) foi distinto do sugerido pelas simulações, tendo este verificado uma redução da viscosidade das amostras com o acréscimo do componente.

Conforme já destacado, nas análises experimentais realizadas por Shu *et al.* (2013), a adição de B_2O_3 nas escória resultou em um efeito significativo de redução da temperatura *liquidus*, o qual não foi previsto pelas simulações termodinâmicas.

Figura 33 – Resultados experimentais obtidos por Wang *et al.* (2013) para o efeito do componente B_2O_3 na viscosidade.



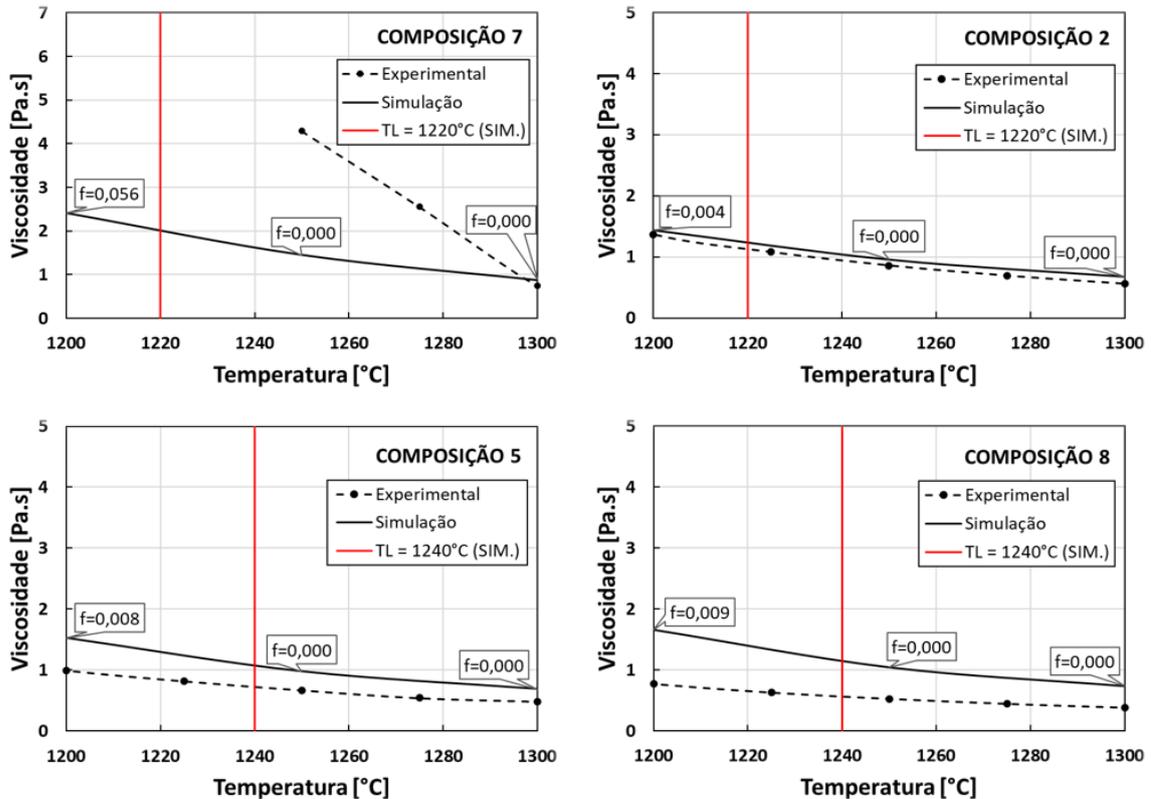
Fonte: Adaptado de Wang *et al.* (2013).

Com a diminuição da temperatura de cristalização, o grau de superaquecimento é aumentado e, conseqüentemente, a viscosidade diminui. Logo, a divergência entre os comportamentos observados pelas duas metodologias pode está associada ao efeito do componente B_2O_3 nas cinética de cristalização das escórias. Um comparativo entre os resultados das simulações de viscosidade para as composições 2, 5, 7 e 8, e os obtidos por Wang *et al.* (2013) é apresentado na Figura 34.

Para a composição 7, no intervalo analisado, observou-se a existência de uma grande divergência entre os valores determinados nas simulações e os resultados experimentais para a composição similar. Conforme apresentado na Figura 33, dos ensaios de Wang *et al.* (2013) observa-se que para esta composição há uma clara inflexão na curva de viscosidade a aproximadamente 1300°C. Como já mencionado neste trabalho, essa alteração brusca na curva de viscosidade está associada ao processo de solidificação com formação de fase cristalina. Entretanto, para a composição 7, fases cristalinas só começaram a ser observadas nas simulações em aproximadamente 1210°C.

Apesar das previsões sobre do componente B_2O_3 na viscosidade da escórias terem sido diferente para as simulações e os resultados experimentais disponíveis na literatura, para as composições 2, 5 e 8, os valores de viscosidade no intervalo considerado de 1200°C a 1300°C são razoavelmente próximos.

Figura 34 – Comparação entre os resultados de viscosidade experimentais e simulados para as composições 2, 5, 7 e 8.



Fonte: Wang *et al.* (2013).

4.3 Efeito do componente TiO_2

A Figura 35 ilustra o efeito da adição de 5%p de TiO_2 ao sistema $CaO-Al_2O_3-Na_2O-MgO-B_2O_3$ apresentado na Figura 27. Observa-se que, de acordo com a simulação realizada, a adição do componente proporciona o aumento da região de escória líquida, a qual inicia entre 10%p a 11%p de Na_2O .

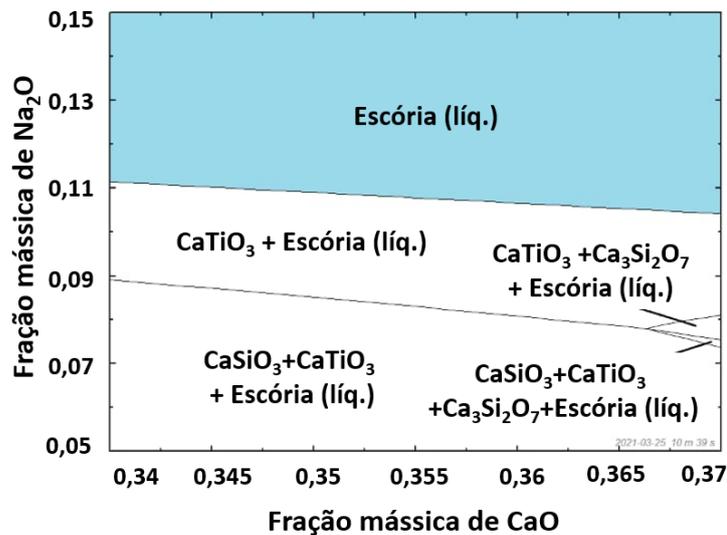
O efeito da adição de TiO_2 na formação de fase líquida e na temperatura *liquidus* também foi analisado através de simulações de equilíbrio termodinâmico das composições 4, 5 e 6 em diferentes temperaturas, conforme apresentado na Figura 36.

Dos resultados das simulações, é possível observar que, para as referidas composições, a adição de TiO_2 tende a aumentar de maneira significativa a temperatura *liquidus* das escórias. Além disso, pode-se observar também que o aumento no teor do componente tem o efeito de aumentar a fração de fase sólida em altas temperaturas, mas conforme a temperatura é reduzida para valores da ordem de 1100 °C a fração de fase sólida formada é praticamente a mesma para todas as composições.

Shu *et al.* (2013) também identificou um aumento na temperatura *liquidus* de com-

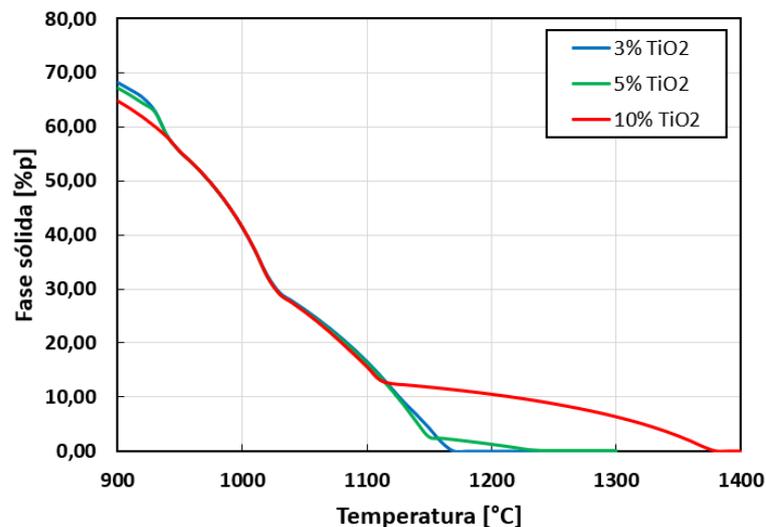
posições semelhantes às analisadas, verificando por meio de ensaio DTA uma temperatura de 1119°C para a amostra com 5%p de TiO_2 e de 1182 °C para a amostra com 10%p de TiO_2 . Um comportamento similar para o efeito de TiO_2 na temperatura *liquidus* de pós fluxantes sem flúor com composições diversas das abordadas neste trabalho também foi observado por WEN *et al.* (2007) ao analisarem escórias com teores de TiO_2 na faixa de 1%p a 9%p.

Figura 35 – Diagrama de fases do sistema $CaO - SiO_2 - Al_2O_3 - Na_2O - MgO - B_2O_3 - TiO_2$ com 7%p de Al_2O_3 , 2%p de MgO , 3%p de B_2O_3 e 5%p de TiO_2 a 1200°C e 1 atm.



Fonte: o autor.

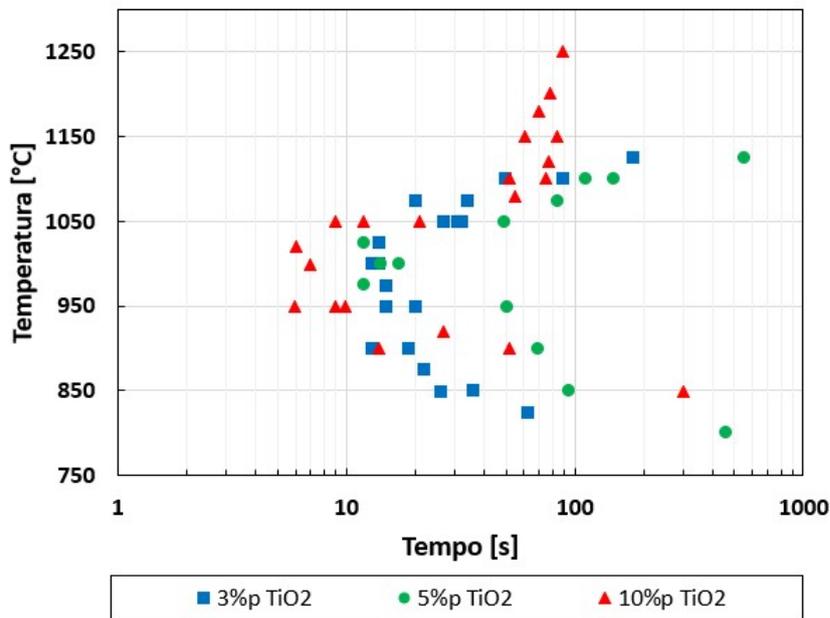
Figura 36 – Fração de fases sólidas na condição de equilíbrio em função da temperatura para as amostras 4, 5 e 6.



Fonte: o autor.

A divergência significativa no valor da temperatura *liquidus* observada entre os valores das simulações termodinâmicas computacionais e os valores experimentais obtidos por Shu *et al.* (2013) pode ser entendido ao observar o diagrama TTT obtido pelo mesmo autor para as referidas composições. Conforme apresentado na Figura 37, para as amostras com elevado teor de TiO_2 , a temperatura de precipitação dos cristais pode variar consideravelmente com a taxa de resfriamento aplicada.

Figura 37 – Diagrama TTT para amostras com composições similares às 4,5 e 6.



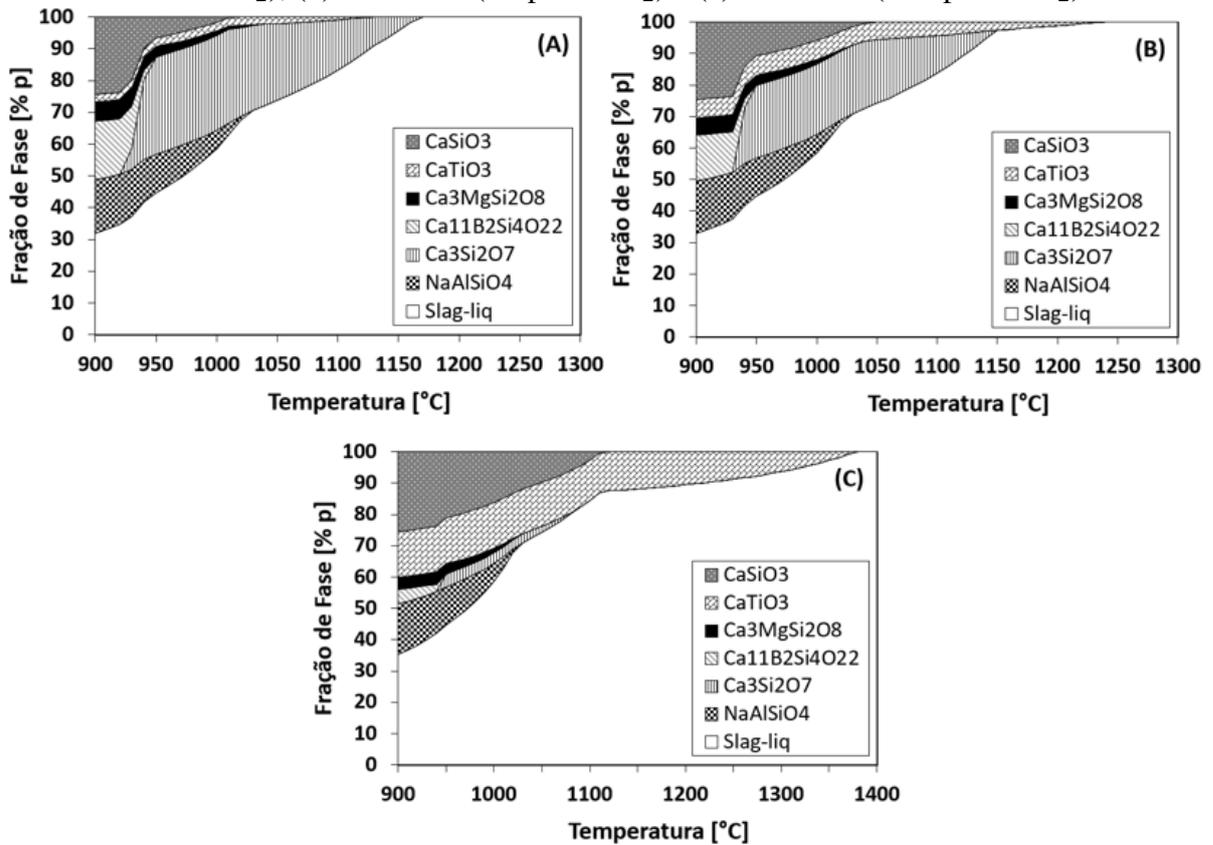
Fonte: Adaptado de Shu *et al.* (2013).

A Figura 38 apresenta o diagrama de fases no equilíbrio em função da temperatura para as composições 4, 5 e 6. Para as composições analisadas a sequência de cristais precipitados, previstos pelas simulações, foram: para a amostra 4, $Ca_3Si_2O_7$ (1170 °C), $CaTiO_3$ (1130 °C), $Ca_3MgSi_2O_8$ (1040 °C), $NaAlSiO_4$ (1030 °C), $CaSiO_3$ (1020 °C), $Ca_{11}B_2Si_4O_{22}$ (950 °C); e para a amostra 6, $CaTiO_3$ (1380 °C), $CaSiO_3$ (1120 °C), $Ca_3Si_2O_7$ (1090 °C), $NaAlSiO_4$ (1030 °C), $Ca_{11}B_2Si_4O_{22}$ (950 °C).

Para as composições 5 e 6, os produtos de cristalização observados por Shu *et al.* (2013) foram $CaSiO_3$, $Ca_2Al_2SiO_7$ e $CaTiO_3$. As demais fases não foram observadas experimentalmente.

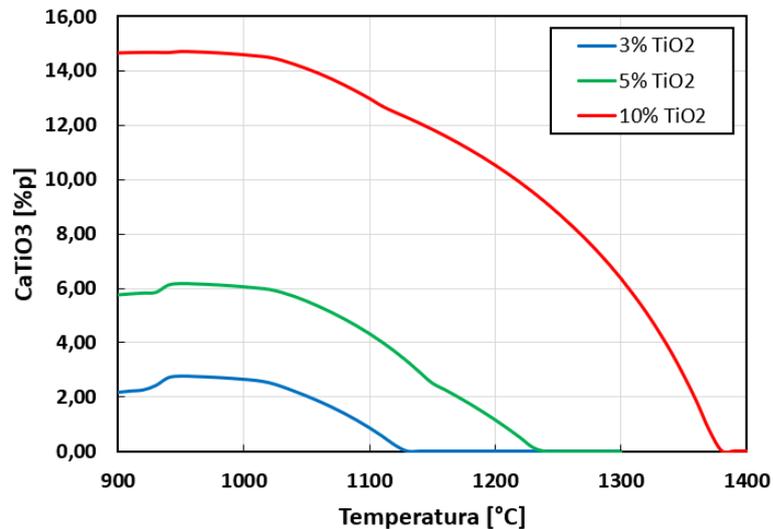
Conforme já mencionado na Seção 2.4.1, uma vez que a basicidade do sistema $CaO-SiO_2-TiO_2$ esteja entre 0,8 e 1,4, a principal fase cristalina relacionada ao TiO_2 deve ser a perovskita ($CaTiO_3$).

Figura 38 – Frações das fases no equilíbrio em função da temperatura para: (a) amostra 4 (3%p de TiO_2), (b) amostra 5 (5%p de TiO_2) e (c) amostra 6 (10%p de TiO_2).



Fonte: o autor.

Figura 39 – Efeito do teor de TiO_2 na formação de perovskita.



Fonte: o autor.

A Figura 39 apresenta o efeito do TiO_2 na fração de perovskita na condição de equilíbrio. Observa-se que aumento no teor do componente é responsável por uma alteração apreciável na temperatura de precipitação e na fração formada de $CaTiO_3$, a qual tende a se formar em temperaturas mais elevadas e em maiores quantidades. Além disso, pode-se observar

da Figura 38 que, a elevadas temperaturas, a única fase precipitada é a perovskita, o que sugere que o efeito do TiO_2 na temperatura *liquidus* está associada ao seu efeito na formação do cristal.

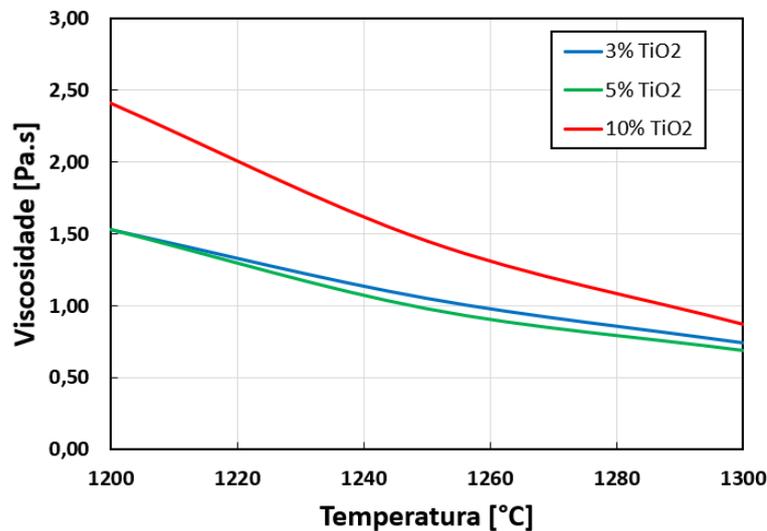
A composição da escória líquida para as composições 4, 5 e 6 foi determinada através de simulação computacional e é apresentada em três temperaturas distintas na Tabela 8. Essas composições foram utilizadas para estimar o efeito do TiO_2 na viscosidade das amostras.

Tabela 8 – Composições obtidas por simulação, em percentual de massa, para as escórias líquidas com composições 4, 5 e 6.

Comp.	Temp. (°C)	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	B_2O_3	TiO_2	$NaAlO_2$	$NaBO_2$
4	1200	36,50	3,61	36,50	2,00	7,40	4,40	3,00	5,46	1,14
	1250	36,50	3,79	36,50	2,00	7,50	4,38	3,00	5,16	1,17
	1300	36,50	3,97	36,50	2,00	7,59	4,36	3,00	4,88	1,20
5	1200	35,92	3,70	35,43	2,02	7,51	4,44	4,37	5,44	1,17
	1250	35,50	3,89	35,50	2,00	7,56	4,39	5,00	5,01	1,16
	1300	35,50	4,06	35,50	2,00	7,65	4,37	5,00	4,73	1,20
6	1200	36,87	3,89	32,03	2,23	8,03	4,74	4,28	6,33	1,59
	1250	36,16	4,10	32,21	2,19	8,05	4,66	5,33	5,75	1,55
	1300	35,23	4,28	32,44	2,14	8,03	4,55	6,71	5,14	1,49

Fonte: o autor.

Figura 40 – Resultados das simulações para o efeito do componente TiO_2 na viscosidade.



Fonte: o autor.

Os resultados das simulações de viscosidade para as composições 4, 5 e 6 em função da temperatura encontram-se na Figura 40 e indicam uma tendência de redução da viscosidade conforme o teor de TiO_2 sobe de 3%p para 5%p e um aumento conforme o teor do componente sobre de 5%p para 10%p. Esse resultado assemelha-se ao obtido por WEN *et al.* (2007), no qual

observou-se, para uma variação de 1 a 9%p do componente, uma queda na viscosidade com a adição de TiO_2 até atingir um mínimo em 6%p, quando então, a viscosidade começa a aumentar conforme aumenta-se o teor de TiO_2 .

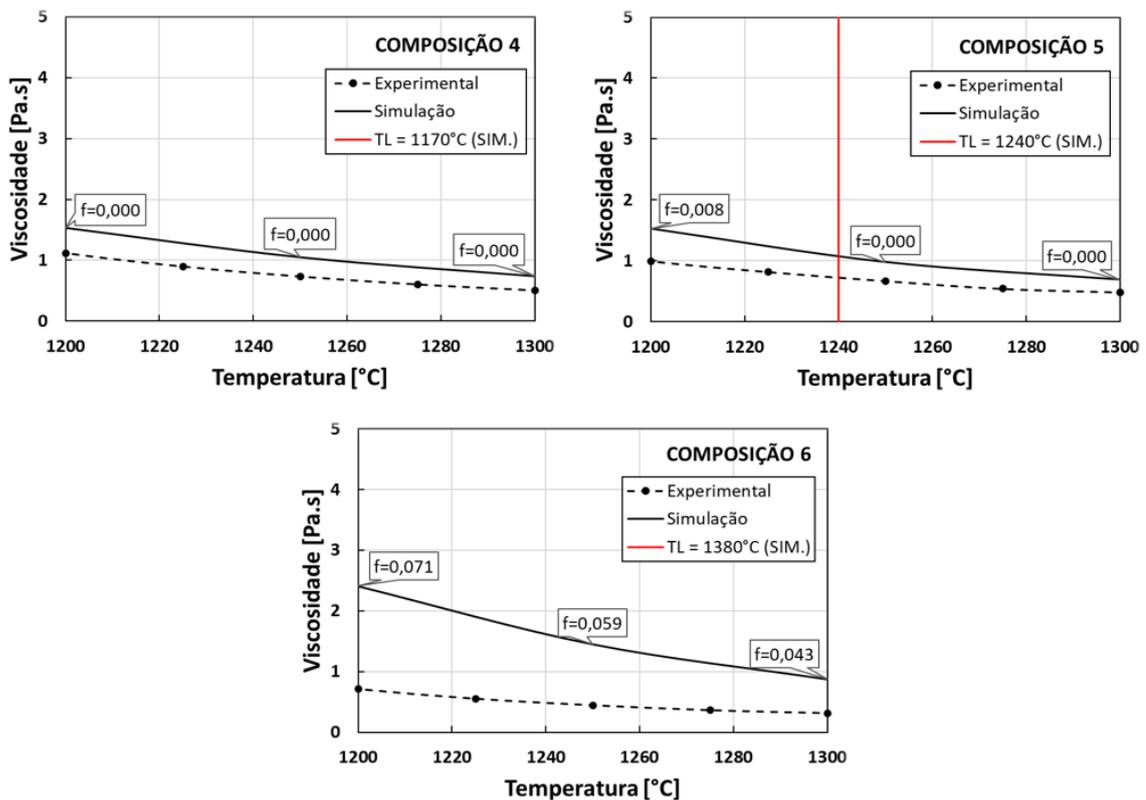
Resultados de viscosidade com composições similares as composições 4, 5 e 6 foram obtidas por Wang *et al.* (2013). Nesse estudo, a composição das amostras foi quantificada após o preparo inicial das amostras e após serem pré-fundidas até 1623 K para a obtenção de escória líquida, conforme mostra a Tabela 9.

Tabela 9 – Composições químicas investigadas por Wang *et al.* (2013) similares às composição 4, 5 e 6

Composição	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	Na_2O	TiO_2	B_2O_3	Basicidade	
4	Inicial	36,5	36,5	7	2	10	3	5	1,0
	Pré-fundida	40,16	36,15	5,32	2,52	8,22	2,63	5	1,11
5	Inicial	35,5	35,5	7	2	10	5	5	1,0
	Pré-fundida	37,86	35,81	5,31	2,23	8,53	5,26	5	1,06
6	Inicial	33	33	7	2	10	10	5	1,0
	Pré-fundida	36,69	33,13	5,79	2,27	8,84	8,28	5	1,11

Fonte: Wang *et al.* (2013).

Figura 41 – Comparação entre os resultados de viscosidade experimentais e simulados para as composições 4, 5 e 6.



Fonte: Adaptado de Wang *et al.* (2013).

Diferentemente dos resultados das simulações, Wang *et al.* (2013) constatou uma leve redução de viscosidade com o aumento do teor de TiO_2 para as 3 composições. Um comparativo dos resultados das simulações de viscosidade e os obtidos por Wang *et al.* (2013) encontram-se descritos na Figura 41.

Da Figura Figura 41 é possível verificar que apesar da variação na composição ocorrida após as amostras serem pré-fundidas (Tabela 9) e da divergência no grau de superaquecimento devido a variação na temperatura *liquidus*, para as escórias com composições 4 e 5, houve uma boa correspondência entre os resultados das simulações computacionais e os valores obtidos por Wang *et al.* (2013).

Para a composição 6 a divergência nos valores de viscosidade foram consideravelmente superiores aos encontrados para as composições 4 e 5. Da Figura 41 pode-se supor que tal divergência está associada à elevada quantidade de perovskita precipitada prevista pelas simulações de equilíbrio para esta faixa de temperatura, enquanto que de acordo com os ensaios experimentais de Wang *et al.* (2013) a temperatura *liquidus* é inferior a 1200 °C.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, simulações de equilíbrio termodinâmico foram realizadas utilizando-se o software FactSage para determinar parâmetros tecnológicos de interesse de pós fluxantes sem flúor baseados no sistema $CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO-Na_2O-B_2O_3-TiO_2$. Além disso, foram avaliados o efeito da adição dos componentes Na_2O (8-12% em peso), B_2O_3 (0-10% em peso) e TiO_2 (3-10% em peso) com valores fixos de basicidade ($CaO / SiO_2 = 1$), 2%p de MgO e 7%p de Al_2O_3 .

No que se refere a precipitação das fases, é esperada a existência de algumas divergências entre as previstas pelas simulações computacionais e as observadas experimentalmente. Tal fato deve-se a não consideração do fator tempo pelas simulações termodinâmicas. Entretanto, verificou-se que o FactSage foi capaz de prever a formação de $CaTiO_3$ (perovskita), que é mencionado na literatura como tendo potencial para substituir a cuspidina no controle da transferência de calor na produção de aços peritéticos, e a formação de aluminossilicatos de sódio e silicatos de cálcio, embora os componentes sejam diferentes. Além disso, em concordância com o estudo realizado por Shu *et al.* (2013), observou-se que a fase $CaSiO_3$ (Wollastonite) só foi encontrada para amostras com B_2O_3 e a sua quantidade aumentou para composições com maior teor de B_2O_3 .

Com exceção da fase $Ca_3MgSi_2O_8$, que como já mencionado, pode ter tido sua presença mascarada por outros componentes durante a difração, observou-se grande semelhança nas sequências de precipitação de cristais obtidas experimentalmente por Shu *et al.* (2020) e as fornecidas pelas simulações. Para a amostra 3 (12%p Na_2O), a sequência obtida por simulação foi a mesma observada experimentalmente, tendo sido um silicato de cálcio o primeiro cristal formado, seguido pela formação de $CaTiO_3$ e $NaAlSiO_4$. Para as amostras 1 e 2, com, respectivamente, 8 e 10%p de Na_2O , observou-se uma inversão entre os dois primeiros cristais formados, tendo sido $CaTiO_3$ observado como primeiro cristal, em detrimento de um silicato de cálcio. Acredita-se que tal fato pode estar relacionado ao maior tempo de incubação de cristais de $CaTiO_3$ nas amostras de com menor teor de Na_2O .

As simulações de equilíbrio termodinâmico também foram capazes de prever o efeito dos componentes Na_2O e B_2O_3 em fornecer um aumento na fração da fase líquida na faixa de temperatura analisada. No entanto, a relação entre o aumento do teor de Na_2O e B_2O_3 e a alteração na da temperatura *liquidus* verificada experimentalmente não foi adequadamente prevista pela simulações, uma vez que esses componentes apresentam um efeito significativo na

cinética de cristalização das escórias.

Para a análise do efeito do componente TiO_2 , observou-se que, em concordância com a literatura, a principal fase cristalina relacionada ao componente foi a perovskita ($CaTiO_3$), a qual se forma em maior quantidade e em temperaturas mais elevadas conforme aumenta-se o teor de TiO_2 . Além disso, também foi observado um resultado consistente com a literatura para o efeito da adição de TiO_2 na alteração da temperatura *liquidus*, apesar de que os valores de temperatura previstos foram relativamente superiores aos mencionados pelas referências.

Para as simulações de viscosidade a equação de Einstein-Roscoe foi utilizada em conjunto com os resultados das simulações termodinâmicas para viscosidade da escória líquida e a fração de fase sólida precipitada.

Na análise do efeito da adição de B_2O_3 na viscosidade das escórias, diferentemente do efeito de redução mencionado na literatura, as simulações termodinâmicas indicaram que o componente tem pouco efeito nos valores de viscosidade. Acredita-se que este desvio está associado à redução da temperatura *liquidus* verificada na referência, mas não observada nas simulações. Apesar disso, para as composições analisadas, esse efeito não foi muito significativo e, com exceção da composição 7, observou-se uma boa correspondência entre os valores calculados pelas simulações termodinâmicas e os encontrados na literatura para ensaios experimentais.

Para o componente TiO_2 , com exceção da composição 6, os valores encontrados pelas simulações também se aproximam razoavelmente dos valores mencionados na literatura. Para a escória 6, a qual é a escória com o maior teor de TiO_2 dentre as amostras analisadas, uma parcela razoável do desvio encontrado está associado ao fato de que no intervalo de temperatura considerado, é prevista pelas simulações a existência de uma quantidade elevada de perovskita precipitada, a qual só foi observada experimentalmente para temperaturas inferiores ao intervalo analisado.

Assim, apesar das limitações observadas em relação a possíveis divergências em temperaturas características e em algumas fases que podem não ser identificadas experimentalmente, o FactSage apresentou resultados consistentes na identificação de alguns efeitos da adição de componentes e na determinação de características de interesse para o desenvolvimento de pós fluxante, demonstrando ser uma ferramenta promissora na formulação de novas composições.

REFERÊNCIAS

- 21ST CENTURY FOUNDATION. *An Introduction to Iron and Steel Processing*. 2003. Disponível em: <http://www.jfe-21st-cf.or.jp/chapter_2/2j_2_img.html>. Acesso em: 24 fev. 2021.
- BEZUIDENHOUT, G. A. **The effect of alumina pick-up on mould flux behaviour in continuous casting**. Dissertação (Mestrado) — University of Pretoria, 1999.
- BRANDALEZE, E.; GRESIA, G. D.; SANTINI, L.; MARTÍN, A.; BENAVIDEZ, E. Mould fluxes in the steel continuous casting process. In: SRINIVASAN, M. (Ed.). **Science and Technology of Casting Processes**. [S.l.]: IntechOpen, 2012. cap. 7.
- CALLISTER, D. G. R. W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. [S.l.]: LTC, 2012.
- CRCT. **FactSage Modules: The viscosity module**. 2021. Disponível em: <https://www.crct.polymtl.ca/factsage/fs_viscosity.php>. Acesso em: 23 set. 2021.
- CUI, Y.; WANG, L.; YANG, J.; ZHANG, J.; SASAKI, Y.; OSTROVSKI, O. Phase equilibria of fluoride-free boracic mould flux for steel continuous casting. **Steel Research International**, v. 86, n. 6, p. 662–669, 2015.
- ELAHIPANAH, Z. **Thermo-Physical Properties of Mould Flux Slags for Continuous Casting of Steel**. Dissertação (Mestrado) — Royal Institute of Technology, 2012.
- FACTSAGE. **General information - FactSage - The Integrated Thermodynamic Databank System**. 2021. Disponível em: <https://www.factsage.com/fs_general.php>. Acesso em: 11 ago. 2021.
- FOX, A. B.; MILLS, K. C.; LEVER, D.; BEZERRA, C.; VALADARES, C.; UNAMUNO, I.; LARAUDOGOITIA, J. J.; GISBY, J. Development of fluoride-free fluxes for billet casting. **ISIJ International**, v. 45, n. 7, p. 1051–1058, 2005.
- GAO, J.; WEN, G.; SUN, Q.; TANG, P.; LIU, Q. The influence of Na₂O on the solidification and crystallization behavior of CaO-SiO₂-Al₂O₃-based mold flux. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 46, n. 4, p. 1850–1859, 2015.
- GHOSH, A.; CHATTERJEE, A. **Ironmaking and Steelmaking: Theory and Practice**. [S.l.]: PHI Learning Private Limited, 2008.
- GUO, J.; WEN, G.; TANG, P.; FU, J.; GU, S. Analysis of crack susceptibility of peritectic steels based on surface roughness. **Steel Research International**, 2019.
- HANAO, M. Influence of basicity of mold flux on its crystallization rate. **ISIJ International**, v. 53, n. 4, p. 648–654, 2013.
- HANAO, M.; KAWAMOTO, M.; TANAKA, T.; NAKAMOTO, M. Evaluation of viscosity of mold flux by using neural network computation. **ISIJ International**, v. 46, n. 3, p. 346–351, 2006.

HENRIQUE, G. E.; JUNIOR, J. A. de S.; FURTADO, H. S.; OLIVEIRA, J. R. de; VIEIRA, E. A. Relação entre parâmetros operacionais e trincas superficiais longitudinais em placas de aços peritéticos produzidas por lingotamento contínuo. **43º Seminário de Aciaria - Internacional**, ABM - Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, v. 43, n. 43, 2012. ISSN 2594-5300.

IIDA, T.; SAKAI, H.; KITA, Y.; SHIGENO, K. An equation for accurate prediction of the viscosities of blast furnace type slags from chemical composition. **ISIJ International**, v. 40, n. Suppl, p. S110–S114, 2000.

INFOMET. **Processos de Aglomeração de Minérios: Sinterização e Pelotização**. 2021. Disponível em: <<https://www.infomet.com.br/site/acos-e-ligas-conteudo-ler.php?codConteudo=232>>. Acesso em: 21 mar. 2021.

JUNG, I.-H.; ENDE, M.-A. V. Computational thermodynamic calculations: Factsage from calphad thermodynamic database to virtual process simulation. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 51, n. 5, p. 1851–1874, 2020.

JUNG, I.-H.; JAK, E.; LEHMANN, J. Chapter 5.2 - slag viscosity model. In: SEETHARAMAN, S. (Ed.). **Treatise on Process Metallurgy**. Boston: Elsevier, 2014. p. 643–674. ISBN 978-0-08-096984-8. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080969848000318>>.

KAUR, M.; SINGH, K. Evolution of Ca₂SiO₄ and Ca₃Si₂O₇ crystalline phases synthesized from agro-food waste ashes. **AIP Conference Proceedings**, v. 020033, p. 1–4, 2019.

KIM, H.; KIM, W. H.; PARK, J. H.; MIN, D. J. A study on the effect of Na₂O on the viscosity for ironmaking slags. **Steel Research International**, v. 81, n. 1, p. 17–24, 2010.

KIM, J. W.; CHOI, J.; KWON, O. D.; LEE, I. R.; SHIN, Y. K.; PARK, J. S. Viscous characteristics of synthetic mold powder for high speed continuous casting. **4th International Conference on Molten Slags and Fluxes, Sendai, ISIJ**, p. 468–473, 1992.

KLUG, J. L.; HAGEMANN, R.; HECK, N. C.; VILELA, A. C. F.; HELLER, H. P.; SCHELLER, P. R. Fluorine-free mould powders for slab casting: Crystallization control in the CaO–SiO₂–TiO₂–Na₂O–Al₂O₃ system. **Steel Research International**, v. 83, n. 12, p. 1186–1193, 2012.

KROMHOUT, J. A. **Mould powders for high speed continuous casting of steel**. Tese (Doutorado) — Technische Universiteit Delft, 2011.

LI, Z.; MILLS, K. C.; BEZERRA, M. C. Characteristics of mould flux films for casting MC and LC steels. **Proc. XXXV Semin. de Fusão, Refino e Solidificação dos Metais: Salvador, Brasil**, p. 281, 2004.

LIU, Z.-K. First-principles calculations and calphad modeling of thermodynamics. **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v. 30, p. 517–534, 2009. ISSN 1863-7345.

LONG, X.; HE, S.; WANG, Q.; PISTORIUS, P. C. Structure of solidified films of mold flux for peritectic steel. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 48, p. 1543–1916, 2017.

LU, X.-G.; WANG, Z.; CUI, Y.; JIN, Z. Computational thermodynamics, computational kinetics, and materials design. **Chinese Science Bulletin**, v. 59, n. 15, p. 1662–1671, 2014.

- LUKAS, H. L.; FRIES, S. G.; SUNDMAN, B. **Computational Thermodynamics: The Calphad Method**. [S.l.]: Cambridge University Press, 2007.
- MENG, Y.; THOMAS, B. G. Heat-transfer and solidification model of continuous slab casting: Con1d. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 34, p. 685–705, 2003.
- MILLS, K.; FOX, A.; LI, Z.; THACKRAY, R. Performance and properties of mould fluxes. **Ironmaking & Steelmaking**, v. 32, n. 1, p. 26–34, 02 2005.
- MILLS, K. C.; DÄCKER, C.-Å. **The Casting Powders Book**. [S.l.]: Springer, 2017.
- MILLS, K. C.; FOX, A. B. The role of mould fluxes in continuous casting-so simple yet so complex. **ISIJ International**, v. 43, n. 10, p. 1479–1486, 2003.
- MINTZ, B.; YUE, S.; JONAS, J. Hot ductility of steels and its relationship to the problem of transverse cracking during continuous casting. **International Materials Reviews**, v. 36, n. 5, p. 187–217, 1991.
- M.KAWAMOTO; T.KANAZAWA; S.HIRAKI; S.KUMAKURA. Mold flux for high speed continuous casting. **Proceedings of 5th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, Sydney**, p. 777–780, 1997.
- MOTTA, M. N. **Estudo do efeito do teor de Na₂O na cinética de cristalização de pó fluxante sem flúor realizado por single hot thermocouple technique**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2020.
- MOURÃO, M. B.; YOKOJI, A.; MALYNOWSKYJ, A.; LEANDRO, C. A. da S.; TAKANO, C.; QUITES, E. E. C.; GENTILE, E. F.; SILVA, G. F. B. L. e; BOLOTA, J. R.; GONÇALVES, M.; FACÓ, R. J. **Introdução à siderurgia**. [S.l.]: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais (ABM), 2007.
- MUDERSBACH, D.; DRISSEN, P. M.; KÜHN, M.; GEISELER, J. Viscosity of slags. **Steel Research**, v. 72, n. 3, p. 86–90, 2001.
- NAKADA, H.; NAGATA, K. Crystallization of CaO–SiO₂–TiO₂ slag as a candidate for fluorine free mold flux. **ISIJ International**, v. 46, n. 3, p. 441–449, 2006.
- NAKATO, H.; OZAWA, M.; KINOSHITA, K.; HABU, Y.; EMI, T. Factors affecting the formation of shell and longitudinal cracks in mold during high speed continuous casting of slabs. **Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan**, v. 24, n. 11, p. 957–965, 1984.
- OLIVEIRA, L. J. S. de. **Comportamento dos Aços Peritéticos Durante a Solidificação no Molde de Lingotamento Contínuo**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), 2009.
- PELTON, A. D.; CHARTRAND, P. The modified quasi-chemical model: Part II - Multicomponent solutions. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 32A, p. 1355–1360, 2001.
- PELTON, A. D.; DEGTEROV, S. A.; ERIKSSON, G.; ROBELIN, C.; DESSUREAULT, Y. The modified quasi-chemical model I — Binary solutions. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 31, p. 651–659, 2000.

- PETERSON, E. I. **Mold Flux Crystallization and Mold Thermal Behavior**. Dissertação (Mestrado) — MISSOURI UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY, 2017.
- PINHEIRO, C. A.; SAMARASEKERA, I. V.; BRIMACOMBE, J. K. **Mould Flux for Continuous Casting of Steel**. [S.l.: s.n.], 1994.
- QI, X.; WEN, G.-H.; TANG, P. Investigation on heat transfer performance of fluoride-free and titanium-bearing mold fluxes. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, n. 52, p. 5444–5452, 2008. ISSN 0022-3093.
- RIBOUD, P. V. Improvement of continuous casting powders. **Fachberichte Huettenpraxis Metallweiterverarbeitung**, v. 19, n. 10, p. 859, 1981.
- RIZZO, E. M. da S. **Introdução aos Processos Siderúrgicos**. [S.l.]: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais (ABM), 2005.
- RIZZO, E. M. da S. **Introdução aos Processos de Lingotamento dos Aços**. [S.l.]: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais (ABM), 2006.
- ROCABOIS, P.; PONTOIRE, J.; LEHMANN, J.; GAYE, H. Crystallization kinetics of Al₂O₃–CaO–SiO₂ based oxide inclusions. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 282, n. 1, p. 98–109, 2001. ISSN 0022-3093. 6th Int. Conf. on Molten Slags, Fluxes and Salts.
- ROPP, R. **Luminescence and the Solid State**. [S.l.]: Elsevier Science, 2004.
- ROSCOE, R. The viscosity of suspensions of rigid sphere. **British Journal of Applied Physics**, v. 3, p. 267–269, 1952.
- SAJID, M.; BAI, C.; AAMIR, M.; YOU, Z.; YAN, Z.; LV, X. Understanding the structure and structural effects on the properties of blast furnace slag (bfs). **ISIJ International**, v. 59, n. 7, p. 1153–1166, 2019.
- SCHWERDTFEGGER, K. Heat withdrawal in the mold in continuous casting of steel: Review and analysis. **Steel Research International**, v. 77, n. 12, p. 911–920, 2006.
- SHI, C. bin; ZHENG, D. li; SHIN, S. ho; LI, J.; CHO, J. wook. Effect of TiO₂ on the viscosity and structure of low-fluoride slag used for electroslag remelting of Ti-containing steels. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 24, n. 1, p. 18–24, 2017.
- SHU, Q.; KLUG, J. L.; LI, Q. Non-isothermal melt crystallization kinetics for CaO–Al₂O₃–B₂O₃ F-free mould fluxes. **ISIJ International**, v. 59, n. 6, p. 1057–1063, 2019.
- SHU, Q.; KLUG, J. L.; MEDEIROS, S. L. S.; HECK, N. C.; LIU, Y. Crystallization control for fluorine-free mold fluxes: Effect of Na₂O content on non-isothermal melt crystallization kinetics. **ISIJ International**, v. 60, n. 11, p. 2425–2435, 2020.
- SHU, Q.; WANG, Z.; KLUG, J. L.; CHOU, K.; SCHELLER, P. R. Effects of B₂O₃ and TiO₂ on crystallization behavior of slags in Al₂O₃–CaO–MgO–Na₂O–SiO₂ system. **Steel Research Int.**, v. 84, n. 11, p. 1138–1145, 2013.
- SILVA, A. L. V. da Costa e. Cálculos de equilíbrio em aciaria através de termodinâmica computacional. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 3, n. 1, p. 45–52, 2006.

SILVA, F. D. A. **Otimização da qualidade no lingotamento contínuo de tarugos através da utilização de modelos matemáticos**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Pernambuco, 2015.

SILVA, J. N. S. **Siderurgia**. [S.l.]: Escola Técnica Aberta do Brasil. Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Pará, 2011.

SRIDHAR, S.; MILLS, K. C.; AFRANGE, O. D. C.; LÖRZ, H. P.; CARLI, R. Break temperatures of mould fluxes and their relevance to continuous casting. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 27, n. 3, p. 238–242, 2000.

SRIDHAR, S.; MILLS, K. C.; MALLABAND, S. T. Powder consumption and melting rates of continuous casting fluxes. **Ironmaking & Steelmaking**, Taylor & Francis, v. 29, n. 3, p. 194–198, 2002.

SUN, Y.; LIAO, J.; ZHENG, K.; WANG, X.; ZHANG, Z. Effect of B₂O₃ on the structure and viscous behavior of Ti-bearing blast furnace slags. **JOM**, v. 66, p. 2168–2175, 2014.

SUN, Y.; ZHANG, Z. Structural roles of boron and silicon in the CaO-SiO₂-B₂O₃ glasses using. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 46, p. 1549–1554, 2015.

SUSA, M.; KUSHIMOTO, A.; ENDO, R.; KOBAYASHI, Y. Controllability of radiative heat flux across mould flux films by cuspidine grain size. **ISIJ International**, v. 51, n. 10, p. 1587–1596, 2011.

TIAN, H.; SONG, J.; LU, Q.; WANG, D. Flux-adjusted phase transformation from Ca₂SiO₄ to Ca₃Si₂O₇ with Eu²⁺ activator for white light emitting diodes. **Optoelectronics Letters**, v. 8, n. 5, p. 352–355, 2012.

TSUTSUMI, K.; NAGASAKA, T.; HINO, M. Surface roughness of solidified mold flux in continuous casting process. **ISIJ International**, v. 39, n. 11, p. 1150–1159, 1999.

URBAIN, G.; CAMBIER, F.; DELETTER, M.; ANSEAU, M. R. Viscosity of silicate melts. **Transactions and Journal of British Ceramics Society**, v. 80, n. 4, p. 139–141, 1981.

VIANA, J. F.; FILHO, J. E. F. C.; NASCIMENTO, A. J. Dessulfuração de gusa líquido utilizando agente dessulfurante a base de carbureto de cálcio. **Aciaria Steelmaking**, 2014.

WANG, Q.; LU, Y. J.; HE, S. P.; MILLS, K. C.; LI, Z. S. Formation of TiN and Ti(C,N) in TiO₂ containing, fluoride free, mould fluxes at high temperature. **Ironmaking & Steelmaking**, Taylor & Francis, v. 38, n. 4, p. 297–301, 2011.

WANG, W.; CAI, D.; ZHANG, L. A review of fluorine-free mold flux development. **ISIJ International**, v. 58, n. 11, p. 1957–1964, 2018.

WANG, Z.; SHU, Q.; CHOU, K. Viscosity of fluoride-free mold fluxes containing B₂O₃ and TiO₂. **Steel Research International**, v. 84, n. 8, p. 766–776, 2013.

WEN, G.; SRIDHAR, S.; TANG, P.; QI, X.; LIU, Y. Development of fluoride-free mold powders for peritectic steel slab casting. **ISIJ International**, v. 47, n. 8, p. 1117–1125, 2007.

WON, Y. M.; HAN, H. N.; YEO, T. jung; OH, K. H. Analysis of solidification cracking using the specific crack susceptibility. **ISIJ International**, v. 40, n. 2, p. 129–136, 2000.

WRIGHT, S.; ZHANG, L.; SUN, S.; JAHANSHAH, S. Viscosities of calcium ferrite slags and calcium aluminosilicate slags containing spinel particles. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 282, n. 1, p. 15–23, 2001. 6th Int. Conf. on Molten Slags, Fluxes and Salts.

WU, L.; GRAN, J.; SICHEN, D. The effect of calcium fluoride on slag viscosity. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 42, p. 928–931, 10 2011.

ZHANG, L.; WANG, W.; XIE, S.; ZHANG, K.; SOHN, I. Effect of basicity and B₂O₃ on the viscosity and structure of fluorine-free mold flux. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 460, p. 113–118, 2017. ISSN 0022-3093.

ZHONG, L. cai; HAO, R. chao; LI, J. zhe; ZHU, Y. xiong. Molten steel flow in a slab continuous-casting tundish. **Journal of Iron and Steel Research, International**, v. 21, p. 10–16, 2014. ISSN 1006-706X.

ZHU, L.; WANG, Q.; WANG, Q.; ZHANG, S.; HE, S. The relationship between crystallization and break temperature of mould flux. **Ironmaking & Steelmaking**, Taylor & Francis, v. 46, n. 9, p. 865–871, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/03019233.2018.1552773>>.