



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

**ISAAC MAIA NEGREIROS**

**ESTUDO DA CRISTALIZAÇÃO DE PÓS FLUXANTES VÍTREOS À BASE DE (CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>) E À BASE DE (CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>) UTILIZANDO AS TÉCNICAS DSC E DE DRX**

**FORTALEZA**

**2022**

ISAAC MAIA NEGREIROS

ESTUDO DA CRISTALIZAÇÃO DE PÓS FLUXANTES VÍTREOS À BASE DE (CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>) E À BASE DE (CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>) UTILIZANDO AS TÉCNICAS DSC E DE DRX

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

Orientador: Prof. Dr. Ing Jeferson Leandro Klug  
Coorientador: MSc Samuel Lucas Santos Medeiros

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)

---

N313e Negreiros, Isaac Maia.

Estudo da cristalização de pós fluxantes vítreos à base de (CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>) e à base de (CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>) utilizando as técnicas DSC e de DRX / Isaac Maia Negreiros. – 2022.  
45 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia Metalúrgica, Fortaleza, 2022.

Orientação: Prof. Dr. Jeferson Leandro Klug.

Coorientação: Prof. Me. Samuel Lucas Santos Medeiros.

1. Pó fluxante. 2. Lingotamento Contínuo. 3. Cristalização. 4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).  
5. Difração de raios X (DRX). I. Título.

CDD 669

---

ISAAC MAIA NEGREIROS

ESTUDO DA CRISTALIZAÇÃO DE PÓS FLUXANTES VÍTREOS À BASE DE (CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>) E À BASE DE (CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>) UTILIZANDO AS TÉCNICAS DSC E DE DRX

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

Aprovada em: 15/07/2022.

BANCA EXAMINADORA

---

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

---

MSc Samuel Lucas Santos Medeiros (Coorientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Roberto Jorge Bezerra Lauriston  
Instituto Federal do Ceará (IFCE)

A Deus.

Aos meus pais, Joel e Niura.

Ao meu irmão Yuri.

Aos meus familiares e amigos.

## **AGRADECIMENTOS**

À Instituição Universidade Federal do Ceará - UFC, essencial no meu processo de formação profissional.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) pelo apoio a pesquisa.

Ao Prof. Dr. Ing. Jeferson Leandro Klug, por aceitar a tarefa de orientação e pelo apoio prestado na realização deste trabalho.

Ao Samuel Lucas Santos Medeiros pelo empenho e contribuição na elaboração deste trabalho.

Ao participante da banca examinadora Roberto Jorge Bezerra Lauriston pelo tempo, pelas valiosas colaborações e sugestões.

Aos meus colegas de turma por compartilharem comigo de tantos momentos de descobertas e aprendizado ao longo deste percurso.

Enfim, agradeço a todas pessoas que fizeram parte dessa etapa decisiva em minha vida.

“A imaginação é mais importante do que o conhecimento.” (Albert Einstein).

## RESUMO

Os pós fluxantes são utilizados em lingotamento contínuo, uma fase da produção de aço, com o trabalho de controlar o resfriamento do aço, que inicia o processo na forma líquida, controlando a transferência de calor entre o aço e o molde, evitando defeitos como a formação de trincas, gerando um aço fragilizado e é causado por ser resfriado de forma muito acelerada. Injetado entre o molde e a superfície sólida metálica, também é responsável pela lubrificação do aço, evitando problemas de aderência e melhorando o acabamento do produto. O comportamento de cristalização do pó é um dos fatores fundamentais para controle de transferência de calor. Os pós fluxantes usados na indústria possui na composição o flúor (F), busca-se um pó sem flúor como substituto por conta dos problemas ambientais causado pelo mesmo, porém a remoção do flúor também remove a cuspidina, um cristal característico formado durante o processo. Neste trabalho foi estudado um pó fluxante de sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$  e outro de  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ , utilizando técnicas de DSC para observar o comportamento de cristalização e de temperaturas características, utilizar o DRX para identificação dos cristais formados. A transformação de fase dos dois pós foi semelhante durante a devitrificação, porém no resfriamento a partir do pó liquefeito houve diferença significativa, com a formação de cristal no pó a base de titânia se formando aproximadamente  $150\text{ }^\circ\text{C}$  a menos do que a base de flúor. Trabalhos publicados anteriormente chegaram à conclusão de que o tempo de incubação dos cristais em altas temperaturas do sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$  é muito maior do que o da cuspidina, logo o filme cristalino no processo de lingotamento será menor, sendo necessário ser considerado no processo ou desenvolver outros pós com diferentes concentrações ou componentes visando atingir comportamento semelhante com o do sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$ .

**Palavras-chave:** Pó fluxante; Lingotamento contínuo; Cristalização; Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC); Difração de Raios X(DRX).

## ABSTRACT

Mold fluxes are used at continuous casting, a stage of steel making, for the propose of controlling the cooling of steel, which is initially liquid, controlling the heat transfer between the steel and the mold, avoiding the formation of cracks, which generate a fragile steel and is caused by a fast cooling. Injected between the mold and the newly formed metallic surface, is also responsible for the lubrication of steel, avoiding the problem of sticking and resulting on a product with better quality. The behavior of crystallization of the powder is a fundamental factor for heat transfer control. Conventional mold fluxes used in the industry has fluorine (F) in the composition, a fluorine free mold flux is desirable to avoid the environmental problems caused by it, but removing fluorine also remove cuspidine, a key crystal formed during the process. In this work was studied a mold flux with the system  $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$  and other  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ , using differential scanning calorimeter (DSC) to observe the behavior of crystallization and with the key temperatures, apply x-ray diffraction to identify the formed crystals. The transformation phase of both powders was similar on the devitrification stage, while the cooling from liquidus state has remarkable differences, with the mold flux with titania forming crystals with 150 °C below the mold flux with fluorine. Previously published research concluded the time of incubation of the crystals from the system  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$  is much higher than the cuspidina at high temperatures. This results a thinner crystal layer during the continuous casting, needing adjustments or the development of news mold fluxes with different components or concentration, aiming one with the behavior more alike the system of  $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$ .

**Keywords:** Mold flux; Continuous casting; Crystallization; Differential Scanning Calorimetry (DSC); X-Ray Diffraction (XRD).

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Representação esquemática de lingotamento contínuo .....	17
Figura 2	– Esquemático do Pó Fluxante em contato com aço e suas funções.....	20
Figura 3	– Influência da Alumina na Viscosidade .....	26
Figura 4	– Efeitos de outros Componentes na Viscosidade a 1300 °C .....	27
Figura 5	– Representativo do sistema de sensores DSC .....	32
Figura 6	– Difração de Raios X nos Planos Cristalográficos .....	33
Figura 7	– Amostra 1 in natura (à esquerda) e na forma vítrea (à direita) .....	35
Figura 8	– Equipamento para análise DSC .....	36
Figura 9	– DSC das amostras 1 Devitrificação (acima) e do Fundido (abaixo) .....	38
Figura 10	– DSC das amostras 1 Devitrificação (acima) e do Fundido (abaixo) .....	39
Figura 11	– Difrátogramas das amostras 1 e 2 em forma vítrea .....	40
Figura 12	– Difrátogramas da amostra 1 Devitrificação (acima) e do Fundido ( <i>abaixo</i> ) .	41
Figura 13	– Difrátogramas da amostra 1 Devitrificação (acima) e do Fundido ( <i>abaixo</i> ) .	41

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição comum de pós fluxantes .....	23
Tabela 2 – Influência da Basicidade na Temperatura de Cristalização .....	24
Tabela 3 – Influência do Aumento da Alumina na Viscosidade e Cristalização .....	25
Tabela 4 – Composição Química (%) .....	26
Tabela 5 – Composição das amostras 1 e 2 .....	35
Tabela 6 – Cristais identificados no DRX .....	42

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DRX	Difração de Raios X
DTA	Análise Térmica Diferencial

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	13
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	15
<b>2.1</b>	<b>Objetivos gerais</b> .....	15
<b>2.2</b>	<b>Objetivos específicos</b> .....	15
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	16
<b>3.1</b>	<b>Lingotamento Contínuo</b> .....	16
<b>3.1.1</b>	<i>Histórico</i> .....	16
<b>3.1.2</b>	<b>Síntese do Processo</b> .....	17
<b>3.2</b>	<b>Pós Fluxantes</b> .....	19
<b>3.2.1</b>	<i>Funções dos Pós Fluxantes</i> .....	19
<b>3.2.1.1</b>	<i>Lubrificação</i> .....	20
<b>3.2.1.2</b>	<i>Transferência de Calor</i> .....	21
<b>3.2.1.3</b>	<i>Isolamento Térmico</i> .....	21
<b>3.2.1.4</b>	<i>Proteção contra reoxidação do aço líquido</i> .....	22
<b>3.2.1.5</b>	<i>Absorção de Inclusões</i> .....	22
<b>3.2.2</b>	<i>Propriedades dos Pós Fluxantes</i> .....	22
<b>3.2.2.1</b>	<i>Composição Química</i> .....	22
<b>3.2.2.2</b>	<i>Temperatura de Cristalização</i> .....	23
<b>3.2.2.3</b>	<i>Viscosidade</i> .....	25
<b>3.2.2.4</b>	<i>Comportamento de Fusão</i> .....	27
<b>3.2.2.5</b>	<i>Pós Fluxantes isentos de Flúor</i> .....	28
<b>3.2.2.5.1</b>	<i>Estudos de óxidos alternativos nas propriedades dos pós isentos de flúor</i> .....	28
<b>3.3</b>	<b>Técnicas de Análise</b> .....	30
<b>3.3.1</b>	<i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i> .....	31
<b>3.3.2</b>	<i>Difração de Raios X (DRX)</i> .....	33
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	35
<b>4.1</b>	<b>Preparo das Amostras</b> .....	35
<b>4.2</b>	<b>Análise DSC</b> .....	35
<b>4.3</b>	<b>Análise das Fases</b> .....	36
<b>4.3.1</b>	<i>Devitrificação</i> .....	36
<b>4.3.2</b>	<i>Cristalização a partir do Fundido</i> .....	37

<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>38</b>
<b>5.1</b>	<b>Análises de DSC .....</b>	<b>38</b>
<b>5.2</b>	<b>Tratamento Térmico e Análises DRX .....</b>	<b>40</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>43</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>44</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O lingotamento contínuo dos aços é considerado um dos principais avanços tecnológicos para obtenção de produtos siderúrgicos, em razão da alta produtividade, excelente qualidade superficial e interna do produto, além da enorme capacidade e versatilidade para produzir uma imensa variedade de aços.

Desde a década de 1960, os pós fluxantes são utilizados para lingotamento contínuo de aços, com o objetivo principal de lubrificar a interface existente entre a superfície do aço em solidificação e o molde, além de controlar a taxa de transferência de calor através do filme fluxante fundido posicionado nesta interface, proporcionar isolamento térmico, prevenção de oxidação da superfície do aço e absorções de inclusões.

Todas essas funções dos pós fluxantes são geralmente determinadas pelas propriedades específicas para cada tipo de aplicação, sendo as principais: viscosidade, temperatura de fusão e cristalinidade que devem estar adequadas à sua composição química.

O flúor (F) é muito utilizado na formulação dos pós fluxantes, exercendo um papel relevante no controle de viscosidade, temperatura de cristalização e fração cristalizada no filme de escória, que favorecem diretamente a lubrificação. Em produtos comerciais, que contém o flúor, a cristalização da fase da cuspidina ( $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot \text{CaF}_2$ ) é responsável pelo controle da transferência de calor entre a casca sólida em formação e o molde. Os materiais que contêm flúor são nocivos ao meio ambiente e causam o desgaste da máquina de lingotamento, devido a formação e a emissão de fluoretos, que são significativos para o aumento da acidez da água de refrigeração secundária da máquina de lingotamento. Por isto, há necessidade de desenvolver fluxantes livres de flúor.

O pó fluxante sem flúor, quando comparado ao pó fluxante convencional, apresenta como vantagens a redução tanto do desgaste da máquina, quanto da válvula submersa. A sua aplicação no lingotamento contínuo de placas tem sido um grande desafio no que se refere à sua viabilidade operacional aliado à qualidade interna e superficial das placas. Outro diferencial é a redução de problemas ambientais devido a contaminação da água do resfriamento secundário por fluoretos.

O principal problema apresentado para os fluxantes isentos de flúor, é o controle da transferência de calor entre a casca de aço e o molde, função esta obtida pela cristalização da cuspidina nos pós fluxantes com flúor.

Devido aos danos ambientais causados pelo flúor, estudos têm sido efetuados para desenvolver pós fluxantes isentos de flúor, sendo necessário substituí-lo por óxidos que devem

manter os parâmetros tecnológicos relacionados à viscosidade, características de fusão e comportamento de cristalização.

Alguns estudos tem proposto o óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) como candidato a fluxo de molde livre de flúor para substituir o  $\text{CaF}_2$ , substituindo o sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$  pelo sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ . Porém ele deve reproduzir propriedades semelhantes às propriedades de pós fluxantes a base de flúor, principalmente no que se refere ao comportamento de cristalização semelhante ao da cuspidina ( $3\text{Ca-2SiO}_2\text{-CaF}_2$ )

No presente trabalho, foi estudado, utilizando as técnicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e difração de raios X (DRX), as temperaturas de cristalização e cristais formados de duas amostras: Amostra 1 na base  $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$  e Amostra 2 na base  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ .

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivos Gerais**

Analisar a cristalização das amostras de pós fluxantes: Amostra 1 (CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>) e Amostra 2 (CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>)

### **2.2 Objetivos específicos**

1. Realizar o estudo do comportamento de cristalização das amostras 1 e 2 utilizando técnica de DSC.
2. Identificar os cristais formados a partir de uma estrutura vítrea e a partir do material fundido, para as amostras 1 e 2 utilizando tratamentos térmicos e a técnica de DRX.

### 3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

#### 3.1 Lingotamento Contínuo

##### 3.1.1 Histórico

É muito antigo o desejo de lingotar diretamente o tarugo destinado à laminação de barras, bem como aumentar o rendimento total em produtos de aço. Em 1840, G.E. Sellers nos Estados Unidos patenteava um processo de lingotamento de chumbo. Em 1843, J. Laing e em 1865, Sir Henry Bessemer, haviam solicitado patentes para o lingotamento contínuo de ferro maleável, destinado à fabricação de chapas.

A estruturação básica do processo de lingotamento contínuo, com molde resfriado a água, resfriamento secundário, barra falsa, roletes de arraste e dispositivo de corte, como conhecemos atualmente, já havia sido apresentado em 1887, na Alemanha, por Rainer M. Daelen para o lingotamento contínuo do aço (RIZZO, 2006).

Durante muitos anos, grande número de pesquisadores dedicou-se a desenvolver técnica de vazamento e, entre 1930 e 1940, Siegfried Junghans, na Alemanha, conseguiu lingotar continuamente. De início o latão e alumínio, e depois o próprio aço. Junghans patenteou um sistema de oscilação do molde em 1933, fazendo alavancar industrialmente o processo de lingotamento contínuo de aços (RIZZO, 2006).

As primeiras iniciativas industriais de produção de aço por esse processo aconteceram no Reino Unido entre 1946 e 1947 (GARCIA; SANTOS; SPIM, 2006).

A primeira máquina industrial começou a operar em 1946 na Inglaterra para fabricação de tarugos. Em 1950, uma máquina utilizando o sistema de oscilação proposto por Junghans, marca o início de operação na Alemanha (RIZZO, 2006).

No Brasil o processo de lingotamento contínuo foi introduzido pela Siderúrgica Riograndense em 1960, com uma máquina de lingotamento contínuo de tarugos de dois veios. O lingotamento de placas com um equipamento de dois veios foi iniciado no Brasil em 1976 na empresa Usiminas (RIZZO, 2006).

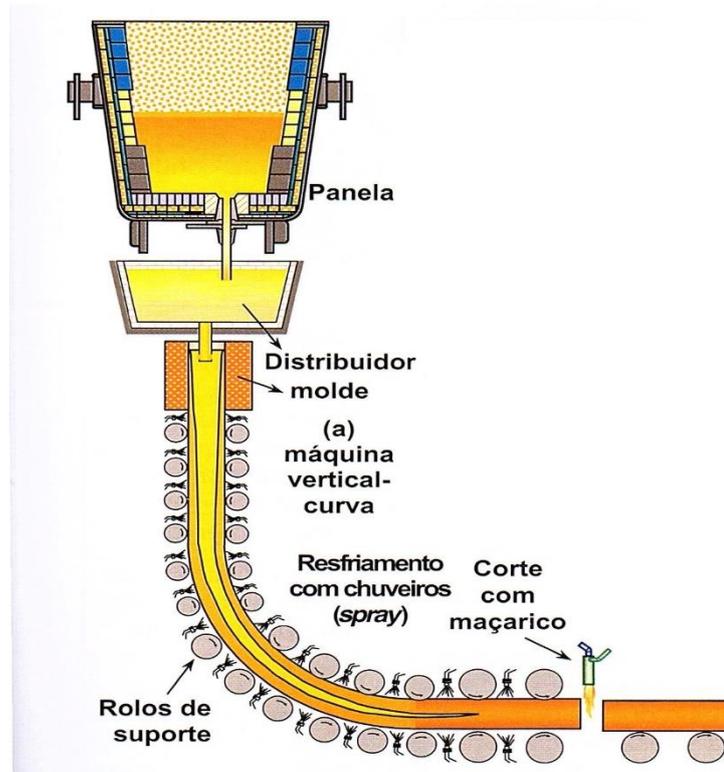
### 3.1.2 Síntese do Processo

O processo de lingotamento contínuo pode ser considerado como um processo de transferência de calor, no qual o metal líquido é transformado em um produto sólido semiacabado, através da solidificação (GARCIA; SANTOS; SPIM, 2006).

Basicamente, uma instalação de uma máquina de lingotamento contínuo é constituída dos seguintes equipamentos:

- a) Um distribuidor localizado entre a panela e o molde para alimentar os veios ou o veio em uma vazão controlada;
- b) O molde confeccionado em cobre eletrolítico, resfriado a água para efetuar a remoção de calor do aço líquido e propiciar a formação da superfície de solidificação inicial;
- c) A zona de resfriamento secundário equipada com rolos extratores e chuveiros (sprays) para completar a solidificação;
- d) Maçaricos ou guilhotinas para o corte das placas, tarugos, blocos;
- e) Dispositivos para realizar a marcação, rebarbação e transportes das peças cortadas (RIZZO, 2006).

Figura 1 – Representação esquemática de lingotamento contínuo



Fonte: Adaptado de (Rizzo, 2006).

Pode-se se destacar alguns fenômenos no processo de lingotamento: alimentação de metal líquido no distribuidor por meio de uma panela; fluxo de metal líquido do distribuidor para a cavidade através de injetores; formação da camada de metal sólido junto à superfície da parede interna do molde; esfriamento do lingote após a saída do molde por meio de sprays que geralmente borrifam água ou água e ar; resfriamento natural ou radiação livre, aonde a solidificação irá se completar (GARCIA; SANTOS; SPIM, 2006).

Segundo Mourão, 2007, o processo de solidificação do aço, utilizando uma máquina de lingotamento contínuo se desenvolve com:

Vazamento do aço líquido verticalmente a partir de uma panela, que está em uma torre, chamada torre de panela, para o distribuidor e segue para o interior de um molde de cobre refrigerado, aberto no topo e na base;

A solidificação do aço tem início no molde, onde o calor é extraído através das paredes deste, por onde circula água, formando uma casca solidificada. É no molde que se definirá o perfil do produto desejado e aqui também são adicionados os pós fluxantes.

Neste estágio dois sistemas entram em operação: o movimento de oscilação do molde e a lubrificação da casca solidificada; o molde oscila, alternando movimentos de subida e descida que são ajustados através de dois parâmetros: curso e frequência. O curso é a distância em milímetros percorrida pelo molde durante o movimento de subida e descida; a frequência é os números de ciclos por minuto (cpm) com que o molde se desloca verticalmente. O ajuste destes parâmetros definirá o poder de lubrificação do molde sobre o aço lingotado, chamado de tempo de estripamento negativo, que é a velocidade em que a descida do molde é maior do que a velocidade de extração da casca solidificada.

Após deixar o molde, o lingote continua a sofrer o processo de resfriamento, através de um conjunto de sprays, diretamente sobre sua superfície, que estão distribuídos uniformemente ao longo da máquina de lingotamento, de forma intercalada aos pares de rolos de suporte, sendo alguns destes também extratores. Com o avanço da solidificação, ocorre um aumento gradativo da espessura da casca, até que complete toda solidificação do aço líquido existente no interior do invólucro. A condução do lingote por entre os pares de rolos existentes na máquina continua até a parte final do equipamento, onde está posicionado o último par de rolos fixados em sua estrutura. Neste ponto, tida a solidificação do lingote deverá, obrigatoriamente, ter ocorrido. O resfriamento nesta região ocorre através de radiação livre.

Em toda extensão da máquina, tem-se a formação de uma placa de grande comprimento em peça única, chamada de veio, equivalente à altura do nível do aço no molde

até a máquina de corte, podendo chegara aproximadamente 50m, dependendo do projeto de cada equipamento.

A placa será seccionada em comprimentos definidos, conforme aplicação do produto, conforme critérios específicos adotados por cada fábrica.

### **3.2 Pós fluxantes**

Pós fluxantes são escórias sintéticas utilizadas para a lubrificação de moldes em processo de lingotamento contínuo (GARCIA; SANTOS; SPIM, 2006).

Esses pós foram desenvolvidos a partir dos pós sintéticos utilizados no lingotamento convencional, no intuito de suprir a necessidade e o desenvolvimento de novos aços (GARCIA; SANTOS; SPIM, 2006).

Os principais constituintes dos pós são: CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O ou LiO<sub>2</sub> e CaF<sub>2</sub>.

No início do processo de lingotamento contínuo, o pó fluxante é adicionado na superfície do aço no molde de forma contínua. Em seguida o pó é aquecido ocorrendo sua sinterização (aglomeração de grãos do pó) e formação de gotas de material fundido. São formadas três camadas sobre a superfície do aço líquido:

- a) uma camada não fundida, composta por fluxante não reagido na superfície;
- b) uma camada enriquecida em carbono, no centro;
- c) uma camada de fluxante líquido depositada diretamente sobre a superfície do aço.

Esta camada de fluxante fundido flui entre o molde de cobre e a superfície do aço recém solidificado, ocorrendo a solidificação de parte do fluxante (RIZZO, 2006).

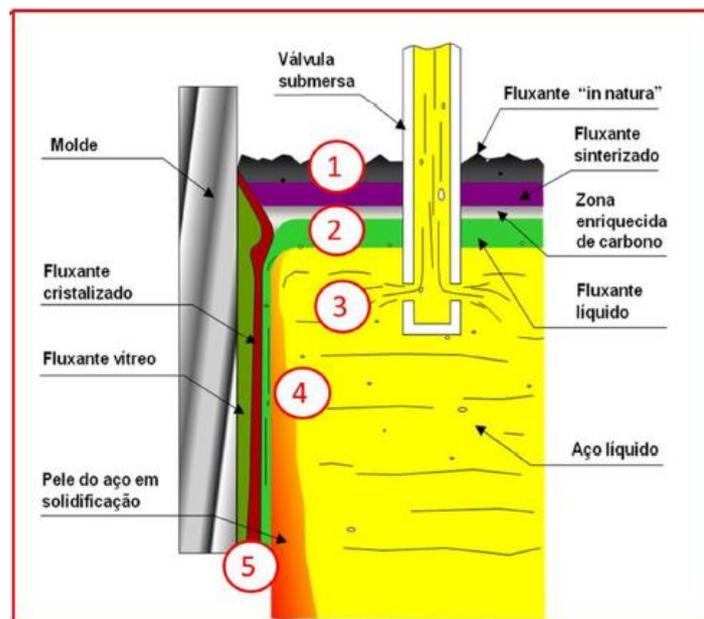
O procedimento da operação de lubrificação com pó fluxante consiste na deposição de uma certa quantidade do produto sobre a superfície de metal líquido no interior do molde, de tal forma que a camada depositada apresente uma cor escura. Deve ser mantida uma camada mínima de 20-25mm durante toda a operação, adicionando-se pó em pequenas quantidades, quando for necessário (GARCIA; SANTOS; SPIM, 2006).

#### ***3.2.1 Funções dos pós fluxantes***

Durante o processo de lingotamento contínuo, os pós fluxantes devem exercer as seguintes funções: (Figura 2) Proporcionar isolamento térmico da superfície do aço líquido (1), proteger a superfície do aço contra a reoxidação (2), absorver inclusões (3), promover a

lubrificação entre a casca solidificada e o molde (4) e controlar a transferência de calor uniforme entre o aço e o molde (5). Destas funções elencadas, destaca-se a importância da lubrificação e da transferência horizontal de calor para um perfeito desenvolvimento do processo de lingotamento (PINHEIRO;SAMARASEKERA;BRIMACOMBE,1994).

Figura 2 – Esquemático do Pó Fluxante em contato com aço e suas funções



Fonte: Adaptado de (BEZERRA, 2007).

A eficiência da lubrificação e da transferência de calor na interface metal/molde depende da composição química e temperatura de cristalização do pó fluxante e com a homogeneidade e viscosidade do fluxante fundido (RIZZO, 2006).

### 3.2.1.1 Lubrificação

O pó fluxante infiltra-se no espaço entre a casca do metal e a parede de cobre do molde resfriado a água gerando uma película de escória sólida de 1 a 2 mm de espessura, seguida de uma fina camada líquida que varia de 0,1 a 0,3mm de espessura contra a casca. Estas camadas são responsáveis pelas duas principais funções do pó fluxante, lubrificação e transferência de calor horizontal entre a casca e o molde (MILLS, 2004).

A camada líquida atua como lubrificante na interface entre a camada sólida e a superfície do aço em solidificação, ela requer baixa viscosidade para aumentar a eficiência de

sua função lubrificadora. Com a lubrificação líquida sendo necessária em todo o veio, um baixo ponto de solidificação é desejado para viabilizar sua manutenção (MILLS, 2004).

### 3.2.1.2 *Transferência de calor*

A transferência de calor é uma das funções mais importantes desempenhada pelos fluxantes durante o lingotamento contínuo de aço. O controle da transferência de calor horizontal é fundamental para obtenção de um produto final com um bom acabamento. Se a taxa de extração de calor é excessiva ou desigual, as tensões termicamente induzidas são geradas na casca, podendo resultar em rachaduras longitudinais. De outro modo, uma extração de calor insuficiente pode gerar a formação de uma casca muito fina tornando-se mais propensa a causar o rompimento de pele do aço e abaulamento (PINHEIRO;SAMARASEKERA;BRIMACOMBE,1995).

Os mecanismos envolvidos no processo de transferência de calor consistem em basicamente na condução e radiação. A condução térmica é a principal responsável pela transferência de calor e a radiação envolve absorção e remissão de energia irradiada, sendo o mecanismo dominante em materiais vítreos em altas temperaturas (MILLS, 2004).

### 3.2.1.3 *Isolamento térmico*

A capacidade do pó fluxante em isolar termicamente a superfície é muito importante durante o processo de lingotamento do aço. A habilidade do pó fluxante fornecer este isolamento tem relação direta com sua densidade aparente, a forma do fluxante e seu teor de carbono. Pós com granulometria mais fina e alto teor de carbono resultam nos melhores isolantes térmicos. Existe a formação de fluxo de gases proveniente da evaporação de umidade de pó, sobre a camada de pós fluxante *in natura*, que contribuem para aumentar o isolamento térmico da região do menisco (RIZZO, 2006).

#### *3.2.1.4 Proteção contra reoxidação do aço líquido*

Rizzo, 2006, profere alguns comentários em relação à função do pó fluxante atuar para prevenir a reoxidação do aço:

- a) A camada de fluxante líquido dever ser contínua em toda extensão do molde;
- b) Esta camada evitará a oxidação dos constituintes do aço líquido, reduzindo o risco de formação de inclusões;
- c) As camadas de pó original e de pó sinterizado são porosas, evitando a redução da espessura de fluxante líquido de maneira que reduz o risco de uma reoxidação do aço líquido.

#### *3.2.1.5 Absorção de inclusões*

A composição química da escória fluxante deve ser adaptada à composição química do aço para que haja a capacidade de absorver inclusões. O teor da alumina ( $Al_2O_3$ ), que geralmente é a principal inclusão absorvida nos aços acalmados, deve ficar na faixa de 3 a 6% para evitar saturação. A taxa de absorção da alumina é determinada pela basicidade do fluxante. Quanto maior a basicidade maior é a taxa de absorção de  $Al_2O_3$  (RIZZO, 2006).

O processo de absorção de inclusões se desenvolve nas seguintes etapas: (MILLS, 2004)

- a) Transporte de inclusões na interface escória/metálico;
- b) Obtenção das condições interfaciais necessárias para a passagem da inclusão para a fase sólida;
- c) Dissolução da inclusão pela piscina de escória;
- d) Transporte para o interior da escória.

### **3.2.2 Propriedades dos Pós Fluxantes**

#### *3.2.2.1 Composição química*

Segundo Pinheiro, os pós fluxante se apresentam em diversas formas: pós a base de cinzas volantes, pós sintéticos, pré-fundidos e fluxantes granulados. A especificação da composição química do pó fluxante depende do tipo do aço a ser lingotado e das condições

operacionais de lingotamento. A composição típica tem como constituintes majoritários: CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-CaF<sub>2</sub> (PINHEIRO;SAMARASEKERA;BRIMACOMBE,1994).

O carbono, também, é adicionado aos fluxante para o controlar da taxa de fusão, porém não é um constituinte dos fluxantes (PINHEIRO;SAMARASEKERA;BRIMACOMBE,1994).

O carbono não se mistura às partículas das matérias-primas minerais ou sintéticas que compõe o fluxante, mantendo-as separadas durante o processo de fusão do material (BEZERRA, 2007).

Tabela 1: Composição comum de pós fluxantes.

CaO: 25-45%	Na <sub>2</sub> O: 1-20%	BaO: 0-10%
SiO <sub>2</sub> : 20-50%	K <sub>2</sub> O: 0-5%	Li <sub>2</sub> O: 0-4%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0-10%	FeO: 0-5%	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0-10%
TiO <sub>2</sub> : 0-5%	MgO: 0-10%	F: 4-10%
C: 1-25%	MnO: 0-10%	

Fonte: Adaptado de Pinheiro. 1994

### 3.2.2.2 Temperatura de cristalização

Conforme Pinheiro, 1995, quando a escória é resfriada abaixo da temperatura *liquidus*, dependo de sua composição química e do seu ciclo térmico sofrido, esta escória pode, ou não, cristalizar.

A temperatura de cristalização corresponde à temperatura onde há um aumento drástico da viscosidade durante o resfriamento, causada pelo início da solidificação da escória líquida com possível formação de cristais (RIZZO, 2006).

Dependendo da composição química do fluxante e da taxa de resfriamento aplicada, pode ocorrer a cristalização ou a formação de uma estrutura vítrea (RIZZO, 2006).

Fluxantes, que possuem alto teor de sílica, tendem a formar uma fase vítrea ao serem resfriados (RIZZO, 2006).

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

A maioria desses pós utilizados no processo de lingotamento contínuo permeiam entre esses dois extremos. A existência de camadas vítreas e cristalinas foi confirmada por alguns experimentos (PINHEIRO; SAMARASEKERA;BRIMACOME, 1995).

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

- Um filme de pó fluxante de 800 $\mu$ m de espessura consistia em uma camada cristalina de aproximadamente 150 $\mu$ m ao lado de uma camada vítrea de 600 $\mu$ m em contato com a superfície do molde;

- As camadas vítreas e cristalinas não apresentam diferença na composição química;

- Pequenos poros presentes na camada cristalina;

Acredita-se que estes poros são a principal razão pela qual os fluxantes com altas temperaturas de cristalização apresenta uma maior resistência à transferência de calor (PINHEIRO; SAMARASEKERA;BRIMACOME,1995).

A temperatura de cristalização, assim como a viscosidade, possui uma forte dependência com a composição química do pó fluxante. Uma escória com alta razão mássica CaO/SiO<sub>2</sub> tem uma elevada temperatura de cristalização. O mesmo resultado foi obtido por Nakato et al, Tabela 2. Também descobriram que a adição de BaO podem evitar do fluxante cristalizar.

Tabela 2 – Influência da Basicidade na Temperatura de Cristalização

Pó Fluxante	CaO/SiO <sub>2</sub>	Temperatura de Cristalização (°C)
L	0.97	1100
M	0.94	1100
N	0.89	850
P	0.82	Temperatura Ambiente

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

Alumina também tem influência na temperatura de cristalização. Sardemann e Schrewe, 1991, mostram o início da estrutura de cristalização, que o fluxante pode mudar para a estrutura vítrea, certamente com adição da alumina. Os resultados estão apresentados na Tabela 3 (PINHEIRO; SAMARASEKERA;BRIMACOME,1995).

Tabela 3 – Influência do Aumento de Alumina na Viscosidade e Cristalização

Propriedade	Accutherm ST-SP/232 em Pó			Accutherm ST-SP/232-110 em Pó		
Basicidade	1.00	1.00	1.00	1.10	1.10	1.10
Alumina (%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Original	+5	+10	Original	+5	+10
Viscosidade	0.38	0.60	0.93	0.25	0.43	0.63
Temperatura de Fusão (°C)	1145	1150	1155	1135	1140	1150
Temperatura de Cristalização (°C)	1039	Totalmente Vítreo	Totalmente Vítreo	1029	1059	Totalmente Vítreo

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

A temperatura de cristalização pode ser medida através de uma análise térmica, como análise térmica diferencial (DTA) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC). Ambas as análises registram a defasagem da temperatura, no instante em que a amostra sofre uma transformação exotérmica ou endotérmica ao sofrer um processo térmico a uma faixa fixa (MEDEIROS, 2019). Utilizando a DSC podemos ver a variação de energia quando a amostra é submetida a uma transformação endotérmica ou exotérmica ao ser aquecida a uma taxa fixa. No DTA temos a defasagem ou o avanço da temperatura dadas as mesmas condições termodinâmicas listadas para a DSC. Técnicas de difração de raios-x também podem ser utilizadas para a formação de fases cristalinas (PINHEIRO; SAMARASEKERA; BRIMACOMBE, 1995).

### 3.2.2.3 Viscosidade

A viscosidade é definida como uma medida de resistência de fluxo, apresentada por um fluido quando submetido a uma ação de uma força externa. Como proposto por Newton, a tensão de cisalhamento ( $\tau$ ), força por unidade área, gerada como resultado do movimento relativo de duas camadas adjacentes de um fluido é proporcional ao gradiente de velocidade ( $dv/dx$ ) e perpendicular à direção da força aplicada.

A viscosidade do fluido é, portanto, o fator de proporcionalidade do fluido  $n$ , como segue na equação:

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

A maioria dos fluxantes vítreos obedecem a esta Equação e pertencem a um grupo chamado fluidos Newtonianos.

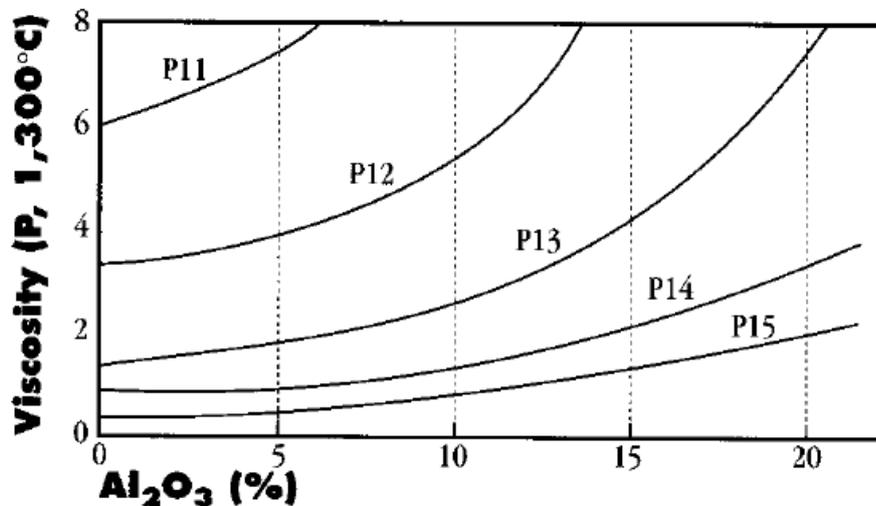
Em termos de composição química, tem sido encontrado que a sílica é o fator majoritário determinante da viscosidade dos pós fluxantes. A viscosidade dos fluxantes também aumenta com o aumento de concentração de  $Al_2O_3$ , no entanto, ela depende, também, das quantidades dos outros componentes e da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

Tabela 4 – Composição Química (%)

Pó	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>	MgO	Li <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Viscosidade (P, 1300 °C)
P11	23	46	-	10	6	-	15	6.0
P12	29	41	-	15	-	-	14	3.2
P13	27	33	-	10	14	-	15	1.3
P14	24	36	-	27	-	2	9	0.8
P15	38	34	-	21	-	6	-	0.4

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

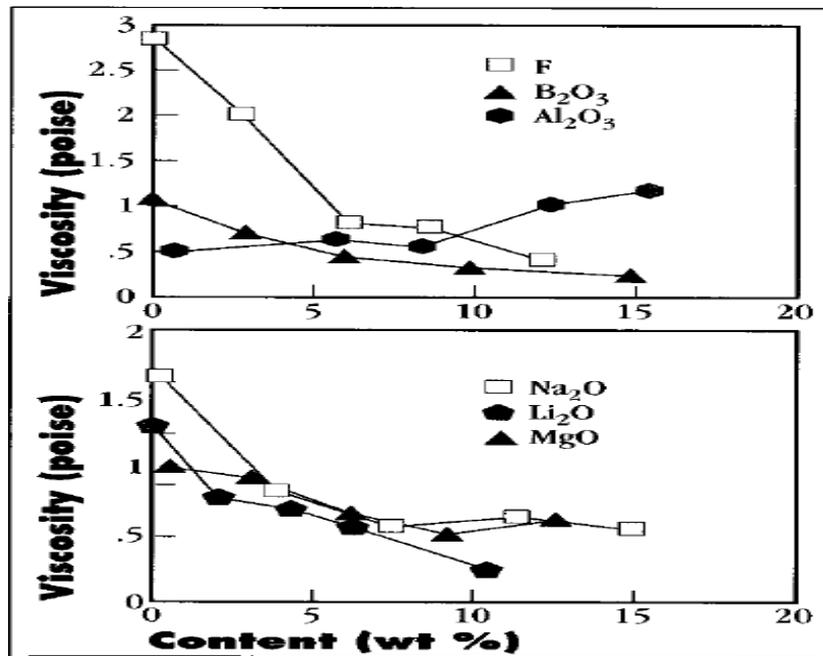
Figura 3 – Influência da Alumina na Viscosidade



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

Em adição a sílica e a alumina, outros componentes dos fluxantes, chamados de modificadores de redes, tais como fluoretos ( $\text{NaF}$ ,  $\text{CaF}_2$ ), álcali ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ), óxidos básicos ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{SrO}$ ) diminuem a viscosidade (PINHEIRO;SAMARASEKERA;BRIMACOMBE,1995).

Figura 4 – Efeitos dos outros componentes na viscosidade a 1300 °C



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

#### 3.2.2.4 Comportamento de fusão

A determinação de velocidade de fusão dos fluxantes é importante para garantir que haja fluxante líquido suficiente para manter a superfície do metal líquido totalmente coberta e alimentar de pó na interface ao longo de todo comprimento do molde (GARCIA; SANTOS; SPIM, 2006).

Possui grande interferência na formação de um filme de fluxante líquido homogêneo que lubrifica, controla a taxa de transferência de calor entre o aço e o molde, e absorve inclusões do aço líquido (BEZERRA, 2007).

A taxa de fusão é dependente da composição química dos fluxantes e suas respectivas temperaturas de fusão, tamanho de partículas e forma dos grãos, além do tipo e quantidade de carbono adicionado. O carbono possui influência na sua velocidade de fusão, propriedades de isolamento térmico e formação do cordão de escória. O carbono atua separando as partículas das matérias-primas inorgânicas que constituem os fluxantes, e as mantém

separadas durante o processo de fusão do material (RIZZO, 2006). Quanto maior o teor de carbono, menor será a taxa de fusão (BEZERRA, 2007).

A taxa de fusão tem como função principal manter a espessura da camada de fluxante líquido constante a partir do momento que se inicia o consumo desse fluxante (RIZZO, 2006).

Uma elevada taxa de fusão provoca uma alta espessura de fluxante líquido sobre o menisco de aço líquido e uma baixa camada isolante de pó in natura com possível resfriamento da superfície do aço. Uma reduzida taxa de fusão diminui a espessura de escória líquida disponível, tornando deficiente a lubrificação da interface placa-molde, podendo inclusive ocorrer o rompimento da película líquida (RIZZO, 2006).

### 3.2.2.5 Pós fluxantes isento de flúor

O fluxante sem flúor, quando comparado ao fluxante convencional, apresenta como vantagens a redução tanto do desgaste da máquina de lingotamento, quanto da válvula submersa.

O flúor desempenha um papel importante no comportamento de fusão, controle da viscosidade, temperatura de cristalização e fração cristalizada no filme de escória, que contribuem diretamente com a lubrificação. Porém, temos consequência desfavorável do uso do flúor, a formação e a emissão de fluoretos, que são significativos para o aumento da acidez da água de refrigeração secundária da máquina de lingotamento, favorecendo a erosão e o desgaste do equipamento. Por isso, tem se mostrado a preocupação de estudos em desenvolver fluxantes livres de flúor.

No entanto o sistema de pós fluxantes livre de flúor resultará em muitos problemas tais como: no aumento da viscosidade da escória, na redução de desempenho da cristalização, na deterioração da transferência de calor, além disso alterará as propriedades da interface da escoria, causando aprisionamento e afetando absorção de inclusões (WANG et. Al, 2018).

#### 3.2.2.5.1 Estudos de óxidos alternativos nas propriedades dos pós sem de flúor.

Algumas pesquisas tem sido realizadas com o intuito de encontrar óxidos que venha substituir o  $\text{CaF}_2$  e que mantenha a viscosidade e o comportamento da cristalização do pó convencional. Os óxidos mais focados são  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  e  $\text{NaO}_2$  (WANG et al,2018).

Em estudos diversos, o óxido de  $B_2O_3$  foi indicado como substituto em potencial do flúor, e foram relatadas as seguintes observações: (SHU et al, 2013)

- 1) Devido ao baixo ponto de fusão,  $B_2O_3$  é considerado um bom fundente;
- 2) Diminui a *breaking temperature* que é a temperatura no qual abaixo dela há aumento de viscosidade dos pós fluxantes sem flúor;
- 3) Reduz a temperatura das escórias das panelas;
- 4)  $B_2O_3$  é geralmente aceito como formador de rede nas escórias. Estudos mostram que a rede de borato também pode ser incorporada à rede de silicato para aumentar a complexidade da estrutura da rede, ajudando a melhorar a capacidade de formação vítrea da escória fundida e enfraquecer a habilidade de cristalização da escória.

. A adição de  $B_2O_3$ , nos sistemas de pós fluxantes sem flúor, poderá diminuir a temperatura liquidus e de cristalização da escória, e usualmente aumenta o tempo de incubação de cristalização da escória. No entanto,  $Na_2O$  desempenha um papel oposto em comparação com o do  $B_2O_3$ . Portanto, os efeitos combinados destes óxidos podem ser usados pra ajustar a cristalização e a propriedade da transferência de calor e utilizados para o desenvolvimento de pós fluxantes sem flúor (WANG et al, 2018).

Nakada e Nagada, 2005, propuserem o sistema básico  $CaO-SiO_2-TiO_2$ , como uma possibilidade de ser um substituto dos fluxantes com flúor, através da cristalização de  $CaO-SiO_2-TiO_2$ .

Assemelhando-se ao papel de  $CaF_2$ ,  $TiO$  reduz a temperatura *liquidus* e a viscosidade na escória  $CaO-SiO_2-TiO_2$ . A expectativa é que a escória  $CaO-SiO_2-TiO_2$  tenha o mesmo desempenho no que diz respeito à lubrificação, porque a temperatura *liquidus* e viscosidade são semelhantes aos fluxantes convencionais (NAKADA; NAGATA, 2005).

O estudo de Nakada e Nagata mostra que, especialmente, em alta temperatura o tempo de incubação de  $CaO-SiO_2-TiO_2$  é muito maior, enquanto o da cuspidina é pequeno. A diferença do tempo de incubação em alta temperatura causa um problema em relação a espessura da camada cristalina, tendo em vista que a camada cristalina na escória  $CaO-SiO_2-TiO_2$  é menor do que a camada cristalina resultante da precipitação da cuspidina. Diante deste problema apresentado, é necessário o aumento da espessura da camada cristalina, isto é, reduzir o tempo de incubação de  $CaO-SiO_2-TiO_2$  em alta temperatura.

No fluxantes comerciais, incluindo  $CaF_2$ , o composto como  $Na_2O$  é necessário para ajustar a viscosidade e a temperatura *liquidus*. É relatado que a adição de  $Na_2O$  à escória  $CaO-$

$\text{SiO}_2\text{-CaF}_2$  diminui o tempo de incubação da cuspidina. Portanto existe a possibilidade que o composto adicional como  $\text{Na}_2\text{O}$ , também diminui o tempo de incubação de  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$  (NAKADA; NAGATA, 2005).

Nakada e Nagata sugeriram que investigasse o efeito da adição de  $\text{Na}_2\text{O}$  em escórias de  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$  considerando a possibilidade de usar este sistema de escória para fluxantes isentos de flúor.

Em outro estudo realizado, apresentando escória contendo  $\text{TiO}_2$ , e adicionar  $\text{Na}_2\text{O}$ . Os resultados indicam que o sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  pode ser um substituto de escória de molde que contém flúor, considerando o comportamento de cristalização, uma vez que o tempo de incubação nos diagramas TTT e consequentemente taxa de cristalização pode ser similares aos produtos comerciais. A conclusão foi que adicionar  $\text{Na}_2\text{O}$  ao sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$  diminui intensamente os tempos de incubação dos cristais do sistema de escória  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$  (KLUG, 2012).

### 3.3 Técnicas de Análise

Um estudo sobre as características do pó fluxante e seu comportamento a ser submetido ao processo de lingotamento é necessário para identificar o que lhe permite cumprir suas funções absorver inclusões do aço, isolar termicamente e controlar a transferência de calor e lubrificar a casca sólida presente na superfície do aço no início do processo.

Caracterizando e parametrizando os dados do pó fluxante, auxilia o desenvolvimento de produtos alternativos com mesma finalidade, seja para aumentar a qualidade do produto final do processo, redução de custos ou reduzir o impacto ambiental consequente.

Entre as técnicas utilizadas na análise dos materiais, tem a calorimetria exploratória diferencial (DSC), esta técnica permite recriar as condições de aquecimento e resfriamento do processo, identificar a temperatura de transição vítrea e analisar as transformações de fase como cristalização, fusão e solidificação.

Outra técnica é a difração de raios X (DRX), utilizada para caracterizar as fases formadas durante o processo, importante para estudo pois a lubrificação e a taxa de transferência de calor variam de acordo com os cristais formados.

### 3.3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O DSC está entre as técnicas térmicas mais utilizadas disponíveis, provendo uma forma fácil e rápida de obtenção de informações sobre o material analisado, qualquer que seja a finalidade do material. A técnica já foi utilizada em materiais plásticos, poliméricos, farmacêuticos, alimentícios, vítreos, cerâmicos e entre outros (GABBOTT, 2008).

A análise via DSC mede mudanças de energia quando a amostra é aquecida, resfriada ou até mesmo em temperatura constante, junto da temperatura em que as mudanças ocorrem. Com isso é possível caracterizar o material a partir do processo de fusão, solidificação transição vítrea, entre outros eventos mais complexos (GABBOTT, 2008).

A análise tem como base dois pequenos cadinhos similares, um, normalmente vazio, de referência e o outro com a amostra (Figura 5). Os dois são submetidos a uma taxa de aquecimento ou resfriamento predefinidas, no caso de interferência de energia, como uma reação exotérmica ou endotérmica, a energia colocada no sistema é ajustada para manter a taxa preestabelecida.

As máquinas de DSC modernas são calibradas para gerar um sinal que identifica a diferença de entre a energia que flui pro cadinho com amostra e o cadinho de referência. O gráfico de DSC é plotado em função da temperatura ou do tempo. Este experimento mede o fluxo de energia diretamente em mW ou J/s.

A equação fundamental do DSC é:

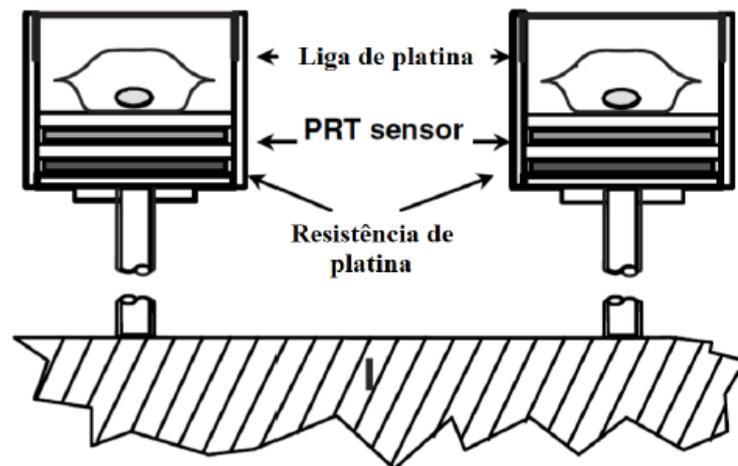
$$DSC \left( \frac{W}{g} \right) = Cp \left( \frac{J}{Kg} \right) \times Taxa \ de \ aquecimento \left( \frac{K}{s} \right)$$

(2)

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

$$\frac{dH}{dt} = \frac{dH}{dT} \times \frac{dT}{dt} \tag{3}$$

Figura 5 – Representativo do sistema de sensores DSC



Fonte: Adaptado de (Medeiros, 2019).

Como mencionado anteriormente, a técnica DSC mensura as mudanças de energia que ocorrem quando a amostra é submetida a aquecimento, resfriamento ou mantida isotermicamente, tornando possível encontrar e mensurar as transições que podem ocorrer durante o experimento, entre as transições, há as chamadas de primeira ordem, caracterizadas por apresentar variações de entalpia, endotérmico ou exotérmico, gerando picos no gráfico de DSC (MEDEIROS, 2019).

Dentre os eventos endotérmicos mais comuns podemos citar:

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

Dentre os fenômenos exotérmicos mais comuns podemos citar:

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

A análise de DSC também permite identificar as transições de segunda ordem, caracterizadas por mudança da capacidade calorífica, mas sem alteração na entalpia. Na leitura, essas transições não apresentam a formação de picos, mas surgem como deslocamento das linhas de base em forma de S.

Exemplos de transições de segunda ordem:

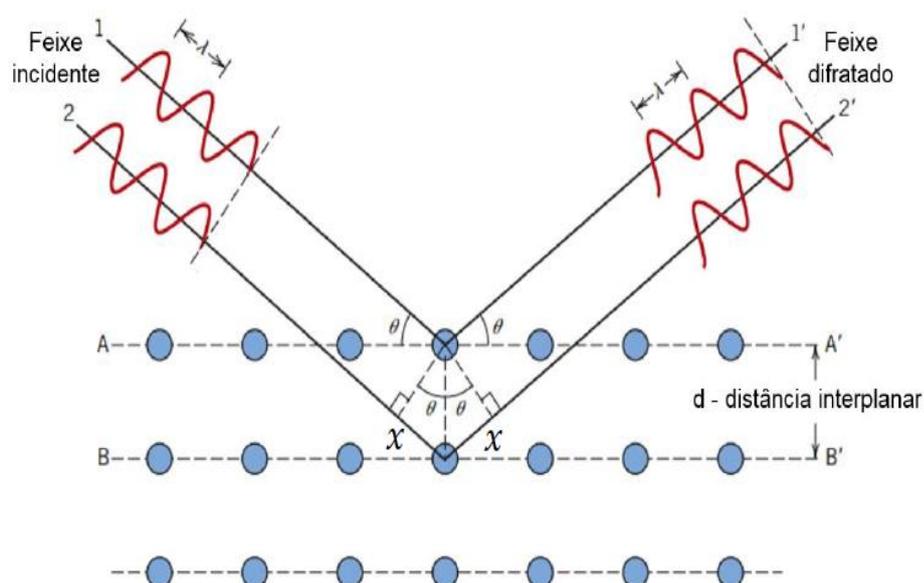
- Transições vítreas;
- Relaxações térmicas de cadeias poliméricas (Medeiros, 2019).

### 3.3.2 Difração de raios X (DRX)

Uma das técnicas mais utilizadas no estudo de materiais cristalinos. A incidência de raios X na amostra, pode ou não interagir com a estrutura cristalina, se houver, e resultar no fenômeno chamado de difração, um conjunto de picos é gerado e aparecem no difratograma, esses picos são característicos para cada material.

O evento de difração é descrito por um feixe monocromático, com comprimento de onda ( $\lambda$ ), incide sobre um cristal constituído por planos paralelos (hkl) de átomos arranjados periodicamente no espaço, a um ângulo  $\theta$ , conhecido como ângulo de Bragg. Os elétrons desse cristal se excitam e vibram na mesma frequência dos raios X incididos no mesmo. Ocorre que o feixe difratado também formará um ângulo  $\theta$  com os planos do cristal, conseqüentemente esses feixes difratados sairão paralelos (Figura 6). Para que as ondas difratadas interajam construtivamente, é preciso que a diferença entre os caminhos percorridos pelos feixes de raios X, em dois ou mais planos hkl, seja múltiplo inteiro do comprimento de onda (NOGUEIRA, 2013).

Figura 6 – Difração de raios X nos planos cristalográficos



Fonte: Adaptado de (CALLISTER, 2007)

A Lei de Bragg descreve as condições necessárias para a interferência de ondas serem construtivas, ela é dada por:

$$\eta\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (4)$$

com:  $d_{hkl}$  sendo a distância interplanar de um plano (hkl) da estrutura cristalina,  $\theta$  o ângulo de difração,  $\lambda$  o comprimento de onda dos raios X incidentes e  $\eta$  um número inteiro (NOGUEIRA, 2013).

A difração de raios X é uma ferramenta eficiente de caracterização de materiais, uma vez que a técnica quantifica e identifica as estruturas cristalinas. Neste trabalho foi utilizado para identificar fases cristalinas dos materiais analisados, essas fases são originadas de uma fase vítrea que se transformou ao ser submetida a um tratamento térmico.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Preparo das Amostras

Foram preparados 100g das amostras 1 e 2. Colocou-se em cadinhos de platina, foram levadas a um forno mufla, fundidas em temperatura de 1400 °C com isoterma de duas horas. Posteriormente o material fundido foi despejado em água destilada para produção do material vítreo.

Tabela 5 – Compostos presentes nas amostras 1 e 2

Amostra 1	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>	-
Amostra 2	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	MgO	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>

Fonte: Autor, 2022.

Figura 7 – Amostra 1 in natura (à esquerda) e na forma vítreo (à direita)



Fonte: Autor, 2022.

### 4.2 Análise DSC

As análises foram feitas com o equipamento DSG/TG modelo STA 449 F3 Jupiter do fabricante alemão NETZSCH, este disponível no Laboratório de Materiais Avançados, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFC.

Figura 8 – Equipamento para análise DSC



Fonte: autor, 2022.

Equipamento previamente calibrado com substâncias puras, construindo uma curva de calibração de temperatura e uma calibração de sensibilidade.

Após a calibração, as amostras foram colocadas no cadinho de platina tampado, em atmosfera de gás argônio para isolar do ar natural e evitar oxidação, em seguida foram aquecidas até 1400 °C e resfriado até 300 °C, numa taxa de 10 °C/min.

### 4.3 Análise das Fases

#### 4.3.1 Devitrificação

Analisado os gráficos retornados pelo DSC, foi estabelecida a temperatura de 850°C para realizar tratamento térmico nas duas amostras, para promover a cristalização a partir do material vítreo (devitrificação).

Pesou-se 1,0g de cada amostra, colocados separados em cadinhos de alumina, então aqueceu-se até 850 °C, numa taxa igual a utilizada no DSC (10°C/min), em seguida deixou-se em isoterma durante quatro horas. Após resfriarem ao ar livre, as amostras foram levadas para análise de DRX e as fases formadas por devitrificação foram identificadas.

#### ***4.3.2 Cristalização a partir do fundido***

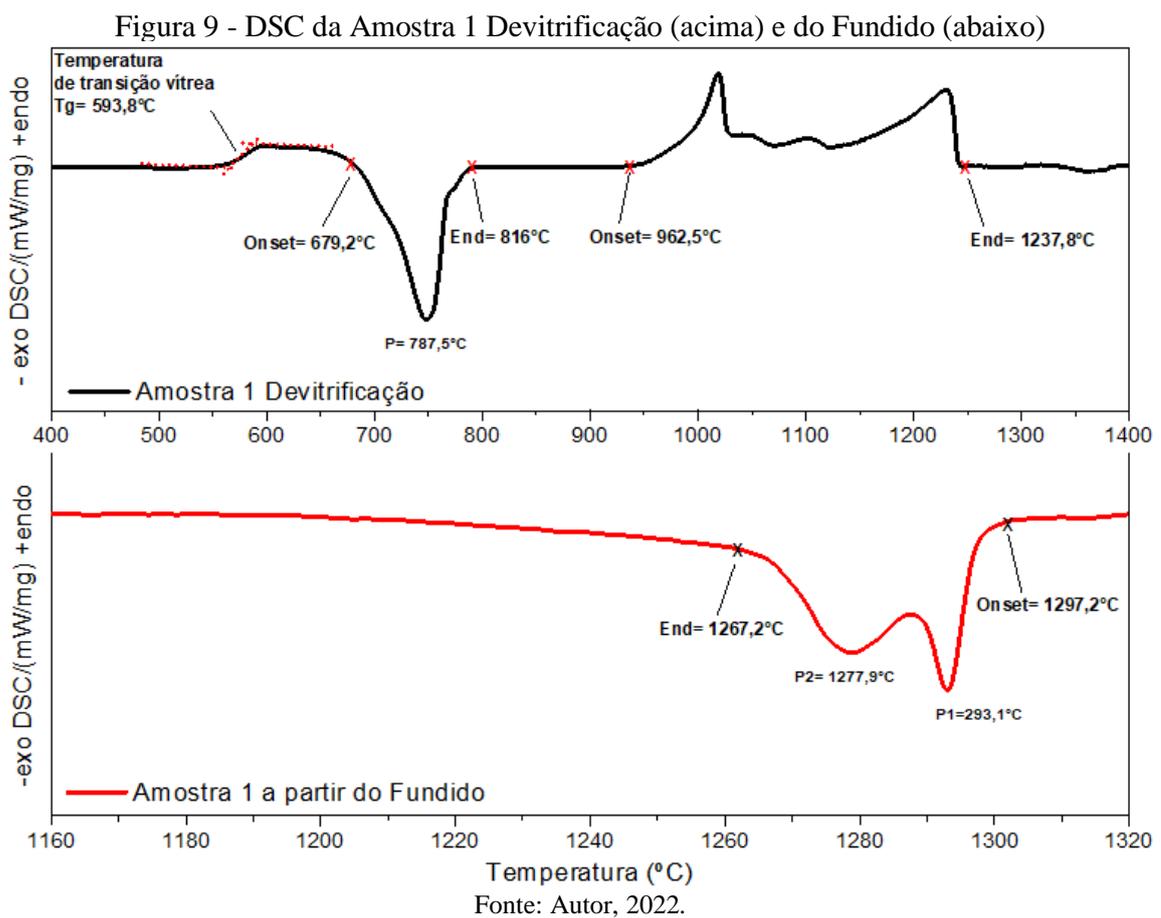
Pesaram 1,5g das amostras 1 e 2, levadas a um forno mufla onde foram aquecidas em forno mufla a 1400 °C e resfriadas até temperatura ambiente a uma taxa de 5 °C/min, posteriormente o material cristalizado foi levado para difração de raios X para identificação das fases.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Análises de DSC

As análises de DSC foram realizadas nas amostras 1 e 2 para estudo de cristalização. A partir das análises foram identificadas as temperaturas características de transição vítrea, cristalização e fusão das amostras.

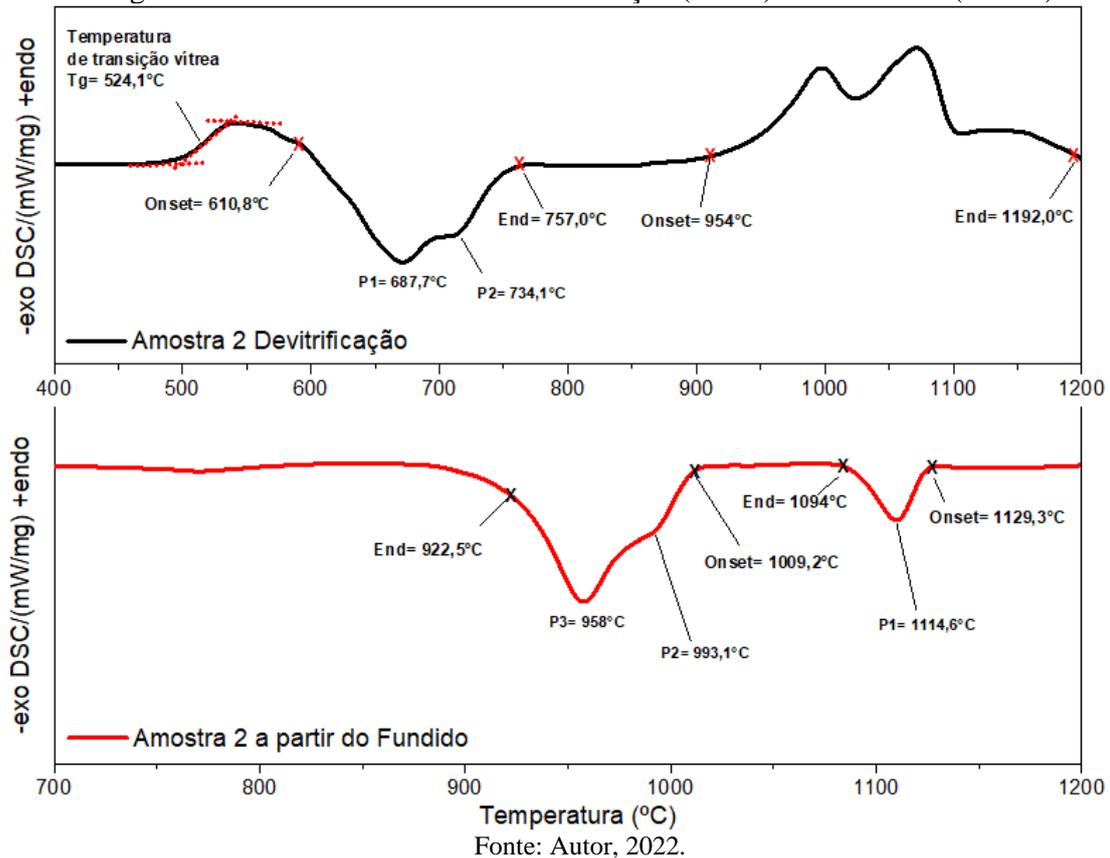
As figuras a seguir mostram o DSC dos aquecimentos e resfriamentos das amostras 1 e 2. (Figura 9 e 10)



Identificado na Figura 9, a Amostra 1 apresentou durante aquecimento temperatura de transição vítrea em 593,8 °C, o evento da cristalização ocorre entre 679,2 °C e 816,0 °C, com pico em 787,5 °C. O evento de fusão ocorreu entre 962,5 °C e 1237,8 °C.

Da Figura 9, resfriando a Amostra 1 a partir do fundido identificou-se precipitação de cristal a partir 1297,2 °C, com dois picos, sendo um a 1293,1 °C e 1277,9 °C, indicando a possível formação de mais de um cristal, concluindo a cristalização total a 1267,2 °C.

Figura 10 – DSC da Amostra 2 Devitrificação (acima) e do Fundido (abaixo)



Com a Amostra 2, o gráfico retornado pelo DSC (Figura 10) demonstrou durante aquecimento temperatura de transição vítrea em  $524,1^\circ\text{C}$ , evento de cristalização ocorreu entre  $610,8^\circ\text{C}$  e  $757,0^\circ\text{C}$ , com dois picos um em  $687,7^\circ\text{C}$  e o outro em  $734,1^\circ\text{C}$ . O evento de fusão ocorreu entre  $954,0^\circ\text{C}$  e  $1192,0^\circ\text{C}$ .

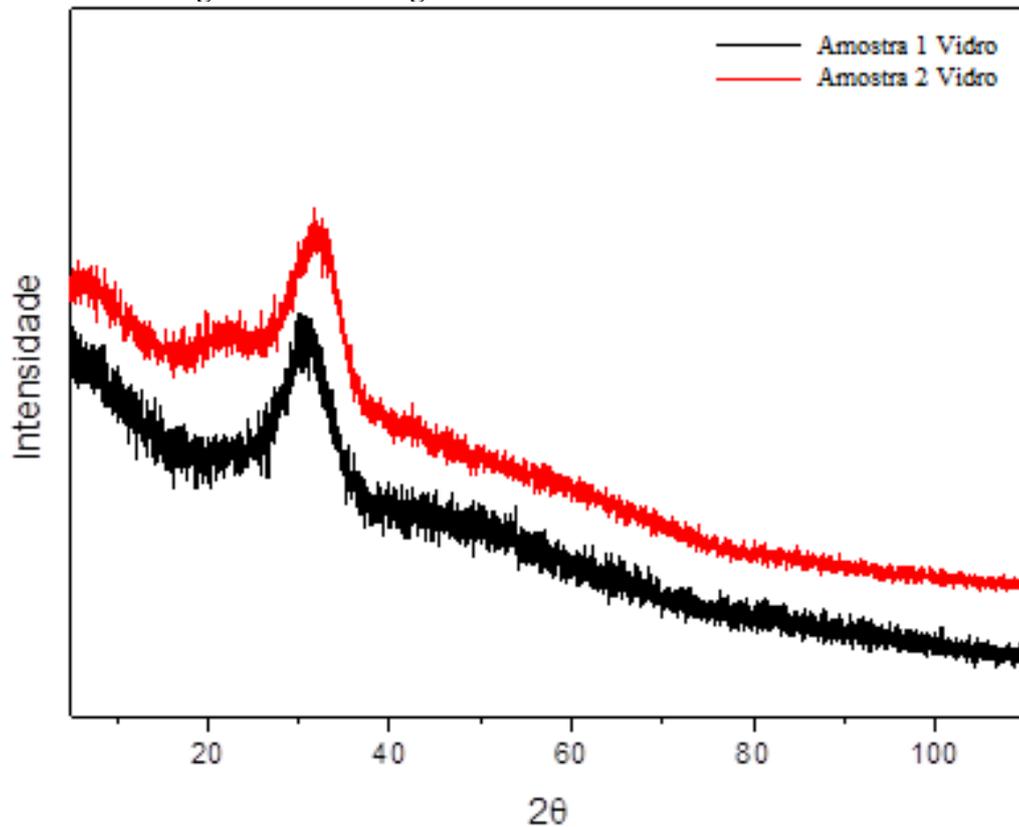
Durante o resfriamento da Amostra 2, houve cristalização entre  $1129,3^\circ\text{C}$  e  $1094,0^\circ\text{C}$ , com pico em  $1114,6^\circ\text{C}$ . Manteve-se estável até  $1009,2^\circ\text{C}$ , onde indicou outra cristalização precipitação com pico de  $958^\circ\text{C}$  e conclusão em  $922,5^\circ\text{C}$ . A apresentação de duas precipitações em temperaturas diferentes indica a formação de mais de um cristal.

Com a técnica de DSC foi possível identificar o regime adequado para realizar tratamento térmico, possibilitando a preparação das amostras para leva-las ao DRX e realizar a identificação das fases.

## 5.2 Tratamento Térmico e Análises de DRX

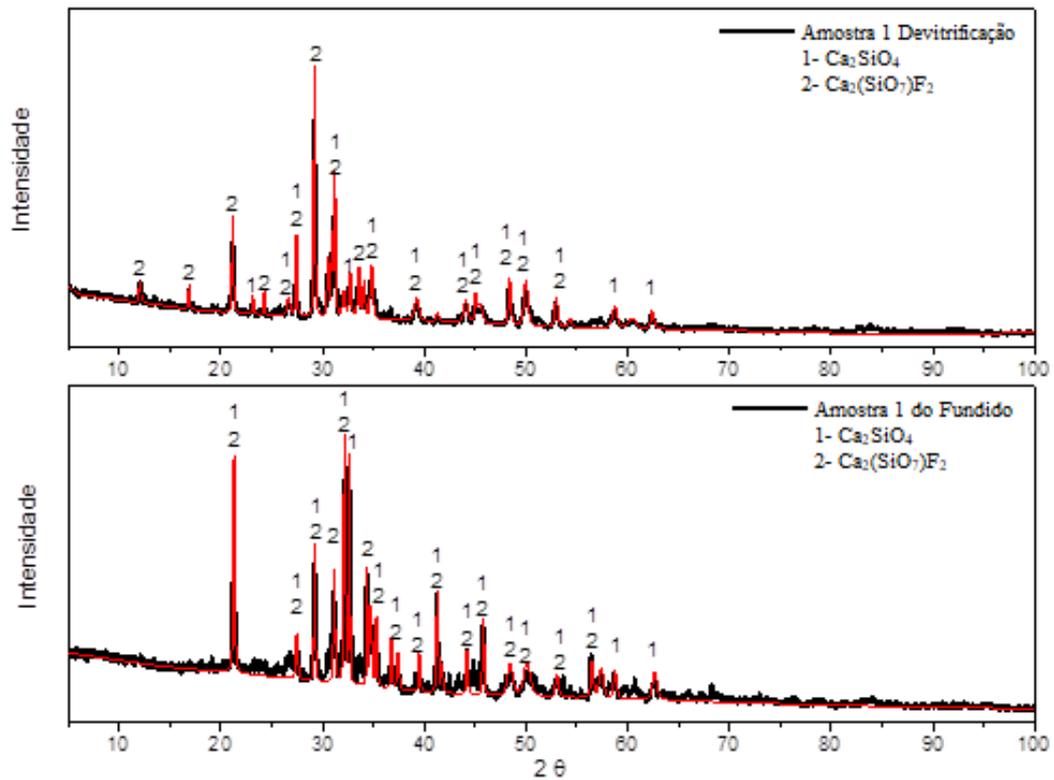
Antes do tratamento térmico, a amostra vítrea já macerada foi analisada por DRX para comprovar a estrutura vítrea, como mostra a figura 11. Após tratar termicamente as quatro amostras (duas da Amostra 1, uma por aquecimento e outra por resfriamento, o mesmo tratamento para duas amostras da Amostra 2) e feito a análise de DRX, foi identificado os seguintes cristais (Tabela 6):

Figura 11 – Difrátograma das amostras 1 e 2 em forma vítrea



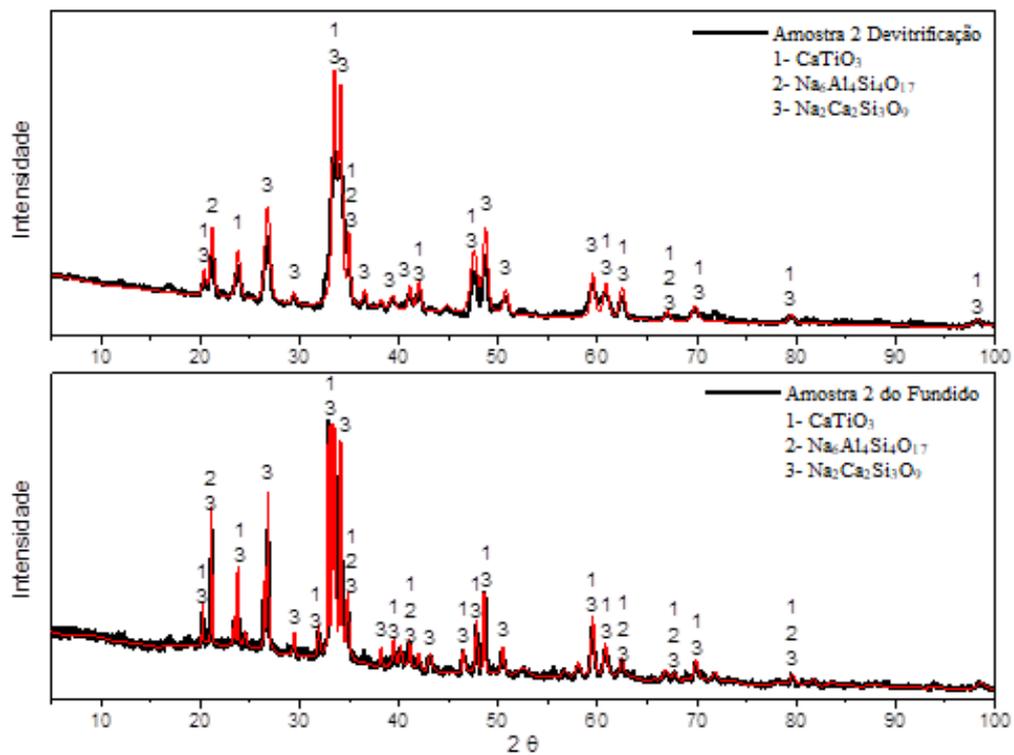
Fonte: Autor, 2022.

Figura 12 – Difratomogramas da Amostra 1 Devitrificação (acima) e do Fundido (abaixo)



Fonte: Autor, 2022.

Figura 13 – Difratomogramas da Amostra 2 Devitrificação (acima) e do Fundido (abaixo)



Fonte: Autor, 2022.

Tabela 6 – Cristais identificados no DRX

<b>Amostra</b>	<b>Composto</b>	<b>Fórmula Química</b>
Amostra 1	Larnita	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$
	Cuspidina	$\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$
Amostra 2	Perovskita	$\text{Ca}(\text{TiO}_3)$
	Combeita	$\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$
	Alumínio Silicato de Sódio	$\text{Na}_6\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{17}$

Fonte: Autor, 2022.

Analisando os gráficos DSC, as temperaturas em que ocorre as transformações de fases do pó a base de  $\text{CaF}_2$  e do pó a base de  $\text{TiO}_2$  são aproximados, com a devitrificação da Amostra 2 ocorrendo a  $60^\circ\text{C}$  abaixo da Amostra 1, com o evento de fusão com temperaturas similares, com apenas  $8^\circ\text{C}$  de diferença.

A cristalização a partir do fundido houve uma diferença substancial, com cristal da Amostra 1 se formando  $150^\circ\text{C}$  antes do primeiro cristal da Amostra 2, com o evento de cristalização da 1 se concluindo a  $1267,2^\circ\text{C}$  enquanto uma nova transformação de fase da 2 inicia-se a  $1009,2^\circ\text{C}$  e conclui-se a  $922,5^\circ\text{C}$ .

Os cristais formados a partir da devitrificação e do fundido oriundo da mesma amostra (1 ou 2), apesar de ocorrer em temperaturas diferentes, não se alteraram.

Estudos realizados anteriormente por Shu, 2020 e Mei Leng et al, 2019 os cristais precipitados neste trabalho se encontra em conformidade com os trabalhos pesquisados.

Enquanto o comportamento durante o aquecimento dos dois cristais possa ser similar, a diferença entre a formação de cristal durante o resfriamento do cristal a partir do fundido é significativa, com a Amostra 2 se formando numa temperatura bem menor. Em 2005, Nakada e Nagata estudou uma amostra com sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$  e concluiu que em altas temperaturas o tempo de incubação desse sistema é muito maior que o da cuspidina (cristal com flúor na composição, presente na Amostra 1 deste trabalho), no processo de lingotamento isso resulta num filme cristalino com menor espessura, logo esse diferente comportamento precisa ser levado em consideração ao utilizar esse pó fluxante no lingotamento contínuo.

## 6 CONCLUSÃO

Foi estudada a cristalização dos pós fluxantes com sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$  e sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ .

- Foi realizado a análise do comportamento de cristalização das amostras 1 e 2 utilizando a técnica DSC. Com ela observou-se as temperaturas características de formação de cristais, tanto no aquecimento a partir da amostra vítrea como no resfriamento a partir do fundido.
- Com as informações retiradas do DSC, foi possível tratar termicamente as amostras em faixa de temperatura com certeza de cristalização, para então utilizar difração de raios X para identificar os cristais. Os cristais formados estão em conformidade com a literatura.

## REFERÊNCIAS

- BEZERRA, M.C.C.; VALADARES, C.A.G.; CAPOCCHI, J.D.T. **Estudo do efeito do Carbono na aplicação de fluxantes para lingotamento contínuo de aços**. Seminário de Aciaria- Internacional, 38 2007, Belo Horizonte –MG.Disponível em <https://tecnologiamm.com.br/article/doi/10.4322/tmm.00502001> Acesso 05/06/2022.
- CALLISTER, W. and RETHWISCH, D. **Materials science and engineering: an introduction**, 7<sup>a</sup>. New York: John Wiley & Sons, 2007.
- GABBOTT, P. **Principles and Applications of Thermal Analysis**. 1. ed. Oxford: Blackwell, 2008.
- GARCIA, A.; SPIM, J.A.; SANTOS, C.A., dos; CHEUNG, N. **Lingotamento contínuo dos aços**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, 2006.
- KLUG, J.L. et al. **Fluorine-free mould for slab casting: Effect of Na<sub>2</sub>O on the Crystallisation behavior of the CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> slag System**. 42 Seminário de Aciaria Internacional -ABM, 2011. <https://www.researchgate.net/publication/259190998>. Acesso em 24/05/2022.
- KLUG, J.L. **Crystallisation Control for Fluorine -free Slags using the Single Hot Thermocouple Technique**. 2012.Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgia) e de Materiais - Technische Universitat Bergakademie Freiberg and Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.
- MEDEIROS, S. L. S. **Estudo da cinética de cristalização de pós fluxantes vítreos à base de Cao/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (livres de fluor e SiO<sub>2</sub>) para uso em lingotamento contínuo de placas de aço trip/twip**. 2019. 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2019. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/47587>. Acesso em 18/05/2022.
- MEI, L., LAI, F and LI, J. **Effect of Cooling Rate on Phase and Crystal Morphology Transitions of CaO-SiO<sub>2</sub>-Based Systems and CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Based Systems**. Materials 2019
- MILLS, K.C.; FOX, A.B.; THACKRAY, R.P. and LI, Z. **The performance and properties of mould fluxes**. VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004. Disponível <https://www.pyrometallurgy.co.za/MoltenSlags2004/713>. Acesso em 20/05/2022.
- MOURÃO, M. B. **Introdução a Siderurgia**. São Paulo. Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, 2007. 152p.
- NAKADA, H., NAGATA, K. **Crystallization of CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Slag as a Candidate for Fluorine Free Mould Flux**, ISIJ International, Vol. 46, nr 3, pp. 441-449, Tokyo, Japan, 2005. Disponível em. <https://t2r2.star.titech.ac.jp/cgi-bin/publicationinfo.cgi> Acesso 28/05/2022.
- NOGUEIRA, N. A. **Síntese, Caracterização e Aplicação de Nanopartículas de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Produzidas Via Método Sol-Gel Protéico**. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais) –Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.

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

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

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

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

RIZZO, E. M. **Introdução aos Processos de Lingotamento Contínuo dos Aços.** 1. ed: São Paulo: ABM, 2006.

SHU, Q.; KLUG, J. L.; MEDEIROS, S. L. S.; HECK, N. C.; LIU, Y. **Crystallization Control for Fluorine-free Mold Fluxes: Effect of Na<sub>2</sub>O Content on Non-isothermal Melt Crystallization Kinetics.** *ISIJ International*, v. 60, n. 11, p. 2425–2435, 2020. Disponível em [https://www.jstage.jst.go.jp/article/isijinternational/60/11/60\\_ISIJINT-2020-132/\\_pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/isijinternational/60/11/60_ISIJINT-2020-132/_pdf). Acesso 07/07/2022.

SHU, Q. et al. **Effects of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> on Crystallization Behavior of Slags in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-MgO-Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> System.** <https://www.researchgate.net/publication/258511216>., 2013.

WANG, W.; CAI, D.; ZANG, L. **A Review of Fluorine-free Mould Flux Development.** *ISIJ International*, Vol. 58, No. 11, 2018.