UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

ALEXANDRA DE ALMEIDA DIEGO

Influência da substituição de matérias primas nas propriedades dos fluxantes para lingotamento contínuo de aços médio carbono

Lorena – SP
2016

ALEXANDRA DE ALMEIDA DIEGO

Influência da substituição de matérias primas nas propriedades dos fluxantes para lingotamento contínuo de aços médio carbono

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais na área de materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Vernilli Jr.

Edição reimpressa e corrigida

Lorena – SP

Janeiro, 2016

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Diego, Alexandra de Almeida
Influência da substituição de matérias primas nas propriedades dos fluxantes para lingotamento contínuo de aços médio carbono / Alexandra de Almeida Diego; orientador Fernando Jr. Vernilli - ed. reimp., corr. - Lorena, 2016.
83 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais na Área de Materiais Convencionais e Avançados) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2016
Orientador: Fernando Jr. Vernilli

1. Fluxantes. 2. Lingotamento contínuo. 3. Propriedades físico-químicas. I. Título. II. Vernilli, Fernando Jr. , orient.

A minha mãe Erly e aos meus irmãos Evandro e Adriana que foram a minha motivação.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Fernando Vernilli Jr. que me auxiliou neste trabalho e contribuiu fortemente para o meu crescimento pessoal e profissional.

À Carboox Resende Química, nas pessoas do Omar Filho, Cláudio Valadares e Maria Carolina que acreditaram neste projeto e desenvolveram o trabalho em conjunto com a Universidade.

Aos colegas Adalberto, Edelberto e Leandro do laboratório Químico e Físico da Carboox que me ajudaram a executar os ensaios.

A todos os alunos do professor Vernilli que me ajudaram em diversas etapas deste projeto.

RESUMO

DIEGO, A. A. **Influência da substituição de matérias primas nas propriedades dos fluxantes para lingotamento contínuo de aços médio carbono**. 2016. 83p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena. 2016.

O fluxante é uma escória sintética que influencia na qualidade superficial do aço e na estabilidade do processo de lingotamento contínuo. Este produto é aplicado diretamente sobre o aço líquido na região do molde de cobre refrigerado a água e atua diretamente no resfriamento primário do aço. O fluxante tem as propriedades físico-químicas adaptadas para cada tipo de aço e também para as condições de lingotamento. Na superfície do aço líquido, o fluxante funde e forma uma poça líquida, atuando como isolante térmico, protegendo o aço da reoxidação e absorvendo inclusões principalmente de Al_2O_3. A poça líquida escoa, lubrificando e controlando a transferência de calor na interface entre o molde e a pele de aço em solidificação. O problema de qualidade superficial do aço, quando relacionado ao fluxante, se resume a alarmes de colamento, trincas de quina, marcas de oscilação profundas e trincas longitudinais, sendo este último um problema particular do aço médio carbono. Neste trabalho, foram analisados diferentes fluxantes baseados inicialmente no fluxante comercial aplicado no lingotamento contínuo de placas de aço médio carbono. Todos os fluxantes foram desenvolvidos com composições químicas similares. O objetivo foi avaliar o impacto da substituição de fontes de matérias-primas em diferentes composições de modo a avaliar as propriedades físico-químicas com base no fluxante comercial de referência. Como resultado, de todas as propriedades físico-químicas, foi a temperatura de cristalização que sofreu a alteração mais significativa.

Palavras chaves: fluxante, propriedades físico-químicas, lingotamento contínuo.

ABSTRACT

DIEGO, A. A. **The Influence of the replacement of raw materials on the properties of mold fluxes for continuous casting of medium carbon steel**. 2016. 83p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena. 2016.

The mould flux is a synthetic slag which influences the quality of steel surface and also the stability of the continuous casting process. This product is applied in direct contact with the surface of liquid steel in the region of the water cooled cupper mold and acts directly on the primary cooling of steel. The mould flux has the physical and chemical properties adapted for each type of steel as weel as casting conditions. On the surface of liquid steel, the mould flux melts and forms the liquid pool, working as an insulator, protecting the steel against reoxidation and also absorbing mainly Al_2O_3 inclusions. The liquid pool flows, lubricating and controlling the heat transfer in the interface between the mold and the steel shell during solidification. The surface quality issues when related with mould flux can cause alarms of breakout, corner cracks, deep oscillation marks, longitudinal cracks that is a particular problem in medium carbon steel grade. In this study, different mould fluxes were investigated and compared to a commercial mould flux applied to the continuous casting of slabs in the medium carbon steel grade. All mould fluxes were developed with a similar chemical composition. The main goal was to evaluate the impact of changing raw material sources on the physicochemical properties of the different mould fluxes and the results was compared with a commercial standard mould flux. As result, variations in the crystallization temperatures were observed more than others properties analyzed.

Key words: mould flux, physicochemical properties, continuous casting

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Diferenças entre Comprimento de Contenção e Comprimento Metalúrgico.....18
Figura 2.2. Requisitos de Contenção no Lingotamento Contínuo de Blocos, Tarugos e Placas. 19
Figura 2.3. Fluxo de produção do aço.....21
Figura 2.4. Corte longitudinal da máquina de lingotamento contínuo com panela de aço na torre giratória. 22
Figura 2.5. Diagrama de fases completo Fe-C.....24
Figura 2.6. Pele de aço em solidificação a) Precipitados das fases δ e γ, b) Transformação peritética δ/γ e formação de intervalo de ar e c) crescimento irregular da pele 25
Figura 2.7. Gráfico Volume x Temperatura (a) Comparando vidro, líquido e cristal; (b) Vidros formados a diferentes taxas de resfriamento R1<R2<R3. 27
Figura 2.8. Gráfico Entalpia x Temperatura comparando vidro e cristal. 28
Figura 2.9. Estrutura de SiO_2 mostrando característica 3-D a) Tetraedro de SiO_2 e b) Diferenças de *bridging* e *non-bridging oxygen* com formador e modificador de rede.....30
Figura 2.10. Esquema representativo da estrutura de vidro de silicato de sódio. .30
Figura 2.11. Diagrama de Fases $Al_2O_3.CaO.SiO_2$.....34
Figura 2.12. Relação entre temperatura de cristalização, viscosidade a 1300^oC e velocidade de lingotamento.....38
Figura 2.13. Esquema mostrando a fabricação da suspensão para granulação via Spray Dryer na Carboox, desde o abastecimento dos silos de matéria prima até a transferência de carga pela bomba pistão. 41
Figura 2.14. Esquema mostrando a fabricação de fluxantes esféricos via Spray Dryer na Carboox, desde a transferência para o Spray Dryer até o produto final. 41
Figura 2.15. Fotografia obtida no microscópio óptico do fluxante esférico fabricado pelo método “Spray Dryer” na Carboox. 42
Figura 2.16. (a) Diagrama esquemático do lingotamento contínuo. (b) Mostra em detalhes o molde e as funções do fluxante numeradas de 1 a 5. 43
Figura 2.17. Esquema geral da análise térmica durante aquecimento. 44
Figura 2.18. Forças de fricção como função do parâmetro ηV_c^2. 46

Figura 3.1. Navícula utilizada na avaliação do escorrimento. 51
Figura 3.2. Ensaio de escorrimento de navículas, a) antes e b) quando inclinado. 51
Figura 3.3. Cadinhos utilizados nos ensaios do Pingômetro. 52
Figura 3.4. Desenho esquemático do equipamento Pingômetro. 52
Figura 4.1. Espectro da difratometria de raios X da wollastonita. 54
Figura 4.2. Espectro da difratometria de raios X do pré-fundido..... 54
Figura 4.3. Análise térmica da wollastonita via termogravimétrica com a derivada (TG/DTG). 55
Figura 4.4. Análise térmica da wollastonita via calorímetro exploratório diferencial com a derivada (DSC/DDSC). 55
Figura 4.5. Análise térmica do pré-fundido via termogravimétrica com a derivada (TG/DTG). 56
Figura 4.6. Análise térmica do pré-fundido via calorímetro exploratório diferencial com a derivada (DSC/DDSC). 56
Figura 4.7. Análise térmica TG/DTG do Carbonato de Cálcio ($CaCO_3$)..... 57
Figura 4.8. Análise térmica DSC/DDSC do Carbonato de Cálcio ($CaCO_3$). 58
Figura 4.9. Viscosidades calculadas conforme modelos matemáticos de Riboud e Iida. 59
Figura 4.10. Temperaturas de fusão e cristalização calculadas. 60
Figura 4.11. Ensaios de Navículas de escorrimento comparando o Padrão com a) F1, F2 e F3 e b) F4 e 5. 61
Figura 4.12. Ensaios de Navículas das composições F5a e F5b comparadas ao Padrão. 63
Figura 4.13. Gráfico do Erro das temperaturas de início de fusão para cada amostra. 65
Figura 4.14. Gráfico do Erro das temperaturas finais de fusão para cada amostra. 66
Figura 4.15. Gráfico do Erro das taxas de fusão para cada amostra..... 66
Figura 4.16. Resultados da análise termogravimétrica e a derivada (TG/DTG) da composição Pm. 68
Figura 4.17. Resultados da análise termogravimétrica e a derivada (TG/DTG) da composição F1. 69

Figura 4.18. Resultados da análise termogravimétrica e a derivada (TG/DTG) da composição F2 69
Figura 4.19. Resultados da análise termogravimétrica e a derivada (TG/DTG) da composição F3. 70
Figura 4.20. Resultados da análise termogravimétrica e a derivada (TG/DTG) da composição F4. 70
Figura 4.21. Resultados da análise termogravimétrica e a derivada (TG/DTG) da composição F5b. 71
Figura 4.22. Resultados da análise calorímetro diferencial de varredura e a derivada (DSC/DDSC) de Pm. 71
Figura 4.23. Resultados da análise calorímetro diferencial de varredura e a derivada (DSC/DDSC) da composição F1. 72
Figura 4.24. Resultados da análise calorímetro diferencial de varredura e a derivada (DSC/DDSC) da composição F2. 72
Figura 4.25. Resultados da análise calorímetro diferencial de varredura e a derivada (DSC/DDSC) da composição F3. 73
Figura 4.26. Resultados da análise calorímetro diferencial de varredura e a derivada (DSC/DDSC) da composição F4. 73
Figura 4.27. Resultados da análise calorímetro diferencial de varredura e a derivada (DSC/DDSC) da composição F5b. 74
Figura 4.28. Comparação entre as temperaturas de fusão calculadas (MILLS et al., 2005), Pingômetro (média das Temp. de início fusão), Temp. no DDSC todos em ^{o}C. 75
Figura 4.29. Comparação entre as temperaturas de cristalização calculadas (KIM et al., 1992) e analisadas pelo DSC no resfriamento (pico exotérmico). 76

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. O ranking dos 10 maiores produtores de aço no mundo. 17
Tabela 2.2. Diferenças entre elementos formadores, modificadores e intermediários. 29
Tabela 2.3. Tabela mostrando as diferenças qualitativas entre fluxantes resultantes de diferentes processos de fabricação. 40
Tabela 3.1. Composição do fluxante referência (Pm) e as demais composições. 49
Tabela 3.2. Propriedades físico-químicas das composições propostas. 50
Tabela 4.1. Teores de SiO_2, CaO e Al_2O_3 da wollastonita e pré-fundido utilizados nas composições. 53
Tabela 4.2. Propriedades físicas calculadas. 59
Tabela 4.3. Composições propostas para o F5a e F5b visando corrigir o escorrimento da composição F5, comparadas a F5 e Pm. 62
Tabela 4.4. As propriedades físico-químicas de F5a e F5b resultantes do ajuste realizado no F5. 62
Tabela 4.5. Propriedades físico-químicas de F5a e F5b comparadas a F5 e Pm. 63
Tabela 4.6. Média e erro das Temperaturas de início e final e da taxa de fusão de cada amostra, por processo. 65
Tabela 4.7. Comparação entre as temperaturas de fusão calculadas (MILLS et al., 2005), Pingômetro (média das Temp. de início fusão), Temp. no DDSC e Microscopia de aquecimento (MAQ - Temperatura de fusão) todos em ^{o}C. 75
Tabela 4.8. Comparação entre as temperaturas de cristalização calculadas (KIM et al., 1992) e analisadas pelo DSC no resfriamento (pico exotérmico). 76

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 15

2 REVISÃO DA LITERATURA 16

2.1 Processo de lingotamento contínuo de aços 16

2.1.1 Histórico 16

2.1.2 Descrição da máquina 18

2.1.3 Descrição do processo 20

2.1.4 Comportamento de solidificação do aço 23

2.2 Fluxantes aplicados no lingotamento contínuo de placas 26

2.2.1 Estrutura 26

2.2.2 Propriedades físico-químicas 31

2.2.2.1 Viscosidade 33

2.2.2.2 Modelo Matemático Viscosidade Riboud 34

2.2.2.3 Modelo Matemático Viscosidade Iida 36

2.2.2.4 Temperatura de fusão e cristalização 37

2.2.2.5 Fração cristalina do filme de escória 39

2.2.3 Processo de fabricação 39

2.2.4 Aplicação 42

2.2.4.1 Isolamento térmico 44

2.2.4.2 Prevenção contra a reoxidação 45

2.2.4.3 Absorção de inclusões 45

2.2.4.4 Lubrificação 46

2.2.4.5 Controle da transferência de calor 47

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 48

3.1 Definição das Composições 48

3.2 Ensaios 50

3.2.1 Ensaio de navículas 50

3.2.2 Ensaio do Pingômetro 51

3.2.3 Análises Térmicas Simultâneas 53

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 53

4.1 Etapa 1 53

4.1.1 Caracterização das matérias-primas 53
4.1.2 Composições estudadas..... 58
4.1.3 Ensaios de Navículas 60
4.1.4 Ajuste da composição F5..... 62

4.2 Etapa 2 64
4.2.1 Análise do Pingômetro..... 64
4.2.2 Análises térmicas simultâneas..... 67

5 CONCLUSÃO..... 77
REFERÊNCIAS 77

1 INTRODUÇÃO

A indústria do aço faz parte da história do desenvolvimento do Brasil. As usinas siderúrgicas produzem o aço de nossos viadutos, torres de transmissão, hidrelétricas, edifícios e pontes. O aço está nas máquinas e equipamentos que impulsionam o agronegócio e todos os segmentos industriais, desta forma, está presente em todos os momentos de nosso dia a dia. A qualidade e o custo do aço devem ser dosados de acordo com as exigências do mercado, assim como o fluxante, como um dos insumos para siderurgia, deve acompanhar esta tendência.

O fluxante é uma mistura de materiais não metálicos que é aplicado continuamente sobre o aço líquido, na região do molde de cobre refrigerado a água, no processo de lingotamento contínuo. Em contato com o aço líquido, o fluxante funde e lubrifica a interface entre o molde e a pele de aço em solidificação. As propriedades físico-químicas são adaptadas ao tipo de aço e ao processo de lingotamento contínuo. Desta forma, o controle da composição química é rigoroso, pois influencia diretamente nas propriedades de viscosidade e temperatura de cristalização, entre outros.

O objetivo deste trabalho é comparar as propriedades físico-químicas de diferentes fluxantes com o produto referência. Os fluxantes diferem com relação às matérias-primas fontes de CaO, mantendo as composições químicas similares. Os fluxantes analisados são aplicados no processo de lingotamento contínuos de placas e é específico para a aplicação em aço médio carbono.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Processo de lingotamento contínuo de aços

2.1.1 Histórico

O trabalho inicial sobre o processo de lingotamento contínuo ocorreu em 1886, patenteado por Henry Bessemer e estava relacionado à fabricação de folhas contínuas de aço e ferro. O primeiro projeto básico foi implantado em 1887 com R. M. Daelen na Alemanha. O projeto consistia no molde refrigerado a água, aberto nas partes superior e inferior, alimentado por um jato de metal líquido, uma zona de refrigeração secundária, barra falsa, rolos extratores e mecanismo para corte de produto. Como posterior evolução, em 1933 Siegfried Junghans desenvolveu e patenteou o sistema de oscilação do molde que tem como variáveis a frequência e o curso de oscilação. Desta forma, tornou-se possível obter altas velocidades de lingotamento e prevenir o chamado *breakout* que ocorre quando a pele de aço em formação rasga e se prende ao molde interrompendo o processo (SCHREWE, 1987).

No Brasil, o processo de lingotamento contínuo foi introduzido em 1960 pela antiga Gerdau Sapucaia hoje Gerdau Riograndense, com uma máquina de tarugos de dois veios. Em 1968 a Siderúrgica Dedini implantou este processo com uma máquina de tarugos de três veios. Em 1976 a produção de lingotamento contínuo de placas ocorreu na Usiminas em Ipatinga - MG, com duas máquinas de dois veios cada. Em seguida o lingotamento contínuo passou também a ser utilizado na Companhia Siderúrgica Nacional, na Acesita (atual Aperam), na Cosipa (atual Usiminas Cubatão) e na CST (atual ArcelorMittal Tubarão) (RIZZO, 2006).

Atualmente, a produção de aço no Brasil está representada por 14 empresas privadas, controladas por 11 grupos empresariais e operando 29 usinas distribuídas por 10 estados brasileiros (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2015).

No contexto mundial de produção de aço, Tabela 2.1, destaca-se a China como maior produtor, que até 2013 elevou a produção de aço a uma taxa média de 8,8% ao ano, contra 3,7% ao ano de produção geral do setor no mesmo período. A explicação para isso é que a China, nos últimos 10 anos, passou de

maior importador de aço a maior produtor mundial, com um elevado excedente de capacidade instalada. No período de 2013 e 2014 foi registrada somente 0,9% de produção de aço na China, demonstrando a tendência de queda com relação ao crescimento dos anos anteriores. Neste contexto, o Brasil ocupa o 9º lugar no *ranking* mundial, com produção de 33,9 milhões de toneladas de aço bruto em 2014, que comparado ao período de 2013 houve um decréscimo de 0,9% (WALTERS; KIM, 2015). No período de 2013 e 2014, a Coréia do Sul obteve o maior crescimento, seguido de Rússia, índia e EUA. O crescimento de produção de aço da Alemanha e Japão foi menor e houve redução de produção na América do Sul (WALTERS; KIM, 2015).

Tabela 2.1. O ranking dos 10 maiores produtores de aço no mundo.

Posição	País	2013 (Mt)	2014 (Mt)	%2014/2013
1	China	815,4	822,7	0,9
2	Japão	110,6	110,7	0,1
3	EUA	86,9	88,3	1,6
4	Índia	81,3	83,2	2,3
5	Coréia do Sul	66,1	71,0	6,9
6	Rússia	68,9	70,7	2,5
7	Alemanha	42,6	42,9	0,7
8	Turquia	34,7	34,0	-2,1
9	Brasil	34,2	33,9	-0,9
10	Ucrânia	32,8	27,2	-20,6

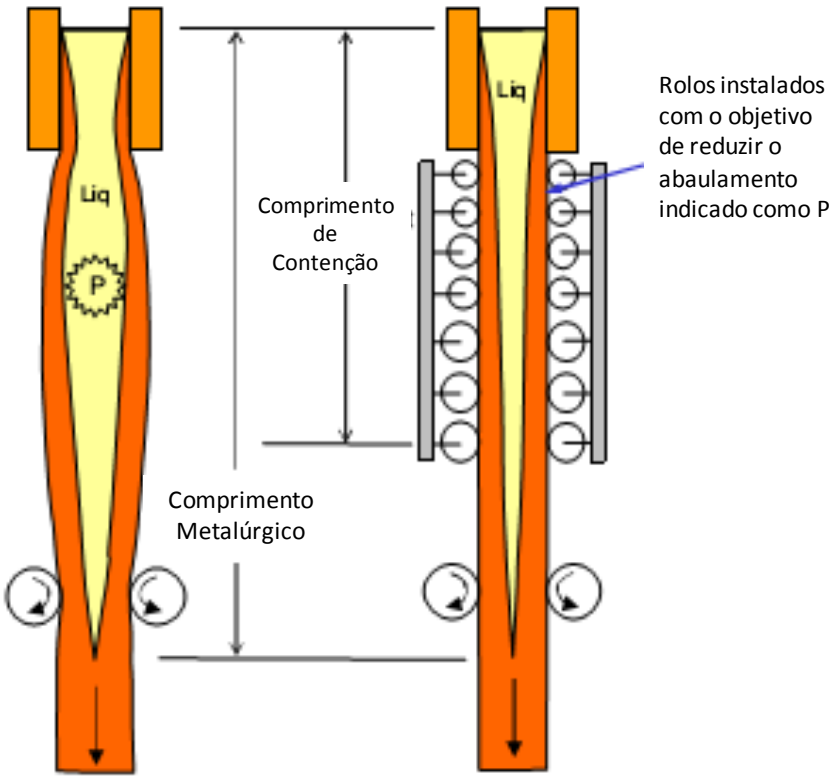
Fonte: Adaptado de (WALTERS; KIM, 2015).

2.1.2 Descrição da máquina

A máquina de lingotamento contínuo de aços deve ser adaptada a cada realidade industrial. Para isso, são analisadas variáveis como capacidade do forno, características do processo, nível de qualidade do aço e as instalações de produção. Neste contexto, existe o chamado comprimento metalúrgico, Figura 2.1, que significa a distância medida ao longo da linha de centro da placa entre o menisco, onde se inicia a solidificação do aço, até a seção na qual a solidificação é completa (BRIMACOMBE, 2012; SCHREWE, 1987).

A pressão do aço líquido na parte central do veio aumenta em aproximadamente 0,71 atm/m no sentido vertical. Por isso, é necessário o comprimento de contenção para que seja minimizado o abaulamento da pele de aço em solidificação na saída do molde, indicado com P na Figura 2.1. O abaulamento é minimizado com o auxílio de rolos posicionados na saída do molde (BRIMACOMBE, 2012).

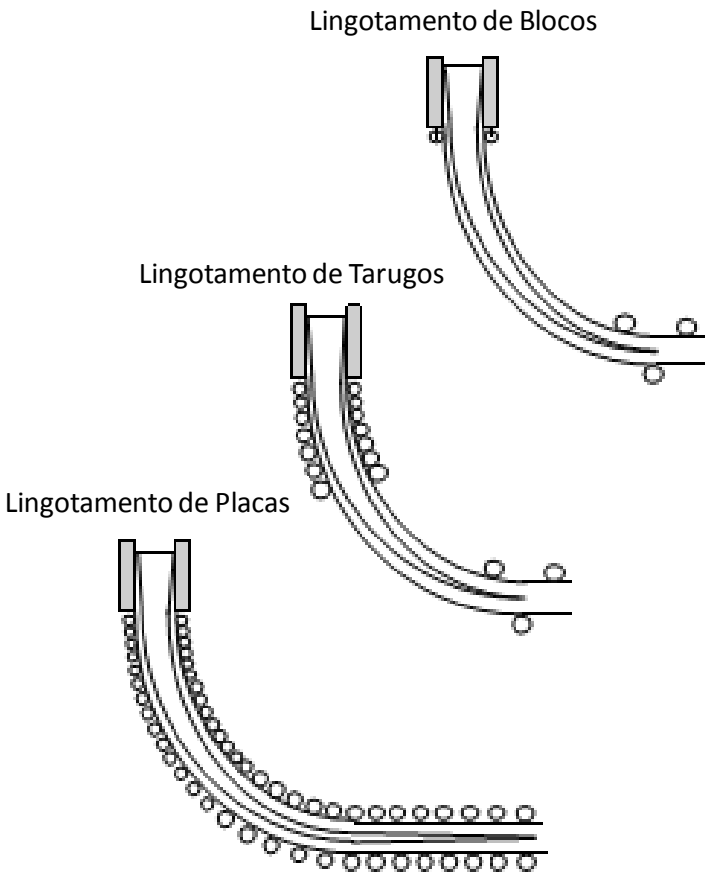
Figura 2.1. Diferenças entre Comprimento de Contenção e Comprimento Metalúrgico.



Fonte: Adaptado de (BRIMACOMBE, 2012).

O comprimento da contenção é determinado pelo comprimento metalúrgico e também pelo tamanho e proporção do veio. Quando o molde apresenta seção horizontal com relação entre as medidas de 1/1, não há necessidade de contenção na saída do molde que é o caso do lingotamento contínuo de tarugos, Figura 2.2. Quando a relação é de 2/1, o comprimento de contenção necessário é menor que o comprimento metalúrgico, que é o caso do lingotamento contínuo de blocos. Quando a relação é maior que 2,5/1, é o lingotamento contínuo de placas, neste caso, os comprimentos de contenção e metalúrgicos são iguais. O comprimento de contenção depende também da espessura da seção do veio, velocidade de lingotamento e qualidade do aço (BRIMACOMBE, 2012).

Figura 2.2. Requisitos de Contenção no Lingotamento Contínuo de Blocos, Tarugos e Placas.



Fonte: Adaptado de (BRIMACOMBE, 2012).

Nas configurações de máquinas de lingotamento contínuo existentes, a principal diferença está na altura da máquina, que pode ser relacionada à ocorrência de defeitos no produto final. Ou seja, quanto menor a altura, menor é o impacto na geração de trincas internas, mas o nível de inclusões não metálicas tende a aumentar devido a maior dificuldade de eliminação por flotação. Outras diferenças significativas estão na deformação no encurvamento e desencurvamento que, por sua vez, está relacionada à geração de trincas, risco de abaulamento nas placas, influência na velocidade de lingotamento, risco de deformação da pele solidificada, entre outros (SCHREWE, 1987; RIZZO, 2006).

2.1.3 Descrição do processo

O lingotamento contínuo é o processo pelo qual o metal fundido é solidificado em um produto semi-acabado no formato que, de um modo geral, pode ser:

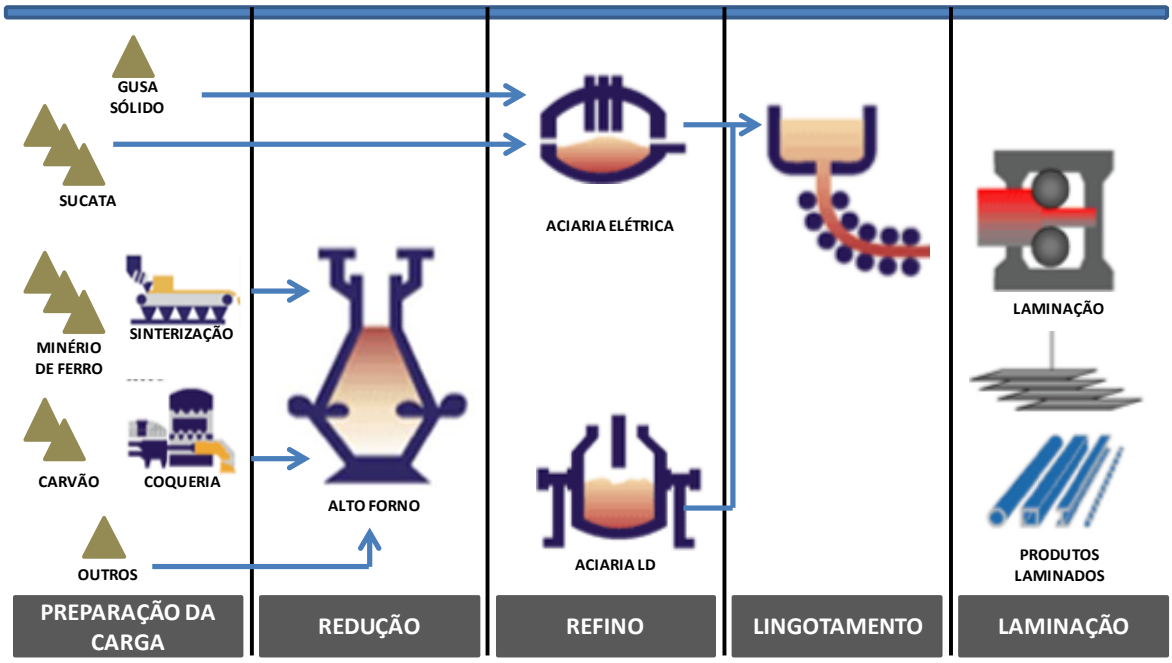
- Tarugo: seções quadradas com mínimo de 75 x 75mm ou seções redondas;
- Bloco: relação largura/espessura <2 que pode ter 150mm de aresta;
- *Beam blank*: pré-forma para vigas e perfis e
- Placa: relação largura/espessura >2 com espessura na faixa de 200 a 400mm e largura de 600 a 4000mm, sendo as placas finas lingotados com espessura na faixa de 30 a 150mm.

O lingotamento contínuo está presente nas usinas integradas (Aciaria LD), que operam com os processos de redução, refino e laminação, e nas usinas semi-integradas (Aciaria Elétrica) que realizam o refino e a laminação, Figura 2.3.

No processo de lingotamento contínuo, Figura 2.4, a torre giratória posiciona a panela, na qual o aço líquido é vazado da panela para o distribuidor com o auxílio do tubo longo. O distribuidor tem a finalidade principal de regular o fluxo de aço líquido para um ou mais moldes. Quando o metal líquido atinge uma determinada altura no distribuidor, o controle de fluxo é aberto e inicia o

enchimento do molde por meio de um tubo refratário, por exemplo a Válvula Submersa (*submerged entry nozzle* – SEN sigla em inglês).

Figura 2.3. Fluxo de produção do aço.



Fonte: Adaptado de (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2015).

O processo inicia com o auxílio da barra falsa, de modo que em contato com ela o aço líquido rapidamente solidifica e é então extraído a uma taxa crescente até atingir um estado estacionário de velocidade, definidos em função da produtividade e qualidade requeridos. O fluxante é utilizado na técnica chamada de jato protegido, quando o aço líquido é transferido do distribuidor para o molde através da válvula submersa (SEN). Em processos que envolvem jato aberto, ou seja, sem válvula submersa, o uso de fluxante não pode ser adotado, pois o fluxo de aço em queda livre arrastaria o fluxante gerando inclusões no aço e prejudicaria a lubrificação (SCHREWE, 1987).

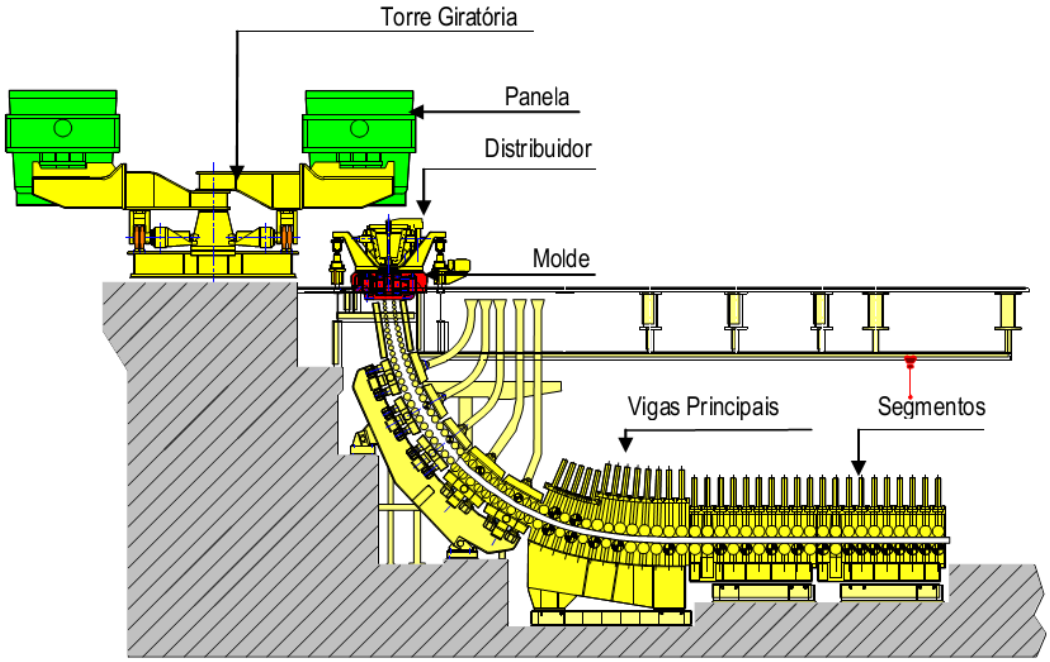
O início do processo de resfriamento primário do aço ocorre no molde de cobre vazado refrigerado a água, Figura 2.4. Na parte superior do molde está o chamado menisco, que significa uma superfície curva que se forma na extremidade superior de uma coluna de líquido contida em um tubo. No menisco a extração de calor é intensa, desta forma, o aço inicia a solidificação formando uma pele que se forma de fora para dentro e adquire espessura tal, necessária para suportar a pressão ferrostática do líquido e as solicitações mecânicas

externas. O molde oscila constantemente com frequência e amplitude pré-definidos. O movimento do molde compreende o estripamento negativo que significa o quanto a velocidade média do molde é superior a extração da placa, movimento descendente. Na sequencia, o movimento de estripamento positivo, que ocorre em sentido contrário (RIZZO, 2006).

O início da solidificação é uma etapa crítica, pois são maiores as chances de ocorrer algum evento indesejável como, por exemplo, o rompimento de veio (*breakout*), que ocorre quando a pele de aço em solidificação por algum motivo se rompe e o aço líquido vaza e se solidifica no molde. Quando o *breakout* ocorre, é inevitável a parada do veio, sendo assim, o processo é reiniciado somente quando o aço solidificado é retirado.

Quando a placa deixa o molde, o veio é guiado por rolos e o resfriamento ocorre por contato direto com a água de uma bateria de sprays e por radiação térmica. Esta região é denominada resfriamento secundário. O ideal é que a superfície seja resfriada de forma contínua e tenha temperatura constante na seção transversal do veio. Esta região é dividida em diversas zonas para facilitar o controle da extração de calor (SCHREWE, 1987).

Figura 2.4. Corte longitudinal da máquina de lingotamento contínuo com panela de aço na torre giratória.



Fonte: Adaptado de (ASHBURN et al., 1999).

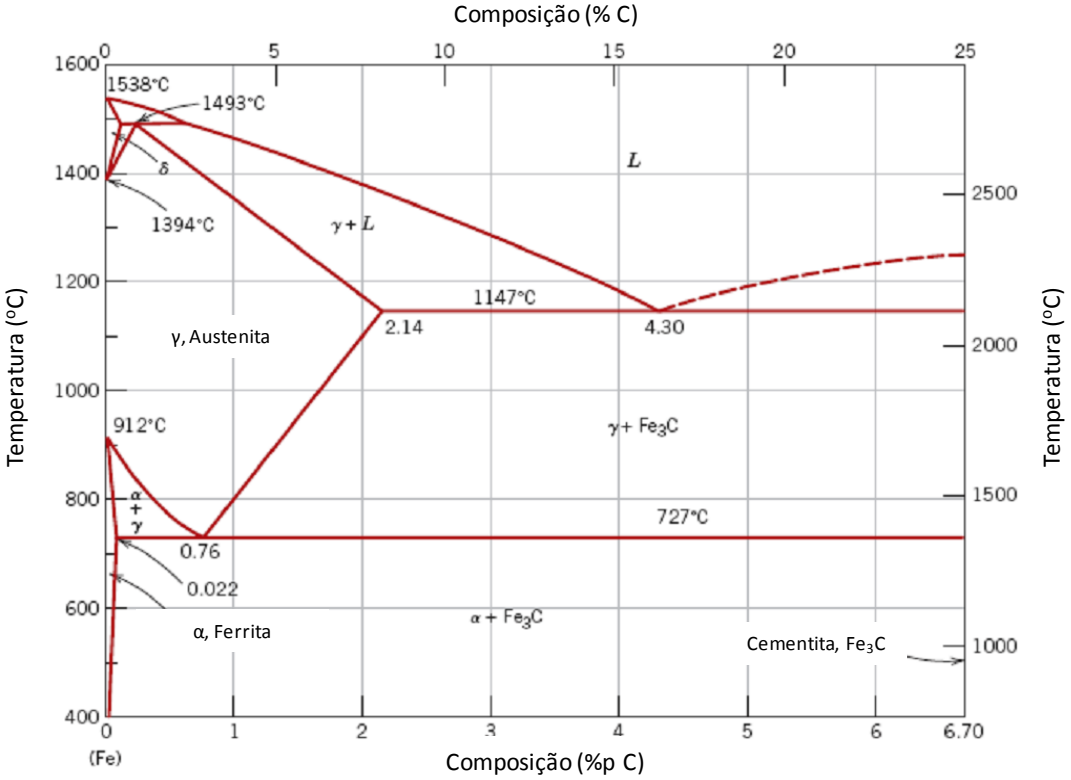
2.1.4 Comportamento de solidificação do aço

Os fenômenos de transformação de fase, relacionados ao processo de solidificação do aço, são de extrema importância para o controle do processo de lingotamento contínuo. A solidificação está relacionada principalmente ao aspecto metalúrgico de composição química e também ao térmico, que sendo conhecidos e controlados, contribuem para o aumento da produtividade e qualidade do produto final. Durante a solidificação, ainda no estado líquido, os elementos solúveis e as impurezas são redistribuídos. As segregações ocorrem devido à diferença de solubilidade do soluto nas fases sólida e líquida, sendo menor difusão na fase sólida. Desta forma, em escala microscópica a formação da microestrutura é controlada pelo gradiente de concentração do soluto em cada lado da interface sólido/líquido (SHIBATA et al., 2000).

O comportamento dos aços durante a solidificação varia de acordo com a composição química, conforme o diagrama de fases mostrado na Figura 2.5. De um modo geral, com relação ao teor de carbono é possível dividi-los em grupos distintos:

- Baixo teor de carbono (%C ≤ 0,1): estrutura ferrítica e boa ductilidade a altas temperaturas;
- Médio teor de Carbono (0,1 < %C < 0,5): ocorre reação peritética gerando tensões devido à diferença de contração entre as fases δ (ferrita) e γ (austenita);
- Alto teor de Carbono (%C ≥ 0,5): estrutura austenítica, elevada intensidade de microssegregações, baixa ductilidade a altas temperaturas e elevada suscetibilidade a trincas.

Figura 2.5. Diagrama de fases completo Fe-C.



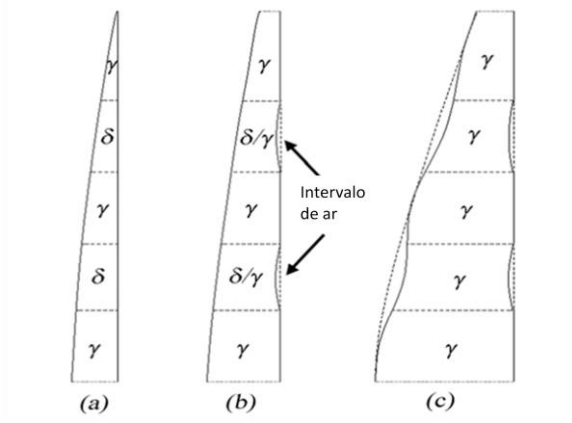
Fonte: Adaptado de (CALLISTER, 2002).

O teor de Carbono do aço influencia na transferência de calor, durante o processo de solidificação. Nos aços médio carbono, devido à reação peritética, a pele de aço em solidificação formada na interface entre o aço e o molde, contrai a ponto de deslocar a pele sólida com relação à parede do molde, formando um intervalo vazio (*gap*), Figura 2.6.

Durante a solidificação do aço, ocorre a precipitação primária das fases δ e γ. Então, a pele que começa a se formar consiste, provavelmente, em regiões com altos índices da fase primária δ, Figura 2.6 a). Estas regiões se transformam na fase γ, levando a contração volumétrica da pele na temperatura da transformação peritética. Como consequência, resulta na formação de *gap* de ar entre a pele e, por sua vez, na redução da transferência de calor e na taxa de crescimento, Figura 2.6 b). A variação na extração de calor ao longo da casca resulta no padrão ondulado, observada na superfície interna, Figura 2.6 c). A solidificação perto da temperatura peritética gera forças de tração abruptas que são causadas por contrações volumétricas acompanhadas da transformação δ /

γ. Esse fato pode levar a ocorrência de um tipo de defeito chamado de trincas longitudinais (NASSAR, 2009).

Figura 2.6. Pele de aço em solidificação a) Precipitados das fases δ e γ, b) Transformação peritética δ/γ e formação de intervalo de ar e c) crescimento irregular da pele



Fonte: Adaptado de (NASSAR, 2009).

A formação do gap é acompanhada da dificuldade de extração de calor, gerando o reaquecimento local que, por sua vez, reduz a resistência da pele de aço em solidificação. Este comportamento pode ocasionar o chamado *breakout*. De um modo geral, a velocidade de lingotamento na faixa do médio carbono é limitada. Com o objetivo de prevenir a ocorrência de trincas superficiais e melhorar a produtividade, é necessário controlar a taxa de reação e transformação peritética que é possível através da redução da extração de calor formando uma pele com menor espessura (O'REILLY; CANTOR, 2010). Neste sentido, é benéfico adotar fluxantes que reduzem a extração de calor, fato possível através de propriedades específicas do fluxante, como maior temperatura de cristalização.

A transformação peritética é mais impactante em altas velocidades e em moldes com larguras maiores, aumentando ainda mais as chances de ocorrer trincas superficiais. A qualidade superficial da placa de aço depende significativamente das condições de solidificação inicial do menisco na região do molde. Trincas e pontos frágeis formadas na pele solidificada podem propagar ao longo do veio ou no estripamento negativo (CARLESS et al., 2011).

2.2 Fluxantes aplicados no lingotamento contínuo de placas

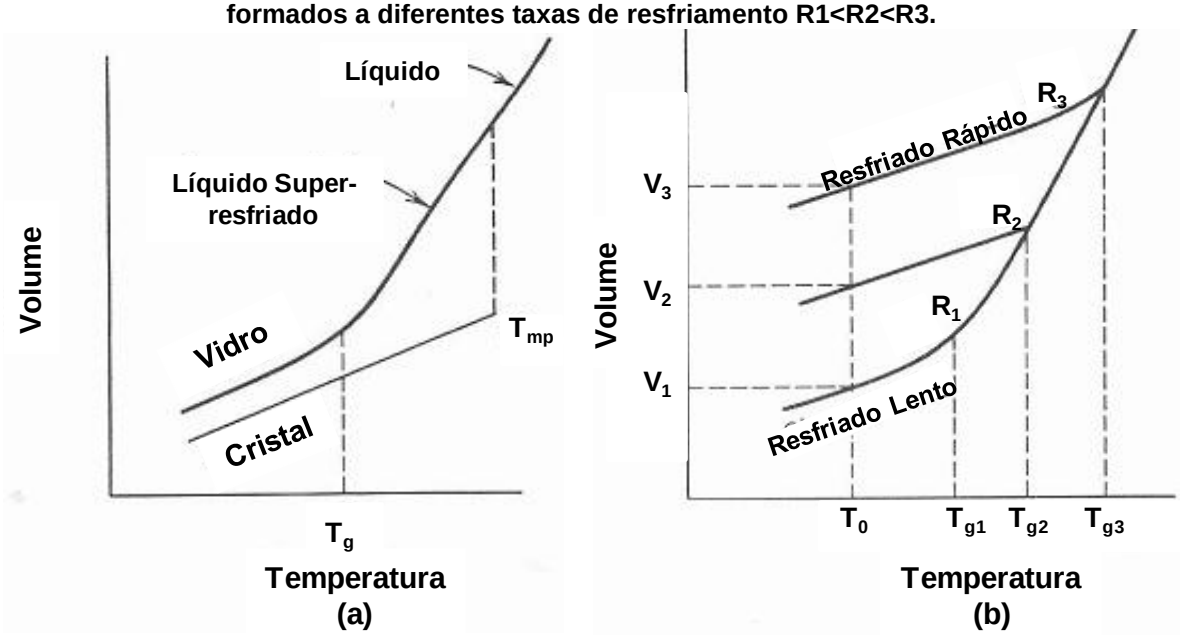
2.2.1 Estrutura

O agente fluxante para lingotamento contínuo, ou como é vulgarmente conhecido “fluxante”, é uma escória sintética que é constituída de uma mistura de materiais primas, naturais ou sintéticas, que em contato com aço líquido, atende às condições específicas do aço e do processo de lingotamento contínuo (SRIDHAR; MILLS; MALLABAND, 2002). O sistema vítreo do fluxante fundido corresponde a um líquido que, com a redução da temperatura durante o lingotamento, gera um material de alta viscosidade, semelhante ao vidro.

O vidro se enquadra em materiais com características estruturais como ausência de cadeia longa, ausência de arranjo periódico e comportamento dependente da velocidade de resfriamento, (SHELBY, 1997). A Figura 2.7(a) mostra a diferença entre um volume específico de cristal, líquido e vidro em função da temperatura. De acordo com Kingery (KINGERY, 1975), quando o material cristalino solidifica a partir do resfriamento em seu estado líquido, ocorre uma mudança descontínua de volume no ponto de fusão. No caso dos materiais vítreos, o volume do líquido reduz até um intervalo abaixo do ponto de fusão, onde o coeficiente de expansão é ainda mais reduzido e não ocorre a cristalização. Desta forma, este intervalo entre o estado vítreo e o líquido super-resfriado é chamado de intervalo de transição vítrea (Tg), que por sua vez, é observado com o aumento da viscosidade. Este mesmo comportamento é observado através da avaliação em termos de temperatura por entalpia, Figura 2.8 (SHELBY, 1997).

É possível analisar a Tg em curvas de análises térmicas ou curvas de expansão térmicas, sendo considerado não um valor absoluto, mas um indicador. A Tg é influenciada pela taxa de resfriamento, de modo que ao ser reduzido, permite maior tempo para a estrutura se organizar. A Tg aumenta com o aumento da taxa de resfriamento, Figura 2.7(b) (CARTER; NORTON, 2007; KINGERY, 1975; DOREMUS, 1994).

Figura 2.7. Gráfico Volume x Temperatura (a) Comparando vidro, líquido e cristal; (b) Vidros formados a diferentes taxas de resfriamento R1<R2<R3.



Fonte: Adaptado de (KINGERY, 1975).

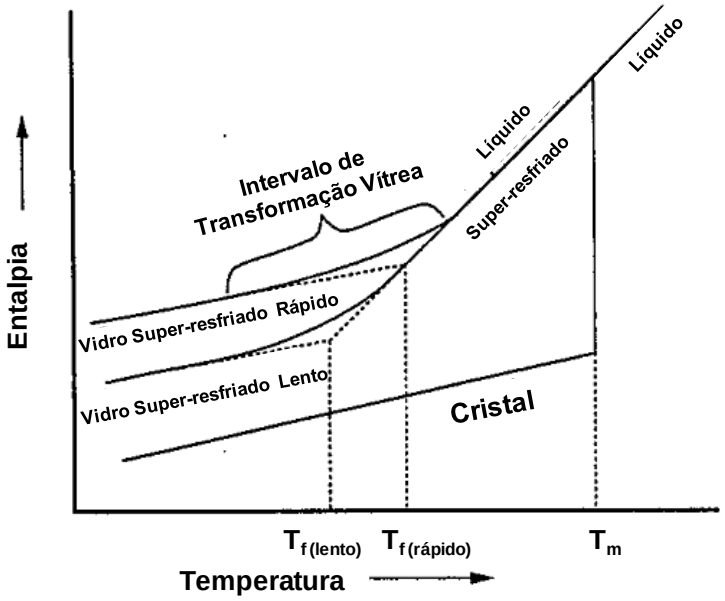
A estrutura cristalina do fluxante pode ser relacionada ao modelo de Zachariasen–Warren ou modelo irregular desordenado aplicado em vidros. A Teoria de Zachariasen é baseada nas ideias de Goldschmidt, que explica o motivo pelo qual elementos químicos são favoráveis à formação de vidros em função do número de coordenação em relação do oxigênio. Shelby notou que após fundir, cristais de silicatos que formam vidros ao invés de recristalizar apresentam estrutura na forma de rede, como oposto a compactada fechada. Esta rede consiste em tetraedros conectados em quatro vértices, parecido com o cristalino, porém não periódico e simétrico como os cristais (SHELBY, 1997). Esta rede é tridimensional e a média de comportamento é a mesma em todas as direções, ou seja, com característica isotrópica (DOREMUS, 1994).

Zachariasen (ZACHARIASEN, 1932) afirmou que a formação de vidro pode ocorrer nas seguintes condições:

1. O material contém alta proporção de cátions, suficiente para ficar rodeados por triângulos ou tetraedros de oxigênio, sendo possível manter a estrutura contínua;
2. Tetraedros são conectados somente por seus vértices, sendo a rede uma estrutura aberta e

3. Oxigênios são ligados somente por dois cátions e não formam ligações adicionais.

Figura 2.8. Gráfico Entalpia x Temperatura comparando vidro e cristal.



Fonte: Adaptado de (SHELBY, 1997).

A Tabela 2.2 mostra elementos químicos com diferenças de energias de dissociação, número de coordenação (NC) e forças de ligação, que levam a classificação como formador, intermediário e modificador de rede. Em geral, a regra para o cátion depende da valência, número de coordenação e do valor relacionado à força de ligação unitária. O modelo de rede aleatória foi originalmente proposto para descrever a formação do vidro como resultado da similaridade da estrutura e energia interna entre óxidos cristalinos e vítreos (KINGERY, 1975).

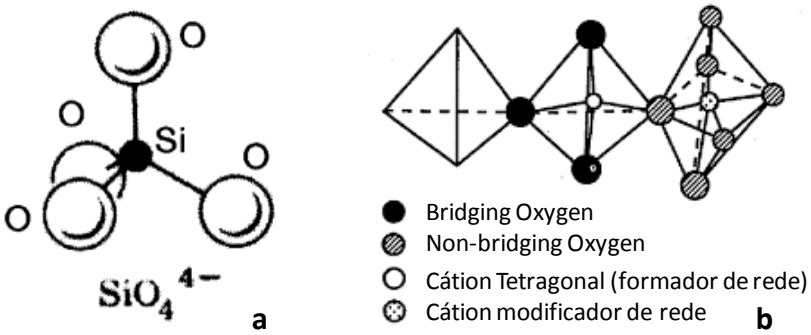
Tabela 2.2. Diferenças entre elementos formadores, modificadores e intermediários.

	M no MO_x	*Valência*	*Energia Dissociada por MO_x (kcal/g-átomo)*	*Número de Coordenação*	*Força de ligação (kcal/g-átomo)*
Formadores de Vidro	B	3	356	3	119
	Si	4	424	4	106
	Ge	4	431	4	108
	Al	3	402-317	4	101-79
	Zr	4	485	6	81
Intermediários	Ti	4	435	6	73
	Zn	2	144	2	72
	Al	3	317-402	6	53-67
	Zr	4	485	8	61
Modificadores	Mg	2	222	6	37
	Li	1	144	4	36
	Zn	2	144	4	36
	Ba	2	260	8	33
	Ca	2	257	8	32
	Na	1	120	6	20
	K	1	115	9	13

Fonte: Adaptado de (KINGERY, 1975).

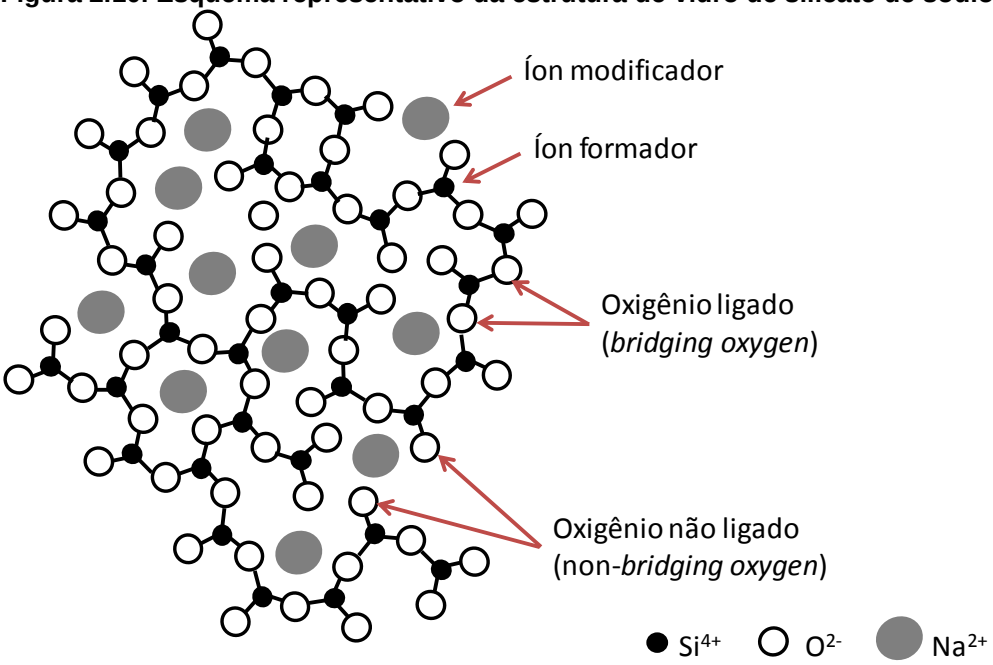
As estruturas dos materiais vítreos (escórias e vidros) são poliméricas em forma de cadeias ou anéis feitas de unidades de tetraedros de SiO_4^{4-}. A estrutura de SiO_2 é uma rede, com cada íon Si^{4+} rodeado por 4 íons O^{2-} arranjados tetraedricamente e cada O^{2-} conectado a dois O^{2-} (denominado *bridging Oxygen*) que causam a formação de uma ordenação 3-D, Figura 2.9(a) (MILLS; YUAN; JONES, 2011). Cátions como, por exemplo, Na^+ ou Ca^{2+} quebram a cadeia devido a formação de O^{2-} -- Na^+ (denominado *non-bridging Oxygen*), Figura 2.9(b) e Figura 2.10 (SHELBY, 1997).

Figura 2.9. Estrutura de SiO_2 mostrando característica 3-D a) Tetraedro de SiO_2 e b) Diferenças de *bridging* e *non-bridging oxygen* com formador e modificador de rede.



Fonte: Retirado de (MILLS; YUAN; JONES, 2011).

Figura 2.10. Esquema representativo da estrutura de vidro de silicato de sódio.



Fonte: Adaptado de (SHELBY, 1997).

O conceito de oxigênio não ligado por tetraedro (*non-bridging oxygen* NBO/T) demonstra o grau de polimerização expresso em termos de números de ligações de oxigênio ligados, não ligados e livres. NBO/T é definido como a razão entre os oxigênios não-ligantes NBO e os oxigênios ligados tetragonalmente.

De acordo com MILLS, YUAN, JONES; 2011 os óxidos intermediários se encaixam na cadeia polimérica de silício, mas mantém o balanço de carga local. Desta forma, cátions como Na^{+} e Ca^{2+} agem como modificadores de rede, mas se

Al^{3+} entra na cadeia, isso requer cátions como Na^{+} situados próximos ao Al^{3+} para promover o balanço de carga.

O NBO/T pode ser apresentado também pela basicidade ótica (Λ), (Equações 1 e 2) que está relacionada à capacidade de doação de elétrons, calculada através da média ponderada do caráter iônico de cada óxido (MILLS; YUAN; JONES, 2011). A Equação 3 se refere a basicidade ótica de cada óxido em função da eletronegatividade de Linus Pauling do cátion.

$$\Lambda = \frac{\text{poder doador de elétrons do oxigênio ao sistema óxido}}{poder\ doador\ de\ elétrons\ dos\ \hat{a}nios\ livres} \quad (1)$$

$$\Lambda = \frac{\sum(X_1.n_1.\Lambda_1 + X_2.n_2.\Lambda_2 + X_3.n_3.\Lambda_3 + \ldots)}{\sum(X_1.n_1 + X_2.n_2 + X_3.n_3 + \ldots)} \quad (2)$$

$$\Lambda = \frac{0{,}74}{x - 0{,}26} \quad (3)$$

Onde:

X = fração molar do óxido correspondente

n =número de oxigênios no óxido ex: SiO_2 são 2 e Al_2O_3 são 3

Λ = basicidade ótica do óxido

x = eletronegatividade de Linus Pauling do cátion

2.2.2 Propriedades físico-químicas

De um modo geral, os fluxantes apresentam a composição química, em porcentagem mássica, composta aproximadamente por:

- CaO + SiO_2: <70%,
- MgO: 0 – 6%,
- Al_2O_3: 2 – 6%,
- Na_2O + K_2O: 2 – 10%,
- Flúor (F^-): 0 – 10%,
- Basicidade binária (%CaO/%SiO_2): 0,70 – 1,45 e
- Adições variadas de TiO_2, ZrO_2, B_2O_3, Li_2O e MnO.

Partículas de carbono na forma de coque, negro de fumo e grafite são adicionadas com o objetivo de controlar a taxa de fusão, pois envolvem as partículas, e como não são molhadas pela escória líquida, retardam a aglomeração durante a fusão. Outra finalidade é de formar uma atmosfera redutora de CO (g) na parte superior do molde que protege o aço contra a oxidação (BEZERRA, 2006).

As matérias-primas constituintes do fluxante influenciam nas propriedades do produto. O impacto de diferentes matérias-primas foi avaliado por Wen (WEN et al., 2011) mantendo a mesma composição química em diferentes formulações. Os resultados foram apresentados de acordo com a avaliação da transferência de calor e da aparência dos filmes de escória, como uma forma de avaliação de como seria o comportamento na interface entre o molde e o veio, sendo assim, Wen concluiu que:

1. As propriedades viscosidade, ponto de fusão e cristalinidade são independentes das matérias-primas, mas são dependentes com relação à aparência e ao formato dos cristais presentes, sendo assim, cristais maiores apresentam uma barreira maior para a transferência de calor;
2. A adição de wollastonita no material base, promoveu a formação de maiores tamanhos de grão, com maior espessura do filme de escória e maior número de bolhas de ar;
3. A substituição da wollastonita pelo material pré-fundido limitou a cristalização, o filme de escória se mostrou mais fino com grãos menores e distribuídos. Com relação à transferência de calor, foi uma barreira menos efetiva (WEN et al., 2011).

De acordo com Mills (MILLS et al., 2004) o fluxante é uma das variáveis que influencia na estabilidade do processo de lingotamento contínuo. As propriedades mais relevantes deste produto são a viscosidade, a temperatura de cristalização e o percentual de cristalização no filme de escória e são relacionadas diretamente com a composição química.

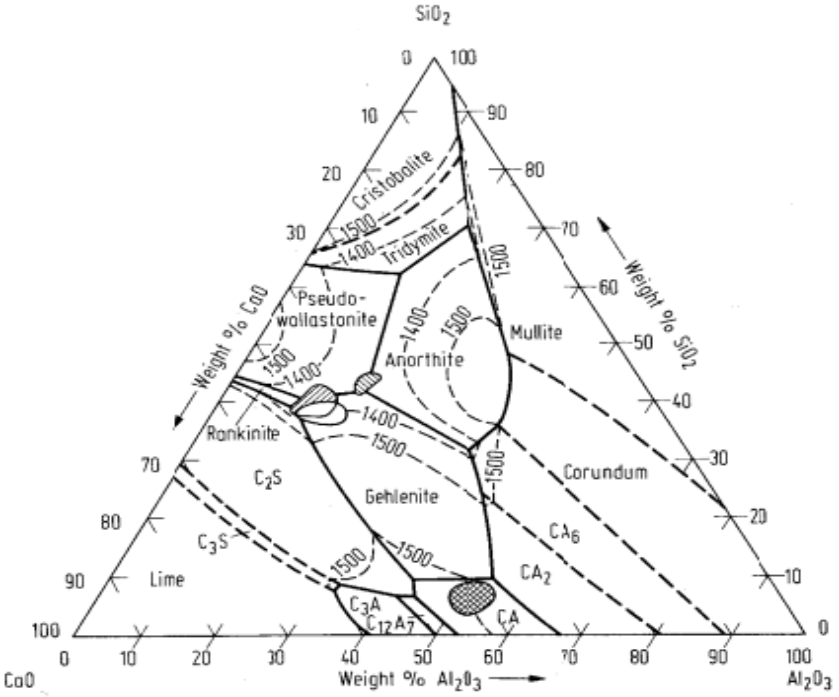
2.2.2.1 Viscosidade

De acordo com Mills (MILLS et al., 2005), a viscosidade do fluxante é o parâmetro de grande importância, pois:

- Determina o consumo, que é a quantidade de fluxante adicionado por tonelada de aço lingotado. É a medida de lubrificação na interface entre a pele de aço em solidificação e o molde de cobre refrigerado a água, sendo fundamental para garantir a estabilidade do processo de lingotamento contínuo (WOLF, 1994);
- O aprisionamento de escória no aço líquido geralmente é minimizado com o aumento da viscosidade, prevenindo problemas de qualidade no aço;
- A taxa de erosão da SEN pode ser reduzida ao diminuir o teor de Flúor no fluxante, devido a afinidade deste com o CaO, responsável por estabilizar a ZrO_2 presente da linha de escória, em contato direto com o fluxante fundido e o aço líquido e, consequentemente, desestabiliza o ZrO_2 (DIEGO et al., 2015);
- A taxa de erosão da SEN pode ser reduzida também com o aumento da viscosidade com o objetivo de reduzir a molhabilidade da escória na SEN e, por consequência, reduzir o arraste de óxidos e
- A região do menisco tem grande influencia na espessura das marcas de oscilação em placas de aço (SCHWERDTFEGER; SHA, 2000) que pode ser minimizada com a seleção da viscosidade do fluxante.

A composição química influencia diretamente na viscosidade do fluxante. Escórias situadas na região da pseudowollastonita no diagrama Al_2O_3.CaO.SiO_2, Figura 2.11, podem apresentar aumento de viscosidade com o aumento da concentração de Al_2O_3. Em outro sistema contendo CaF_2, o aumento de Flúor resulta na redução da viscosidade (MILLS; YUAN; JONES, 2011).

Figura 2.11. Diagrama de Fases Al_2O_3.CaO.SiO_2.



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

Existem modelos matemáticos aplicados para o cálculo da viscosidade de escórias a partir da composição química (MILLS; SRIDHAR, 1999; GUPTA; SINHA; RAJ, 1998; KOYAMA, 1987). Os modelos mais comuns aplicados em fluxantes são os do Iida (IIDA; SAKAI; KITA, 1999) e Riboud (RIBOUD; LARRECQ, 1979), os quais foram considerados neste trabalho.

2.2.2.2 Modelo Matemático Viscosidade Riboud

O modelo de Riboud (RIBOUD; LARRECQ, 1979) é aplicado a um grande número de escórias e facilmente utilizado. Este modelo é aplicado nos seguintes intervalos:

SiO_2 (28 – 48%), CaO (13 – 53%), Al_2O_3 (0 – 17%), CaF_2 (0 – 21%), Na_2O (0 – 27%)

Neste modelo, é considerada a classificação dos componentes em diferentes categorias, dependendo da sua habilidade de formar ou quebrar cadeias poliméricas na escória fundida, em termos de frações molares (X), Equações de 4 a 8.

Formador de cadeia:

$$X_{"SiO_2"} = X_{SiO_2} + X_{P_2O_3} + X_{TiO_2} + X_{ZrO_2} \quad (4)$$

Modificador de cadeia (afinante / fundente):

$$X_{"\mathrm{CaO}"} = X_{\mathrm{CaO}} + X_{\mathrm{MgO}} + X_{\mathrm{FeO}} + X_{\mathrm{Fe_2O_3}} + X_{\mathrm{MnO}} + X_{\mathrm{Cr_2O_3}} + X_{\mathrm{NiO}} + X_{\mathrm{ZnO}} \quad (5)$$

$$X_{\mathrm{CaF_2}} \quad (6)$$

$$X_{"\mathrm{Na_2O}"} = X_{\mathrm{Na_2O}} + X_{\mathrm{K_2O}} + X_{\mathrm{Li_2O}} \quad (7)$$

Intermediário:

$$X_{"\mathrm{Al_2O_3}"} = X_{\mathrm{Al_2O_3}} + X_{\mathrm{B_2O_3}} \quad (8)$$

A dependência de temperatura é expressa com a relação de Weymann-Frenkel, Equação 9:

$$\mu = A_{\mathrm{w}} . \mathrm{T}. \mathrm{e}^{(\mathrm{B_w}/\mathrm{T})} \ [\mathrm{dPas}] \quad (9)$$

Onde os valores de A_w e B_w são calculados pelas correlações, Equações 10 e 11 e T é a temperatura:

$$\mathrm{A_w} = \exp\left(1{,}73\mathrm{X}_{"\mathrm{CaO}"} + 5{,}82\mathrm{X}_{\mathrm{CaF_2}} + 7{,}02\mathrm{X}_{"\mathrm{Na_2O}"} - 35{,}76\mathrm{X}_{"\mathrm{Al_2O_3}"} - 19{,}81\right) \quad (10)$$

$$\mathrm{B_w} = 31140 - 23896\mathrm{X}_{"\mathrm{CaO}"} - 46356\mathrm{X}_{\mathrm{CaF_2}} - 39159\mathrm{X}_{"\mathrm{Na_2O}"} + 68833\mathrm{X}_{"\mathrm{Al_2O_3}"} \quad (11)$$

2.2.2.3 Modelo Matemático Viscosidade Iida

O modelo Iida (IIDA; SAKAI; KITA, 1999) se baseia na teoria da dependência da temperatura seguindo o modelo de Arrhenius, onde são considerados o parâmetro de rede da escória e o índice de basicidade BI, que é calculado dividindo os componentes da escória de acordo com a sua natureza que pode ser ácida (A) ou básica (B), Equação 12.

$$\mathrm{BI} = \frac{\sum(\alpha_i W_i)_B}{\sum(\alpha_i W_i)_A} \tag{12}$$

Onde:

α_1: é um componente específico e

W_i: é a porcentagem mássica do componente.

Entende-se como ácido e base, as divisões abaixo:

1. Ácidos: SiO_2, TiO_2, ZrO_2
2. Básicos: CaO, MgO, FeO, MnO, ZnO, Na_2O, K_2O, Li_2O, CaF_2

A Equação 13 representa a dependência da viscosidade com a temperatura.

$$\mu = \mathrm{A}.\mu_o e^{(\mathrm{E/BI})}\ [\mathrm{dPas}] \tag{13}$$

O parâmetro A é um termo pré-exponencial, dado pela Equação 14. O parâmetro E, expresso na Equação 15, é a energia de ativação e μ_o é a viscosidade hipotética da escória, calculada a partir da viscosidade hipotética de cada constituinte da escória, Equações 16 e 17, respectivamente.

$$\mathrm{A} = 1{,}029\text{-}2{,}078\mathrm{x}10^{-3}T + 1{,}050x10^{-6}T^2 \tag{14}$$

$$\mathrm{E} = 28{,}46\text{-}2{,}884\mathrm{x}10^{-2}T + 4{,}000x10^{-6}T^2 \tag{15}$$

$$\mu_o = \sum \mu_{oi} X_i \tag{16}$$

$$\mu_{oi} = 1{,}8x10^{-7}\,\frac{[M_i(T_m)_i]^{\frac{1}{2}}\, e^{[H_i/RT]}}{(V_m)_i^{\frac{2}{3}} e^{[H_i/R(T_m)_i]}} \tag{17}$$

Onde:

T: temperatura;

V_{mi}: Volume molar do constituinte i;

T_{mi}: Temperatura de Fusão do constituinte i;

R: Constante dos gases;

X_i: Fração molar de i e

H_i: Entalpia de fusão do componente i.

O valor H_i pode ser calculado simplificadamente através da Equação 18:

$$H_i = 5{,}1.T_m^{1,2} \tag{18}$$

O modelo de Iida foi em seguida modificado, Equação 19, para contar os componentes anfóteros e sua atividade com relação à composição da escória e temperatura. Isso é feito através de uma modificação do índice de Basicidade:

$$\mathrm{BI} = \frac{\sum(\alpha_i W_i)_B + \alpha^*_{Fe_2O_3}.W_{Fe_2O_3} + \alpha^*_{Cr_2O_3}.W_{Cr_2O_3}}{\sum(\alpha_i W_i)_A + \alpha^*_{Al_2O_3}.W_{Al_2O_3}} \tag{19}$$

Onde α_i^*: é o coeficiente específico modificado.

Este modelo é robusto e complexo pelo fato do coeficiente depender, em muitos casos, de valores experimentais de viscosidade.

2.2.2.4 Temperatura de fusão e cristalização

A temperatura de fusão de um material é conhecida como $T_{liquidus}$ (T_{liq}), Equação 20 (MILLS et al., 2005). Esta propriedade influencia na interface entre a poça líquida e a região intermediária sem fusão completa, que ocorre na superfície do aço líquido na região do molde de lingotamento contínuo.

$$T_{fusão} = 1242 - 1{,}4.x_{(Al_2O_3)} - 2{,}1.x_{(MgO)} - 4{,}5.x_{(Na_2O,K_2O)} - 8{,}5.x_{(CaF_2)} - 15{,}3.x_{(B_2O_3)} \tag{20}$$

Onde x = fração molar do óxido correspondente.

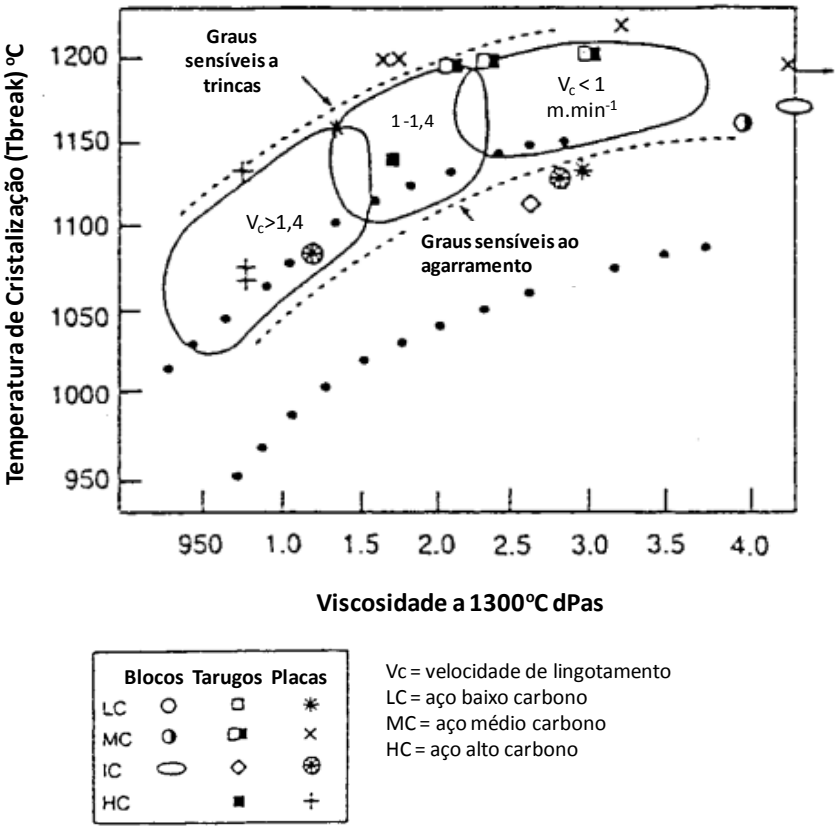
Com relação à temperatura de cristalização, a mesma pode ser calculada de acordo com o modelo matemático de (KIM et al., 1992), Equação 21.

$$T_{crist} = 1120 - (8{,}43.\%Al_2O_3) - (3{,}3.\%SiO_2) + (8{,}65.\%CaO) - (13{,}86.\%MgO) - (18{,}4.\%Fe_2O_3) - (3{,}2.\%MnO) - (2{,}2.\%K_2O) - (3{,}2.\%Na_2O) - (6{,}47.\%F^-) \quad (21)$$

A temperatura de cristalização é um parâmetro importante para o fluxante, pois influencia na espessura da camada de escória sólida e a camada líquida na interface entre o veio e o molde. Esta, por sua vez, afeta o consumo (kg de fluxante por tonelada de aço lingotado) durante a aplicação do produto.

A Figura 2.12 relaciona a temperatura de cristalização, viscosidade a 1300°C e velocidade de lingotamento resultante da grande coleta de dados de usinas que produzem placas, tarugos e blocos (FOX, 2004). Considera-se que os aços médio carbono são graus sensíveis a trincas longitudinais, aços alto carbono são sensíveis a alarmes de agarramento e os demais graus estão entre as curvas pontilhadas.

Figura 2.12. Relação entre temperatura de cristalização, viscosidade a 1300°C e velocidade de lingotamento.



Fonte: Retirado de (FOX, 2004).

2.2.2.5 Fração cristalina do filme de escória

A resistência térmica aumenta com a espessura e com a fração cristalina do filme de escória sólido, pois a fase cristalina é mais densa que a vítrea (KINGERY, 1975). A fase cristalina mais comum é a Cuspidina, cuja fórmula química é $3CaO.2SiO_2.CaF_2$, que colabora com a deformação na superfície rugosa no lado do molde, equivalente ao *gap* de ar (CHO et al., 1998; OLIVEIRA et al., 2011; DIEGO et al., 2015; MILLS et al., 2005). De acordo com (LI; THACKRAY; MILLS, 2004), é possível determinar a fração cristalina do filme de escória a partir da composição química e, portanto, representar a fração que não está polimerizada como medida da fração cristalina. Assim, é determinada pelo parâmetro NBO/T modificado, que aumenta com o aumento da fração cristalizada.

2.2.3 Processo de fabricação

Existem distintos processos de fabricação de fluxantes que dão origem aos produtos na forma de pó (ou impalpável), granulado compacto, granulado esférico e pré-fundido (FONSECA; AFRANGE, 1992; KISHI et al., 1987). Atualmente no mercado, os fluxantes disponíveis são os granulados esféricos obtidos em Spray Dryer. A Tabela 2.3 mostra as características qualitativas dos fluxantes oriundos de diferentes processos de fabricação. O fluxante em pó apresenta como vantagem o preço, devido a simples forma de fabricação que é a pesagem das matérias-primas, homogeneização em misturadores e embalagem. Outra vantagem é o ótimo isolamento térmico devido à presença de ar entre as partículas (LAVINAS et al., 1998).

Entretanto, em momentos de grande agitação de aço no molde, o fluxante na forma de pó tende a se manter estável na cobertura do aço líquido, pois não possui a facilidade de espalhar-se homogeneamente e evitar que o aço fique exposto ao ambiente. Além disso, por ser constituído de partículas finas, em geral na ordem de 74 μm, este material é propenso a se manter em suspensão na atmosfera durante o seu manuseio, gerando maior poluição no ambiente e impacto ambiental. Os fluxantes fabricados via *Spray Dryer* são granulados com

tamanho médio esférico de 250μm. Este produto tem como vantagens a maior espalhabilidade na superfície do aço líquido, homogeneidade química e menor geração de finos (LAVINAS et al., 1998).

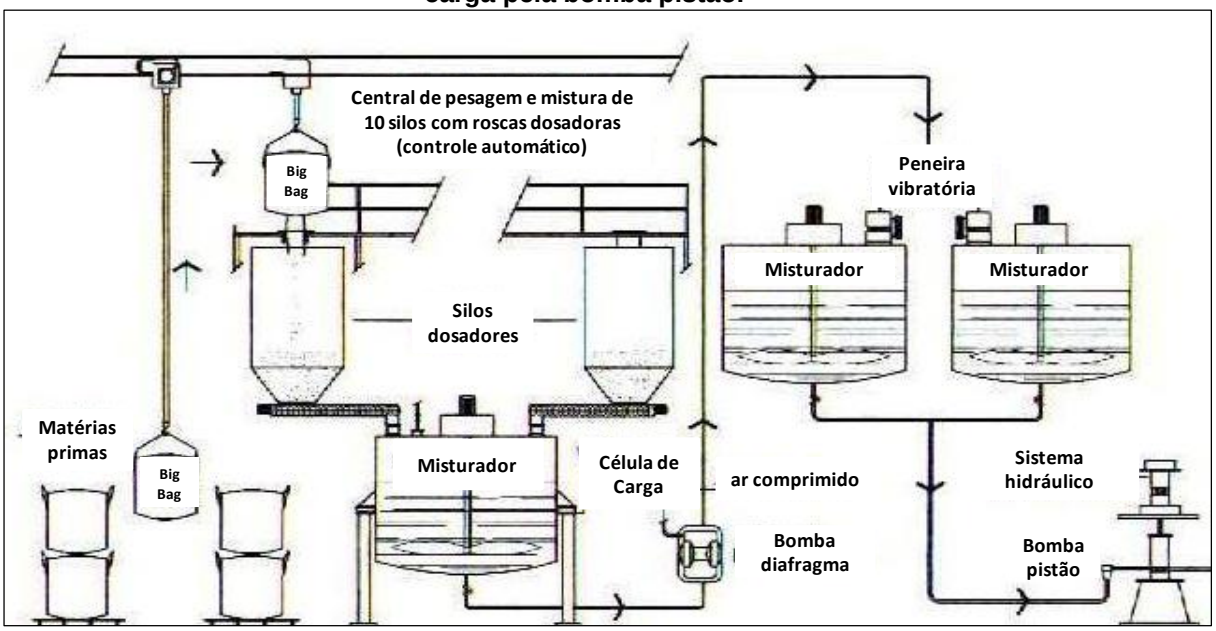
Tabela 2.3. Tabela mostrando as diferenças qualitativas entre fluxantes resultantes de diferentes processos de fabricação.

Item	***Pó***	***Granulado Esférico***	***Granulado Compacto***	***Pré Fundido***
Preço	Ótimo	Bom	Regular	Regular
Isolamento Térmico	Ótimo	Bom	Regular	Ótimo
Espalhabilidade	Regular	Ótimo	Bom	Regular
Homogeneidade Química	Regular	Ótimo	Ótimo - Bom	Ótimo
Impacto Ambiental	Regular	Ótimo	Ótimo	Ótimo

Fonte: Adaptado de (LAVINAS et al., 1998).

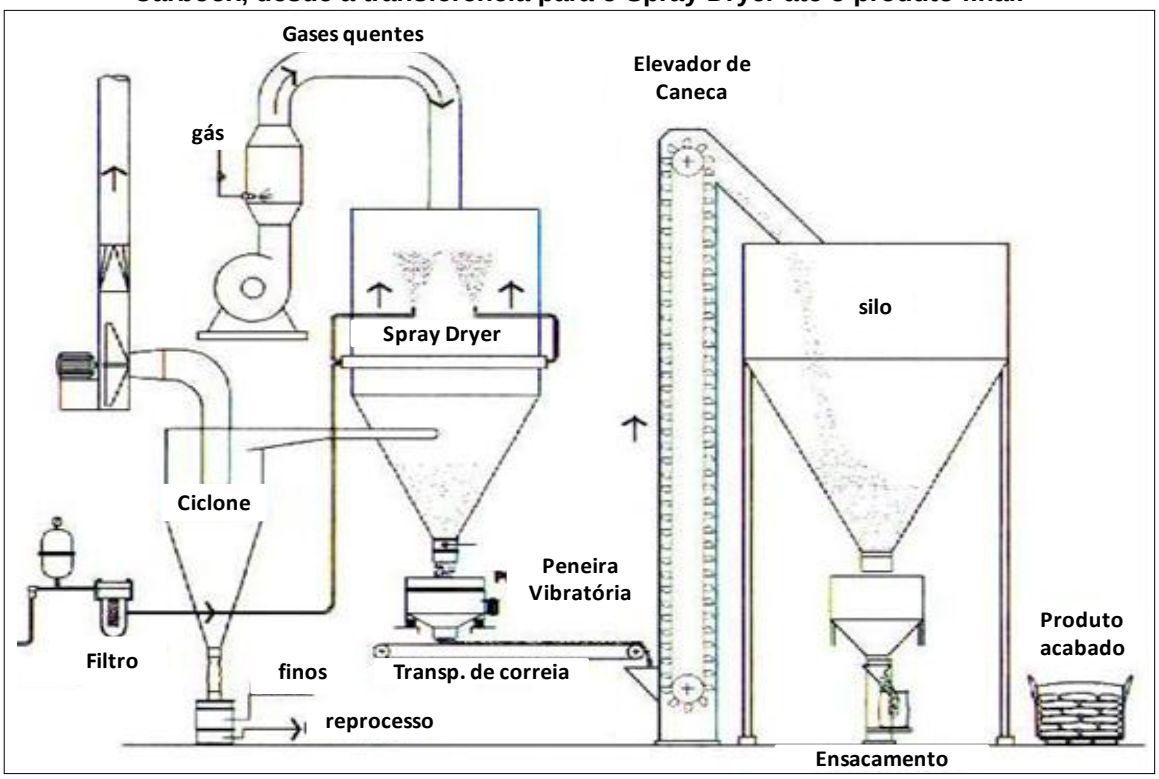
O processo que utiliza Spray Dryer para a produção de fluxantes para lingotamento contínuo apresenta uma configuração padronizada (Figura 2.13 e Figura 2.14). O Spray Dryer possui várias configurações, mas a mais comum consiste na mistura das matérias-primas com água, realizada em tanque de agitação por pás, formando uma suspensão de partículas, chamada de barbotina. Após a completa homogeneização, a barbotina é transferida para os tanques intermediários para que seja controlada a quantidade bombeada para o atomizador. No atomizador a barbotina passa por bicos pulverizadores em contra corrente ao ar quente, situado na parte superior. No interior do atomizador, as gotas de barbotina perdem água instantaneamente formando esferas ocas devido à alta tensão superficial, o produto ilustrado na Figura 2.15. As esferas ocas caem por gravidade em uma peneira vibratória para classificação granulométrica.

Figura 2.13. Esquema mostrando a fabricação da suspensão para granulação via Spray Dryer na Carboox, desde o abastecimento dos silos de matéria prima até a transferência de carga pela bomba pistão.



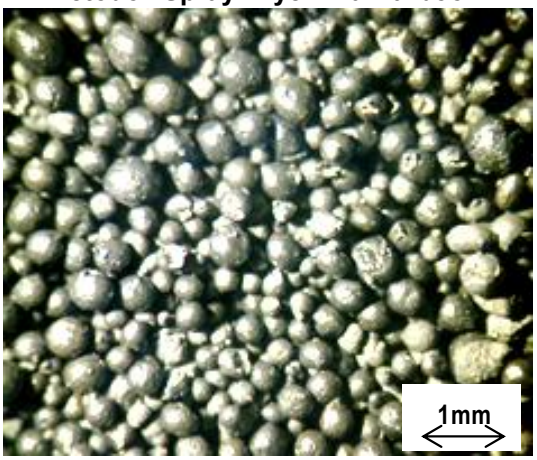
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 2.14. Esquema mostrando a fabricação de fluxantes esféricos via Spray Dryer na Carboox, desde a transferência para o Spray Dryer até o produto final.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 2.15. Fotografia obtida no microscópio óptico do fluxante esférico fabricado pelo método "Spray Dryer" na Carboox.



Fonte: Elaborado pelo autor.

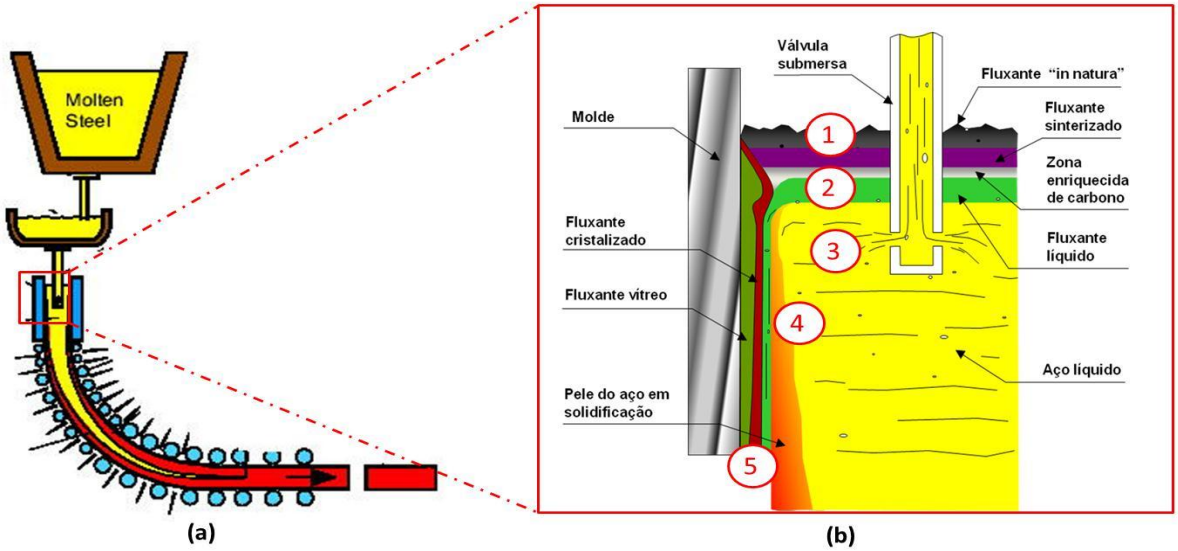
As esferas ocas são transportadas pela correia até o elevador de canecas posteriormente até o silo de armazenamento, para finalmente embalar (LAVINAS et al., 1998; EITEL, 1990). De um modo geral, os testes de controle de qualidade são efetuados nas etapas de preparação da barbotina e com o produto acabado. Com a barbotina, são efetuados os ensaios de tempo de escoamento (*Cup Ford*) e massa especifica aparente (MEA). Com o produto acabado, são efetuados os ensaios de umidade, granulometria, MEA, ensaio de navículas e análise química.

2.2.4 Aplicação

O fluxante é aplicado continuamente sobre o aço líquido na região do molde de lingotamento contínuo, funde e forma uma poça líquida. Atua como isolante térmico, prevenindo a reoxidação do aço no menisco e absorve inclusões principalmente de Al_2O_3 (MILLS; ALISTAIR, 2003; McDAVID; THOMAS, 1996). A poça líquida escoa para a interface entre a pele de aço em solidificação e o molde de cobre refrigerado a água, onde lubrifica e controla a solidificação da pele de aço em formação. A Figura 2.16(a) ilustra esquematicamente o conjunto panela, distribuidor e molde e na Figura 2.16(b) os detalhes as camadas que o fluxante forma sobre o aço líquido no molde e na interface molde / aço (MILLS; ALISTAIR, 2003; SCHREWE, 1987; EITEL, 1990).

A poça líquida é influenciada tanto pelas características do fluxante quanto pelas condições de lingotamento, pois é controlada pela taxa de fusão, que vai depender da natureza das matérias-primas presentes, dos seus respectivos pontos de fusão, e pelo fluxo de calor vertical na região do molde, respectivamente. A poça líquida infiltra na interface molde/pele em solidificação, sendo que parte dela se mantém líquida, que é responsável pela lubrificação, e outra solidifica formando um filme de escória sólido que de um lado está em contato com o molde, com temperatura de 180°C a 208°C e do lado oposto que é da placa, a temperatura está em torno de 1350°C. Devido a este gradiente de temperatura e dependendo da composição química da escória, o filme de escória sólido pode ter tanto característica vítrea quanto cristalina (MILLS; ALISTAIR, 2003; DIEGO et al., 2015).

Figura 2.16. (a) Diagrama esquemático do lingotamento contínuo. (b) Mostra em detalhes o molde e as funções do fluxante numeradas de 1 a 5.



Fonte: Adaptado de (MILLS, 2010).

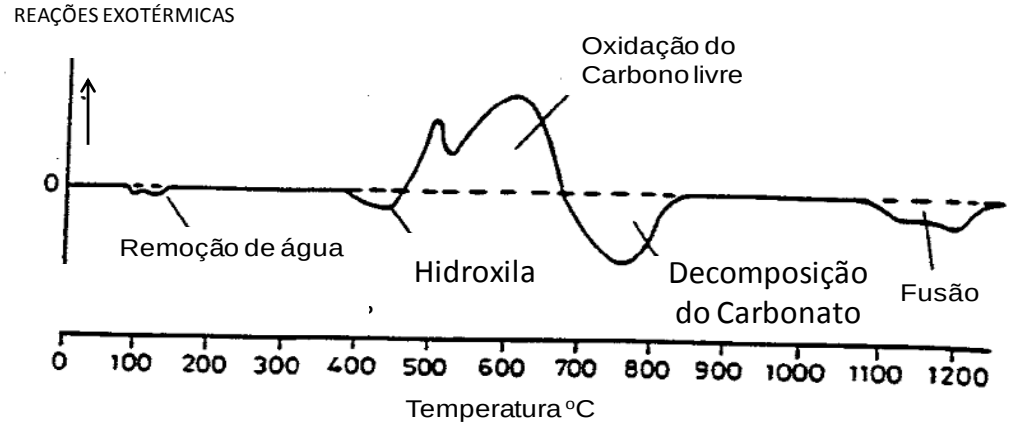
2.2.4.1 Isolamento térmico

A poça líquida contribui fortemente para o isolamento térmico e é influenciada pela massa específica e o tipo de carbono presente. O fluxante pode conter carbono na forma de carbonatos ($CaCO_3$ e Na_2CO_3) ou na forma livre (grafite, coque ou negro de fumo). Sabe-se que o carbono livre influencia significativamente no controle da fusão do fluxante, pois cobre as partículas, não é molhado facilmente pela escória, retarda a aglomeração e a fusão do produto (BEZERRA, 2006).

Para que o isolamento térmico seja eficiente é necessário adaptar a taxa de fusão para cada processo. A velocidade de fusão necessária para o lingotamento contínuo de placas é superior ao de blocos e tarugos (SRIDHAR; MILLS; MALLABAND, 2002) devido principalmente a diferenças nas dimensões do molde, ou seja, o consumo é maior no lingotamento de placas, pois a fricção no molde é maior.

O método de análise térmica via calorímetro exploratório diferencial (DSC sigla em inglês), pode ajudar na interpretação do comportamento do fluxante durante o aquecimento. A Figura 2.17 mostra ilustrativamente o gráfico da análise de fluxo de calor de um agente fluxante que evidencia as temperaturas de perda de água, oxidação do carbono, decomposição dos carbonatos e fusão, representados pelas reações endotérmicas e exotérmicas.

Figura 2.17. Esquema geral da análise térmica durante aquecimento.



Fonte: Adaptado de (MILLS, 2010).

2.2.4.2 Prevenção contra a reoxidação

Neste caso, é importante tanto a presença da poça líquida sobre o aço, quanto à camada de partículas de carbono que sobrenadam a camada líquida. É importante destacar que a escória líquida deve possuir espessura suficiente para manter a cobertura do aço líquido estável inclusive em condições adversas de lingotamento, tais como: alteração de nível do molde e temperatura do aço mais alta, entre outros. Em relação ao carbono presente no fluxante, além de controlar a taxa de fusão (BEZERRA, 2006), ocorre à formação do $CO_{(g)}$ que protege a superfície do aço da oxidação (MILLS; ALISTAIR, 2003).

2.2.4.3 Absorção de inclusões

Durante a aplicação do fluxante na superfície do molde, a absorção de inclusões deve ocorrer de modo a manter suas propriedades físicas para que não comprometa a lubrificação (BEZUIDENHOUT; PISTORIUS, 2000). As inclusões não metálicas encontradas no aço são as de Al_2O_3 (MILLS; ALISTAIR, 2003), embora apareçam outras como, por exemplo, de TiO_2 em tipos de aço que contém Ti. A alumina é formada principalmente pela oxidação nos aços acalmados ao Al.

O incremento de alumina de 2% a 4% no fluxante líquido (escória) é considerado condição normal, e não compromete a lubrificação (BEZUIDENHOUT; PISTORIUS, 2000). A composição química do fluxante contribui com a capacidade de absorção de alumina. Conforme (BUI et al., 2005) comprovou em experimentos realizados com cilindro rotativo em atmosfera de argônio, o aumento do CaF_2 e MgO na composição química do fluxante causam o aumento na taxa de dissolução de Al_2O_3. Observou-se também que quando o Na_2O excede em 5% a composição química do fluxante, há uma redução na absorção de alumina. A conclusão deste trabalho foi que a taxa de dissolução da alumina é controlada pela transferência de massa no fluxante líquido e a formação de componentes intermediários que podem reprimir o fluxo de Al_2O_3 e de fluxante fundido.

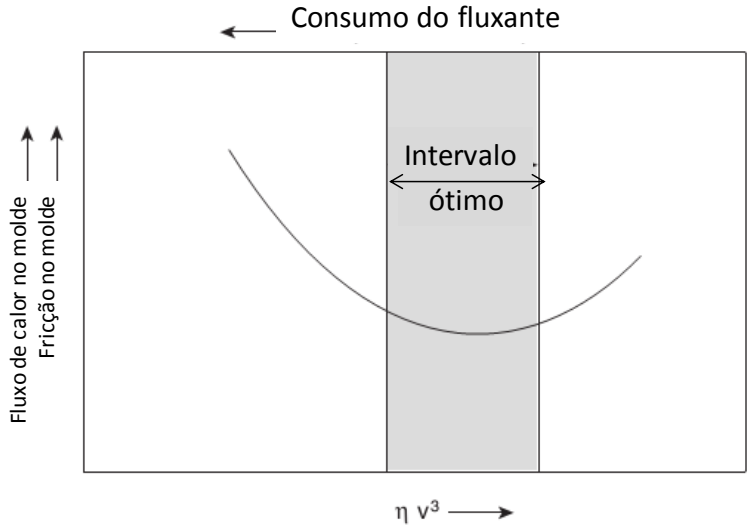
2.2.4.4 Lubrificação

É fundamental que o molde seja lubrificado por completo, caso contrário, é possível ocorrer uma grande variedade de problemas como *breakouts* ou trincas estrela, este último ocorre quando a lubrificação não é eficiente na saída do molde. A força de fricção do líquido (F_l) pode ser calculada pela Equação 22, onde V_c é a velocidade de lingotamento, V_m é a velocidade do molde no movimento de estripamento negativo e d_l é a espessura da camada líquida e η é a viscosidade do fluxante (BRIMACOMBE, 2012).

$$F_l = \eta \frac{V_c - V_m}{d_l} \tag{22}$$

Desta forma, a força de fricção aumenta com o aumento da viscosidade e da velocidade de lingotamento. Por outro lado, reduz com o aumento da espessura do filme de escória líquido, que é relacionado diretamente ao consumo do fluxante. O consumo do fluxante é controlado pelas condições de lingotamento e pelas propriedades da escória. Wolf propôs que a infiltração e lubrificação da escória tem valor ótimo considerando o parâmetro ηV_c^2 = 5 ± 2 dPa.s $(m.min^{-1})^2$ (WOLF, 1980), ilustrado na Figura 2.18.

Figura 2.18. Forças de fricção como função do parâmetro ηV_c^2.



Fonte: Adaptado de (WOLF, 1980).

O aumento da velocidade de lingotamento resulta no aumento da força de fricção e redução do consumo de fluxante por tonelada de aço, que é a medida de lubrificação (SARASWAT et al., 2004). A lubrificação eficiente garante a redução de defeitos superficiais em placas de aço, bem como a menor possibilidade de *breakout*. A habilidade de lubrificação do fluxante fundido está relacionada com sua viscosidade e temperatura de solidificação, além dos parâmetros operacionais, como o tipo de aço, velocidade de lingotamento, amplitude e frequência de oscilação do molde (SARASWAT et al., 2004).

2.2.4.5 Controle da transferência de calor

As formas de transferência de calor na interface entre o molde e o veio são a condução e radiação. O fluxante infiltrado na interface placa-molde contribui para o controle do fluxo de transferência de calor da placa de aço em solidificação, de modo a prevenir solidificação não uniforme, que pode gerar defeitos na placa/tarugo de aço lingotado além de prevenir a ocorrência de *breakout*. Se a taxa de transferência de calor for excessiva, pode haver a ocorrência de trincas longitudinais na superfície do tarugo/placa (HOOLI, 2002; MILLS et al., 2005).

Por outro lado, se a transferência de calor for muito reduzida, pode gerar uma pele de aço em solidificação extremamente fina que é mais suscetível à ocorrência de abaulamento e *breakout* (CHO; SHIBATA, 2001; CHO et al., 1998; OLIVEIRA; NASCIMENTO; TAVARES, 2010). O fluxo de calor médio no molde é facilmente medido através de avaliação da variação da temperatura da água utilizada para resfriamento do molde durante certo tempo. O fluxante quando lubrifica o molde na interface molde/pele de aço em solidificação forma um filme de escória sólido que pode conter as fases cristalinas Cuspidina ($3CaO.2SiO_2.CaF_2$), Fluorita (CaF_2) e Wollastonita ($CaO.SiO_2$) que difratam a radiação reduzindo a transferência de calor na interface entre molde e veio (LI; MILLS; BEZERRA , 2004; DIEGO et al., 2015; CHO; SHIBATA, 2001).

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os experimentos foram divididos em duas etapas. A primeira foi a definição da composição referência adotada neste trabalho, indicado como Pm, Tabela 3.1. Trata-se de um fluxante comercial aplicado em aços médio carbono, na faixa do peritético, no lingotamento contínuo de placas. Com isso, foram elaboradas cinco composições de F1 a F5, com o objetivo de avaliar a substituição da matéria-prima wollastonita pelo pré-fundido. Após definidas as composições, as mesmas foram analisadas nos ensaios de navículas com o objetivo de comparar se o escorrimento a 45º na temperatura de 1300°C é similar a referência Pm. A segunda etapa, consiste na adequação das composições com relação a Pm e a realização dos demais ensaios como o pingômetro e análise térmica, também comparados com a mesma referência.

3.1 Definição das Composições

Nas composições adotadas, todas as matérias-primas utilizadas apresentaram granulometria com o máximo 5% retido na #200 (abertura 75 µm) e umidade máxima de 0,1%. A fim de estudar a influência da substituição das matéria-primas, foram mantidos a mesma basicidade binária e viscosidade calculada pela equação de Riboud, Equação 9. As composições, Tabela 3.1, foram ajustadas de acordo com as seguintes considerações:

- Wollastonita: foi reduzido gradualmente o percentual nas composições F1, F2 e F3 e isento em F4 e F5;
- Pré-fundido: o percentual foi aumentado gradualmente conforme redução da wollastonita nas composições de F1 a F5;
- Carbonato de Cálcio ($CaCO_3$): foi mantido constante nas composições F1 a F4 e isento na composição F5;
- SiO_2 (ou areia de Quartzo/Sílica), Na_2CO_3 (Carbonato de sódio) e CaF_2 (Fluorita): utilizados em percentuais diferentes de modo que sejam mantidos a mesma basicidade e viscosidade calculados conforme Riboud, Equação 9;

- Pré-mistura: é uma mistura das matérias-primas fontes de carbono livre e fundentes e em todas as composições foram adotados o mesmo percentual e
- As viscosidades das composições foram calculadas também pelo modelo matemático de Iida, equação 17, a título de comparação.

A composição química das amostras, são apresentadas na Tabela 3.2. Seguem abaixo as justificativas que levaram os parâmetros basicidade binária e viscosidade calculada pela equação de Riboud serem mantidos fixos:

- Foi mantido fixo em todas as fórmulas, a basicidade binária (CaO/SiO_2) em 1,47, pois este parâmetro influencia significativamente a taxa e a temperatura de cristalização (ZHOU et al., 2012; HANAO, 2013) e
- Foi mantida fixa em todas as composições, a viscosidade calculada de 0,51 P, conforme modelo matemático de Riboud, através das alterações dos componentes SiO_2, Na_2CO_3 e CaF_2. Isso foi necessário, pois o objetivo era evitar alterações no desempenho do produto, como por exemplo, na lubrificação da interface entre molde e pele de aço em solidificação e no consumo de fluxante por tonelada de aço.

Tabela 3.1. Composição do fluxante referência (Pm) e as demais composições.

Matéria Prima	***Pm***	***F1***	***F2***	***F3***	***F4***	***F5***
Wollastonita	21,44	16,44	11,44	6,44	*	*
Pré-fundido	36,20	40,50	44,53	48,61	53,76	58,00
$CaCO_3$	3,51	3,51	3,51	3,51	3,51	*
SiO_2	*	0,60	1,25	1,77	2,65	1,05
Na_2CO_3	7,22	7,32	7,82	8,72	9,33	10,20
CaF_2	22,68	22,68	22,50	22,00	21,80	21,80
Pré-mistura	8,95	8,95	8,95	8,95	8,95	8,95
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 3.2. Propriedades físico-químicas das composições propostas.

	Composição Química (%)				*Basicidade*
	SiO_2	**CaO**	**Na_2O**	**F^-**	**CaO/SiO_2**
Pm	28,80	42,31	4,06	10,57	1,47
F1	28,41	41,89	4,12	10,57	1,47
F2	27,96	41,23	4,40	10,49	1,47
F3	27,40	40,37	4,91	10,25	1,47
F4	26,85	39,53	5,26	10,16	1,47
F5	26,79	39,39	5,75	10,16	1,47

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.2 Ensaios

3.2.1 Ensaio de navículas

O ensaio de navículas é um ensaio qualitativo, avaliado visual e comparativamente (CARBOOX, 2014). As dimensões no interior da navícula, Figura 3.1, são de aproximadamente 550mm x 4mm, que é o espaço disponível para o fluxante percorrer após fusão. Para a realização deste ensaio, as navículas foram tratadas termicamente a 1000ºC e posteriormente repousadas por 1 hora ao ar em dessecador, evitando assim a absorção de umidade. Foi determinado que a massa de amostra é visada em 0,40g, ao término do ensaio. Desta forma, é necessário determinar a perda de massa de cada composição a 1300°C a fim de estabelecer a massa inicial de cada amostra.

Para a execução do ensaio de perda de massa, a quantidade de 1,5g ± 0,1g de cada amostra é colocada na sua respectiva navícula e tratada termicamente a 1300ºC por 30 min. Posteriormente as navículas são retiradas do forno e resfriadas em dessecador. Calcula-se a porcentagem de perda de massa pela diferença entre as massas antes e após tratamento térmico.

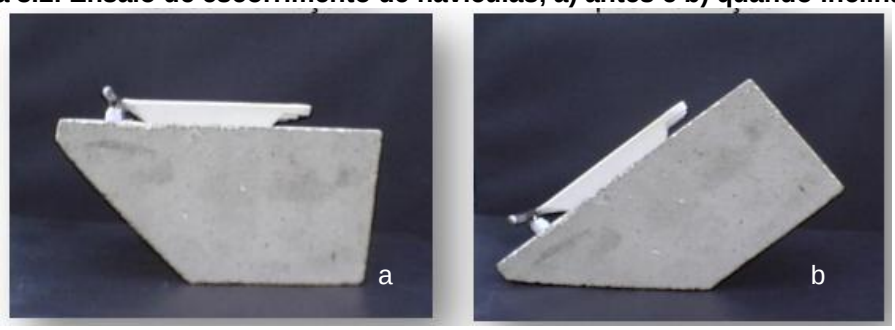
Para o ensaio de navículas, cada amostra é disposta na extremidade reta da navícula ocupando aproximadamente 10 mm da superfície e posteriormente pesada. Com o auxílio de um pincel ajeita-se o material dentro da navícula de forma uniforme, sem compactar. As navículas foram posicionadas no suporte refratário a 1300ºC na posição horizontal por 30 minutos, Figura 3.2(a). Após este

período, o suporte refratário é inclinado em 45ºC, mantido por 10 minutos, Figura 3.2(b) e posteriormente é retornado para a posição horizontal. Os resultados são avaliados através da comparação visual da extensão dos escorrimentos. Desta forma, através de um ensaio rápido e simples é possível ter uma ideia da viscosidade de cada amostra, comparada ao comportamento da composição de referência.

Figura 3.1. Navícula utilizada na avaliação do escorrimento.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 3.2. Ensaio de escorrimento de navículas, a) antes e b) quando inclinado.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.2.2 Ensaio do Pingômetro

O Pingômetro é um equipamento adaptado para a avaliação da taxa de fusão dos fluxantes (BEZERRA, 2006). São dois cadinhos vazados, Figura 3.3, que são pendurados com o auxílio de haste e suporte em cada célula de carga dos respectivos processos 1 e 2, Figura 3.4. Os parâmetros temperatura, massa e tempo são monitorados durante o ensaio possibilitando a determinação dos pontos de início e final de fusão, além da taxa de fusão em perda de massa por segundo (mg/s) de cada processo, que são independentes.

Antes de colocar as amostra no cadinho, o orifício inferior deve ser tampado com o próprio material a ser ensaiado, misturado com água destilada,

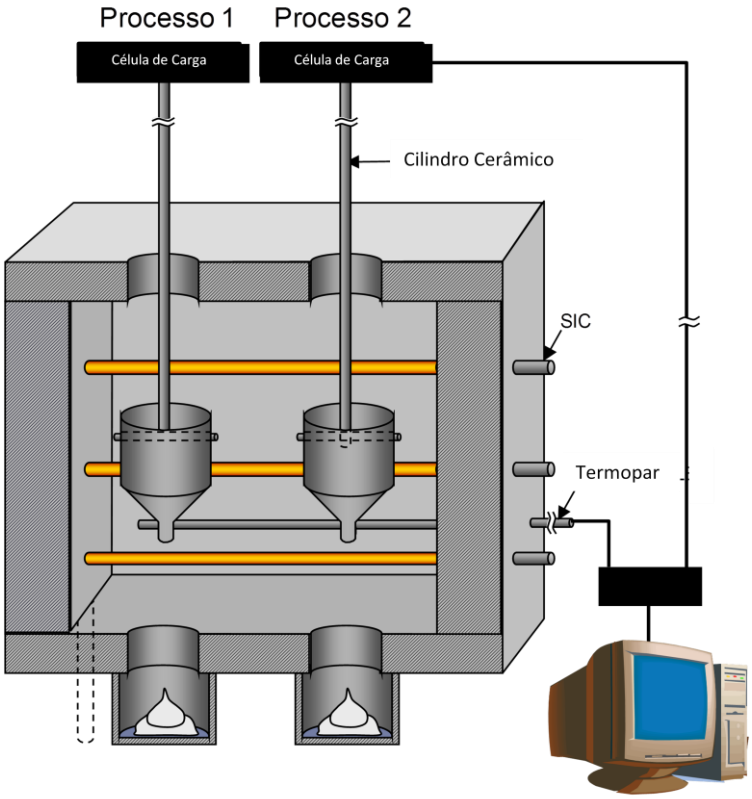
formando uma lama, no máximo 0,400g. Os cadinhos são então preenchidos no total de 8,00g de amostra do material a ser ensaiado.

A curva de aquecimento adotada foi da temperatura ambiente até 400°C a uma taxa de 30°C/min e a partir de 400°C até 1210°C com taxa de 20°C/min. O ensaio termina automaticamente quando resta 1g de produto no cadinho, sendo possível o término manualmente. Os ensaios foram realizados em duplicata, foi adotado sempre o mesmo procedimento para ambos os processos e foi mantida a composição de referência sempre no processo 2.

Figura 3.3. Cadinhos utilizados nos ensaios do Pingômetro.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 3.4. Desenho esquemático do equipamento Pingômetro.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.2.3 Análises Térmicas Simultâneas

As composições foram caracterizadas pela análise térmica simultânea que são a Termogravimetria (TG) e a análise via Calorímetro Exploratório Diferencial (DSC). O aquecimento e o resfriamento foram realizados a uma taxa de 10°C/min considerando da temperatura ambiente até 1200°C. O equipamento utilizado foi o Netzsch modelo STA 449 F3. O cadinho utilizado foi de alumina não sendo reaproveitado e a quantidade de amostra foi de aproximadamente 40mg, em atmosfera oxidante (ar).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Etapa 1

4.1.1 Caracterização das matérias-primas

Os componentes wollastonita, pré-fundido e $CaCO_3$, utilizados neste trabalho, têm as análises químicas descritas na Tabela 4.1**Erro! Fonte de referência não encontrada.**, todos analisados pelo método via úmida realizado no laboratório químico da Carboox.

Tabela 4.1. Teores de SiO_2, CaO e Al_2O_3 da wollastonita e pré-fundido utilizados nas composições.

Carga	***SiO_2***	***CaO***	***Al_2O_3***
Wollastonita	50,74	44,63	0,33
Pré-fundido	36,00	42,10	10,90
$CaCO_3$	*	55,0	*

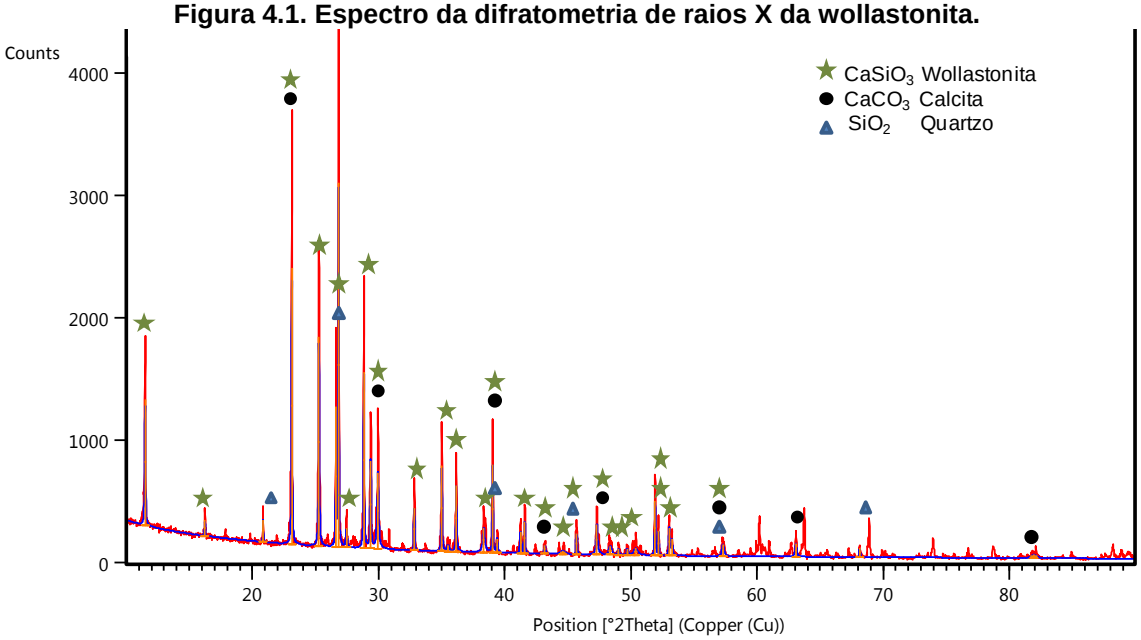
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados dos ensaios realizados com a wollastonita são apresentados na Figura 4.1 na análise de fases via difratometria de raios X, Figura 4.3 na análise termogravimétrica TG com a derivada DTG e a análise térmica DSC na

Figura 4.4 com a respectiva derivada DDSC. Os mesmos ensaios foram realizados com pré-fundido, difratometria de raios X Figura 4.2, análise térmica TG com a derivada, Figura 4.5 e análise térmica DSC com a respectiva derivada, Figura 4.6.

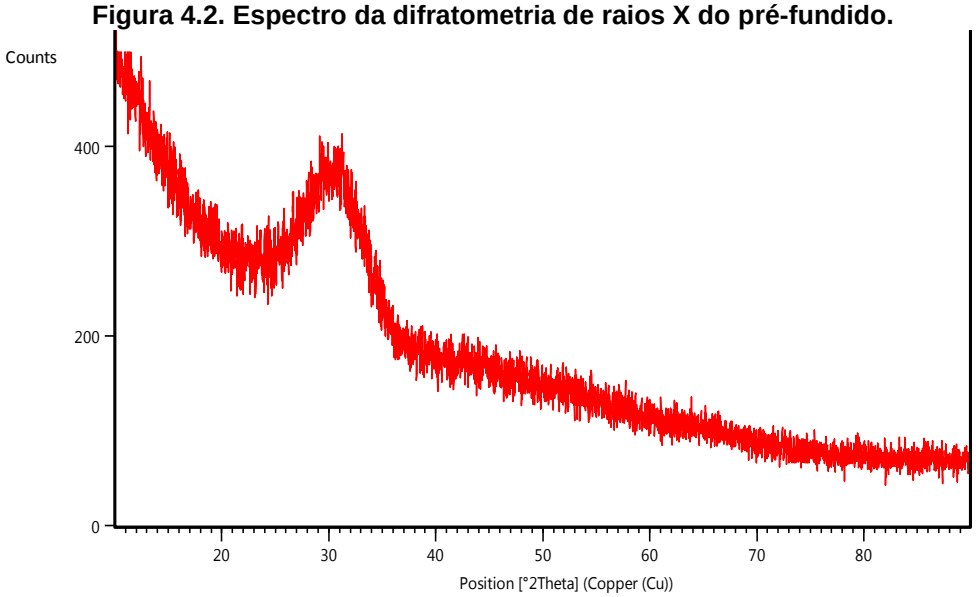
A Wollastonita apresenta como principal fase cristalina o $CaSiO_3$, além da Calcita e Quartzo. Já no material pré-fundido não foi possível detectar fases cristalinas em função da presença majoritária de amorfo.

Figura 4.1. Espectro da difratometria de raios X da wollastonita.



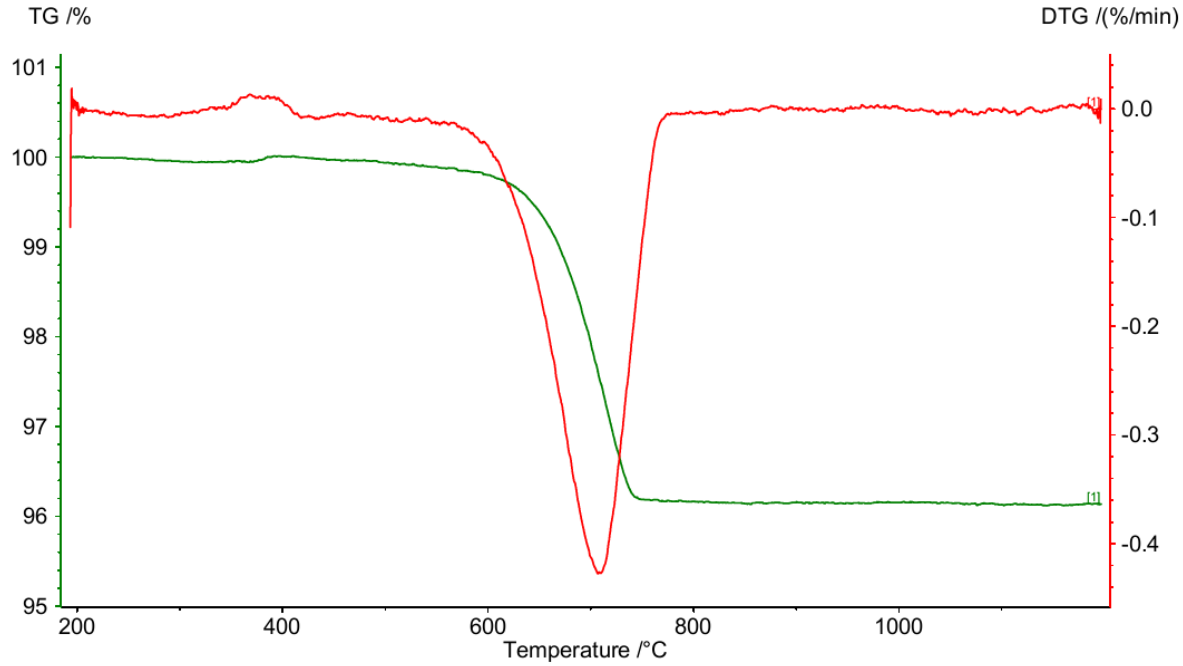
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.2. Espectro da difratometria de raios X do pré-fundido.



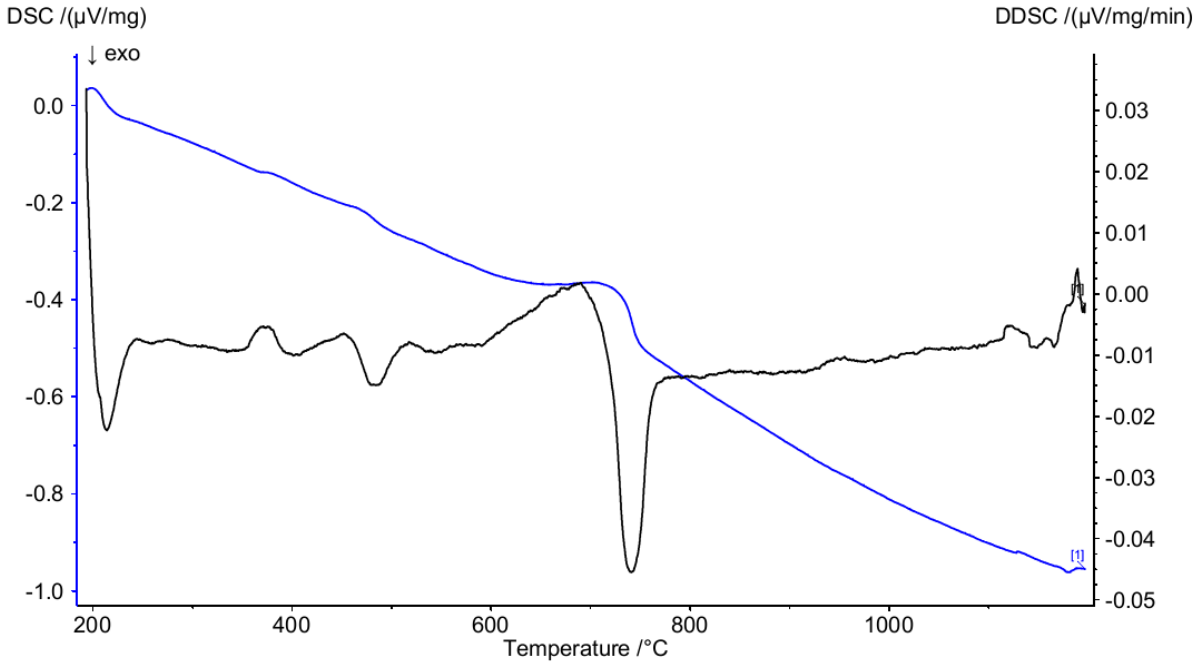
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.3. Análise térmica da wollastonita via termogravimétrica com a derivada (TG/DTG).



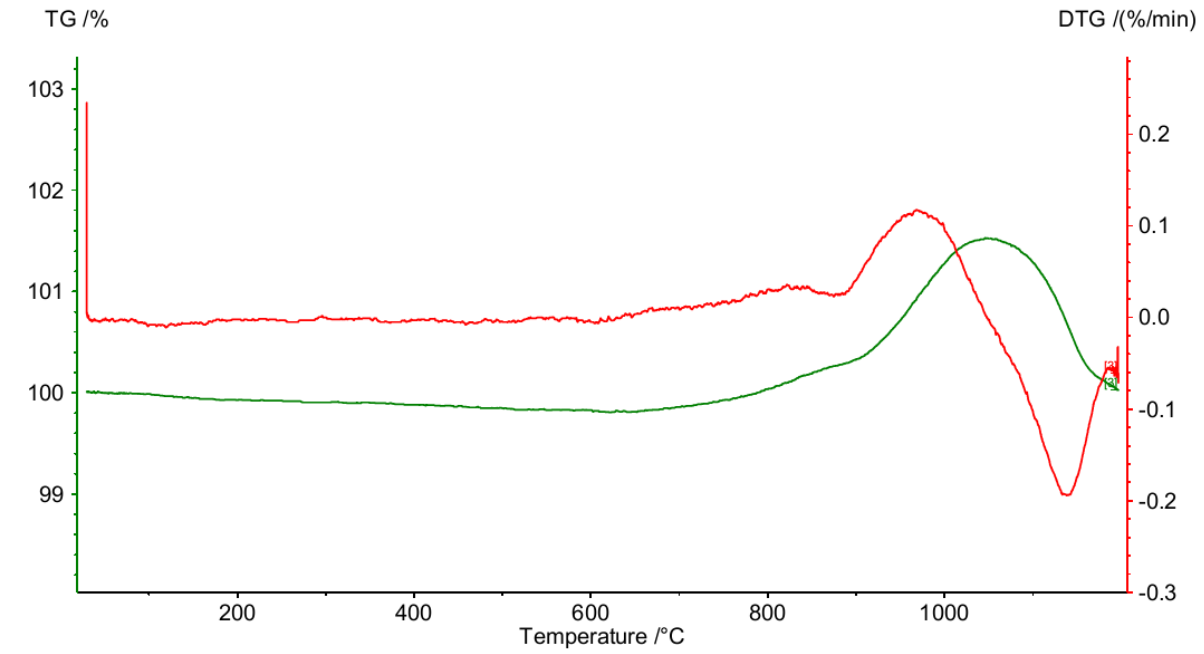
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.4. Análise térmica da wollastonita via calorímetro exploratório diferencial com a derivada (DSC/DDSC).



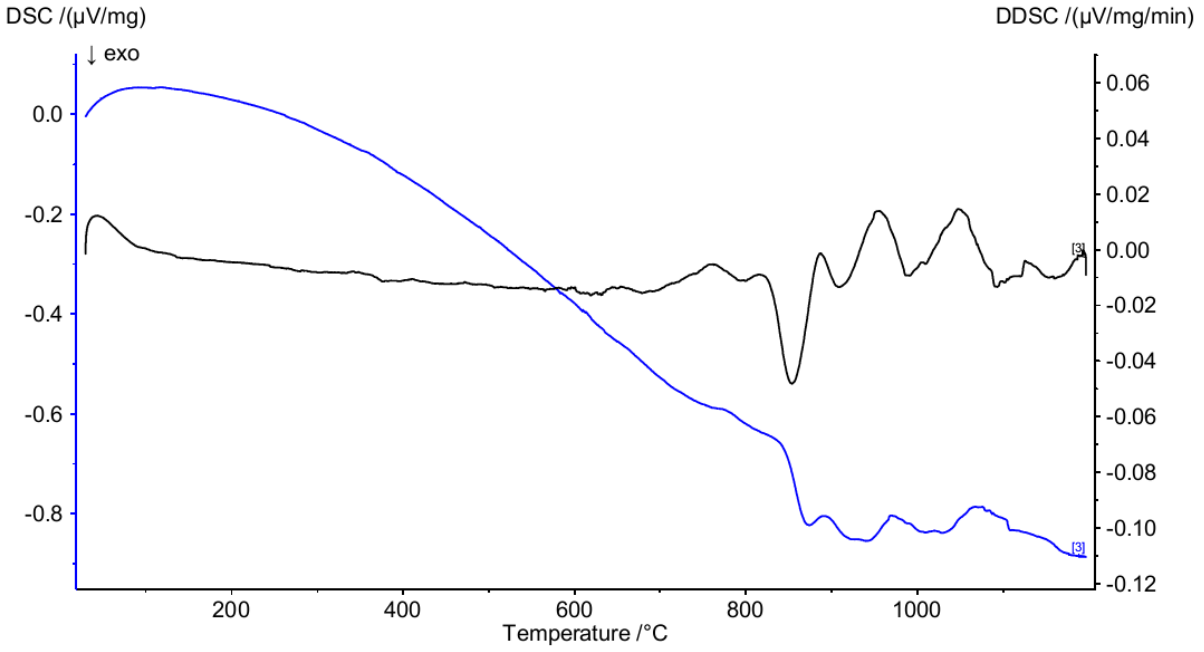
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.5. Análise térmica do pré-fundido via termogravimétrica com a derivada (TG/DTG).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.6. Análise térmica do pré-fundido via calorímetro exploratório diferencial com a derivada (DSC/DDSC).

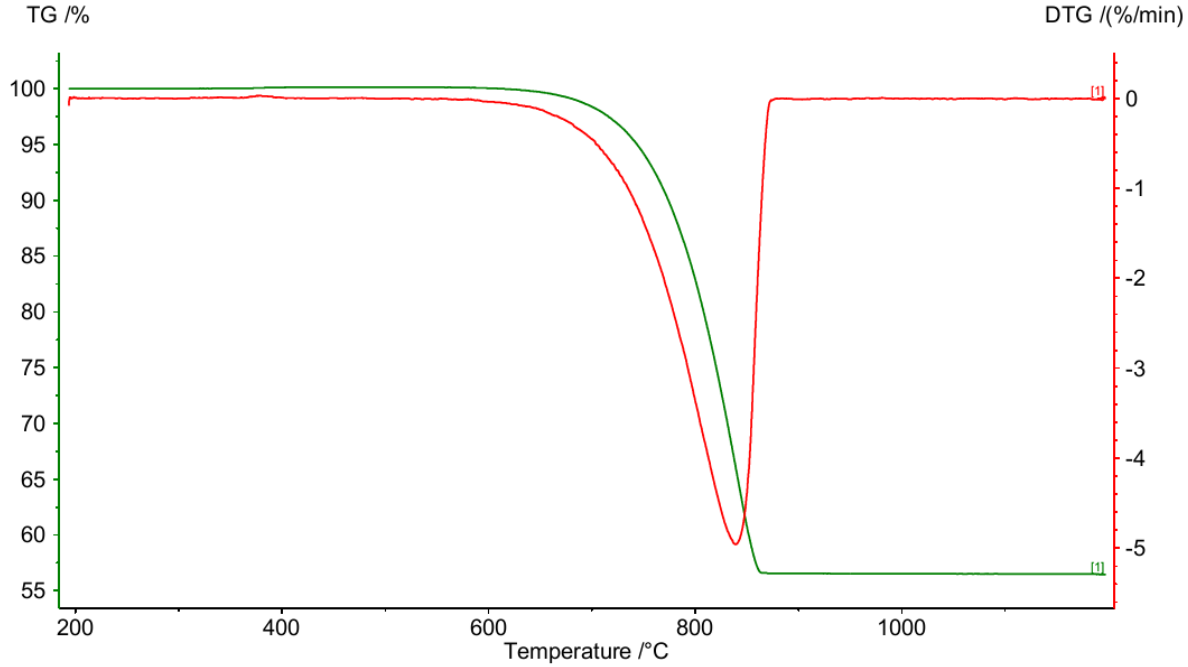


Fonte: Elaborado pelo autor.

Com relação à análise térmica, a wollastonita apresentou perda de massa de 4% na análise TG no intervalo de temperatura entre 650°C a 750°C, que coincide no DSC com o pico endotérmico a aproximadamente 700°C que pode ser associado à decomposição de carbonatos, quando comparados aos dados da literatura Figura 2.17. O pré-fundido apresenta ganho de massa no TG que oscila em máximo 1,5%, este fato coincide com oscilações no DSC a aproximadamente 850°C. Tanto a wollastonita quanto o pré-fundido apresentam no DSC pico endotérmico a aproximadamente 100°C devido a perda de umidade e a curva do DSC é no geral decrescente ao longo do ensaio.

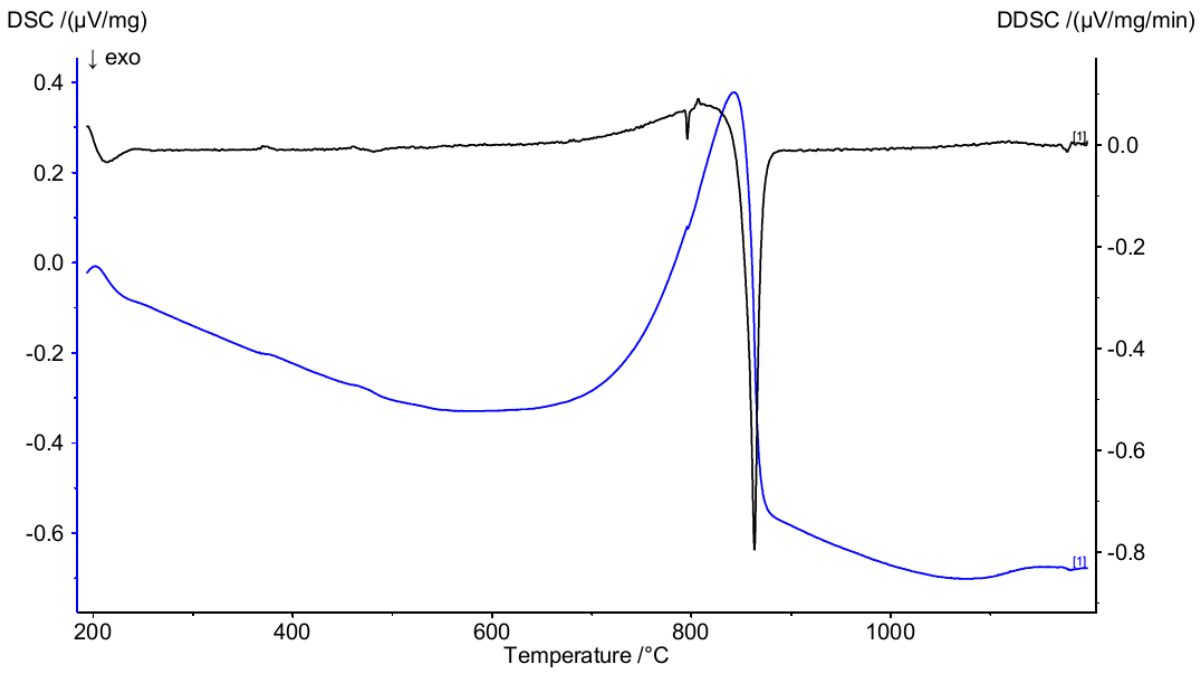
O Carbonato de cálcio ($CaCO_3$) foi analisado via análise térmica TG com a respectiva derivada, Figura 4.7 e analisado também conforme Figura 4.8 na análise térmica via DSC com a respectiva derivada. A perda de massa no gráfico TG foi de aproximadamente 50% no intervalo de temperatura entre 750°C a 850°C que coincide o intervalo de temperatura que ocorre o pico endotérmico no gráfico DSC devido a decomposição do carbonato, sendo esta com intervalo de temperatura ligeiramente superior à decomposição de carbonatos da wollastonita.

Figura 4.7. Análise térmica TG/DTG do Carbonato de Cálcio ($CaCO_3$).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.8. Análise térmica DSC/DDSC do Carbonato de Cálcio ($CaCO_3$).



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.2 Composições estudadas

A viscosidade foi calculada com base no modelo matemático de Riboud e Iida, os resultados são apresentados na Tabela 4.2. Foi possível manter o mesmo valor de 0,51 via método de Riboud, Tabela 3.1, definida com base nas composições adotadas neste trabalho, Tabela 3.2. As composições foram também calculadas conforme modelo matemático de Iida, para comparação. As composições químicas também serviram de base para os cálculos das temperaturas de fusão e cristalização.

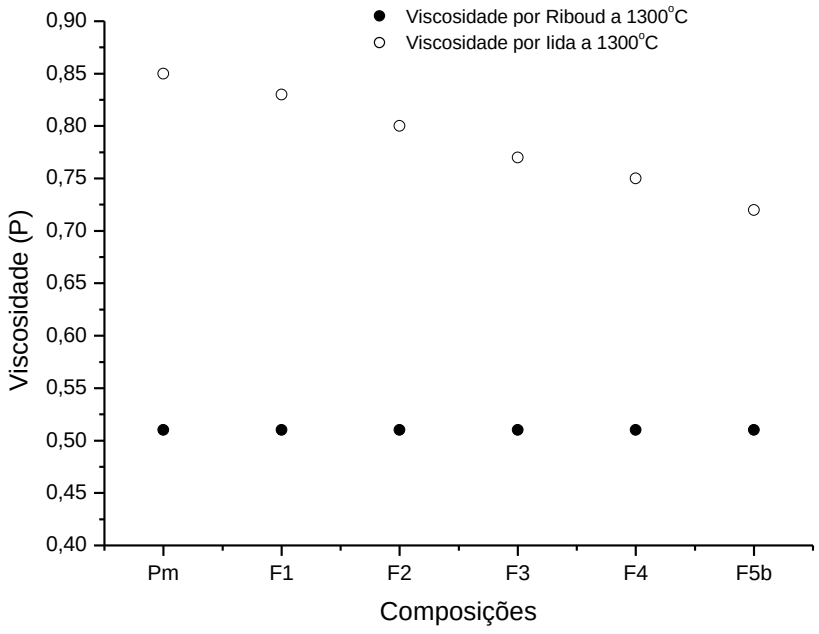
As viscosidades calculadas foram plotadas no gráfico da Figura 4.9, e as temperaturas de fusão e cristalização calculadas são monstradas no gráfico da Figura 4.10. Tanto para os resultados da viscosidade calculada pelo modelo de Iida e as temperaturas de fusão e cristalização, foi observada uma tendência de redução dos valores considerando de F1 para F5.

Tabela 4.2. Propriedades físicas calculadas.

	Viscosidade (P)		*Temperatura (°C)*	
	Reboud	**Iida**	**$T_{cristalização}$**	**$T_{fusão}$**
Pm	0,51	0,85	1215,6	1021,9
F1	0,51	0,83	1204,4	1020,2
F2	0,51	0,80	1191,7	1019,2
F3	0,51	0,77	1178,0	1019,8
F4	0,51	0,75	1161,7	1018,3
F5	0,51	0,72	1150,5	1014,7

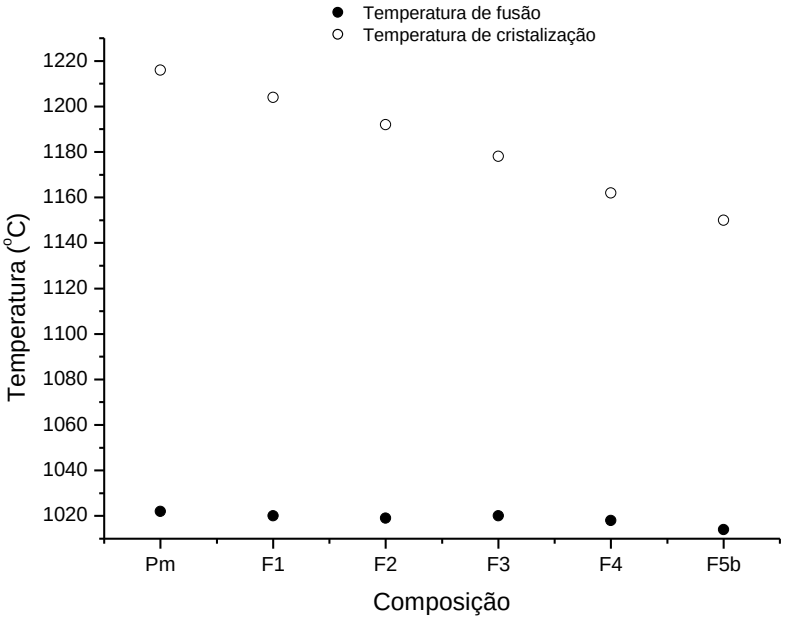
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.9. Viscosidades calculadas conforme modelos matemáticos de Riboud e Iida.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.10. Temperaturas de fusão e cristalização calculadas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Considerando que os modelos matemáticos adotados são abrangentes, pois consideram também outros tipos de escórias, optou-se por avaliar o ensaio de navículas das composições F1, F2, F3, F4 e F5 antes de prosseguir com os demais ensaios.

4.1.3 Ensaios de Navículas

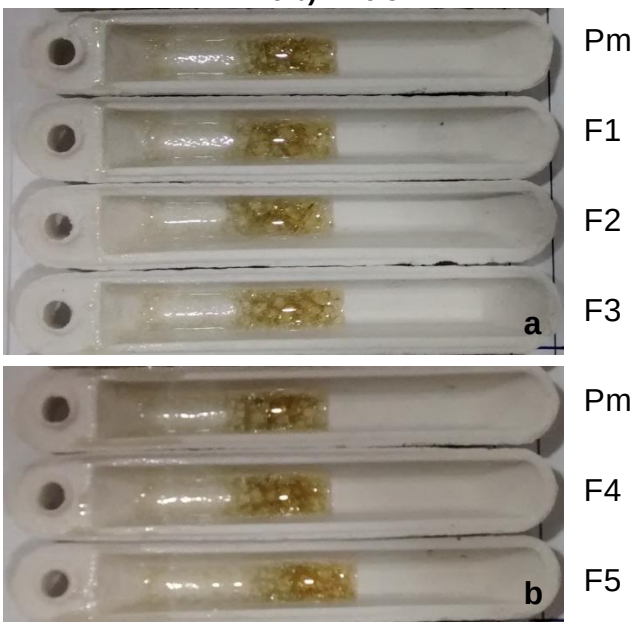
A Figura 4.11 mostra a documentação fotográfica das navículas correspondentes às composições de 1 a 5, comparados à referência Pm. Devido à limitação de tamanho do forno não foi possível incluir todas as navículas na mesma batelada de ensaio. Portanto, o ensaio foi realizado em duas etapas sendo que na primeira a referência Pm foi incluída com as misturas F1, F2 a F3 e no outro com a referência e as misturas F4 e F5. Comparando as navículas, de um modo geral, foi possível observar que o escorrimento das misturas F1, F2, F3 e F4 foram similares à referencia Pm. A variação correu somente com a composição F5. O modelo matemático de Riboud não mostrou nenhuma tendência de redução da viscosidade na composição F5, observada pelo maior escorrimento. Já o modelo de Iida apresentou a tendência de redução de Pm a

F5, mas não foi a princípio levado em consideração com o objetivo de ser adotado apenas para comparação dos resultados.

Com o objetivo de entender a variação ocorrida com F5, esta composição foi comparada a F4 e foram observadas as seguintes diferenças:

- O teor de Na_2O no F5 é 0,49% maior comparado ao F4, esta alteração foi devido à necessidade de manter a viscosidade em 0,51 P, conforme modelo matemático de Riboud;
- Para que a composição F5 ficasse isenta de $CaCO_3$, foi necessário ajustar o teor de CaO com o aumento do percentual de pré-fundido que, por sua vez, gerou um aumento do teor de SiO_2 que foi corrigido com a redução de areia de SiO_2.

Figura 4.11. Ensaios de Navículas de escorrimento comparando o Padrão com a) F1, F2 e F3 e b) F4 e 5.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Concluindo, pode-se destacar que a redução no percentual da matéria prima SiO_2 na composição F5, considerada como a matéria prima de maior ponto de fusão, associado ao aumento do Na_2O, que é fundente, acarretou no maior escorrimento na navícula comparado ao comportamento da amostra Pm.

4.1.4 Ajuste da composição F5

Foram propostos dois ajustes para a composição F5, nomeados de F5a e F5b, com as composições descritas na Tabela 4.3, visando promover o escorrimento mais similar a referência Pm. Optou-se por realizar o ajuste no teor de Na_2CO_3 e pré-fundido somente. Esse ajuste tem o objetivo de promover uma alteração mínima na composição visando reduzir o impacto na mudança da basicidade sem a necessidade de alterar o percentual das demais matérias primas. As propriedades físico-químicas resultantes desta alteração estão descritas na Tabela 4.4 e Tabela 4.5.

Tabela 4.3. Composições propostas para o F5a e F5b visando corrigir o escorrimento da composição F5, comparadas a F5 e Pm.

Matéria Prima	***Pm***	***F5***	***F5a***	***F5b***
Wollastonita	21,44			
Pré-fundido	36,20	58,00	59,00	60,00
$CaCO_3$	3,51			
SiO_2	*	1,05	1,05	1,05
Na_2CO_3	7,22	10,20	9,20	8,20
CaF_2	22,68	21,80	21,80	21,80
Pré-mistura	8,95	8,95	8,95	8,95
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 4.4. As propriedades físico-químicas de F5a e F5b resultantes do ajuste realizado no F5.

	Composição Química (%)				***Basicidade***
	SiO_2	**CaO**	**Na_2O**	**F^-**	**CaO/SiO_2**
Pm	28,80	42,31	4,06	10,57	1,47
F5	26,79	39,39	5,75	10,16	1,47
F5a	27,15	39,82	5,19	10,16	1,47
F5b	27,51	40,24	4,63	10,16	1,46

Fonte: Elaborado pelo autor.

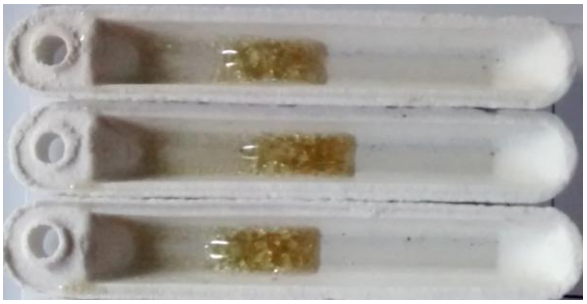
Tabela 4.5. Propriedades físico-químicas de F5a e F5b comparadas a F5 e Pm.

	Viscosidade (P)		*Temperatura (^oC)*	
	Reboud	**Iida**	**$T_{cristalização}$**	**$T_{fusão}$**
Pm	0,51	0,85	1215,6	1021,9
F5	0,51	0,72	1150,5	1014,7
F5a	0,55	0,76	1152,7	1016,9
F5b	0,60	0,80	1154,9	1019,1

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 4.12 apresenta a documentação fotográfica das navículas das composições F5a e F5b comparadas à referência Pm.

Figura 4.12. Ensaios de Navículas das composições F5a e F5b comparadas ao Padrão.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A maior diferença entre os escorrimentos é do fluxante P5a. Os fluxantes Pm e P5b apresentaram similares distâncias percorridas pelo material fundido. Com base neste resultado, foi observado que a redução do Na_2CO_3 na composição P5a não foi suficiente para igualar o escorrimento com o Pm e que a composição P5b foi considerada similar à referência.

O modelo matemático de Iida apresentou resultados mais coerentes com o ensaio de navículas. Portanto, é evidenciado que o modelo matemático de Iida representa melhor o comportamento da viscosidade destas composições que o modelo de Riboud. Este fato corrobora com aqueles de MILLS et al. (2001) apresentados na revisão dos modelos matemáticos relacionados à viscosidade de escórias.

Com base nos resultados da primeira etapa, foi concluído que as composições F1, F2, F3, F4 e F5b foram selecionadas para serem analisadas na segunda etapa deste estudo. Desta forma, será avaliada através dos ensaios de

pingômetro, análise térmica simultânea com o objetivo de analisar a diferença nas propriedades físico-químicas das composições, na substituição da wollastonita pelo pré-fundido.

4.2 Etapa 2

4.2.1 Análise do Pingômetro

Na Tabela 4.6 são mostrados os resultados de temperaturas de início e final de fusão em ^{o}C e taxas médias de escoamento em mg/s, com os respectivos erros obtidas no ensaio do Pingômetro, realizados em duplicata. A faixa considerada adequada foi de ± 30°C, considerando analises preliminares realizadas no equipamento com a mesma amostra em ambos os processos, repetidas vezes.

A partir dos dados da Tabela 4.6, foram plotados os gráficos com os dados das temperaturas de início de fusão, Figura 4.13. O mesmo foi feito para a temperatura final de fusão, Figura 4.14, e a taxa de fusão, Figura 4.15. Nestes gráficos o processo 1 se refere às composições analisadas F1, F2, F3, F4 e F5b e o processo 2 somente a referência Pm.

Com relação aos resultados de cada ensaio existe uma tendência do processo 2 apresentar maior temperatura comparado ao processo 1, fato observado nos gráficos de temperatura de início e final de fusão. Com relação a taxa de fusão, o processo 1 apresentou resultados com valores maiores que o processo 2 e pode-se dizer que provavelmente as composições F1 a F5b têm menores temperaturas de fusão e fundem a uma taxa maior que a referência Pm. A provável causa para isso é que o aumento do percentual de pré-fundido nas composições reduza a temperatura de fusão e aumente a taxa de fusão.

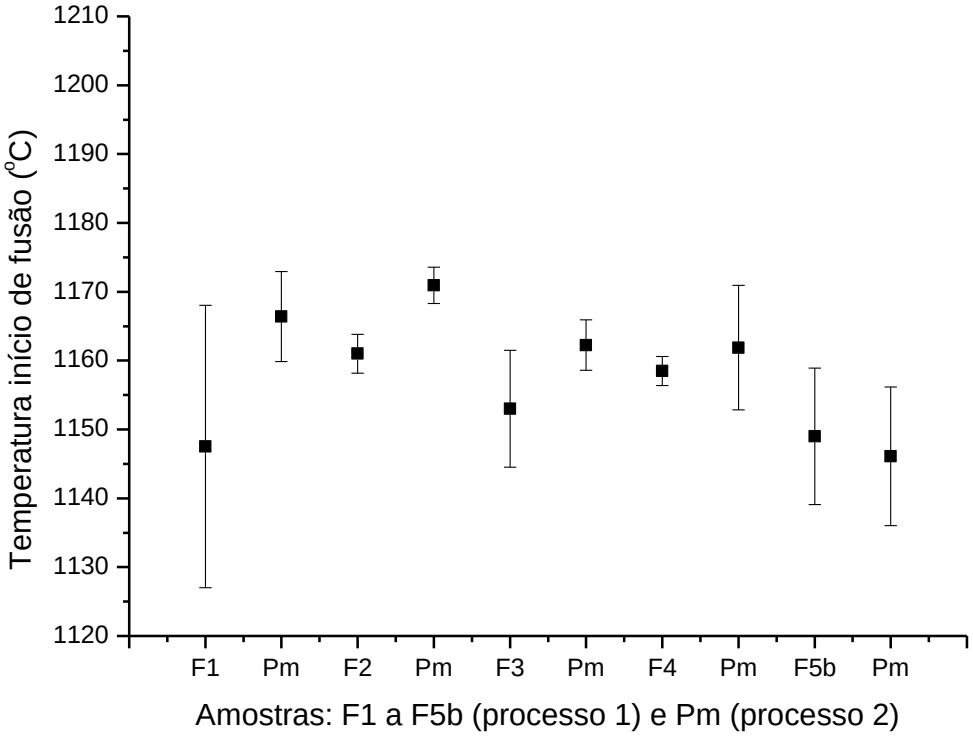
Com relação a taxa de fusão, em diferentes ensaios não é possível verificar uma tendência pois os resultados estão dispersos. Então apesar da diferença entre os processos 1 e 2, no geral os resultados de início e final de fusão e a taxa de fusão entre as composições F1, F2, F3, F4 e F5b foram similares dentro da variação presente nos gráficos.

Tabela 4.6. Média e erro das Temperaturas de início e final e da taxa de fusão de cada amostra, por processo (Faixa aceitável ± 30°C).

Processo	*Amostra*	*Média T início (°C)*	*Erro T início (°C)*	*Média T fim (°C)*	*Erro T fim (°C)*	*Média Taxa fusão (°C)*	*Erro Taxa fusão (°C)*
1	F1	1147,50	20,51	1184,50	2,12	35,66	16,22
2	Pm	1166,38	6,54	1191,61	10,45	30,74	1,48
1	F2	1161,00	2,83	1183,50	3,54	62,30	17,96
2	Pm	1170,94	2,64	1198,80	0,00	50,02	22,41
1	F3	1153,00	8,49	1174,00	18,38	52,58	23,73
2	Pm	1162,26	3,66	1185,49	0,78	34,42	0,18
1	F4	1158,50	2,12	1183,50	0,71	51,15	7,11
2	Pm	1161,88	9,04	1192,50	4,95	26,88	1,10
1	F5b	1149,00	9,90	1171,50	6,36	61,57	26,43
2	Pm	1146,12	10,06	1181,50	3,54	28,03	3,82

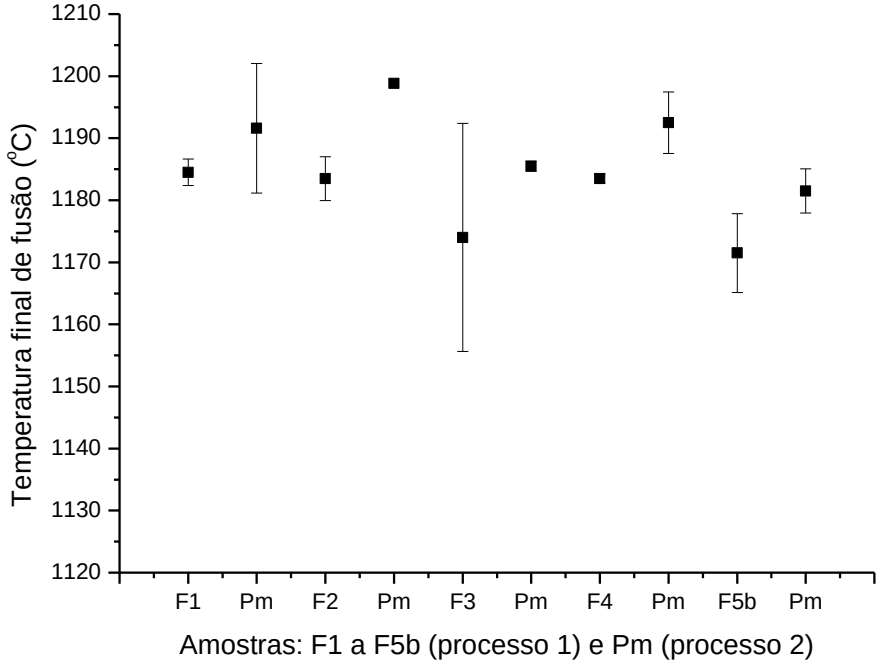
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.13. Gráfico do Erro das temperaturas de início de fusão para cada amostra.



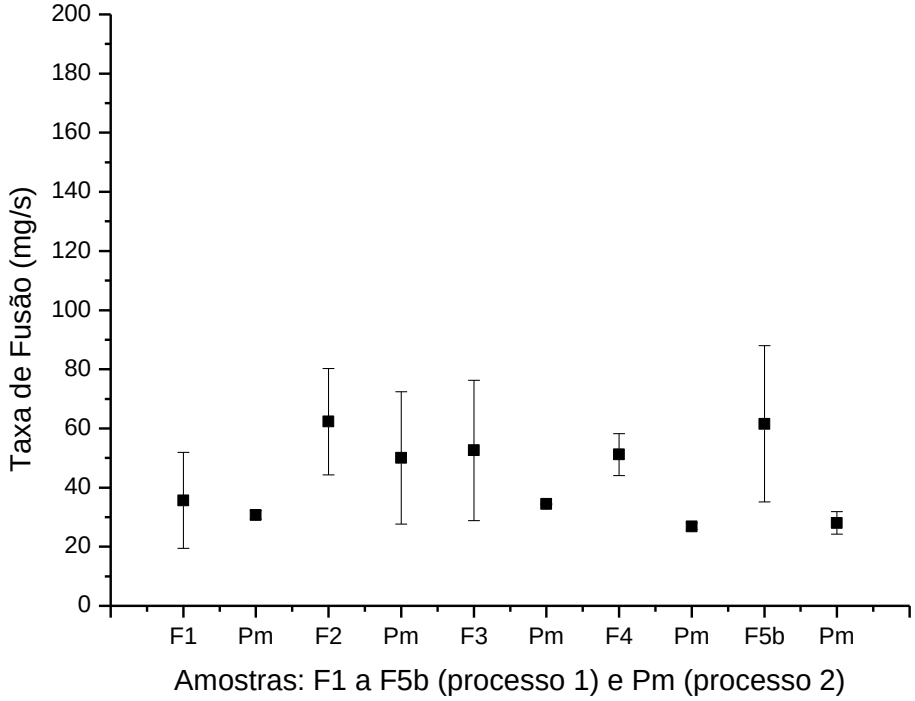
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.14. Gráfico do Erro das temperaturas finais de fusão para cada amostra.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.15. Gráfico do Erro das taxas de fusão para cada amostra.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.2 Análises térmicas simultâneas

Os resultados de análise termogravimétrica (TG) juntamente com a derivada (DTG) das amostras mostradas na Figura 4.16 a Figura 4.21 apresentaram resultados de perda de massa conforme descritos abaixo:

- Perda de massa a 100°C: é de aproximadamente 1,0% nas composições Pm (Figura 4.16), F1 (Figura 4.17), F2 (Figura 4.18), F3 (Figura 4.19) e F4 (Figura 4.20) e 1,5% em F5b (Figura 4.21) em todos os casos devido a perda de água de umidade;
- Ganho de massa a 850°C: ocorre menos de 1% em todas as composições que pode estar relacionado ao mesmo comportamento na TG do pré-fundido que ocorre em 1,5% de 850°C a 1150°C, Figura 4.5. Foi encontrado diferença somente na F5b, a diferença entre as composição é que esta tem maior percentual de pré-fundido;
- Perda de massa total: nas composições Pm, F1, F2, F3 e F4 foi de 10%, e na composição F5b foi de 5%, sendo que é isenta de wollastonita que tem aproximadamente 4,0% de perda de massa, Figura 4.3, e tem como maior constituinte o pré-fundido que não apresentou perda de massa na análise térmica TG, Figura 4.5.

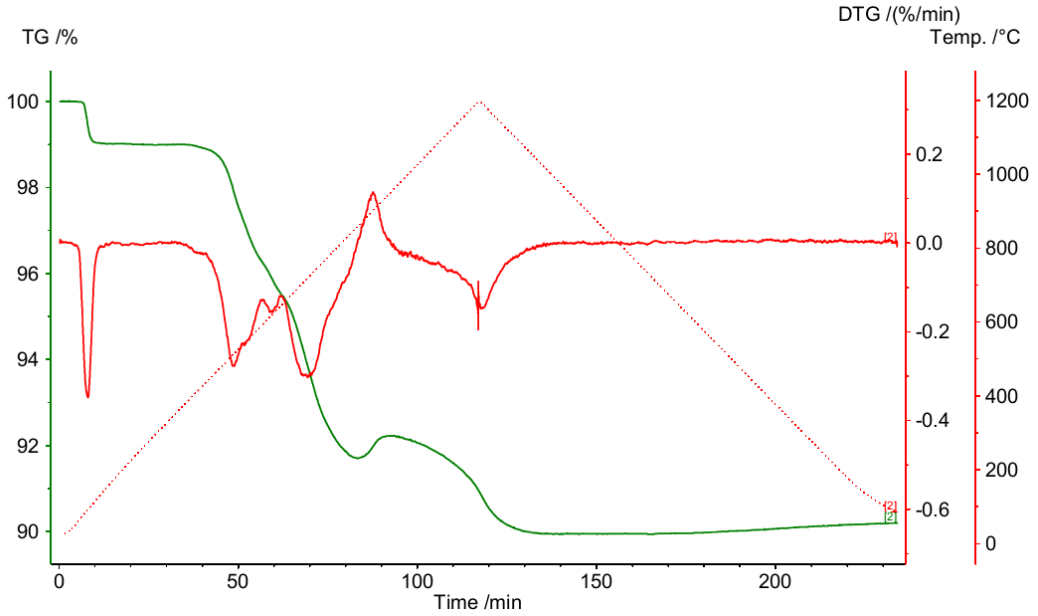
Os resultados de análise via calorímetro diferencial de varredura (DSC) juntamente com a derivada estão nos gráficos a seguir das amostras Pm e de F1 a F5b, respectivamente da Figura 4.22 a Figura 4.27. Baseado em MILLS et al. (2005), com base nos resultados DSC/DDSC, podemos interpretá-los da seguinte forma:

- Pico endotérmico a 100°C no aquecimento: perda de água de umidade em todas as composições;
- Picos exotérmicos a 500°C no aquecimento: referem-se a oxidação do carbono livre presente, chamado de pré-mistura que está

presente no mesmo percentual em todas as composições e apresenta resultado similar em todas;

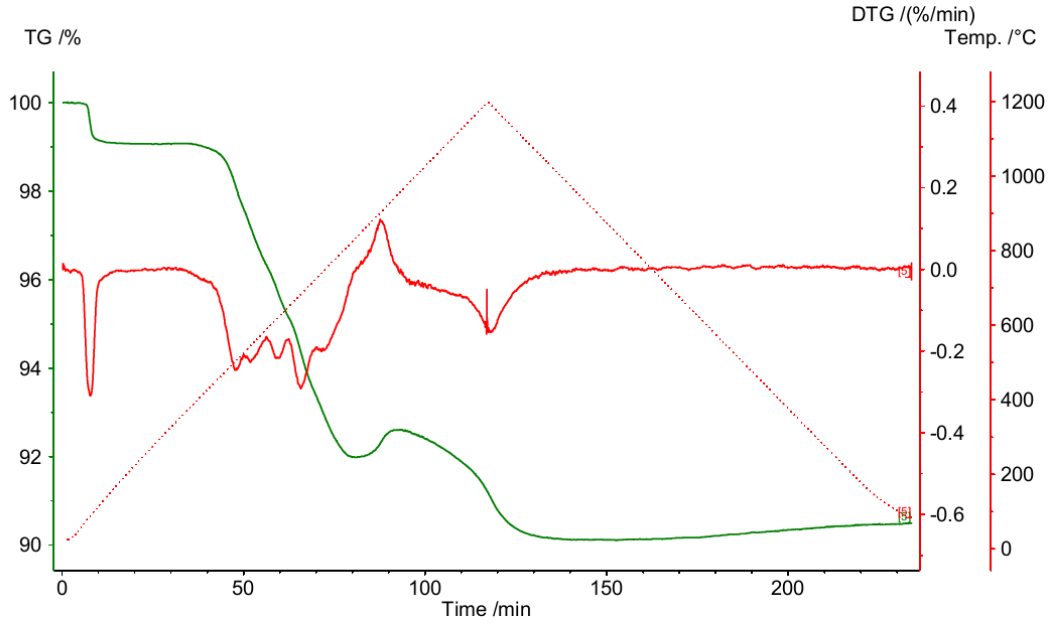
- Pico endotérmico entre 600°C e 700°C: refere-se a perda de carbonato presente em todas as composições. Sendo que nas composições Pm e de F1 a F4, que tem a presença de $CaCO_3$, o pico é mais bem definido que em F5b que é isento de $CaCO_3$;
- Pico de derivada no intervalo de 1100°C a 1120°C no aquecimento: foram obtidos as temperaturas de início de fusão na análise do pingômetro, no intervalo de 1100°C a 1120°C. Em nenhuma composição ocorre o pico endotérmico neste intervalo de temperatura correspondendo a fusão, mas coincide com a variação significativa na derivada (curva DDSC) neste intervalo de temperatura. Este fato foi observado em todas as composições;
- Pico exotérmico no resfriamento: na composição Pm, F1 e F2 ocorrem na temperatura de 1100°C, em F3 e F4 foi reduzido para 900°C e a F5b ocorre a 880°C. Estas temperaturas correspondem à temperatura de cristalização.

Figura 4.16. Resultados da análise termogravimétrica e a derivada (TG/DTG) da composição Pm.



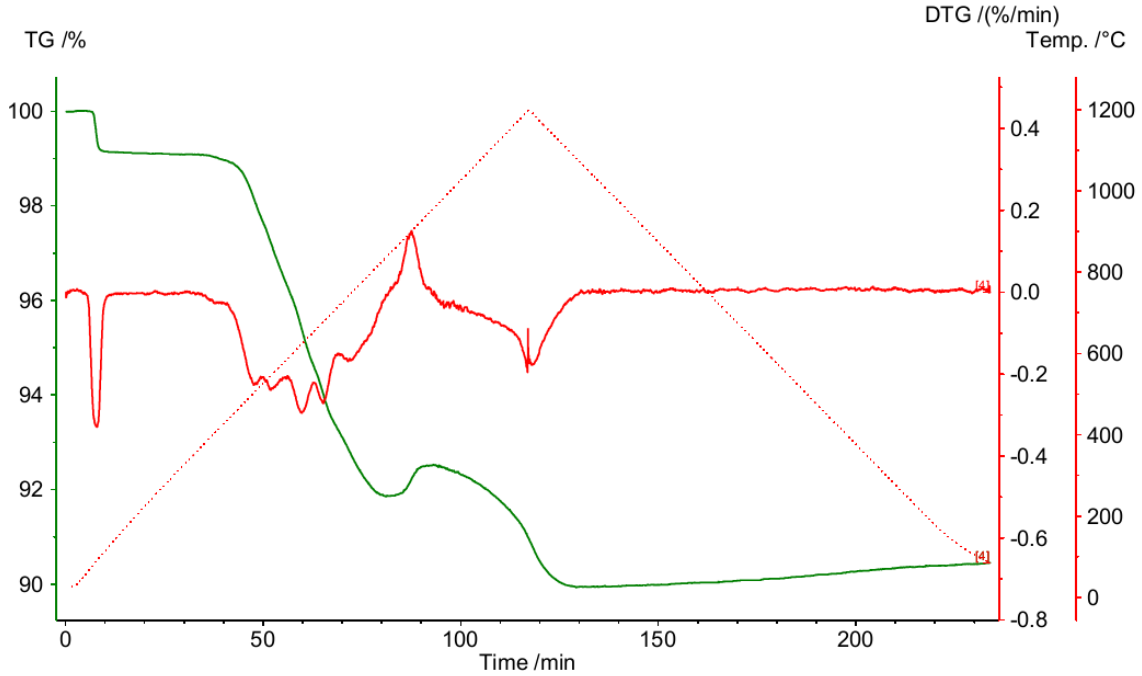
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.17. Resultados da análise termogravimétrica e a derivada (TG/DTG) da composição F1.



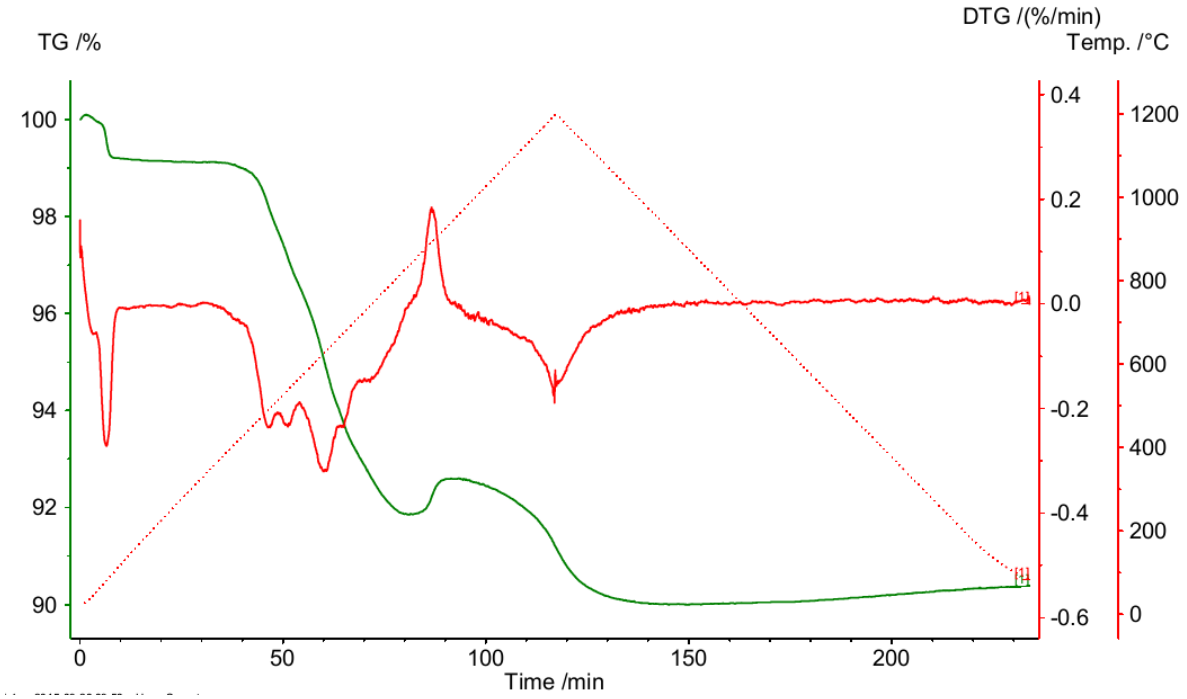
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.18. Resultados da análise termogravimétrica e a derivada (TG/DTG) da composição F2



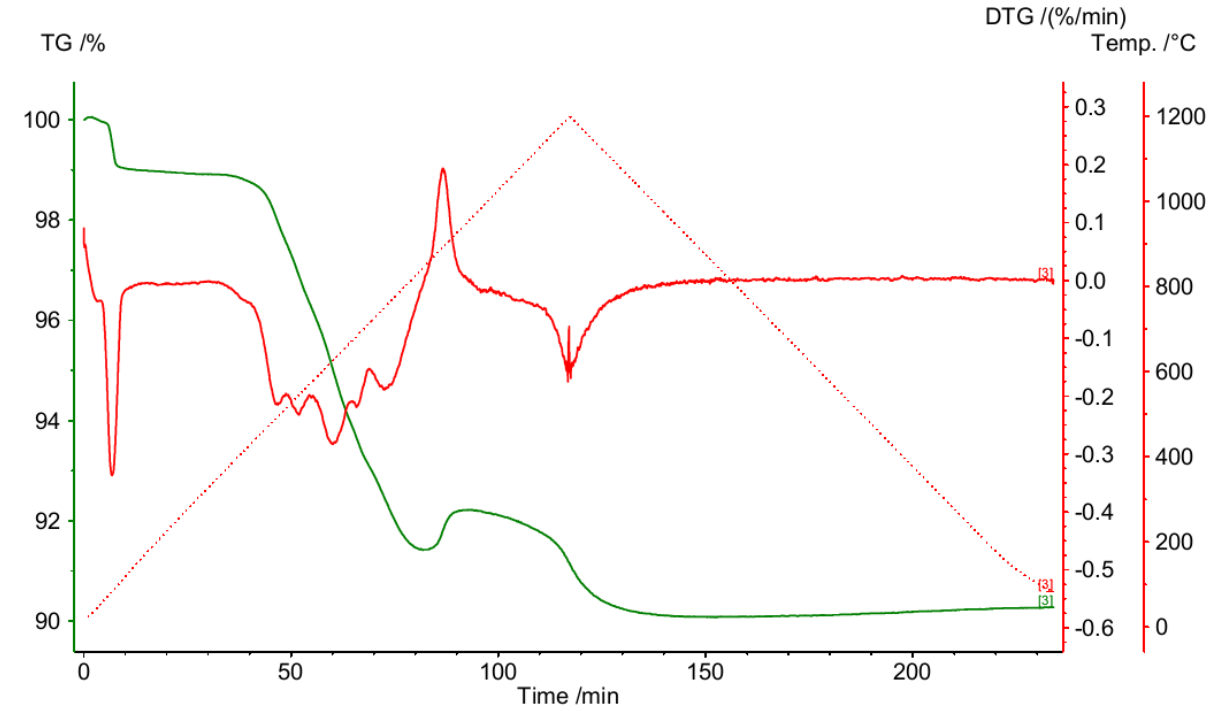
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.19. Resultados da análise termogravimétrica e a derivada (TG/DTG) da composição F3.



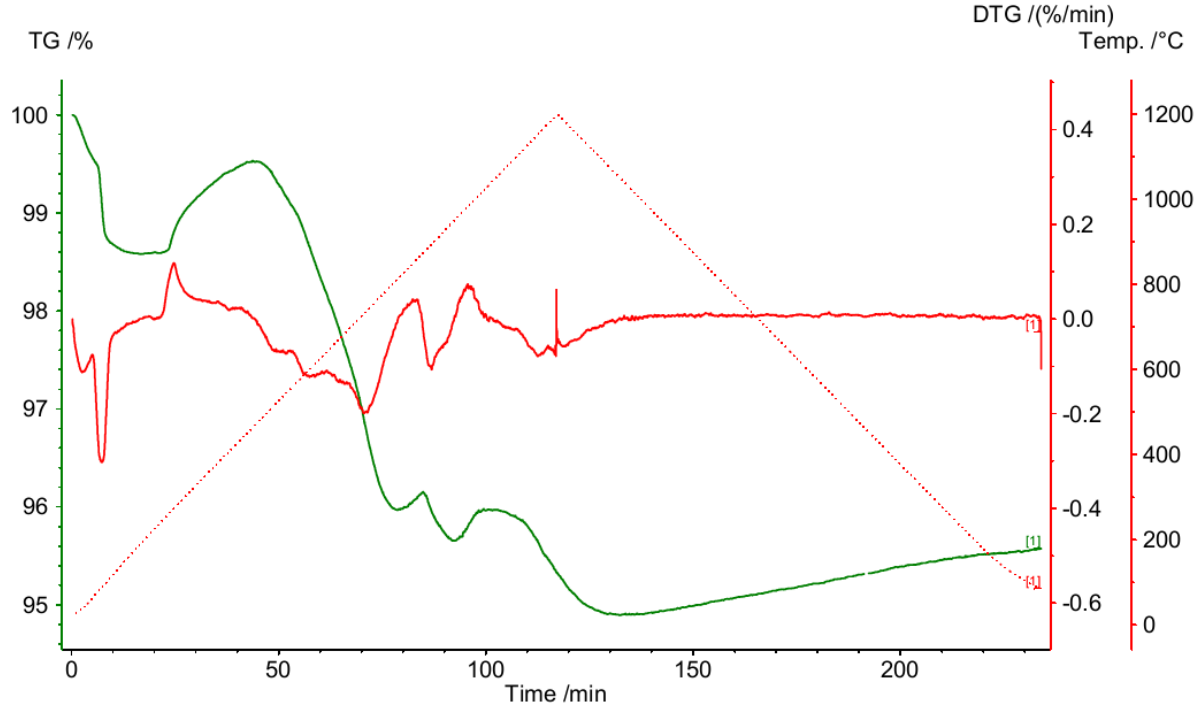
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.20. Resultados da análise termogravimétrica e a derivada (TG/DTG) da composição F4.



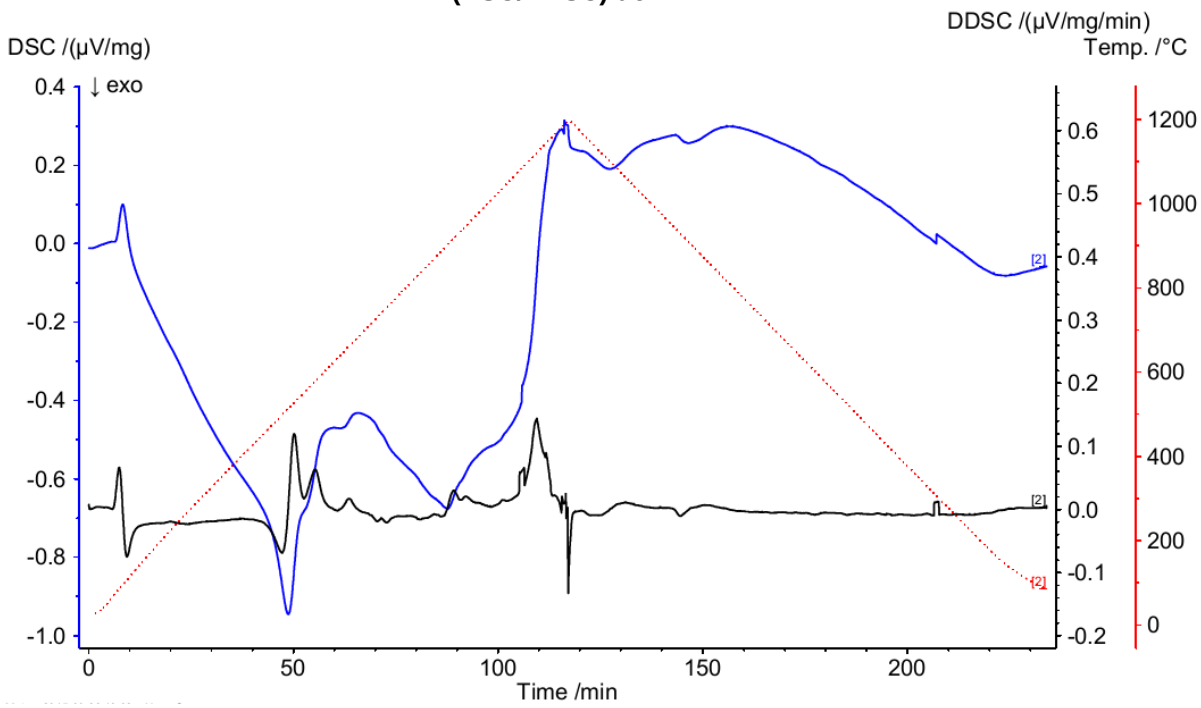
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.21. Resultados da análise termogravimétrica e a derivada (TG/DTG) da composição F5b.



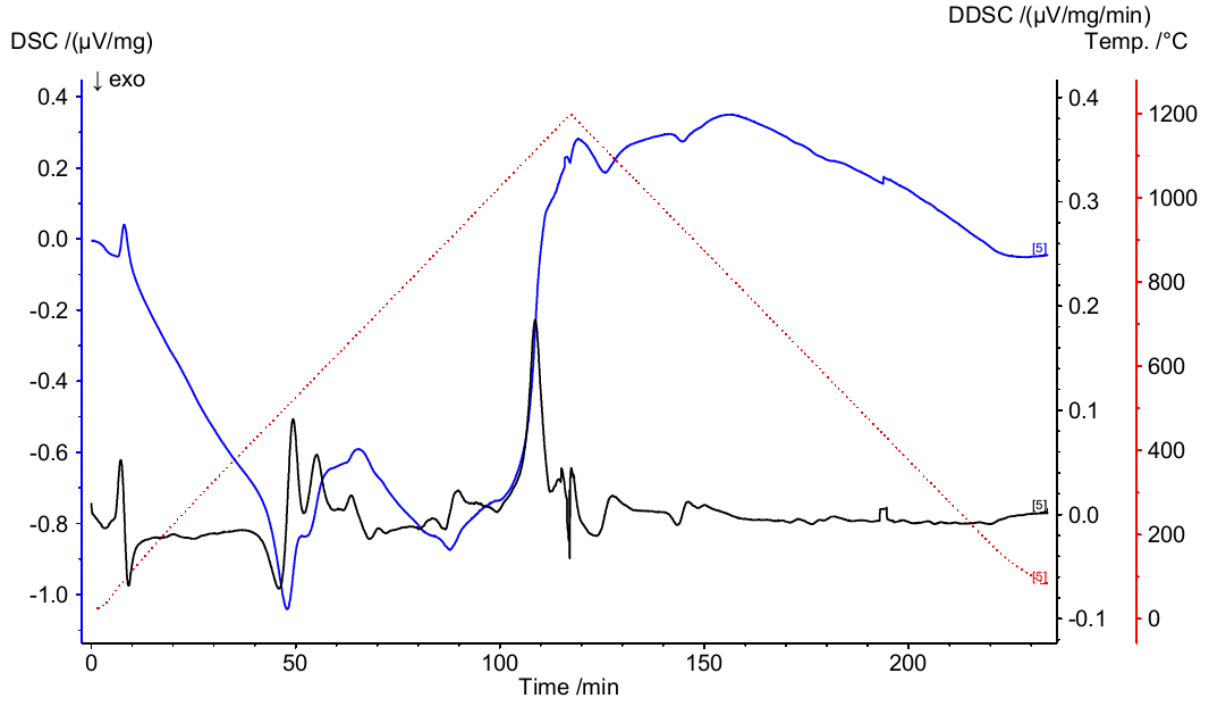
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.22. Resultados da análise calorímetro diferencial de varredura e a derivada (DSC/DDSC) de Pm.



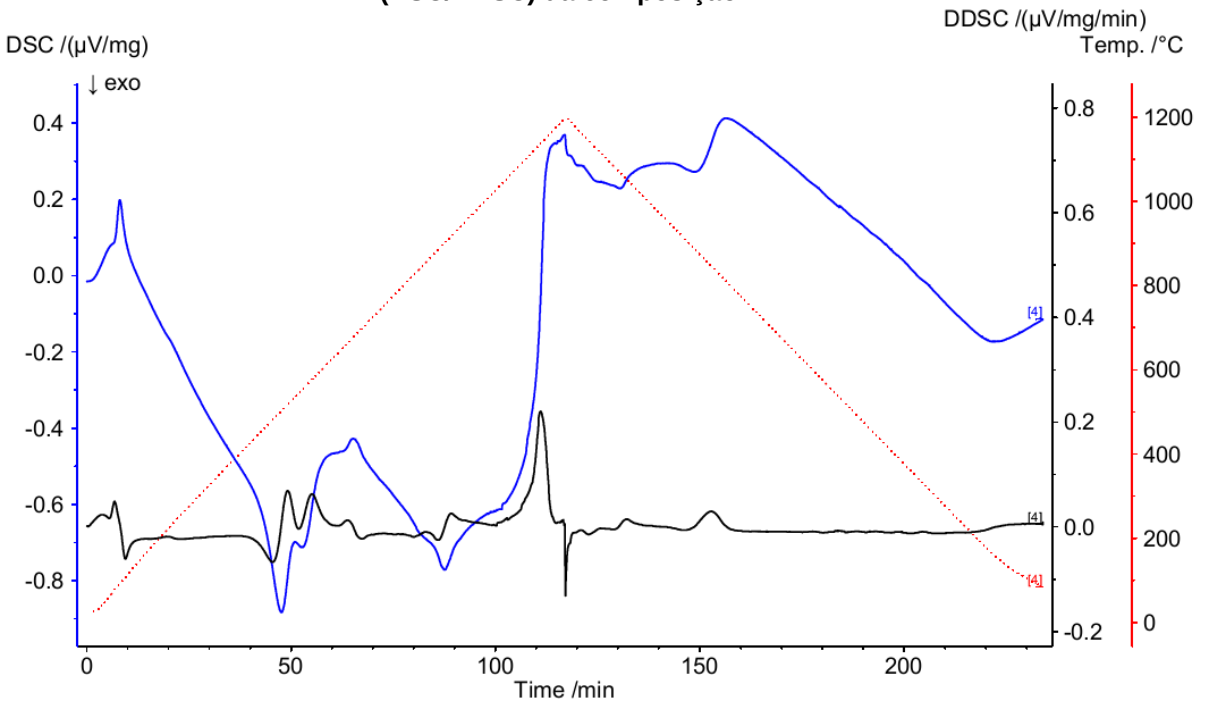
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.23. Resultados da análise calorímetro diferencial de varredura e a derivada (DSC/DDSC) da composição F1.



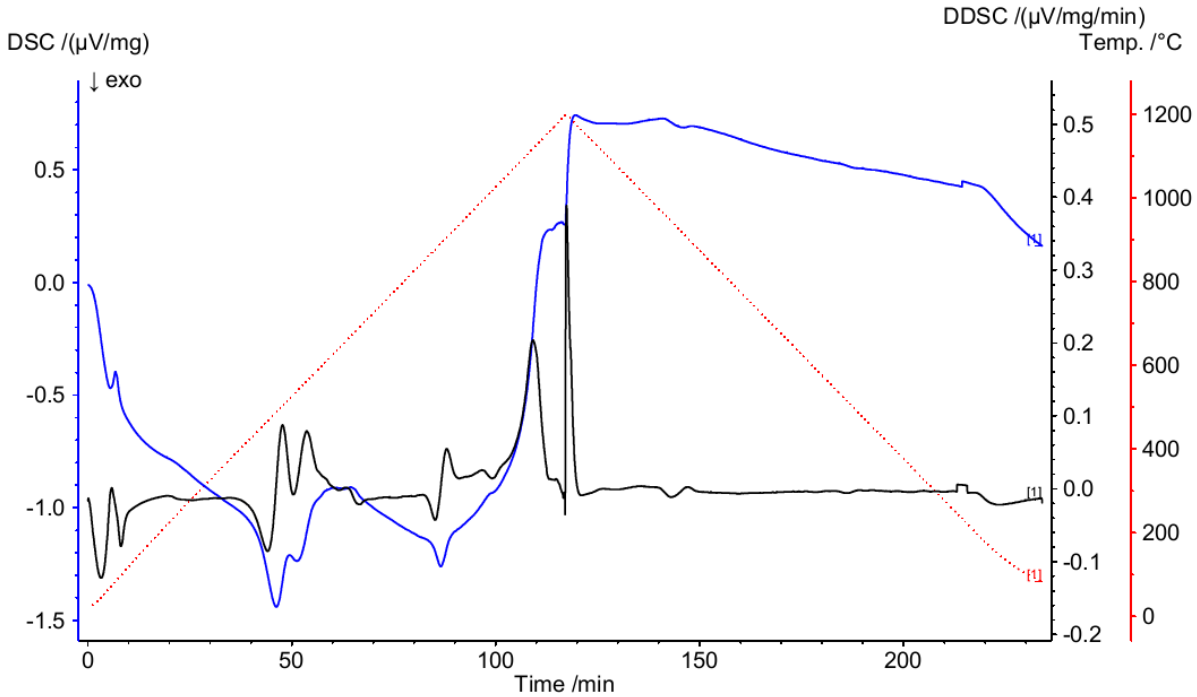
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.24. Resultados da análise calorímetro diferencial de varredura e a derivada (DSC/DDSC) da composição F2.



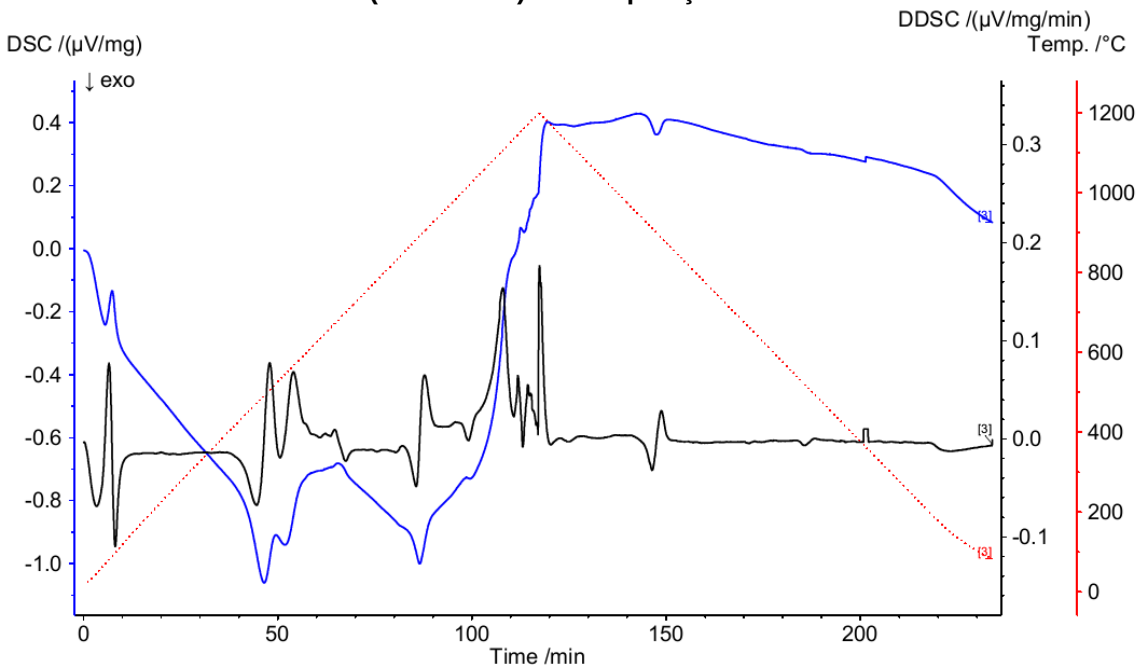
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.25. Resultados da análise calorímetro diferencial de varredura e a derivada (DSC/DDSC) da composição F3.



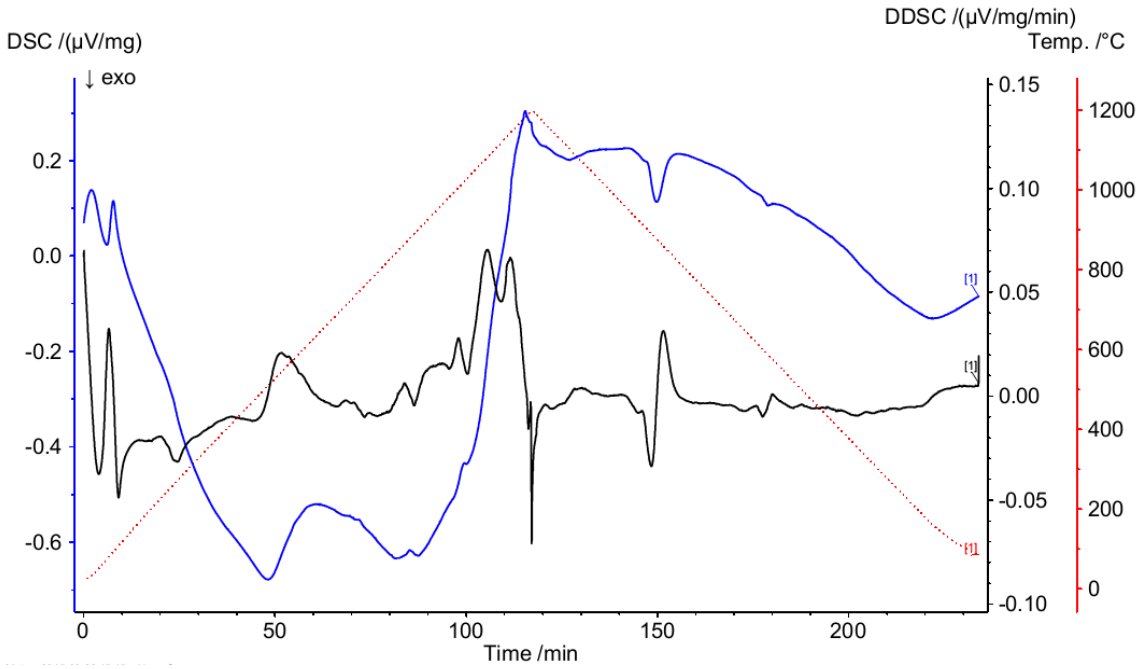
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.26. Resultados da análise calorímetro diferencial de varredura e a derivada (DSC/DDSC) da composição F4.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.27. Resultados da análise calorímetro diferencial de varredura e a derivada (DSC/DDSC) da composição F5b.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O comportamento no aquecimento, de todas as composições estudadas, foi similar. Isso significa que em todas as composições estudadas, a perda de água de umidade, decomposição dos carbonatos, oxidação do carbono livre e fusão foram semelhantes. Não foi observado nitidamente o início e final de fusão neste método de análise como foi no ensaio do pingômetro.

Já no resfriamento, o pico exotérmico é mais definido nas composições Pm, F1 e F2, nas demais o pico foi deslocado para temperaturas mais baixas. Nas composições Pm, F1 e F2 o percentual de wollastonita é maior, isso provavelmente significa que a temperatura de cristalização nesta composição química é maior quanto maior o percentual de wollastonita. A literatura diz que a redução na temperatura de cristalização provavelmente está relacionada à menor formação de cristais no resfriamento, ou seja, o filme de escória sólido tem provavelmente espessura menor, os cristais poderão ser menores e consequentemente será uma barreira menor à transferência de calor na interface molde e pele de aço em solidificação (WEN et al., 2011; SRIDHAR et al., 2000).

A comparação entre as temperaturas de fusão calculadas, de final de fusão analisadas pelo Pingômetro e o pico DDSC na análise térmica durante

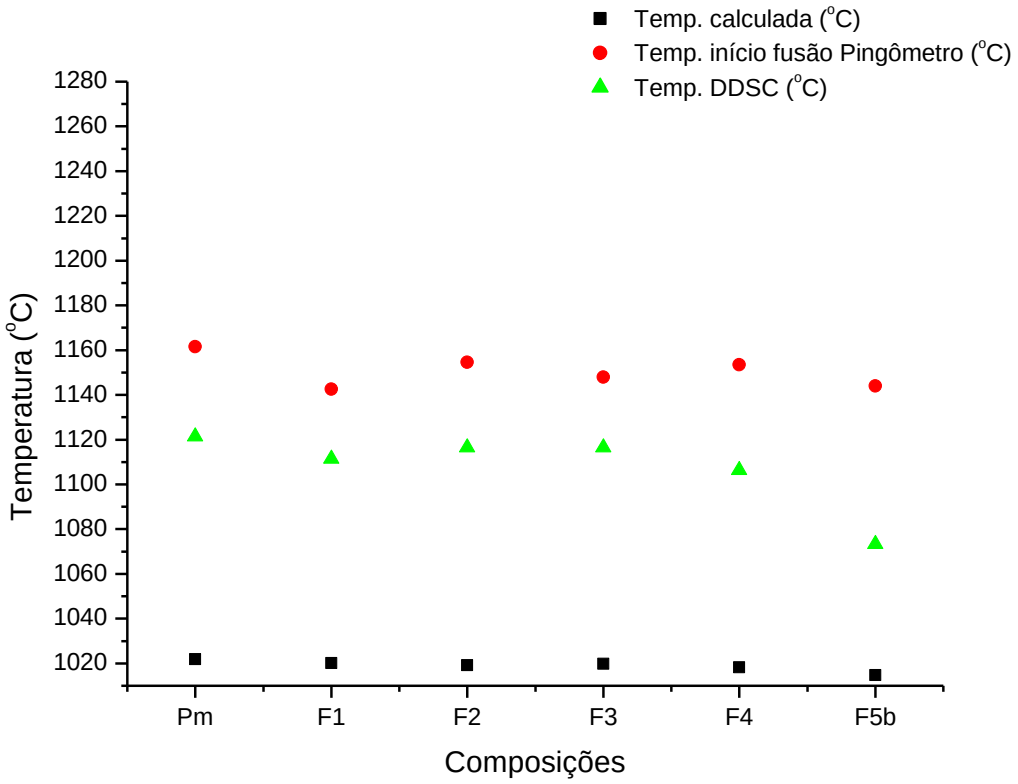
resfriamento, Tabela 4.7, mostra a proximidade nos resultados do Pingômetro e análise térmica. Em seguida os dados foram plotados na Figura 4.28.

Tabela 4.7. Comparação entre as temperaturas de fusão calculadas (MILLS et al., 2005), Pingômetro (média das Temp. de início fusão), Temp. no DDSC todos em °C.

Composições	Calculado	Pingômetro (Temp. início fusão média)	Análise Térmica pico DDSC aquecimento
Pm	1021,9	1161,5	1121,4
F1	1020,2	1142,5	1111,4
F2	1019,2	1154,5	1116,5
F3	1019,8	1148,0	1116,4
F4	1018,3	1153,5	1106,3
F5b	1014,7	1144,0	1073,2

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.28. Comparação entre as temperaturas de fusão calculadas (MILLS et al., 2005), Pingômetro (média das Temp. de início fusão), Temp. no DDSC todos em °C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

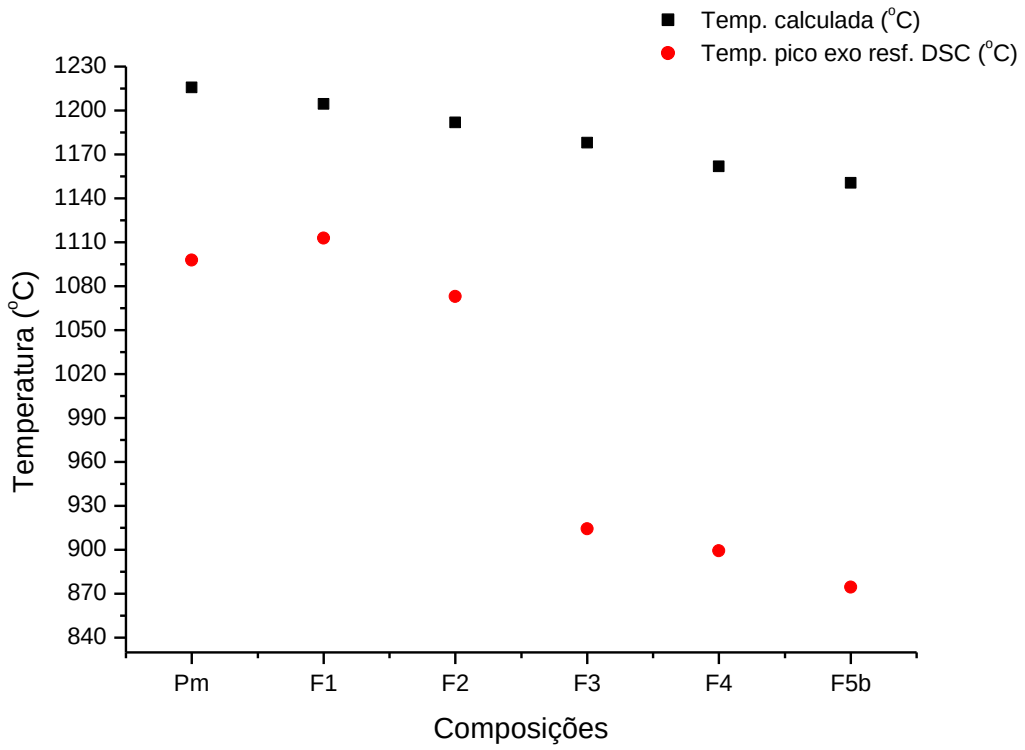
A comparação entre as temperaturas de cristalização calculadas e analisadas pelo DSC no resfriamento (pico exotérmico), Tabela 4.8, mostra que os valores calculados são superiores ao DSC no resfriamento, mas ambos apresentam tendência de redução ao longo das composições estudadas.

Tabela 4.8. Comparação entre as temperaturas de cristalização calculadas (KIM et al., 1992) e analisadas pelo DSC no resfriamento (pico exotérmico).

Composições	*Calculado*	*DSC resfriamento*
Pm	1215,6	1097,9
F1	1204,4	1112,8
F2	1191,7	1073,1
F3	1178,0	914,3
F4	1161,7	899,4
F5b	1150,5	874,6

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.29. Comparação entre as temperaturas de cristalização calculadas (KIM et al., 1992) e analisadas pelo DSC no resfriamento (pico exotérmico).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Em todas as comparações citadas a redução da wollastonita e aumento do pré-fundido ao longo das composições mostram uma tendência de redução de temperatura de fusão e de cristalização. Este fato pode estar relacionado à redução de formação de cristais no filme de escória sólido entre o veio e o molde durante aplicação do fluxante.

5 CONCLUSÃO

Ao comparar os valores calculados através do modelo matemático de Iida e o ensaio de navículas, observa-se que mesmo com valores decrescentes de viscosidade correspondentes a Pm e F1 a F4 as navículas não apresentaram variação. Porém, a navícula apresentou resultado diferente do padrão quando a variação dos valores calculados de viscosidade foi acima de 12%.

Foi observado que os valores calculados da temperatura de fusão apresentaram a tendência coerente com os analisados na análise do pingômetro, porém em média com menores valores. O modelo matemático envolvido neste cálculo é aplicado para um grande número de escórias e não especificamente ao fluxante o que pode justificar estas diferenças. A viscosidade calculada que melhor representou a análise dos resultados das navículas foi aquele baseado no modelo de Iida.

A composição que é mais similar ao padrão é o F2. A redução do percentual de wollastonita acima de 10% provocou a redução na temperatura de cristalização, fato coerente com a tendência de redução da temperatura de cristalização no calculado.

As composições F3, F4 e F5b apesar de apresentarem menor teor de wollastonita tem diferenças com relação a temperatura de cristalização e menor perda de massa que foi o caso principalmente do F5b. Pode-se concluir que os resultados obtidos neste trabalho estão coerentes com a literatura.

REFERÊNCIAS

ASHBURN, R. et al. Lake Erie Steel: Slab Caster Conversion. In: Steel Making Seminar – IAS, 12, p. 312 – 323, 1999.

BEZERRA, M. C. Avaliação do efeito do carbono em fluxantes para lingotamento contínuo de aços, 2006. Tese (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) Universidade de São Paulo, p. 8 – 51, 2006.

BEZUIDENHOUT, G. A.; PISTORIUS, P. C. Effect of alumina pickup on mould flux viscosity in continuous slab casting. Ironmaking & Steelmaking, v. 27, p. 387-391, 2000.

BRIMACOMBE, J. K. Brimacombe Continuous Casting Course. A - Continuous Casting Systems. Vancouver Canadá, 14 – 18 maio 2012.

BUI, A. H. et al. Dissolution kinetics of Alumina into Mold Fluxes for Continuous Steel Casting. ISIJ international, v. 45, p. 1856–1863, 2005.

CALLISTER, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais; Uma introdução, 5 ed., Rio de Janeiro, LTC, 2002.

CARBOOX. IT09.04.04 Execução do Ensaio de Navícula. (revisão 18), arquivo pessoal, 2014.

CARLESS, S. et al. Optimization of Surface Quality Through Mold Thermal Monitoring. Iron & Steel Technology, v. 8, n. 7, p. 84-92, 2011.

CARTER, C. B.; NORTON, M. G. Ceramic Materials Science and Engineering. Springer, 2007.

CHO, J. W.; SHIBATA, H. Effect of solidification of mold fluxes on the heat transfer in casting mold. Journal of non-crystalline solids, p. 110-117, 2001.

CHO, J. et al. Thermal resistance at the interface between mould flux film and mould for continuous casting of steels. ISIJ international, p. 440-446, 1998.

DIEGO, A. A. et al. The impact of chemical composition change of mold flux applied in low carbon steel in the wear of SEN. In: METEC, 4 – 6 ago. 2015.

DIEGO, A. A. et al. Análise de filmes de escória de fluxantes aplicados em aços baixo e médio carbono. In: Seminário de Aciaria Internacional, parte integrante da ABM week, 46, 15 – 19 jun. 2015.

DOREMUS, R. Glass Science. New York: John Wiley & Sons, 1994.

EITEL, H. J. The development and production of casting powder granulate by means of the Spray Drying Process, and its importance for the Steel Industry, EUR 13177, ECSC, Luxemburg, 1990.

FONSECA, M. V.; AFRANGE, O. D. Comportamento de Fluxantes misturados e pré-fundidos no lingotamento contínuo. In: Seminário sobre aciaria e fornos elétricos, 24. ABM, 1992.

FOX, A. B. Mould fluxes: their properties and performance. Ph.D. Thesis, 2004.

GUPTA, V. K.; SINHA, S. P.; RAJ, B. A model for describing viscosity-composition relationship for continuous casting mould fluxes. Steel India(India), v.1, p. 22-29, 1998.

HANAO, M. Influence of basicity of mould flux on its crystallization rate. ISIJ international, v.53, p. 648-654, 2013.

HOOLI, P. O. Mould flux film between mould and steel shell. Ironmaking & steelmaking, p. 293 - 296, 2002.

IIDA, T.; SAKAI, H.; KITA, Y. Extension of a viscosity equation based on the network parameter to blast furnace type slags. Journal of High Temperature Society of Japan(Japan), v.25, p. 93-102, 1999.

INSTITUTO AÇO BRASIL. Sustentabilidade - A indústria do aço no Brasil. Retrieved from Instituto Aço Brasil:

http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/sustentabilidade/sustentabilidade-industria-aco.asp. Acesso em 20 set. 2015.

KIM, J. W. et al. Viscous characteristics of synthetic mold powder for high speed continuous casting. In Proc. International Conference on Molten Slags and Fluxes, 4, p. 468, 8-11 jun. 1992.

KINGERY, W. D. Introduction to Ceramics. Wiley, 1975.

KISHI, T. et al. Prefused Mold Powder and Its Manufacturing Technology. Nippon steel technical report. Overseas, v. 34, 1987.

KOYAMA, K. Design for chemical and physical properties of continuous casting powders. Nippon steel technical report, p. 41-47, 1987.

LAVINAS, A. O. et al. Fluxante Granulado por Spray Dryer Uma Realidade Nacional. In: Seminário sobre fusão refino e solidificação dos metais ABM, 29, 1998.

LI, Z.; MILLS, K. C.; BEZERRA, M. C. Characteristics of mould flux films for casting MC and LC steels. In: Seminário de Fusão, Refino e Solidificação dos Metais, 35, ABM, 2004.

LI, Z.; THACKRAY, R.; MILLS, K. C. A test to determine crystallinity of mould fluxes. International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, 7, p. 813-820, 2004.

McCAULEY, W. L.; APELIAN, D. Ciscosity Characteristics of continuous casting mould fluxes. Canadian Metallurgical Quarterly, v. 20, p. 247-262, 1981.

McDAVID, R. M.; THOMAS, B. G. Flow and thermal behavior of the top surface flux/powder layers in continuous casting molds. Metallurgical and Materials Transactions B, v. 27B, p. 672-685, 1996.

MILLS, K. C. Mould flux how do they work and how do they use? In: Steelmaking Seminar International ABM, 41, 23 – 25 maio 2010.

MILLS, K. C.; ALISTAIR, B. F. The role of mould fluxes in continuous casting - So simple yet so complex. ISIJ International, v. 10, p. 1479 - 1486, 2003.

MILLS, K. C.; SRIDHAR, S. Viscosities of ironmaking and steelmaking slags. Ironmaking & Steelmaking , p. 26, v. 4, 1999.

MILLS, K. C. et al. 'Round robin' project on the estimation of slag viscosities. Scandinavian journal of metallurgy, v.30, p. 396-403, 2001.

MILLS, K. C. et al. The performance and properties of mould fluxes. In: International Conference on Mould Slags Fluxes and Salts, 7, p. 713-721, 2005.

MILLS, K.; YUAN, L.; JONES, R. T. Estimating the physical properties of slags. Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy, v. 111, n.10, p. 649-658, 2011.

MYSEN, B.; RICHET, P. Silicate Grasses and Melts, v. 10. Amsterdan: Elsevier, 2005.

NASSAR, H. On Peritectic Reactions and Transformations and Hot Forming of Cast Structures, 2009. Thesis (Doctoral in Materials Processing Department of Materials Science and Engineering) School of Industrial Engineering and Management, Royal Institute of Technology, p. 8 – 51, 2009.

OLIVEIRA, L. J. et al. Avaliação da extração de calor no molde de lingotamento contínuo utilizando diferentes pós fluxantes. In: Seminário de Aciaria internacional – ABM, 42, 15 - 18 maio 2011.

OLIVEIRA, L. J.; NASCIMENTO, A. A.; TAVARES, R. Comportamento de cristalização dos filmes de pós fluxantes no molde de lingotamento contínuo. In: Seminário de Aciaria – Internacional, 41, 23 – 25 maio 2010.

O'REILLY, K.; CANTOR, B. Solidification and Casting. London: CRC Press, 2010.

PINHEIRO, C. A.; SAMARASEKERA, I. V.; BRIMACOMBE, J.. Mould flux for continuous casting of steel. Part I. Iron and Steelmaker (USA), p. 55 – 56, 1994.

RIBOUD, P. V.; LARRECQ, M. Lubrication and heat transfer in a continuous casting mold. p. 62, 1979.

RIZZO, E. M. Introdução aos Processos de Lingotamento de aços. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais ABM, 2006.

SARASWAT, R. et al. The factors affecting powder consumption of mould fluxes. Scandinavian Journal of Mettalurgy, v. 33, n. 2, p. 85-91, 2004.

SCHREWE, H. F. Continuous Casting of Steel Fundamental Principles and Practice. Dusseldorf: Stahl Eisen, 1987.

SCHWERDTFEGER, K.; SHA, H. Depth of Oscillation Marks Forming in Continuous Casting of Steel. Metallurgical and Materials Transactions B, v.31, n. 4, p. 813 - 826, 2000.

SHAHBAZIAN et al. Experimental studies of viscosities of same CaO-CaF2-SiO2 slags. Ironmaking & steelmaking, v.26, n. 3, p. 193-199, 1999.

SHELBY, J. E. Introduction to Glass Science and Technology. New York: RSC Paperbacks, 1997.

SHIBATA, H et al. Kinetics of peritectic reaction and transformation in Fe-C alloys. Metallurgical and Materials Transactions B, v. 31, n. 5, p. 981-991, 2000.

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

SRIDHAR et al. Break temperatures of mould fluxes and their relevance to continuous casting. Ironmaking & steelmaking, v. 27, n. 3., p. 238-242, 2000.

WALTERS, N.; KIM, S. J. World Steel Association. World Steel: https://www.worldsteel.org/media-centre/press-releases/2015/World-crude-steel-output-increases-by-1.2--in-2014.html. Acesso em 23 set. 2015.

WEN, G. H.; ZHU, X. B.; TANG, P.; YANG, B.; YU, X. Influence of raw material type on heat transfer and Structure of mould flux. ISIJ international, v. 51, n. 7, p. 1028-1032, 2011.

WOLF, M. M. Investigations into de relationship between heat flux and shell growth in continuous casting molds. Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, v.10, p. 710-717, 1980.

WOLF, M. M. Mould powder consumption - A useful criterion? In: European Conference on Continuous Casting Proceedings, 2, p. 78-85, 1994.

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

ZHOU, L., WANG, W., MA, F., LI, J., WEI, J., MARSUURA, H., & TSUKIHASHI, F. A kinetic study on the effect of basicity on the mould fluxes crystalization. Metallurgical and Materials Transactions B, v. 43, n. 2, p. 354-362, 2012.