

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais –
PPGEM

ANÁLISE TERMODINÂMICA DA FORMAÇÃO DE Al_2O_3 DURANTE O
LINGOTAMENTO CONTÍNUO ATRAVÉS DA INTERAÇÃO QUÍMICA ENTRE
PÓS FLUXANTES SEM FLÚOR E UMA LIGA DE Fe LÍQUIDO SATURADA COM
ALUMÍNIO E OXIGÊNIO

Daniel dos Reis Silva

Dissertação para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre
2010

Daniel dos Reis Silva
Engenheiro Químico

Análise Termodinâmica da Formação de Al_2O_3 Durante o Lingotamento Contínuo
Através da Interação Química entre Pós Fluxantes sem Flúor e uma Liga de Fe Líquido
Saturada com Alumínio e Oxigênio

Trabalho realizado no Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Metalurgia Extrativa/ Tecnologia Mineral

Orientador: Dr. Nestor Cezar Heck

Porto Alegre
2010

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia – Área de Concentração Metalurgia Extrativa/Tecnologia Mineral e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Dr. Nestor Cezar Heck

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Iduvirges Lourdes Müller – PPGEM/UFRGS

Prof. Dr. Eduardo Osório – Laboratório de Siderurgia (Lasid) - UFRGS

Dr. Eng. Wagner Viana Bielefeldt

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann
Coordenador do PPGEM

À minha família, Enio, Sônia,
Adriana, Adriano e Bruna e
em memória à minha mãe Ceres.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Professor Nestor Cezar Heck, pelo incentivo, pelas idéias e por todo auxílio e paciência que foram dispensados antes e durante a elaboração e desenvolvimento deste estudo.

Ao Msc. Jeferson Leandro Klug, pelas sugestões, pela ajuda, incentivo e amizade construída.

Ao bolsista, Rodrigo Afonso Hatwig, pela ajuda e disposição para a realização de muitos dos cálculos utilizados neste trabalho.

A CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado que auxiliou para que este trabalho tivesse dedicação total.

Ao Grupo Stollberg do Brasil pelo incentivo ao estudo deste tema.

À minha família, motivação maior para a realização deste estudo.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	VI
LISTA DE TABELAS.....	VIII
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	IX
RESUMO.....	XII
ABSTRACT.....	XIII
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1. Lingotamento Contínuo.....	3
2.1.1 Histórico.....	3
2.1.2 Síntese do Processo.....	4
2.1.3 Vantagens do Lingotamento Contínuo Frente ao Lingotamento Convencional.....	7
2.1.4 Qualidade dos Produtos Gerados Via Lingotamento Contínuo.....	9
2.1.5 Lubrificação do Molde.....	11
2.2 Pós Fluxantes Para Lingotamento Contínuo.....	11
2.2.1 Funções dos Pós Fluxantes.....	13
2.2.1.1 Lubrificação.....	13
2.2.1.2 Transferência de Calor.....	17
2.2.1.3 Isolamento Térmico.....	20
2.2.1.4 Proteção Contra a Reoxidação.....	21
2.2.1.5 Absorção de Inclusões.....	21
2.2.2 Composição Química.....	27
2.2.3 Viscosidade.....	29
2.2.4 Consumo de Pó Fluxante.....	35
2.2.5 Constituição Mineralógica.....	39
2.2.6 Comportamento de Fusão.....	41
2.2.7 Interações Termoquímicas Entre os Pós Fluxantes e o Aço.....	44
2.2.8 Problemas Relacionados aos Pós Fluxantes.....	52
2.2.9 Defeitos e Problemas do Processo Relacionados ao Pó Fluxante.....	54
2.3 Termoquímica Metalúrgica.....	56
2.3.1 Termodinâmica Computacional.....	56
2.3.2 O FactSage.....	57
2.3.3 Banco de Dados.....	57
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	59

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	66
4.1 Interações químicas.....	66
4.1.1 Sistema ternário CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	66
4.1.2 Sistema quaternário CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO.....	73
4.1.3 Sistema quinário CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO-Na ₂ O.....	77
4.2 Curvas de Resfriamento.....	82
4.2.1 Resfriamento do sistema CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	82
4.2.2 Resfriamento do Sistema CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO.....	84
4.2.3 Resfriamento do Sistema CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO-Na ₂ O.....	86
4.3 Análise da Viscosidade.....	88
5 CONCLUSÕES	92
6 SUGESTÕES	95
REFERÊNCIAS	96
ANEXO A	101
ANEXO B	103

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Tipos de instalações de lingotamento contínuo e sua evolução, de A até c.....	3
Figura 2: Seções transversais e dimensões típicas dos produtos lingotados.....	5
Figura 3: Esquema simplificado do processo de lingotamento contínuo.....	6
Figura 4: Defeitos internos encontrados em aços produzidos por lingotamento contínuo.....	10
Figura 5: Trincas e outros defeitos em aços lingotados.....	10
Figura 6: Esquema do pó fluxante no molde de lingotamento contínuo.....	12
Figura 7: (a) Deslocamento, velocidade, aceleração e curvas de força; (b) deslocamento instantâneo e curvas de força em um molde de lingotamento contínuo.....	15
Figura 8: Representação esquemática dos fatores que afetam a força de atrito exercida sobre a casca.....	16
Figura 9: Representação esquemática da resistência térmica que afeta a transferência de calor horizontal....	19
Figura 10: Perfil axial do fluxo de calor nas faces estreita e larga.....	20
Figura 11: <i>Hook</i> no interior das marcas de oscilação.....	21
Figura 12: Balanço mássico de Al_2O_3 na poça de escória líquida.....	23
Figura 13: Variação calculada do teor de Al_2O_3 na poça de pó fluxante líquido.....	24
Figura 14: (a) Efeito da basicidade e (b) efeito do teor de Al_2O_3 sobre o coeficiente de transferência de massa da dissolução de alumina.....	25
Figura 15: Relação entre a taxa de absorção de Al_2O_3 do pó fundido e a basicidade Bi	26
Figura 16: <i>Pick-up</i> de alumina pelo fluxante líquido.....	26
Figura 17: Diagrama ternário – sistema $CaO-SiO_2-Al_2O_3$	28
Figura 18: Relação viscosidade em função temperatura para pó fluxante convencional (a) e pó fluxante vítreo de alta viscosidade utilizado durante o lingotamento contínuo de tarugos (b).....	31
Figura 19: Curva da viscosidade (em escala logarítmica) em função de $1/T$ para um pó fluxante típico.....	32
Figura 20: Relação entre viscosidade, <i>break temperature</i> e velocidade de lingotamento.....	33
Figura 21: Efeito da alumina sobre a viscosidade dos pós fluxantes.....	34
Figura 22: Valores de viscosidade calculados (modelos Lida e IRSID) comparados com valores experimentais determinados através de viscosímetro. Receitas Padrão R1, R2 e R3.....	35
Figura 23: Consumo de pó como função da razão R_m (área de superfície/volume do molde).....	37
Figura 24: Forças de atrito como função do parâmetro ηV_c^2	38
Figura 25: Relação entre o parâmetro ηV_c e a infiltração da escória.....	38
Figura 26: Fases formadas pelo pós fluxantes durante a solidificação.....	40
Figura 27: Imagens dos estágios típicos durante o processo de fusão.....	42
Figura 28: Temperatura de fusão como função da adição de Al_2O_3	43
Figura 29: Fases minerais sólidas como função da % Na_2O e % Al_2O_3	45
Figura 30: Força de atrito por unidade de área em função da viscosidade e da % Al_2O_3 da escória.....	46
Figura 31: Variação da composição da escória não reagida e reagida.....	47
Figura 32: Consumo de pó fluxante.....	48
Figura 33: Variação da composição química da escória líquida com a massa de aço calculada com <i>software FactSage</i> , a $1530^\circ C$	49
Figura 34: Variação na composição da escória com o tempo, conforme trabalho experimental.....	50
Figura 35: (a) resultado de trabalho experimental; (b) resultado de simulação termodinâmica.....	50
Figura 36: Aumento do teor de Al_2O_3 da escória proveniente da reação e absorção.....	51
Figura 37: Fluxograma da metodologia empregada.....	59
Figura 38: Percentual de O em função do percentual Al em equilíbrio com a Al_2O_3 na temperatura de $1600^\circ C$	61
Figura 39: Diagrama ternário do sistema $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ para a temperatura de $1600^\circ C$	64
Figura 40: Teor de SiO_2 em função do teor de Al_2O_3 na escória E1.....	66
Figura 41: $\Delta\%Al_2O_3$ na fase escória líquida em função da razão S/M para diferentes teores de Al no metal para o sistema $CaO-SiO_2-Al_2O_3$	67
Figura 42: Variação da basicidade binária em função da razão S/M para diferentes teores de Al no metal para a escória E1.....	69

Figura 43: Incremento do teor de óxido de Fe na escória em função da razão S/M para diferentes teores de <u>Al</u> no metal para o sistema ternário.....	70
Figura 44: (a) Teor de <u>Si</u> em função do teor de <u>Al</u> no metal para diferentes teores de <u>Al</u> nominal no metal para o sistema CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ ; (b) ampliação das curvas para 0,01% e 0,001% <u>Al</u>	70
Figura 45: Curvas de equilíbrio do percentual de <u>Q</u> em função do percentual <u>Al</u> em equilíbrio com Al ₂ O ₃ pura e para o metal após reação com a escória para o sistema ternário na temperatura de 1600°C.....	71
Figura 46: Incremento do teor de <u>Q</u> no metal para o sistema ternário para diferentes teores de <u>Al</u> no metal..	72
Figura 47: Teor de SiO ₂ em função do teor de Al ₂ O ₃ na escória E2.....	74
Figura 48: Δ%Al ₂ O ₃ na fase escória líquida em função da razão S/M para diferentes teores de <u>Al</u> no metal para o sistema CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO.....	75
Figura 49: Variação da basicidade binária em função da razão S/M para diferentes teores de <u>Al</u> no metal para a escória E2.....	75
Figura 50: Incremento do teor de óxido de Fe na escória em função da razão S/M para diferentes teores de <u>Al</u> no metal para o sistema quaternário.....	76
Figura 51: (a) Teor de <u>Si</u> em função do teor de <u>Al</u> no metal para diferentes teores de <u>Al</u> nominal no metal para o sistema CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO; (b) ampliação das curvas para 0,01% e 0,001% <u>Al</u>	76
Figura 52: Incremento do teor de <u>Q</u> no metal para o sistema quaternário.....	77
Figura 53: Teor de SiO ₂ em função do teor de Al ₂ O ₃ na escória E3.....	78
Figura 54: Δ%Al ₂ O ₃ na fase escória líquida em função da razão S/M para diferentes teores de <u>Al</u> no metal para o sistema CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO-Na ₂ O.....	78
Figura 55: Variação da basicidade binária em função da razão S/M para diferentes teores de <u>Al</u> no metal para a escória E3.....	79
Figura 56: Incremento do teor de óxido de Fe na escória em função da razão S/M para diferentes teores de <u>Al</u> no metal para o sistema quinário.....	80
Figura 57: (a) Teor de <u>Si</u> em função do teor de <u>Al</u> no metal para diferentes teores de <u>Al</u> nominal no metal para o sistema CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO-Na ₂ O; (b) ampliação das curvas para 0,01% e 0,001% <u>Al</u>	80
Figura 58: Incremento do teor de <u>Q</u> no metal para o sistema quinário.....	81
Figura 59: Atividade da alumina em função da basicidade para o sistema ternário e quaternário, de acordo com a equação (24).....	82
Figura 60: Diagrama pseudobinário (CaO) ₃₇ (SiO ₂) ₆₃ -(CaO) ₄₉ (Al ₂ O ₃) ₅₁ para o sistema ternário.....	83
Figura 61: Curvas de resfriamento para escória Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -CaO; teores de alumínio em massa.....	83
Figura 62: Diagrama pseudobinário (CaO) ₃₅ (MgO) ₆ (SiO ₂) ₅₉ -(CaO) ₄₆ (MgO) ₈ (Al ₂ O ₃) ₄₆ para o sistema quaternário.....	85
Figura 63: Curvas de resfriamento para escória Al ₂ O ₃ -CaO-SiO ₂ -MgO; teores de alumínio em massa.....	86
Figura 64: Curvas de resfriamento para escória Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -CaO-MgO-Na ₂ O; teores de alumínio em massa.....	88
Figura 65: Viscosidade em função do teor de Al ₂ O ₃ e da temperatura para o sistema CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	90
Figura 66: Viscosidade em função do teor de Al ₂ O ₃ e da temperatura para o sistema CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ MgO.	90
Figura 67: Viscosidade em função do teor de Al ₂ O ₃ e da temperatura para o sistema CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ MgO-Na ₂ O.....	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Teores dos componentes presentes na composição química dos pós fluxantes comerciais.....	27
Tabela 2: Efeito dos diferentes componentes dos pós fluxantes sobre propriedades relevantes.....	29
Tabela 3: Parâmetros que afetam o consumo de pó Q_s identificado por vários investigadores e suas respectivas equações.....	36
Tabela 4: Variações na basicidade (CaO/SiO_2) entre escória não reagida e reagida.....	51
Tabela 5: Composição química dos pós fluxantes utilizados nas simulações termodinâmicas via FactSage.....	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- $(C_{sat} - C)$ – diferença entre a concentração de saturação e a concentração atual na escória
- (dv/dx) – gradiente de velocidade
- A – área de contato molde/veio
- A – constante de Arrhenius
- Al – alumínio dissolvido no aço
- Bi – índice de basicidade
- C – concentração de Al_2O_3 na poça de escória líquida (%)
- CaO/SiO_2 , $V-ratio$ – basicidade binária
- Co – concentração de Al_2O_3 no pó original (%)
- cry – camada cristalina
- d – espessura das camadas no filme de escória
- d_l – espessura do filme de escória
- d_{solid} – espessura do filme de escória sólida
- DTA – Análise térmica diferencial
- E – energia de ativação
- F_l – força de atrito líquida
- F_s – força de atrito sólida
- f_s – fração de pó convertida em escória líquida
- gl – camada vítrea
- H – força resultante da pressão ferrostática
- h_{gap} – coeficiente de transferência de calor efetivo
- HSM – *hot stage microscope*
- HTM – Microscópio de alta temperatura
- IRSID – *Institut de Recherches de la Sidérurgie Française*
- k – condutividade térmica das camadas no filme de escória
- K – taxa de dissolução
- k_c – condutividade reticular
- K_{eq} – constante de equilíbrio
- k_R – condutividade por radiação
- l – camada líquida
- L_p – espessura de poça de escória líquida (cm)
- M_xO_x – óxido presente na escória

- \underline{Q} – oxigênio dissolvido no aço
- Q – consumo de pó (g/g de aço)
- q_{int} – fluxo do calor deixando o aço
- Q_s – medida da lubrificação líquida suprida pelo fluxante [kg de pó/m² do molde]
- Q_t – consumo de pó [kg de pó/tonelada de aço]
- q_{vert} – fluxo de calor vertical
- R – constante dos gases
- $R_{Cu/sl}$ – resistência interfacial entre o molde de cobre e a escória
- R_m – razão da área da superfície para o volume do molde
- R_{total} – resistência global à transferência de calor
- S/M – razão escória/metal
- SEN – *Submerged Entry Nozzle*
- \underline{Si} – silício dissolvido no aço
- T – temperatura absoluta (K)
- t – tempo (s)
- T_{br} – *break temperature*
- T_c – temperatura de cristalização da escória
- T_g – temperatura de transição vítrea
- t_m – espessura do molde (m)
- T_{mold} – face quente da parede do molde
- TRIP – *transformation induced plasticity*
- T_s – temperatura da superfície da casca de aço
- T_{sol} – temperatura de solidificação
- v – velocidade de lingotamento (cm/s)
- V_c – velocidade de lingotamento
- V_m – velocidade do molde
- w – largura do molde (m)
- W – peso da poça de escória líquida (g)
- X – fração molar de cada constituinte
- α – taxa de absorção de Al₂O₃ pela poça de escória líquida (g/s)
- β – taxa de absorção de Al₂O₃ pela poça de escória líquida (g/cm².s)
- η – viscosidade
- η_s – coeficiente de atrito de escorregamento
- θ – ângulo de contato

ρ – densidade da escória líquida

ρ_m – densidade do aço (g/cm^3)

ρ_p – densidade do pó fundido (g/cm^3)

τ – tensão de cisalhamento

ϕ – diâmetro

ω – taxa de consumo de pó e taxa de reposição (g/s)

RESUMO

Pós fluxantes são escórias sintéticas utilizadas no processamento do aço via lingotamento contínuo com o objetivo de promover maior qualidade superficial ao produto lingotado. Para tanto, os pós fluxantes desempenham as seguintes funções: (i) promoção do isolamento térmico e químico do aço, (ii) absorção das inclusões não-metálicas provenientes do aço, (iii) promoção da lubrificação do molde e (iv) controle da transferência de calor entre o aço e o molde. O bom desempenho de cada função está diretamente relacionado às propriedades físicas e químicas que os pós apresentam, as quais são funções de sua composição química. Durante o processo de lingotamento, os pós fluxantes sofrem alterações em sua composição original proporcionadas por diferentes mecanismos que afetam as propriedades dos pós fluxantes. Um dos principais mecanismos responsáveis pelas alterações da composição das escórias é a interação química que ocorre entre o aço líquido e o pó fluxante fundido. Nesse trabalho foram realizadas simulações via aplicativo termodinâmico *FactSage* com o intuito de avaliar as interações entre metal líquido e escória. Três sistemas simples para a escória – um ternário (CaO-Al₂O₃-SiO₂), um quaternário (CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO) e um quinário (CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO-Na₂O) – e uma liga de Fe saturada em alumínio e oxigênio – 0,1%, 0,01% e 0,001% de Al – foram escolhidos para a realização das simulações, visando avaliar o incremento de Al₂O₃ da escória através da interação entre o alumínio dissolvido no ferro e a sílica presente na escória. O aumento do teor de alumina na escória foi quantificado para cada um dos três sistemas estudados em função do teor de Al e da razão S/M (kg de pó fluxante/t de metal líquido). Foram realizadas curvas de resfriamento para as escórias – que sofreram alterações em sua composição – para avaliar a influência da variação da composição sobre o comportamento de solidificação destas, baseadas em diagramas pseudobinários. Por fim, foram realizados cálculos de viscosidade para estas escórias através do modelo IRSID, para analisar a influência da composição sobre a viscosidade. Mostrou-se, para as condições escolhidas, que as alterações da composição química das escórias devido às interações entre metal líquido e escória são significativas, afetando as propriedades dos pós fluxantes, tais como seu comportamento de solidificação e sua viscosidade.

Palavras-chave: Termodinâmica computacional. Pós fluxantes. Lingotamento contínuo. Absorção de alumina.

ABSTRACT

Mold powders are synthetic slags used in steel processing via continuous casting in order to promote greater surface quality to casting product. Thus, the mold powders perform the following functions: (i) promotion of the thermal and chemical insulate of steel, (ii) absorption of non-metallic inclusions from the steel, (iii) promotion of the lubrication of the mold and (iv) control of the heat transfer between steel and mold. The good performance of each function is directly related to physical and chemical properties presented by the powders, which are functions of their chemical compositions. During casting process, the mold powders undergo changes in their original composition provided by different mechanisms that affect the properties of mold powders. One of the main mechanisms responsible for changes in the composition of the slag is the chemical interaction that occurs between liquid steel and molten mold powders. In this work, simulations were carried out via thermodynamics software *FactSage* with the purpose of evaluating the interactions between the liquid metal and slag. Three simple systems – a ternary (CaO-Al₂O₃-SiO₂), a quaternary (CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO) and a quinary (CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO-Na₂O) – and a Fe alloy saturated with aluminum and oxygen – 0,1%, 0,01% and 0,001% Al – were chosen to perform the simulations in order to evaluate the increase of Al₂O₃ in slag through the interaction between the dissolved aluminum in iron and silica present in the slag. The increase of alumina content in the slag was quantified for each of the three systems studied as a function of Al content and the ratio S/M (mold powder kg/t liquid metal). Cooling curves were performed for slags – that suffered changes in their composition – to assess the influence of the composition variation on the behavior of slags, based on the pseudo-binary diagrams. Calculations of viscosity for these slags through the IRSID model to analyze the influence of chemical composition on the viscosity were performed. For the conditions chosen, it was shown that changes in chemical composition of the slag due to interactions between liquid metal and slag are significant, affecting the properties of fluxing powders, such as the solidification behavior and viscosity.

Key-words: Computational thermodynamics. Mold powders. Continuous casting. Alumina pick-up.

1 INTRODUÇÃO

Pós fluxantes são escórias sintéticas utilizadas no processo de lingotamento contínuo de aços. Tais pós exercem importantes funções que são vitais para o bom desempenho do processo de lingotamento e para a qualidade superficial dos produtos lingotados, a saber: (i) promoção do isolamento térmico e químico do aço, (ii) absorção das inclusões não-metálicas provenientes do aço, (iii) promoção da lubrificação do molde e (iv) controle da transferência de calor entre o aço e o molde. Entre estas funções, as duas últimas são as mais importantes. Para tanto, os pós devem apresentar propriedades (viscosidade, temperaturas características etc.) que devem estar de acordo com as condições de operação da planta, com a forma e com o tipo de aço a ser lingotado. Tais propriedades estão diretamente relacionadas à composição química dos pós fluxantes. Escórias constituídas com a mesma composição química podem apresentar comportamentos diferentes devido a diferenças em sua constituição mineralógica. Uma quantidade maior ou menor de um determinado componente pode alterar as propriedades da escória interferindo no seu desempenho durante o processo.

Durante o processo de lingotamento contínuo, o pó fluxante sofre alterações em sua composição química original. As variações ocorridas na composição do pós fluxantes alteram as propriedades da escória que, por sua vez, agem sobre as funções exercidas por esta, tendo reflexo na operacionabilidade do processo e na qualidade superficial dos aços produzidos via lingotamento.

A alteração da composição do pós fluxantes durante o processo de lingotamento se dá através da absorção de inclusões não-metálicas existentes no aço, da interação de óxidos redutíveis constantes na escória com elementos oxidantes presentes no aço líquido e pela evaporação de álcalis e fluoretos da escória.

Na produção de aços acalmados ao alumínio, um fator importante a ser considerado é a variação da composição da escória devido ao aumento do teor de Al_2O_3 nesta. Este aumento tem origem em dois mecanismos distintos: (i) devido à absorção de inclusões Al_2O_3 presentes no aço como resultado da desoxidação e (ii) devido à interações químicas entre o Al no aço e os óxidos do pó fluxante líquido.

No presente estudo, objetivou-se inicialmente avaliar o incremento de alumina à escória por meio da interação química entre o alumínio dissolvido no aço e a sílica presente na escória. Para tanto, foram realizadas simulações via aplicativo *Factage* que

permitiram quantificar o aumento no teor de Al_2O_3 da escória segundo o mecanismo (ii) supracitado.

Assim sendo, foram escolhidos três sistemas simples (ternário – $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, quaternário – $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ e quinário – $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Na}_2\text{O}$) para interagir com uma liga Fe-O-Al, duplamente saturada em oxigênio e alumínio, com diferentes teores de Al (0,1%, 0,01% e 0,001%) para a realização das simulações. Um dos parâmetros avaliados para a análise do aumento do teor de alumina da escória foi o teor de alumínio dissolvido no ferro líquido. Outro parâmetro importante estudado foi a influência da razão S/M (kg de pó fluxante/t ferro líquido) sobre o incremento de alumina sofrido pela escória. As simulações foram realizadas isotermicamente na temperatura de 1600°C.

Para avaliar a influência da composição química dos pós fluxantes sobre seu desempenho durante o processo de lingotamento, foram realizadas curvas de resfriamento das escórias, antes e após a interação, com a intenção de verificar o efeito que o aumento do teor de alumina da escória produz sobre comportamento desta. Foram identificadas as fases presentes durante a solidificação da escória, dando-se uma maior atenção àquelas que precepitam no início do resfriamento, a temperatura de precipitação correspondente e o teor de Al_2O_3 presente na escória sendo resfriada. Os resfriamentos foram avaliados no intervalo de 1600-1100°C.

Por fim, dentro da avaliação da influência da variação da composição da escória sobre as propriedades dos pós fluxantes, cálculos da viscosidade pelo método IRSID foram realizados visando avaliar a influência do aumento do teor de alumina da escória sobre viscosidade dos pós fluxantes. As viscosidades foram calculadas em intervalos de temperatura de 100°C – de 1100°C a 1600°C.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Lingotamento Contínuo

2.1.1 Histórico

O método tradicional utilizado para a transformação de aço líquido em um produto sólido consiste no vazamento do metal líquido em lingoteiras de ferro fundido que, com o passar do tempo, foram sendo projetadas em diferentes versões, buscando a incorporação de inovações tecnológicas que conduzissem a um maior rendimento do processo [1].

O lingotamento contínuo foi primeiro tentado, como processo, por G. Sellers e J. Laing, por volta de 1840, nos Estados Unidos, com uma máquina composta de um molde, um pino central e de uma máquina extratora para a fabricação de tubos de chumbo. As primeiras experiências com o lingotamento contínuo de aços foram realizadas por H. Bessemer, 1865, e T. Daelen, 1887 [2]. Embora constituísse de uma proposição tecnicamente rudimentar, já apresentava as partes essenciais que hoje integram uma moderna máquina de lingotamento contínuo, com molde refrigerado por água e aberto nas partes inferior e superior, um sistema de resfriamento secundário, barra falsa para início do processo, rolos extratores e dispositivo de corte do lingote [1]. No entanto, em 1933, S. Junhans proporcionou a disseminação do processo de lingotamento contínuo de aço em âmbito mundial através de sua invenção de oscilação do molde [2].

O desenvolvimento até os dias atuais está representado na Figura 1 de forma simplificada [2].

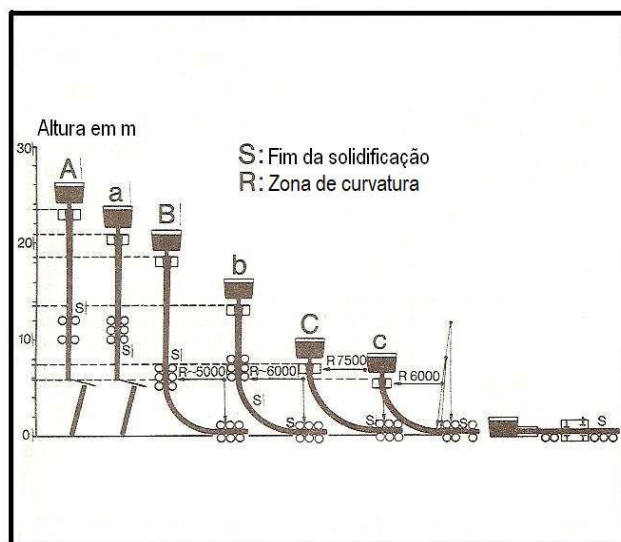


Figura 1. Tipos de instalações de lingotamento contínuo e sua evolução, de A até c [2].

A mudança e o desenvolvimento de novos tipos de unidades, iniciando pela máquina vertical, seguido pela curva, de arco, oval e máquina horizontal, foram causados por pressões de custo, exigências de qualidade do material lingotado continuamente (superfície e qualidade interna especial) e da máquina de lingotamento (aumento da capacidade de fundição com a redução dos investimentos e custos operacionais) [2].

2.1.2 Síntese do Processo

O lingotamento contínuo é um processo que objetiva a solidificação do aço líquido em um produto sólido semi-acabado com uma forma pré-determinada, de acordo com sua finalidade e utilização nas etapas posteriores da cadeia produtiva. Este processo permite a produção de aço em forma de tarugos (*billets*), blocos (*blooms*) e placas (*slabs*) finas e grossas (Figura 2). Por lingotamento também se obtém formas redondas, com dimensões entre $\phi 175$ e $\phi 220$, tiras e tira finas, com espessura entre 5 e 20 mm e inferiores à 5 mm, respectivamente [1, 3].

A solidificação do aço através do lingotamento contínuo é composta por três etapas de resfriamento realizadas em sequência: molde ou resfriamento primário, região de *sprays* ou resfriamento secundário e região de radiação livre ou resfriamento terciário [1]. A Figura 3 apresenta um esquema simplificado de um veio do processo de lingotamento contínuo (uma máquina de lingotamento contínuo pode ter diversos veios). O princípio básico do processo de lingotamento contínuo consiste no vazamento do aço líquido verticalmente de uma panela para o distribuidor e desse para o interior do molde de cobre aberto no topo e na base e refrigerado por água [3]. A alimentação do molde pode ser realizada por meio de dois diferentes mecanismos localizados na parte inferior do distribuidor: (i) por jato aberto, sem utilização de canal de alimentação (válvula ou tubo) podendo ou não ser realizada proteção contra a atmosfera e (ii) por válvula submersa ou longa, geralmente de sílica fundida ou de alumina-grafite, comum nos aços acalmados ao Al e Si [1]. A solidificação do aço tem início no molde, onde o calor é extraído através das paredes deste, por onde circula água, formando uma casca sólida. Esta casca deve ser suficientemente espessa a ponto de suportar a pressão que o aço líquido exerce (pressão ferrostática) e as tensões mecânicas de extração do lingote, evitando seu rompimento e o conseqüente vazamento de aço líquido, presente no interior do lingote, e a interrupção do processo (*breakout* – escoamento de aço líquido através de uma ruptura da casca).

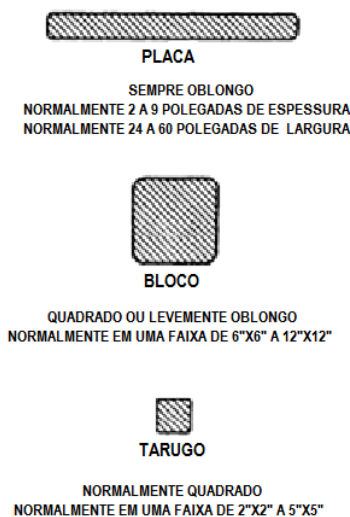


Figura 2: Seções transversais e dimensões típicas dos produtos lingotados [4].

A fim de evitar a aderência da casca sólida formada sobre a superfície interna do molde, é adotado (i) um sistema de lubrificação da pele solidificada em conjunto com (ii) um mecanismo que promove um movimento oscilatório ao molde. Estes dois princípios são fundamentais para garantir o sucesso do processo.

O molde oscila, alternando movimentos de subida e descida que são ajustados através de dois parâmetros denominados curso e frequência. O curso é distância em milímetros percorrida pelo molde durante o movimento de subida e descida; a frequência é o número de ciclos por minuto (cpm) com que o molde se desloca verticalmente. O ajuste destes parâmetros definirá o poder de lubrificação do molde sobre o aço lingotado, chamado de tempo de estripamento negativo, que nada mais é do que a velocidade em que a descida do molde é maior do que a velocidade de extração da pele solidificada [3].

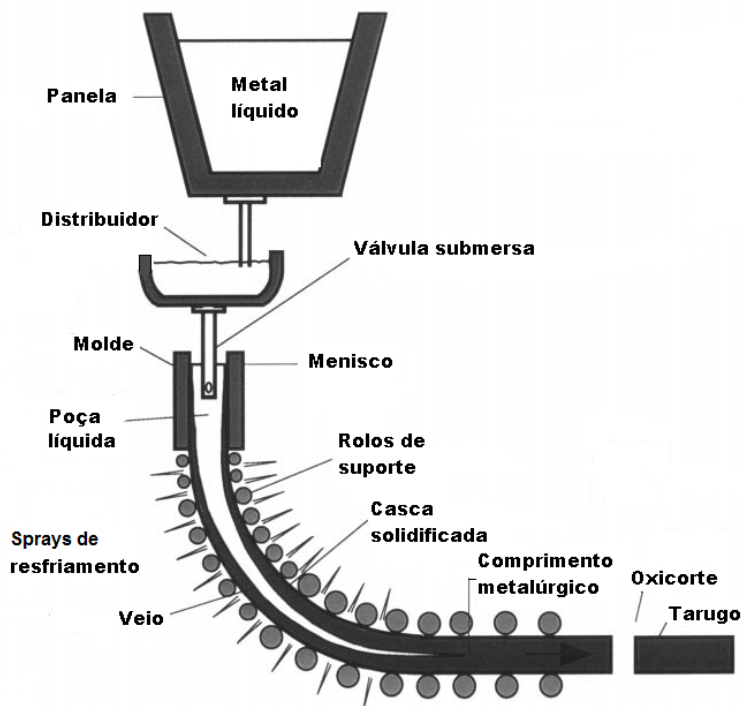


Figura 3: Esquema simplificado do processo de lingotamento contínuo [5].

A prática normal de lubrificação – utilizada no lingotamento de placas, tarugos e blocos – consiste, para o caso de vazamento com jato aberto, no uso de óleos lubrificantes na interface metal/molde. Para vazamentos realizados com válvula submersa são utilizados *pós para a lubrificação*, que também servem para proteger a superfície do metal líquido [1], como será abordado mais adiante.

O lubrificante exerce influência direta sobre a qualidade superficial do metal. Diversos defeitos são atribuídos a uma lubrificação inadequada, dentre eles pode-se citar: palhas, sangrias, *pinholes*, trincas transversais e depressões. Segundo Garcia *et al.* [1], o aumento na qualidade superficial dos lingotes somente será alcançado quando os mecanismos inerentes aos processos de lubrificação forem entendidos.

Após deixar o molde, o lingote continua a sofrer o processo de resfriamento, porém, agora, ele é resfriado com o borrifamento de água, ou por uma mistura de ar e água, através de chuveiros (*sprays*) diretamente sobre sua superfície, que estão posicionados ao longo da máquina de lingotamento, de forma intercalada aos pares de rolos de suporte, sendo alguns deles também extratores. O avanço da solidificação significa que ocorre um aumento gradativo da espessura da pele, até que se complete toda a solidificação do aço líquido existente no interior do invólucro [3]. A condução do lingote por entre os pares de rolos existentes na máquina continua até a parte final do equipamento, onde está posicionado o último par de rolos, fixado em sua estrutura.

Neste ponto da máquina, toda a solidificação do lingote deverá, obrigatoriamente, ter ocorrido [3]. O resfriamento nesta região ocorre através de radiação livre. Nesta zona, chamada de resfriamento terciário, a transferência de calor também ocorre através da convecção com o ar e por condução entre o lingote e os rolos extratores, sendo esta última muito pouco influente, podendo ser desconsiderada.

Em toda extensão da máquina tem-se a formação de uma placa de grande comprimento em peça única, equivalente à altura do nível de aço no molde até a máquina de corte, podendo chegar a aproximadamente 50m, dependendo do projeto de cada equipamento [3]. Após a etapa de resfriamento terciário, o produto semi-acabado segue para o corte (por tesoura ou maçarico) e, via caminho de rolos, para um leito de resfriamento.

Depois de cortado, o semi-acabado é devidamente identificado, conforme critérios específicos adotados por cada fábrica, seguindo o fluxo de produção indicado para cada tipo de aço produzido pela máquina. Podem, em situações especiais definidas pelo fabricante de aço, ser levados diretamente para a linha de laminação, sem a necessidade de uma inspeção prévia – o comprimento de corte segue especificações da etapa de conformação mecânica a qual o produto será submetido. Ou então, como normalmente acontece, são resfriados até a temperatura ambiente, para em seguida sofrer inspeção segundo padrão próprio de cada usina [3]. O produto semi-acabado pode também ser enviado diretamente para a venda no mercado interno ou externo.

2.1.3 Vantagens do Lingotamento Contínuo frente ao Lingotamento Convencional

O método tradicional, conhecido como lingotamento convencional, consiste em colocar o aço líquido, depois de pronto, em moldes individuais, onde são resfriados até sua completa solidificação. O resultado é um produto chamado lingote que, por sua vez, é aquecido e laminado na forma de placas, tarugos ou perfis, conforme o projeto de cada instalação. Cada lingote é lingotado de forma independente. Após o enchimento das chamadas lingoteiras, o aço solidificava com o decorrer do tempo para, então, os lingotes serem removidos através do processo de estripagem [3].

Os produtos lingotados através do processo tradicional davam conta, em 2008, de 8,3% do total de aço bruto fabricado no mundo, produzidos por vazamento ou por alimentação pelo fundo do líquido nos moldes [6].

O lingotamento contínuo, por sua vez, perfaz mais de 90% da produção mundial de aço [7]. As vantagens que o processo de lingotamento contínuo apresenta em relação ao processo de lingotamento tradicional são bastante significativas. Os principais benefícios do lingotamento contínuo sobre o lingotamento convencional serão discutidos de forma sucinta a seguir.

Economia de energia e aumento da produção: o processo de lingotamento contínuo economiza energia diretamente através da eliminação de passos intensivos de energia e indiretamente através do aumento da produção [4]. O processo de produção convencional de lingotes, no qual os lingotes são reaquecidos e laminados em formas semiacabadas, consome cerca de 300.000 kcal de energia por tonelada de aço, do aço líquido ao produto semiacabado. O processo de lingotamento contínuo de aço, por outro lado, consome 50.000 kcal/ton, o que significa um economia de energia próximo de 80% sobre o processo de produção de lingotes [8]. O processo de lingotamento contínuo foi primeiramente adotado para aços carbono de fornos a arco elétrico, pois sua produtividade combinava com este tipo de processo e o processo de lingotamento contínuo trouxe um grande ganho na produtividade e na qualidade do aço [9]. A produtividade dos equipamentos de lingotamento contínuo depende do tamanho da seção lingotada e da velocidade de lingotamento. Durante a década de 70, a velocidade de lingotamento para placas de 250x2000 mm, por exemplo, aumentou de 0.6 m/min para 1.5 m/min e a produtividade teórica de máquinas de dois veios saltou de 280 para 700 ton/h. A taxa de operação que influencia fortemente a produtividade também aumentou de 50% para aproximadamente 90%, graças à sequência de lingotamento e outros desenvolvimentos tecnológicos, tais como a rápida troca de molde e a alta velocidade de preparação da barra falsa [8]. O aumento na produtividade também resulta do aumento do rendimento e maior tonelagem de aço, melhor condições de trabalho e pela redução no tempo de produção desde o vazamento do aço líquido até a produção das formas semiacabadas [4].

Melhoria da qualidade do aço: diversas indústrias têm reportado sobre a melhoria da qualidade de aços lingotados continuamente. Um número reduzido de passos e o maior controle automático do processo conduzem a menos defeitos no aço. Tem havido melhorias permanentes no processo, particularmente na produção de placas para produtos planos que requerem alta qualidade superficial [4]. Este processo proporciona aços com melhor qualidade estrutural e mais constância, em função das taxas de resfriamento mais elevadas. Obtenção de melhor acabamento superficial e mais

regularidade pela eliminação de defeitos como gotas frias, escamas e dobras, que ocorrem no lingotamento convencional [1].

Redução da poluição: o processo de lingotamento contínuo produz menos poluição do que o processo de lingotamento tradicional uma vez que algumas etapas são eliminadas, tais como, forno poço e de reaquecimento – exigindo menos energia e gerando menos poluição. O aço em temperatura elevada fica exposto ao ar por menos tempo, evitando a formação de particulados transportados pelo ar [4]. Os aços produzidos para lingotamento contínuo são sempre acalmados, ou seja, a quantidade de alumínio presente em seu interior é superior a 0,02%. Uma vez acalmado, o aço líquido apresenta forte tendência a reagir novamente com o oxigênio presente na atmosfera [3].

Ainda sobre as vantagens do processo de lingotamento contínuo sobre o método de lingotamento convencional, pode-se citar a redução do tempo e de etapas de lingotamento, bem como a eliminação da bateria de lingoteiras maciças, ‘cabeças quentes’, pontes transportadoras e estripadores [1]. Outro fator que contribuiu para disseminar o processo de lingotamento contínuo é a capacidade de produzir diferentes formas de seção transversal (vide Figura 2).

2.1.4 Qualidade dos Produtos Gerados via Lingotamento Contínuo

O aço processado via lingotamento contínuo pode apresentar uma gama de defeitos referentes à qualidade do produto. Um dos problemas mais sérios de qualidade no processo de lingotamento contínuo de aços é a formação de trincas que podem alcançar qualquer lugar da superfície ou do interior dos produtos lingotados [1]. A Figura 4 fornece uma relação dos possíveis defeitos que podem ser encontrados no interior dos lingotes obtidos através de lingotamento contínuo.

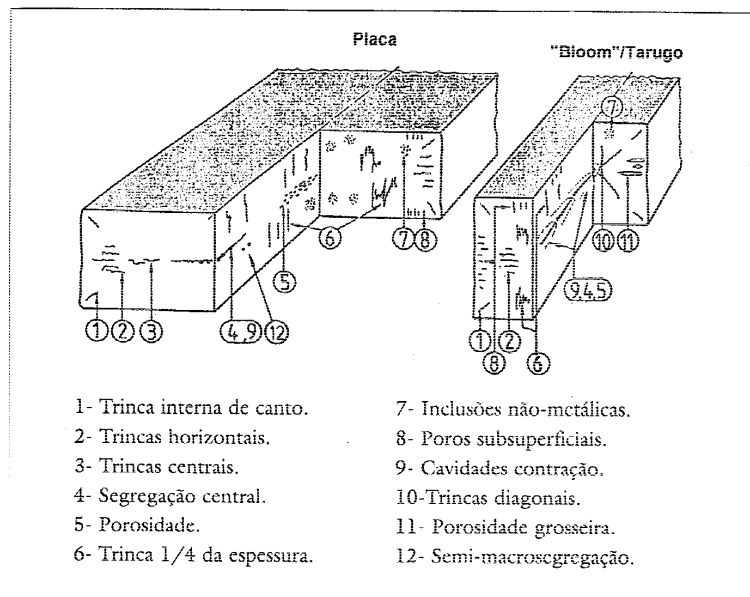


Figura 4: Defeitos internos encontrados em aços produzidos por lingotamento contínuo [3].

A Figura 5 mostra os possíveis defeitos que podem ser encontrados na superfície de placas, blocos e tarugos. Estes defeitos podem e devem ser removidos, para que não afetem a qualidade do produto acabado. A remoção acontece através de um processo denominado escarfagem. Este processo consiste em utilizar um maçarico de grande porte, que aceso, é posicionado diretamente sobre o defeito, promovendo a fusão da área defeituosa e a consequente remoção do defeito, podendo ser realizado de forma manual ou automática [3]. Em outros casos, a retirada de defeitos superficiais também pode ser realizada por meio de esmerilhamento.

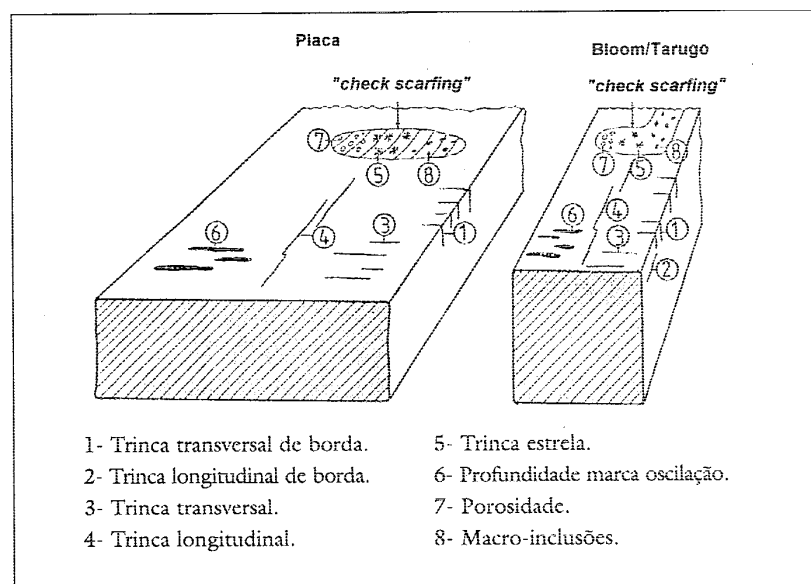


Figura 5: Trincas e outros defeitos em aços lingotados [3].

Os produtos lingotados em que os defeitos não se consegue remover pelo processo de escarragem são sucateados, retornando para a linha de refino para compor a carga de outra corrida [3].

2.1.5 Lubrificação do Molde

Conforme comentado, em qualquer processo de lingotamento contínuo (placa, bloco ou tarugo) deve ser usado um lubrificante para evitar a aderência da pele de aço formado nas paredes do molde [3]. Em processos de lingotamento contínuo de tarugos, blocos e placas com vazamento com jato aberto, o tipo de lubrificante utilizado é o óleo lubrificante. Já para o caso de vazamento através de válvula submersa, a lubrificação é desempenhada pelo uso de pós, que também servem para proteger a superfície do metal líquido. O mecanismo utilizado para a injeção de óleo lubrificante difere do utilizado para adicionar o pó ao molde. O mecanismo consiste em pequenos canais, ou chanfros, em todas as faces do molde, no qual o fino filme de óleo é derramado pela parede do molde [1].

Existem no mercado uma variedade de óleos – vegetais, sintéticos, minerais e misturas – que estão em uso para a lubrificação de moldes. Dentre os óleos empregados estão o óleo vegetal, óleo de colza, à base de soja etc. [1].

Pós fluxantes, ou pós de molde ou simplesmente fluxantes, são escórias sintéticas utilizada para a lubrificação de moldes no lingotamento contínuo, quando o vazamento de metal líquido do distribuidor para o molde é realizado pelo tubo de imersão (válvula submersa). Estes pós foram desenvolvidos a partir de pós sintéticos utilizados (como ‘antiaderente’) no lingotamento estático convencional, no intuito de suprir a necessidade e o desenvolvimento de novos aços [1].

2.2 Pós Fluxantes para Lingotamento Contínuo

Para desempenhar as suas funções, o pó fluxante é continuamente alimentado sobre a superfície do aço líquido durante o processo de lingotamento. Devido à elevada temperatura em que o aço líquido se encontra, ocorre a fusão do pó [10].

Ar difunde através do leito formado pelo pó não sinterizado e através dos espaços criados pela contração da camada de pó sinterizada [7]. O carbono presente no pó queima e reage na presença de ar – há a reação do carbono com o oxigênio – para formar uma atmosfera redutora de CO (g) que protege o aço líquido contra a oxidação

[11, 12]. O líquido resultante da fusão do pó fluxante de forma descendente entre as paredes do molde e a casca de aço em solidificação/solidificada. O fluxante acima do aço fundido (*liquid pool*) geralmente consiste de quatro camadas distintas, que podem ser visualizadas na Figura 6 [10].

É esperado que os fluxantes de molde sejam ‘flexíveis’ e ‘indulgentes’ para compensar as inúmeras variações nas condições de lingotamento contínuo [11], ou seja, o pó fluxante deve ser capaz de tolerar alterações das condições operacionais da planta sem que estas prejudiquem seu desempenho de modo a comprometer o processo e a qualidade dos produtos semiacabados.

Dado às grandes diferenças nas condições de lingotamento em diferentes plantas, não surpreende que fluxantes cujo sucesso de operação em uma determinada planta é conhecido, frequentemente não possuam o mesmo desempenho em outra planta. Os principais fatores que afetam o desempenho dos pós fluxantes são [13]:

- Condições de lingotamento (velocidade de lingotamento V_c , características de oscilação etc.);
- Tipo de aço e dimensões do molde;
- Controle do nível do molde (que pode conduzir a depressões etc.);
- Fluxo de metal (uma vez que fluxo turbulento pode levar a vários problemas como, por exemplo, aprisionamento de gás e escória).

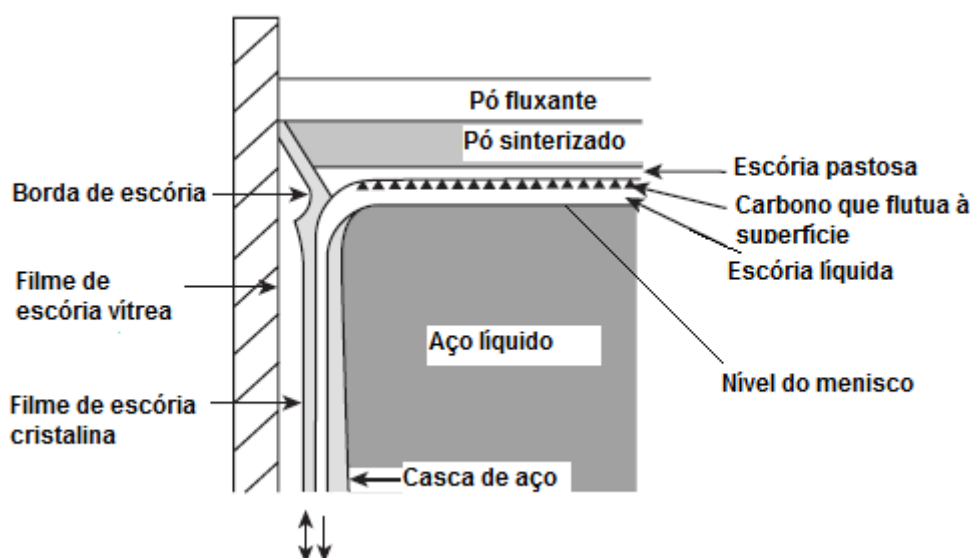


Figura 6: Esquema do pó fluxante no molde de lingotamento contínuo [11].

A camada de fluxante entre o molde e a casca de aço solidificada, abaixo do menisco, consiste em um filme sólido (escória sólida) que está diretamente em contato

com as paredes do molde e um filme líquido (escória líquida) que está em contato direto com a superfície do metal em solidificação. Porém, não se sabe ao certo se esta camada de fluxante toma a forma de um filme fino que recobre por completo a superfície ou se ele é mais intermitente em natureza e somente cobre a superfície de forma parcial [10].

2.2.1 Funções dos Pós Fluxantes

Pós fluxantes são escórias sintéticas utilizadas no processamento do aço via lingotamento contínuo com o objetivo de promover maior qualidade superficial dos aços lingotados [10]. Para tanto, um pó fluxante para lingotamento contínuo deve satisfazer várias solicitações incluindo: isolamento térmico, isolamento químico, absorção de inclusões, lubrificação e promoção de transferência de calor uniforme da casca de aço em solidificação para o molde de cobre. A importância relativa dessas propriedades varia de acordo com o tipo de aço lingotado, com as condições preponderantes de lingotamento e os requerimentos finais do aço [14]. Dos papéis que os pós fluxantes devem desempenhar, a lubrificação e a transferência horizontal de calor são as mais importantes para um perfeito desenvolvimento do processo de lingotamento contínuo. Tais funções são melhor detalhadas a seguir.

2.2.1.1 Lubrificação

O pós fluxantes devem atuar para promover um filme lubrificante entre a casca sólida em formação e o molde resfriado por água [15].

A força de atrito é um efeito mecânico na área de contato entre a casca do aço em solidificação e as placas de cobre do molde, afetando a qualidade superficial dos aços e a produtividade de lingotamento [16]. No molde, o atrito é considerado como tendo origem em dois mecanismos: (i) o movimento do molde relativo à casca solidificada que ocorre em contato com um filme de escória líquida e causa uma força de atrito devido à viscosidade do filme – a força de atrito gerada através deste mecanismo é chamada de ‘lubrificação líquida’; (ii) o movimento relativo que ocorre entre a parede do molde e o filme de escória sólida – a força de atrito é gerada pelo contato sólido-sólido – é chamado de ‘atrito sólido’ [17].

A força de atrito líquida é atuante na parte superior do molde devido à alta temperatura e à pressão razoavelmente uniforme. Já, a força de atrito sólido ocorre na parte inferior do molde [18].

O atrito total é obtido pela soma das forças de atrito líquida (F_l) e sólida (F_s) [18]. A força de atrito líquida é dada pela Equação (1), onde V_m é a velocidade do molde, V_c é a velocidade de lingotamento, A é a área de contato molde/veio, η é a viscosidade e d_l é a espessura do filme de escória [15].

$$F_l = \eta(V_m - V_c)A/d_l \quad (1)$$

Esta equação assume que o gradiente de velocidade entre a camada sólida de aço e a parede do molde é linear, o que não condiz com a realidade, pois o gradiente de velocidade é afetado pelo gradiente de pressão estática e pelo gradiente de temperatura transversal [18]. É importante que exista lubrificação líquida por todo o veio, uma vez que problemas (tais como *star cracking*) podem ocorrer se a escória líquida cristalizar completamente na metade inferior do molde e a lubrificação líquida é perdida [13].

Uma viscosidade e/ou ponto de solidificação baixos tendem a fornecer melhor lubrificação, e isso ajuda a prevenir problemas de agarramento na parede do molde (*sticking*) [15].

Pela Equação (1), espera-se que o atrito líquido reduza com a diminuição da viscosidade da escória líquida; com o aumento da espessura do filme de escória (que ocorre quando a viscosidade do fluxante líquido e a velocidade de lingotamento diminuem, e a frequência de oscilação do molde aumenta); e com as reduções da velocidade de lingotamento e da área da superfície do molde [18].

Assumindo que o coeficiente de atrito de escorregamento sólido é independente da velocidade de lingotamento, o atrito sólido é dado pela seguinte equação:

$$F_s = \eta_s H \quad (2)$$

onde η_s é o coeficiente de atrito de escorregamento e H é a força resultante da pressão ferrostática (ρgh) [18].

A análise acima descrita implica que, para o caso da força de atrito ser controlada pela lubrificação líquida, a curva gerada por células de carga apresenta um comportamento senoidal, pois F_l é função da velocidade do molde. Por outro lado, se a força de atrito é controlada pelo atrito sólido, a curva de força poderá assumir uma forma de onde quadrada, ou seja, F_s possui um módulo constante e muda de sinal

dependendo da direção da velocidade do molde [19]. Este comportamento pode ser visualizado na Figura 7(a).

O efeito das propriedades dos fluxantes sobre o atrito no molde foi investigado, em um estudo abrangente, por Gilles *et al.* [19] no lingotamento de placas em alta velocidade [18]. Com base em dados obtidos em moldes instrumentados com células de carga, foram caracterizados cinco diferentes pós fluxantes através da análise dos perfis da força de atrito, como mostrado na Figura 7(b). Os pós com baixa temperatura de cristalização, E e B, resultaram em baixo atrito, tendo a forma de suas curvas arredondadas indicando que a lubrificação líquida é prevalecente. O fluxante A com alta temperatura de cristalização (1100°C e baixa viscosidade) resultou em um atrito elevado com um evidente forte componente de atrito sólido. A forma das curvas para os pós C e F, com temperatura de cristalização e viscosidade elevadas, também apresentaram um forte componente de atrito sólido [19].

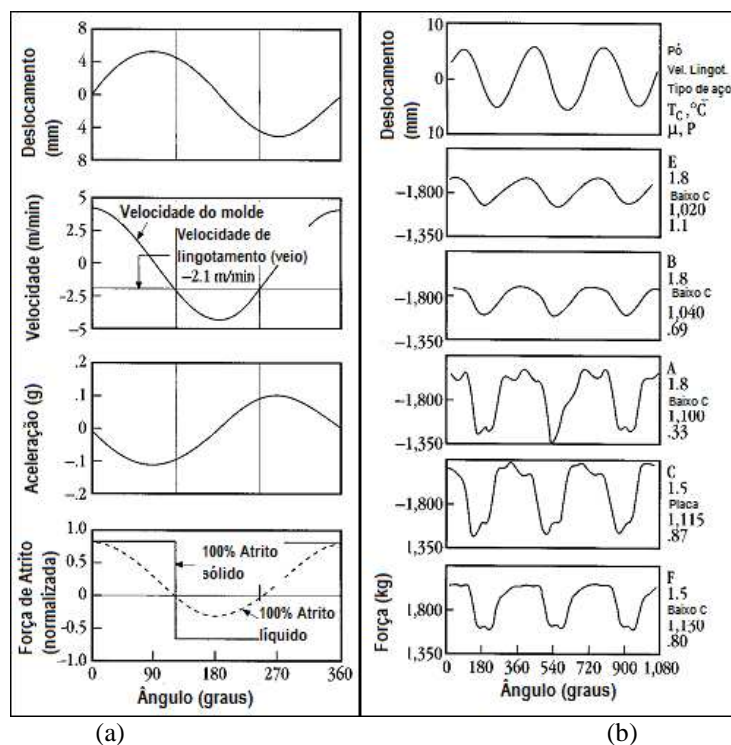


Figura 7(a) Deslocamento, velocidade, aceleração e curvas de força; (b) deslocamento instantâneo e curvas de força em um molde de lingotamento contínuo [18].

Gilles *et al.* [19] concluíram que as formas das curvas de atrito eram mais uma função da temperatura de transição do que da viscosidade para o intervalo das variáveis de seu estudo. Uma baixa temperatura de cristalização indica que o fluxante líquido, na forma de um filme lubrificante, está presente sobre a maior parte do comprimento do molde fornecendo, assim, um maior potencial para a lubrificação hidrodinâmica [18].

Dados de diferentes plantas revelaram que as forças de atrito, como função da velocidade de lingotamento, passam por um valor mínimo [18]. Wolf [20] atribuiu este comportamento à transição de atrito líquido para misto. Um atrito elevado a baixas velocidades de lingotamento foi tomado como sendo causado por uma temperatura média mais baixa do filme de escória devido à temperatura mais baixa da superfície da placa [18]. Wolf [20] acredita que tal fato poderia estar ligado a um consumo excessivo de pó fluxante em um regime de baixa velocidade, o que conduziria a uma profundidade da poça de escória abaixo do requerido para uma infiltração estável de fluxante [18].

O aumento da força de atrito no lingotamento em alta velocidade é causado por uma diminuição da espessura do filme de escória líquida e a um aumento da velocidade relativa entre o molde e o lingote ($V_m - V_c$) [18].

A influência da velocidade de lingotamento sobre a força de atrito deve ser analisada cuidadosamente, uma vez que a força de atrito depende também da frequência de oscilação do molde.

Estudos realizados por Ma *et al.* [21] sobre o comportamento da lubrificação e da força de atrito no molde no lingotamento de placas com osciladores hidráulicos, revelou que uma mudança brusca na velocidade de lingotamento aumenta imediatamente a força de atrito, retomando seu valor estacionário após a velocidade de lingotamento retornar ao seu nível regular. Foi considerado que uma variação séria e transiente da velocidade de lingotamento conduzirá a uma forte flutuação no nível do menisco, entretanto, a transferência de calor e a lubrificação do pó em diferentes partes do molde torna-se não uniformes e menos eficazes. Variações na velocidade de lingotamento também promovem aumento do atrito; portanto, um forte incremento no nível de atrito deve ocorrer [21].

Os fatores que influenciam a força de atrito estão resumidos na Figura 8 abaixo:

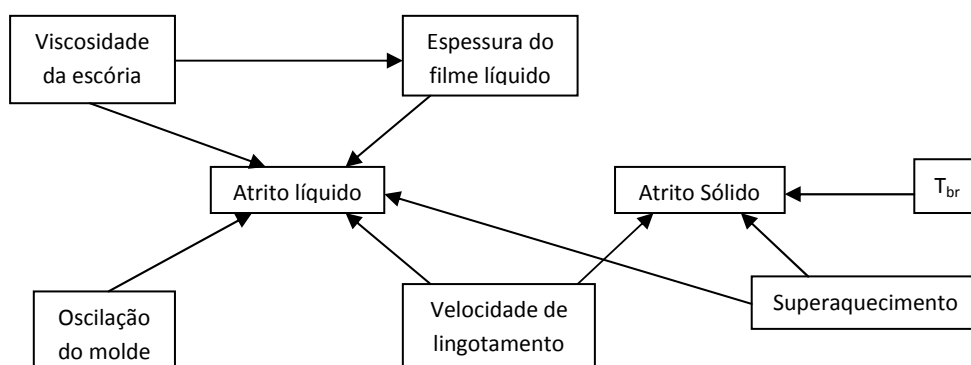


Figura 8: Representação esquemática dos fatores que afetam a força de atrito exercida sobre a casca; T_{br} = *break temperature* [12].

As únicas propriedades que são importantes para a lubrificação são a viscosidade e a *break temperature*, T_{br} [13]. Ambas as propriedades serão discutidas posteriormente.

2.2.1.2 Transferência de Calor

A transferência de calor no molde é um dos fenômenos mais importantes que ocorrem durante o processo de lingotamento contínuo do aço, em conjunto com a lubrificação [22]. A transferência de calor no molde do lingotamento contínuo envolve uma série de fenômenos complexos que prosseguem simultaneamente. Tais fenômenos, que controlam o processo de transferência de calor, exercem influência sobre a qualidade dos produtos. Se a taxa de extração de calor é excessiva e/ou desigual, tensões termicamente induzidas são geradas na casca, podendo dar origem a trincas longitudinais. Por outro lado, uma extração de calor insuficiente pode conduzir à formação de uma casca fina do tarugo que está mais propensa ao abaulamento e ao *breakout* [22].

A transferência de calor da interface líquido/sólido do aço para o molde é realizada através dos seguintes mecanismos [22]:

- 1) Transferência por convecção no aço líquido;
- 2) Condução através da casca de aço solidificada;
- 3) Transferência de calor através da camada de fluxante infiltrando entre o molde e o lingote;
- 4) Transferência de calor entre qualquer espaço de ar entre o lingote e o molde;
- 5) Condução através da parede do molde;
- 6) Convecção na interface molde/água de resfriamento.

A condução de calor através da escória depende da espessura e condutividade de suas camadas, as quais, por sua vez, dependem de seu perfil de velocidade, temperatura de cristalização, viscosidade e estado (vítreo, cristalino ou líquido). Quando uma camada é formada diretamente sobre a superfície do molde no início ou durante o lingotamento, ela irá se formar em um estado vítreo. Se existir força motriz suficiente, em outras palavras, se existir tempo bastante e a temperatura for suficientemente alta, irá acontecer a devitrificação da camada, resultando em uma fase cristalina [23].

A transferência de calor através do *gap* interfacial governa o fluxo do calor deixando o aço, q_{int} , para entrar no molde. Para realizar este cálculo em cada posição ao longo do molde, Meng *et al.* [24] desenvolveram um modelo que avalia um coeficiente de transferência de calor efetivo, h_{gap} , entre a temperatura da superfície da casca de aço, T_s , e a face quente da parede do molde, T_{mold} :

$$q_{int} = h_{gap} (T_s - T_{mold}) \quad (3)$$

Neste modelo, a condução de calor depende das resistências térmicas das quatro diferentes camadas dos materiais presentes no *gap*: marcas de oscilação, escória líquida, escória sólida e possível presença de ar. Tais fatores dependem da média de tempo dos perfis de espessura na saída do molde das diferentes camadas e suas respectivas condutividades térmicas. A condutividade térmica depende principalmente da cristalinidade da camada de escória e da evolução interna dos gases dissolvidos formarem bolhas [24].

Em outro estudo, Mills *et al.* [13] classificam a transferência de calor em vertical e horizontal. Um decréscimo na transferência de calor vertical reduz (i) o número de *pinholes* e (ii) a profundidade das marcas de oscilação pela redução do comprimento do menisco do aço. Por outro lado, a transferência de calor horizontal possui maior significância, uma vez que esta tem influência direta sobre a qualidade superficial do aço.

A transferência de calor horizontal envolve dois mecanismos, a condutividade reticular (k_c) e a condutividade por radiação (k_R). A condutividade radiante envolve absorção e reemissão da energia e pode ser o mecanismo de transferência dominante em materiais vítreos em temperaturas elevadas. Por outro lado, k_R pode ser reduzido pela presença de um filme de (i) cristais que espalham a radiação e (ii) óxidos de metais de transição (ex. FeO) que absorvem a radiação. Estima-se que $k_R = 10-30\% k_c$ para a transferência de calor através de filmes de escória formados durante o lingotamento de placas [13, 25].

A resistência global à transferência de calor (R) entre a casca e o molde pode ser representada por uma série de resistências, Equação (4).

$$R_{total} = R_{Cu/st} + (d/k)_l + (d/k)_{gl} + (d/k)_{cry} \quad (4)$$

onde $R_{Cu/sl}$ é a resistência interfacial entre o molde de cobre e a escória, d e k são a espessura e a condutividade térmica das camadas no filme de escória e os índices l , gl e cry indicam as camadas líquida, vítrea e cristalina, respectivamente [13]. Os termos da Equação (4) que afetam R_{total} são (a) $R_{Cu/sl}$ e (b) a espessura do filme de escória sólida, i.e., $d_{solid} = d_{gl} + d_{cry}$ [25]. A Figura 9 apresenta um esquema das resistências térmicas que influenciam a transferência de calor horizontal.

Uma vez que a maior resistência à transferência de calor reside entre a casca sólida de aço e a parede do molde, os fatores que afetam diretamente a espessura do espaço que separa a camada solidificada e a parede de cobre do molde irão controlar a extração de calor. A transferência de calor também é regulada pelas propriedades do fluxante que se infiltra no *gap* entre o aço e o molde [22].

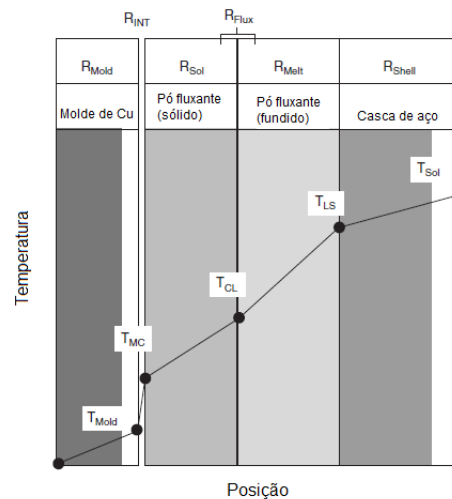


Figura 9: Representação esquemática da resistência térmica que afeta a transferência de calor horizontal [11].

Diversos estudos têm sido realizados para analisar a influência dos parâmetros de lingotamento sobre a transferência de calor entre a parede do molde e o lingote de aço. Dentre os principais parâmetros estão a velocidade de lingotamento, a composição química do aço e as propriedades dos pós fluxantes. A geometria do molde, a frequência de oscilação, o projeto de SEN (*submerged entry nozzle*), juntamente com sua profundidade e, recentemente, o teor de hidrogênio dissolvido no aço líquido também têm sido relacionados ao fluxo de calor no molde [22].

A Figura 10 apresenta um perfil típico do fluxo de calor no molde para placas determinado através de dados de temperatura do molde em testes em plantas. Há um máximo de fluxo de calor no menisco, ou logo abaixo dele, que vai diminuindo em direção ao fundo do molde e aumentando suavemente antes da saída do molde.

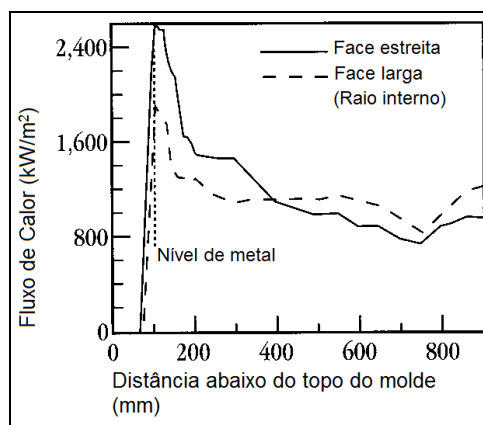


Figura 10: Perfil axial do fluxo de calor nas faces estreita e larga [22].

O declínio do fluxo de calor com a distância abaixo do menisco é devido:

- ao aumento do *gap* que separa a casca de aço solidificada da parede do molde;
- ao aumento da fração de sólidos de fluxante entre o lingote e o molde;
- ao aumento da espessura da casca sólida;
- à redução da convecção no interior do aço líquido.

2.2.1.3 Isolamento Térmico

O isolamento térmico é realizado principalmente pela manutenção de uma camada de pó não fundido de espessura suficiente sobre a camada de pó fundido [26]. O fluxante deve prevenir a solidificação parcial da superfície superior do aço no molde, particularmente no menisco, próximo às paredes do molde. O principal fator que influencia o isolamento é a densidade do fluxante não reagido. Porém, o tipo de carbono usado e as condições físicas do fluxante também podem afetar as propriedades do isolamento [10].

A redução do fluxo de calor vertical (q_{vert}) é também importante na diminuição da profundidade das marcas de oscilação e na mitigação de *pinholes* pela redução do comprimento do *hook* do menisco (Figura 11) [25]. O *hook* é o traço do menisco solidificado no interior do produto lingotado [27]. O isolamento térmico é dependente da natureza do leito de fluxante, mas, em geral, o isolamento aumenta: (i) na hierarquia pós > grânulos extrudados > grânulos esféricos; (ii) quando o tamanho dos grãos é reduzido; (iii) quando a espessura do leito de fluxante é aumentado; (iv) com a introdução de um agente exotérmico, tal como Ca/Si [25].



Figura 11: *Hook* no interior das marcas de oscilação [27].

2.2.1.4 Proteção Contra a Reoxidação

Uma camada contínua de escória fundida é efetiva na prevenção da oxidação do aço através do isolamento deste da atmosfera [10]. O pó é adicionado continuamente ao molde, formando três camadas: (i) uma camada de pó não reagido, (ii) uma camada sinterizada e (iii) uma poça de escória líquida. A presença de uma poça de escória líquida acima do menisco e a presença de partículas de carbono nas camadas sinterizada e de pó não reagido previnem a oxidação da superfície do aço. A espessura destas diferentes camadas irá afetar o grau no qual a camada de escória pode proteger o aço da oxidação. Camadas mais grossas irão promover uma proteção química mais eficiente [26].

2.2.1.5 Absorção de Inclusões

A escória líquida atua na absorção de inclusões não-metálicas que flutam do aço líquido. A absorção de inclusões sólidas é importante porque as propriedades mecânicas do aço são dependentes do número e do tamanho das inclusões presentes [25]. A principal inclusão não-metálica em aços acalmados ao alumínio (desoxidação do aço pelo alumínio) é a Al_2O_3 (alumina). Além disso, a alumina também pode se formar como resultado de reações entre o alumínio dissolvido no aço e óxidos redutíveis na escória (SiO_2 , FeO e MnO) ou por contato com o ar [26]. Em menor extensão tem-se o TiO_2 , proveniente de aços contendo Ti [12]. Este tópico referente à alumina será abordado posteriormente.

Assim sendo, a escória deve ser capaz de absorver e dissolver as inclusões não metálicas que emergem a interface aço/pó fundido e, ao mesmo tempo, para assegurar uma lubrificação estável entre o lingote e o molde, requer-se que as propriedades dos fluxantes não devam ser substancialmente alteradas pelo *pick-up* de alumina [28]. Mudanças na viscosidade e cristalização afetam a habilidade do fluxante lubrificar o lingote durante o lingotamento (uma vez que o aumento da viscosidade pode dificultar o influxo da escória no *gap* entre o aço e o molde de cobre) e para controlar a transferência de calor na área do molde (já que a cristalização diminui o coeficiente de transferência de calor da camada de escória solidificada próxima ao molde de cobre) [29].

O processo de absorção de inclusões envolve os seguintes passos [25]:

- 1) transporte das inclusões até a interface escória/metálico;
- 2) satisfazer as condições interfaciais requeridas para a passagem da inclusão para a fase sólida;
- 3) dissolução da inclusão pela poça de escória;
- 4) transporte para o interior da escória.

A separação das inclusões é promovida por: (a) um alto ângulo de contato entre inclusão, metal e escória (ângulos de contato $\theta = 130^\circ$ para Al_2O_3 e aço, e de 160° para TiN para um sistema aço inox (18 Cr / 8 Ni)/inclusão/escória têm sido registrados) e (b) molhamento da inclusão (a maioria das inclusões são molhadas pela escória) [25].

Riboud *et al.* (in [28]) mostraram que a emersão de partículas sólidas que chegam até a interface aço/escória líquida é sempre favorecida, independentemente da composição do fluxante, desde que o ângulo de contato fosse maior do que 90° . Isto significa que o fluxante de molde sempre molha as partículas de alumina.

Os fluxantes irão diferir uns dos outros por sua capacidade de dissolver as inclusões sólidas absorvidas durante o processo de lingotamento. Problemas de dissolução das partículas sólidas, assim que elas chegam à interface aço/pó fundido, conduzem a um fluxante heterogêneo saturado com sólidos que são carregados para a periferia do menisco. Estes sólidos podem ficar presos à casca de aço solidificada e dificultar a lubrificação, pois sua presença aumenta a viscosidade da escória líquida. As partículas sólidas também podem produzir uma transferência de calor não-uniforme, que, na pior situação, pode levar a *breakouts* [28].

A dissolução das inclusões é promovida por valores elevados de $(C_{sat} - C)$, i.e., a diferença entre a concentração de saturação e a concentração atual na escória. Portanto,

a dissolução é favorecida se o valor de C_{sat} for elevado (C_{sat} tem valores em torno de 40% para Al_2O_3 , 10% para TiO_2 , 2% ZrO_2 e 0-5% para TiN). Problemas no lingotamento de aços inoxidáveis relatam uma grande quantidade de sólidos de TiN e $CaTiO_3$ não dissolvidos na poça de escória que, por sua vez, aumentam dramaticamente a viscosidade [12, 25].

Em estudo realizado por Nakano *et al.* [30], o comportamento de absorção de Al_2O_3 pelo pó fluxante durante o processo de lingotamento contínuo foi estimado realizando-se um balanço de massa na poça de escória líquida, conforme Figura 12. Um pó com concentração inicial C_o de Al_2O_3 é adicionado ao molde e forma uma poça de escória líquida. O pó fluxante fundido absorve alumina que emerge do aço líquido e alcança a concentração C , que flui para fora da poça.

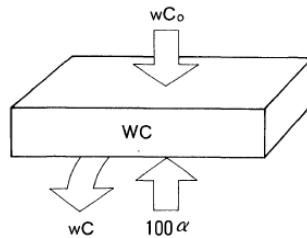


Figura 12: Balanço mássico de Al_2O_3 na poça de escória líquida [30].

O balanço mássico de Al_2O_3 realizado considerou que a quantidade de pó que é suprida no molde é igual à quantidade de pó fundido que deixa a poça de escória líquida e é apresentado a seguir (Equações 5 e 6):

$$\frac{dC}{dt} = \frac{\omega C_o + 100\alpha - \omega C}{W} \quad (5)$$

$$C - C_o = \frac{100\alpha}{\omega} \left[1 - \exp\left(-\frac{\omega t}{W}\right) \right] \quad (6)$$

onde C : concentração de Al_2O_3 na poça de escória líquida (%)

C_o : concentração de Al_2O_3 no pó original (%)

α : taxa de absorção de Al_2O_3 pela poça de escória líquida (g/s)

ω : taxa de consumo de pó e taxa de reposição (g/s)

W : peso da poça de escória líquida (g)

t : tempo (s).

Sendo que a taxa de absorção de Al_2O_3 , α , na Equação (6) pode ser expressa em termos da taxa de absorção por unidade de área, β , Equação (7).

$$C - C_o = \frac{100\beta}{\rho_m v Q} \left[1 - \exp\left(-\frac{\omega \rho_m v}{\rho_p L_p} t\right) \right] \quad (7)$$

onde β : taxa de absorção de Al_2O_3 pela poça de escória líquida ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$)

v : velocidade de lingotamento (cm/s)

Q : consumo de pó (g/g de aço)

L_p : espessura de poça de escória líquida (cm)

ρ_m : densidade do aço (g/cm^3)

ρ_p : densidade do pó fundido (g/cm^3)

A variação do teor de Al_2O_3 ($C-C_o$) no pó fundido com o tempo está representada pelo gráfico da Figura 13, calculado através da Equação (7). A Figura 13 mostra que a quantidade de Al_2O_3 na poça de escória líquida aumenta com o tempo de acordo com α ou β e se aproxima gradualmente a um valor que corresponde a α ou β . Isto concorda com o fato que quando se assume que o tempo, t , é infinito nas Equações (6) ou (7), o aumento de teor de Al_2O_3 na poça de escória líquida ($C-C_o$) converge para $100\alpha/\omega$ ou $100\beta/\rho_m v Q$ [30].

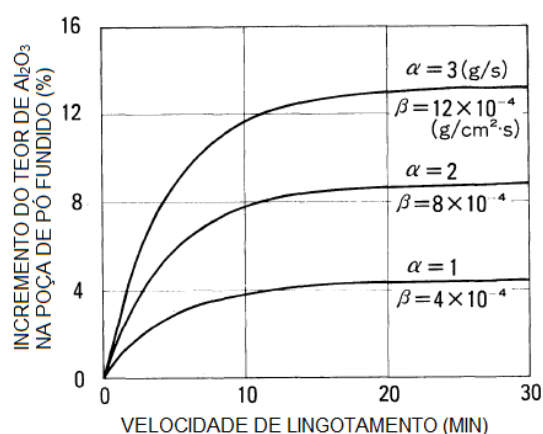


Figura 13: Variação calculada do teor de Al_2O_3 na poça de pó fluxante líquido [30].

Diversos outros estudos concluíram que a dissolução da alumina é assistida por:

- uma escória líquida homogênea e de baixa viscosidade;
- um aumento no teor de fluoreto (com $\text{NaF} > \text{LiF} > \text{CaF}_2$);
- troca de Na_2O por Li_2O ;

- um aumento da basicidade (percentagem de CaO/percentagem de SiO₂);
- uma redução do teor inicial de Al₂O₃.

Emi *et al.* (in [28]) mostraram o efeito da basicidade e do teor de alumina na taxa de dissolução de Al₂O₃ (Figuras 14(a) e 14(b) respectivamente). Para um valor maior do que 1.1 da razão CaO/SiO₂, a taxa de dissolução, K , aumenta acentuadamente. Por outro lado, para valores superiores a 2, a taxa de dissolução diminui, provavelmente por causa da formação de vidro em basicidades elevadas devido à precipitação de fases ricas em cálcia.

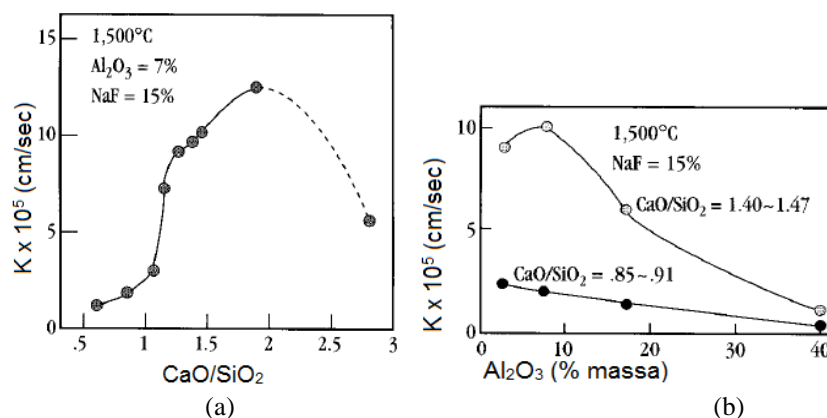


Figura 14: (a) Efeito da basicidade e (b) efeito do teor de Al₂O₃ sobre o coeficiente de transferência de massa da dissolução de alumina [28].

Estudo realizado por Nakano *et al.* [30] investigou o efeito da composição dos pós fluxantes sobre a capacidade de absorção de alumina. Neste estudo, estabeleceu-se uma relação empírica entre a taxa de absorção de Al₂O₃ e o índice de basicidade, Bi , obtido através da seguinte equação:

$$Bi = \frac{1.53\%CaO + 1.51\%MgO + 1.94\%Na2O + 3.55\%Li2O + 1.53\%CaF}{1.48\%SiO2 + 0.10\%Al2O3} \quad (8)$$

O índice de basicidade foi empregado em cinco tipos de pós para testes com valores de Bi entre 1.36 e 2.27. A Figura 15 mostra a correlação entre a taxa de absorção de alumina e a basicidade Bi . Nakano *et al.* [30] constataram que a taxa de absorção de Al₂O₃ pelo pó fundido aumenta quando o Bi do pó aumenta.

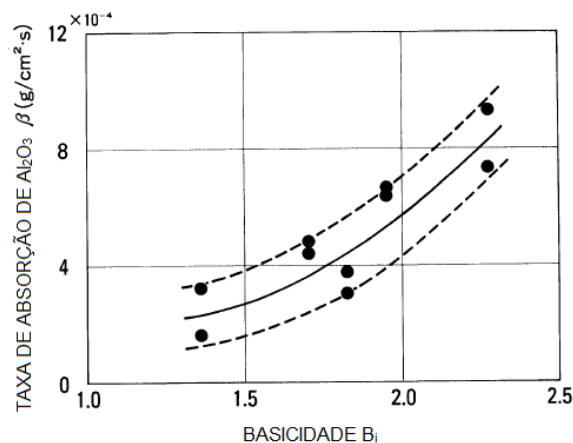


Figura 15: Relação entre a taxa de absorção de Al_2O_3 do pó fundido e a basicidade B_i [30].

Sheel e Korte (*in* [28]) investigaram a quantidade e a taxa de absorção (*pick-up*) de alumina pela escória e como as propriedades desta foram alteradas pelo enriquecimento de Al_2O_3 . Eles constataram que, inicialmente, há uma dissolução bastante forte da alumina e que, com o passar do tempo, esta dissolução tende a estabelecer um patamar (Figura 16). Porém, a saturação não fora por eles alcançada em seus testes que, após 2h, obtiveram valores de 40%.

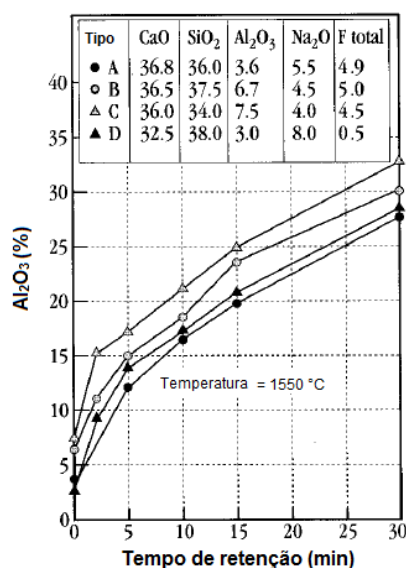


Figura 16: *Pick-up* de alumina pelo fluxante líquido [28].

Uma vez que o enriquecimento de alumina eleva a temperatura de fusão e a viscosidade do fluxante, particularmente em temperaturas baixas, i.e., próximo à temperatura de fluência, a espessura do filme líquido tende a diminuir, dificultando a lubrificação. A viscosidade do fluxante necessita ser projetada levando em consideração a proporção de alumina que pode ser absorvida [28].

Sob o ponto de vista do projeto de pós fluxantes para o lingotamento contínuo de placas de aço acalmado ao alumínio, os pós devem apresentar as seguintes propriedades [30]:

- i. o pó de molde deve ser capaz de absorver tanta Al_2O_3 quanto possível durante o lingotamento da placa;
- ii. deve ser capaz de assegurar uma remoção de calor uniforme através do molde quanto necessário for para evitar trincas longitudinais na superfície da placa;
- iii. deve ser capaz de manter a propriedade mencionada no item (ii) acima, mesmo quando absorver uma grande quantidade de Al_2O_3 durante o processo de lingotamento.

2.2.2 Composição Química dos Fluxantes

Os pós fluxantes são projetados para classes de aços e condições da planta específicas. A composição química dos pós fluxantes varia bastante, dependendo das propriedades requeridas. A Tabela 1 apresenta os teores dos componentes presentes na composição típica dos pós fluxantes comerciais [31].

Tabela 1: Teores dos componentes presentes na composição química dos pós fluxantes comerciais [31].

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

A composição típica dos pós fluxantes apresenta os seguintes constituintes majoritários: CaO - SiO₂ - Al₂O₃ - Na₂O - CaF₂. Este fluxante está situado dentro da área da pseudo-wollastonita em um diagrama ternário CaO - Al₂O₃ - SiO₂ (Figura 17). Por outro lado, uma visão geral sobre os pós fluxantes comerciais indica que, em muitos casos, (CaO + MgO + SiO₂ + Al₂O₃) compõem de 70 à 95% em teor mássico dos óxidos presentes no sistema [32]. Além da composição química dos fluxantes, a constituição mineralógica dos pós também é de particular importância, uma vez que ela exerce influência sobre a taxa de fusão. Dois pós com a mesma composição química

podem apresentar comportamentos de fusão distintos devido à diferenças na constituição mineralógica dos componentes [31].

Um ponto importante sobre a composição química dos fluxantes é que esta varia no decorrer do processo de lingotamento em aço acalmando ao alumínio. A absorção de alumina pelo pó fluxante fundido pode alterar profundamente sua viscosidade, como já fora dito. Dependendo da efetividade da proteção contra reoxidação e a limpeza do aço, a alumina no pó fluxante pode ter seu teor elevado de 3% a 15% [31]. Porém, parte da alumina na escória líquida é formada por reações entre o alumínio dissolvido no aço e o SiO_2 , FeO e MnO de escória [33].

Dentre as matérias primas utilizadas na confecção dos pós fluxantes, as mais utilizadas pela indústria são a wollastonita, bauxita, cinzas volantes etc. Além destas, a fluorita (CaF_2) e carbonato de sódio (Na_2CO_3) normalmente são utilizados para reduzir a viscosidade e a temperatura *liquidus* da mistura [34].

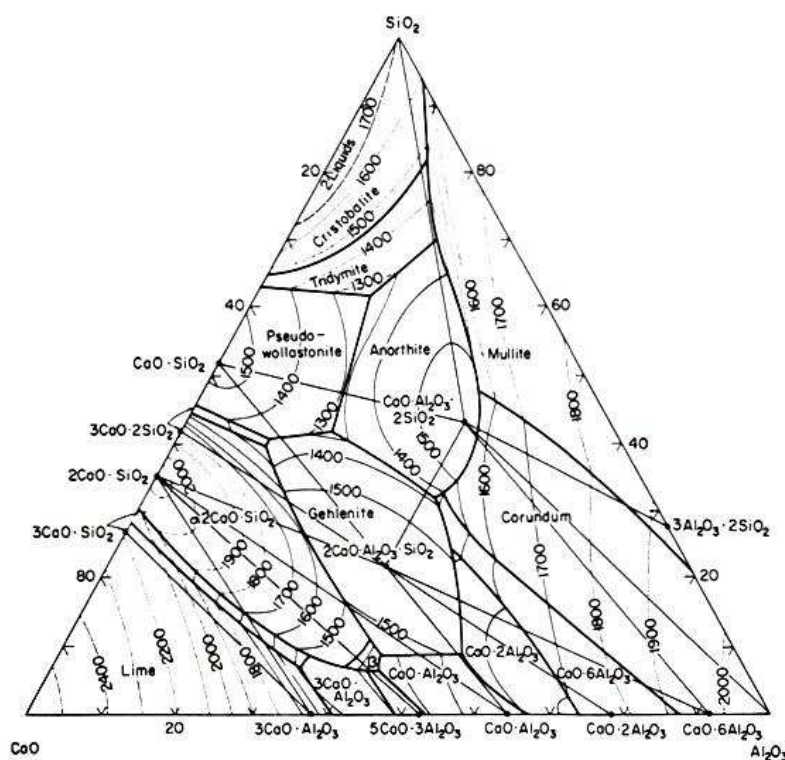


Figura 17: Diagrama ternário – sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [35].

Os pós fluxantes para lingotamento contínuo geralmente estão disponíveis em um das seguintes formas: pós à base de cinzas volantes, pós sintéticos, fluxantes pré-fundidos e fluxantes granulados [31].

Pós à base de cinzas volantes são misturas homogêneas no qual cinzas volantes pulverizadas são um componente da mistura. A disponibilidade de cinzas volantes

compatíveis tem limitado a produção deste tipo de pó [15]. Pós sintéticos são misturas mecânicas de matérias-primas finamente pulverizadas feitas com um misturador de alta tensão cisalhante. Fluxantes pré-fundidos possuem uma quantidade considerável que está pré-fundida e classificada de acordo com o tamanho. Fluxantes granulados são formados por grânulos esféricos ou extrudados, que são projetados para ter menos partículas finas do que os fluxantes pulverizados e um comportamento de fusão mais uniforme. Grânulos esféricos são particularmente adequados para alimentação automática de fluxante [31].

O efeito que cada componente do pó fluxante exerce sobre suas propriedades físicas individuais estão resumidos na Tabela 2 [25].

Tabela 2: Efeito dos diferentes componentes dos pós fluxantes sobre propriedades relevantes [25].

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

* acima de cerca de 5%.

Mills [7] aponta que o MgO provavelmente promove o aumento da % de cristais, mas não há uma certeza sobre este comportamento, uma vez que seu efeito sobre esta propriedade não é bem conhecido, contudo, esta difere da informação que consta na Tabela 2 de trabalho do mesmo autor (*et al*).

2.2.3 Viscosidade

A viscosidade é a propriedade mais importante dos pós fluxantes, uma vez que esta tem grande influência sobre: (i) a infiltração homogênea da escória líquida entre o molde e o aço; (ii) o consumo de pó e, portanto, a lubrificação da casca; (iii) o aprisionamento de escória (relacionado ao aumento da viscosidade da escória); (iv) a taxa de erosão do SEN, que é proporcional à fluidez etc.

A viscosidade é definida como a medida da resistência ao fluxo apresentada por um fluido quando submetido a uma força externa. Como proposto por Newton, a tensão de cisalhamento (τ) – força por unidade de área – gerada como resultado do movimento relativo de duas camadas adjacentes em um líquido é proporcional ao gradiente de

velocidade (dv/dx) perpendicular à direção da força aplicada. O fator de proporcionalidade – η – é a viscosidade do fluido, [36].

$$\tau = \eta(dv/dx) \quad (9)$$

A maioria dos fluxantes vítreos obedece a equação acima e pertence a um grupo de fluidos chamados newtonianos. Consequentemente, fluidos com maior viscosidade necessitam de mais força para alcançar um determinado gradiente de velocidade [36].

A viscosidade da escória líquida é determinada primeiramente por sua temperatura e composição química [36]. Como já fora mencionado, os pós fluxantes sofrem variação composicional durante os processos de lingotamento contínuo devido à evaporação de fluoretos e álcalis, bem como devido à dissolução de Al_2O_3 , o último sendo produto da desoxidação do aço e, consequentemente, sua viscosidade também varia durante o lingotamento [37]. Tal variação da viscosidade exerce efeito significativo sobre as atividades metalúrgicas no molde, incluindo a infiltração do pó fluxante, lubrificação, transferência de calor etc., com já fora citado [38].

Várias investigações têm determinado os efeitos das diferentes adições sobre as viscosidades dos pós de molde. Pode-se citar: (i) Adições de Al_2O_3 (óxido anfótero que, neste caso, atua como óxido ácido e B_2O_3 (óxido ácido) causam aumento na energia de ativação (e viscosidade), uma vez que elas resultam em uma escória propensa a polimerizar; (ii) Li_2O , Na_2O (óxidos básicos) e CaF_2 promovem um decréscimo na energia de ativação (e viscosidade), uma vez que elas resultam em um pó fundido mais despolimerizado; (iii) adições de 10% e 20% de TiO_2 resultam na redução da viscosidade indicando que o TiO_2 atua como um despolimerizador, mas isto pode não ser o caso para pequenas quantidades, onde o TiO_2 pode substituir o Si na cadeia polimérica [12].

A dependência que a viscosidade possui em relação à temperatura, em um dado intervalo de temperatura, é dada pela equação de Arrhenius:

$$\eta = A \cdot \exp(E/RT) \quad (10)$$

onde A= constante de Arrhenius; E= energia de ativação; R= constante dos gases; T= temperatura absoluta (K) [36].

O modo mais comum de apresentar a viscosidade como função da temperatura é através de um gráfico $\ln \eta$ em função de $1/T$ (Figura 18) – linearização da equação de Arrhenius. As curvas consistem de três partes: (a) uma parte linear com inclinação E/R no intervalo de temperatura mais elevado; (b) uma região de transição estreita não-linear; (c) uma parte vertical (ou oblíqua) na região de temperatura mais baixa (Figura 19) [36].

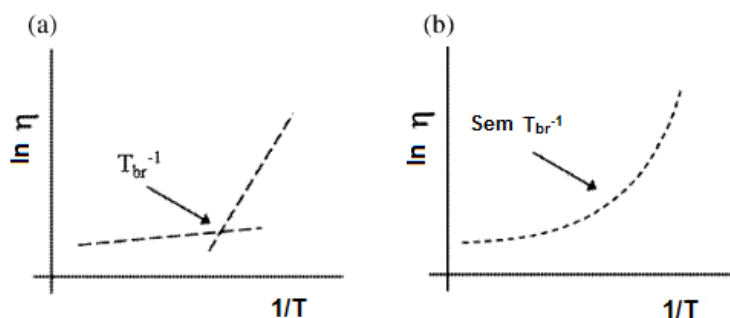


Figura 18: Viscosidade em função da temperatura para pó fluxante convencional (a) e pó fluxante vítreo de alta viscosidade utilizado durante o lingotamento contínuo de tarugos (b) [13].

Quando medidas de viscosidade são realizadas durante um ciclo de resfriamento, existe um ponto no qual a viscosidade aumenta repentinamente e a escória assume um comportamento não-newtoniano, ou seja, há uma mudança do comportamento reológico da escória que permite a esta se portar de forma semelhante a um sólido [36, 39]. Este ponto refere-se ao chamado *break temperature*, sendo também denominado temperatura de solidificação ou cristalização [39]. A maioria dos pós fluxantes convencionais apresenta um aumento acentuado da viscosidade quando cristais sólidos são formados na T_{br} no resfriamento (Figura 18(a)) [13]. As Figuras 18(b) e 19 não apresentam esta variação súbita da inclinação da curva, mas sim, um intervalo de temperatura onde cristais e/ou vidros super-resfriados podem começar a se formar [29]. Este fenômeno também ocorre em escórias com alta viscosidade, uma vez que estas formam líquidos sub-resfriados durante o resfriamento, que persistem abaixo de sua temperatura de transição vítrea (T_g) [13]. A temperatura de solidificação (T_s), para um pó que segue a curva da Figura 19, será definida como o ponto onde a viscosidade atinge 100 Poise. É claro que esta temperatura não possui significância para a temperatura de cristalização da escória (T_c ou a temperatura na qual a escória começa a formar cristais), uma vez que cristais já podem estar precipitando além do intervalo de temperatura acima referido [40].

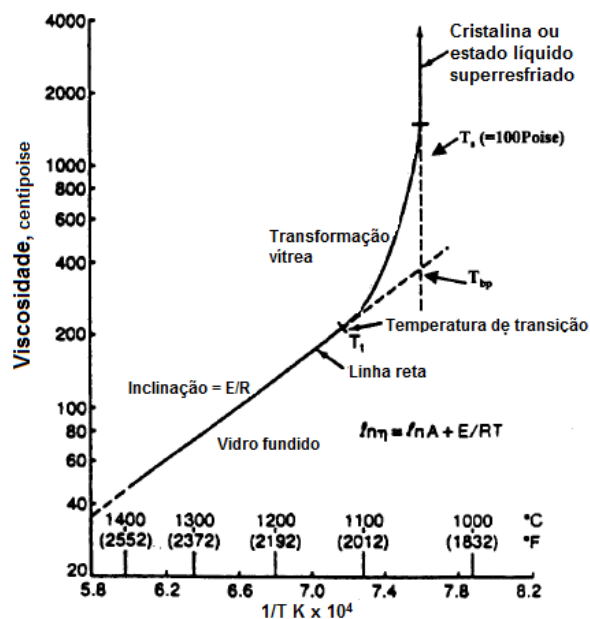


Figura 19: Curva da viscosidade (em escala logarítmica) em função de $1/T$ para um pó fluxante típico [40].

Na Figura 19, a linha tracejada no gráfico da mostra o ponto de *break temperature* (mudança repentina na inclinação da curva) [40]. A *break temperature* (T_{br}) representa o ponto no qual os primeiros sólidos precipitam na escória líquida, de acordo com Sridhar *et al.* [39]. Porém, segundo Kim *et al.* (in [40]), a *break temperature* não coincide com a temperatura em que os primeiros cristais se formam. Estas temperaturas podem diferir de modo bastante significativo.

Kawamoto *et al.* (in [39]), contudo, sugeriram que a *break temperature* corresponde ao ponto na qual as frações de sólido e líquido estão, aproximadamente, em proporções iguais. Ele utilizou um pacote termodinâmico para prever a temperatura na qual a fração molar sólida mostrava um valor de 0,49 e encontrou uma relação aproximada entre esta temperatura e as *break temperatures* medidas.

A *break temperature* é importante porque [25]:

- determina a espessura da camada sólida e portanto afeta a transferência de calor horizontal;
- determina a espessura da camada líquida e portanto afeta o consumo de pó e a lubrificação.

Uma vez que a lubrificação está relacionada à viscosidade recíproca (fluidez), o colapso da lubrificação líquida tem início na *break temperature*, quando os primeiros sólidos precipitam [39].

Zhang *et al.* (in [38]) estudou os pós de molde para aços TRIP (*Transformation Induced Plasticity*) e descobriu que a viscosidade aumenta com o aumento da razão

ponderal $(Al_2O_3)/(SiO_2)$ – especialmente quando esta razão alcança 2,14 , a viscosidade encontrada foi 1,437 Pa.s. Portanto, é imperativo variar a composição do pó de molde para reduzir e estabilizar a viscosidade.

A viscosidade do pó fluxante é normalmente citada a $1300^\circ C$ porque esta representa a temperatura média na camada de escória líquida. Medições de viscosidade podem ser confiavelmente realizadas em torno de $\pm 10\%$ de incerteza, porém erros podem ser maiores em viscosímetros que utilizam componentes de grafite (cadinho etc.). Entretanto, outra grande fonte de incerteza está na perda de flúor durante o enchimento do cadinho e a sequência de medição, ambas as quais podem ser significativas e dependentes dos procedimentos utilizados [25].

É importante ressaltar que as exigências de lubrificação podem ser expressas em termos da viscosidade. A Figura 20 apresenta um guia útil para a seleção de pós de molde para um lingotamento satisfatório (em termos da T_{br} , viscosidade – a $1300^\circ C$ – e velocidade de lingotamento) para diferentes condições de lingotamento e diferentes classes de aços. Classes de aços propensas a trincas longitudinais requerem uma *break temperature* elevada, enquanto que classes de aços suscetíveis ao *sticker breakout* requerem uma baixa *break temperature* [25, 39].

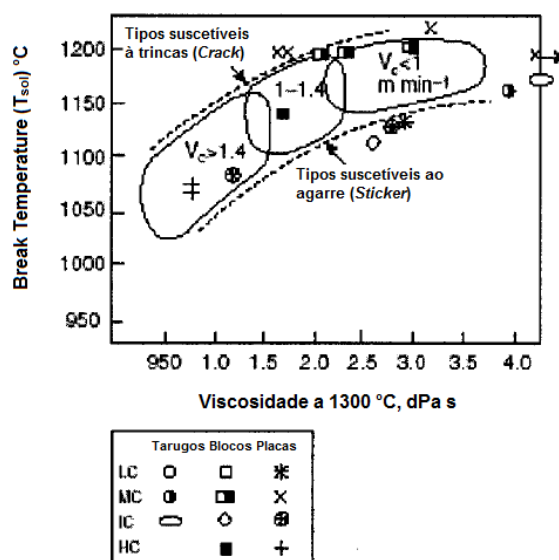


Figura 20: Relação entre viscosidade, *break temperature* e velocidade de lingotamento [25].

Em termos de composição química, foi constatado que a sílica é o maior fator determinante da viscosidade dos pós de molde. Isto pode ser visto no trabalho conduzido no IRSID (*Institut de Recherches de la Sidérurgie Française*), onde 16 escórias sem alumina foram comparadas. Os resultados mostraram que o aumento no

teor de SiO_2 conduziu à viscosidades maiores devido ao entrelaçamento mais denso dentro da cadeia de silicatos. A viscosidade dos pós fluxantes também pode aumentar com o aumento do teor de Al_2O_3 , fato já mencionado. Alumina em concentrações superiores a 20% para um *V-ratio* ($\text{CaO \%}/\text{SiO}_2 \%$ ponderal) variando de 0,67 à 1,2, que é um intervalo típico para pós fluxantes, tem o mesmo efeito molar sobre a viscosidade que a sílica. A Figura 21 apresenta o efeito da alumina do Al_2O_3 sobre a viscosidade [36].

Diversos estudos têm apresentado modelos para determinar a viscosidade das escórias a partir de sua composição química. Iida *et al.* propuseram uma equação para prever a viscosidade de fluxantes multicomponentes e escórias [41]. Uma revisão da performance da maioria dos modelos mostrou que o modelo Iida tem o melhor desempenho dos modelos testados sobre os pós de molde, com uma incerteza de $\pm 25\%$ [25]. Já Riboud *et al.* (in [42]) realizaram testes em 23 pós fluxantes sintéticos e 22 industriais, onde comparou-se o modelo IRSID com outros modelos. O modelo IRSID apresentou uma estimativa mais acurada da viscosidade do que os demais modelos testados.

Pó	Composição Química (%)							Viscosidade (P, 1,300°C)
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaF ₂	MgO	Li ₂ O	Na ₂ O	
P11	23	46	–	10	6	–	15	6.0
P12	29	41	–	15	–	–	14	3.2
P13	27	33	–	10	14	–	15	1.3
P14	24	36	–	27	–	2	9	0.8
P15	38	34	–	21	–	6	–	0.4

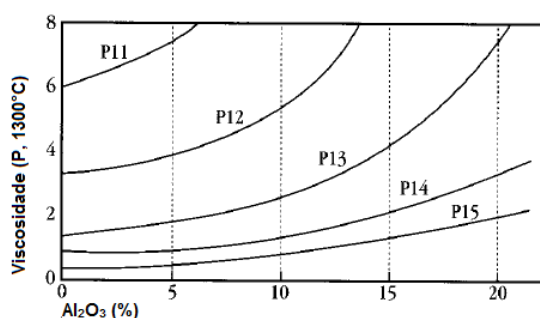


Figura 21: Efeito da alumina sobre a viscosidade dos pós fluxantes [36].

Em estudo realizado por Klug *et al.* [43], a viscosidade de três escória sem flúor (R1, R2 e R3) e de uma escória padrão – com flúor – foi calculada pelo método proposto por Iida e pelo método IRSID e comparadas com viscosidades determinadas através de viscosímetro. Os gráficos da Figura 22 apresentam os resultados obtidos para a escória

padrão, R1, R2 e R3, respectivamente. Os valores experimentais para a escória padrão e R3 apresentaram melhor concordância com os resultados do modelo proposto por Iida. Por outro lado, o modelo IRSID apresentou melhor concordância para as escórias R1 e R2.

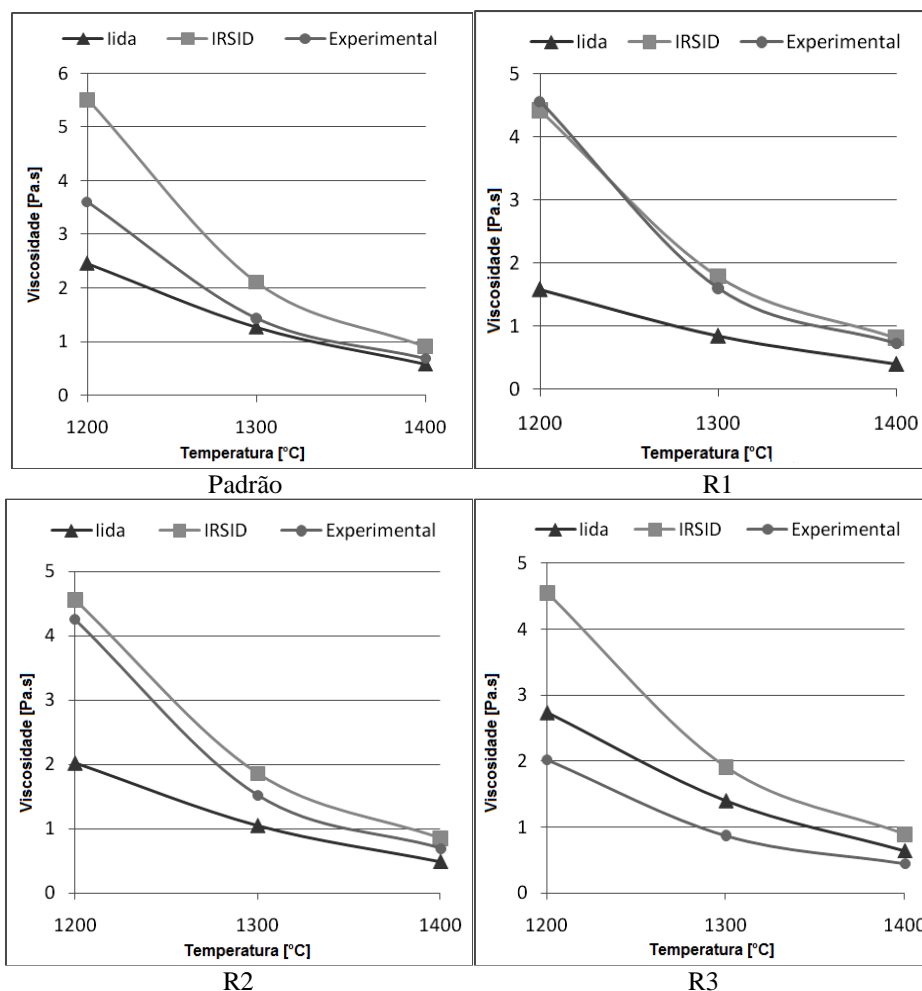


Figura 22: Valores de viscosidade calculados (modelos Iida e IRSID) comparados com valores experimentais determinados através de viscosímetro. Receitas Padrão R1, R2 e R3 [43].

2.2.4 Consumo de Pó Fluxante

O consumo de pó fluxante fornece uma medida da infiltração e da lubrificação no molde realizada pela escória líquida [11]. Wolf (in [44]) chamou a atenção que o consumo de pó, Q_t [kg de pó/tonelada de aço], fornece uma medida do custo de pó de molde usado no processo. Entretanto, ele pode ser convertido à

$$Q_s = f_s 7.6 Q_t / R_m \quad (11)$$

onde Q_s [kg de pó/m²do molde] fornece uma medida da lubrificação líquida suprida pelo fluxante, f_s é a fração de pó convertida em escória líquida, 7.6 corresponde a densidade do aço líquido (7600 kg/m³) e R_m a razão da área da superfície para o volume do molde, definido como

$$R_m = 2(w+t_m)/wt_m \quad (12)$$

onde w e t_m são a largura e a espessura do molde (em metros), respectivamente. Além disso, Q_s está relacionado à espessura média do filme de escória líquida, d_l , por

$$d_l = Q_s/\rho \approx Q_s/2600 \quad (13)$$

onde ρ é a densidade da escória líquida que tem um valor em torno de 2600 kg/m³.

Vários estudos (mostrados na Tabela 3) têm sido realizados para identificar os fatores que influenciam Q_s , por exemplo, velocidade de lingotamento (V_c), viscosidade (η), características de oscilação etc. Estes estudos foram obtidos por (i) derivação de equações para a infiltração de um líquido em um canal, (ii) realização de análises numéricas de dados da planta e (iii) realização de experimentos em laboratório e simulações.

Tabela 3: Parâmetros que afetam o consumo de pó Q_s identificado por vários investigadores e suas respectivas equações [44].

Referências	V_c	η	f	T_m/T_{sol}	A/S	t_p	t_η	$\rho_{escória}$	Equações
Wolf [2, 6,7]	*	*							$Q_s = 0.7/\eta^{0.5}V_c$; modified [4] $Q_s = 0.55/\eta^{0.5}V_c$
Ogibayashi [2, 6]	*	*							$Q_s = 0.6/\eta V_c$
Jenkins [20]	*	*							$Q_s = \left(\frac{0.433}{V_c^{0.5}}\right) \left\{1 + \left[\frac{0.00283}{\eta V_c^2}\right]\right\}$; modified [4] $Q_s = \frac{0.3690}{\sqrt{V_c}} \left(1 + \frac{0.1564}{\eta V_c^2}\right) - 0.1234$
Tsutsumi [8]	*	*	*	*	*				$Q_s = \frac{k\beta}{T_{sol}^{1.6}\eta^{0.5}} \frac{A^{0.4}}{V_c} \cos^{-1} \left[\frac{1000V_c}{2\pi f A}\right]$
Maeda [21]	*	*	*			*			$Q_s = 0.015ft_p(\eta^{0.5}V_c)^{-1}$
Kwon [22]	*	*	*		*				$Q_s = 0.40 \left(\frac{1}{A^{0.3}}\right) \left(\frac{60}{f}\right) (\eta V_c^2)^{-0.5} + 0.22$
Sridhar et al. [23–25]	*	*	*						$Q_s = 0.3\eta^{-0.045}V_c^{-1}$
Wolf [26]	*	*	*		*				$Q_s = 0.5(\eta f V_c/1000)^{-0.5}$
Emi [27]		*	*						$Q_t = 0.6\eta^{-0.15}$
Nakato [28]		*	*					*	$Q_s = \rho_{slag}(0.143 - 0.003\eta(f/60))$
Kitagawa [29]	*	*	*				*		$Q_s = 0.0085t_p f/V_c$
Noguchi [9]	*	*	*	*					$Q_t = 1.952 - 0.246V_c - 0.044\eta - 0.00107T_m$

O consumo de pó também é uma função da geometria do molde e varia consideravelmente para placas, blocos e tarugos. Como citado anteriormente, Q_s e a espessura do filme de escória líquida são funções da razão R_m , relação esta que também é expressa segundo a Equação 14 e como pode ser visto no gráfico da Figura 23 [11].

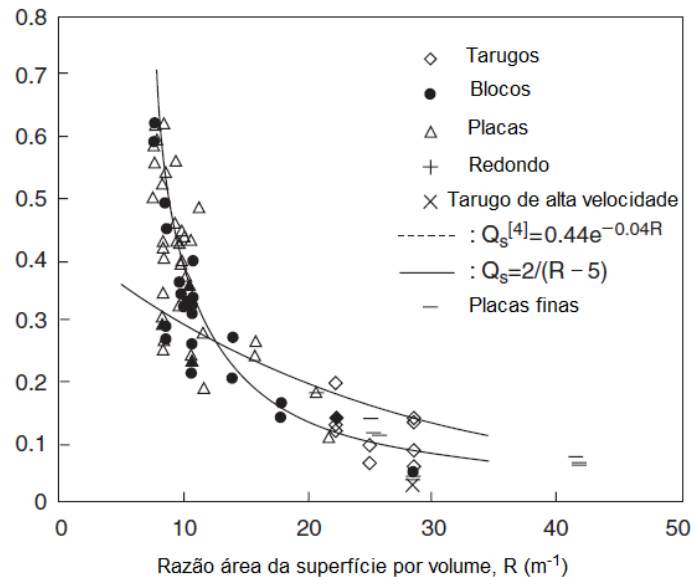


Figura 23: Consumo de pó como função da razão R_m (área de superfície/volume do molde) [11].

No gráfico da Figura 23 pode ser observado que a solicitação de consumo de pó para o lingotamento de placas aumenta acentuadamente com o aumento do tamanho da placa e é muito mais rigoroso para placas do que para o lingotamento de blocos, tarugos e placas finas. Estas placas possuem um R_m maior do que para blocos; assim o consumo de pó para placas finas é relativamente menor [11].

$$Q_s = 2/(R-5) \quad (14)$$

Uma vez que o consumo de pó requerido para o lingotamento de blocos e tarugos é baixo, os fabricantes de pós fluxantes têm introduzido pós de alta viscosidade para serem usados no lingotamento de tarugos (e alguns blocos) para contra-atacar a turbulência no molde (que conduz ao aprisionamento de escória) e a taxa de erosão elevada do SEN (que aumenta com a diminuição da viscosidade) [11].

Normalmente considera-se que o consumo de pó é controlado pelas condições de lingotamento e pelas propriedades dos pós de molde:

- a viscosidade (η) do pó (usualmente tomadas como η à 1300°C, que é a temperatura média da escória líquida no *gap* molde/casca);
- a velocidade de lingotamento, V_c ;
- as características de oscilação do molde;
- a temperatura de solidificação, T_{sol} ;
- a geometria do molde (placas, blocos, tarugos e placas finas).

Wolf (in [11]) propôs que a infiltração e lubrificação de escória estariam em um ponto ótimo quando o parâmetro $\eta V_c^2 = 5 \pm 2$ dPa s (m min^{-1}). Este efeito pode ser observado na Figura 24.

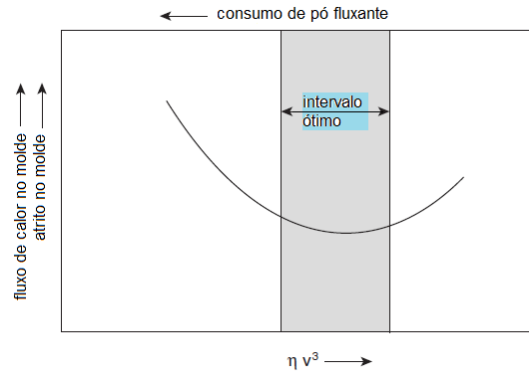


Figura 24: Forças de atrito como função do parâmetro ηV_c^2 [11].

Ogibayashi *et al.* (in [11]) subsequentemente propuseram que as variações na infiltração de escória estaria em um ponto mínimo quando $\eta V_c^2 = 2.5 \pm 1.5$ dPa s (m min^{-1}) conforme Figura 25.

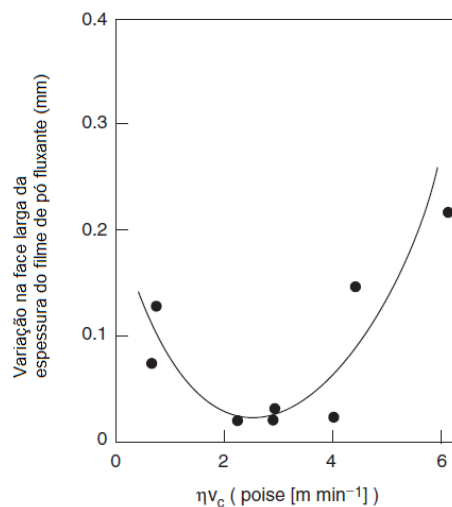


Figura 25: Relação entre o parâmetro ηV_c e a infiltração da escória [11].

Um consumo inadequado de pó foi atribuído conduzir a uma variedade de defeitos e problemas, a saber, (i) trincas longitudinais, (ii) *sticker breakouts* (que sempre estão relacionados à falta de lubrificação), (iii) marcas de oscilação profundas, (iv) trincas transversais de canto, (v) formação de depressões etc. [25].

2.2.5 Constituição Mineralógica

A composição e a mineralogia dos pós de molde têm grande influência sobre o comportamento destes, de acordo com as exigências dos diferentes tipos de aços e condições de lingotamento [45]. As fases mineralógicas formadas durante a solidificação do pós fluxantes (fases cristalinas) têm um papel importante na transferência de calor do lingote para o molde do lingotamento contínuo [46]. Por outro lado, o comportamento de fusão tem maior impacto sobre a estabilidade das condições de lingotamento e sobre a qualidade da superfície do aço [47]. Riboud e Roux (*in* [48]) observaram que as taxas de fusão de pós com as mesmas composições químicas podem diferir significativamente em função de sua natureza mineralógica (matéria-prima).

A composição dos pós de molde está baseada sobre o sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaF}_2$. Em alguns casos eles podem conter MgO , K_2O e Li_2O e, em outros, B_2O_3 . Grafite em quantidades de 3-6% também é frequentemente encontrado em fluxantes para controlar o comportamento de fusão dos pós, que depende da composição química e constituição mineralógica [46].

Marshall *et al.* [47] investigaram, através de diversos tipos de análises, o comportamento de fusão de quatro pós fluxantes comerciais. Neste estudo foi realizada uma investigação da composição mineralógica dos pós de molde antes e depois do tratamento térmico usando análise de raio X. Em ambas as matérias-primas para a produção de pós fluxantes e os minerais formados durante o aquecimento, dependendo da composição mineral do pó fluxante original, foram detectadas: silicatos naturais e sílica (SiO_2), silicatos sintéticos, calcita (CaCO_3), magnesita (MgCO_3), carbonato de sódio (Na_2CO_3), carbonato de potássio (K_2CO_3), fluorita (CaF_2), criolita (Na_3AlF_6), boratos e diferentes tipos de carbono, que pode ser na forma de grafite, negro de fumo e/ou finos de coque são utilizados como as principais matérias-primas. A formação de cuspidina ($\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$), wolastonita (CaSiO_3), anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), gelenita ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$), carnegieita (NaAlSiO_4), pectolita ($\text{NaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})$), $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ ($\text{N}_3\text{C}_3\text{S}_2$), arkemanita ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) e villiamita (NaF), a combustão do carbono durante o aquecimento e seu efeito sobre a temperatura de fusão foram registrados.

As fases mineralógicas formadas na solidificação não são necessariamente aquelas formadas no aquecimento, mas, em muitos casos, as fases são similares. A fase cuspidina está sempre presente [12]. O diagrama de outras fases formadas (Figura 26) foi apresentado por Grieveson (*in* [12]).

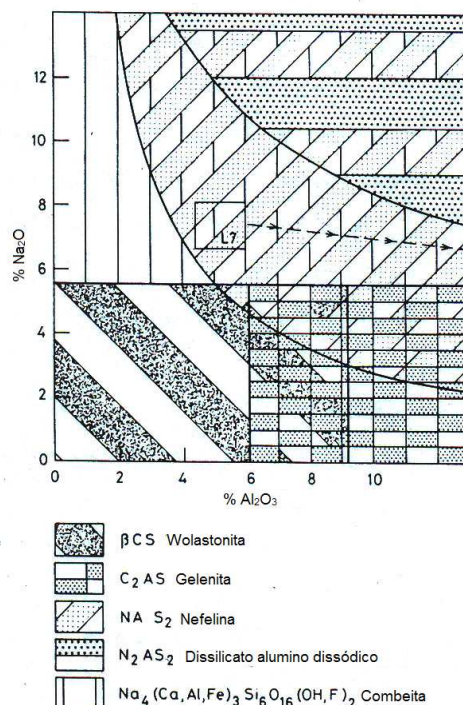


Figura 26: Fases formadas pelo pós fluxantes durante a solidificação [49].

Cruz *et al.* [46] estudaram a influência da adição de Na_2CO_3 , C, CaF_2 e da Al_2O_3 sobre as temperaturas de amolecimento, fusão e fluidez em quatro pós fluxantes comerciais: P1 (para aços baixo carbono), P2 (para aços alto carbono), P3 (para o início do processo de lingotamento) e P4 (para aços médio carbono e peritéticos). O efeito das adições foi avaliado para o pó P1. Por atuar muitas vezes como um formador de rede, a adição de Al_2O_3 aumentou todas as três temperaturas. Para a adição de Na_2CO_3 , as temperaturas de amolecimento e de fluidez diminuem como resultado do aumento do teor de Na_2O (que quebra a rede de silicatos) devido à dissociação do Na_2CO_3 em Na_2O e CO. Adições inferiores a 2% de CaF_2 resultaram em uma redução das temperaturas de transição da mistura, devido à sua característica de modificador de rede; entretanto, teores superiores a 2% de CaF_2 produziu o efeito contrário. Este comportamento foi justificado pelo fato de que a composição original de P1 possui um teor aproximado de 12% de CaF_2 e que, em quantidades superiores, a fluorita atuou como um formador de rede, para esta mistura particular, elevando as temperaturas. Adições de C ao pó comercial elevaram as temperaturas de amolecimento, fusão e fluidez devido à sua elevada temperatura de ignição, a qual inibe a coalescência do fluxante [46]. Usualmente, a concentração de flúor na formulação dos pós fluxantes pode ser superior a 10% em peso ou mais; as principais fontes deste elemento básico são naturais ou

sintéticas: fluorsilicato de sódio (Na_2SiF_6), fluoreto de alumínio (AlF_3), além do fluoreto de sódio (villiamita), fluorita e criolita citadas anteriormente [50].

Grievson *et al.* [49] estudaram a influência exercida pelas fases mineralógicas sobre o desempenho de pós fluxantes através de análises realizadas em filmes de escórias extraídos de máquinas de lingotamento de placas. Foram realizadas análises em filmes gerados de um mesmo pó fluxante. As amostras foram extraídas de processos onde ocorrera o rompimento por agarramento (*sticker breakout*) e processos cujo desempenho fora satisfatório. Os filmes que mostraram problemas por *sticker breakout* apresentaram teores mais altos de alumina, bem como uma proporção maior de combeita ($\text{Na}_4(\text{Ca,Al,Fe})_3\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH.F})_2$) e nefelina (NaS_2) [48].

2.2.6 Comportamento de Fusão

Dados tradicionais sobre o comportamento de fusão dos pós de molde, tais como, ponto de amolecimento, fusão e fluidez são relevantes e constituem um conhecimento complementar para compreender os parâmetros chave para controlar a lubrificação do veio e a transferência de calor entre o tarugo e o molde [51].

Os pós fluxantes devem preencher requerimentos em relação às condições de estabilidade do processo de lingotamento e qualidade superficial do tarugo. Para satisfazer a estes requisitos, os pós fluxantes devem ter um comportamento de fusão adequado, que depende das condições de lingotamento e do tipo de aço [52].

O pó fluxante na região do menisco consiste geralmente de quatro camadas: uma camada não reagida e não fundida de pó escuro no topo; uma camada sinterizada e semi-reagida; uma zona pastosa (*mushy zone*) na qual o pó de molde está fundindo; e uma camada de escória líquida diretamente sobre o aço líquido (vide Figura 6) [53].

Nakano *et al.* (in [48]) estabeleceram os seguintes estágios de fusão do pó fluxante durante o processo de lingotamento:

Primeiro estágio: o pó é aquecido e tem sua temperatura aumentada, mantendo, porém, sua estrutura e morfologia originais.

Segundo estágio: com a elevação da temperatura, há a queima do carbono e os grãos de óxidos começam a entrar em contato entre si, tendo início a sinterização.

Terceiro estágio: tem-se o prosseguimento do aquecimento do pó e da combustão do carbono, com a consequente sinterização.

Quarto estágio: tem início o processo de fusão do material sinterizado, coalescendo e formando a poça líquida.

O carbono livre utilizado na formulação dos fluxantes controla a taxa de fusão, pois suas partículas mantêm separadas as partículas das outras matérias-primas, atuando como uma barreira, reduzindo dessa forma a sinterização do pó e, conseqüentemente, sua taxa de fusão [54]. De acordo com Mills [11], a taxa de fusão é controlada por diversos fatores, tais como: (i) fluxo de calor vertical, o qual é afetado por vários parâmetros de lingotamento, tais como velocidade, superaquecimento, turbulência etc.; (ii) teor de carbono livre no pó de molde; (iii) tipo de tamanho da partícula de carbono; (iv) teor de carbonato do pó de molde.

A temperatura *liquidus* é a temperatura na qual o pó fluxante finalmente funde e sua principal importância reside no fato que ela determina a interface entre a poça líquida e a região pastosa no leito de pó [25]. A taxa de fusão adequada do fluxante irá garantir uma camada de escória líquida (poça) suficiente para assegurar a continuidade do processo. Também durante condições instáveis (p.ex. partida do lingotamento, alterações de velocidade e trocas de distribuidor) o pó fluxante deve ser capaz de fornecer líquido ao sistema. O pó deve ser adicionado na mesma taxa em que estiver sendo consumido. Recomenda-se uma altura de pó fundido em torno de 10 mm e, para velocidades elevadas, a altura recomendada deve ser de aproximadamente 20 mm [48].

O ponto de amolecimento é definido como a temperatura onde as bordas da amostra, em forma de *pellet*, tornam-se curvas ou deformadas; o ponto de hemisfera é definido como a temperatura na qual a amostra torna-se uma semi-esfera; o ponto de fluidez é a temperatura em que a amostra torna-se totalmente fundida e começa a se espalhar [53] (Figura 27). Informações mais detalhadas podem ser encontradas na norma DIN 51730:2007-09 (D).

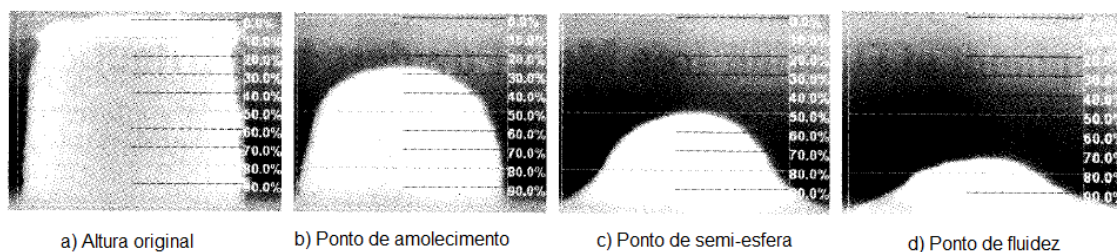


Figura 27: Imagens dos estágios típicos durante o processo de fusão [55].

A temperatura de fusão dos pós fluxantes é determinada principalmente por sua composição química e mineral, enquanto que a taxa de fusão está relacionada à quantidade e tipo de carbono presente no pó [53].

Existem poucos dados referentes ao efeito da composição química sobre o intervalo de fusão dos pós de molde [56]. Um estudo mais abrangente foi realizado por Scheel e Kort (*in* [56]), que investigaram a influência dos agentes fluxantes Na_2O e CaF_2 , basicidade binária e o teor de alumina sobre a temperatura de fusão. A temperatura de fusão varia quase proporcionalmente com o teor de Na_2O . As temperaturas de hemisfera e fluidez não são perceptíveis com o aumento do teor de fluorita, embora a temperatura de sinterização inicial seja reduzida. Em relação ao efeito da basicidade ($V\text{-ratio}=0.97$) os pós fluxantes iniciais tiveram a temperatura de fusão mais baixa. Este fato foi explicado como sendo originado pela diluição dos agentes fluxantes [56].

A fim de averiguar o efeito do teor de alumina sobre os parâmetros de fusão, Scheel e Kort (*in* [56]) adicionaram gradualmente de 5 a 20% de Al_2O_3 ao pó fluxante inicial. Os resultados mostraram um aumento na temperatura de fusão para as maiores adições de alumina (Figura 28), especialmente para concentrações superiores a 5%.

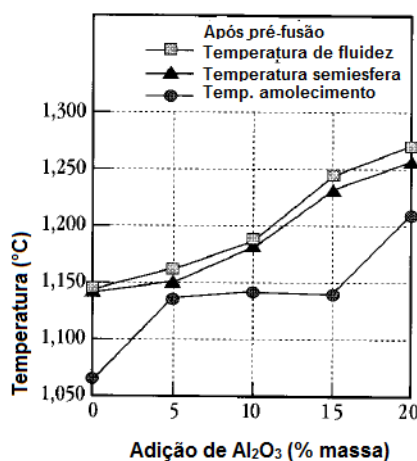


Figura 28: Temperatura de fusão como função da adição de Al_2O_3 [56].

Os métodos adotados para determinar o intervalo de fusão dos pós de molde são: o microscópio de alta temperatura (HTM – *High Temperature Microscope*), o *quench test* e a análise térmica diferencial (DTA - *Differential Thermal Analysis*) [56].

Em estudo realizado por Marschall *et al.* [47] sobre o comportamento de fusão em quatro pós fluxantes, verificou-se que, para as amostras como recebidas, o bicarbonato de sódio presente se dissocia entre 80-85°C, baseado em resultados de

DTA. A combustão do carbono inicia em temperaturas distintas para cada amostra devido às diferentes fontes de carbono dos fluxantes, sendo verificada pela diminuição do tamanho da partícula na superfície superior e nas margens externas. O intervalo de combustão do carbono está entre 540 e 830°C (resultados obtidos utilizando um HSM – *hot stage microscope*). Esse resultado foi diferente para análise realizada com DTA, onde este efeito pode ser detectado somente em temperaturas superiores a 710°C [47].

Um estudo fora realizado por En-Fa *et al.* [53] para determinar o comportamento de fusão de seis diferentes pós fluxantes industriais com diferentes tipos e quantidades de carbono através da utilização de microscópio de alta temperatura e um método chamada *drip test*, para determinação da taxa de fusão. Para tanto foram produzidos *pelletes* submetidos a uma taxa de aquecimento que era reduzida sempre que determinada temperatura fosse atingida (de 60°C/min até 800°C, reduzida para 10°C/min até 1000°C e de 5°C/min a partir de 1000°C). Os resultados obtidos com o *drip test* confirmaram que os pontos de fluidez do pó descarburizado têm pouco efeito sobre sua taxa de fusão. Por outro lado, as taxas de fusão dos fluxantes diminuem com o aumento das quantidades de carbono livre e com carbonos de mais baixa reatividade.

2.2.7 Interações Termoquímicas Entre os Pós Fluxantes e o Aço

A composição química dos pós fluxantes sofre alterações durante o processo de lingotamento contínuo. Quando em contato com o aço líquido, o pó fluxante funde formando uma escória líquida que, com o passar do tempo, tem sua composição química alterada devido à absorção de inclusões não-metálicas que flutam do aço e às reações que ocorrem na região da interface escória/aço ou pelo contato com o ar. Tal alteração na composição química do pó fluxante faz com que uma escória líquida com composição modificada (diferente da composição original) infiltre no *gap* entre a parede do molde e a casca de aço solidificada. As alterações na composição química dos pós fluxantes também ocorrem em consequência da evaporação de fluoretos e álcalis, conforme citado no item 2.2.3.

A variação dinâmica da composição química da escória leva à variação da viscosidade e à variação do caminho de solidificação durante o lingotamento. Esta variação dinâmica conduz a vários problemas no lingotamento: adesão do pó fluxante às paredes do molde de cobre, aumento da frequência de trincas, transferência de calor

não-uniforme entre o aço e o molde, redução da transferência de calor, redução do consumo de pó e consequente redução da lubrificação etc. [57].

A variação da composição química dos pós fluxantes também afeta seu comportamento de cristalização [29]. Se as inclusões de alumina não são absorvidas pela escória, elas permanecem no aço e poderão contribuir para a geração de defeitos [33]. A absorção da alumina pela escória causa um efeito importante sobre as forças de atrito, uma vez que a constituição mineralógica das escórias é afetada pelo teor de alumina. A Figura 29 mostra as fases minerais sólidas coletadas durante o processo de lingotamento contínuo de placas (de aços acalmados ao alumínio), relacionadas a dois pós fluxantes testados (A e C), como função do %Na₂O e do %Al₂O₃ na composição dos pós fluxantes [58]. A conclusão deste estudo é apresentada na Figura 30 e mostra que o incremento do teor de alumina influencia a viscosidade e a cristalização da escória, de acordo com o que foi mencionado neste item [40]. As Figuras 29 e 30 mostram que o enriquecimento de alumina deve ser controlado para evitar a formação de fase nefelina [40]. Assim sendo, é importante minimizar estas variações para prevenir a formação de trincas no aço em solidificação [59].

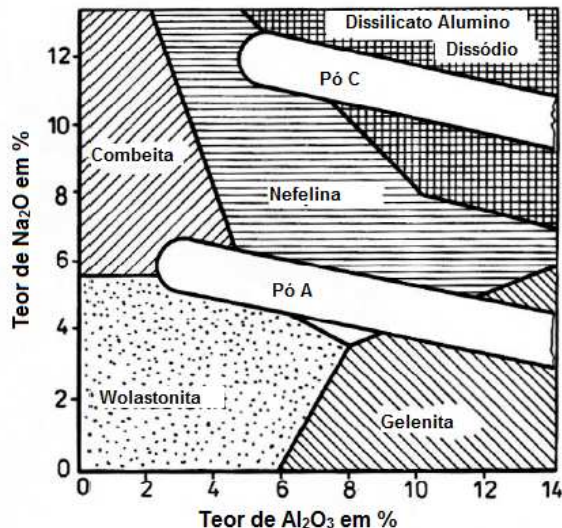


Figura 29: Fases minerais sólidas como função da %Na₂O e %Al₂O₃ [60].

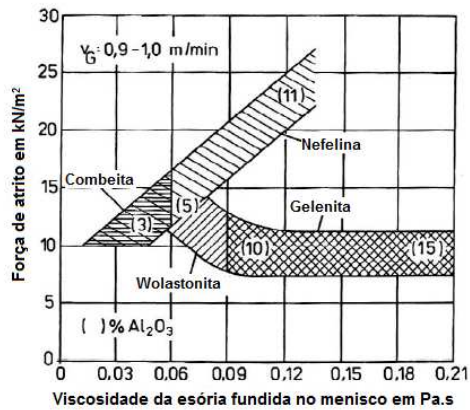
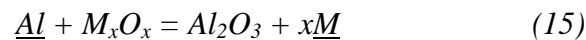


Figura 30: Força de atrito por unidade de área em função da viscosidade e da % Al_2O_3 da escória [60].

A variação da composição dos pós fluxantes devido às reações com o aço líquido é considerável durante o processo de lingotamento de aços que recebem elementos desoxidantes fortes, tais como o alumínio e o titânio [59]. Para aços acalmados ao alumínio, o pó fluxante é enriquecido principalmente de Al_2O_3 [26]. As presenças de sílica e de óxidos reduzíveis no pó fluxante podem reagir com aços acalmados ao alumínio produzindo Al_2O_3 [33], como mencionado anteriormente no item 2.2.1.6. A formação da alumina ocorre segundo a reação genérica abaixo [40].



onde M_xO_x = óxido presente na escória.

Quando a desoxidação do aço é realizada junto com operações de metalurgia de panela, nas quais o equilíbrio metal-escória é favorecido, um problema a ser considerado é o da reversão do silício da sílica presente na escória [61].

Skoczylas *et al.* [33] examinaram a variação da composição e a estabilidade da escória durante o lingotamento de pós fluxantes de alta e baixa viscosidade (pós A, B, C e D). Amostras de pós fluxantes foram fundidas e estudadas para obter uma análise da escória não reagida. Esta análise foi comparada com a escória reagida (após interação com aço desoxidado) para determinar que variações a escória sofreu durante o lingotamento. A Figura 31 ilustra as variações na composição dos constituintes da escória selecionada.

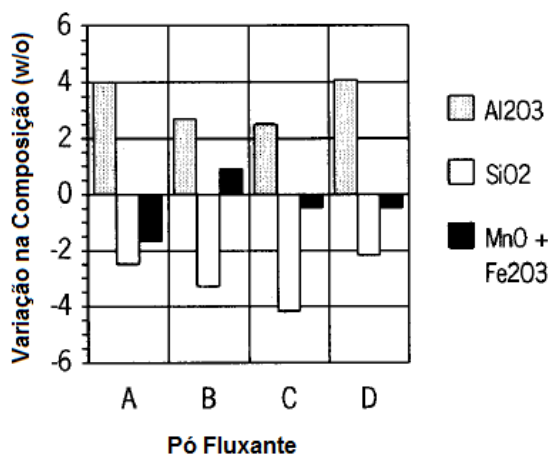
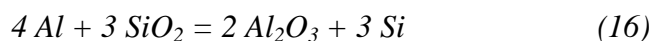


Figura 31: Variação da composição da escória não reagida e reagida [33].

A absorção (ou *pick-up*) de alumina com pós de alta viscosidade ficou em um intervalo de 2,5% a 4,1% enquanto que a redução de SiO₂ esteve entre 2,2% e 4,2% [33].

Em aços TRIP (*transformation induced plasticity*), o teor de alumínio presente é superior a 20 vezes a quantidade de alumínio nos aços acalmados comuns. A composição típica dos aços Al-TRIP é 0,15%C-1,00%Al-0,30%Si-1,50%Mn (% , massa). O Al dissolvido nos aços Al-TRIP está apto a reagir com os óxidos durante o lingotamento, tais como a SiO₂ nas escórias líquidas, representado pela reação da Equação (16) [38].



Nesta reação, SiO₂ é consumida e o produto da reação (Si) é incorporado ao aço líquido, enquanto que o produto da reação (Al₂O₃) é incorporado pela escória líquida [38].

Devido à adição de quantidades significantes de alumínio, o grande desafio do lingotamento de aços TRIP alto-alumínio é a produção de pós fluxantes que sejam quimicamente compatíveis com a composição do aço [57].

O *pick-up* de alumina e a reatividade da escória podem ser influenciados pelo consumo de pó. Consumos mais baixos de pó podem elevar os níveis de alumina na escória e resultar em uma absorção aparente mais elevada. A Figura 32 mostra dados obtidos para o consumo de pó. Todos os três pós fluxantes de alta viscosidade testados no estudo realizado por Sckozyilas *et al.* exibiram taxas de consumo mais baixas do que para o pó de baixa viscosidade (pó A) [33].

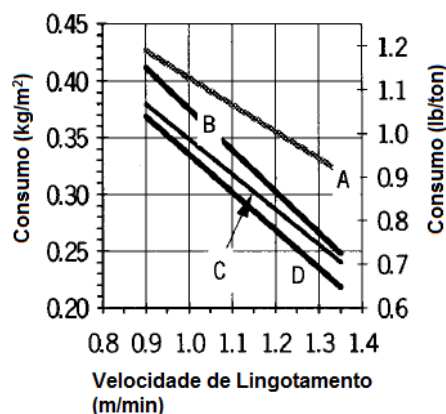


Figura 32: Consumo de pó fluxante [33].

No estudo acima referido, as variações dos teores dos óxidos reduzíveis dos pós fluxantes de alta viscosidade, especificamente MnO e Fe₂O₃, alternaram de uma redução de 0,5% para um aumento de 0,9%. Estas variações foram significativamente pequenas quando comparadas à redução no teor de SiO₂. Isto sugere que o aumento do teor de Al₂O₃ da escória esteve primeiramente atribuído à redução do SiO₂ na escória pelo alumínio dissolvido no aço [33], conforme a reação da Equação 16.

Para fundamentar isso, amostras do oxigênio total do distribuidor foram tomadas diretamente acima do molde. Estes dados foram comparados aos dados do oxigênio total obtidos do molde quando o pó fluxante 'A' estava em uso. A redução média do oxigênio total do distribuidor para o molde com o pó 'A' foi de 2 ppm. Baseado no consumo de pó fluxante, isso poderia considerar um aumento máximo de Al₂O₃ de 0,4% quando comparado a um aumento efetivo de 4,0% (Figura 31). Isto sugere que 90% do *pick-up* de Al₂O₃ observado, pode ser relacionado às reações escória/metal [33].

Sob condições normais, cerca de metade do aumento de Al₂O₃ na escória tem origem na dissolução da alumina formada pela oxidação do alumínio pelo oxigênio no metal (durante a desoxidação do aço). A outra metade da alumina na escória é formada pelas reações com o SiO₂, FeO e o MnO na escória [29, 40].

Como citado anteriormente (item 2.2.1.6), a alumina também pode se formar como resultado de reações entre o alumínio dissolvido no aço e outros óxidos redutíveis na escória (FeO e MnO) ou por contato com o ar [26].

Em estudo realizado por Klug *et al.* [58], as interações químicas entre um pó fluxante industrial, produzido por uma empresa multinacional, em contato com um aço TRIP, foram analisadas com o auxílio da termodinâmica computacional através do *software FactSage*. Diversos estados de equilíbrio foram calculados para uma massa fixa de escória (100g) em contato com quantidade crescente de aço, a uma temperatura

de 1530°C. A Figura 33 apresenta a composição da escória, na forma de óxidos, em função da quantidade de aço.

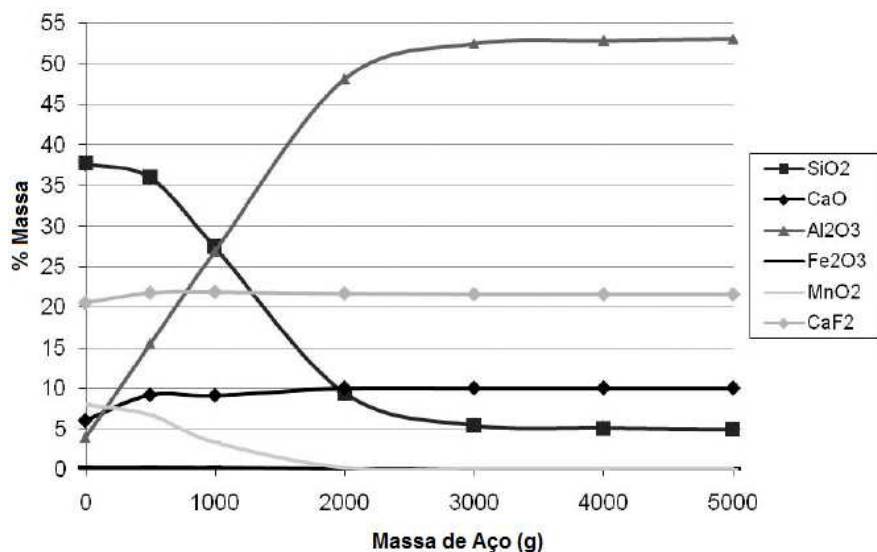


Figura 33: Variação da composição química da escória líquida com a massa de aço calculada com *software FactSage*, a 1530°C [58].

Os resultados obtidos foram confrontados com os resultados de análises experimentais realizadas por Münch [62], que verificou o comportamento das interações termoquímicas entre escória líquida e o banho de aço sob o ponto de vista cinético, para o mesmo pó fluxante e aço TRIP utilizados na simulação anteriormente mencionada. Os experimentos realizados em escala laboratorial foram efetivados dentro de um intervalo de temperatura entre 1525-1535°C. Neste experimento, fora colocado uma determinada quantidade de pó fluxante (1-1,5 kg) sobre a superfície do metal fundido e deixado em contato durante certo período de tempo. Foram tomadas amostras de escória em intervalos de tempo determinados a partir do momento em que o pó foi posto em contato com o aço líquido (tempo zero). A evolução da composição da escória em função do tempo foi avaliada através de análise química elementar (Figura 34). Um grande aumento do teor de alumina da escória, concomitantemente com a redução do teor de sílica pode ser verificado [58, 62].

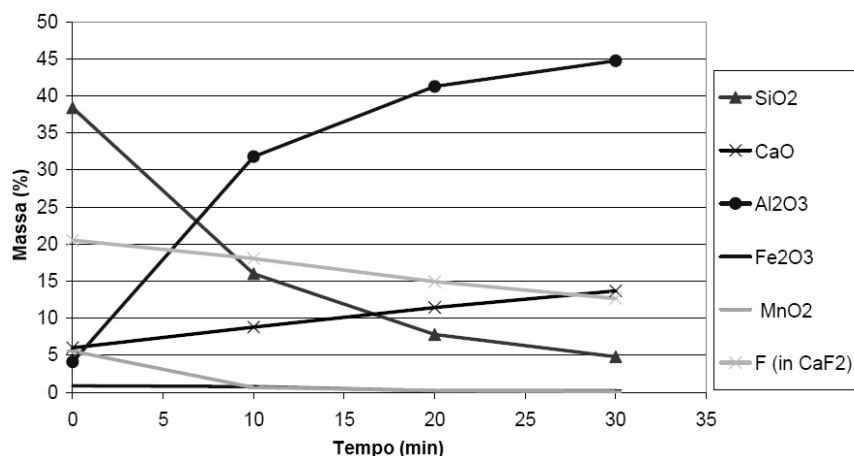


Figura 34: Variação na composição da escória com o tempo, conforme trabalho experimental [62].

Os resultados obtidos por Klug *et al.* [58] apresentaram boa correspondência com os obtidos por Münch; conclusão esta que se apresentou surpreendente, uma vez que as simulações realizadas por Klug foram baseadas em equilíbrios termodinâmicos (a variável tempo não é considerada), enquanto que os resultados relativos aos experimentos realizados por Münch são de natureza cinética.

Para verificar se as reações encontradas são realmente dependentes umas das outras, os componentes SiO₂ e Al₂O₃ foram graficados um contra o outro (Figura 35(a)). A correlação encontrada mostra que o aumento do teor de alumina está diretamente relacionado com a redução do SiO₂ [62]. A mesma correlação foi realizada por Klug para os sete equilíbrios termodinâmicos calculados com o aplicativo *FactSage* (Figura 35(b)) [58].

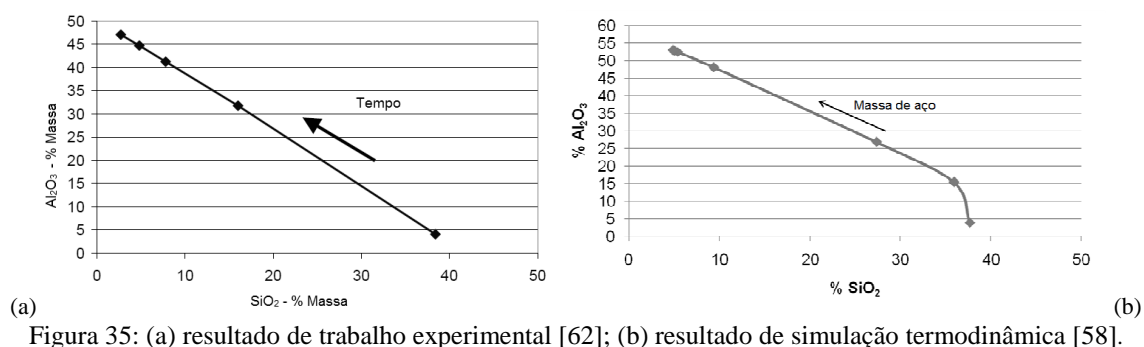


Figura 35: (a) resultado de trabalho experimental [62]; (b) resultado de simulação termodinâmica [58].

Skoczylas *et al.* [33] também analisaram a basicidade e as variações na basicidade entre a escória reagida e não reagida (Tabela 4) com o objetivo de determinar se isso poderia ser utilizado como um indicativo da reatividade da escória. Os dados mostraram apenas que a basicidade do pó não reagido para o pó reagido aumenta para cada pó fluxante testado. Além disso, a variação percentual na basicidade foi similar

para ambos os pós testados e não foi verificada relação entre a basicidade e a absorção de Al_2O_3 [33].

Tabela 4: Variações na basicidade (CaO/SiO_2) entre escória não reagida e reagida [33].

Pó Fluxante	Basicidade (CaO/SiO_2)		Variação %
	Escória não-reagida	Escória reagida	
A	1.11	1.21	9.0
B	0.93	1.04	11.8
C	0.88	0.97	9.1
D	0.81	0.88	8.6

No trabalho de Skoczylas *et al.* [33] foi usado um modelo desenvolvido por Chaubal e Bommaraju para prever a composição da escória de molde reagida, com o intuito de determinar o *pick-up* de Al_2O_3 esperado com origem somente das reações entre a escória de molde e o metal. Os resultados obtidos estão apresentados no gráfico da Figura 36.

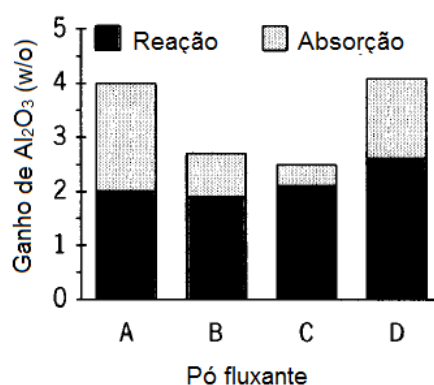


Figura 36: Aumento do teor de Al_2O_3 da escória proveniente da reação e absorção [33].

Como já fora citado, o *pick-up* de alumina substitui parte da sílica presente no pó fluxante líquido. Em consequência desta reação, a viscosidade da escória normalmente aumenta e a tendência de cristalização da escória também aumenta [32]. A influência da alumina no comportamento de cristalização da escória ocorre de dois modos. Primeiro, uma vez que a Al_2O_3 atua como um formador de rede, ela inibe a cristalização, diminuindo a temperatura na qual a escória começa a cristalizar. Segundo, a fase cristalina em equilíbrio formada durante o resfriamento (e suas quantidades relativas) também varia [29].

2.2.8 Problemas Relacionados aos Pós Fluxantes

Atualmente a legislação ambiental vem se tornando cada vez mais rígida, principalmente no que tange as emissões de poluentes e geração de resíduos por parte de processos de produção industrial, bem como a emissão de substâncias insalubres aos trabalhadores e comunidades vizinhas às indústrias geradoras. As exigências de cunho ambiental vêm ‘fechando o cerco’ sobre as indústrias, que se vêem inclinadas a encontrar alternativas em seus processos produtivos (alterações de processos, matérias-primas etc.) com o intuito de reduzir e/ou eliminar a geração de resíduos ambientalmente nocivos.

Nos processos de lingotamento contínuo de aços, os pós fluxantes utilizam uma grande quantidade de diferentes componentes, cuja suas combinações e proporções podem variar grandemente, de acordo com o tipo de aço e ser lingotado e as condições da planta, como já mencionado.

Um dos componentes presentes nos pós fluxantes comerciais é a fluorita (CaF_2). O CaF_2 exerce algumas funções que melhoram o desempenho dos pós fluxantes no decorrer do processo de lingotamento e, conseqüentemente, afetam a qualidade final dos aços. Tais funções desempenhadas pela fluorita devem ser levadas em consideração quanto à produção de pós fluxantes sem flúor [34].

- (i) reduz a temperatura *liquidus* e a viscosidade das escórias do sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, promovendo a lubrificação necessária na interface molde/tarugo;
- (ii) aumenta a tendência à cristalização da escória;
- (iii) não interfere na taxa de fusão dos pós fluxantes, pois não reage com o carbono;
- (iv) sua presença elimina a tendência às reações redox entre o aço líquido e o pó fluxante fundido;
- (v) possui comportamento positivo quanto à absorção de inclusões não-metálicas provenientes do aço líquido.

Agentes fluxantes, como o íon flúor F^- , podem facilmente substituir o íon oxigênio divalente resultando na quebra da rede Si-O (constituída pelos tetraedros de SiO_2^{-4}), conseqüentemente diminuindo a viscosidade da escória. A adição de flúor também é efetiva na redução da tensão superficial e do intervalo de fusão, embora ele cause um aumento do ponto de solidificação (claramente demonstrado para

concentrações acima de 5% peso), fenômeno este causado pela formação de fluoretos complexos, tais com a cuspidina ($\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$) [50].

Embora a utilização da fluorita seja benéfica quanto às propriedades físico-químicas dos pós fluxantes, sob o ponto de vista ambiental ela gera alguns inconvenientes.

As emissões de fluorita são a principal preocupação ambiental que cerca o processo de lingotamento contínuo de aços, uma vez que fluxantes que contenham CaF_2 (i) emitem gases HF, SiF_4 , NaF etc. na atmosfera (contribuem para a formação de chuva ácida), (ii) são lixiviados de aterros para lençóis d'água (iii), corroem os equipamentos da planta e (iv) prejudicam a saúde dos operadores [63].

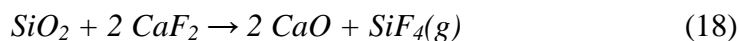
Outro problema que possui relação com a presença de flúor na composição do pó é a erosão da SEN. Está é recoberta por uma banda externa de ZrO_2/C (banda Z). A erosão e a corrosão dos refratários pelas escórias estão normalmente relacionadas à fluidez, porém, no caso de ZrO_2/C , um segundo mecanismo promove a erosão da SEN. O ZrO_2 passa por uma fase de transição em temperaturas elevadas que é normalmente estabilizada por adições de CaO e Y_2O_3 . Entretanto, considera-se que o flúor e o SiO_2 presentes na escória tendem a lixiviar o CaO e, portanto, a desestabilizam.

Um conjunto de espécies gasosas já é emitido abaixo do ponto de fusão dos pós, quando ele ainda permanece uma mistura de componentes sólidos. Uma porção de pó fluxante na temperatura ambiente desce para a superfície de aço líquido sofrendo diferentes transformações físico-químicas e finalmente infiltra-se na cavidade entre o molde e o tarugo. Todo este ciclo dura entre 3-5 minutos, dependendo dos parâmetros operacionais. Os processos relacionados à fase gasosa são [64]:

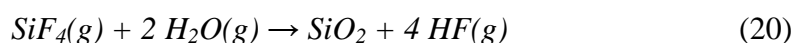
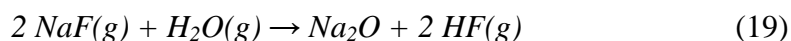
- evaporação da água que pode estar presente no pó;
- reações múltiplas envolvendo carbono e carbonatos;
- reações entre componentes óxidos e fluoretos dos pós;
- vaporização de componentes da poça de escória líquida.

O sódio tem um papel importante nos processos de corrosão, pois atua diretamente na formação do $\text{HF}_{(g)}$. A retirada do Na_2O é importante devido às reações que geram gases corrosivos aos equipamentos da planta, bem com prejudiciais à saúde [34]:





A elevada quantidade de fluorita e carbonato de sódio nos pós fluxantes industriais implica em um aumento do teor de flúor na água do resfriamento secundário e, concomitantemente, na redução do valor do pH desta. As ligações fracas dos fluoretos gasosos (produtos das reações acima) promovem reações com a umidade residual dos pós fluxantes, dando origem à formação de HF [34]:



A maioria dos compostos gasosos que contém flúor é transportada junto com a escória líquida para o *gap* molde/tarugo. Então, na saída do molde, estes compostos reagem com o vapor superaquecido do resfriamento secundário; deste modo, a formação de HF_(g) é acelerada, de acordo com as reações (17) e (18). A formação de NaF₂ tem início a 456°C e a formação de SiF_{4(g)} começa aos 857°C [34, 43].

2.2.9 Defeitos e Problemas do Processo Relacionados ao Pó Fluxante

Trinca longitudinal (longitudinal cracking) e trinca longitudinal de canto (longitudinal corner cracking): como fora anteriormente dito, a trinca longitudinal é um problema sério e prevalece principalmente em aços médio carbono (MC). O problema surge como um resultado de 4% de diferença do coeficiente de contração térmica entre as fases ferro δ e austenita, que dão origem a uma tensão que é aliviada pela formação de uma trinca longitudinal. A tensão pode ser minimizada pela manutenção de uma casca sólida tão fina e uniforme quanto possível [25]. Isto pode ser alcançado de dois modos: (i) reduzindo o fluxo de calor global entre o lingote de aço e o molde, (ii) reduzindo as flutuações no fluxo de calor [12]. Um filme de escória mais espesso pode ser obtido através de um pó fluxante com temperatura de fusão e *break temperature* elevadas [25]. Outro meio seria aumentar a cristalinidade do filme de escória para reduzir a condução de calor por radiação através do filme utilizando pós com caráter básico [12].

Rompimento por agarramento (sticker breakout): *Breakouts*, durante o qual o aço líquido flui em direção à parte inferior do molde, são o incômodo de maior

ocorrência no lingotamento contínuo devido ao fato destes causarem distúrbios na produção e custos significantes [65]. Existem diversas causas para a ocorrência de *sticker breakout*, porém, em todas elas a falta de lubrificação está envolvida. Aços alto carbono (>0,4%) estão sujeitos ao *sticker breakout*, como um resultado da baixa resistência da casca de aço próxima à região do menisco, causado pelo aumento da microsegregação de ferrita entre os grãos de austenita. Sabe-se que escórias vítreas são benéficas para a redução do *sticker breakout*. Embora o problema de agarre esteja associado com a falta de lubrificação do molde, este tipo de problema pode ser mitigado pela formação de uma casca de aço mais espessa e forte através do aumento do fluxo de calor horizontal. Isto é alcançado pela utilização de uma camada de escória vítrea, i.e., o oposto do procedimento usado para combater as trincas longitudinais. Um filme fino de escória é obtido fazendo-se uso de um pó fluxante com baixa temperatura de solidificação e baixa *break temperature* [25].

Star cracking (Fendas em estrela) e *spongy cracking* são causados pela falta de lubrificação líquida na parte inferior do molde, e este problema pode ser evitado assegurando que a temperatura na parte inferior do molde esteja abaixo da *break temperature* [39].

Aprisionamento de gás e escória é causado principalmente pelo fluxo turbulento de metal. O meio óbvio de combater o aprisionamento de escória e gás é a redução da turbulência do fluxo de metal, por exemplo, o ajuste da profundidade do SEN e da abertura de saída, redução do fluxo de argônio etc. [25] O aprisionamento de escória ocorre nos momentos iniciais da solidificação do menisco e pode levar ao aprisionamento de espumas, bolhas e inclusões subsuperficiais. A escória líquida é presa junto ao menisco em solidificação [12]. Na prática, o aprisionamento é frequentemente tratado através da elevação da viscosidade do pó fluxante, embora isto acarrete na redução do consumo de pó. Tem sido apontado que um modo de tratar com o aprisionamento de escória e de gás seria aumentar a tensão interfacial entre o metal e o pó fluxante fundido [25].

Marcas de oscilação são dentificações horizontais que ocorrem em intervalos regulares ao longo da superfície do aço e devem ser removidas por esmerilhamento (*grinding*). Existem dois tipos de marcas de oscilação: (i) *hook* ou do tipo *overflow* (transbordo) – formado pelo transbordo de aço líquido sobre a extremidade da casca recentemente formada; a casca solidificada cresce na para cima e para dentro (distante do molde) e o aço fundido transborda o topo da caca e forma uma marca; (ii) depressões

ou dobras são formadas por curvaturas da casca (como na formação de *hook*), porém sem acontecer o transbordo e a extremidade da casca é inclinada no sentido contrário e cresce em direção ao molde e forma uma reentrância na superfície.

2.3 *Termoquímica Metalúrgica*

2.3.1 *Termodinâmica Computacional*

Em geral, o equilíbrio de um sistema é descrito pela termodinâmica. Cálculos do estado de equilíbrio utilizando funções termodinâmicas podem ser feitos através da termodinâmica computacional [66]. O conhecimento do estado de equilíbrio para o qual um sistema se encaminha é de fundamental importância para o modelamento e compreensão dos processos que se dão e que são ‘levados a cabo’ fora do estado de equilíbrio. Por outro lado, processos que acontecem próximo ao estado de equilíbrio ou em que este é praticamente atingido envolvem sistemas muito complexos, multicomponentes e, em geral, com duas ou mais fases. Mais especificamente, predições do teor de várias fases, que são funções de temperatura, pressão e composição podem ser realizadas [67].

Diferentes modelos termodinâmicos podem ser usados, dependendo do sistema em estudo e suas limitações. No processo de produção do aço está envolvido um grande número de reações químicas, especialmente em relação às interações metal/escória e metal/inclusões. O cálculo do equilíbrio das reações envolvidas é uma tarefa complexa, o que justifica a aplicação de programas computacionais capazes de resolver tais cálculos. O modelamento de processos por meios de cálculos termodinâmicos torna possível tanto a otimização dos processos, já conhecidos, quanto à simulação de novos processos e desenvolvimento de novas ligas [68].

Qualquer programa termodinâmico computacional deve estar provido de um banco de dados completo e consistente e que contenha o máximo de informações sobre o sistema em estudo [68]. Diversos pacotes termodinâmicos computacionais comercialmente disponíveis têm encontrado extensa aplicação em indústrias de engenharia metalúrgica, materiais e química. Os mais amplamente utilizados, ThermoCalc, FactSage, MTDATA, GEMINI2 E MPE combinam código computacional para fases múltiplas, cálculos de equilíbrio para multicomponentes e bancos de dados [69].

Em muitas aplicações industriais da termodinâmica computacional, seus benefícios em comparação com as compilações dos diagramas de fases e equilíbrio são significantes, como [70]:

- restrições de equilíbrio podem ser selecionadas para aplicação;
- a própria janela das variáveis do processo pode ser arbitrariamente escolhida;
- os diagramas e outros equilíbrios são numericamente acurados (dependendo da acuracidade dos dados), permitindo ampliação e,
- ele permite extrapolações para áreas sem muitos dados experimentais.

2.3.2 O FactSage

O aplicativo *FactSage* é o resultado de uma fusão entre os *softwares* termodinâmicos FACT-Win e ChemSage, fruto da colaboração entre as instituições THERMFACT/CRCT (Montreal, Canadá) e GTT-Technologies (Aachen, Alemanha). Este aplicativo consiste de uma serie de bancos de dados termodinâmicos e módulos de manipulação de dados, podendo ser utilizado nas áreas da pirometalurgia, hidrometalurgia, eletroquímica, corrosão, cerâmicos etc. [71].

2.3.3 Banco de Dados

Observações experimentais são necessárias para determinar as propriedades fundamentais das substâncias e fases de modo a fornecer dados termodinâmicos. Estes dados são reunidos pela teoria termodinâmica geral, resultando em dois tipos de conjuntos de dados: diagramas de fases por um lado e descrições analíticas da estabilidade termodinâmica para cada fase do sistema como uma função da composição e da temperatura, por outro lado. Deste modo, extensos bancos de dados termodinâmicos podem ser desenvolvidos que podem ser utilizados para um grande número de problemas técnicos [70]. A maioria dos bancos de dados comercialmente disponíveis armazena descrições polinomiais da energia de Gibbs das fases em função da composição química e temperatura e da pressão no caso de gases [67].

O equilíbrio químico de um sistema é determinado pela minimização de sua energia de Gibbs com respeito às quantidades e composição de todas as fases, que podem se formar [70].

Os bancos de dados são essencialmente formados por duas espécies de bancos de dados: compostos ou substâncias ‘puras’ e soluções. Basicamente, o banco de dados das substâncias puras possui pouca complexidade uma vez que elas são um conjunto de dados de fases estequiométricas condensadas e espécies gasosas. O banco de dados de soluções, diferentemente do banco de dados das substâncias, considera descrições termodinâmicas para fases que potencialmente possuem um amplo intervalo de existência em termos de temperatura e composição [72].

A escolha de um banco de dados termodinâmicos apropriado no cálculo do equilíbrio de sistemas de multicomponentes pode ter efeito considerável sobre os resultados obtidos [66].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia aplicada neste trabalho seguiu as etapas discriminadas no fluxograma a seguir.

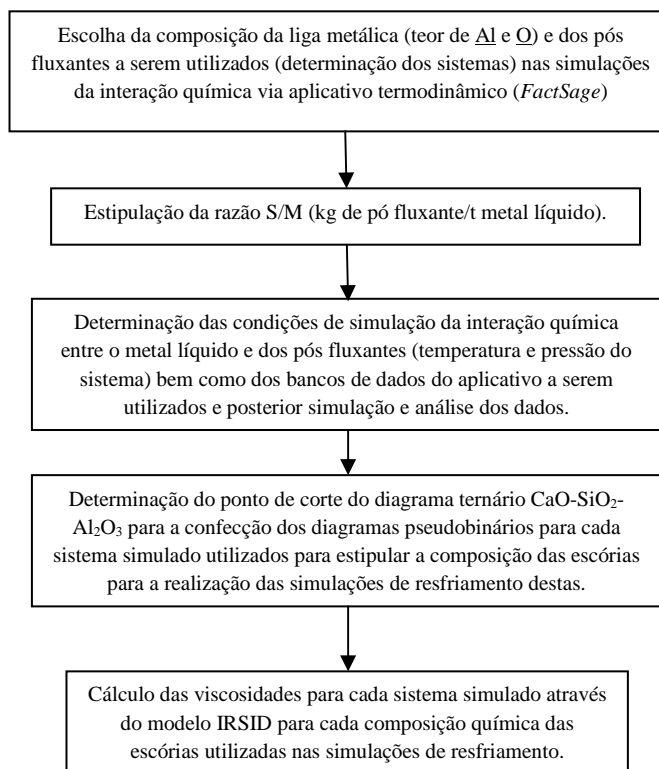


Figura 37: Fluxograma da metodologia empregada.

Até o momento, as abordagens realizadas com o intuito de verificar as interações entre os pós fluxantes e o aço líquido durante o processo de lingotamento contínuo, mais especificamente, o *pick-up* de alumina pela escória, sugerem que as interações acontecem segundo a reação da Equação (16). Kiyose *et al.* [59] sugeriram um modelo matemático para se estudar a variação na composição dos pós fluxantes em função do *tempo*, como consequência de reações entre a escória e o aço líquido (Al, Si, Ti etc.), fazendo uso de coeficientes de transferência de massa.

Estas quantificações se diferenciam das realizadas no presente estudo por estarem baseadas essencialmente na cinética. Nas simulações realizadas para se avaliar as variações na composição do pó fluxante fundido, a análise foi feita fundamentalmente com uso da termodinâmica química, sobre um sistema formado por até sete componentes (Fe-Al-O-Si-Ca-Mg-Na).

Assim sendo, o uso de uma reação (ver item 2.2.6) para avaliar as interações que ocorrem entre o pó fluxante fundido e o aço líquido durante o processo de lingotamento contínuo não é suficientemente abrangente para se analisar um sistema contendo tal número de componentes. Em outras palavras, a análise das interações químicas entre escória e aço por meio de reações não é representativa para tal sistema, uma vez que, segundo a regra das fases de Gibbs ($F = C - P + 2$), em um sistema de sete componentes e sem graus de liberdade, pode-se ter nove fases presentes. Devido à complexidade que tais sistemas apresentam, a utilização da termodinâmica computacional torna-se plenamente justificada.

Um estudo para quantificar a variação da composição dos pós fluxantes durante o processo de lingotamento foi realizado fazendo-se uso do aplicativo *FactSage* v. 5.5. Para tanto, foram utilizados os seguintes bancos de dados: FToxid solution (FToxid53Soln.sda) – que contém a fase escória líquida (slagA) – FSstel (FSstel53base.cdb) – para a fase liga de Fe líquida – e FACT53 (FS53Base.cdb) – contendo gases e minerais.

A Figura 38 foi obtida via aplicativo termodinâmico *FactSage*. Nela está representada a porcentagem em peso de Q em função da porcentagem em peso de Al em equilíbrio com a alumina. Esta curva foi utilizada na escolha da composição do aço (leia-se aqui aço como uma liga Fe-Al-O) simulando um material desoxidado pelo Al. Neste estudo, deu-se preferência à utilização de um metal saturado em alumínio e oxigênio, porém, sem a existência de inclusões – não há Al_2O_3 no seio do banho – visando assegurar que o *pick-up* de alumina procedesse somente através da interação química entre a escória e o metal líquido. A escolha desta liga pode levar a um afastamento da realidade, uma vez que os aços comerciais possuem, em sua composição, componentes como o carbono, silício etc.

Suito *et al.* [73] estudaram o equilíbrio alumínio-oxigênio entre CaO- Al_2O_3 fundido e ferro líquido nas temperaturas de 1823 K (1550°C) e 1923 K (1650°C). O teor total de oxigênio (% em massa) em função do teor total de Al_2O_3 (% em massa), obtido a 1823 K em cadinhos de Al_2O_3 e CaO – representados pelos círculos e quadrados abertos – estão representados nas Figuras do Anexo A. Objetivando comparar os dados obtidos por Suito *et al.*, as relações entre os teores de alumínio e de oxigênio medidos no metal, obtidas a 1873 K (1600°C) por pesquisadores representativos, foram resumidas no gráfico da Figura (Anexo A) [73].

A curva obtida pelo modelo matemático da fase *metal líquido* presente no aplicativo empregado nas simulações, considera o forte desvio da idealidade (henriana) que o oxigênio e o alumínio dissolvidos apresentam no ferro líquido, conforme demonstrado por Suito *et al.* e pelos autores por ele citados em seu trabalho.

A partir dos teores de Al previamente estabelecidos (0,1, 0,01 e 0,001% Al), os teores de oxigênio dissolvido no metal (restante: ferro) foram determinados para uma temperatura de 1600°C. Os teores de Al que são utilizados nas simulações encontram-se dentro de um intervalo de teores de alumínio presentes em aços carbono comerciais.

A variável ‘teor de Al’ foi acompanhada de outra, tomada como de igual importância, que é a relação metal/escória (kg de escória/t de metal líquido). As simulações foram realizadas com base nestas duas variáveis. Os resultados com origem na primeira têm uma relação direta com uma aplicação prática – aços acalmados ao alumínio e aços TRIP – aços com 1% de Al. A razão para a utilização da segunda encontra-se na forte influência apresentada pela massa relativa das principais fases do sistema – escória e aço.

Outra variável a ser considerada seria a temperatura, porém ela é mantida constante em 1600°C, que é relativamente elevada – superior às temperaturas comumente aplicadas nos processos industriais de lingotamento contínuo.

A utilização de uma temperatura elevada justifica-se pela composição do ‘aço’ utilizada – neste estudo, tem-se uma liga de Fe-Al-O como aço – que em temperaturas inferiores à aplicada nas simulações (p. ex. 1530°C – temperatura típica em processos de lingotamento contínuo) encontra-se no estado sólido, o que impossibilita a determinação de sua interação com a escória.

A utilização de uma isoterma justifica-se pelos fatos: (i) as interações ocorrem apenas enquanto as *duas* fases estão no estado líquido (sabe-se que junto à parede do molde, há uma casca de aço sólido em formação). A região do processo de lingotamento contínuo em foco fica limitada à interface metal líquido/escória – parte denominada poça de escória. Nesta região, (ii) supõe-se que a transferência de calor (onde o aço está líquido) é favorecida por movimentos convectivos e pela natural alta condutividade dos metais e não há uma extração de calor significativa. Assim sendo, os gradientes de temperatura devem ser baixos – o que caracteriza uma região aproximadamente isotérmica.

Essa aproximação por uma isoterma também será importante nas simulações do resfriamento da escória.

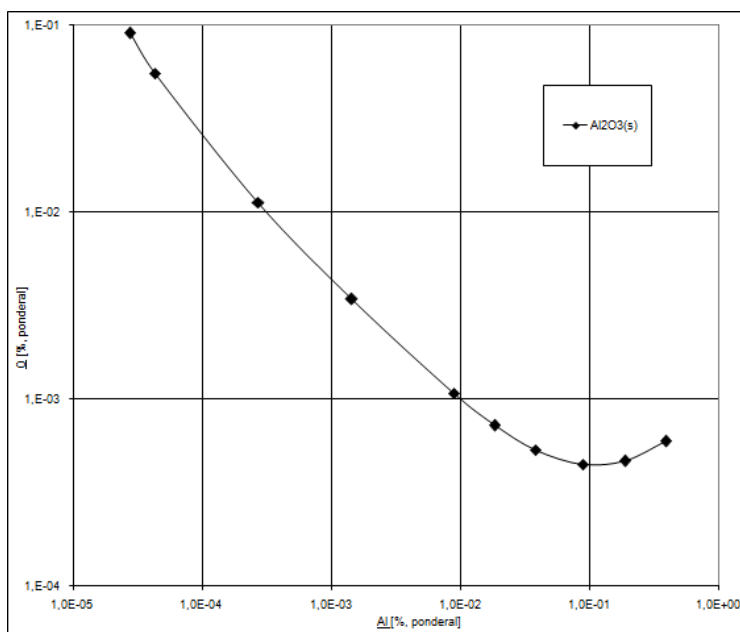


Figura 38: Percentual de O em função do percentual Al em equilíbrio com a Al_2O_3 na temperatura de $1600^\circ C$.

Para a realização das simulações termodinâmicas, direcionadas à avaliação das interações químicas entre a escória líquida e o aço fundido, foram escolhidas escórias cuja composição permitisse avaliar seu comportamento após o contato com o aço. Para tanto, três escórias simplificadas (E1, E2 e E3) contendo diferentes combinações dos principais constituintes de pós fluxantes comerciais foram escolhidas (Tabela 5). Os óxidos escolhidos perfazem cerca de 70%-95% em massa nos pós fluxantes comerciais, como mencionado anteriormente (item 2.2.2). Assim, é possível aproximar a composição da escória usando-se apenas CaO , SiO_2 , Al_2O_3 e o MgO . A utilização de Na_2O justifica-se pelo fato de esta substância possuir características semelhantes às do flúor nas escórias, sendo utilizado como possível substituto da CaF_2 na constituição do pós fluxantes, por motivos já revelados.

Tabela 5: Composição química dos pós fluxantes utilizados nas simulações termodinâmicas via FactSage.

	E1	E2	E3
SiO_2	50%	49%	46%
CaO	35%	34%	33%
Al_2O_3	15%	13%	12%
MgO	-	4%	4%
Na_2O	-	-	5%
(CaO/SiO_2)	0,7	0,7	0,7

As proporções de cada óxido em cada uma das composições dos pós fluxantes simulados foram estabelecidas segundo seus teores presentes no pó fluxante comercial,

produzido por uma empresa multinacional, utilizado no processo de lingotamento contínuo de tarugos de aço. Estes teores foram ajustados de modo que a soma de suas quantidades resultassem em 100%, uma vez que a composição do pó fluxante comercial utilizado como referência é muito mais complexa.

Para a determinação do estado de equilíbrio, devido às interações entre a escória fundida e o aço líquido, foram realizadas simulações para diferentes proporções escória/banho, S/M (kg de pó fluxante/t de aço), para cada teor de alumínio dissolvido no metal. Nas simulações, a quantidade de escória foi mantida constante, enquanto que quantidades crescentes de metal eram incorporadas. A princípio, foram estabelecidas três escórias simples, contendo teores diferentes dos seguintes óxidos: CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-Na₂O (conforme Tabela 5). A basicidade binária (CaO/SiO₂) de ambas as escórias fora mantida em torno de 0,7.

A determinação de curvas de resfriamento para cada sistema estudado (escórias E1, E2 e E3) teve como objetivo avaliar a influência que as interações químicas exercem sobre seu comportamento durante a solidificação – surgimento de fases sólidas durante o resfriamento da escória e sua dinâmica (fração líquida em função da temperatura).

A composição da escória de cada curva foi escolhida a partir do exame de diagramas pseudobinários dos sistemas avaliados. Estes diagramas representam, portanto, cortes com pontos iniciais e finais definidos de modo a manter constante os teores de CaO, no ternário, de CaO e o MgO, no quaternário e CaO, MgO e Na₂O no quinário, tomando como direção o aumento do teor de Al₂O₃. A Figura 39 apresenta o diagrama ternário do sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃ onde a linha indicada pelos pontos inicial e final representa os pontos de corte dos diagramas pseudobinários.

O critério de escolha de cada composição submetida ao resfriamento, para distintos teores de alumina na escória, foi a maior riqueza de fases encontradas ao longo da solidificação, segundo os diagramas pseudobinários.

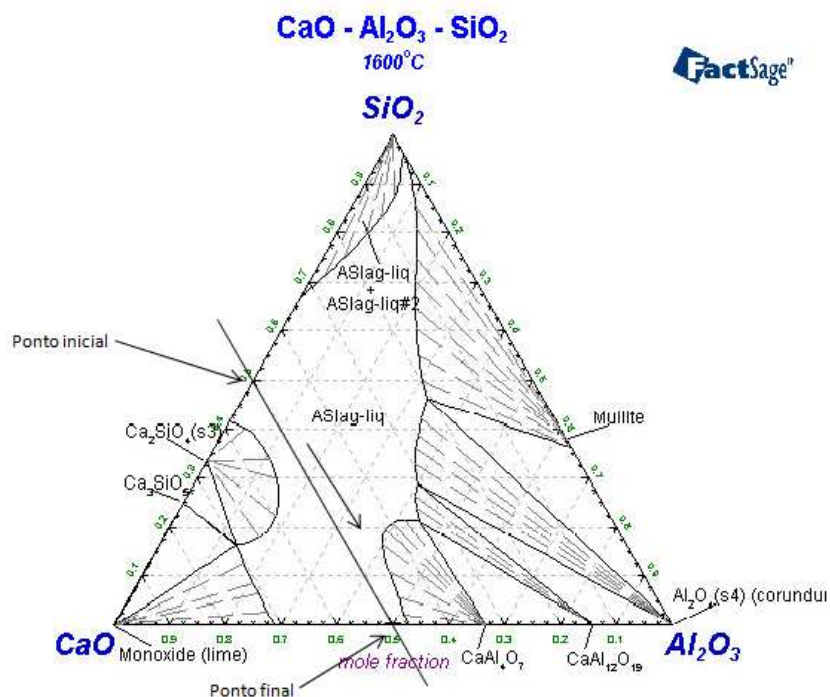


Figura 39: Diagrama ternário do sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃ para a temperatura de 1600°C.

As frações iniciais e finais dos diagramas pseudobinários (de zero à unidade) representam a fração molar dos compostos nelas indicados e não os teores de alumina do sistema (composição global), ou seja, a unidade nos eixos ‘massa (CaO)₄₉(Al₂O₃)₅₁/((CaO)₃₇(SiO₂)₆₃+(CaO)₄₉(Al₂O₃)₅₁) e (CaO)₄₆(MgO)₈(Al₂O₃)₄₆/((CaO)₃₅(MgO)₆(SiO₂)₅₉(CaO)₄₆(MgO)₈(Al₂O₃)₄₆)’ dos diagramas pseudobinários dos sistemas ternário e quaternário, respectivamente, não corresponde a 100% do teor de alumina dos sistemas referidos, mas a 65% e 62% de alumina, que perfazem os teores máximos de alumina da escória no ponto referido como ‘final’ no diagrama ternário da Figura 39 (0% SiO₂).

A composição da escória nas simulações, na realidade, não segue necessariamente as linhas de corte sugeridas, pois é produzido das interações químicas entre o pó fluxante fundido e banho.

Foram realizados cálculos da viscosidade para cada sistema estudado, visando analisar o efeito do *pick-up* de alumina sobre a viscosidade da escória. Para tanto, adotou-se o modelo matemático do IRSID para realizar os cálculos das viscosidades, devido à sua boa acuracidade da estimacão da viscosidade [42]. Neste modelo, o cálculo da viscosidade pode ser realizado para um intervalo amplo de temperaturas. Para composições de silicatos utilizando o modelo IRSID observou-se que o melhor ajuste

para as curvas de viscosidade é dada conforme a relação obtida por Frenkel (Equação 21) [74].

$$\eta = A \cdot T \cdot \exp(B/T) \quad (\text{fórmula de Frenkel}) \quad (21)$$

onde

$$A = \exp[-19.81 + 1.73 \cdot (X_{CaO} + X_{MnO} + X_{MgO} + X_{FeO}) + 5.82 \cdot X_{CaF_2} + 7.02 \cdot (X_{Na_2O} + X_{K_2O}) - 35.76 \cdot X_{Al_2O_3}] Pa \cdot s \cdot 1/K \quad (22)$$

$$B = [31140 - 23896 \cdot (X_{CaO} + X_{MnO} + X_{MgO} + X_{FeO}) - 46356 \cdot X_{CaF_2} - 9519 \cdot (X_{Na_2O} + X_{K_2O}) + 68833 \cdot X_{Al_2O_3}] K \quad (23)$$

X = fração molar de cada constituinte.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Interações Químicas

4.1.1 Sistema ternário $CaO-SiO_2-Al_2O_3$

O gráfico da Figura 40 apresenta os resultados obtidos para as interações entre o aço líquido e a escória E1 (sistema ternário) relacionado as quantidades de Al_2O_3 e SiO_2 presentes na escória. Concomitantemente à elevação do teor de alumina na escória, há a redução da quantidade de SiO_2 . Tal fato está associado à formação de alumina em detrimento do teor de sílica presente na escória, segundo a reação da Equação 16. O teor máximo de Al_2O_3 é influenciado pelo teor de Al e pela razão S/M (escória/banho), no equilíbrio.

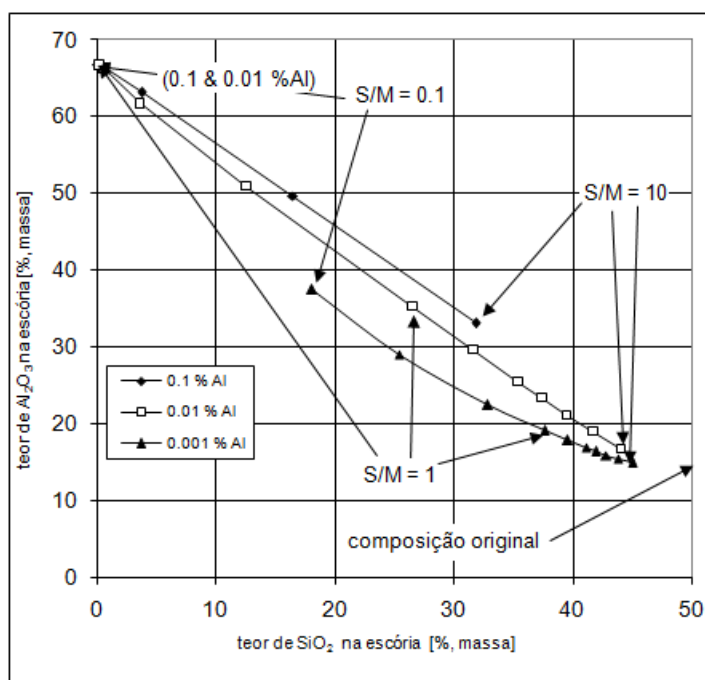


Figura 40: Teor de SiO_2 em função do teor de Al_2O_3 na escória E1.

Verifica-se que os maiores teores de alumina atingidos pela escória são alcançados para razões escória/metal inferiores, isto é, quantidades reduzidas de escória em relação à quantidade de metal. Esse efeito também é verificado para teores maiores de Al. Conforme salientado anteriormente, esta relação escória-metal pode ser interpretada como o consumo de pó durante o processo de lingotamento contínuo – quanto menor a relação escória/metal, menor o consumo de pó fluxante. Teores maiores de Al_2O_3 implicam em uma elevação da viscosidade da escória que, por sua vez, têm

forte relação com a diminuição do consumo de pó e com a geração de problemas operacionais – principalmente de *sticker breakout*.

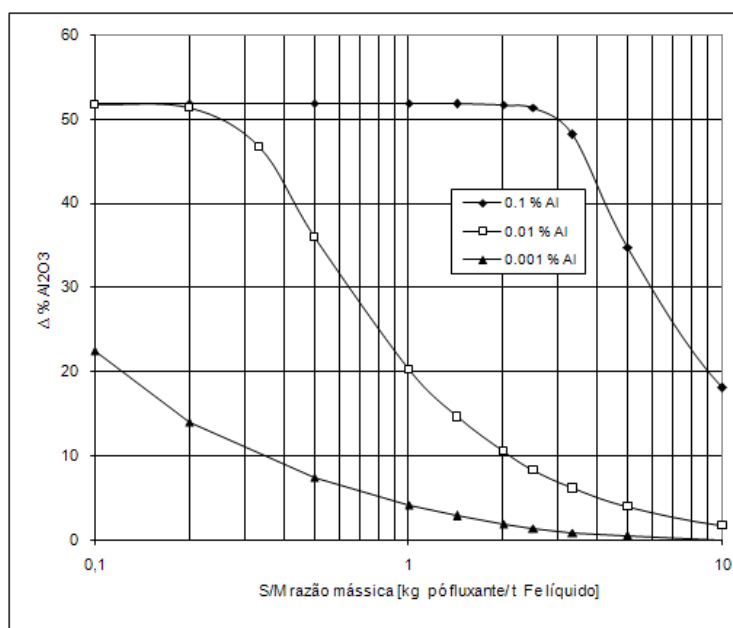


Figura 41: $\Delta\%Al_2O_3$ na fase escória líquida em função da razão S/M para diferentes teores de Al no metal para o sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃.

O gráfico da Figura 41 mostra os resultados das simulações para as interações metal/escória E1. Neste gráfico, o aumento na percentagem de alumina da escória – aqui denominado de $\Delta\%Al_2O_3$ – é calculado segundo a equação

$$\Delta\%Al_2O_3 = \%Al_2O_3_{final} - \%Al_2O_3_{inicial} \quad (24)$$

sendo apresentado em função da razão S/M e do teor inicial de Al presente no banho.

Através do gráfico constata-se que o teor de alumina na escória sofre um aumento à medida que a razão escória/metálico diminui. Para a escória E1 o $\Delta\%Al_2O_3$ atinge um valor limite de aproximadamente 50%. Tal valor – dentro da faixa de valores S/M empregada – é alcançado pelas ligas com maiores teores de Al, nominalmente 0,1 e 0,01% (entre 100 e 1000 ppm), e menores razões escória/metálico. Este resultado possui boa correspondência com o obtido por Klug *et al.*[58], onde o teor de alumina da escória aumenta com o aumento da massa de aço, atingindo aproximadamente 54% acima do teor original de Al₂O₃ presente na escória. Este comportamento em relação à alumina também se verifica no trabalho desenvolvido por Münch [62], no qual a quantidade de alumina incorporada a escória chega a atingir 45% acima de sua

composição original. Deve-se ressaltar que tanto o estudo realizado por Münch, quanto o estudo realizado por Klug, analisou a interação química entre uma escória comercial, que possui maior complexidade em sua composição, e um aço TRIP (1% Al). Embora estes trabalhos apresentem esta diferenciação em relação a este estudo, os resultados para a absorção de alumina oriunda da reação entre os óxidos reduzíveis da escória e os compostos oxidantes dissolvidos no metal apresentam um comportamento bastante semelhante aos encontrados nos trabalhos supracitados.

O gráfico da Figura 41 fornece o potencial de alumina que pode ser absorvida no estado de equilíbrio termodinâmico, ou seja, a quantidade máxima que a escória absorveria caso houvesse tempo suficiente para que a reação atingisse o equilíbrio. Na prática, tal fato não ocorre devido à dinâmica do processo. Resistências podem fazer com que a quantidade de alumina absorvida pela escória nunca atinja seu valor máximo, independentemente dos teores de Al e da razão escória/metalo. Uma vez que o ‘ciclo do pó’, desde a primeira etapa do processo de fusão do pó até a infiltração deste no gap entre a casca de aço e a parede do molde, tem uma duração entre 3 e 5 min (como já fora dito no *item 2.2.8*). Este tempo de contato é relativamente curto para que o sistema atinja o equilíbrio, uma vez que a reação acontece na interface metal/escória e que, portanto, boa parte do Al, que se encontra no seio do metal não atinge a interface. Resistências também podem ser geradas devido à dificuldade de transporte de reagentes da interface para o interior das fases em reação – as reações na interface são normalmente rápidas – determinando a taxa de reação total. Olhando para as reações metal-escória, o transporte dos reagentes em uma dada fase da escória limita a cinética da reação. O fluxo convectivo das fases fluidas tem um efeito decisivo sobre o transporte de massa e de calor. No caso das reações entre o metal e a escória, o fluxo e a mistura na fase escória determinam a cinética da reação [75].

Em consequência da redução do teor de sílica e elevação do teor de alumina, a basicidade binária (CaO/SiO_2) sofre um aumento significativo, uma vez que a quantidade de CaO presente na escória permanece aproximadamente constante, devido à interação entre SiO_2 e Al (Figura 42). Skozylas *et al.* [33] relataram em seu estudo que, embora tivesse sido detectado um aumento da basicidade dos pós fluxantes após reagidos com o aço, não foi estabelecida nenhuma relação entre o aumento da quantidade de Al_2O_3 na escória e a basicidade. Neste caso, a comparação entre os resultados obtidos por Skozylas *et al.* e os resultados gerados neste trabalho são

dificultadas, uma vez que o estudo feito por Skozylas não indica uma relação S/M, pois tal variável não é considerada.

O aumento do teor de Al_2O_3 na escória implica na precipitação da fase sólida $CaAl_4O_7$, que contribui para o aumento da viscosidade da escória líquida. A quantidade de precipitado é maior quanto maior for o teor de alumínio dissolvido no banho e menor a razão entre pó fluxante e aço.

Além da formação da fase sólida $CaAl_4O_7$, há a formação de óxidos de ferro na escória (FeO e Fe_2O_3 – este último em quantidades bastante reduzidas). O aumento do teor de óxidos de ferro na escória está representado na Figura 43. A formação de óxidos de ferro na escória sugere que a reação da Equação 16 não é representativa das interações químicas que ocorrem em sistemas complexos (formados por até sete componentes).

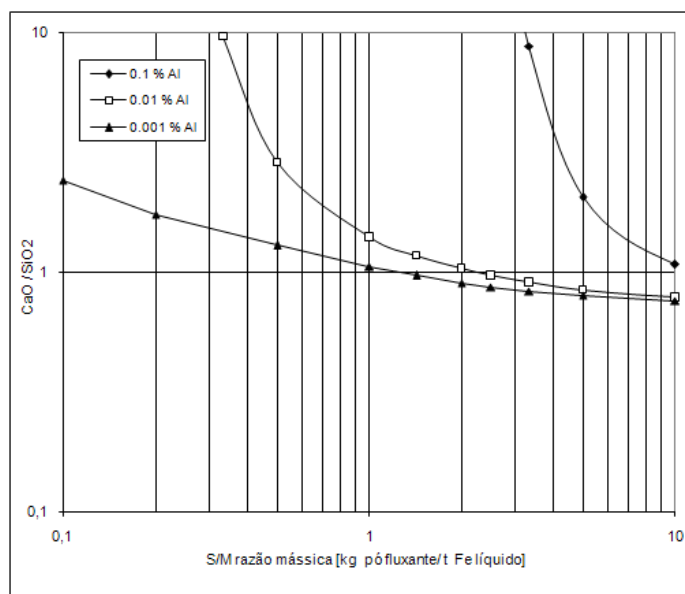


Figura 42: Variação da basicidade binária em função da razão S/M para diferentes teores de Al no metal para a escória E1.

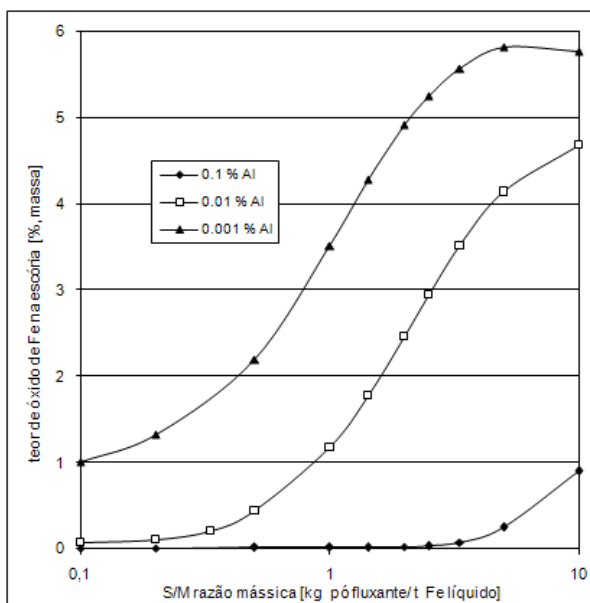


Figura 43: Incremento do teor de óxido de Fe na escória em função da razão S/M para diferentes teores de Al no metal para o sistema ternário.

Considerando que o teor de SiO_2 da escória sofre redução em virtude de sua interação com o Al, ou seja, tomando-se a reação na interface metal/escória – em condições cinéticas favoráveis – como a única responsável pela formação de Al_2O_3 (Equação 16), há uma ‘troca’ entre o alumínio dissolvido no aço, que é absorvido posteriormente pela escória na forma de Al_2O_3 , e o silício, presente na escória na forma de sílica, que é absorvido pelo banho (Si). Esse fenômeno está representado nas Figuras 44(a) e 44(b).

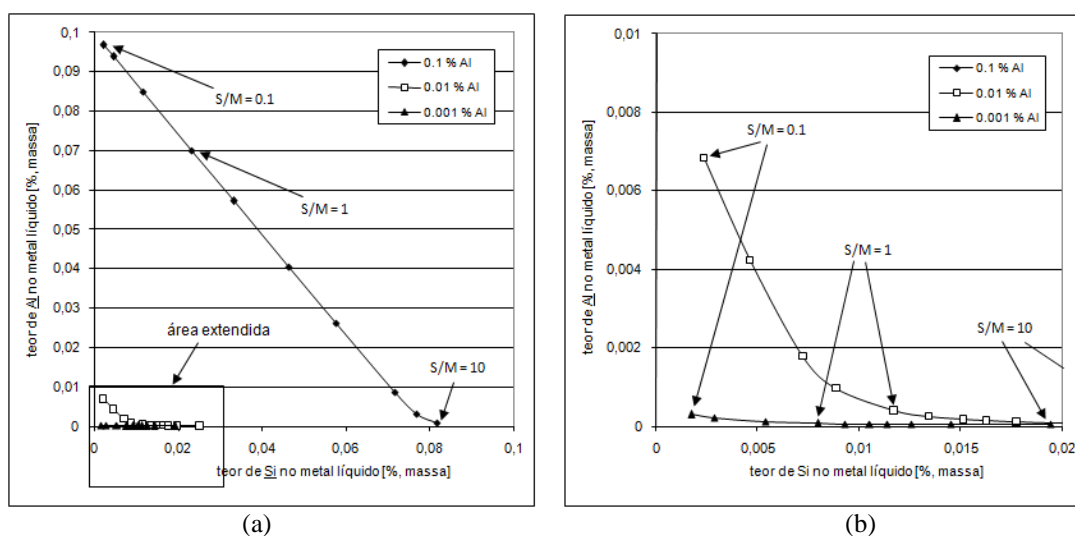


Figura 44: (a) Teor de Si em função do teor de Al no metal para diferentes teores de Al nominal no metal para o sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; (b) ampliação das curvas para 0,01% e 0,001% Al.

O gráfico da Figura 45 mostra as curvas de equilíbrio teor de \underline{O} em função do teor de \underline{Al} em equilíbrio com a Al_2O_3 pura (já mostrada na Figura 38) e para o metal após reação com a escória.

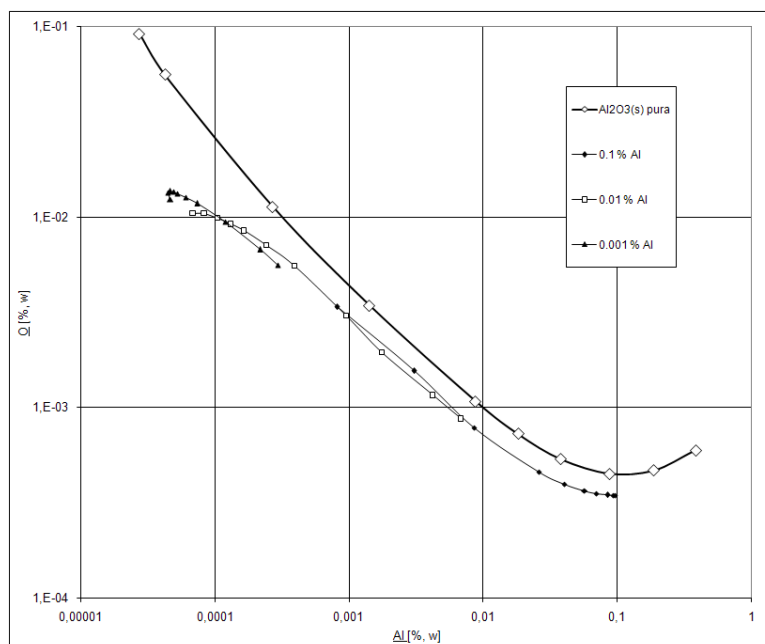


Figura 45: Curvas de equilíbrio do percentual de \underline{O} em função do percentual \underline{Al} em equilíbrio com Al_2O_3 pura e para o metal após reação com a escória para o sistema ternário na temperatura de $1600^\circ C$.

Através da análise do gráfico acima, verifica-se uma elevação no teor de oxigênio do metal à medida que o alumínio dissolvido no aço é consumido pela sílica da escória formando Al_2O_3 . Esse aumento se dá pela absorção do oxigênio proveniente da escória pelo metal (a única fonte possível). Scheller [76] em estudo das reações entre metal e escória no processo de lingotamento contínuo, onde foi analisado, entre outras coisas, o transporte de oxigênio na interface metal/escória, verificou que o oxigênio fornecido ao metal é proveniente, principalmente, do FeO e do SiO_2 da escória. A Figura 46 apresenta o gráfico do teor de \underline{O} em função da razão S/M .

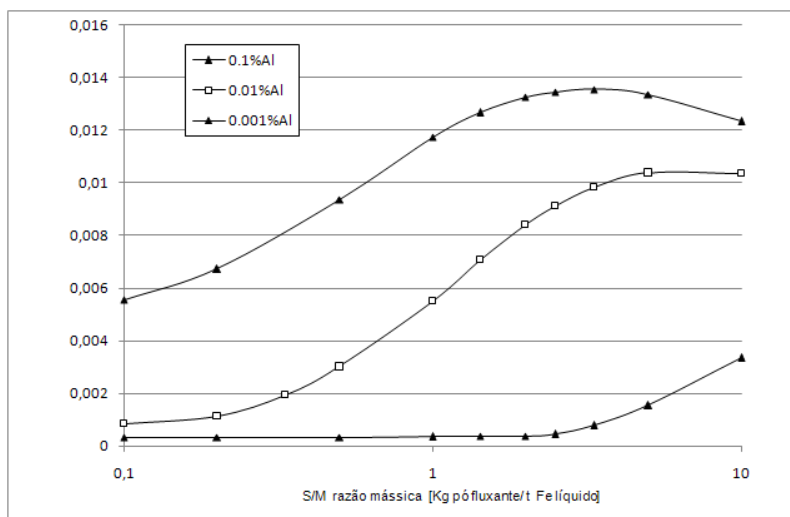


Figura 46: Incremento do teor de Q no metal para o sistema ternário para diferentes teores de Al no metal.

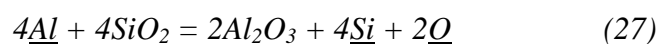
Analisando o gráfico da Figura 46 em conjunto com o gráfico da Figura 43, percebe-se que as maiores quantidade de óxido de ferro formado e absorvido pela escória são conseguidas nas interações da escória e aço com menor teor de Al. Para este teor de alumínio dissolvido no metal, as quantidades de Q correspondentes são as maiores atingidas. De acordo com a metodologia, as ligas utilizadas nas simulações com menor teor de alumínio dissolvido possuem oxigênio em maior quantidade, ou seja, os teores iniciais de Q são maiores para os aços com menores teores de Al. Essa quantidade maior de oxigênio no aço contribui para uma maior oxidação do ferro e a formação dos óxidos de ferro, segundo:



$$K_{eq} = \frac{a_{FeO}}{a_O} \quad (26)$$

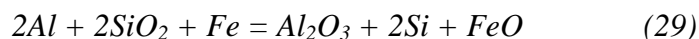
Conforme citado, pelo arranjo dos fatores iniciais (temperatura, massa, fases envolvidas etc.) utilizados na simulação, o oxigênio só pode ter como origem a fase escória.

Uma vez que estas conjecturas sejam razoáveis, isto pressupõe uma nova reação de interação, que leva em consideração tanto o incremento de oxigênio que a liga apresenta, quanto à formação de óxido de ferro:





Rearranjando os termos em uma reação única, tem-se



proposta para explicar a interação. Pode-se, então, determinar a expressão da constante de equilíbrio para a reação proposta:

$$K_{eq} = \frac{a_{Si}^2}{a_{Al}^2} \times \frac{a_{Al_2O_3} a_{FeO}}{a_{SiO_2}^2} \quad (30)$$

Substituindo-se nela os valores encontrados nas simulações verifica-se, para uma determinada faixa de valores de atividades, a existência de uma constante que, para a temperatura de 1600°C, está na ordem de grandeza de 20. A determinação de K_{eq} pelos métodos tradicionais da termodinâmica fornece um valor semelhante ao calculado, o que confirma a viabilidade da reação proposta.

A determinação é afetada, entre outras coisas, pela dificuldade de se determinar as atividades dos solutos na fase líquida – uma vez que o aplicativo *FactSage* faz uso de ‘associados’ (compostos virtuais desenvolvidos com a finalidade de ajustar a grande afinidade do oxigênio por certos elementos dissolvidos no banho) – e de não ser considerada a presença de Fe_2O_3 da escória na reação.

4.1.2 Sistema quaternário $CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO$

Os resultados obtidos das simulações realizadas para o sistema envolvendo MgO (pó fluxante E2) serão apresentados e discutidos a seguir.

Para a escória E2 – com adição de 4% de MgO – as variações dos teores de Al_2O_3 em função do teor de SiO_2 para diferentes razões escória/metálico e Al estão apresentadas no gráfico da Figura 47. Os resultados obtidos são análogos aos do pó fluxante E1. Há uma relação entre a razão escória/metálico, o teor de alumínio dissolvido no aço e o % Al_2O_3 absorvido pela escória. Os maiores valores de alumina na escória, que correspondem aos menores valores de SiO_2 , são atingidos em razões escória/metálico baixas e para os teores de Al elevados, comportamento idêntico ao apresentado pelo

sistema ternário. A presença de MgO na composição do pó fluxante pouco altera os valores máximos de alumina acrescidos à escória. Curiosamente, o metal com 0,01%Al atinge a maior quantidade de alumina na escória do que o metal com 0,1%Al no intervalo S/M estudado.

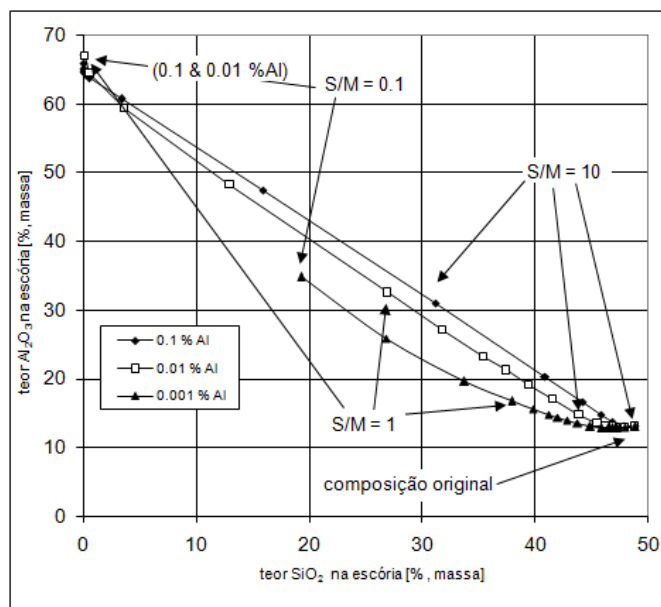


Figura 47: Teor de SiO_2 em função do teor de Al_2O_3 na escória E2.

O $\Delta\%Al_2O_3$ da escória para o pó fluxante E2 em função da razão escória/metal e do teor de Al são mostrados na Figura 48. O acréscimo de alumina atinge níveis semelhantes aos atingidos com o pó E1. Verifica-se, para os menores valores de S/M, que o delta de alumina acrescido à escória é maior para a liga com teor de 0,01% de Al do que para a liga com teor de 0,1%Al – diferentemente dos resultados obtidos nas simulações para o sistema $CaO-Al_2O_3-SiO_2$. A influência do acréscimo de MgO ao sistema $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ sobre o incremento de alumina na escória é fato ainda ignorando.

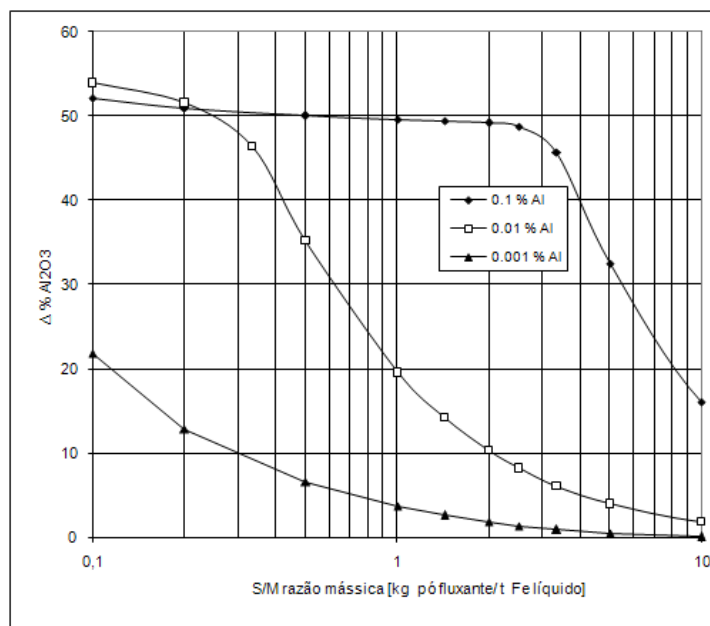


Figura 48: $\Delta\% \text{Al}_2\text{O}_3$ na fase escória líquida em função da razão S/M para diferentes teores de Al no metal para o sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$.

O gráfico da Figura 49 apresenta a variação da basicidade da escória E2 em função da razão S/M e do teor de Al. Embora no sistema quaternário existam diferenças sutis quanto ao incremento de alumina na escória, este fato parece não se refletir na variação da basicidade, apresentando comportamento análogo ao sistema ternário.

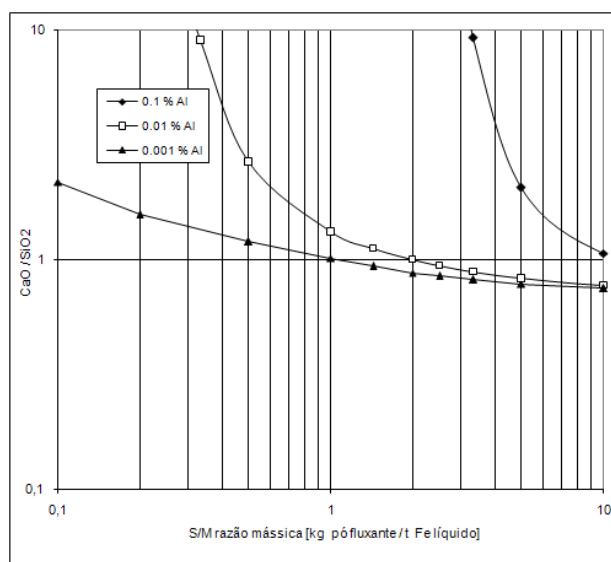


Figura 49: Variação da basicidade binária em função da razão S/M para diferentes teores de Al no metal para a escória E2.

As curvas representativas de formação de óxido de ferro têm comportamento semelhante às obtidas para o sistema ternário, porém os teores produzidos são mais baixos em comparação aos alcançados nas interações com o pó fluxante E1 (Figura 50).

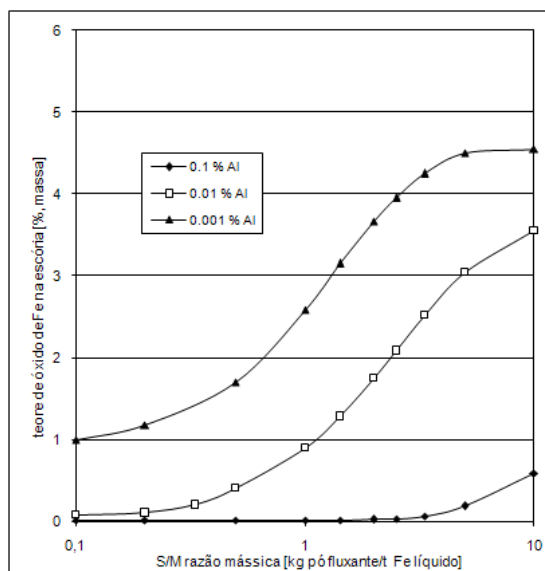


Figura 50: Incremento do teor de óxido de Fe na escória em função da razão S/M para diferentes teores de Al no metal para o sistema quaternário.

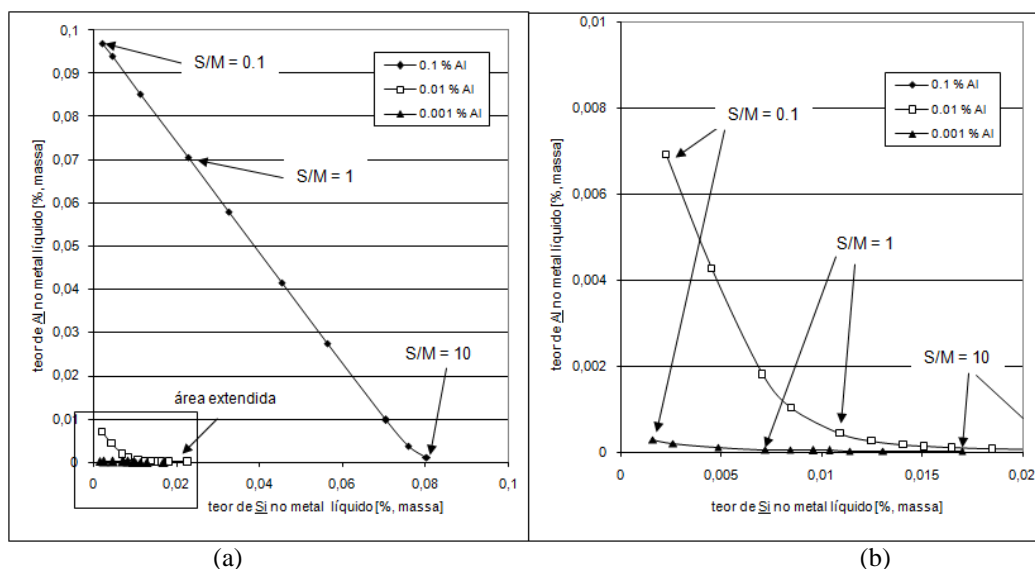


Figura 51: (a) Teor de Si em função do teor de Al no metal para diferentes teores de Al nominal no metal para o sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$; (b) ampliação das curvas para 0,01% e 0,001% Al.

O consumo de SiO_2 da escória durante a formação de Al_2O_3 (Equação 16) segue também de forma análoga ao do sistema ternário (Figura 51). A presença de MgO no sistema parece não influenciar na relação que acontece entre o alumínio dissolvido no aço e a sílica presente na escória.

Na Figura 52 encontra-se o gráfico referente ao aumento dos teores de oxigênio no aço líquido em função da razão S/M e do teor de Al durante as interações.

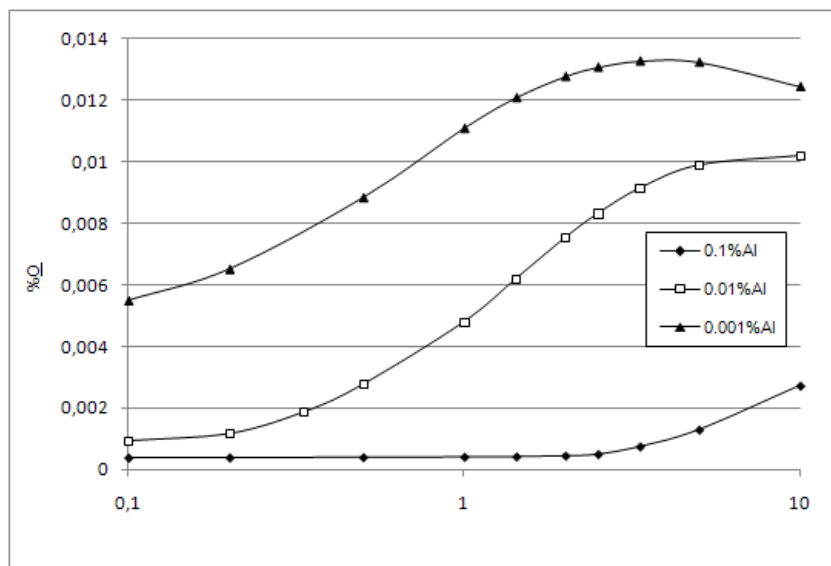


Figura 52: Incremento do teor de \underline{Q} no metal para o sistema quaternário.

Os teores de \underline{Q} alcançados para o sistema contendo MgO são muito próximos aos obtidos com as simulações realizadas com o sistema ternário (pó fluxante E1), o que demonstra, neste caso, que a presença de MgO não altera significativamente o acréscimo de oxigênio dissolvido na liga.

4.1.3 Sistema quinário $CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO-Na_2O$

Os resultados obtidos das simulações realizadas para o sistema envolvendo Na_2O (pó fluxante E3) serão apresentados e discutidos a seguir.

O gráfico da Figura 53 demonstra o teor de Al_2O_3 , que é incorporado à escória, em função do teor de SiO_2 presente no pó fluxante líquido para diferentes S/M e teores de \underline{Al} .

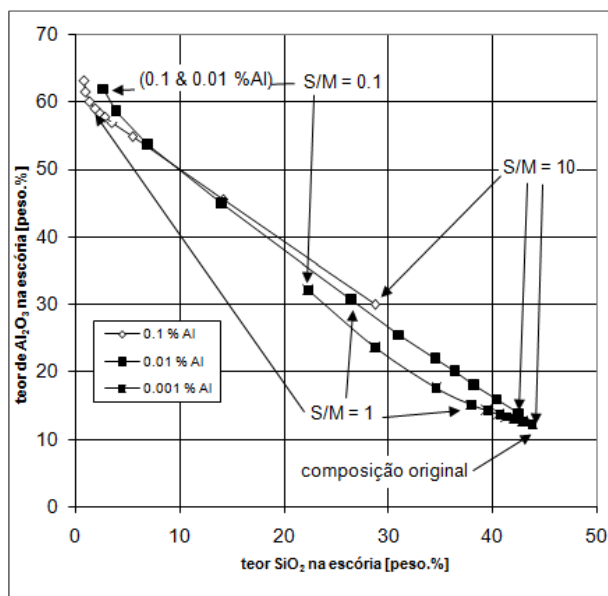


Figura 53: Teor de SiO_2 em função do teor de Al_2O_3 na escória E3.

O $\Delta\% \text{Al}_2\text{O}_3$ acrescido à escória durante as interações metal-escória em função da razão mássica S/M, para teores de Al distintos estão representados do gráfico da Figura 54. Embora menores, os teores de alumina acrescidos à escória são semelhantes aos atingidos pelos sistemas ternários e quaternários, não atingindo, porém, um valor limite para as razões S/M estudadas, provavelmente devido à influência exercida pelo Na_2O sobre a reação entre o alumínio e a sílica, mais precisamente sobre a atividade desta.

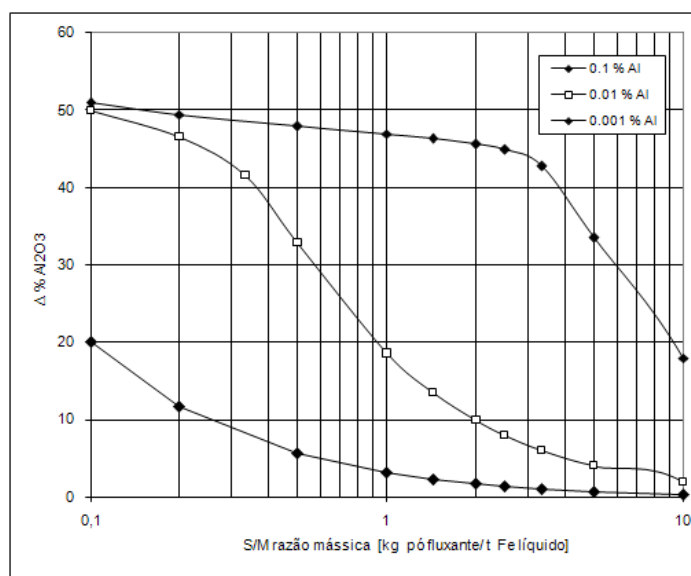


Figura 54: $\Delta\% \text{Al}_2\text{O}_3$ na fase escória líquida em função da razão S/M para diferentes teores de Al no metal para o sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Na}_2\text{O}$.

A variação da basicidade referente às interações para o sistema quinário está representada no gráfico da Figura 55. Nota-se que há a elevação da basicidade à medida que a razão S/M é reduzida, porém, diferentemente dos sistemas anteriormente avaliados, tal elevação ocorre de forma menos acentuada.

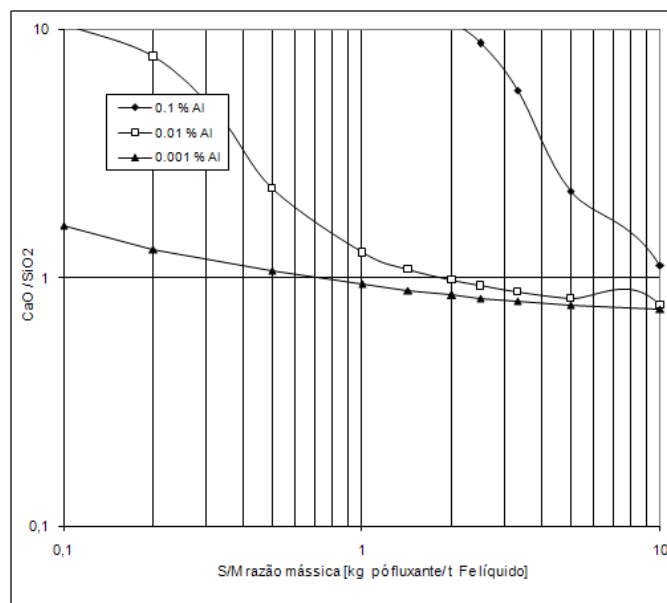


Figura 55: Variação da basicidade binária em função da razão S/M para diferentes teores de Al no metal para a escória E3.

A formação de óxidos de ferro para o sistema quinário (escória E3) está representada pelo gráfico da Figura 56. As curvas de formação de óxidos seguem um comportamento semelhante aos apresentados pelos sistemas anteriormente estudados. As quantidades de óxidos formados nas simulações com a escória E3 são claramente inferiores às atingidas pelos pós E1 e E2. Tal fato pode ser atribuído ao balanço de massa, uma vez que se trata de quantidades percentuais de óxidos de ferro.

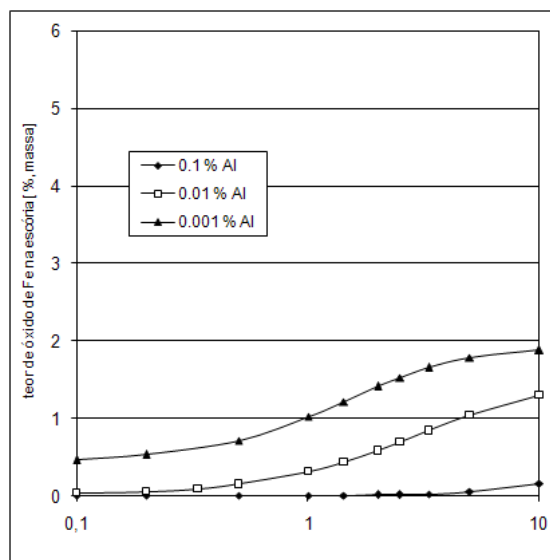


Figura 56: Incremento do teor de óxido de Fe na escória em função da razão S/M para diferentes teores de Al no metal para o sistema quinário.

O aumento do teor de silício dissolvido na liga, em detrimento do alumínio presente no banho, tende a atingir quantidades muito próximas as dos demais sistemas analisados, como pode ser visto nas Figuras 57(a) e 57(b). Verifica-se uma sutil redução dos teores de Si incorporados ao aço em comparação com os sistemas ternário e quaternário.

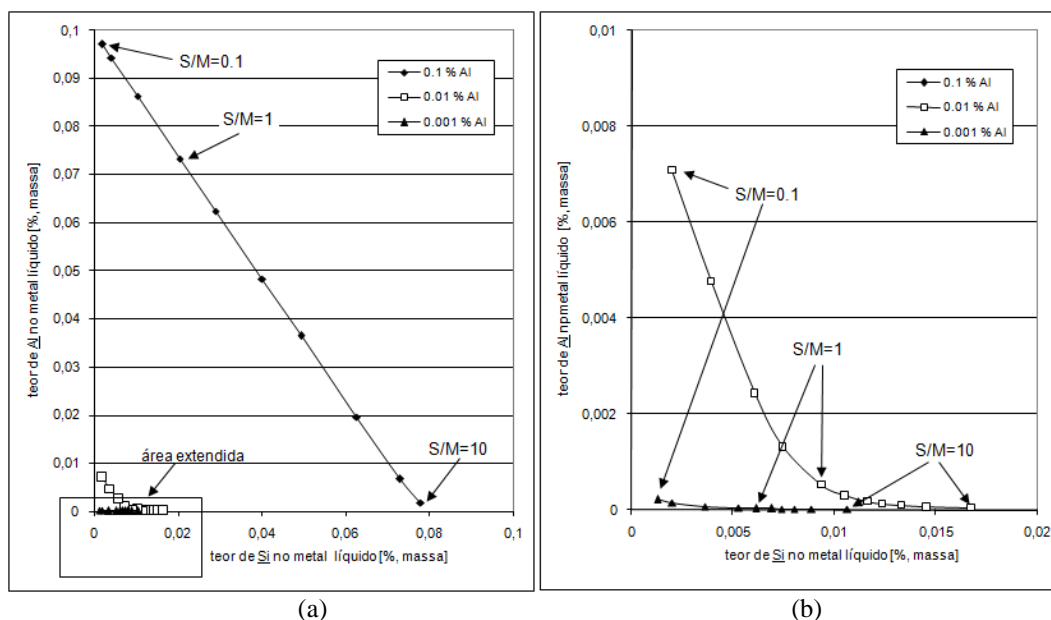


Figura 57: (a) Teor de Si em função do teor de Al no metal para diferentes teores de Al nominal no metal para o sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-Na₂O; (b) ampliação das curvas para 0,01% e 0,001% Al.

Em relação ao incremento dos teores de O em função da razão S/M, para diferentes teores de Al para o sistema quinário, nota-se a mesma tendência que os demais sistemas já apresentados. Verifica-se, porém, que as porcentagens de oxigênio

incorporadas à liga são menores. Esta menor quantidade de oxigênio dissolvido no aço influi nos valores ‘baixos’ de óxidos de ferro formados.

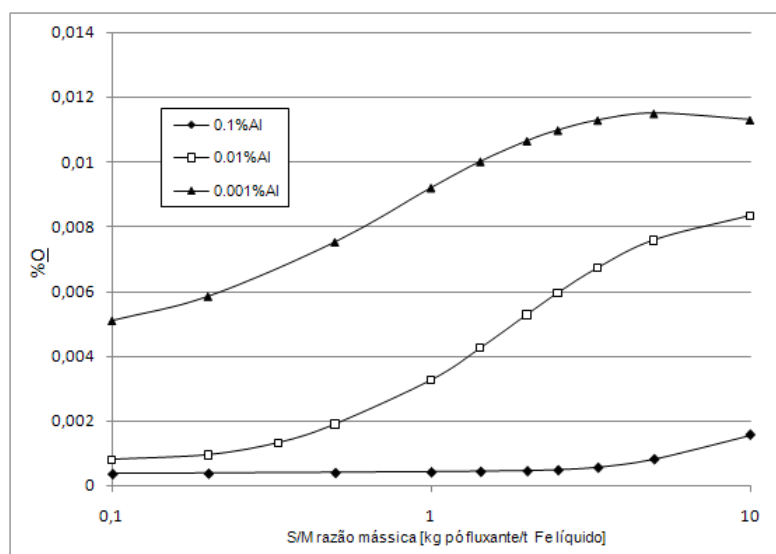


Figura 58: Incremento do teor de Q no metal para o sistema quinário.

A atividade da sílica tende a diminuir à medida que o teor desta diminui na escória, devido ao fato que, idealmente, as atividades são proporcionais as frações molares. Concomitantemente, a atividade da alumina tende a aumentar com a elevação de seu teor na escória. Contudo, esse comportamento apresenta um desvio da idealidade. Tal comportamento pode ser verificado nos gráficos das figuras do Anexo B [61].

Meraikib [77] realizou um estudo sobre o efeito da redução direta do ferro na atividade da alumina em escórias de fornos elétricos a arco. Neste estudo, a atividade da alumina foi estimada de acordo com a seguinte expressão obtida através de análise de regressão múltipla.

$$\log a_{(Al_2O_3)} = \frac{[-0,275(CaO) + 0,167(MgO)]}{(SiO_2)} + 0,033(Al_2O_3) - 1,560 \quad (24)$$

O efeito da composição química sobre a atividade da alumina foi calculado para o sistema ternário e quaternário através da equação (24). Os resultados estão apresentados no gráfico da Figura 59, em função da basicidade. A atividade da alumina no sistema quinário não foi calculada, pois a expressão não contempla a presença de Na_2O na composição da escória.

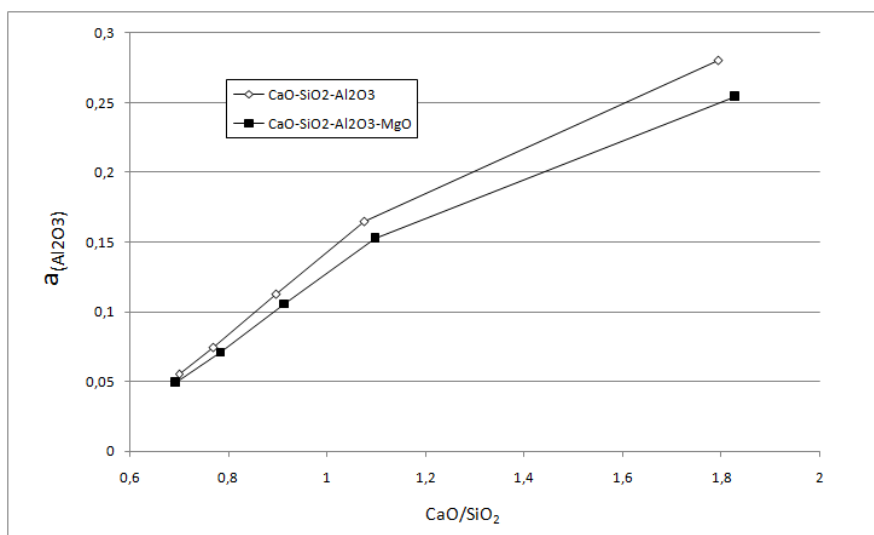


Figura 59: Atividade da alumina em função da basicidade para o sistema ternário e quaternário, de acordo com a equação (24).

Verifica-se que com o aumento da basicidade, em decorrência das interações químicas, a atividade da alumina também aumenta. Isso se deve ao forte incremento do teor de Al_2O_3 ao qual a escória é submetida, porém a atividade desta apresenta-se relativamente baixa. A presença de MgO reduz a atividade da alumina na escória, porém, sem alterar seu comportamento em relação ao aumento da basicidade.

4.2 Curvas de Resfriamento

4.2.1 Resfriamento do sistema $CaO-SiO_2-Al_2O_3$

Foram realizadas curvas de resfriamento para escórias do sistema $Al_2O_3-SiO_2-CaO$ (escória E1). Tais curvas visam representar o comportamento do pó de molde líquido durante o resfriamento (pó que sofreu alteração em sua composição química devido às interações entre o metal e a escória). As curvas de resfriamento para as escórias estão apresentadas na Figura 61.

A composição da escória de cada curva foi determinada a partir do exame do diagrama pseudobinário $(CaO)_{37}(SiO_2)_{63}-(CaO)_{49}(Al_2O_3)_{51}$ (Figura 60). O critério de escolha foi a maior riqueza de fases durante o resfriamento em função do incremento de alumina na escória, conforme mencionado na metodologia.

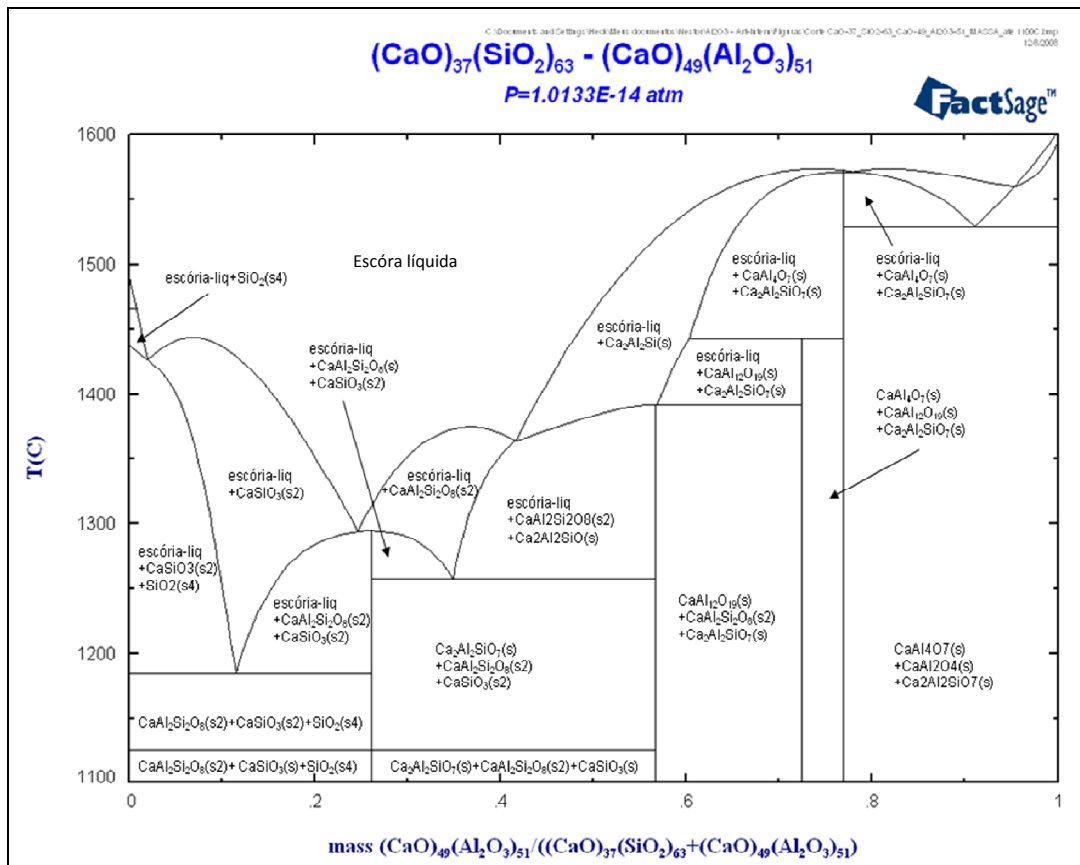


Figura 60: Diagrama pseudobinário $(\text{CaO})_{37}(\text{SiO}_2)_{63}-(\text{CaO})_{49}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{51}$ para o sistema ternário.

O diagrama da Figura 60 representa um corte nos pontos correspondentes a 65% SiO_2 (0% Al_2O_3) e 65% Al_2O_3 (0% SiO_2) do diagrama ternário, em massa, $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (ver Figura 39) – CaO é mantida constante em 35%. O eixo horizontal do diagrama segue na direção do aumento do teor de alumina na escória (de zero à unidade).

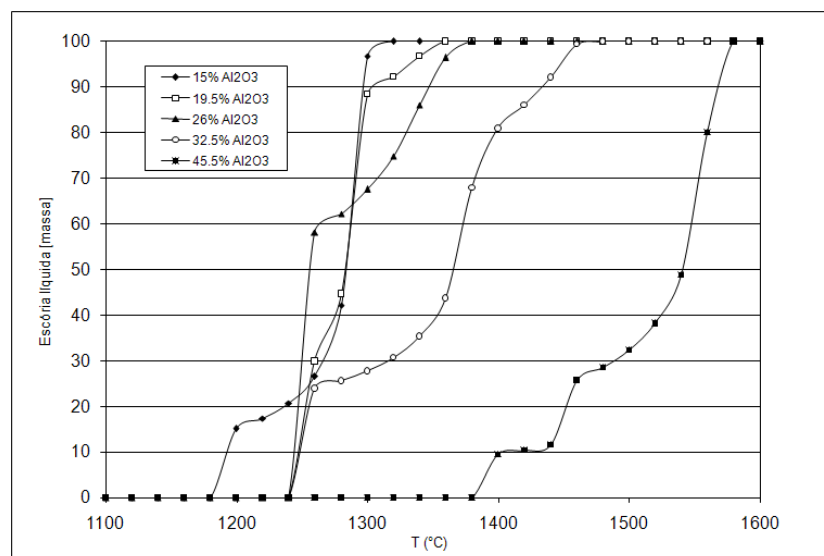


Figura 61: Curvas de resfriamento para escória $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaO}$; teores de alumínio em massa.

O início da solidificação das escórias acontece numa faixa de algumas centenas de graus – desde aproximadamente 1600°C até 1300°C. Há basicamente dois tipos de comportamento: no primeiro há uma faixa ampla de solidificação e no segundo essa faixa é mais estreita. Na curva da escória com teor de 15% de Al_2O_3 da Figura 61 – que representa o comportamento durante o resfriamento de uma escória sem alteração em sua composição – observa-se nitidamente um resfriamento do segundo tipo. Verifica-se uma redução abrupta de sua massa líquida a partir da temperatura de 1300°C. Esse fato denota uma forte tendência desta escória em formar vidros. Uma explicação para essa tendência pode ser atribuída aos elevados teores de alumina e sílica presentes, uma vez que estes promovem a formação de escórias vítreas [7].

Escórias com elevado teor de SiO_2 tendem a formar vidros mesmo em temperaturas onde a formação de cristais deveria acontecer. A temperatura de 1300°C é relativamente baixa em relação às outras e associada a uma faixa estreita de solidificação, eleva a tendência à formação de vidros. Outro fato relevante é que em temperaturas elevadas a ativação do processo de solidificação cristalina (formação de núcleos sólidos cristalinos) é favorecida.

Para as escórias com teores superiores a 15% de Al_2O_3 , esta tendência começa a mudar. Com o aumento do teor de alumina da escória, há a precipitação de fases em temperaturas cada vez mais elevadas. Para a escória com 15% de alumina, o primeiro sólido – pseudowollastonita (CaSiO_3) – surge a 1300°C. Já, para a escória com 32,5% de Al_2O_3 , o primeiro sólido – gelenita ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_7$) – surge a partir de 1460°C. Também a amplitude das faixas de temperaturas entre a fração de líquido 100% e 0% tende a aumentar. As fases cristalinas nucleadas em temperaturas elevadas, portanto, tendem a prosperar e têm tempo para crescer. Assim, a probabilidade de estarem presentes no sistema – por todas as razões já expostas – é grande.

Esta tendência à formação de cristais – pode-se dizer – aumenta com a elevação da basicidade binária (CaO/SiO_2) [12] – fato que ocorre devido à reação entre o Al e a sílica presente na escória.

Conforme visto anteriormente, a formação destas fases cristalinas influencia diretamente a viscosidade da escória líquida aumentando-a; o que, por sua vez, eleva a força de atrito. A ocorrência de problemas de *breakout* possui relação com a falta de lubrificação do molde que, por sua vez, está relacionado ao aumento da viscosidade da escória.

Por outro lado, os cristais reduzem a transferência de calor horizontal entre o aço e o molde. O surgimento de trincas longitudinais tem forte relação com esse fato [7].

4.2.2 Resfriamento do Sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$

As curvas de resfriamento para a escória contendo MgO são apresentadas e discutidas a seguir. A determinação das composições da escória E2 que foram resfriadas nas simulações seguiu o mesmo critério anteriormente adotado e descrito na metodologia. A composição de cada curva foi determinada segundo o diagrama pseudobinário $(\text{CaO})_{35}(\text{MgO})_6(\text{SiO}_2)_{59}\text{-}(\text{CaO})_{46}(\text{MgO})_8(\text{Al}_2\text{O}_3)_{46}$ (Figura 62). Este diagrama pseudobinário também representa um corte no diagrama ternário do sistema representado na Figura 39. Os pontos de corte para o sistema quaternário ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$) são 62% SiO_2 (0% Al_2O_3) e 62% Al_2O_3 (0% SiO_2) – CaO e MgO constantes em 34% e 4%, respectivamente. A Figura 63 mostra as curvas de resfriamento para o sistema quaternário obtido via simulação.

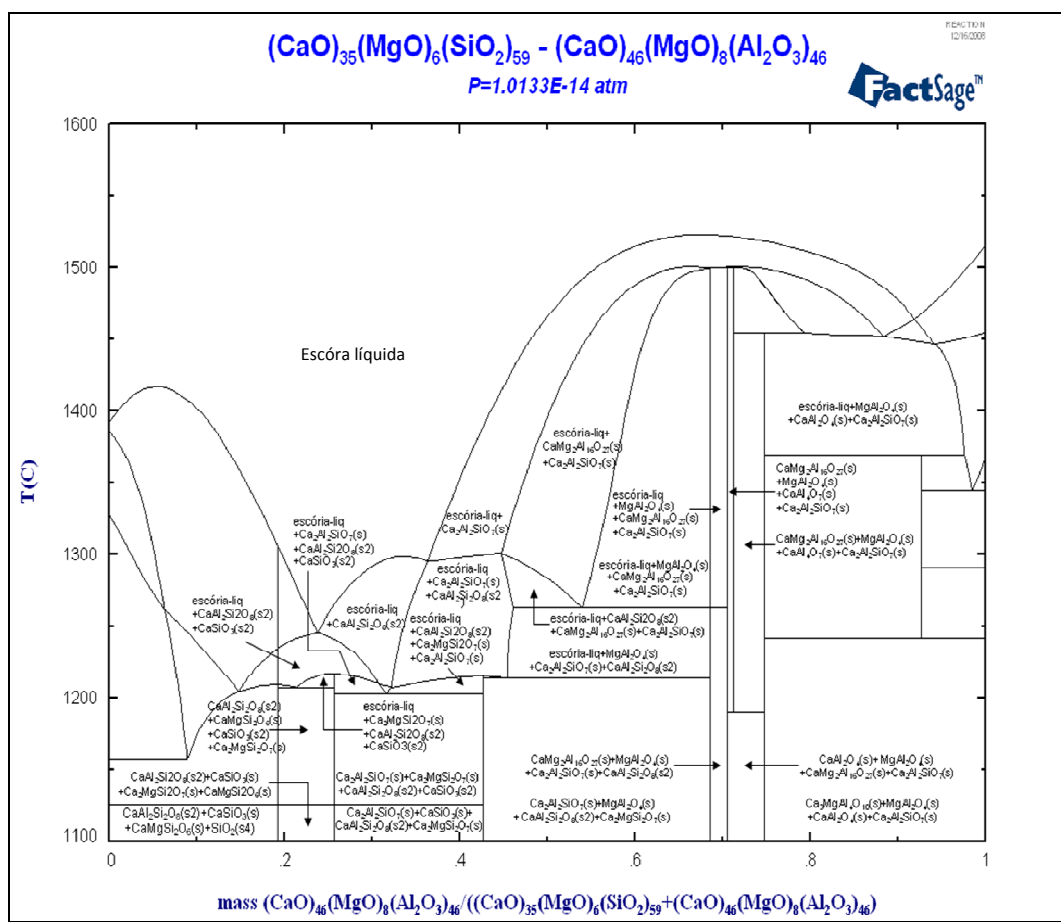


Figura 62: Diagrama pseudobinário $(\text{CaO})_{35}(\text{MgO})_6(\text{SiO}_2)_{59}\text{-}(\text{CaO})_{46}(\text{MgO})_8(\text{Al}_2\text{O}_3)_{46}$ para o sistema quaternário.

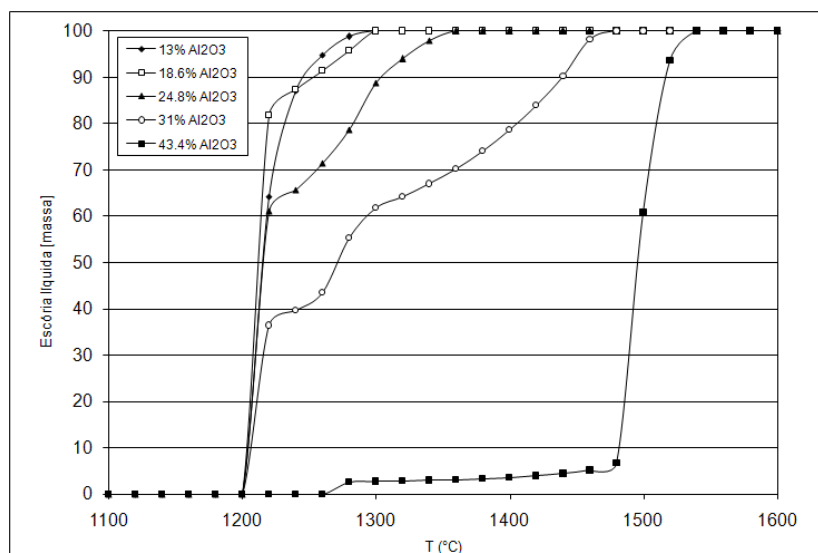


Figura 63: Curvas de resfriamento para escória $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-MgO}$; teores de alumínio em massa.

Percebe-se que as curvas de resfriamento para o sistema quaternário apresentam a mesma tendência que o sistema ternário. A curva contendo 13% Al_2O_3 representa o resfriamento da escória com composição original – sem ter havido interação com o banho – e demonstra um comportamento do segundo tipo, como anteriormente tratado. Comparada à curva com 15% de alumina do sistema ternário, nota-se que ambas as curvas possuem uma faixa de solidificação estreita, porém, esta é mais ampla para o sistema contendo MgO (de aproximadamente 100°C). A aparição do primeiro sólido (CaSiO_3) se faz a partir de 1280°C . Em teores de alumina superiores a 13%, a faixa de solidificação torna-se mais ampla, contudo, o aparecimento dos primeiros sólidos acontece em temperaturas cada vez mais elevadas. Por exemplo, para a escória com 18,6% de alumina, tem-se como primeiro sólido a anortita a uma temperatura de 1300°C ; já, para a escória com 43,4% Al_2O_3 há o surgimento de gelenita na temperatura de 1520°C . Comparado ao sistema sem MgO , este mesmo sólido surge a uma temperatura de 1560°C . A pseudowollastonita é estável acima de 1330°C sem a adição de MgO e a fase melilita (onde a gelenita e a arkematita são os extremos que constituem a série isomófica da melilita) foi a única fase sólida primária identificada em um intervalo de 0-10% de MgO – segundo Osborn *et al.* (in [78]).

Zhang *et al.* [78] analisaram o efeito da adição de MgO na relação das fases de escória do sistema $\text{CaO-Si}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, com 15% de alumina e basicidade igual a 1, calculados pelo modelo de célula (*cell model*) – com a introdução de parâmetros ternários – comparados com dados publicados por Osborn *et al.* – 1954 – (in [78]). Segundo estes dados, a temperatura *liquidus* da escória tem uma redução de

aproximadamente 30°C com a adição de 1% de MgO ao pó fluxante. Nas simulações aqui realizadas, a diferença na temperatura *liquidus* entre a escória com 15% Al₂O₃ (sistema ternário) e a escória com 13% de Al₂O₃ e com a adição de 4% de MgO (sistema quaternário) é aproximadamente 20°C.

Este fenômeno acima mencionado demonstra que o MgO tende a atuar como fluxante quando adicionado à escória, reduzindo sua viscosidade, seu ponto de solidificação e seu ponto de fusão [12].

4.2.3 Resfriamento do Sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-Na₂O

Para o sistema quinário, as curvas de resfriamento obtidas nas simulações estão representadas no gráfico da Figura 64. O procedimento para a determinação das composições da escória E3 foi conduzido de modo análogo aos realizados para os sistemas anteriores. Os pontos de corte inicial e final do sistema ternário (Figura 39) utilizados são para a confecção do diagrama pseudobinário para o sistema quinário são 58% SiO₂ (0% Al₂O₃) e 58% Al₂O₃ (0% SiO₂), respectivamente – com 33% de CaO, 4% de MgO e 5% de Na₂O, todos mantidos constantes. Porém, devido a limitações apresentadas pelo aplicativo *FactSage*, não foi possível produzir o diagrama pseudobinário para o sistema em questão.

Assim sendo, as composições escolhidas para a realização das simulações do resfriamento do sistema quinário foram baseadas nos mesmos pontos de composição do diagrama pseudobinário utilizados nas simulações do sistema quaternário.

Através da análise do gráfico da Figura 64, constata-se que a presença de Na₂O possui forte influência no comportamento de solidificação da escória. Para todas as curvas obtidas, a faixa de resfriamento é acentuadamente ‘ampliada’. O surgimento dos primeiros sólidos, por exemplo, para a escória com teor de 12% de Al₂O₃, se dá em uma temperatura de 1260°C – pseudowolastonita e gelenita. Para a escória contendo 45,5% de Al₂O₃, os primeiros sólidos (Ca₂Al₂SiO₇) surgem a uma temperatura de 1360°C. A temperatura mais elevada na qual há o aparecimento de sólido (Ca₂Al₂SiO₇) é aproximadamente 1420°C, para a escória com teor de 32,5% de Al₂O₃. Este efeito ainda não é bem compreendido.

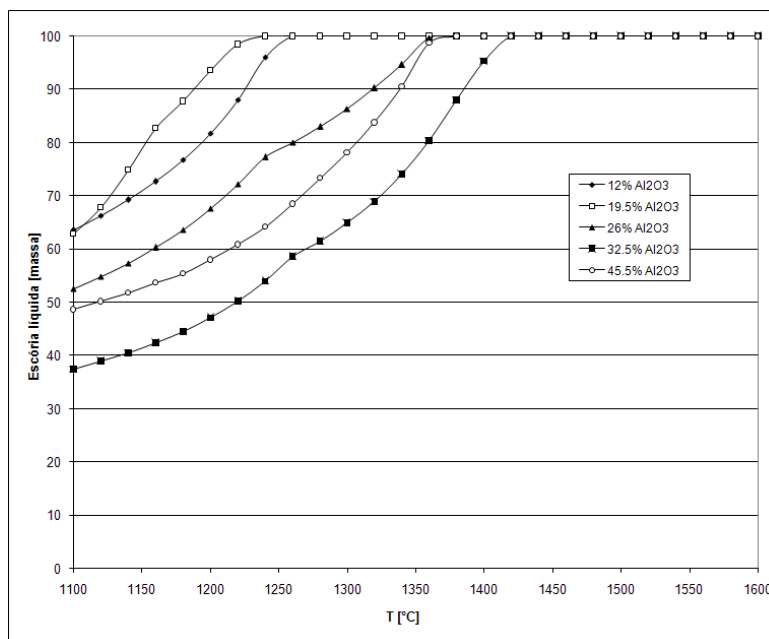


Figura 64: Curvas de resfriamento para escória $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO-MgO-Na}_2\text{O}$; teores de alumínio em massa.

Comparando a temperatura *liquidus* para a escória com 12% de Al_2O_3 (12% Al_2O_3) à dos sistemas ternário (15% Al_2O_3) e quaternário (13% Al_2O_3) tem-se uma redução de 60°C e de 40°C , respectivamente. Verifica-se também que a escória composta pelo sistema correspondente ao pó fluxante E3 permanece líquida na temperatura de 1100°C . Este fenômeno se deve ao fato de que a presença de Na_2O reduz a temperatura *liquidus* da escória, bem como sua viscosidade. Isso denota o forte poder fluxante que o Na_2O exerce sobre o sistema, sendo um substituinte potencial do flúor empregado na composição comercial dos pós fluxantes utilizado com essa finalidade.

4.3 Análise da Viscosidade

Os resultados obtidos para o cálculo das viscosidades segundo o modelo matemático IRSID estão representados pelos gráficos das Figuras 65, 66 e 67 para os sistemas ternário ($\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), quaternário ($\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$) e quinário ($\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Na}_2\text{O}$), respectivamente. Percebe-se que na temperatura de 1600°C , para ambos os sistemas, o incremento de alumina na escória segue na direção da redução da viscosidade. À medida que a temperatura é reduzida, esta tendência vai sendo alterada e o acréscimo de Al_2O_3 se volta para um aumento acentuado da viscosidade do pó fluxante líquido. A alumina apresenta um caráter anfótero, ou seja, ela se comporta com um óxido básico na presença de uma escória ácida e como um

óxido ácido em presença de escórias básicas. As escórias utilizadas neste estudo apresentam, inicialmente, um caráter ácido que, com o decorrer das interações químicas entre o pó fluxante fundido e o metal líquido, assumem um caráter básico – há a elevação da basicidade, como já fora visto. Este comportamento do Al_2O_3 foi verificado por Yu *et al.* [38], que estudaram as interações químicas entre pós fluxantes e aços TRIP. Neste estudo, realizado com quatro séries de pós fluxantes com diferentes composições (A, B, C e D), verificou-se que o aumento do teor de alumina da escória reduz sua viscosidade (para a escória C) – inicialmente para os pós A e B, que posteriormente se eleva com o aumento do teor de Al_2O_3 . Tal comportamento é atribuído ao caráter anfótero da alumina [38]. Isso pode explicar, sob certo aspecto, a redução da viscosidade da escória com o aumento do teor de Al_2O_3 na temperatura de 1600°C . A alumina, neste caso, atua como um óxido básico, quebrando a rede de silicato, conseqüentemente reduzindo a viscosidade. Para as demais temperaturas, deve-se levar em conta o efeito que esta tem sobre a viscosidade, ou seja, a elevação da viscosidade da escória com a diminuição da temperatura para independente da quantidade de alumina presente na escória. Segundo Yu *et al.* [38], a escória contendo alto teor de sílica possui caráter ácido e que teores baixos de alumina atuam como base, fornecendo O^{2-} para o pó fundido, reduzindo seu grau de polimerização, bem como sua viscosidade. Durante o processo de lingotamento, com a reação do SiO_2 com Al, o teor de Al_2O_3 aumenta e, conseqüentemente, a basicidade do pó fluxante aumenta que conduz à variações na viscosidade [38], como fora verificado no presente estudo.

A elevação da viscosidade da escória se reflete no processo de lingotamento contínuo, onde a escória, que depois de reagida infiltra no *gap* entre o molde e a casca de aço solidificando, começa a resfriar. A elevação da viscosidade reduz o consumo de pó e problemas de *break out* são passíveis de ocorrer, como já anteriormente mencionado.

No sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, a viscosidade da escória atinge valores elevados nas temperaturas mais baixas. Neste sistema, a influência do *pick-up* de alumina pela escória é mais crítica, uma vez que ele já possui uma viscosidade inicial alta.

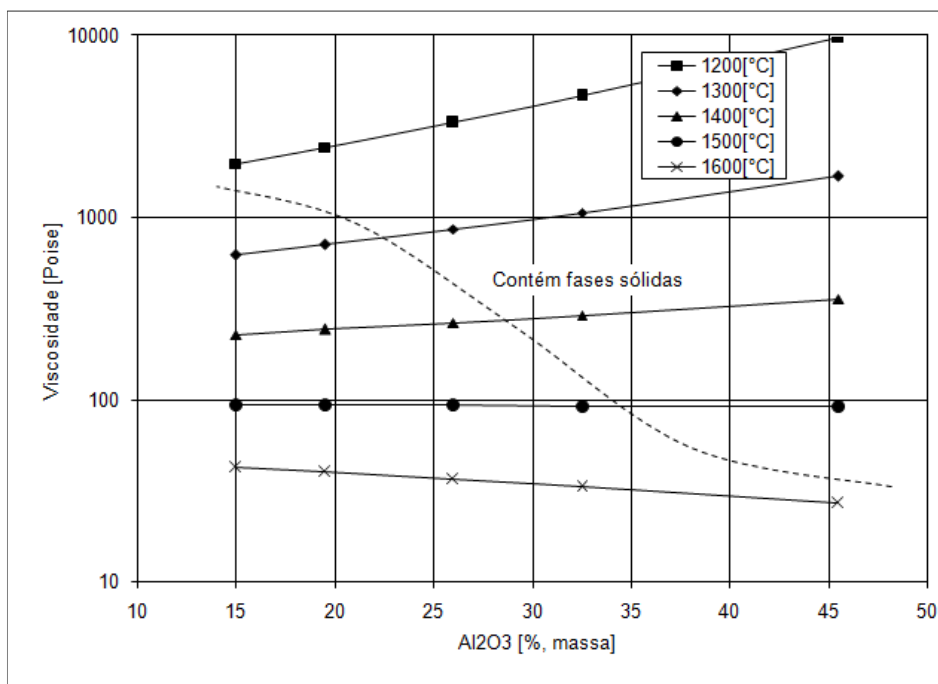


Figura 65: Viscosidade em função do teor de Al_2O_3 e da temperatura para o sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

A adição de MgO (sistema quaternário) e, posteriormente de Na_2O (sistema quinário) reduzem sensivelmente a viscosidade da escória. A inclinação das curvas torna-se menos acentuada, demonstrando que o efeito destas adições atua no sentido de ‘diluir’ a fase líquida, tornando a escória menos sensível ao incremento de alumina em sua composição.

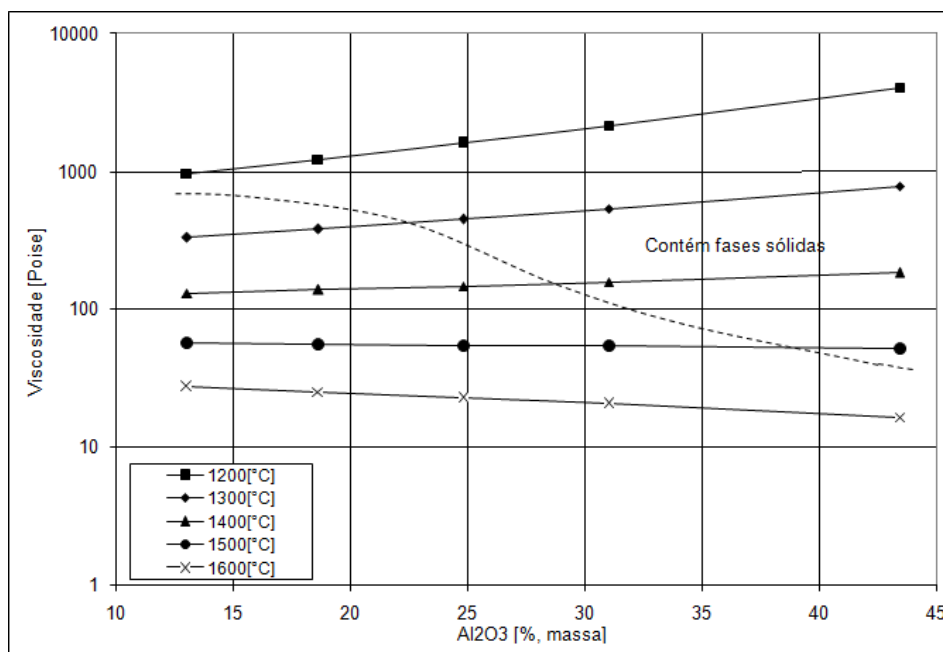


Figura 66: Viscosidade em função do teor de Al_2O_3 e da temperatura para o sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{MgO}$.

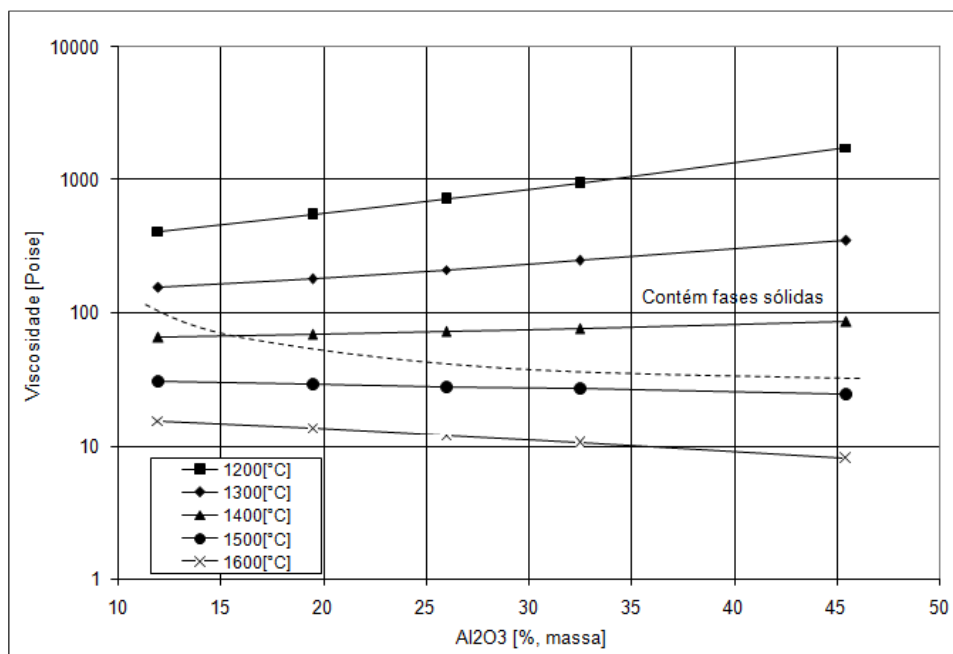


Figura 67: Viscosidade em função do teor de Al_2O_3 e da temperatura para o sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Na}_2\text{O}$.

A basicidade inicial dos sistemas de escórias propostos neste estudo é 0,7. Como anteriormente visto, a basicidade das escórias aumenta em decorrência das interações químicas entre estas e o metal líquido. Em escórias com basicidade inferior a 1,4 (escórias ácidas), a viscosidade decresce muito lentamente com o aumento da temperatura. Já, escórias com basicidade superior a 1,4 são muito mais refratárias e quando fundidas possuem uma viscosidade muito baixa. Porém, quando a temperatura destas escórias for inferior à temperatura *liquidus*, estas aparentam ser muito viscosas, pois contém em suspensão uma fração apreciável de cristais sólidos.

As linhas tracejadas, constantes em cada um dos gráficos das curvas de viscosidade acima referidas, representam uma divisão do gráfico acima da qual existem precipitados sólidos. Sabe-se que estes precipitados afetam diretamente a viscosidade das escórias no sentido de aumentar sua viscosidade. Os cálculos de viscosidade realizados através do modelo IRSID não levam em consideração a presença de precipitados sólidos em seu cálculo. Portanto, os resultados apresentados nos gráficos das figuras 65, 66 e 67 representam a viscosidade da fase líquida das escórias, uma vez que a fase heterogênea (escória líquida + cristais sólidos) mascara a fluidez da fase líquida da escória.

5 CONCLUSÕES

Através do estudo das interações químicas realizadas nas simulações para os três sistemas escolhidos (ternário – $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, quaternário – $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ e quinário – $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Na}_2\text{O}$), foi possível avaliar a variação da composição química sofrida pelos pós fluxantes durante o processo de lingotamento contínuo e quantificar o incremento do seu teor de alumina.

Independentemente do sistema avaliado, o comportamento das escórias quanto ao *pick-up* de alumina segue a mesma tendência. O aumento do teor de alumina na escória é influenciado não somente pela composição química do metal (teor de alumínio presente na liga) – como a literatura sugere – mas também pela razão kg de pó fluxante/t aço (S/M). Os maiores teores de Al_2O_3 foram observados para os maiores teores de Al no metal em combinação com os menores valores de S/M. Estes resultados apresentaram boa concordância com os resultados obtidos por Klug *et al.* [43] em relação ao incremento de alumina da escória, oriundo da interação química entre o aço e a o pó fluxante líquido, em função da massa de aço.

Conclui-se que relacionar as baixas razões S/M com baixos consumos de pó é possível, uma vez que, na prática, teores elevados de Al_2O_3 (fator encontrado na condição citada) elevam a viscosidade da escória, reduzindo o consumo de pó e, conseqüentemente, a lubrificação líquida no molde.

Com base na formação de óxidos de ferro conclui-se que a reação apresentada na literatura (Equação 16) não sintetiza adequadamente a interação química entre o metal líquido e a escória. Foi proposta neste trabalho, uma reação para justificar a formação dos óxidos de ferro (Equação 26). A constante de equilíbrio para a reação sugerida, obtida com dados das simulações realizadas, é da ordem de grandeza de 20. Concluiu-se adicionalmente que o oxigênio acrescido ao metal é proveniente exclusivamente da escória – única fonte possível.

A adição de MgO ao sistema ternário não influencia significativamente a interação. Os teores atingidos são sutilmente inferiores aos teores obtidos pelo sistema ternário. As diferenças na forma como o MgO interage com os demais componentes envolvidos nas interações não é ainda conhecida.

Para o sistema quinário, a adição de Na_2O não afeta significativamente a interação. Seus efeitos, porém são muito pronunciados nas outras propriedades.

A atividade da sílica tende a diminuir à medida que reduz seu teor na escória. Já a atividade da alumina aumenta com o incremento do teor desta na escória e com o aumento da basicidade. Porém, a atividade do Al_2O_3 é relativamente baixa. A presença de MgO na escória reduz a atividade da alumina.

Uma vez que a escória que se infiltra no *gap* entre o molde e a casca de aço sofreu variações em sua composição química, suas propriedades serão alteradas. Isso se torna visível durante o resfriamento que o pó fluxante líquido sofre quando em contato com o molde.

As curvas de resfriamento para os três sistemas estudados demonstram forte influência da composição química sobre o comportamento de solidificação. Estas demonstraram ter dois tipos de comportamento em relação ao intervalo de solidificação: (i) um com uma faixa estreita e (ii) outro uma faixa ampla de solidificação.

A temperatura na qual os primeiros sólidos surgem varia com a composição da escória. O sistema ternário, por exemplo, apresenta a formação de sólidos em uma temperatura de 1580°C para um teor de Al_2O_3 de 45,5% na escória. Esta temperatura torna-se cada vez mais baixa para os sistemas quaternário e quinário, 1540°C e 1420°C para teores de 43,4% e 32,5%, respectivamente. O processo de solidificação deste sistema não segue o mesmo comportamento dos demais sistemas estudados neste trabalho, no que diz respeito à formação dos primeiros sólidos segundo o teor de alumina na escória. Os sistemas ternário e quaternário apresentam os primeiros precipitados na direção do aumento de temperatura com o incremento do teor de alumina. Já no sistema quinário, isso não se verifica. Alguns teores menores de alumina apresentam formação dos primeiros sólidos em temperaturas superiores às aquelas com quantidades de alumina maiores. A influência que o Na_2O exerce sobre este fenômeno é algo ainda não compreendido. Isso reflete a complexidade que tais sistemas apresentam.

A elevação do teor de alumina da escória influencia diretamente na viscosidade dos pós fluxante líquidos. Analisando os gráficos da viscosidade em função da temperatura para os três sistemas estudados, verifica-se que, para a temperatura de 1600°C , o incremento de Al_2O_3 age no sentido de reduzir a viscosidade da escória. Isso pode estar relacionado ao caráter anfótero que a alumina apresenta. Em temperaturas mais baixas, à medida que o teor de alumina da escória aumenta, sua viscosidade também aumenta. Isso ressalta a importância de se quantificar o *pick-up* de alumina da escória, uma vez que o aumento da viscosidade implica na redução do consumo de pó e,

consequentemente, na diminuição da lubrificação no molde, proporcionando a ocorrência de *sticker breakout*, o aumento da força de atrito no molde, aprisionamento de escória no aço etc.

6 SUGESTÕES

Avaliar as interações químicas entre o pó fluxante fundido e o metal líquido, utilizando um metal com composição química mais representativa da composição do aço (adição de carbono, silício etc.).

Estudar outras composições para os mesmos sistemas estudados – teores dos componentes mantidos constantes.

Realizar simulações com pós fluxantes com composições mais complexas – adição de outros componentes à escória.

Avaliar o comportamento de solidificação das escórias através de um resfriamento segundo *Sheil-Gulliver*.

REFERÊNCIAS

1. GARCIA, A., SPIM, J. A., SANTOS, C. A. D., CHEUNG, N., *Lingotamento Contínuo de Aços*. 2006, São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais.
2. PLESCHIUTSCHNIGG, F.P., *Das Verhalten oxidischer Einschlüsse sowie ihre Kontrolle und Vermeidung in Al-beruhigten Stahl während der Stahlerzeugung und des Strangießens*, in *Matellurgische Verfahrenstechnik des Stahlstrangießens*. 1989, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen: Aachen.
3. MOURÃO, B.M., et al., *Introdução à Siderurgia*. 2007, São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais.
4. *Benefits of Increased Use of Continuous Casting by the U.S. Steel Industry - A Technical Memorandum*, O.o.T.A.-C.o.t.U. States, Editor. 1979: Washington DC.
5. THOMAS, B.G., *Continuous Casting, The Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Vol. 2. 2001, UK: Elsevier Science Ltd., Oxford.
6. RAJA, B.V.R., *Selection of Mould Fluxes for Production of High Quality Steel Ingots*. Steelworld, 2008: p. 34-40.
7. MILLS, K.C., *Mould Fluxes - How They Work and How To Use Them?*, in *41st Steelmaking Seminar - International*. 2010, ABM: Resende - RJ.
8. MIZOGUCHI, S., OHASHI, T., SAEKI, T., *Continuous Casting of Steel*, in *Annual Review of Materials Science*. 1981. p. 151-169.
9. OKAMURA, H., *Recent Trends and Future Prospects of Continuous Casting Technology*. Nippon Steel Technical Report, 1994. N°61(April): p. 9-14.
10. PINHEIRO, C.A., SAMARASEKERA, I. V., BRIMACOMBE, J. K., *Mold Flux for Continuous Casting of Steel, Part I*. Iron and Steelmaker, 1994(October): p. 55-56.
11. MILLS, K., *The Making, Shaping and Treating of Steel (Chapter 8)*, ed. E. A. Cramb. 2003: The AISE Steel Foundation: Pittsburgh.
12. MILLS, K.C., *Mould Powder for Continuous Casting*. 1995: Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda - Centro Tecnológico.
13. MILLS, K.C., FOX, A. B., *The Role of Mould Fluxes in Continuous Casting – So Simple Yet So Complex*. ISIJ International, 2003. 43(10): p. 1479-1486.
14. MACKAY, S., HUNTER, N. S., NORMANTON A. S., LUDLOW V., HEWITT, P. N., HARRIS B., *Continuous Casting Mould Powder Evaluation*. Ironmaking and Steelmaking, 2002. 29(3): p. 185-190.
15. MOORE, A.J., PHILLIPS R.J., GIBBS, T.R., *An Overview For the Requirements of Continuous Casting Mould Fluxes, Foseco Inc*. 1991.
16. MA, Y., WANG, X. D., ZANG, X. Y., YAO, M., ZHANG, L., YE, S. H., *Experimental Research on Effect of Control Model on Lubrication for Slab Continuous Casting Mould*. Ironmaking and Steelmaking, 2008. 35(3): p. 164-168.
17. YIN, H.B., YAO, M., *Analysis of Nonuniform Slag Film, Mold Friction, and the New Cracking Criterion for Round Billet Continuous Casting*. Metallurgical and Materials Transactions B, 2005. 36B(December): p. 857-864.
18. PINHEIRO, C.A., SAMARASEKERA, I. V., BRIMACOMBE, J. K., *Mold Flux for Continuous Casting of Steel, Part XIV*. Iron and Steelmaker, 1995(October): p. 54-56.

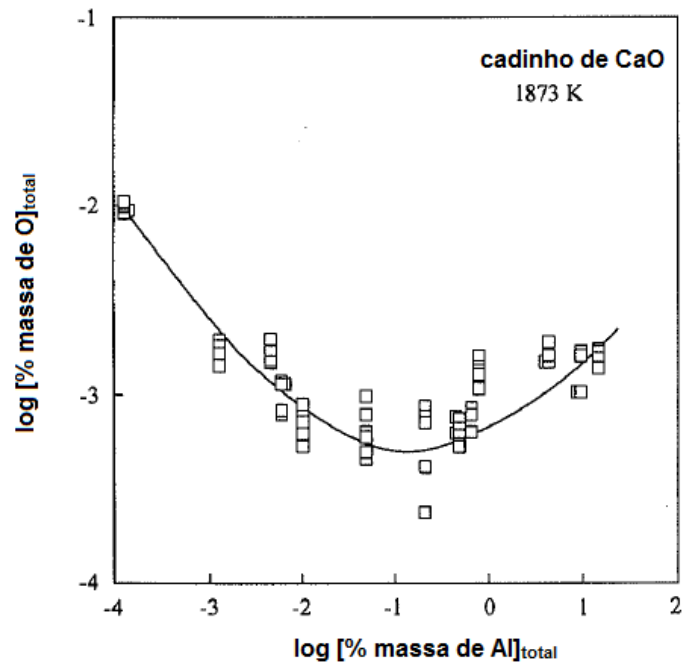
19. GILLES, H.L., BYRNE, M., RUSSO, J. J., *The Use of Instrumented Mold in the Development of High Speed Slab Casting*. 1990, Process Technology Conference-ISS. p. 123.
20. WOLF, M.M., *Mold Oscillation Guidelines*. 1991, Steelmaking Conference Proceedings ISS-AIME. p. 51-71.
21. MA, Y., et al., *Mould Lubrication and friction behaviour with hydraulic oscillations in slab continuous casting*. Ironmaking and Steelmaking, 2009. **000(000)**: p. 1-7.
22. PINHEIRO, C.A., SAMARASEKERA, I. V., BRIMACOMBE, J. K., *Mold Flux for Continuous Casting of Steel, Part XV*. Iron and Steelmaker, 1995(December): p. 43-44.
23. HOOLI, P., *Study on the Layers in the Film Originating from the Casting Powder between Steel Shell and Mould and Associated Phenomena in Continuous Casting of Stainless Steel*. 2007, Helsinki Iniversity of Technology: Helsinki.
24. MENG, Y., THOMAS, B. G., *Heat transfer and solidification model of continuous slab casting*. Metallurgical and Transactions B, 2003. **34B(5 October)**: p. 685-705.
25. MILLS, K.C., FOX, A. B., LI, Z., THACKRAY, R. P., *Performance and properties of mould fluxes*. Ironmaking and Steelmaking, 2005. **32(1)**: p. 26-34.
26. BIZUIDENHOUT, G.A., *The effect of alumina pick-up on mould flux behavior in continuous casting*, in *Department of Materials Science and Metallurgical Engineering*. 1999, University of Pretoria: Pretoria.
27. KURZ, W., *About initial solidification in continuous casting of steel*. La metallurgia italiana, 2008(julio/agosto): p. 56-64.
28. PINHEIRO, C.A., SAMARASEKERA, I. V., BRIMACOMBE, J. K., *Mold Flux for Continuous Casting of Steel, Part VII*. Iron and Steelmaker, 1995(April): p. 45-47.
29. BEZUIDENHOUT, G.A., PISTORIUS, P.C., *Effect of alumina pickup on mould flux viscosity in continuous casting*. Ironmaking and Steelmaking, 2000. **27(5)**: p. 387-391.
30. NAKANO, T., KISHI, T., KOYAMA, K., KOMAI, T., NAITOH, S., *Mould Powder Technology for Continuous Casting of Aluminium-killed Steel*. Transactions ISIJ, 1984. **24**: p. 950-956.
31. PINHEIRO, C.A., SAMARASEKERA, I. V., BRIMACOMBE, J. K., *Mold Flux for Continuous Casting of Steel, Part II*. Iron and Steelmaker, 1994(November): p. 62.
32. REDDY, V.P., SANKARANARAYANAN, S. R., *Prediction of alumina pick-up by continuous casting*. Stahl und Eisen, 2008. **128(6)**: p. 41-45.
33. SKOCZYLAS, G., *Recent Development in High Viscosity Mould Powder for TiSULC steel grades*. 1996, Steel Conference Proceedings. p. 269-275.
34. SCHULZ, T., JANKE, D., HELLER, H.P., LYCHATZ, B., *Entwicklung umweltfreundlicher Stranggießschlacken*. Stahl und Eisen, 2008. **128(4)**: p. 65-78.
35. LEVIN, E.M., ROBBINS, C. R., MCMURDIE, H. F., *Phase Diagrams for Ceramists, 5th edition*. Comulbus: The American Ceramic Society, 1985. **1**.
36. PINHEIRO, C.A., SAMARASEKERA, I. V., BRIMACOMBE, J. K., *Mold Flux for Continuous Casting of Steel, Part III*. Iron and Steelmaker, 1994(December): p. 12-14.

37. SHAHBAZIAN, F., *Experimental studies of the viscosities in the CaO-FeO-SiO₂-CaF₂ slags*. Scandinavian Journal of Metallurgy, 2001. **30**: p. 302-308.
38. YU, X., WEN, G. H., TANG, P., WANG, H., *Investigation on viscosity of mould fluxes during continuous casting of aluminium containing TRIP steels*. Ironmaking and Steelmaking, 2009. **36**(8): p. 623-630.
39. SRIDHAR, S., MILLS, K. C., AFRANGE, O. D. C., LÖRZ, H. P., CARLI, R., *Break temperatures of mould fluxes and their relevance to continuous casting*. Ironmaking and Steelmaking, 2000. **27**(3): p. 238-242.
40. BEZUIDENHOUT, G.A., *The effect of alumina pick-up on mould flux behavior in continuous casting*, in *Department of Materials Science and Metallurgical Engineering*. 1999, University of Pretoria: Pretoria.
41. IIDA, T., SAKAI, H., KAWASHIMA, T., KURIHARA, Y., *An equation for the viscosity of molten multicomponent fluxes and slags*, in *Molten Slags, Fluxes and Salts '97 Conference*. 1997. p. 877-879.
42. PINHEIRO, C.A., SAMARASEKERA, I. V., BRIMACOMBE, J. K., *Mold Flux for Continuous Casting of Steel, Part IV*. Iron and Steelmaker, 1995(January): p. 43-44.
43. KLUG, J.L., FREITAS, S. L., PEREIRA, M. M. S. M., HECK, N. C., VILELA, A. C. F., JUNG, D., *Development of fluorine-free mould fluxes*, in *40th Steelmaking Seminar – International*. 2009: São Paulo, Brazil.
44. SARASWAT, R., FOX, A. B., MILLS, K. C., LEE, P. D., DEO, B., *The factors affecting powder consumption of mould fluxes*. Scandinavian Journal of Metallurgy, 2004. **33**(2004): p. 85-91.
45. MENG, Y., THOMAS, B. G., POLYCARPOU, A. A., PRASAD, A., HENEIN, H., *Mould slag property measurements to characterize CC mould - shell gap phenomena*. Canadian Metallurgical Quarterly, 2006. **45**(1): p. 79-94.
46. CRUZ, A., CHÁVEZ, F., ROMERO, A., PALACIOS, E., *Mineralogical constitution of powders for continuous casting moulds*. Mineral Processing and Extractive Metallurgy (Trans. Inst. Min. Metall. C), 2007. **116**(1): p. 65-71.
47. MARSHALL, I., KÖLBL N., HARMUTH, H., *Characterisation of the Melting Behaviour of Mould Powders*, in *6th European Conference on Continuous Casting*. 2008: Riccione.
48. SOARES, R.B., *Fluxantes para molde em lingotamento contínuo*, in *Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais - PPGEM*. 1998, Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Porto Alegre.
49. GRIEVSON, P., BAGHA, S., MACHINGAWUTA, N., LIDDEL, K., MILLS, K. C., *Physical properties of casting powders: Part 2 Mineralogical constitution of slags formed by powders*. Ironmaking and Steelmaking, 1998. **15**: p. 181.
50. RIGHI, C., GIACOBBE, A., CARLI, R., *Fluoride content in mold fluxes: some technological consideration. A case in billet continuous casting.*: p. 273-278.
51. BRANDELAZE, E., BENAVIDEZ, E., CASTELLA, L., MADIAS, J., *Behavior of continuous casting fluxes during heating and cooling*, in *VII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts*. 2004. p. 807-812.
52. KÖLBL, N.M., I.; HARMUTH, H., *Investigation of the Melting Behaviour of Mould Powders*, in *VIII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts Proceedings*. 2009: Santiago, Chile. p. 1031-1040.
53. EN-FA, W., YIN-DONG, Y., CHANG-LIN, F., SOMMERVILLE, I. D., McLEAN, a., *Effect of Carbon Properties on Melting Behavior of Mold Fluxes for Continuous Casting of Steels*. Journal of Iron and Steel Research, International, 2006. **13**(2): p. 22-26.

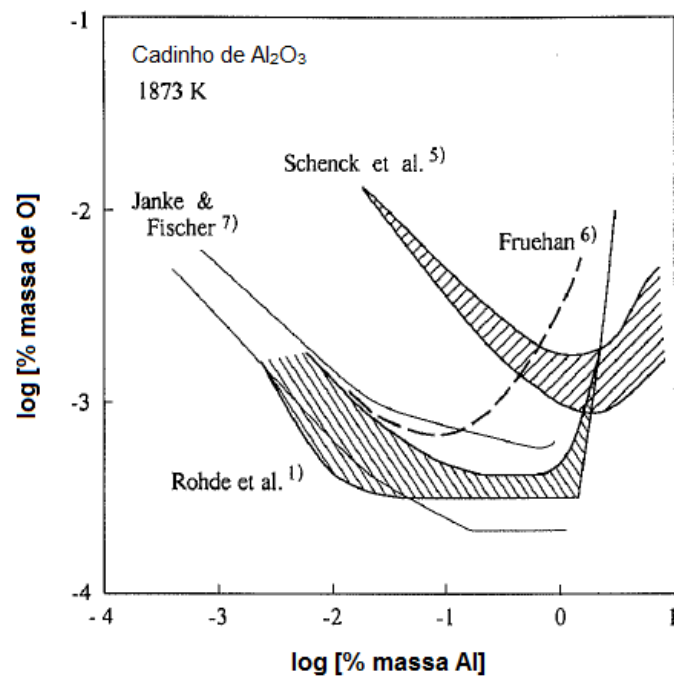
54. BEZERRA, M.C.C., VALADARES, C. A. G., CAPOCCHI, J.D.T., *Avaliação da taxa de fusão de fluxantes para lingotamento contínuo de aços*, in XXXVI Seminário de Fusão, Refino e Solidificação dos Metais. 2005: Vitória - ES.
55. WEN, G., SRIDHAR, S., TANG, P., QI, X., LIU, Y., *Development of Fluoride-free Mold Powders for Peritectic Steel Slab Casting*. ISIJ International, 2007. **47**(8): p. 117-1125.
56. PINHEIRO, C.A., SAMARASEKERA, I. V., BRIMACOMBE, J. K., *Mold Flux for Continuous Casting of Steel, Part VI*. Iron and Steelmaker, 1995(March): p. 76-77.
57. WANG, W., BLAZEK, K. CRAMB, A., *A Study of the Crystallization Behavior of a New Mold Flux Used in the Casting of Transformation-Induced-Plasticity Steels*. Metallurgical and Materials Transactions B, 2008. **39B**(February): p. 66-74.
58. KLUG, J.L., HECK, N. C., VILELA, A. C. F., *Investigation of mold fluxes properties used in the continuous casting of steels*, in VIII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts. 2009: Satiango, Chile. p. 1053-1059.
59. KIYOSE, A., MIYAZAMA, K., YAMADA, W., WATANABE, K., TAKAHASHI, H., *Mathematical Modelling of Change in Composition of Mold Flux in Continuous Casting of Steels*. ISIJ International, 1996. **36**: p. 155-158.
60. HERING, L., HELLER, H. P., FENZKE, H. W., *Untersuchungen zur Gießpulverauswahl beim Brammenstrggießen*. Stahl und Eisen, 1992. **112**(8): p. 61-65.
61. OERTEL, L.C., COSTA E SILVA, A., *Application of thermodynamic modeling to slag-metal equilibria in steelmaking*. Calphad, 1999. **23**(3-4): p. 379-391.
62. MÜNCH, A.C., *Untersuchungen zur Veränderung der Eigenschaften und Wirkungen von Gießpulvern durch Kinetische Vorgänge in der Gießschlacke*, in Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule. 2007, RWTH-Aachen: Aachen.
63. FOX, A.B., et al., *Development of Fluoride-Free Fluxes for Billet Casting*. ISIJ International, 2005. **45**(7): p. 1051-1058.
64. CHILOV, A., *Mass spectrometric study of volatile components in mould powders*, in Department of Materials Science and Metallurgy. 2005, Helsinki University of Technology, Espoo 2005: Helksinki.
65. PINHEIRO, C.A., SAMARASEKERA, I. V., BRIMACOMBE, J. K., *Mold Flux for Continuous Casting of Steel, Part XVIII*. Iron and Steelmaker, 1996(March): p. 85.
66. DOOSTMOHAMMADI, H., *A Study of Slag/Metal Equilibrium and Inclusion Characteristics during Ladle Treatment and after Ingot Casting*, in Department of Materials Science and Engineering - Division of Applied Process Metallurgy. 2009, Royal Institute of Technology: Stockholm.
67. COSTA E SILVA, A.L.V., *Cálculos de equilíbrio em aciaria através da termodinâmica computacional*, in Seminário de Fusão, Refino e Solidificação dos Metais - Internacional, 36, 2005. 2006, Tecnologia em Metalurgia e Materiais: São Paulo. p. 45-52.
68. BIELEFELDT, W.V., *Tratamento de Inclusões Não-Metálicas com Cálcios nos Aços SAE 1141 e SAE 8620*, in Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM. 2009, Universidade Federal dos Rio Grande do Sul: Porto Alegre.

69. GAYE, H., *Computational thermodynamics as a tool for clean steel making: some new developments and few older ones*, Graduate Institute of Ferrous Technology, POSTECH: Korea.
70. TASKINEN, P., DINSDALE, A., GISBY, J., *Industrial slag chemistry: A case study of computational thermodynamics*. Scandinavian Journal of Metallurgy, 2005. **34**: p. 100-107.
71. KLUG, J.L., *Simulação termodinâmica da adição de Cr_2O_3 em escórias para o aproveitamento do cromo do resíduo da incineração de couro*, in *Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM*. 2007, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS: Porto Alegre.
72. SAUNDERS, N., MIODOWNIK, A. P., *Calphad calculation of phase diagrams - A comprehensive guide*, ed. R.W. Cahn. Vol. 1. 2005: Pergamon.
73. SUITO, H., INOUE, H., INOUE, R., *Aluminium-Oxygen Equilibrium between CaO- Al_2O_3 Melts and Liquid Iron*. ISIJ International, 1991. **31**(12): p. 1381-1388.
74. RIBOUD, P.V., ROUX Y., LUCAS, L.D., GAYE H., *Improvement of Continuous Casting Powders*, in *PCM - RE.821*. 1981, IRSID - Institut de Recherches de La Sidérurgie Française.
75. SCHELLAR, P., *Interfacial Convection in Two Immiscible Fluids and its Effect on Mass Transport*, in *Molten*. 2009: Santiago, Chile. p. 833-844.
76. SCHELLER, P.R., *Mass exchange at the metal-slag interface in the continuous casting process*, in *VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts*. 2004, The South African Institute of Mining and Metallurgy: South African. p. 411-416.
77. MERAIKIB, M., *Effect of direct reduced iron on alumina activity in electric arc furnace slags*. Ironmaking and Steelmaking, 2003. **30**(n°6): p. 483-486.
78. ZHANG, L., SUN, S., JAHANSHAH, S., *An Approach to Modeling Al_2O_3 Containing Slag with the Cell Model*. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 2007. **28**(1): p. 121-129.
79. *Slag Atlas*. 1995, D-Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmbH

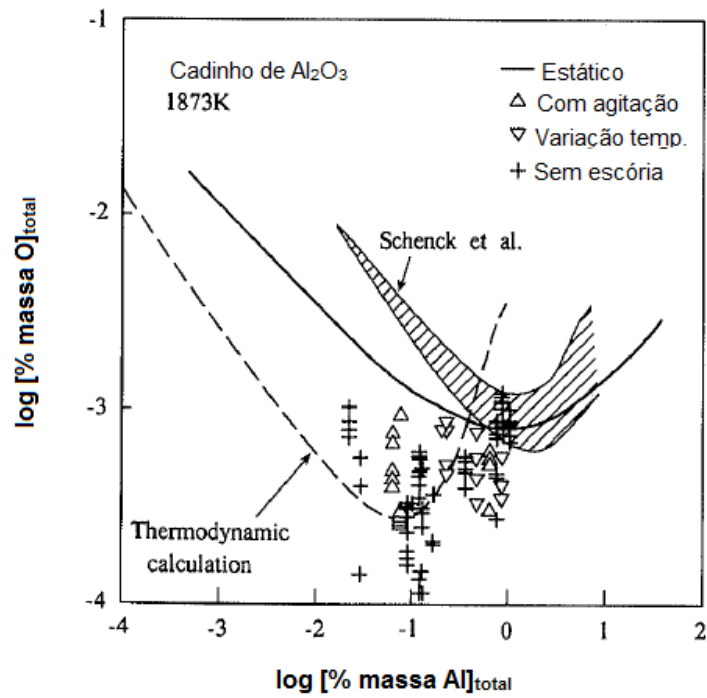
ANEXO A



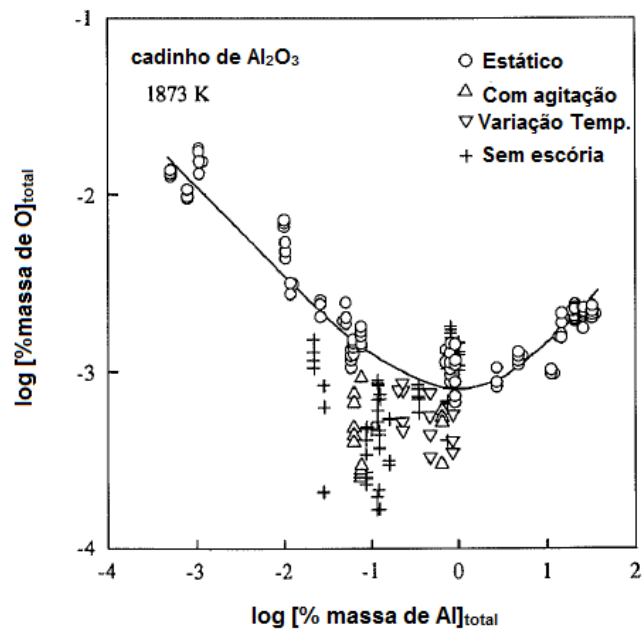
Log [% massa de O]_{total} em função log [% massa Al]_{total} em cadinho de Al_2O_3 a 1873 K [73].



Log [% massa de O]_{total} em função log [% massa Al]_{total} em cadinho de CaO a 1873 K [73].

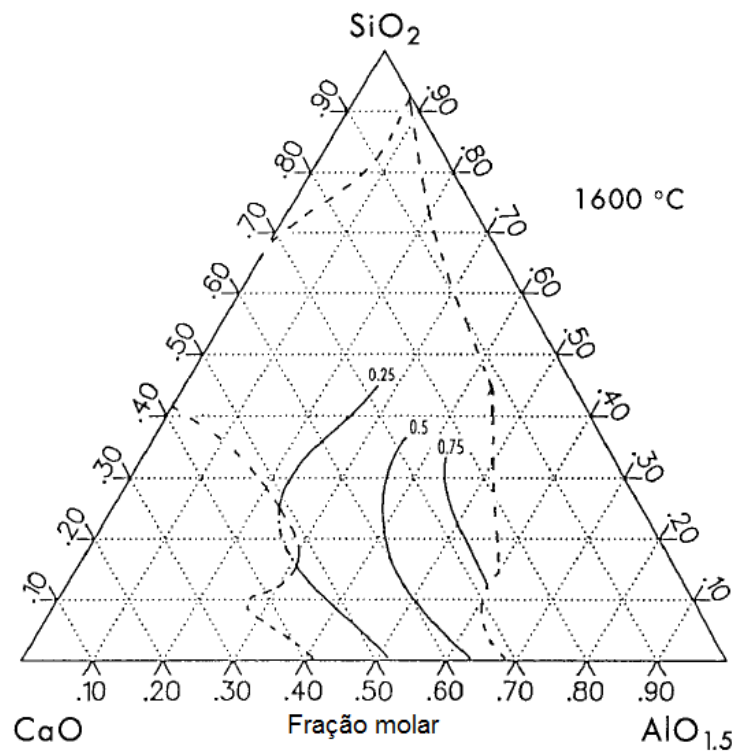


Equilíbrio alumínio-oxigênio obtido por investigadores anteriores [73].

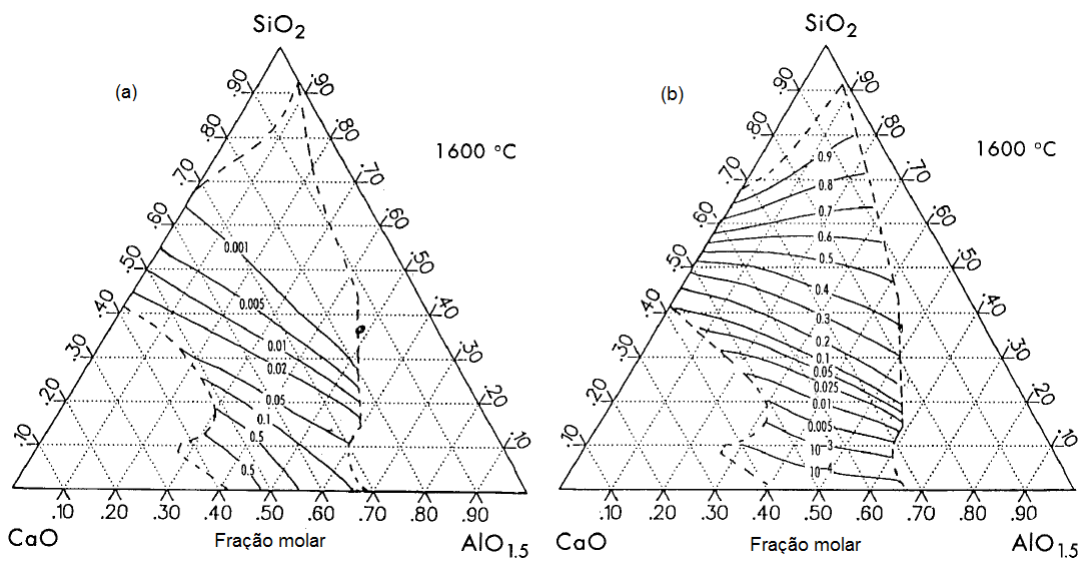


Teor de oxigênio total em função do Al obtido sob condições de agitação e variação de temperatura [73].

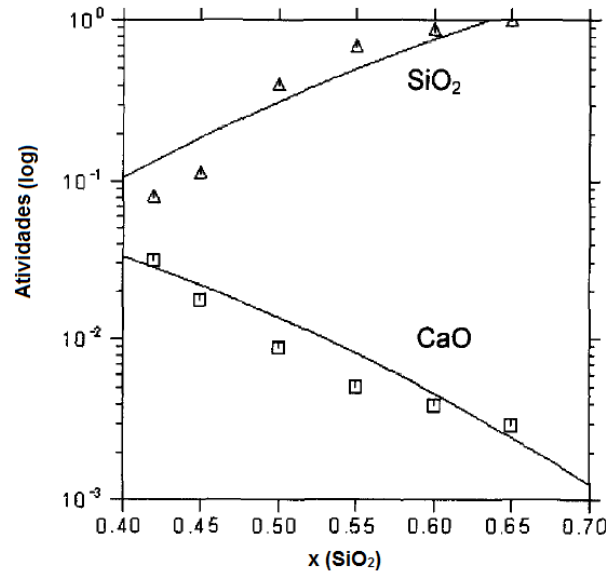
ANEXO B



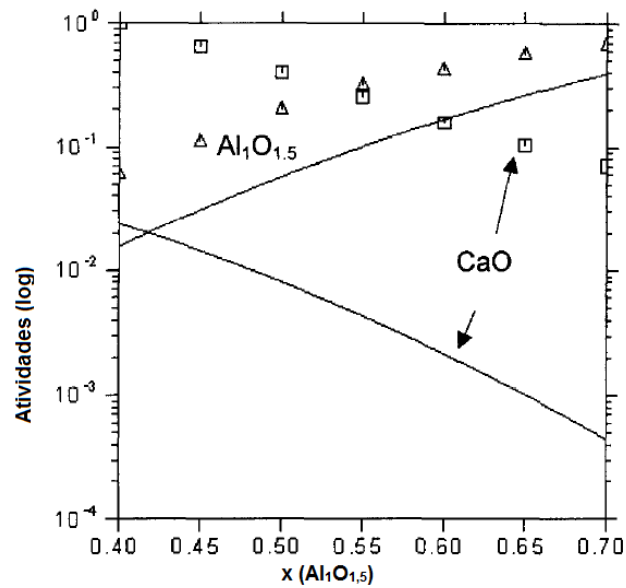
Atividade da $\text{AlO}_{1.5}$ em escórias Al_2O_3 - CaO - SiO_2 a 1600°C. Estado padrão $\text{AlO}_{1.5}$ sólido puro [79].



Atividades (a) do CaO e (b) do SiO_2 em escórias Al_2O_3 - CaO - SiO_2 a 1600°C. Estados padrões CaO e SiO_2 sólidos puros, respectivamente [79].



Atividades do CaO e SiO₂ calculados a 1873 K usando o modelo de Ban-ya. Valores experimentais de Rein e Chipman. Estado de referência: SiO₂ sólida pura e CaO sólido puro [61].



Atividades do CaO e Al₁O_{1.5} calculados a 1873 K usando o modelo de Ban-ya. Valores experimentais de Rein e Chipman. Estado de referência: Al₁O_{1.5} sólida pura e CaO sólido puro [61].