



DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO EM PÓ FLUXANTE LIVRE DE FLÚOR ATRAVÉS DA DSC EM CONDIÇÕES ISOTÉRMICAS

Roberto Jorge Bezerra Lauriston

Instituto Federal do Ceará

Rua Elias Malheiro Tavares, N°159, Bairro: Eucaliptos, CEP: 63.250-000, Milagres-CE, e-mail: robertolauriston@gmail.com

RESUMO

No lingotamento contínuo do aço, a escolha do pó fluxante é decisiva para a lubrificação e controle de transferência de calor no molde. O uso de CaF_2 na produção de pós fluxantes apresenta vantagens relacionadas a um processo estável de lingotamento contínuo e à produção de aços isentos de defeitos. Cada vez mais, as usinas siderúrgicas vêm sendo forçadas a minimizar a emissão de poluentes como o flúor. Nesse trabalho, foi realizado o estudo cinético de cristalização de uma amostra de pó fluxante, produzida em laboratório livre de flúor. Os parâmetros cinéticos calculados para pó fluxante livre de flúor foram comparados com os de pós fluxantes contendo flúor disponíveis na literatura. Os valores encontrados indicam que o pó fluxante livre de flúor é propício a substituir pós fluxantes com flúor.

Palavras-chave: lingotamento contínuo; pó fluxante; cristalização.

INTRODUÇÃO

Para abordar as preocupações ambientais e evitar emissões de HF(g), que corroem a máquina de lingotamento contínuo, especialmente abaixo do molde, é essencial desenvolver fluxos de molde isentos de flúor para fundição de placas de aço peritéticas (1).

Na indústria siderúrgica, a fundição de aços peritéticos representa um desafio significativo devido à sua propensão a desenvolver fissuras longitudinais. Essas trincas podem levar ao sucateamento das placas de aço ou à necessidade de retrabalho para removê-las. A formação de trincas longitudinais em aços peritéticos está relacionada à reação peritética $L + \delta \rightarrow \gamma$, que pode ser observada no diagrama de fases Fe-C, e a incompatibilidade de 4% entre os coeficientes de retração térmica de δ -Fe e γ -Fe, o que cria tensões que causam fissuração longitudinal (2).

A redução da taxa na qual o calor é transferido através do filme de fluxo do molde durante o processo de lingotamento contínuo é importante para evitar a formação de trincas longitudinais nas placas de aço peritéticas. Estudos têm mostrado consistentemente que o aumento da porcentagem de cristais no filme de escória reduz a taxa geral de transferência de calor horizontal. Pesquisas anteriores (2) fornecem dados industriais sobre medições de transferência de calor usando diferentes fluxos de molde, que têm tendências variadas para formar cristais. Para evitar fissuras longitudinais em lajes de aço peritéticas, é essencial a utilização de um pó fluxante feito sob medida.

Portanto, um aspecto crítico do desenvolvimento de fluxos de molde isentos de F para fundição de placas de aço peritéticas é controlar a taxa de cristalização durante a solidificação da escória de molde a partir do fundido. Como uma solução promissora, alguns autores sugerem promover a precipitação de perovskita ($\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$) em vez de cuspidina ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$), que normalmente precipita para escórias de molde contendo F tradicionais (3).

Este estudo tem como objetivo determinar a cinética de cristalização em condições isotérmicas para um fluxo para molde isento de F contendo TiO_2 e comparar sua cinética com a dos fluxos para moldes contendo F tradicionais utilizados para fundição peritética de placas de aço.

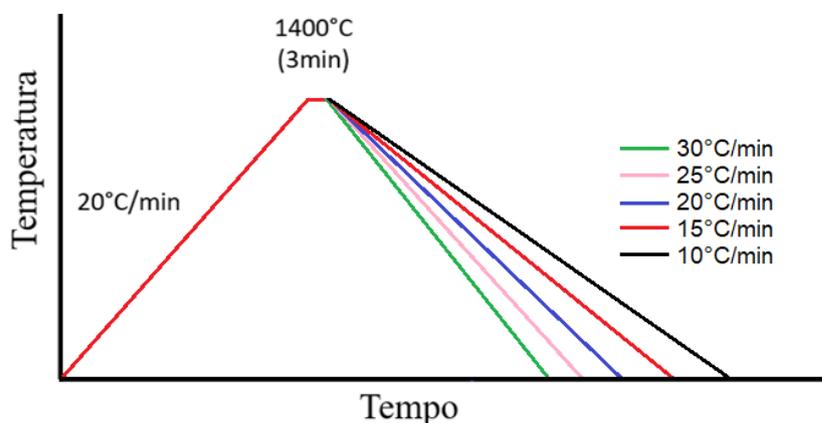
MATERIAIS E MÉTODOS

Foi produzida, em laboratório, uma amostra de pó fluxante, livre de flúor, utilizando os reagentes CaO, SiO₂, Al₂O₃, Na₂O, MgO, TiO₂, Fe₂O₃ e Li₂O. Essa amostra será chamada de pó fluxante A.

O pó fluxante A foi bem misturado e fundido em um cadinho de platina com um forno mufla a 1400 °C por 120 min para homogeneizar a composição química. Em seguida foi submerso em água, a temperatura ambiente, para resfriamento. Esse procedimento foi para que uma estrutura totalmente vítrea seja obtida. A análise de difração de raios X confirmou o estado vítreo. Em seguida foi moído a 200 MESH (0,074mm) e realizadas análises DSC não isotérmicas do pó fluxante A através de um equipamento de DSC (DSC/TG modelo STA 449 F3 Júpiter do fabricante alemão NETZSCH).

Foram realizadas análises DSC não isotérmica de amostras, com cerca de 50 mg do pó fluxante A, conforme ciclo térmico indicado na figura 1.

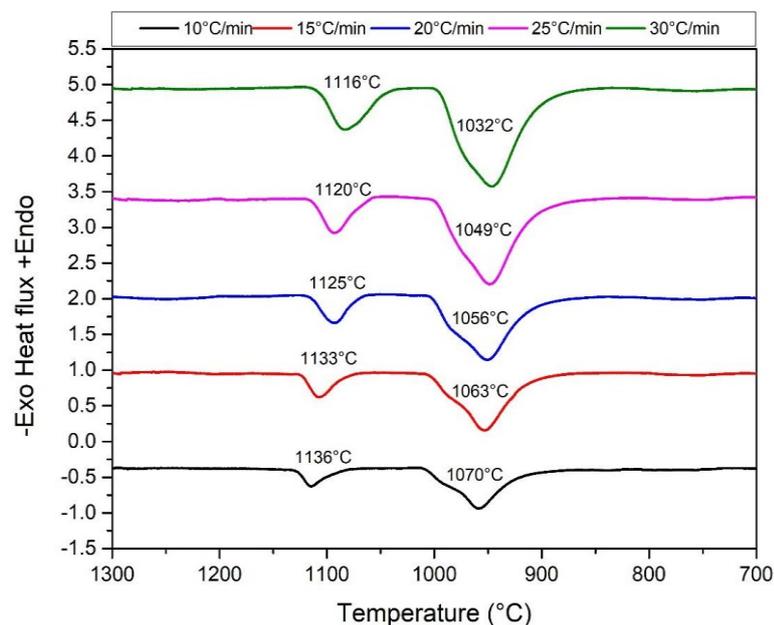
Figura 1: Perfil térmico adotado para medições não isotérmicas de DSC.



RESULTADOS E DICUSSÃO

A figura 2 mostra os resultados de DSC para o estudo de cristalização por fusão não isotérmica da amostra isenta de F. O primeiro pico durante o resfriamento representa o evento inicial de cristalização, que deve estar associado a pelo menos uma fase cristalina. Os resultados indicam que a temperatura de cristalização diminui com o aumento da taxa de resfriamento.

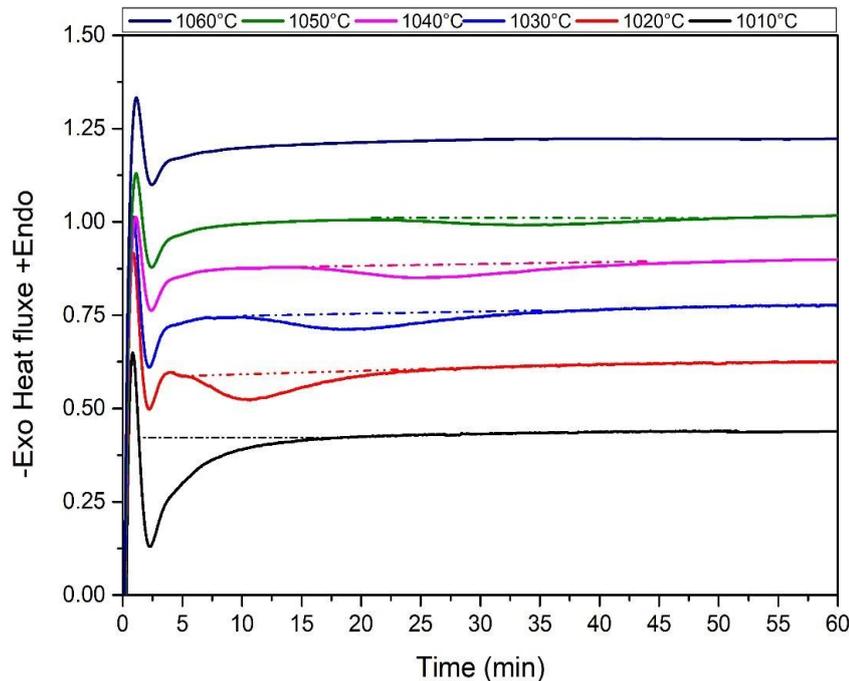
Figura 2: Os termogramas DSC para o pó fluxante livre de F em várias taxas de resfriamento mostram as temperaturas máximas dos eventos de cristalização.



Os termogramas representados na figura 2 indicam que o primeiro evento de cristalização, que desempenha um papel crucial na regulação da taxa de transferência de calor durante o processo de lingotamento contínuo, ocorre dentro da faixa de temperatura de 1000-1150°C, dependendo da taxa de resfriamento. Portanto, temperaturas específicas dentro desta faixa foram selecionadas para o estudo de cristalização isotérmica por fusão.

A figura 3 apresenta os termogramas para cristalização isotérmica do pó fluxante isento de F. É importante ressaltar que o pico inicial observado no início não se originou da formação de nenhuma fase cristalina. Em vez disso, resultou das condições térmicas instáveis durante a transição do resfriamento contínuo para a retenção isotérmica, um fenômeno bem conhecido.

Figura 3: Termogramas DSC para cristalização isotérmica em diferentes temperaturas para o pó fluxante livre de F.



Na temperatura mais baixa de 1010 °C, a cristalização foi tão rápida que foi impossível separar o pico relativo à cristalização do pico relacionado às condições térmicas instáveis durante a transição. Por outro lado, na temperatura mais alta de 1060 °C, nenhum pico exotérmico foi detectado até 120 minutos, o que significa que a cristalização não ocorreu neste período. Portanto, as temperaturas de 1010 °C e 1060 °C não foram consideradas para os cálculos.

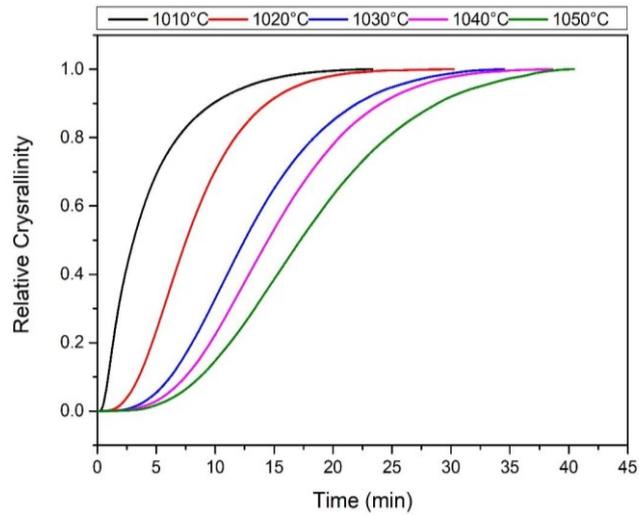
O pico exotérmico de cristalização para o primeiro evento de cristalização muda para um tempo mais longo à medida que a temperatura de cristalização aumenta. Quanto mais baixa a temperatura, mais rápida é a cristalização da escória.

Valores de cristalinidade relativa em função do tempo, $X(t)$ foram obtidos a partir dos termogramas através da equação (A). Os resultados estão na Figura 4.

$$X(t) = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{total}} = \frac{\int_0^t (dH/dt) dt}{\int_0^{\infty} (dH/dt) dt} \quad (A)$$

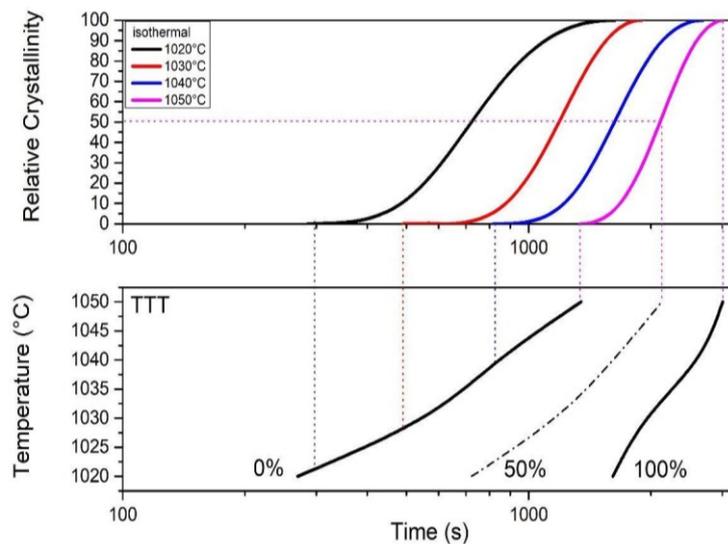
Onde ΔH_t é a entalpia em função do tempo, desde o início até um determinado tempo de cristalização, e ΔH_{total} é a entalpia total do início ao fim do processo de cristalização, para um determinado evento de cristalização.

Figura 4. Cristalinidade relativa em função do tempo para o fluxo do molde isento de F, considerando diferentes isotermas.



A curva TTT (tempo-temperatura-transformação) do pó fluxante livre de F foi construída a partir de dados experimentais (figura 5). Ela mostra o tempo para início da cristalização, fração cristalina 50% e fração cristalina 100%.

Figura 5: Curva TTT para o pó fluxante livre de F, mostrando o início da cristalização, 50% de fração cristalina e 100% de fração cristalina.



A cinética de cristalização isotérmica por fusão pode ser descrita pela conhecida equação JMAK(4):

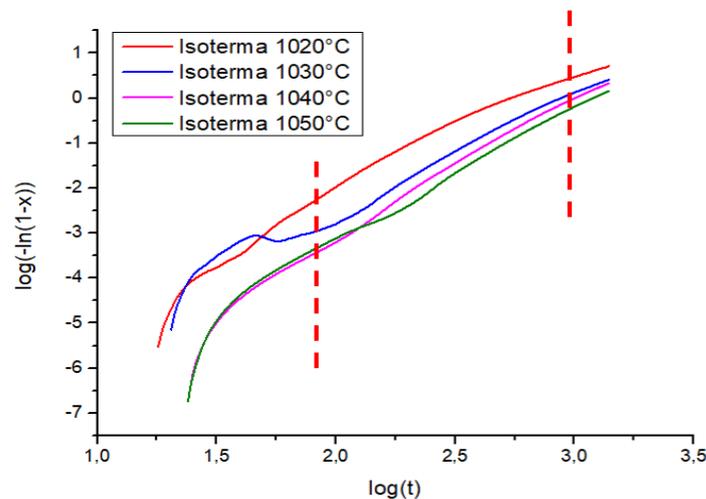
$$X(t) = 1 - \exp^{-kt^n} \quad (B)$$

Onde X é o grau relativo de cristalinidade em um determinado momento t (sem considerar o tempo de incubação), n é o expoente de Avrami que está associado ao modo de cristalização e k é a constante efetiva da taxa de cristalização, que por sua vez depende da temperatura, taxa de nucleação e crescimento do cristal.

Os valores de n e k podem ser obtidos ajustando a forma logarítmica dupla de acordo com a equação (C) expressada graficamente na figura 6.

$$\log[-\ln(1 - X)] = \log k + n \log t \quad (C)$$

Figura 6: Gráfico de $\log[-\ln(1-X)]$ vs $\log t$ para cristalização isotérmica do pó fluxante A, livre de flúor, em diferentes temperaturas.



Os dados foram coletados entre as linhas vermelhas tracejadas. A tabela 1 mostra os valores calculados de n e k .

Tabela 1: Resultados calculados a partir da Eq. 3 para a cristalização isotérmica do pó fluxante isento de F.

| Isoterma | R ² | k | n |
|----------|----------------|--------------------------|------|
| 1020°C | 0,998 | 6,22 x 10 ⁻⁹ | 3,10 |
| 1030°C | 0,999 | 6,46 x 10 ⁻¹⁰ | 3,18 |
| 1040°C | 0,998 | 2,43 x 10 ⁻¹⁰ | 3,27 |
| 1050°C | 0,996 | 3,87 x 10 ⁻¹¹ | 3,08 |

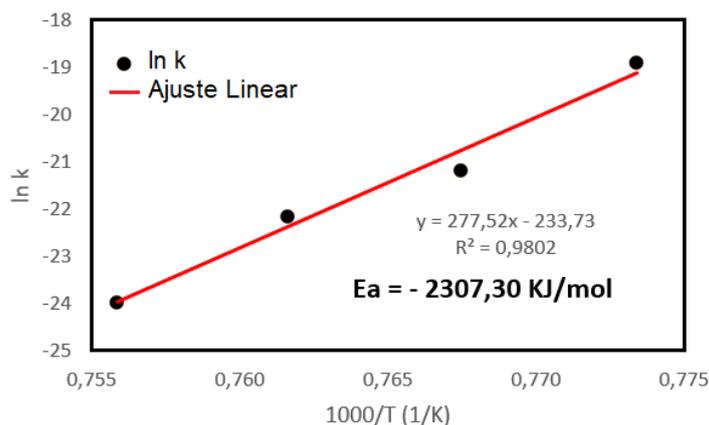
A energia de ativação para cristalização isotérmica é calculada a partir da equação de Arrhenius:

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (D)$$

Onde A é um termo pré-exponencial independente da temperatura, E_a a energia de ativação efetiva para cristalização isotérmica e R a constante universal do gás.

A energia de ativação efetiva para cristalização em condições isotérmicas para o pó fluxante livre de F, calculada usando a equação (D), é -2307,30 kJ/mol (figura 7).

Figura 7: Energia de ativação efetiva para cristalização isotérmica do pó fluxante A.



A cinética de cristalização do primeiro cristal, da escória livre de F, durante o resfriamento deve ser semelhante à da cuspidina para obter o efeito de resfriamento suave durante o lingotamento contínuo de aços peritéticos. Portanto, a natureza do cristal não é tão importante. O que importa é a cinética de cristalização.

A literatura mostra um estudo da cinética de cristalização isotérmica no estado fundido para fluxos de molde contendo F normalmente usados para lingotamento contínuo de aço (5). Este trabalho estudou um pó fluxante contendo F, produzidos a partir de produtos químicos de grau reagente, como no presente trabalho, denominado pelos autores como 'B'.

A energia de ativação efetiva para cristalização do pó fluxante A livre de F e do B com flúor, foi calculada usando a equação 4 utilizando os valores de k fornecidos na referência (5) conforme ilustrado na tabela 2.

Tabela 2: Energia de ativação efetiva para a cristalização.

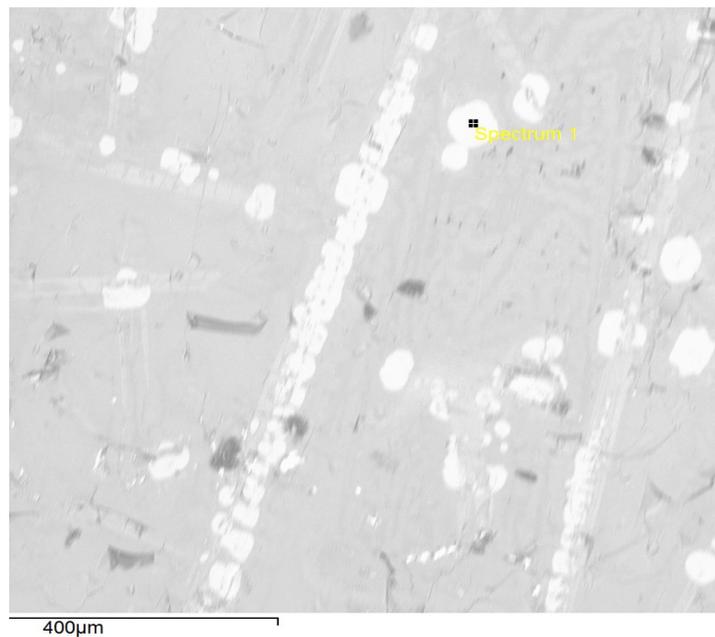
| Pó fluxante | n (valor médio) | Energia de ativação (kJ/mol) |
|----------------|-------------------|------------------------------|
| A (livre de F) | 3,16 | - 2307,3 |
| B (com F) | 3,13 | - 2250,8 |

Os valores da energia de ativação, dos dois pós fluxantes, são bem próximos. Parâmetro importante que indica a semelhança da cinética de cristalização entre eles.

Publicações anteriores (3) (5) já discutiram o significado dos valores n para diferentes mecanismos de nucleação e crescimento. O valor de 3, muito próximos aos valores dos pós fluxantes A e B, significaria nucleação instantânea (muitos núcleos de cristal se formaram rapidamente) com crescimento de cristal tridimensional.

Uma amostra vítrea do pó fluxante A foi analisado em microscopia eletrônica de varredura, conforme mostrado na figura 8.

Figura 8: Imagem MEV do pó fluxante A livre de F.



Os cristais brancos são perovskita (CaO.TiO_2) já que as porcentagens atômicas de Ca e Ti, determinadas por EDS, são próximas. A amostra restante é uma matriz vítrea. Como os dendritos podem ser identificados nesta imagem, foi confirmado que a perovskita – o primeiro cristal esperado para o pó fluxante livre de F – apresenta cristalização tridimensional. Este fato apoia as conclusões dos cálculos e dados de DSC em relação ao modo de cristalização.

CONCLUSÃO

A cinética de cristalização de um pó fluxante contendo Ti livre de F foi analisada em condições isotérmicas e comparada com aquelas de uma composição contendo F tradicional obtida da literatura, que poderia ser usada para fundição de placas de aço peritéticas.

O expoente Avrami n está associado ao modo de cristalização (dimensionalidade do crescimento do cristal e a dependência do tempo da nucleação). De acordo com os resultados dos cálculos, o expoente Avrami n para o pó fluxante livre de F tem um valor de 3,16, que está próximo do pó fluxante tradicional com F (3,13). Isto sugere que o modo de cristalização seria semelhante, isto é, nucleação instantânea e cristalização tridimensional.

Durante o resfriamento contínuo do fluxo do molde livre de F, o primeiro cristal que se forma a partir do fundido é a perovskita (CaO.TiO₂), conforme identificado por microscopia eletrônica de varredura. A presença de dendritos indica cristalização tridimensional e confirma o valor n obtido na equação de Avrami. Este cristal tem potencial para substituir a cuspidina e desempenhar a função de controlar a taxa de transferência de calor.

A energia de ativação efetiva para cristalização em condições isotérmicas para o pó fluxante livre de F (-2.307,3KJ/mol) é bem próxima ao do pó fluxante tradicional (-2.250,8 kJ/mol), mostrando que o pó fluxante A tem grande potencial para substituir o pó fluxante B.

Os parâmetros cinéticos calculados, com os dados obtidos pela DSC de um pó fluxante, é uma excelente ferramenta para a produção de novos pó fluxantes livre de flúor.

REFERÊNCIAS

- (1) JL Klug, R. Hagemann, NC Heck, ACF Vilela, HP Heller e PR Scheller, “Pó de molde sem flúor para fundição de placas: controle de cristalização no sistema CaO-SiO₂-TiO₂-Na₂O-Al₂O₃,” *Aço Res Int*, vol. 83, não. 12, pp. 1186–1193, dezembro de 2012, doi : 10.1002/srin.201200094.
- (2) JL Klug, SLS Medeiros, KT Matos, CA Azevedo, EA Maranhão e JAC Ferreira, “Projetando fluxos de molde para evitar trincas longitudinais para fundição de placas de aço peritéticas”, *Ironmaking and Steelmaking*, vol. 50, não. 10, pp .
- (3) Q. Shu, JL Klug, SLS Medeiros, NC Heck e Y. Liu, “Controle de cristalização para fluxos de molde sem flúor: efeito do conteúdo de Na₂O na cinética de cristalização por fusão não isotérmica”, *ISIJ International*, vol. 60, não. 2425–2435, novembro de 2020, doi : 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2020-132.
- (4) JW Christian, *A Teoria das Transformações em Metais e Ligas (Capítulo 1)*. Elsevier, 2002. doi :10.1016/B978-0-08-044019-4.X5000-4.
- (5) M.-D. Seo, C.-B. Shi, J.-Y. Baek, J.-W. Cho, e S.-H. Kim, “Cinética de cristalização por fusão isotérmica em fluxos de molde baseados em CaO-SiO₂-CaF₂”, *Transações Metalúrgicas e de Materiais B*, vol. 46, não. 2374–2383, outubro de 2015, doi : 10.1007/s11663-015-0358-2.

ABSTRACT

In continuous steel casting, the choice of mold fluxer is decisive for lubrication and heat transfer control in the mold. The use of CaF_2 in the production of mold fluxers presents advantages related to a stable continuous casting process and the production of defect-free steels. Increasingly, steel plants are being forced to minimize the emission of pollutants such as fluoride. In this work, a kinetic study of the crystallization of a sample of fluxing powder, produced in a fluorine-free laboratory, was carried out. The kinetic parameters calculated for fluorine-free fluxing powder were compared with those for fluorine-containing mold fluxers available in the literature. The values found indicate that the fluorine-free mold fluxer is suitable for replacing mold fluxers with fluorine.

Keywords: continuous casting; mold fluxer; crystallization