

DETERMINAÇÃO DE TEMPERATURA LIQUIDUS DE AÇOS¹

Roney Eduardo Lino²
 Ângelo Máximo Fernandes Marins³
 Lucas Vieira Penna⁴
 Joaquim Gonçalves Costa Neto⁵
 João Henrique Palmer Caldeira⁶
 André Costa e Silva⁷

Resumo

Os metais puros apresentam uma temperatura de fusão definida, ao contrário das ligas que possuem uma temperatura liquidus e uma temperatura solidus distintas. No caso do aço, a evolução da temperatura liquidus em função do carbono é vista no conhecido diagrama de fases Fe-C. Há na literatura uma extensa coleção de fórmulas para cálculo de temperatura liquidus de aços, sendo que cada usina siderúrgica utiliza uma fórmula própria. Estas fórmulas utilizam da composição química do aço para a determinação da temperatura liquidus. Estas fórmulas têm limitações, faixas de validade e normalmente apresentam boa previsão para aços baixo carbono, não ligados. Para aços com composição química mais complexa e altos teores de carbono, o uso do software Thermocalc apresenta bons resultados. Este artigo apresenta exemplos detalhados de cálculos de temperatura liquidus para aços baixo teor de carbono, aços ligados típicos e aços alto teor de carbono.

Palavras-chave: Diagrama de fase; Temperatura liquidus; Thermocalc.

DETERMINATION OF STEEL LIQUIDUS TEMPERATURES

Abstract

Pure metals have defined melting temperature, on the other hand the alloys have different liquidus temperature and solidus temperature. In the case of steel, liquidus temperature evolution as a function of carbon is seen in the well-known phase diagram Fe-C. There is an extensive literature collection of formulas for calculating of liquidus temperature steels, each steel plant uses a formula itself. These formulas use the chemical composition of steel for determining the liquidus temperature. These formulas have limitations, validity bands and usually have good prediction for not alloyed low carbon steels. For steels with a chemical composition more complex and high carbon content, the use of software Thermocalc presents good results. This paper presents detailed examples of calculations of liquidus temperature for low carbon steels, typical alloy steels and high-carbon steels.

Keywords: Phase diagram; Liquidus temperature; Thermocalc.

¹ Contribuição técnica ao 68º Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Eng. metalurgista. ArcelorMittal Monlevade, MSc, Prof. da FAENGE-UEMG. João Monlevade, MG, Brasil.

³ Eng. metalurgista. MSc. Engenheiro de produção. Aciaria da ArcelorMittal Monlevade. João Monlevade, MG, Brasil.

⁴ Eng. metalurgista. MSc, Gerente de Aciaria. ArcelorMittal Monlevade. João Monlevade, MG, Brasil.

⁵ Eng. metalurgista. Coord. Assistência Técnica. ArcelorMittal Monlevade. João Monlevade, MG, Brasil.

⁶ Eng. Metalurgista. Diretor Industrial. ArcelorMittal Monlevade. João Monlevade, MG, Brasil.

⁷ Eng. Metalurgista. PhD, Diretor Técnico do IBQN, Professor da EEIMVR-UFF. João Monlevade, MG, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

A indústria siderúrgica tem passado por várias adequações em função do período de crise global e da permanência dessa crise em alguns países. Nesse cenário conturbado, onde há um aumento crescente da competitividade entre empresas nacionais e internacionais, as fabricas são demandadas principalmente por alta produtividade e baixo custo produtivo, ou seja, excelência operacional.⁽¹⁾

Alinhadas a essa diretriz, a maioria das empresas siderúrgicas produz hoje através do processo de lingotamento contínuo. O lingotamento contínuo já é um processo consolidado, além de trazer vantagens em relação ao lingotamento convencional, destacando o menor custo operacional, melhor rendimento metálico e maior produtividade. Porém, ainda persistem alguns desafios para garantir a excelência operacional desse processo. Dentre os desafios, um dos de maior dificuldade é a determinação da temperatura em que o aço inicia a transformação do estado líquido para o estado sólido, também conhecida como temperatura liquidus.^(2, 3)

A temperatura liquidus, assim como a temperaturas solidus, é uma propriedade física dos materiais. No caso de materiais puros, a temperatura liquidus coincide com a temperatura solidus, ou seja, em uma temperatura específica todo o material passa do estado líquido para o estado sólido, e vice-versa. No caso das ligas, na maioria das vezes, a temperatura liquidus é diferente da temperatura solidus. Um exemplo clássico é mostrado na Figura 1, o diagrama Fe-C, as linhas 3 (solidus) e 4 (liquidus) são distintas.

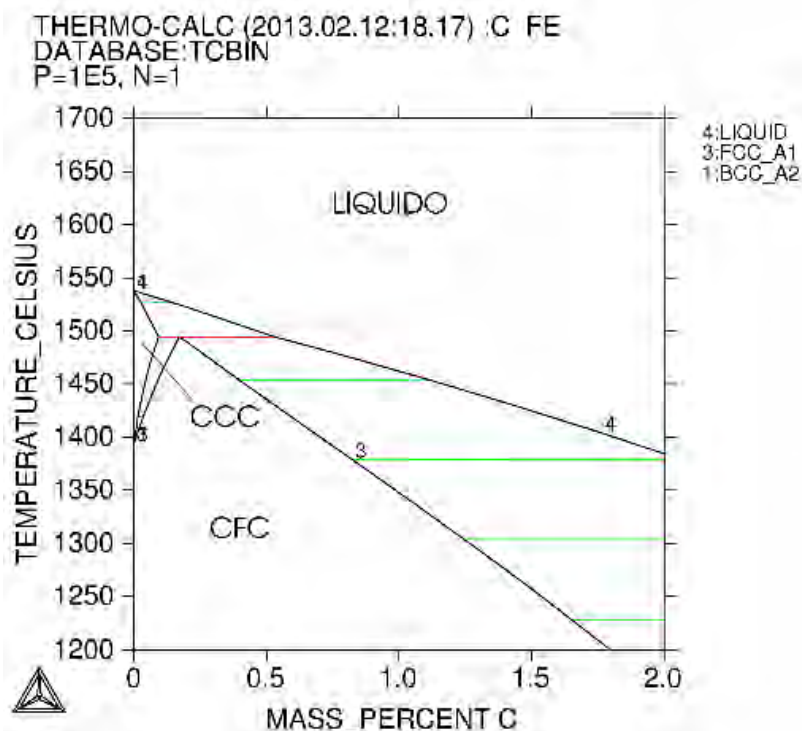


Figura 1. Detalhe do diagrama Fe-C para teores de carbono até 2% em massa e temperatura acima de 1200°C.

De forma a ilustrar ambas as situações, podemos comparar duas ligas Fe-C, sendo L1 com 0%C e L2 com 1%C. Resfriando L1 no estado líquido a partir de 1700°C, os primeiros traços de fase sólida surgem a 1538°C. Nesta temperatura, ocorre toda a transformação, e ao final todo o material no estado sólido. 1538°C é então a

temperatura liquidus e solidus de L1. Resfriando L2 no estado sólido a partir de 1700°C, os primeiros traços de fase sólida somente surgem a 1460°C. A fração de fase sólida vai aumentando gradativamente à medida que o material se resfria, até que a 1348°C todo o material esteja no estado sólido. 1460°C é então a temperatura liquidus de L2 e 1348°C a temperatura solidus.

A partir da temperatura liquidus da liga é possível determinar várias outras temperaturas do processo, de forma a otimizar produtividade e custo. A Figura 2 mostra de forma esquemática como varia a temperatura de dois aços nas várias etapas do processo de fabricação de aço em uma usina integrada. Para um aço com 0,1%C o ferro-gusa sai do Alto-Forno a uma temperatura em torno de 1500°C; passa por um processo de dessulfuração em torpedos e é enfiado no Convertedor LD a temperaturas abaixo de 1300°C; ao final do processo de refino primário, o aço atinge temperaturas acima de 1650°C; no refino secundário a temperatura cai novamente e o Forno-Panela tem então o papel de reaquecer o banho até a temperatura solicitada pelo Lingotamento Contínuo; o aço chega à torre do Lingotamento Contínuo a quase 1600°C, e então passa pelo processo de resfriamento até a solidificação completa. Já para uma liga com 0,8%C, a partir do refino primário as temperaturas são cerca de 60°C abaixo em todas as etapas do processo, que é aproximadamente a diferença entre as temperaturas liquidus dos dois aços.

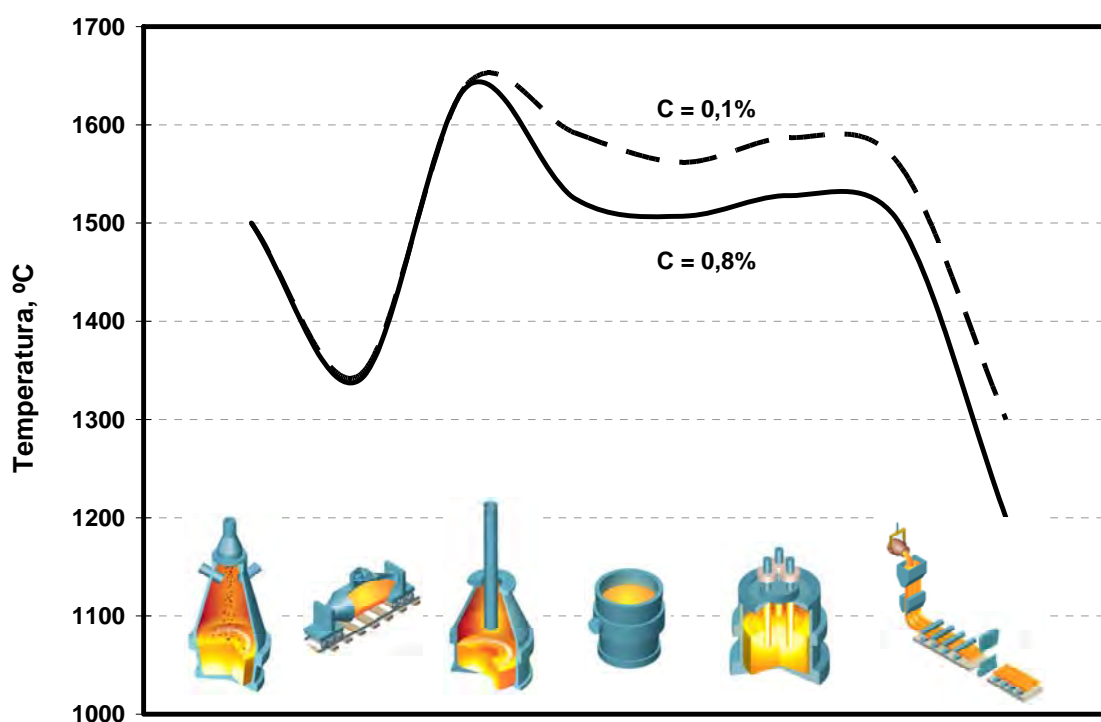


Figura 2. Evolução da temperatura de dois aços no processo de fabricação de aço em uma usina integrada.

A Figura 3 mostra como é possível estimar a temperatura fim de sopro necessária a partir da temperatura liquidus do aço. A temperatura liquidus pode ser calculada através de diversas equações da literatura, como exemplo algumas estão listadas no Anexo 1, ou através de softwares termodinâmicos, como, por exemplo, o Thermocalc. Uma vez conhecida a temperatura liquidus, é possível acrescentar os diversos eventos do processo que fazem com que a temperatura fim de sopro aumente ou diminua. No caso da Figura 3, a maioria dos eventos faz a temperatura

fim de sopro aumentar, ou seja, são eventos que extraem calor do sistema, com exceção da adição de insumos exotérmicos ao banho que faz com que a temperatura do aço suba. Para um aço com temperatura liquidus de 1530°C, considerando todos os eventos listados, seria necessária uma temperatura fim de sopro de 1670°C, e com isso minimizar a atuação do Forno Panela de aquecimento do banho e conseqüentemente reduzindo o tempo de tratamento. Porém, outras variáveis devem ser levadas em consideração para a estimativa da temperatura fim de sopro, como, por exemplo, limitações do processo, logística e custo.

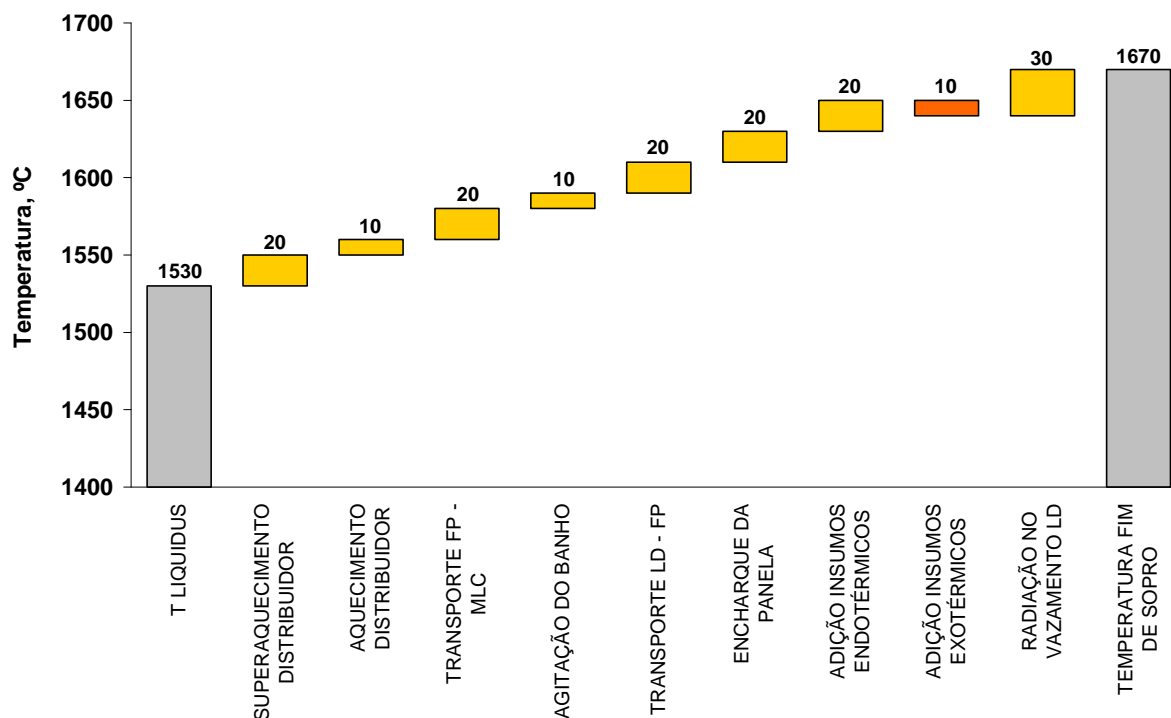


Figura 3. Estimativa da temperatura fim de sopro a partir da temperatura liquidus da liga.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A ArcelorMittal Monlevade vem utilizando a termodinâmica computacional principalmente em desenvolvimentos na Aciaria, tendo iniciado os estudos com o uso do software Thermocalc (Figura 4). Em 2005, criou-se interesse pelo Thermocalc, ao assistir palestra na ABM ligada a aço produzido em Monlevade. Em 2007, foram feitos cursos de utilização do software Thermocalc, então uma dissertação de mestrado foi desenvolvida na UFOP por um engenheiro da Aciaria da ArcelorMittal Monlevade.⁽⁴⁾ Uma série de possibilidades foi criada e cálculos termodinâmicos conduzidos utilizando este software.

A validação dos resultados vem sendo feita utilizando a expertise do corpo técnico da Aciaria, experimentos direcionados na área industrial com eventuais análises em microscopia óptica e eletrônica de varredura, além de fórmulas e conceitos extraídos da literatura.⁽⁵⁾

Neste trabalho, foi utilizado o software Thermocalc para cálculos de diagrama de fases binários, temperaturas liquidus e solidus, e fração molar de fases em função da temperatura e composição química

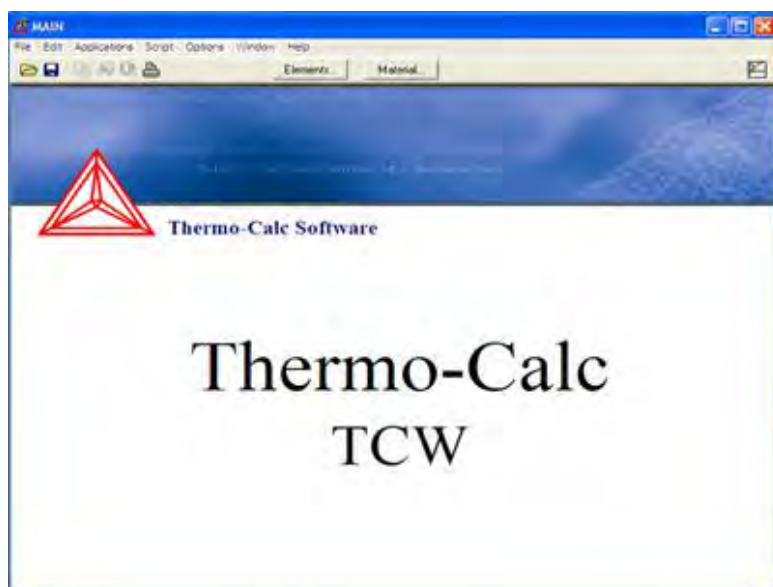


Figura 4. Tela do software termodinâmicos Thermocalc.

3 RESULTADO E DISCUSSÃO

De maneira a entender o efeito individual dos principais elementos de liga empregados na fabricação do aço sobre a temperatura liquidus, foram construídos diagramas de fase utilizando o software Thermocalc (Figura 5). Como todos os diagramas estão na mesma escala, é possível comparar diretamente o efeito da adição dos elementos carbono, manganês, silício e cromo, a partir do ferro puro até um percentual de 2%.

Analisando a curva liquidus da Figura 5a conclui-se que, dentre esses elementos, o carbono é o que apresenta maior efeito na temperatura liquidus do aço. Porém, esse fenômeno não pode ser explicado pela temperatura liquidus dos dois elementos do sistema, uma vez que o carbono é o que apresenta temperatura liquidus mais elevada dentre todos os elementos comparados (3527°C), como mostra a Tabela 1. O efeito do carbono pode ser então explicado pelo fato desse elemento ser intersticial, e sua presença em até 2% provocar o distanciamento entre os átomos de ferro, o que enfraquece as forças da ligação química da liga, acarretando em uma temperatura mais baixa para iniciar o processo de solidificação da liga. Dessa forma, o campo da fase líquida é ampliado à medida que se aumenta o teor de carbono. A temperatura solidus tende a acompanhar a liquidus, porém se afastando uma da outra com o aumento do %C.

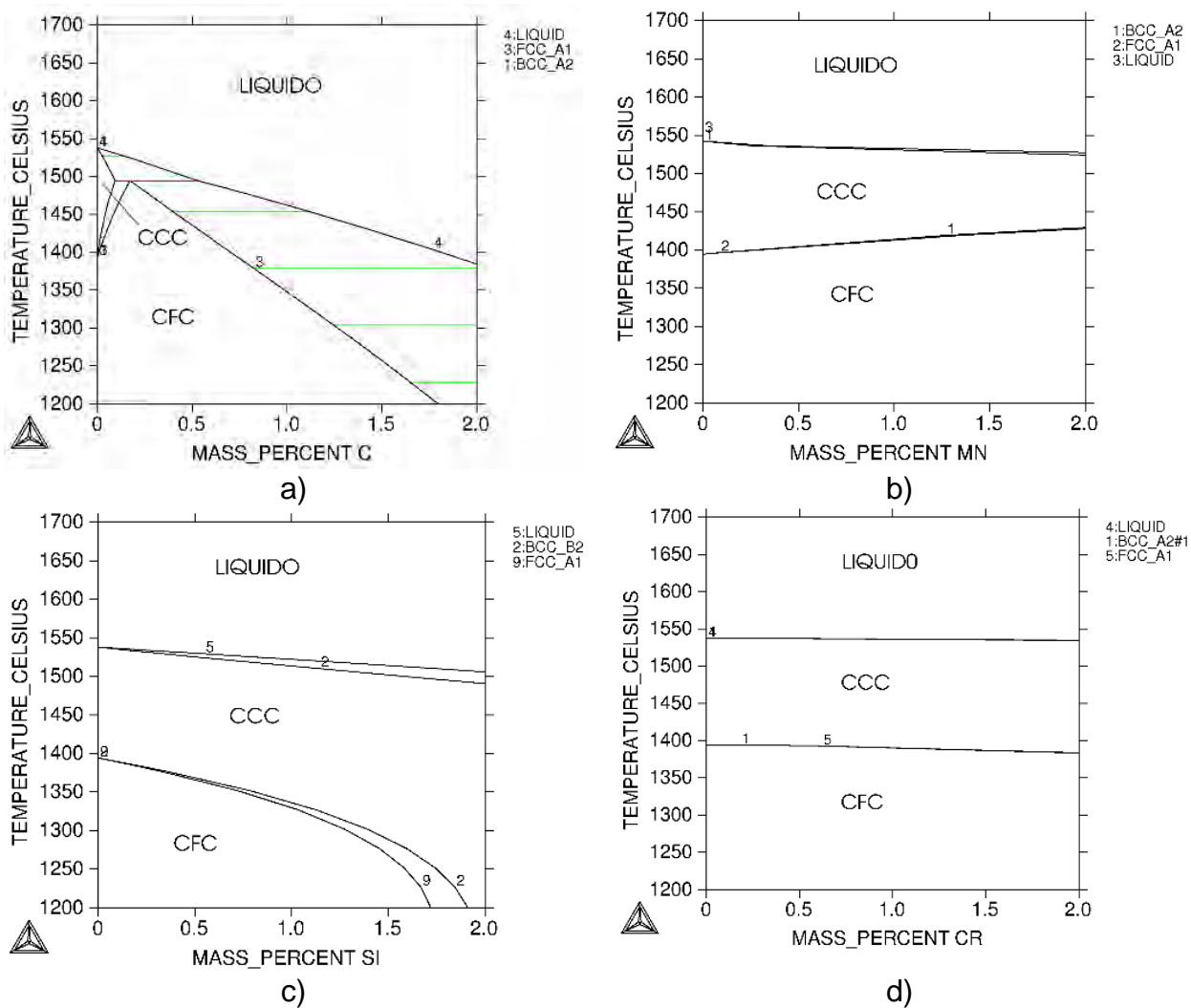


Figura 5. Efeito dos elementos a) C, b) Mn, c) Si e d) Cr no diagrama de fases de ligas de ferro.

Em seguida aparecem os elementos substitucionais, de maneira bem mais discreta. Primeiro o silício, que apesar de apresentar temperatura liquidus mais alta em seu estado puro que o manganês, reduz de forma mais acentuada a temperatura liquidus à medida que aumenta seu teor na liga (Figura 5b). Neste caso, a temperatura solidus afasta-se ligeiramente da liquidus com o aumento do %Si. O manganês e o cromo são os que menos afetam a temperatura liquidus, apesar de possuírem temperaturas liquidus no estado puro bem diferentes, 1246°C e 1907°C, respectivamente. Para ambos os casos, a temperatura solidus se mantém bastante próxima à temperatura liquidus em toda a extensão do diagrama.

Tabela 1. Temperatura liquidus dos elementos puros⁽⁵⁾

	Carbono	Manganês	Silício	Cromo	Ferro
T liquidus (°C)	3527	1246	1414	1907	1538

A Figura 6a mostra o efeito da adição em até 2% dos elementos carbono, manganês, silício e cromo na temperatura liquidus do aço. A adição de 2% de carbono reduz a temperatura liquidus de 1538°C para 1385°C, uma diferença aproximada de -153°C. Para o silício, a mesma adição reduz a temperatura liquidus

para 1506°C, uma redução de -32°C. O manganês e o cromo reduzem a temperatura liquidus para 1528°C e 1535°C, diferenças de -10°C e -3°C respectivamente.

A Figura 6b mostra o efeito da adição em até 2% dos elementos carbono, manganês, silício e cromo na temperatura solidus. A presença de 2% de carbono diminui a temperatura solidus de 1538°C para 1161°C, uma diferença de -377°C. No caso do silício, a adição de 2% reduz a temperatura solidus para 1491°C, uma redução de -47°C. O manganês e o cromo diminuem a temperatura liquidus de 1538°C para 1524°C e 1534°C, diferenças de -14°C e -4°C respectivamente.

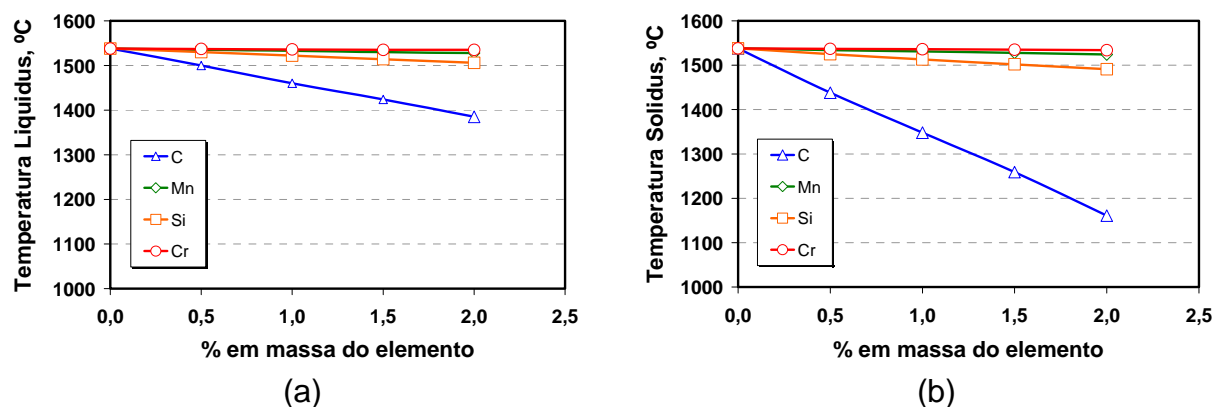


Figura 6. Temperatura liquidus (a) e temperatura solidus (b) de ligas de ferro em função da adição de elementos de liga.

A transformação da fase líquida para a fase sólida em ligas Fe-C acontece gradativamente. Quando a temperatura atinge a temperatura liquidus no resfriamento, surgem os primeiros traços de fase sólida. A fração desta fase sólida aumenta à medida que a temperatura diminui, sendo que até 0,5% de carbono o primeiro sólido formado apresenta estrutura CCC, e a partir de 0,5% estrutura CFC. Isso implica em contrações volumétricas diferenciadas, uma vez que essas estruturas apresentam fatores de empacotamento distintos. A fração entre as fases durante o resfriamento pode ser calculada para cada temperatura através da conhecida “Regra da Alavanca”, ou diretamente através do software Thermocalc.

A Figura 7 mostra a fração molar de fase líquida calculada pelo Thermocalc em função da temperatura para três diferentes teores de carbono. Percebe-se que os primeiros traços de fase sólida aparecem em temperaturas mais baixas quando se aumenta o teor de carbono. O mesmo ocorre para o fim do processo de solidificação. Observa-se que a inclinação da curva fração molar vs. temperatura é maior para o aço com 0,1%C, e diminui à medida que o teor de carbono aumenta para 0,45% e 0,80%. Isso ocorre uma vez que o aumento no %C provoca um afastamento das temperaturas liquidus e solidus, ou seja, para aços com maiores teores de carbono é necessária uma variação na redução de temperatura maior que para aços baixo carbono. Na prática, isso implica em maior atenção no processo de solidificação de aços com baixo teor de carbono, já que o intervalo de temperatura entre o início e fim de solidificação é bem menor que para aços de maior teor de carbono.

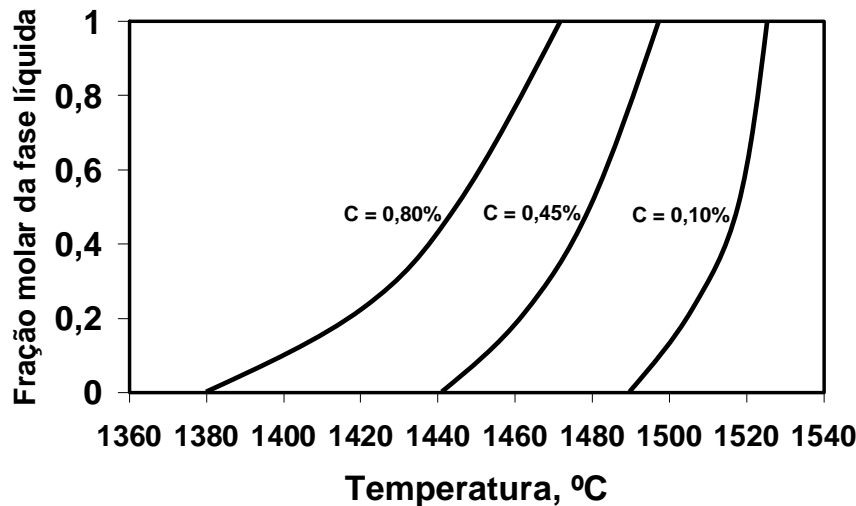


Figura 7. Fração molar da fase líquida em função da temperatura para três ligas de aço

Existem na literatura diversas fórmulas para cálculo de temperatura liquidus de aços baixo carbono. Porém, para aços com teores de carbono mais elevados, as equações se tornam mais escassas, com bastante discrepância entre elas, principalmente quando da adição de outros elementos de liga. A Figura 8 ilustra o efeito do teor de carbono sobre a temperatura liquidus de aços produzidos comercialmente, com teor de manganês de 0,6%, silício de 0,2% e carbono variando entre 0,4% e 0,8%. Nota-se que a temperatura liquidus diminui consideravelmente com o aumento no teor de carbono da liga, reduzindo de 1499°C com 0,4%C para 1469°C com 0,8%C, uma diferença de -30°C. O conhecimento da temperatura liquidus é de fundamental importância para o processo de fabricação de aço, principalmente durante a solidificação do aço no lingotamento contínuo. Através dela é possível especificar assertivamente a temperatura adequada do aço no distribuidor, evitando assim desperdício de energia e perfuração de veios (*breakout*) devido ao excesso de temperatura, ou obstrução dos veios (*freezing*) e má-lingotabilidade (*clogging*) por baixa temperatura, além da qualidade que pode ser afetada no processo, como por exemplo, geração de defeitos do tipo trinca, segregação e porosidade.

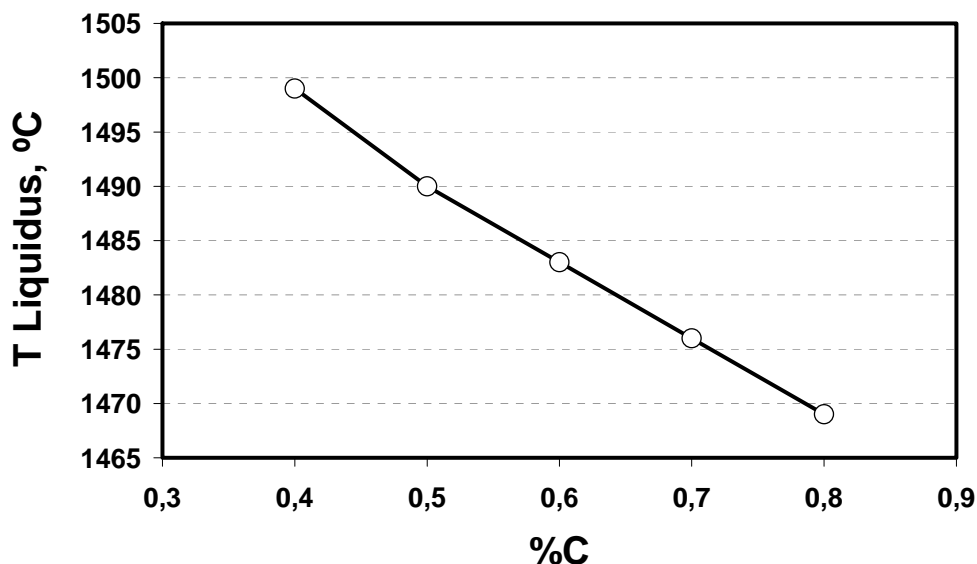


Figura 8. Temperatura líquidus de ligas com Mn e Si em função de %C.

Atualmente, existem várias fórmulas na literatura e empíricas para cálculo de temperatura líquidus de aços em função da composição química, que são utilizadas por usinas no mundo todo. De modo a comparar os resultados dessas fórmulas com os valores obtidos na termodinâmica computacional, foram selecionadas quatro equações que estão descritas na Tabela 2.

Tabela 2. Fórmulas para cálculo de temperatura líquidus em função da composição química

Referência	Equação para temperatura líquidus
M. Hirai et al. ⁽⁶⁾	$C < 0,5$ $T_{liq} (°C) = 1538 - 55,5C - 79,6C^2 - 13Si - 4,8Mn - 1,5Cr - 4,3Ni - 30(P+S) - 2,5Mo - 2V$ $C \geq 0,5$ $T_{liq} (°C) = 1538 - 44 + 21C - 51,8C^2 - 13Si - 4,8Mn - 1,5Cr - 4,3Ni - 30(P+S) - 2,5Mo - 2V$
Ken Blazek ⁽⁷⁾	$T_{liq} (°C) = 1538 - 55,5C - 79,6C^2 - 13Si - 4,8Mn - 1,5Cr - 4,3Ni - 30(P+S) - 2,5Mo + 3,7Al$
Steeluniversity ⁽⁸⁾	$\%C < 0,5$ $T_{liq} (°C) = 1537 - 73,1C - 4Mn - 14Si - 45S - 30P - 1,5Cr - 2,5Al - 3,5Ni - 4V - 5Mo$ $C \geq 0,5$ $T_{liq} (°C) = 1531 - 61,5C - 4Mn - 14Si - 45S - 30P - 1,5Cr - 2,5Al - 3,5Ni - 4V - 5Mo$
Qing Liu et al. ⁽⁹⁾	$T_{liq} (°C) = 1538 - (31,15C^2 + 62,65C + 0,61Si^2 + 2,07Si - 0,07Mn^2 + 5,35Mn + 20P^2 + 9P - 1,77S^2 + 24,77S + 1,12Nb^2 + 5,33Nb - 0,08Ca^2 + 3,13Ca + 0,04Ni^2 + 5,29Ni + 0,68Cu^2 + 2,59Cu + 0,02Mo^2 + 3,22Mo + 0,04Cr^2 + 1,14Cr + 10,8)$

A Figura 9 mostra diagramas, do tipo box-plot, comparando os resultados obtidos das quatro fórmulas para os aço 1010, 1045, 1080 e 9SMn36. Percebe-se que, por mais que exista uma proximidade entre os valores de temperatura liquidus, não existe ainda um consenso em relação ao peso da influência de cada elemento químico na temperatura liquidus da liga. As menores variações foram obtidas para o aço baixo carbono (1010), o médio carbono (1045) e para o aço resulfurado (9SMn36). Para essas ligas a diferença entre temperatura calculada pelas equações e o valor de referência do Thermocalc foi sempre inferior a 10°C. Porém, ao analisar o aço com alto teor de carbono (1080) verifica-se uma maior discrepância de resultados, principalmente para as fórmulas fixas que não variam em função do teor de carbono do aço. Esses dados dispersos podem ser explicados pelo fato que, algumas fórmulas possuem aplicação restrita para faixas de composição química, em especial boa parte das fórmulas é indicada para aços baixo teor de carbono.

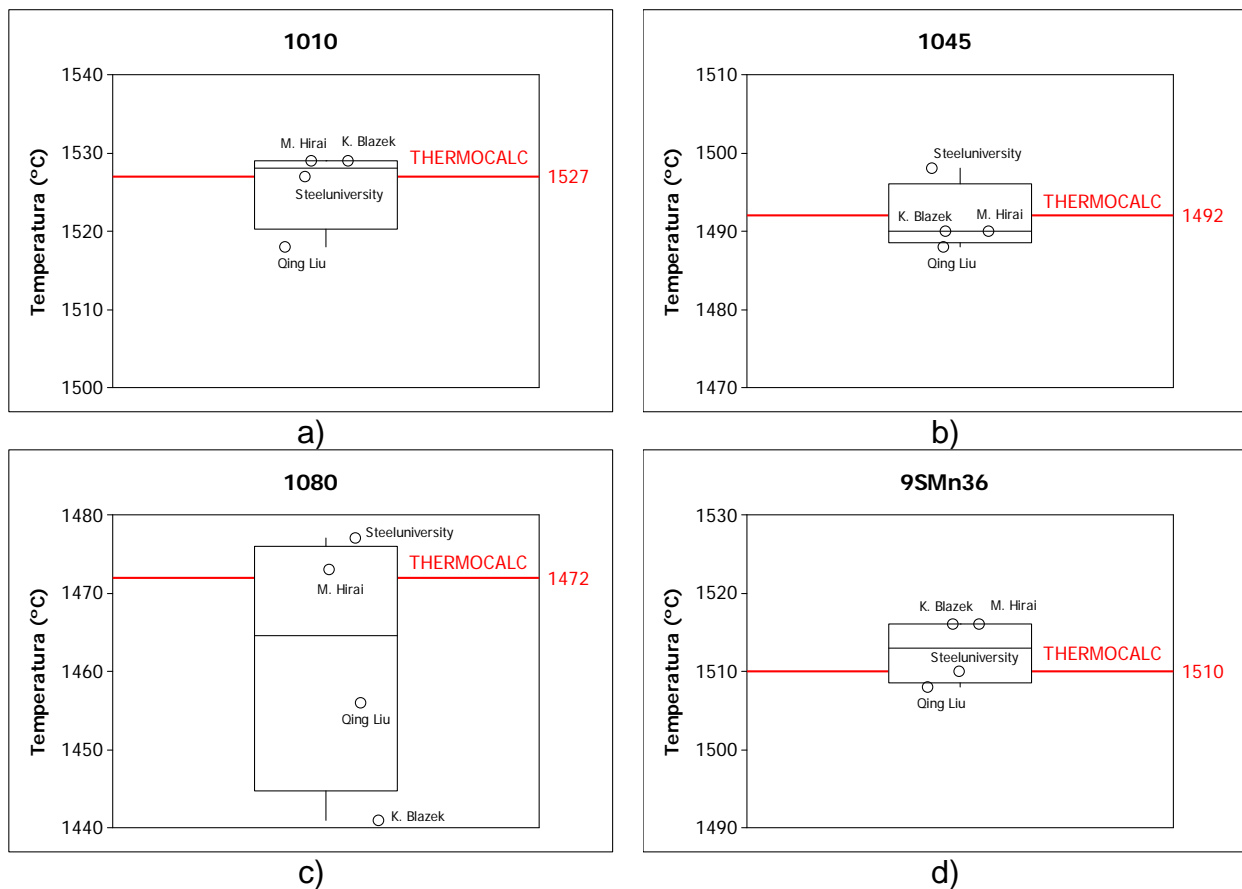


Figura 9. Comparação de cálculos de temperatura liquidus entre equações da literatura e o software Thermocalc: a)1010, b)1045, c)1080 e d) 9SMn36 (ressulfurado).

4 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi apresentada a definição de temperatura liquidus e sua importância no processo de fabricação de aço. Foram discutidos os efeitos individuais dos principais elementos químicos siderúrgicos na temperatura liquidus e na solidus, sendo que o carbono é o de maior relevância. Através da comparação dos resultados do cálculo da temperatura liquidus de fórmulas da literatura com o Thermocalc, conclui-se que as fórmulas geram boas previsões quando o teor de carbono e ligas são relativamente baixos. As fórmulas divergem em termos de

coeficientes para os elementos químicos (de liga). Para o caso de aços alto teor de carbono, algumas fórmulas não geraram bons resultados, ou seja, desvio considerável da temperatura liquidus esperada.

REFERÊNCIAS

- 1 COSTA NETO, JOAQUIM G.; LINO, RONEY E.; MARINS, ÂNGELO M. F.; MARCHI, LEANDRO A.; FERREIRA, HÉLDER C.; Termodinâmica Computacional: Aplicações Práticas na Fabricação do Aço. *67^o Congresso da ABM – Internacional – 31 de julho a 3 de agosto de 2012 – Rio de Janeiro – RJ – Brasil.*
- 2 COSTA e SILVA, A. V.; Curso sobre utilização do TCW para Aperam – 2011.
- 3 COSTA e SILVA, A. V.; Aplicações da termodinâmica computacional aplicada a aciaria. Curso integrado ao XXXVII Seminário de Aciaria Internacional da ABM. Porto Alegre, Brasil, Maio, 2006.
- 4 MAGALHAES, H.; SILVA, C. A.; COSTA e SILVA, A. V.; Melhoria da limpidez do aço SAE 1045 desoxidado ao alumínio com aplicação na indústria automobilística, utilizando termodinâmica computacional, REDEMAT/UFOP, Ouro Preto, Fevereiro, 2010.
- 5 H. GAYE and J. LEHMANN. Modelling and prediction of reactions involving metals, slags and fluxes. Molten slags fluxes and salts pp619-624.
- 6 M. HIRAI ET AL., Nippon Steel Yawata R&D Laboratory, Nippon Gakujutsu-Shinkohkai, 19th Committee Report, No. 8837, 1968.
- 7 KEN BLAZEK, Determination of the Liquidus Temperature for High Aluminum Content TRIP and DP Steels, Mittal Steel Memorandum to P. Chaubal, June 28, 2005
- 8 Basic Oxygen Steelmaking Simulation, version 1 User Guide. The University of Liverpool. http://www.steeluniversity.org/content/html/eng/BOS_UserGuide.pdf Acesso em: 10 mar. 2013.
- 9 QING LIU, XIAOFENG ZHANG, BIN WANG AND BAO WANG. Control Technology of Solidification and Cooling in the Process of Continuous Casting of Steel. Science and Technology of Casting Processes. Intech. 2012.
- 10 Anexo:Lista dos pontos de fusão dos elementos químicos. www.wikipedpia.org. Acesso em: 10 mar. 2013.

Anexo 1. Lista de fórmulas de cálculo de temperatura liquidus de aço.

Referência	Equação para temperatura liquidus
M. Hirai et al. ⁽¹⁰⁾	$C < 0,5$ $T_{liq} (°C) = 1538 - 55,5C - 79,6C^2 - 13Si - 4,8Mn - 1,5Cr - 4,3Ni - 30(P+S) - 2,5Mo - 2V$ $C \geq 0,5$ $T_{liq} (°C) = 1538 - 44 + 21C - 51,8C^2 - 13Si - 4,8Mn - 1,5Cr - 4,3Ni - 30(P+S) - 2,5Mo - 2V$
Ken Blazek ⁽⁶⁾	$T_{liq} (°C) = 1538 - 55,5C - 79,6C^2 - 13Si - 4,8Mn - 1,5Cr - 4,3Ni - 30(P+S) - 2,5Mo + 3,7Al$
Steeluniversity ⁽⁷⁾	$\%C < 0,5$ $T_{liq} (°C) = 1537 - 73,1C - 4Mn - 14Si - 45S - 30P - 1,5Cr - 2,5Al - 3,5Ni - 4V - 5Mo$ $C \geq 0,5$ $T_{liq} (°C) = 1531 - 61,5C - 4Mn - 14Si - 45S - 30P - 1,5Cr - 2,5Al - 3,5Ni - 4V - 5Mo$
Qing Liu et al. ⁽⁸⁾	$T_{liq} (°C) = 1538 - (31,15C^2 + 62,65C + 0,61Si^2 + 2,07Si - 0,07Mn^2 + 5,35Mn + 20P^2 + 9P - 1,77S^2 + 24,77S + 1,12Nb^2 + 5,33Nb - 0,08Ca^2 + 3,13Ca + 0,04Ni^2 + 5,29Ni + 0,68Cu^2 + 2,59Cu + 0,02Mo^2 + 3,22Mo + 0,04Cr^2 + 1,14Cr + 10,8)$