# Capítulo 5. Alguns Sistemas Binários de importância para o Refino dos Aços (e algumas combinações)

| Capítulo 5. Alguns Sistemas Binários de importância para o Refino dos Aços (e algumas  |          |
|--|----------|
| combinações)   | 1        |
| 1. Introdução $\sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \sum_{i=1}^{n} \sum_{i=1}^{n} \sum_{i=1}^{n} \sum_{i=1}^{n} \sum_{i=1}^{n} \sum_{i=1}^{n} \sum_{i=1}^{n} \sum_{i=1}^{n} \sum_{i=1}^{n} \sum_$ | 2        |
| 2. O Sistema Fe-O (e o sistema NI-O)   | 2        |
| 2.1. Equilibrio Fe-O   | 2        |
| 2.2. Equilibrio Ni-O   | 6        |
| 3. U sistema Fe-U  | /        |
| 3.1. Oxidação do carbono (sistema Fe-C-O)  | 8        |
| 4. Calcio no aço   | 11       |
| 4.1. Termodinamica do Calcio no Aço  | 12       |
| 4.1.1. A solubilidade do Calcio no Ferro Liquido   | 12       |
| 4.1.2. Interação com outros Solutos  | 13       |
| 4.1.2.1. Uxigenio  | 13       |
| Formalismo de Wagner   | 13       |
| Modelo de Solução Associado (Capítulo 4)   | 15       |
| Valores atualmente recomendados para o equilíbrio Ca+O=CaO. Observar a   | 16       |
| discrepancia.  | 16       |
| Modelo de Solução Regular- Formalismo quadratico (Capítulo 4)  | 17       |
| 4.1.2.2. Enxotre   | 1 /      |
| 4.1.2.3. Carbono   | 1 /      |
| 4.1.3. Outros sistemas importantes contendo Fe-Ca  | 1 /      |
| 4.1.3.1. Fe-Ca-O-S   | 1 /      |
| 4.1.3.2. Fe-Ca-O-S-AI e outros sistemas complexos  | 18       |
| 4.2. I ratamentos com Calcio   | 18       |
| 4.2.1. Soluções Classicas  | 18       |
| Soluções empregando a Termodinamica Computacional  | 21       |
| 4.2.2. Calcio-sumario  | 24       |
| 5. Magnesio no aço   | 24       |
| 5.1. Termodinamica do Magnesio no Aço  | 24       |
| 5.1.1. A solubilidade do Magnesio no Ferro Liquido   | 24       |
| 5.1.2. Interação com outros Solutos  | 20       |
| 5.1.2.1. Oxigenio  | 20       |
| 5.1.2.2. Solubilidade do MigO no letro   | 20<br>20 |
| Aplicação do Formalismo de wagner ao equilibrio Fe-Mg-O  | 28       |
| Enxoire  | 28       |
| 5.2 Magnéric na ser energie  | 29       |
| 5.2. Magnesio no aço- exemplos   | 29       |
| 5.2.1. Equilibrio (FC)-Wig-Ai-O e inclusões com espineiro  | 22       |
| 5.2.2. Magnesio-sumano.  | 32       |
|  | 33       |

# 1. Introdução

Alguns sistemas binários são particularmente importantes para a compreensão dos processos de refino dos aços. Neste capítulo, os sistemas Fe-O, Fe-C, Fe-N, Fe-S são revistos. São também analisadas algumas das interações mais importantes entre alguns destes sistemas.

# 2. O Sistema Fe-O (e o sistema Ni-O)

# 2.1. Equilíbrio Fe-O

O diagrama de equilíbrio de fases para o sistema Fe-O a 1 atmosfera de pressão total é apresentado na Figura 1.



1 atm ao longo do diagrama.

É importante observar que o oxigênio tem uma solubilidade bastante alta no ferro liquido (cerca de 0.23% a 1600 °C) e praticamente nenhuma solubilidade nas fases sólidas do ferro (Figura 2). Três óxidos são formados, com diferentes estequiometrias: "FeO", Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (um espinélio FeO.Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Isto está associado ao fato do ferro ter duas valências (ou níveis de

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Adaptado de Darken, Gurry, Physical Chemistry of Metals, Mc Graw-Hill, 1953.

oxidação) usuais,  $Fe^{+2} e Fe^{+3}$ . Embora o sólido formado pelo  $Fe^{+2} e$  pelo oxigênio (a wustita) seja comumente chamado de "FeO", ele é deficiente em Fe, existido lacunas na sub-rede do ferro em sua estrutura cristalina. Tem a mesma estrutura da halita (NaCl).



O óxido líquido em equilíbrio com o ferro liquido a alta temperatura tem formula aproximada "FeO". O extenso campo "óxido líquido" é possível em virtude da oxidação crescente do ferro de +2 a +3.

A solubilidade do oxigênio nas fases sólidas do ferro é muito baixa.

Dois fatos importantes são observados da Figura 2: como a solubilidade do oxigênio no ferro sólido é muito baixa, é possível ocorrer formação de óxidos de ferro durante a solidificação, em função da elevada solubilidade do oxigênio no ferro líquido. A "wustita" funde a temperaturas relativamente baixas e, no sistema binário Fe-O rico em ferro, causa o aparecimento de líquido a 1370°C.

Para correlacionar os diagramas das Figura 1 e Figura 2 com o potencial químico ou a atividade do oxigênio, é preciso conhecer o comportamento das soluções diluídas de oxigênio no ferro, que segue, aproximadamente, a lei de Sievert.

A Figura 3 mostra os resultados da quantidade de oxigênio dissolvido em ferro e em níquel a diferentes temperaturas, em função do potencial de oxigênio expresso como pressão de oxigênio.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Adaptado de E Turkdogan, Principles of Steelmaking, The Institute of Metals, 1998.



Figura 3 Oxigênio dissolvido no Ferro e no Níquel a diferentes temperaturas, em função da pressão de oxigênio<sup>3</sup> (como o comportamento obedece a Lei de Sievert, a correlação é linear com a raiz quadrada da pressão do oxigênio; os valores da raiz da pressão estão multiplicados por 10<sup>5</sup>).

Os pontos onde as "retas" da lei de Sievert na Figura 2 são interrompidas por uma reta horizontal (para o Fe a 1550 e 1600 °C) correspondem à linha que separa os campos Feliquido e Fe-liquido+ Oxido líquido no diagrama de equilíbrio de fases da Figura 1.

Se realizarmos uma experiência hipotética em que ferro líquido é mantido a temperatura constante de 1600 °C e a 1atm (com um gás inerte, por exemplo) e iniciarmos a introdução controlada de oxigênio no sistema até que o equilíbrio seja atingido a cada pequeno incremento de oxigênio no sistema, poderíamos seguir os estágios do processo através dos diagramas da Figura 1 e Figura 2. As transformações observadas no sistema estão descritas nas figuras a seguir.

| $\begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \end{array} \end{array} \end{array} \end{array} \end{array} = 0, P_{T} = 1 \\ \hline \\$ | Estado inicial do sistema: Ferro liquido é mantido a 1600°C com um sistema de controle de gás que mantém a pressão total a 1atm e permite introduzir pequenas quantidades de oxigênio no sistema e aguardar que o oxigênio se distribua entre metal e gás. |
|---|--|
| $\begin{array}{c} g \text{ ás } P_{o_{2}} \neq 0, P_{T} = 1 \\ \hline \\ Fe (I) + \underline{O} \end{array}$  | Ao se introduzir pequenas quantidades de oxigênio no sistema, parte desta<br>quantidade se dissolverá no metal líquido e parte se manterá dissolvida no gás,<br>conforme o equilíbrio da lei de Sievert, Figura 3.   |

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Dados compilados por V. Grigoryan, L. Belyanchikov, A. Stomakhin, Theoretical principles of Electric Steelmaking, (in English), MIR, Moscou, 1983.





Figura 5 Mudanças no sistema Fe-O descrito acima, a medida que a quantidade de oxigênio no sistema aumenta. Entre 0 e (a), somente gás e metal líquido; entre (a) e (b) gás, metal líquido e óxido líquido; depois de (b) somente oxido líquido (metal totalmente consumido pela formação de óxido<sup>4</sup>.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Como a oxidação do ferro é muito exotérmica, este processo, em um forno ou conversor, com a adição rápida do oxigênio, em condições aproximadamente adiabáticas, levaria a uma grande elevação de temperatura.

As condições do diagrama de equilíbrio de fases (Figura 1) e da relação entre a pressão de oxigênio (potencial químico) e as fases presentes (Figura 3, por exemplo) podem ser superpostas em um gráfico como mostrado na Figura 6.



# 2.2. Equilíbrio Ni-O

A relação da Lei de Sievert do níquel no oxigênio foi apresentada na Figura 3

6/34



# 3. O sistema Fe-C

Embora o sistema metaestável Fe-C (com cementita, Fe<sub>3</sub>C) seja mais comumente utilziado em metalurgia física, no refino dos aços o sistema estável, em que grafita está presente, é o mais importante. O carbono tem solubilidade significativa no ferro, como mostrado na Figura 7.



Figura 7 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Fe-C (estável). No ponto (a), existe ferro líquido puro. No ponto (b) ocorre a saturação do líquido em carbono, aparecendo a fase grafita (Gr). Normalmente a atividade do carbono no ferro líquido é referida a grafita sólida.

A atividade do carbono no Ferro é apresentada na Figura 8.



Figura 8 Atividade do carbono no sistema Fe-C a  $1600^{\circ}$ C (estado de referencia grafita, sólida, a  $1600^{\circ}$ C) e equação da Lei de Henry (dado de  $\gamma_C^0$  da referencia 2). Valores calculados com dados do banco de dados TCFE6.

#### 3.1. Oxidação do carbono (sistema Fe-C-O)

Uma das reações mais importantes na produção do aço é a oxidação do carbono. O carbono pode ser oxidado a CO ou a CO<sub>2</sub>. Nas temperaturas usuais de elaboração do aço, e nas

condições termodinâmicas necessárias a existência de ferro metálico, é usual considerar que a oxidação a CO domina o processo. Na presença de carbono, é possível prever o equilíbrio  $CO/CO_2$  através de diagramas clássicos como o da



Calculando-se o equilíbrio da reação CO+  $\frac{1}{2}$  O<sub>2</sub>=CO<sub>2</sub> para as pressões de oxigênio que podem existir em equilíbrio com ferro líquido, para uma pressão total de 1 atm, obtém-se, a 1600 °C, os resultados da Figura 10. Observa-se que, para as pressões de oxigênio de até aproximadamente 2,5x 10<sup>-9</sup> atm<sup>5</sup> o gás em equlíbrio é mais de 90% CO. Por este motivo, é usual considerar-se que o produto da reação do carbono com o oxigênio na aciaria é CO puro.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Esta pressão corresponde a aproximadamente 800ppm de oxigênio dissolvido no aço, sem considerar a possível dissolução de carbono. O cálculo é feito considerando (a) que  $p_{CO} + p_{CO_2} \cong 1$  em função das baixíssimas pressões de oxigênio e (b) que não ocorra dissolução de carbono no aço.





Figura 11 Equilibrio Fe-C-O a 1600 °C. A linha que limita o campo bifásico Fe(l)+Gás só tem significado para teores de oxigênio inferiores a saturação do ferro em oxigênio, como indicado. A composição calculada do gás é indicada a direita (comparar com a aproximação da Figura 10. Normalmente, emprega-se o cálculo do equilíbrio com Pco=1atm como uma boa aproximação (ver a discussão sobre a nucleação de bolhas, Capítulo xxxx).

Da observação da Figura 11 nota-se que existe um teor mínimo de carbono abaixo do qual é impossível descarburar o aço por oxidação, a temperatura e pressão indicados. Se a atividade

do óxido de ferro não for unitária (isto é, se existir uma escória, por exemplo, onde o FeO se dissolva), a precipitação de FeO ocorrerá com menores teores de oxigênio dissolvido. Isto pode ser calculado considerando a constante de equilíbrio da reação de oxidação do ferro:

Fe+O=FeO  
$$k(T) = \frac{a_{FeO}}{\% O}$$
 logo  $\% O = \frac{a_{FeO}}{k(T)}$ 

Conhecida a solubilidade do oxigênio no sistema Fe-O na temperatura de interesse (aproximadamente 0,22% a 1600 °C, por exemplo), pode-se obter o limite de solubilidade do oxigênio em função da atividade do FeO no sistema como:

$$k(T) = \frac{a_{FeO}}{\% \underline{O}} = \frac{1}{0,22}$$
 logo  $\% \underline{O} = 0.22 \times a_{FeO}$  para a temperatura de 1600 °C.

# 4. Cálcio no aço

O cálcio é um metal que tem elevada afinidade pelo oxigênio e pelo enxofre, e alguma solubilidade no ferro líquido. Por este motivo, há grande interesse na aplicação do cálcio em siderurgia, especialmente em tratamentos que visam a afetar a quantidade e a forma como os elementos oxigênio e, principalmente, o enxofre se apresentam no aço.

A efetiva previsão do comportamento do cálcio em presença de oxigênio e enxofre (e, eventualmente outros elementos importantes) dissolvidos no aço depende do conhecimento dos aspectos termodinâmicos das reações envolvidas.

Entretanto, dois problemas principais dificultam a medição do comportamento termodinâmico do cálcio nestes sistemas (Fe-Ca-O-S e Fe-Ca-O-S-X, onde X é outro soluto):

- a) a elevada pressão de vapor do cálcio às temperaturas de elaboração do aço (o cálcio funde a 842°C e entra em ebulição, isto é, tem pressão de vapor igual a 1 atm, a 1484°C) e sua baixa solubilidade no ferro líquido dificultam a manutenção do cálcio em solução no aço e a correta quantificação dos teores efetivamente dissolvidos e
- b) a forte afinidade do cálcio com o oxigênio dificulta a escolha de recipientes inertes para a realização das experiências: praticamente todos os óxidos refratários interferem nas medidas por se dissolverem no aço contendo cálcio em solução.

Portanto, às dificuldades inerentes a realização de cálculos termodinâmicos em sistemas ternários ou quaternários somam-se as incertezas decorrentes de eventuais incorreções nas propriedades termodinâmicas utilizadas e na própria medição dos teores de cálcio atingidos no processo.

A seguir são revistas<sup>6</sup> informações sobre os principais sistemas Ca-Fe-X relevantes para uso em aciaria e apresentar e comparar os métodos termodinâmicos de previsão do comportamento do cálcio, empregando estes dados, em situações relevantes para tratamentos de metalurgia secundária.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> COSTA E SILVA, A. . A termodinâmica do Cálcio em Aços e suas implicações sobre os tratamentos de metalurgia secundária. In: XXXVII Seminário de Aciaria- Internacional, 2006, Porto Alegre. Anais do XXXVII Seminário de Aciaria - Internacional. São Paulo : ABM, 2006. p. 695-708.

## 4.1. Termodinâmica do Cálcio no Aço

### 4.1.1. A solubilidade do Cálcio no Ferro Líquido

A maior parte das experiências para a determinação da solubilidade do cálcio no ferro envolvem equilibrar metal líquido com uma pressão determinada de vapor de cálcio. A **Eq. 1** expressa a dissolução do cálcio gasoso no ferro:

$$Ca(g) = Ca$$
 Eq. 1

A Tabela 1 apresenta um sumário de algumas medidas da solubilidade do cálcio no ferro a 1600 °C.

| % <u>Ca</u>    | P <sub>Ca</sub>     | Método                                 | Ref. |
|----------------|---------------------|--|------|
| (a 1873K)      | (bar ou ≅0,1MPa)    |  |      |
| 0,032 a 1880K  | 1,89 (calculada)    | Cadinho de TiN, presença de Ca(l) sob  | 7    |
|                |                     | alta P de Ar                           |      |
| 0,017          | 1 (calculada)       | Calculada a partir da dependência da   | 8    |
|                |                     | P <sub>Ca</sub> em T                   |      |
| 0,0103 a 0,024 | -                   | Calculada em função do teor total e da | 9    |
|                |                     | quantidade de CaO e CaS precipitados   |      |
| 0,034          | 1,00 (extrapolação) | Cadinho de CaO sob pressão de Ca       | 10   |

Tabela 1 Medidas experimentais de solubilidade do Cálcio no Ferro líquido

As medidas de equilíbrio realizadas por Sponseller e Flinn<sup>7</sup> e por Song e Han<sup>10</sup>, entre outras, fornecem informações que permitem derivar a variação de energia livre de Gibbs para a dissolução do cálcio no ferro. Como as medidas são realizadas em uma faixa estreita de temperaturas é comum adotar a aproximação de que a solução formada tem comportamento regular. Assim, a variação de entropia na formação da mistura é facilmente calculável por corresponder ao valor de uma solução ideal. O desvio da idealidade é todo expresso como entalpia de mistura. Os dados são influenciados pelas propriedades termodinâmicas do cálcio puro<sup>11</sup>.

Tabela 2 Valores recomendados de variação da energia livre de Gibbs na formação de solução Fe-Ca(1%)

| $Ca (l) = \underline{Ca} \Delta G_{1\%}$ (J/mol) | ΔG <sub>1%</sub><br>(J/mol) a<br>1873K | γ <sup>0</sup> a 1873K | Fonte                                      |
|--|--|------------------------|--|
| +114900-35,5T                                    |  | 1600                   | Obtido a partir dos dados de <sup>10</sup> |
|  |  | 2270 a 1880K           | Dado de <sup>7</sup>                       |

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Sponseller, D.S. and R.A. Flinn, *The solubility of calcium in liquid iron and third-element interaction effects*. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 1964. 230: p. 876-888

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> Schurmann, E. and R. Schmidt, Arch. Eisenhuttenwes., 1975. 46: p. 772.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> JSPS, (The Japan Society for the Promotion of Science), Steelmaking data sourcebook. 1988, New York: Gordon and Breach.

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> Song, B. and Q. Han, *Equilibrium of Calcium Vapor with Liquid Iron and the interaction of Third Elements*. Metallurgical and Materials Transactions B, 1998. 29B: p. 415-420.

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> Chase, J., M.W., C.A. Davies, J. Downey, J.R., D.J. Frurip, R.A. McDonald, and A.N. Syverud, JANAF Tables, 3rd. Edition. Journal of Physical Chemistry Reference Data, 1985. 14(Supplement 1): p. Supplement 1.

| +120800-35,5T                           |             |                                     | Obtido a partir dos dados de <sup>7</sup>   |
|---|-------------|-------------------------------------|---|
| +121000 - 35,5T                         |             |                                     | Recomendado por <sup>12</sup>               |
|   |             |                                     | _   |
|   |             | 2240                                | Recomendado por Sigworth e                  |
|   |             |                                     | Elliot $^{13}$ com base nos dados de $^7$ . |
|   |             | 14894,9                             | Recomendado por <sup>14</sup>               |
|   |             | $\operatorname{Im} \gamma_{Ca} = T$ |   |
| Ca (v)= $\underline{Ca} \Delta G_{1\%}$ |             |                                     |   |
| (J/mol)                                 |             |                                     |   |
| -30800+50,8T                            |             |                                     | Obtido a partir dos dados de <sup>7</sup>   |
| -36700+50,8T                            |             |                                     | Obtido a partir dos dados de <sup>10</sup>  |
|   | 48500-61900 |                                     | Recomendado por JSPS <sup>9</sup>           |
| -39512+49,44T                           |             |                                     | Recomendado por Sigworth e                  |
|   |             |                                     | Elliot $^{13}$ com base nos dados de $^7$ . |

A análise dos valores das Tabela 1 e Tabela 2 indica uma importante dificuldade no tratamento dos problemas que envolvem cálcio no aço. O comportamento das misturas líquidas Ca-Fe ainda não é caracterizado com precisão suficiente, introduzindo uma incerteza importante nos cálculos termodinâmicos que envolvem este sistema.

#### 4.1.2. Interação com outros Solutos

Embora o cálcio em solução interaja com diversos solutos comuns no ferro, três solutos merecem atenção especial, em função de sua relevância para o processamento de aços: oxigênio, enxofre e carbono.

#### 4.1.2.1.Oxigênio

Embora a variação de energia livre de Gibbs na formação do óxido de cálcio (CaO) seja conhecida com precisão suficiente, a determinação do equilíbrio Ca-O-CaO no ferro líquido apresenta dificuldade considerável. Esta dificuldade decorre de dois aspectos: (a) a incerteza associada ao comportamento do cálcio em solução no ferro (item 4.1.1) e (b) a forte interação entre o oxigênio e o cálcio dissolvidos no ferro.

#### Formalismo de Wagner

O tratamento clássico da interação entre dois ou mais solutos é o emprego do formalismo de Wagner (Capítulo 3) conforme as expressões abaixo:

$$\ln \gamma_{Ca} = \ln \gamma_{Ca}^{0} + \sum_{j=2}^{n} \varepsilon_{Ca}^{j} X_{j} + \sum_{j=2}^{n} \rho_{Ca}^{j} X_{j}^{2} + \sum_{j=2}^{n} \sum_{k=2,k>j}^{n} \rho_{Ca}^{j,k} X_{j} X_{k} + \dots$$
$$\log f_{Ca} = \sum_{j=2}^{n} e_{Ca}^{j} (\mathscr{M}_{j}) + \sum_{j=2}^{n} r_{Ca}^{j} \mathscr{M}_{j}^{2} + \sum_{j=2}^{n} \sum_{k=2,k>j}^{n} r_{Ca}^{j,k} \mathscr{M}_{j} \mathscr{M}_{k} + \dots$$

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup> Rist, A., M.F. Ancey-Moret, C. Gatellier, and P.V. Riboud, "Equilibres thermodynamiques dans l'élaboration de la fonte et de l'acier,". Techniques de l'Ingénieur, 1974: p. Form. M 1733.

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup> Sigworth, G.K. and J.F. Elliott, The thermodynamics of liquid dilute iron alloys. Metal Science, 1974. 8: p. 298-310.

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup> Jung, I.H., S.A. Decterov, and A. Pelton, A thermodynamic model for deoxidation equilibria in steel. Metallurgical and Materials Transactions B, 2004. 35B(June): p. 493-504.

A aplicação de coeficientes de interação de primeira e de segunda ordem permitiu que Itoh e colaboradores obtivessem<sup>15</sup> uma descrição relativamente satisfatória do equilíbrio Ca-O-CaO no ferro, como mostra a Figura 12.



Figura 12 Valores experimentais do equilíbrio Ca+O=CaO e relações de equilíbrio propostas. A relação indicada por (3), calculada por Itoh e colaboradores<sup>15</sup> considera coeficientes de interação de primeira e de segunda ordem. A relação indicada por (1), recomendada pelo JSPS<sup>9</sup> considera apenas coeficientes de primeira ordem.

Para a maioria das aplicações o uso de coeficientes de segunda ordem dificulta excessivamente a busca da solução matemática para o equilíbrio como visto anteriormente. Assim, alguns autores têm dado preferência à busca de soluções aproximadas em que apenas o coeficiente de primeira ordem é aplicado. Embora a complexidade crescente destas aproximações seja de difícil justificativa, em especial em face da imprecisão resultante e da existência de métodos alternativos como a termodinâmica computacional, é conveniente discutir, aqui, ao menos o conceito empregado.

O formalismo de Wagner resulta em relações matemáticas entre vários coeficientes de interação. Em particular, para os coeficientes de primeira ordem:

$$\mathcal{E}_i^j = \mathcal{E}_j^i \quad (\mathcal{E}_{Ca}^O = \mathcal{E}_O^{Ca})$$
 Eq. 2

Fazendo-se as conversões de fração molar para percentagem em peso e de base de logaritmos, obtém-se a Eq. 3:

$$e_i^j = \frac{M_i}{M_j} e_j^i + (0,00434) \frac{M_j - M_i}{M_j}$$
 Eq. 3

<sup>&</sup>lt;sup>15</sup> Itoh, H., M. Hino, and S. Ban-Ya, Thermodynamics on the formation of non-metallic inclusion of spinel (MgO-Al2O3) in liquid steel. Tetsu to Hagane-Journal of the Iron and Steel Institute of Japan, 1998. 84(2): p. 85-90.

Como o segundo termo da Eq. 4 é muito pequeno em comparação com o primeiro, aproximase:

$$e_i^{\ j} = \frac{M_i}{M_j} e_j^i \quad e_{Ca}^{\ 0} = \frac{M_{\ Ca}}{M_{\ 0}} e_{Ca}^{\ Ca} = \frac{2,51}{0} e_{Ca}^{\ Ca}$$
 Eq. 4

A constante de equilíbrio da desoxidação pelo cálcio, a constante, pode ser calculada, assim como um "produto de solubilidade"  $K'_{Ca}$ :

$$K(T) = \frac{a_{CaO}}{a_{Ca}a_{O}} \quad e \quad a_{Ca}a_{O} = K(T)a_{CaO} = K_{Ca}$$

$$K_{Ca} = a_{Ca}a_{O} = (f_{Ca}\%Ca)(f_{O}\%O) = f_{Ca}f_{O}K'_{Ca}$$

$$\log K_{Ca} = \log f_{Ca} + \log f_{O} + \log K'_{Ca} \quad e \quad \log K_{Ca} = e_{O}^{O}\%O + e_{O}^{Ca}\%Ca + \log K'_{Ca}$$

$$\log K_{Ca} = 2,51e_{O}^{Ca}\%O + e_{O}^{Ca}\%Ca + \log K'_{Ca} \quad e \quad \log K_{Ca} = \log K'_{Ca} + e_{O}^{Ca}(2,51\%O + \%Ca)$$
ou

$$\log K'_{Ca} = \log K_{Ca} - e_O^{Ca} (2.51\% O + \% Ca)$$

Um gráfico como o da Figura 13 permite determinar, experimentalmente, os valores de  $K_{Ca}$  e de  $e_o^{Ca}$ . Infelizmente, como mostra a linha 1, na Figura 12, calculada a partir de dados obtidos desta forma, os resultados obtidos desta forma têm utilidade limitada.



Figura 13 (a) Método experimental para apresentação dos dados de equilíbrio Ca-O e derivação das constantes termodinâmicas (ver texto para discussão). Quando o experimento envolve equilíbrio com atividade de CaO $\neq$ 1 e presença de outros solutos (X) a mesma estratégia pode ser aplicada, como mostrado em (b).

#### Modelo de Solução Associado (Capítulo 4)

Uma forma comum de modelar, sob o aspecto físico-químico, interações fortes entre solutos, é assumir que eles formam, na solução, "associados" ou "complexos". Quanto maior a interação ("atrativa") entre os solutos, mais estável seria o "associado" formado. No sistema Ca-O, Degterov e colaboradores modelaram, como sucesso, o aço liquido empregando um modelo em que, na solução, além de exisitirem átomos de Fe,Ca e O, exisitiria, também, uma certa concentração de um "associado" Ca-O, com uma determinada estabilidade (que termina por ser a variável critica para definir a concentração do associado). A Figura 14 mostra os resultados ajustados por Jung e colaboradores [8]para o equilíbrio no sistema Fe-Ca-O a 1600°C comparado com dados experimentais (os dados são essencialmente os mesmos dados apresentados na Figura 12). Esta solução é bastante promissora para os elementos que interagem fortemente em solução. Seu emprego em um banco de dados nacional, aplicável a aços, se encontra em desenvolvimento.



Figura 14 Equilibrio Ca-O-Fe expresso usando o modelo quasi-químico, comparado com alguns dados experimentais e com a curva 1 da Figura 12<sup>14</sup>.

| Reaction   | $CaO(s) = \underline{Ca} + \underline{O}$   | 16 |
|--|---|----|
| Equilibrium Constant                             | $\log K = \log(a_{\rm Ca} \cdot a_{\rm O}) = -9.08(1873K)$                            |    |
| Gibbs Free Energy Change                         | $\Delta G^0 / J = 326,000(1873K)$   |    |
| Interaction Parameter                            | $e_{\rm O}^{\rm Ca} = -515(1873{\rm K})$<br>$r_{\rm Ca}^{\rm O} = 2,240(1873{\rm K})$ |    |
| Equilibrium Constant $9 \times 10^{-7} \log K$ = | $= \log(a_{ca}a_{o}) = -6.05(1873K)$  | 17 |
|  |   |    |

Valores atualmente recomendados para o equilíbrio <u>Ca+O</u>=CaO. Observar a discrepância.

<sup>&</sup>lt;sup>16</sup> Thermodynamic Data for Steelmaking, edited by M. Hino, and K Ito. 2010., The 19th Committee for Steelmaking, JSPS. Tohoku University Press, Sendai.

<sup>&</sup>lt;sup>17</sup> Gaye, H, in Cramb, A., ed. 2003. The Making, Shaping and Treating of Steel, Casting Volume. 11th ed. Pittsburgh, PA: AISE.

Modelo de Solução Regular- Formalismo quadrático (Capítulo 4)

A dificuldade associada ao emprego dos dados sob a forma de coeficientes de interação de primeira e segunda ordem é eliminada quando se elimina a descrição pelo modelo de Wagner para soluções diluídas e se emprega um modelo para a energia livre de Gibbs da solução Fe-Ca-O.

# 4.1.2.2.Enxofre

O tratamento das interações entre cálcio e enxofre é completamente equivalente ao do oxigênio e não será discutido em detalhe, neste trabalho. Dados podem ser encontrados em<sup>9</sup>.

## 4.1.2.3.Carbono

A Figura 15 apresenta os resultados experimentais de Sponseller e Flinn<sup>7</sup> para a solubilidade do cálcio e do carbono no aço.



Figura 15 Porção rica em Fe do diagrama de equilíbrio Fe-Ca-C a 1880K. O carbono, até cerca de 0,87%, aumenta a solubilidade do cálcio no ferro. A solubilidade passa a ser limitada pelo equilíbrio com CaC<sub>2</sub>.<sup>7</sup>

O efeito do carbono (similar ao do silício) em reduzir a atividade do cálcio dissolvido no ferro deve ser levado em consideração quando teores elevados deste elemento estão presentes.

# 4.1.3. Outros sistemas importantes contendo Fe-Ca

# 4.1.3.1.Fe-Ca-O-S

A situação mais simples a considerar no tratamento de um aço com cálcio envolve o sistema Fe-Ca-O-S, em que, pelo menos, CaO e CaS podem ocorrer como fases precipitadas. O enfoque mais simples, neste caso, é o tratamento da **Eq. 5** que só depende dos dados termodinâmicos referentes aos equilíbrios Ca-O-CaO e Ca-S-CaS. Uma solução simplificada pode ser obtida assumindo que os dados da dissolução do <u>Ca</u> no aço não são relevantes para o problema. Esta solução não é completamente correta pois existirá um teor de cálcio dissolvido no aço que afetará a atividade dos solutos <u>S</u> e <u>O</u>.

$$CaS+\underline{O}=CaO+\underline{S} \qquad \Delta G^{0}=-115500+37,17T (J/mol)^{18} \qquad Eq. 5$$

A Figura 16 compara os resultados, a 1873K, para este cálculo simples e o cálculo usando os valores recomendados pela JSPS para os equilíbrios em questão, considerando os coeficientes de interação de primeira ordem.



Figura 16 Diagrama de precipitação no sistema Fe-Ca-O-S a 1873K calculado por<sup>9</sup> comparado com cálculo simplificado empregando os dados termodinâmicos da Eq. 5.

Em sistemas mais complexos, CaO e CaS não ocorrem puros, entretanto. Neste caso, é necessário considerar o efeito sobre as atividades destes constituintes, como discutido no próximo item.

#### 4.1.3.2.Fe-Ca-O-S-Al e outros sistemas complexos

Na maior parte dos tratamentos reais dos aços outros elementos estão presentes. A complexidade do problema é aumentada (a) pela possibilidade de dissolução do CaO e CaS em outros compostos, formando escórias ou inclusões complexas e (b) pela presença de, pelo menos, mais um soluto dissolvido no aço. Uma vez que um único potencial de oxigênio (ou enxofre) existe no aço líquido, todos os equilíbrios entre desoxidantes e seus óxidos ficam definidos por este potencial. A complexidade do problema está no conhecimento da atividade dos óxidos (ou sulfetos) necessário a realização de cálculos úteis. O tratamento do problema *a-posteriori* é complexo mas, em geral, tem solução, através da consulta a dados tabelados de atividades dos componentes das escórias ou das inclusões, conhecida sua composição. O tratamento *a-priori* requer um modelo matemático para a previsão da atividade dos óxidos na escória ou inclusão.

## 4.2. Tratamentos com Cálcio

#### 4.2.1. Soluções Clássicas

Um dos objetivos importantes deste tipo de tratamento é a formação de inclusões de baixo ponto de fusão. Isto pode ser favorável, por exemplo, na prevenção do entupimento de

<sup>&</sup>lt;sup>18</sup> Turkdogan, E., Principles of Steelmaking. 1996: The Institute of Materials London.

válvulas no lingotamento. A Figura 17 mostra um diagrama CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em que foram indicadas as condições onde lingotamento satisfatório foi obtido. Estas condições correspondem a composições onde o ponto de fusão das misturas formadas é relativamente mais baixo. Também é indicada a ocorrência de erosão da válvula que é normalmente atribuída a formação de CaS, que não é indicado no gráfico.

Diferentes formas de apresentação de cálculos termodinâmicos podem ser empregadas para auxiliar na previsão do comportamento do aço neste sistema. A Figura 18 é um exemplo interessante. Empregando os dados referente a variação de energia livre de dissolução do cálcio, oxigênio, enxofre e alumínio no aço, a energia livre de formação do CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaS e dos aluminatos de cálcio, além de um modelo para a previsão da atividade dos óxidos no liquido CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gaye [15] calculou as condições para a formação de óxidos de diversos teores de CaO a 1600 °C. Como a atividade do CaO e da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são definidas para cada composição de óxido, a relação em duas dimensões sobre um sistema com tantos graus de liberdade exige que parte das variáveis seja fixada. Além disto, nem toda a informação pode ser apresentada (o teor de oxigênio no aço, por exemplo, não é indicado no gráfico, embora esteja definido para cada composição selecionada).



Figura 17 Diagrama de equilíbrio CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com indicações do comportamento do lingotamento contínuo em função da composição química medida das inclusões nãometálicas (válvula de alumina-grafite)<sup>19</sup>. Inclusões com ponto de fusão muito baixo causariam erosão da válvula. Este diagrama, naturalmente, não apresenta os sulfetos de cálcio.

<sup>&</sup>lt;sup>19</sup> Kusano, Y., Y. Kawauchi, M. Wajima, K. Sugawara, M. Yoshida, and H. Hayashi, Calcium treatment technologies for special steel bars and wire rods. ISIJ International, 1996. 36: p. S77-S80.



A Figura 19, proposta por Kor em<sup>20</sup> [15]mostra os valores calculados para atividade de CaS=1 e formação de aluminatos líquidos a determinadas temperaturas.



Figura 19(a) Teores máximos de Al e S para a formação de inclusões líquidas (aluminatos de cálcio) a temperatura indicada. (b) Teores máximos de Al e S para a formação de  $C_{12}A_7$  líquido a temperatura indicada. Kor e Glaws em <sup>20</sup>.

Este tipo de solução apresenta duas limitações principais: (a) o emprego é limitado a, exatamente, as condições pré-calculadas. O cálculo para condições diversas das apresentadas é extremamente trabalhoso e (b) não é possível levar em consideração o efeito de outros

<sup>&</sup>lt;sup>20</sup> G. Kor and P. Glaws, in Cramb, A., ed. The Making, Shaping and Treating of Steel, Casting Volume. 11th Edition ed. 2003, AISE: Pittsburgh, PA.

elementos presentes no aço e na escória (ou inclusões) que tem efeito importante, tais como Mg-MgO, por exemplo.

## Soluções empregando a Termodinâmica Computacional

Os dados termodinâmicos disponíveis nos sistemas em questão são suficientes para, em conjunto com um modelo matemático adequado para cada fase, obter uma descrição matemática da energia livre de Gibbs de cada fase, em função de sua composição, pressão e temperatura:

$$\begin{split} G_{A_{\zeta o} \ Liquido} &= f_1(\% Ca,\% O,\% S,\% Al,...,T,P) \\ G_{CaO} &= f_2(T), G_{Al_2O_3} = f_3(T), G_{CaS} = f_4(T), \ldots G(C_{12}A_7) = f_n(T) \ldots \\ G_{esc \acute{o}ria \ liquida} &= f_5(\% CaO,\% Al_2O_3,\% CaS,...,T,P) = f_{'5}'(\% Ca,\% Al,\% S,\% O,...,T,P) \end{split}$$

Conhecida a composição do sistema, e sabendo-se que, no equilíbrio, a configuração do sistema (quantidade e composição de cada fase) a temperatura e pressão constante, será aquela que minimiza a energia livre total do sistema. Este problema é resolvido, atualmente, por vários softwares comerciais como discutido no Capítulo 4.

Desta forma, obtém-se duas vantagens principais: (a) é possível tratar problemas com complexidade próxima a realidade e (b) calculado o equilíbrio, é possível escolher diferentes formas de representá-lo, no espaço bidimensional, de forma a facilitar a compreensão e visualização dos resultados.

A Figura 20, por exemplo, apresenta a fração das fases presentes em um aço contendo cálcio em função da temperatura. Este tipo de diagrama permite uma visualização rápida da temperatura em que se inicia a precipitação de inclusões não-metálicas, assim como se são sólidas ou líquidas (a fase indicada como SLAG representa a mistura líquida de óxidos e sulfetos.)

Alternativamente, é possível avaliar, para cada temperatura, a extensão da "janela" de composições químicas que corresponderão a presença de inclusões líquidas, como indicado na Figura 21. Como, a pressão constante, a "janela" é, efetivamente, um volume no espaço de n+1 variáveis, onde n é o numero de elementos dissolvidos no aço, é possível realizar diferentes cortes bidimensionais deste volume, dependendo do elemento cujo efeito se deseja analisar. Adicionalmente, é possível realizar cortes paralelos ao eixo da temperatura. No caso exemplificado na Figura 23 optou-se por escolher o teor de cálcio como segunda variável.



Figura 20 Evolução da fração de fases (NP) presentes em um aço de composição conhecida, tratado com cálcio, em função da temperatura. É possível identificar a temperatura de precipitação de fases sólidas. A fase indicada como SLAG representa a mistura líquida de óxidos e sulfetos. Sua composição pode ser também apresentada como resultado do cálculo. A precipitação do aluminato CA, sólido, começa por volta de 1490 °C. A cerca de 1475 °C a solidificação das inclusões é completa, restando CaS e CA. A solidificação do aço foi suprimida do gráfico, para maior clareza. (%Al=0,02, Ca=6ppm, O=8ppm, %S=0,007, %Si=0,1). (Cálculos realizados com Thermo-calc W versão 5 e banco de dados SLAG3).



(a)

Figura 21 "Janela" de formação de inclusões líquidas, em função da composição química do aço. Fixadas as demais variáveis de composição química e a temperatura, duas variáveis quaisquer podem ser variadas para avaliar a extensão do campo em que ocorrem inclusões líquidas. (a) Temperatura 1600 °C. %Al=0,03%, %S=0,007%. (b) 1530 °C.

Este tipo de apresentação de janela de lingotabilidade é preferido por vários autores, como mostra a Figura 22 de <sup>17</sup>.



Figura 22 Natureza dos óxidos formados em um aço 0.8% C–0.65% Mn–0.2% Si–0.13% Cr em função da temperatura e da adição de aluminio. As linhas sólidas indicam os limites entre óxidos (inclusões) líquidos, aluminatos+óxidos (inclusões) líquidos e óxidos sólidos. As linhas tracejadas são os limites de teor de enxofre para a precipitação de CaS. Na região de oxido liquido+aluminatos o teor de enxofre para a saturação é praticamnte constante para cada uma das condições<sup>17</sup>.



Figura 23 "Janela" de formação de inclusões líquidas, em função da composição química do aço e da temperatura. Fixadas as demais variáveis de composição química, uma variável qualquer, da composição, pode ser variada para avaliar a extensão do campo em que ocorrem inclusões líquidas em função da temperatura. Aço contendo 0,02%Al, 20ppm O, 0,02%S e o teor de Mg em equilíbrio com uma escória de 8% Mg. O diagrama tem uma semelhança topológica marcante como diagrama CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Figura 17.

## 4.2.2. Cálcio- sumário

Embora a metalurgia do cálcio seja extremamente importante em siderurgia, persistem dúvidas significativas em dados termodinâmicos importantes para a avaliação precisa do tratamento do aço com cálcio. Como parte destas dúvidas está relacionada ao próprio comportamento dos sistemas Fe-Ca e Fe-Ca-O, é natural que alguma incerteza persista nas avaliações quantitativas. Os tratamentos mais precisos dos dados requerem um conjunto de dados que torna praticamente inviável o emprego do formalismo clássico de Wagner para soluções diluídas, mesmo no tratamento da fase "aço líquido". Adicionalmente, como uma das áreas de maior interesse, presentemente, dos tratamentos com cálcio é a gênese de inclusões não-metálicas líquidas, os cálculos de equilíbrio precisam incluir um modelo para o comportamento dos óxidos nas misturas (escória ou inclusões). A melhor solução para tratar o problema parece ser o emprego da termodinâmica computacional, em que os dados completos sobre o comportamento dos solutos no ferro podem ser adequadamente considerados e modelos que prevêem o comportamento termodinâmico de misturas de óxidos estão disponíveis.

# 5. Magnésio no aço

Com a crescente preocupação com a limpeza interna, a importância do magnésio no processamento de aços de elevada limpeza vem recebendo atenção crescente. Embora a adição de magnésio ao aço não seja comum, o refino do aço na aciaria, se passa em contacto com oxido de magnésio desde os conversores ou fornos elétricos, até os processos de refino secundário, tais como forno panela ou desgaseificadores. Além disto, desoxidação cuidadosa, que leva a potenciais de oxigênio muito baixos, tem sido empregada cada vez mais freqüentemente. A avaliação cuidadosa da população inclusionária em aços de qualidade tem indicado a presença de inclusões contendo MgO. O controle das inclusões contendo espinélio, em particular, pode ser importante no refino de diversos aços. O conhecimento da termodinâmica de sistemas Fe-Mg-X é essencial para avaliar os possíveis efeitos do magnésio no aço, durante a elaboração e lingotamento.

# 5.1. Termodinâmica do Magnésio no Aço

# 5.1.1. <u>A solubilidade do Magnésio no Ferro Líquido</u>

Como outros elementos alcalino-terrosos, o magnésio tem ponto de fusão relativamente baixo (649 °C) e ponto de ebulição (1090 °C) bastante inferior a temperatura de fusão do ferro<sup>21</sup>. O diagrama de equilíbrio Fe-Mg é parcialmente determinado, apenas, sendo mais bem estabelecido na região rica em Mg. O estudo experimental na região rica em Fe a altas temperaturas é especialmente difícil em função da elevada pressão de vapor do Mg. As informações sobre as propriedades de misturas líquidas Fe-Mg ricas em ferro são escassas, como indicado na Tabela 3.

24/34

<sup>&</sup>lt;sup>21</sup> Honig, R.E. and D.A. Kramer, Vapor pressure data for the solid and liquid elements. RCA Rev., 1969: p. 285. Honig, R.E. and D.A. Kramer, Vapor pressure data for the solid and liquid elements. RCA Rev., 1969: p. 285.

|  | nadae do Mig no i e nquido                    |
|--|---|
| Solubilidade   | Fonte   |
| $\lim_{\% M_g \to 0} \frac{a_{M_g}(\%)}{P_{M_g}(atm)} = 0,023$     | Em Fe a 1600 °C <sup>22</sup>                 |
| $\frac{a_{Mg}(\%)}{P_{Mg}(atm)} = 0,023 + 0,62(\% Mg)$             |   |
| limite de solubilidade 590 ppm a 1 atm                             |   |
| $\% Mg = 0.059(P_{Mg}(atm))^{2.1}$                                 | Em Fe a 1600 °C $^{22}$ corrigido por $^{23}$ |
| $\log_{10} \frac{\% Mg}{P_{Mg}(atm)} = -7,82 + \frac{11838}{T(K)}$ | Fe-C saturado em C <sup>24</sup>              |

Tabela 3 Dados de solubilidade do Mg no Fe líquido

Nadif e Gatellier<sup>25</sup> estudaram a dissolução de cálcio e magnésio em ferro e suas ligas e, embora não tenham determinado um valor para a solubilidade (por não terem medido a pressão parcial dos elementos no gás) observaram que a solubilidade do Mg no ferro parece ser maior que a do Ca. Nos experimentos sob argônio obtiveram valores de 234ppm de Mg dissolvido imediatamente após a adição de 1,4 g/kg a 1600 °C.

|   |                  | solução re-Mg (1%)                                |  |
|---|------------------|---|--|
| Mg (v)= $\underline{Mg} \Delta G_{1\%}$ | $\Delta G_{1\%}$ | γ <sup>0</sup> a 1873K                            | Fonte                                  |
| (J/mol)                                 | (J/mol) a        |   |  |
|   | 1873K            |   |  |
| -78690+70,8T                            |                  | 1387 (calculado)                                  | <sup>26</sup> citado por <sup>17</sup> |
| -226926+149,9T                          |                  |   | Fe-Saturado em C <sup>24</sup>         |
|   | +31,4T           |   | Solução ideal (Fe-Mg) calculado        |
| 114523.7-31.4T                          |                  | 1563 (calculado a                                 | Avaliado por <sup>14</sup>             |
| (calculado a partir                     |                  | partir de   |  |
| de $\gamma^0$ )                         |                  | $1n \alpha^0 = 13774.8$                           |  |
|   |                  | $\operatorname{Im} \gamma_{Mg} = \overline{T(K)}$ |  |
|   |                  | . ,   |  |
|   |                  | 1891 (calculado a                                 | 22                                     |
|   |                  | partir da   |  |
|   |                  | solubilidade a                                    |  |
|   |                  | diluição infinita)                                |  |

Tabela 4 Valores recomendados de variação da energia livre de Gibbs na formação de solução Fe-Mg (1%)

A escassez de valores medidos ou propostos (**Tabela 2**) indica uma importante dificuldade no tratamento dos problemas que envolvem magnésio no aço. O comportamento das misturas

<sup>&</sup>lt;sup>22</sup> Zhang, X., Q. Han, and D. Chen, Dissolution Equilibrium of Magnesium Vapor in Liquid Iron. Metallurgical Transactions B, 1991. 22B: p. 918-921.

<sup>&</sup>lt;sup>23</sup> Hillert, M., Discussion of "Quadratic formalism for Magnesium in Liquid Iron". Metallurgical Transactions B, 1992. 23B(5): p. 665.

<sup>&</sup>lt;sup>24</sup> Speer, M.C. and N.A.D. Parlee, Dissolution and desulfurization reactions of magnesium vapor in liquid iron alloys. AFS Cast Metals Research Journal, 1972. 8(3): p. 122-128.

<sup>&</sup>lt;sup>25</sup> Nadif, M. and C. Gatellier, Influence of calcium and magnesium content on the solubility of various nonmetallic elements in liquid steel. Revue de Metallurgie - CIT, 1986. 83: p. 377-394.

<sup>&</sup>lt;sup>26</sup> Rist, A., M.F. Ancey-Moret, C. Gatellier, and P.V. Riboud, Equilibres thermodynamiques dans l'élaboration de la fonte et de l'acier, in Techniques de l'Ingénieur. 1974. p. M 1733.

líquidas Mg-Fe ainda não é caracterizado com precisão suficiente, introduzindo uma incerteza importante nos cálculos termodinâmicos que envolvem este sistema.

#### 5.1.2. Interação com outros Solutos

Embora o magnésio em solução interaja com diversos solutos comuns no ferro, cinco solutos merecem atenção especial, em função de sua relevância para o processamento de aços e de suas interações com o magnésio: oxigênio, enxofre e carbono, e níquel e cromo.

## 5.1.2.1.Oxigênio

Em vista da dificuldade de determinar individualmente as propriedades termodinâmicas no sistema Fe-Mg-O, vários autores preferiram determinar a solubilidade do MgO no ferro. Entretanto, a determinação do equilíbrio <u>Mg-O</u>-MgO no ferro líquido apresenta dificuldade considerável, embora a variação de energia livre de Gibbs na formação do óxido de magnésio (MgO) seja conhecida com precisão suficiente. Esta dificuldade decorre dos mesmos dois aspectos discutidos no caso do cálcio, no item anterior: (a) a incerteza associada ao comportamento do magnésio em solução no ferroe (b) a forte interação entre o oxigênio e o magnésio dissolvidos no ferro.

## 5.1.2.2.Solubilidade do MgO no ferro

| Tabela 5         Solubilidade do MgO no ferro liquido |  |       |  |  |
|---|--|-------|--|--|
| Produto de  | Notas  | Fonte |  |  |
| solubilidade % <u>Mg</u> % <u>O</u>                   |  |       |  |  |
| a 1600 °C   |  |       |  |  |
| $1 \times 10^{-6}$                                    | Compilação de dados                                | 27    |  |  |
|   | experimentais                                      |       |  |  |
| $3x10^{-7}$   | Compilação de dados                                | 17    |  |  |
|   | experimentais                                      |       |  |  |
| $2x10^{-6}$   | Equilíbrio com MgO puro, medido                    | 25    |  |  |
|   | $a_{Mg}a_O(\%^2)$                                  |       |  |  |
| 3,09 x10 <sup>-8</sup>                                | Cálculo termodinâmico                              | 25    |  |  |
| 1,8 x 10 <sup>-8</sup>                                | Cálculo termodinâmico                              | 29    |  |  |
| 1,6 x 10 <sup>-8</sup>                                | Experimental <sup>30</sup>                         |       |  |  |
| 1,4 x 10 <sup>-8</sup>                                | Cálculo termodinâmico (valor da <sup>28</sup> (12) |       |  |  |
|   | Tabela 6)  |       |  |  |

A Tabela 5 apresenta os principais valores relatados para a solubilidade do MgO no ferro liquido.

Alguns fatos contribuem para os valores conflitantes de "produto de solubilidade" relatados na Tabela 5: Em primeiro lugar, os teores dos dois solutos são bastante baixos e as técnicas analíticas são críticas<sup>29 30</sup>, portanto. Nem todos os autores descrevem a técnica empregada em detalhe e poucos discutem sua precisão. Em segundo lugar, há valores relatados como

<sup>&</sup>lt;sup>27</sup> Deo, B. and R. Boom, Fundamentals of steelmaking metallurgy. ISBN 0-13-3453804 ed. 1993: Prentice Hall. 300 pp.

<sup>&</sup>lt;sup>28</sup> Ohta, H. and H. Suito, Deoxidation equilibria of calcium and magnesium in liquid iron. Mettalurgical and Materials Transactions B, 1997. 28B(December): p. 1131-1139.

<sup>&</sup>lt;sup>29</sup> Turkdogan, E., Possible failure of emf oxygen sensor in liquid iron containing dissolved calcium or magnesium. Steel Research, 1991. 62(9): p. 379-384.

<sup>&</sup>lt;sup>30</sup> Inoue, R. and H. Suito, Thermodynamics of O, N and S in liquid Fe equilibrated with CaO-Al2O3-MgO slags. Metallurgical and Materials Transactions B, 1994. 25B(April): p. 235-244.

"produto de solubilidade" tanto para  $K = \frac{h_O h_{Mg}}{a_{MgO}}^{31}$  como para  $K' = \frac{\% Mg \% O}{a_{MgO}}$ . Estes

valores estão relacionados através da expressão:

$$K = \frac{h_O h_{Mg}}{a_{MgO}} = \frac{f_{Mg} \mathscr{M}\underline{M}\underline{g} \ f_O \mathscr{M}\underline{O}}{a_{MgO}} = f_{Mg} f_O K'$$
Eq. 6

Quando os solutos tem interações fortes (ver Capítulo 4) as "atividades henrianas" podem diferir bastante da percentagem em peso. Adicionalmente, esta diferença depende da faixa de concentração em questão. Como há medidas realizadas em várias faixas de composição química, o efeito da interação, além de importante, não é constante. Adicionalmente, nos casos em que outro soluto está presente em quantidades consideráveis, a interação deste soluto com o magnésio e com o oxigênio pode ser importante. Nem sempre os coeficientes que descrevem estas interações são bem conhecidos (isto é particularmente relevante no caso de equilíbrio na presença de Al, vide item 5.2.1). Por fim, há dúvidas em vários dos dados termodinâmicos relevantes para a realização dos cálculos necessários.

| $Mg(g)+^{1}/_{2}O_{2}=MgO$ | $Mg(l) + \frac{1}{2}O_2 = MgO$ | MgO(s) = Mg + O                            | Fonte                     |
|----------------------------|--------------------------------|--|---------------------------|
| (s) (J/mol)                | (s) (J/mol)                    |  |                           |
|                            |                                |  |                           |
| -1449800+405,5T            |                                |  | 32                        |
|                            | -657000+141T                   |  | 33                        |
|                            | -606000+110T                   |  | 11                        |
|                            | -669350+135T                   |  | 34                        |
|                            |                                | 728600-238,4T                              | Calculado <sup>28</sup> e |
|                            |                                | $\log K_{MeQ} = -7,86$                     | experimental              |
|                            |                                |  | 1600 °C                   |
|                            |                                | $\log K_{MgO} = -7,24$                     | 1600 °C <sup>35</sup>     |
|                            |                                |  | 34                        |
|                            |                                | $\log K_{M_{gO}} = -4,28 - \frac{4700}{T}$ |                           |

Tabela 6 Variação de energia livre na formação do óxido

Assim, embora parte das discrepâncias entre os resultados de equilíbrio de desoxidação possa ser reduzida quando se considera o efeito das interações entre os solutos no liquido, com será visto nas próximas seções, persiste uma incerteza considerável. A Figura 24 apresenta uma comparação das equações propostas para a solubilidade do MgO a 1600 °C nos três trabalhos mais confiáveis na literatura. A discrepância é evidente, assim como os valores extremamente baixos das concentrações dos solutos.

MgO, SrO and BaO. Metallurgical Transactions B, 1993. 24B(June): p. 487-493.

<sup>&</sup>lt;sup>31</sup> A longo de todo o texto evitou-se, para clareza, o uso de um símbolo  $h_i$  e da expressão "atividade henriana" tol que  $h = f \, \mathcal{O}_i$ 

tal que  $h_i = f_i \% \underline{i}$ .

 <sup>&</sup>lt;sup>32</sup> Turkdogan, E.T., Physical chemistry of high temperature technology. 1980, New York: Academic Press.
 <sup>33</sup> Ono, H., M. Nakahata, F. Tsukihashi, and N. Sano, Determination of standard Gibbs energies of formation of

<sup>&</sup>lt;sup>34</sup> Hino, M., Thermodynamics of spinel (MgO-Al2O3) inclusion formation in liquid steel. Denki-Seiko, 2000. 13: p. 13-20.

<sup>&</sup>lt;sup>35</sup> Seo, W.-G., W.-H. Han, J.-S. Kim, and J.-J. Pak, Deoxidation equilibria among Mg, Al and O in liquid iron in the presence of MgO.Al2O3 spinel. ISIJ International, 2003. 43(2): p. 201-208.



Figura 24 Comparação entre as equações que descrevem o equilíbrio entre Mg e O em solução no aço e MgO a 1600 °C (Seo <sup>35</sup>, Hino<sup>34</sup> e Ohta <sup>28</sup>)

Aplicação do Formalismo de Wagner ao equilíbrio Fe-Mg-O

A Tabela 7 apresenta os coeficientes de interação determinados nos trabalhos mais confiáveis na literatura.

Tabela 7 Principais valores utilizados para os cálculos do produto de solubilidade do MgO no ferro a 1600°C (coeficientes omitidos na tabela podem ser calculados pelas relações

| Constante                 | Ohta e Suito <sup>28</sup> | Seo et al. <sup>35</sup> | Hino et al. <sup>34</sup> |
|---------------------------|----------------------------|--------------------------|---------------------------|
| $\Delta G (J/mol)$        | 728000-238,4T              | 259598 J a 1600 °C       | 243439 J a 1600 °C        |
| MgO= <u>Mg</u> + <u>O</u> | 281476 J a 1600 °C         |                          |                           |
| $e_O^{Mg}$                | -300                       | -266                     | -283                      |
| $r_O^{Mg}$                | 1,6x10 <sup>4</sup>        | $-4 \text{ x}10^4$       | $-2,03 \text{ x}10^4$     |
| $r_O^{M_{g,O}}$           | $4,8x10^4$                 | 6,96 x10 <sup>5</sup>    | 4,6 x10 <sup>5</sup>      |
| $e^{Al}_{Mg}$             | -                          | -0,12                    | -                         |

Embora os valores da variação de energia livre relatados na Tabela 7 sejam similares, as discrepâncias são muito significativas. As discrepâncias se tornam muito elevadas quando a variação com a temperatura, proposta por alguns dos autores ((17), (12)), é considerada. No caso dos coeficientes de interação, embora os coeficientes de primeira ordem (*e*) tenham valores semelhantes, a 1600 °C, as discrepâncias entre os demais coeficientes são muito grandes, não havendo consenso sequer sobre o sinal dos coeficientes. Por outro lado, as medidas de Seo e colaboradores<sup>35</sup> foram realizadas com teores razoáveis de alumínio em solução, e os coeficientes obtidos dependem, diretamente do valor de  $e_{Mg}^{Al}$  obtido de uma única fonte <sup>36</sup>, muito pouco citada na literatura.

#### Enxofre

Há poucos estudos específicos sobre o equilíbrio Fe-Mg-S. Os estudos disponíveis tratam, principalmente, de soluções saturadas em C, como ferros fundidos. Em vista das dificuldades

<sup>&</sup>lt;sup>36</sup> Han, Q. in Proceedings of the 6th International Iron and Steel Congress. 1990: ISIJ, Tokio.

experimentais acima descritas, esta situação não é surpreendente. O fato de que os óxidos que se formam no sistema Fe-Mg-O-Al tem elevado ponto de fusão, ao contrário do caso do sistema Fe-Ca-O-Al sempre limitou a aplicação do magnésio ao aço em tratamentos de controle de inclusões não-metálicas, de modo que a motivação de estudo deste sistema é relativamente limitada. Dados sobre as interações do magnésio com o enxofre estão disponíveis em<sup>37</sup> (21)

## Cromo e Níquel

As interações do magnésio com o cromo e o níquel no ferro são especialmente interessantes em função da importância da ocorrência de inclusões de espinélio em aços inoxidáveis e similares. Enquanto o sistema Cr-Mg apresenta uma significativa imiscibilidade no estado líquido, como o sistema Fe-Mg, o magnésio e o níquel apresentam miscibilidade total na fase líquida. Ligas Ni-Mg para adição de Mg ao aço não são incomuns, por este motivo.

| Constante     | 25,36  | 35     |
|---------------|--------|--------|
| $e_{Mg}^{Cr}$ | 0,010  | 0,047  |
| $e_{Mg}^{Ni}$ | -0,012 | -0,026 |

Tabela 8 Coeficientes de interação do magnésio com cromo e níquel no ferro (1600 °C)

A Tabela 8 apresenta um sumário dos dados disponíveis na literatura. A considerável discrepância entre os valores relatados por diversos autores é evidente.

# 5.2. Magnésio no aço- exemplos

Adições de magnésio ao aço são extremamente raras. Entretanto, há diversas fontes importantes de magnésio no processo de refino, que devem ser consideradas. Uma importante fonte de magnésio metálico no refino do aço pode ser o alumínio empregado na desoxidação. O Mg pode ser uma impureza no alumínio e, como baixos teores de Mg podem ter influência significativa no aço, deve ser considerado. Mesmo sem adições de magnésio metálico, a desoxidação do aço e os tempos de processamento em panela cada vez mais longos, para aços de qualidade, conduzem ao equilíbrio da Eq. 7.

$$MgO(_{aMgO}) = \underline{Mg} + \underline{O}$$
 Eq. 7

É evidente que o teor (ou a atividade) de oxigênio dissolvido no aço e a atividade do MgO presente terão efeito decisivo na dissolução de magnésio no aço. Assim, por exemplo, alterando a desoxidação com escórias SiO<sub>2</sub>-MnO-CaO-MgO, Matsuno e colaboradores, avaliaram o efeito do oxigênio total no fim do refino sobre o teor de MgO nas inclusões precipitadas durante a solidificação (Figura 25).

<sup>&</sup>lt;sup>37</sup> Riboud, P. and M. Olette, Aspects fondamentaux de la desulfuration de la fonte et de l'acier par le magnesium ou le calcium et ses composes- Etude bibliographique des aspects d'equlibre et de cinetique. Cahiers d'Information Technique (CIT), 1979(4): p. 559-596.



Figura 25 Efeito do oxigênio ao final da desoxidação sobre o teor de MgO nas inclusões secundárias em ligas Fe-Ni<sup>38</sup>

Da mesma forma, a atividade do MgO na escória tem efeito direto sobre o teor de magnésio dissolvido no aço, como mostra a Figura 26. Evidentemente, como a composição da escória normalmente tem efeito sobre a atividade dos desoxidantes, o teor de oxigênio em solução também se altera. A alteração destas duas condições, causada pela mudança do teor de MgO da escória, afeta o teor de Mg em solução no aço.



Figura 26 Efeito do teor de MgO em uma escória SiO<sub>2</sub>-CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com B=2 a 1540°C sobre os teores de <u>Mg</u> (linha 3), <u>O</u> (linha 1) e <u>Al</u> (linha 2) dissolvido no aço, em equilíbrio com a escória. Cálculos realizados com Thermo-calc em aço 1%C, 1,5%Cr e banco de dados SLAG3.

Por fim, a presença de "cascão" na panela (*glaze*) proveniente de corridas anteriores pode ser importante fonte de MgO nas inclusões durante o processo de refino e/ou participar no processo de formação destas inclusões. Neste caso, a presença de MgO não decorre de equilíbrio termodinâmico e sim de "arraste" mecânico de partículas que reagem com o aço e/ou com a escória, total ou parcialmente<sup>39</sup>. Em condições propícias estas reações podem conduzir à formação de espinélio.

© 1998, 2012, André Luiz V. da Costa e Silva

<sup>&</sup>lt;sup>38</sup> Matsuno, H. and Y. Kikuchi, Shape Control of Inclusions in High Nickel Content Steel. ISIJ International, 1995. 35(11): p. 1368-1 373.

<sup>&</sup>lt;sup>39</sup> Beskow, K., D. Sichen, and N. Sano, Thermodynamic analysis on the formation and chemical development of nonmetallic inclusions in ladle treatment of tool steels. Iron and Steel Technology, 2006(January): p. 103-116. E Tripathi, N. and D. Sichen, Non-metallic inclusions in the ingot and final products of a medium-carbon tool steel. Scandinavian Journal of Metallurgy, 2004. 33: p. 362-369.

#### 5.2.1. Equilíbrio (Fe)-Mg-Al-O e inclusões com espinélio

Vários autores estudaram o equilíbrio entre Mg-Al-O dissolvidos no ferro e seu efeito sobre a formação de inclusões não metálicas. Como este é um sistema quaternário, a representação gráfica dos resultados dos cálculos nem sempre é simples. Ohta e Suito<sup>28</sup> optaram por apresentar a solubilidade dos óxidos em um diagrama %<u>O</u> vs %<u>Mg</u> para diferentes teores de alumínio (Figura 27a). Estes diagramas são completamente equivalentes aos diagramas usuais de produtos de solubilidade de óxidos e são de compreensão relativamente fácil, indicando os campos onde cada óxido será formado, em equilíbrio, embora não tenham sido incluídos os campos trifásicos, como mostra a Figura 27.



Figura 27 Equilíbrio Al-Mg-O em ferro liquido a 1600 °C (MA=espinélio) (a) calculada por  $^{28}$  (b) calculada empregando Thermo-calc e banco de dados SLAG3 para 10ppm Al (A=Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, M=MgO).

Este diagrama é, na verdade, o canto rico em ferro de um diagrama ternário Fe-Mg-O (para teores de Al constantes). Se, entretanto, mais informações sobre o sistema Fe-Al-Mg-O são desejadas, é possível obter uma projeção do canto rico em ferro do próprio sistema quaternário ao longo do eixo %<u>O</u> sobre o plano %<u>Al x %Mg,</u> como mostra a Figura 28 (a). Desta forma, as "curvas de nível" do diagrama são curvas "iso-%<u>O</u>". A superfície projetada separa a região onde existe apenas ferro líquido (sem precipitação) da região onde ocorre precipitação. As linhas grossas nesta figura são as projeções das interseções das superfícies que separam a região onde existe ferro liquido apenas e onde começa a ocorrer a precipitação de cada um dos óxidos. É necessária uma certa dose de cautela na interpretação do diagrama pois a medida que o teor de oxigênio do aço se afasta do teor limite de solubilidade, passa a existir uma região onde dois óxidos precipitam (um campo ternário). Estes campos não podem ser indicados neste tipo de figura, mas são claros em um corte realizado com %Mg e %O constantes (Figura 28 (b)).



Figura 28 Equilíbrio Al-Mg-O em ferro liquido a 1600 °C. (a) Projeção da superfície de solubilidade dos óxidos <sup>34</sup>. Os dados são de Itoh e colaboradores<sup>40</sup> e de Matsuno e colaboradores <sup>41</sup>. (b) Calculado neste trabalho para %Mg=10<sup>-4</sup> e O=10ppm. A partir de cerca de 20 ppm Al observa-se a formação de inclusões de espinélio (a figura (b) **não** representa uma linha de %Mg constante na figura (a). Ver texto.

Em sistemas reais, a presença de cálcio e outros elementos precisa ser considerada. Assim, Ohta e Suito (28), por exemplo, calcularam os teores de Mg dissolvido em aço para rolamento (AISI 52100) em função do equilíbrio com a inclusões no sistema ternário CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO. Estes cálculos permitem determinar quais composições de aço poderão vir a precipitar inclusões de MgO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, especialmente prejudiciais à resistência a fadiga destes aços.

Nestes sistemas a formação de espinélio pode ser evitada pela precipitação de outros compostos (cálcio aluminatos, por exemplo) que dissolvem o óxido de magnésio.

Estes cálculos são realizados com menos dificuldade quando se emprega a termodinâmica computacional.

#### 5.2.2. Magnésio- sumário

Aços processados em contacto com refratários e escórias contendo MgO dissolvem magnésio ao longo do processo de desoxidação. O teor de magnésio é tanto maior quanto maior a atividade do óxido na escória e menor o potencial de oxigênio no aço. Os teores são, entretanto, extremamente baixos e isto dificulta o controle deste elemento e a correta avaliação de seu comportamento nos aços. Da mesma forma, os dados termodinâmicos relativos a dissolução do magnésio no aço são relativamente mal determinados, levando a conflitos significativos nos valores propostos para estes dados. Ainda assim, é possível realizar cálculos termodinâmicos que ajudam a prever as condições em que maiores teores de magnésio deverão ocorrer no aço e, mais importante, a precipitação de inclusões de alto ponto de fusão contendo este elemento, especialmente inclusões de espinélio poderão se

 <sup>&</sup>lt;sup>40</sup> Itoh, H., M. Hino, and S. Ban-Ya, Thermodynamics on the formation of non-metallic inclusion of spinel (MgO-Al2O3) in liquid steel. Metallurgical and Materials Transactions B, 1997. 28B(5): p. 953-956.
 <sup>41</sup> Matsuno, H., Y. Kikuchi, and Y. Kawai, Report in the subcommittee of non-metallic inclusions in steel. 19th Committee on Steelmaking, Japan Society for the Promotion of Science, 1991. 4: p. 31.

formar. Embora os mecanismos de formação de inclusões não-metálicos sejam mais complexos e possam envolver a reação metal-partículas ou outros processos que não ocorrem em equilíbrio completo, estes cálculos podem ser muito úteis no projeto do processamento de aços de elevada qualidade.

# 6. Nitreto de titanio em aços

Adições de titânio ao aço pode ser empregadas tanto para a desoxidação mas, mais comunmente, para a formação de nitretos e/ou carbonitretos contento titânio. Como o titânio tem várias valências, os óxidos presentes variam entre, principalmente,  $TiO_2 e Ti_2O_3$ . De forma geral, a ocorrência de óxidos é comum em soldas mas menos comum em aços onde outros elementos são usados preferencialmente como desoxidantes.

O emprego do titânio na formação de nitreto é comum em casos como a proteção das adições de boro (evitando a formação do nitreto de boro) e em aços inoxidáveis. Nestes, o nitreto pode ser usado como nucleante, para favorecer a formação de uma zona equiaxial no lingotamento contínuo ou pode ocorrer devido a necessidade da adição de titânio como estabilizador, para evitar a formação de carbonetos de cromo e a conseqüente sensitização.



Figura 29 Produto de solubilidade do TiN no ferro puro.<sup>42</sup>

O excesso de nitreto de titânio pode causar obstrução de válvula e defeitos superficiais nos produtos do lingotamento continuo, como mostra a Figura 30.

<sup>&</sup>lt;sup>42</sup> Thermodynamic Data for Steelmaking edited by M. Hino, and K Ito. 2010., The 19th Committee for Steelmaking, JSPS. Tohoku University Press, Sendai.



Figura 30 Incidência de defeitos superficiais em aço inoxidável AISI 321 em função dos teores de Ti e N medidos no distribuidor de lingotamento contínuo.<sup>43</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>43</sup> M. Hasegawa, S. Maruhashi, Y. Muranaka, Y. Kawai, H. Hoshi and M. Kinugasa, "Current Status of Quality Improvement in Continuous Casting of Stainless Steel Slab," Electric Furnace Conf. Proc., ISS, 40 (1982): 357– 365.