

# A TERMODINÂMICA DO CÁLCIO EM AÇOS E SUAS IMPLICAÇÕES SOBRE OS TRATAMENTOS DE METALURGIA SECUNDÁRIA<sup>1</sup>

*André Luiz Vasconcellos da Costa e Silva<sup>2</sup>*

## **Resumo**

O Cálcio tem grande importância na metalurgia de diversos aços. Adições de cálcio ou suas ligas são empregadas para desoxidação e dessulfuração, controle de forma de inclusões e melhoria da lingotabilidade. O objetivo deste trabalho é rever, apresentar e comparar métodos de previsão termodinâmica do comportamento do Ca em situações relevantes para tratamentos de metalurgia secundária. Em vista da grande estabilidade de certos compostos de cálcio, da baixa solubilidade do cálcio no aço e de sua alta pressão de vapor, principalmente, persistem incertezas sobre a termodinâmica de alguns sistemas Ca-Fe-X importantes para siderurgia e, conseqüentemente, o controle das etapas que envolvem cálcio, em aciaria, ainda apresenta dificuldades. Neste trabalho são revistas informações sobre os principais sistemas Ca-Fe-X relevantes para aciaria e comparadas algumas metodologias de controle e previsão do comportamento do cálcio na metalurgia secundária, inclusive as que envolvem o emprego da termodinâmica computacional. As vantagens e potencialidades de cada metodologia são discutidas assim como dificuldades e limitações em suas aplicações.

---

<sup>1</sup> Trabalho apresentado no XXXVII Seminário de Aciaria - Internacional, 21 a 24 de maio de 2006, Porto Alegre, RS

<sup>2</sup> Membro da ABM, Engenheiro Metalúrgico, PhD, Diretor Técnico do IBQN, Professor da EEIMVR-UFF, Volta Redonda RJ, andre@metal.eeimvr.uff.br

## INTRODUÇÃO

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 dificulta 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.

Assim, o objetivo deste trabalho é rever 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.

## 1 TERMODINÂMICA DO CÁLCIO NO AÇO

### 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 Reação 1 expressa a dissolução do cálcio gasoso no ferro:



A

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

**Tabela 1.** Medidas experimentais de solubilidade do Cálcio no Ferro Líquido

% $\underline{\text{Ca}}$ (a 1873K)	$P_{\text{Ca}}$ (bar ou $\cong 0,1\text{MPa}$ )	Método	Ref.
0,032 a 1880K	1,89 (calculada)	Cadinho de TiN, presença de Ca(l) sob alta P de Ar	(1)
0,017	1 (calculada)	Calculada a partir da dependência da $P_{\text{Ca}}$ em T	(2)
0,0103 a 0,024	-	Calculada em função do teor total e da quantidade de CaO e CaS precipitados	(3)
0,034	1,00 (extrapolação)	Cadinho de CaO sob pressão de Ca	(4)

As medidas de equilíbrio realizadas por Sponseller e Flinn<sup>(1)</sup> e por Song e Han,<sup>(4)</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. Neste trabalho, estes dados foram obtidos em Chase e outros.<sup>(5)</sup>

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

Ca (l)= $\underline{Ca}$ □ G 1% (J/mol)	□ G 1% (J/mol) a 1873K	□ <sup>0</sup> a 1873K	Fonte
+114900-35,5T		1600	Obtido a partir dos dados de (4)
		2270 a 1880K	Dado de (1)
+120800-35,5T			Obtido a partir dos dados de (1)
+121000 – 35,5T			Recomendado por (6)
		2240	Recomendado por Sigworth e Elliot (7) com base nos dados de (1).
		$\ln \gamma_{Ca}^0 = \frac{14894,9}{T}$	Recomendado por (8)
Ca (v)= $\underline{Ca}$ □ G 1% (J/mol)			
-30800+50,8T			Obtido a partir dos dados de(1)
-36700+50,8T			Obtido a partir dos dados de (4)
	48500-61900		Recomendado por JSPS (3)
-39512+49,44T			Recomendado por, (7) com base nos dados de (1)

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.

## 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.

### 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 1.1) e (b) a forte interação entre o oxigênio e o cálcio dissolvidos no ferro.

### 1.2.2 Formalismo de Wagner

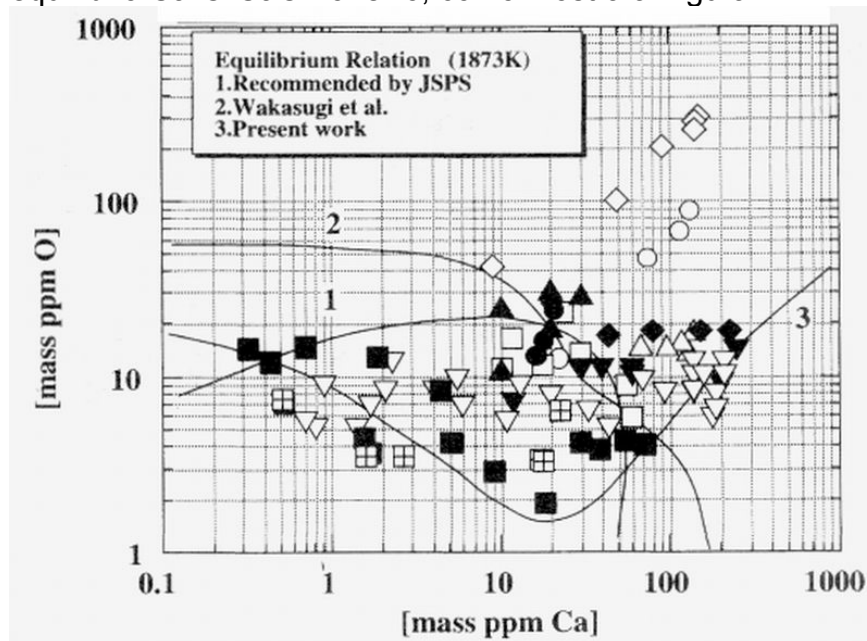
O tratamento clássico da interação entre dois ou mais solutos é o emprego do formalismo de Wagner<sup>(9)</sup> em que coeficientes são introduzidos para expressar o efeito de um elemento sobre a atividade de outro elemento em solução. De uma forma geral, as expressões abaixo descrevem este formalismo:

$$\ln \gamma_{Ca} = \ln \gamma_{Ca}^0 + \sum_{j=2}^n \varepsilon_{Ca}^j X_j + \sum_{j=2}^n \rho_{Ca}^j X_j^2 + \sum_{j=2}^n \sum_{k=2, k>j}^n \rho_{Ca}^{j,k} X_j X_k + \dots$$

$$\log f_{Ca} = \sum_{j=2}^n e_{Ca}^j (\%_j) + \sum_{j=2}^n r_{Ca}^j \%_j^2 + \sum_{j=2}^n \sum_{k=2, k>j}^n r_{Ca}^{j,k} \%_j \%_k + \dots$$

Os coeficientes, nos somatórios, são os chamados coeficientes de interação. Do ponto de vista de aplicação, o principal inconveniente deste formalismo é introduzir termos não lineares nas expressões para cálculo das constantes de equilíbrio, impedindo a solução analítica direta do equilíbrio. Do ponto de vista experimental, o desafio é a determinação dos valores dos coeficientes de interação agravada pelas demais incertezas já descritas e pelas dificuldades experimentais.

A aplicação de coeficientes de interação de primeira e de segunda ordem permitiu que Itoh e colaboradores obtivessem (10) uma descrição relativamente satisfatória do equilíbrio Ca-O-CaO no ferro, como mostra a Figura 1.



**Figura 1.** Valores experimentais do equilíbrio  $\text{Ca}+\text{O}=\text{CaO}$  e relações de equilíbrio propostas. A relação indicada por (3), calculada por Itoh e colaboradores,<sup>(10)</sup> considera coeficientes de interação de primeira e de segunda ordem. A relação indicada por (1), recomendada pelo JSPS<sup>(3)</sup> considera apenas coeficientes de primeira ordem.<sup>(10)</sup> Ver texto para discussão e (10) para os coeficientes empregados.

Para a maioria das aplicações o uso de coeficientes de segunda ordem dificulta excessivamente a busca da solução matemática para o equilíbrio. Assim, alguns autores têm dado preferência a 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:

$$\varepsilon_i^j = \varepsilon_j^i \quad (\varepsilon_{Ca}^O = \varepsilon_O^{Ca}) \quad \text{Equação 1}$$

Fazendo-se as conversões de fração molar para percentagem em peso e de base de logaritmos, obtém-se a Equação 2.

$$e_i^j = \frac{M_i}{M_j} e_j^i + (0,00434) \frac{M_j - M_i}{M_j} \quad \text{Equação 2}$$

Como o segundo termo da Equação 2 é muito pequeno em comparação com o primeiro, aproxima-se:

$$e_i^j = \frac{M_i}{M_j} e_j^i \quad e_{Ca}^O = \frac{M_{Ca}}{M_O} e_O^{Ca} \quad e_{Ca}^O \cong 2,51 e_O^{Ca} \quad \text{Equação 3}$$

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

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

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

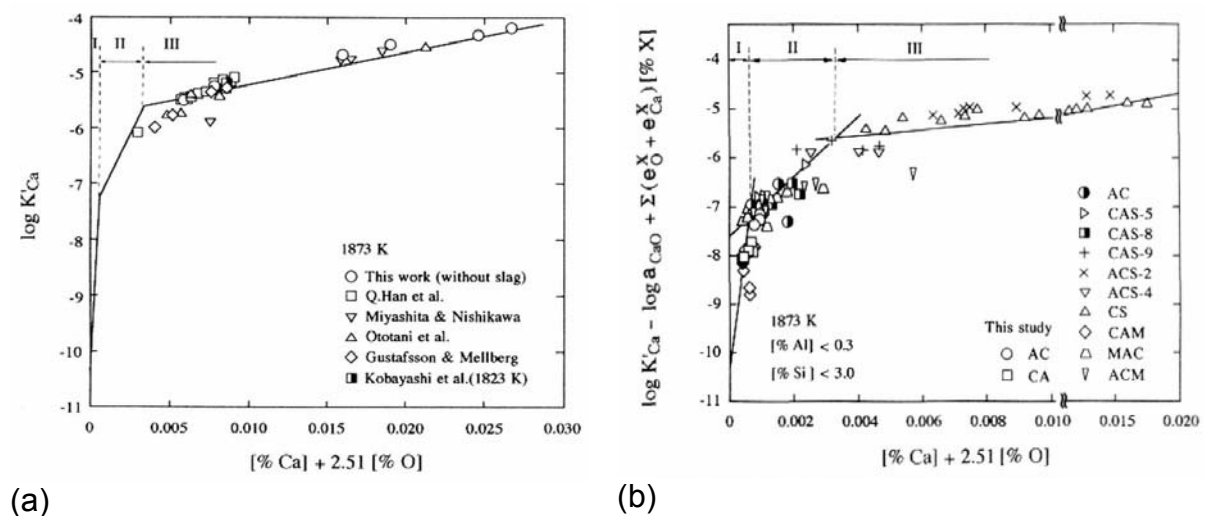
$$\log K_{Ca} = \log f_{Ca} + \log f_O + \log K'_{Ca} \quad e \quad \log K_{Ca} = e_{Ca}^O \%O + e_O^{Ca} \%Ca + \log K'_{Ca}$$

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

ou

$$\log K'_{Ca} = \log K_{Ca} - e_O^{Ca} (2,51 \%O + \%Ca)$$

Um gráfico como o da Figura 2 permite determinar, experimentalmente, os valores de  $K_{Ca}$  e de  $e_O^{Ca}$ . Infelizmente, como mostra a linha 1, na Figura 1, calculada a partir de dados obtidos desta forma, os resultados obtidos desta forma têm utilidade limitada.



**Figura 2.** (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≠1 e presença de outros solutos (X) a mesma estratégia pode ser aplicada, como mostrado em (b).

### 1.2.3 Modelo de solução associado

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 líquido empregando um modelo em que, na solução, além de existirem átomos de Fe, Ca e O, existiria, também, uma certa concentração de um “associado” Ca-O, com uma determinada estabilidade (que termina por ser a variável crítica para definir a concentração do associado). A Figura 3 mostra os resultados ajustados por Jung e colaboradores<sup>(8)</sup> 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 1). 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.

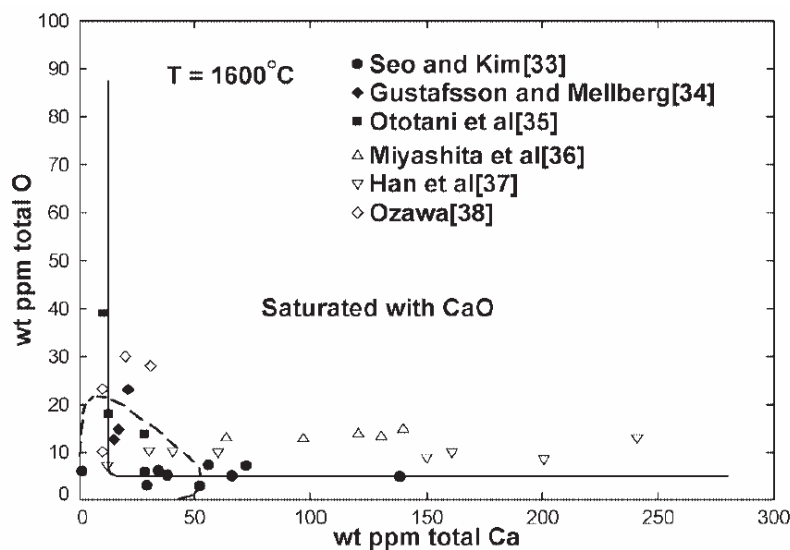


Figura 3 (8).

### 1.2.4 Modelo de solução regular- Formalismo quadrático

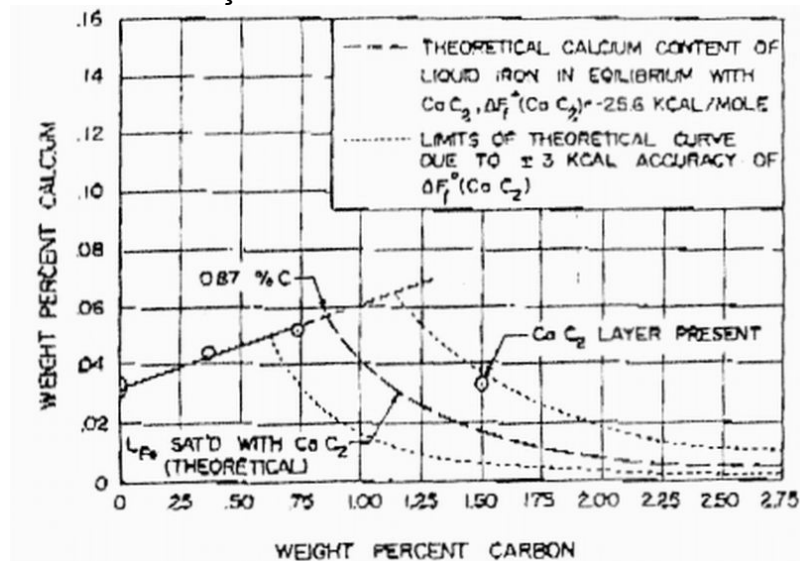
A dificuldade associada ao emprego dos dados sob a forma de coeficientes de interação de primeira e segunda ordem é eliminada quando se elimina a descrição pelo modelo de Wagner para soluções diluídas e se emprega um modelo para a energia livre de Gibbs da solução Fe-Ca-O. A conversão dos dados do formalismo de Wagner para este tipo de modelo, empregado nos bancos de dados de termodinâmica computacional é baseada em uma proposta de Darken<sup>(11)</sup> e foi descrita em publicações anteriores.<sup>(12,13)</sup>

## 1.3 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 (3)(ver Tabela).

## 1.4 Carbono

A apresenta os resultados experimentais de Sponseller e Flinn<sup>(1)</sup> para a solubilidade do cálcio e do carbono no aço.



**Figura 4.** 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  $\text{CaC}_2$ .<sup>(1)</sup>

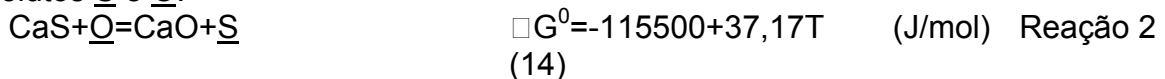
O efeito do carbono (similar ao do silício) em reduzir a atividade do cálcio dissolvido no ferro deve ser levado em consideração quando teores elevados deste elemento estão presentes.

## 2 SISTEMAS COMPLEXOS

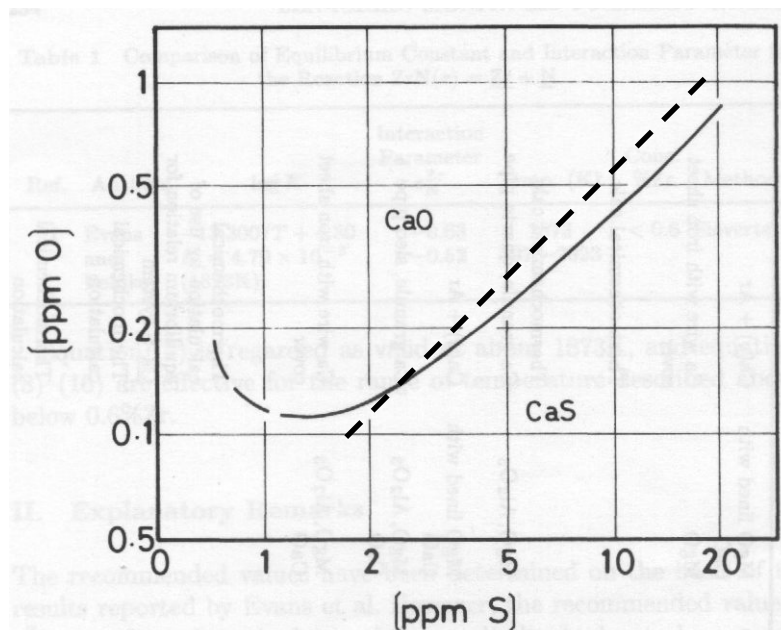
### 2.1 Fe-Ca-O-S

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 Reação 2 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 Ca 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 S e O.



A Figura 5 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 5.** Diagrama de precipitação no sistema Fe-Ca-O-S a 1873K calculado por (3) comparado com cálculo simplificado empregando os dados termodinâmicos da Reação 2.

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.

## 2.2 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.

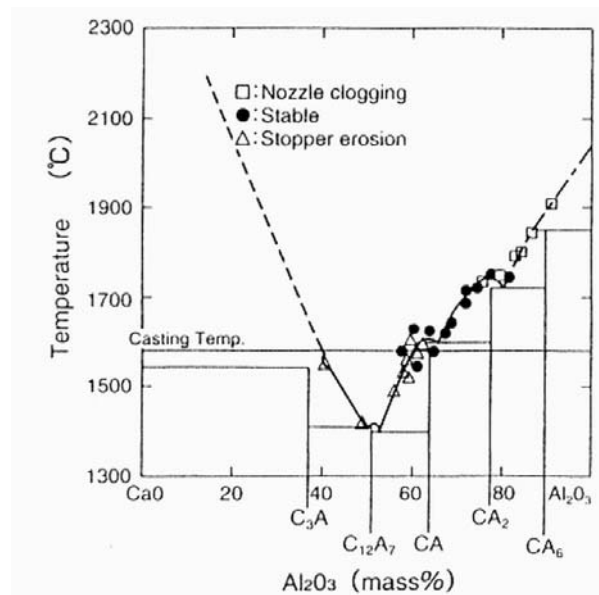
### 2.2.1 Soluções clássicas

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 válvulas no lingotamento. A Figura 6 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.

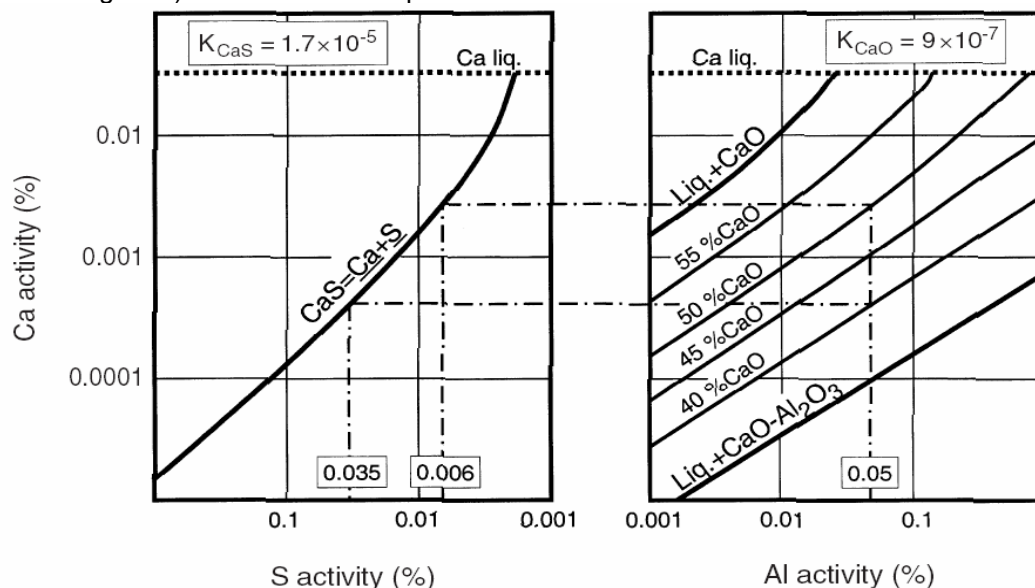
Diferentes formas de apresentação de cálculos termodinâmicos podem ser empregadas para auxiliar na previsão do comportamento do aço neste sistema. A Figura 7 é um exemplo interessante. Empregando os dados referente a variação de



energia livre de dissolução do cálcio, oxigênio, enxofre e alumínio no aço, a energia livre de formação do  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaS}$  e dos aluminatos de cálcio, além de um modelo para a previsão da atividade dos óxidos no líquido  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ , Gaye<sup>(15)</sup> calculou as condições para a formação de óxidos de diversos teores de  $\text{CaO}$  a 1600 °C. Como a atividade do  $\text{CaO}$  e da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  são definidas para cada composição de óxido, a relação entre as atividades de  $\text{Ca}$  e  $\text{Al}$ , além do teor de  $\text{O}$  do aço estão fixados. Naturalmente, a informação 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).

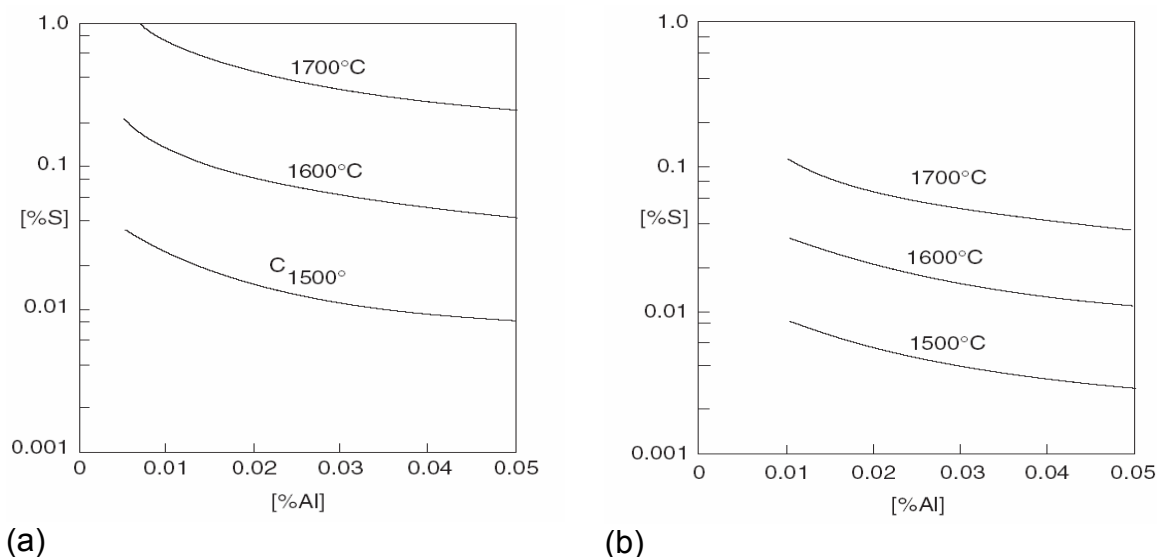


**Figura 6.** Diagrama de equilíbrio  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  com indicações do comportamento do lingotamento contínuo em função da composição química medida das inclusões não-metálicas (válvula de alumina-grafite).<sup>(16)</sup> Inclusões com ponto de fusão muito baixo causariam erosão da válvula.



**Figura 7.** Diagrama de equilíbrio para o sistema  $\text{Fe-Ca-O-S-Al}$  a 1600 °C segundo Gaye em (15) Para um teor de  $\text{Al}$  determinados, é possível definir a faixa de teores de  $\text{S}$  para os quais existirão aluminatos com uma determinada faixa de teores de  $\text{CaO}$ .

A Figura 8, proposta por Kor em (15) mostra os valores calculados para atividade de  $\text{CaS}=1$  e formação de aluminatos líquidos a determinadas temperaturas.



**Figura 8.** (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  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  líquido a temperatura indicada. Kor e Glaws em (15)

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

### 2.2.2 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:

$$G_{\text{Aço Líquido}} = f_1(\%Ca, \%O, \%S, \%Al, \dots, T, P)$$

$$G_{\text{CaO}} = f_2(T), G_{\text{Al}_2\text{O}_3} = f_3(T), G_{\text{CaS}} = f_4(T), \dots G(\text{C}_{12}\text{A}_7) = f_n(T) \dots$$

$$G_{\text{escória líquida}} = f_5(\%CaO, \%Al_2O_3, \%CaS, \dots, T, P) = f'_5(\%Ca, \%Al, \%S, \%O, \dots, T, P)$$

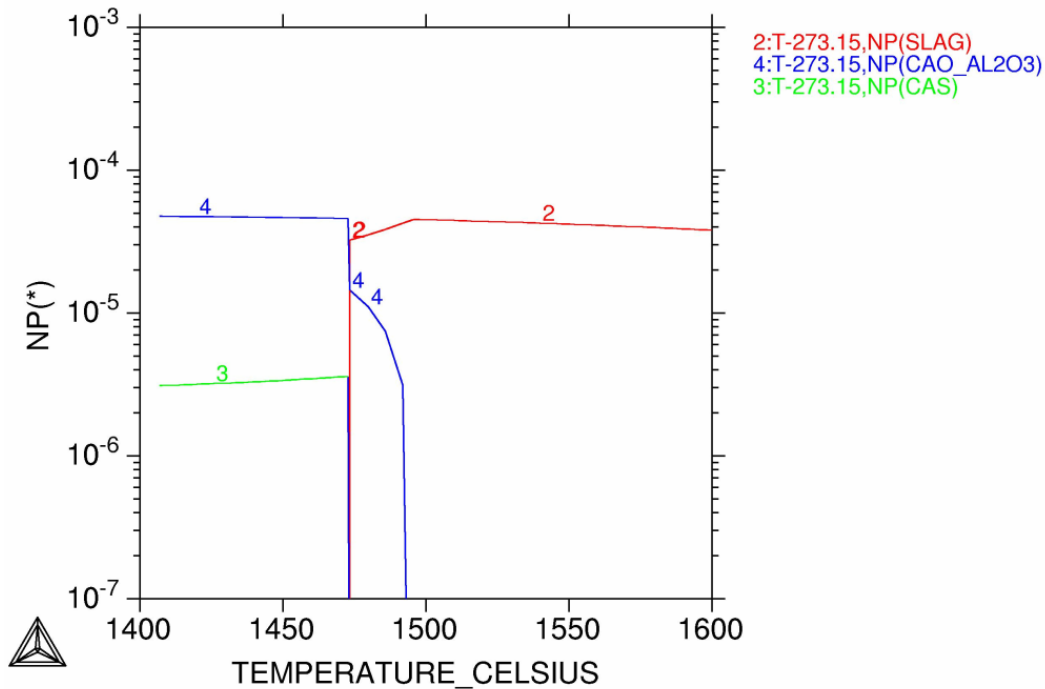
Conhecida a composição do sistema, e sabendo-se que, no equilíbrio, a configuração do sistema (quantidade e composição de cada fase) a temperatura e pressão constante, será aquela que minimiza a energia livre total do sistema. Este problema é resolvido, atualmente, por vários softwares comerciais como discutido em publicação anterior.<sup>(17)</sup>

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.

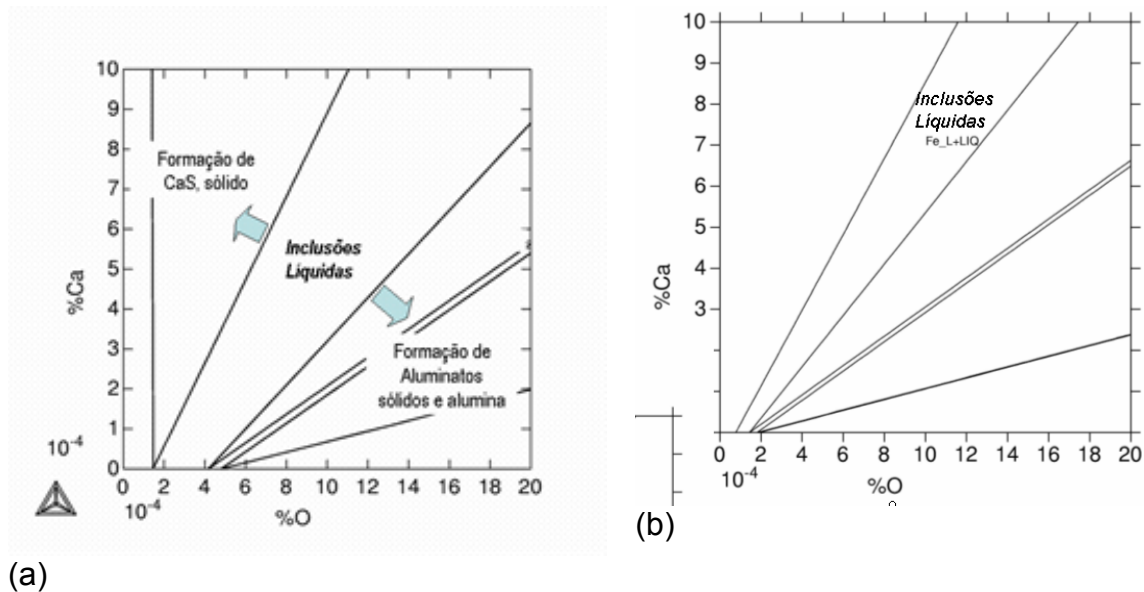
A Figura 9, por exemplo, apresenta a fração das fases presentes em um aço contendo cálcio em função da temperatura. Este tipo de diagrama permite uma visualização rápida da temperatura em que se inicia a precipitação de inclusões não-

metálicas, assim como se são sólidas ou líquidas (a fase indicada como SLAG representa a mistura líquida de óxidos e sulfetos)

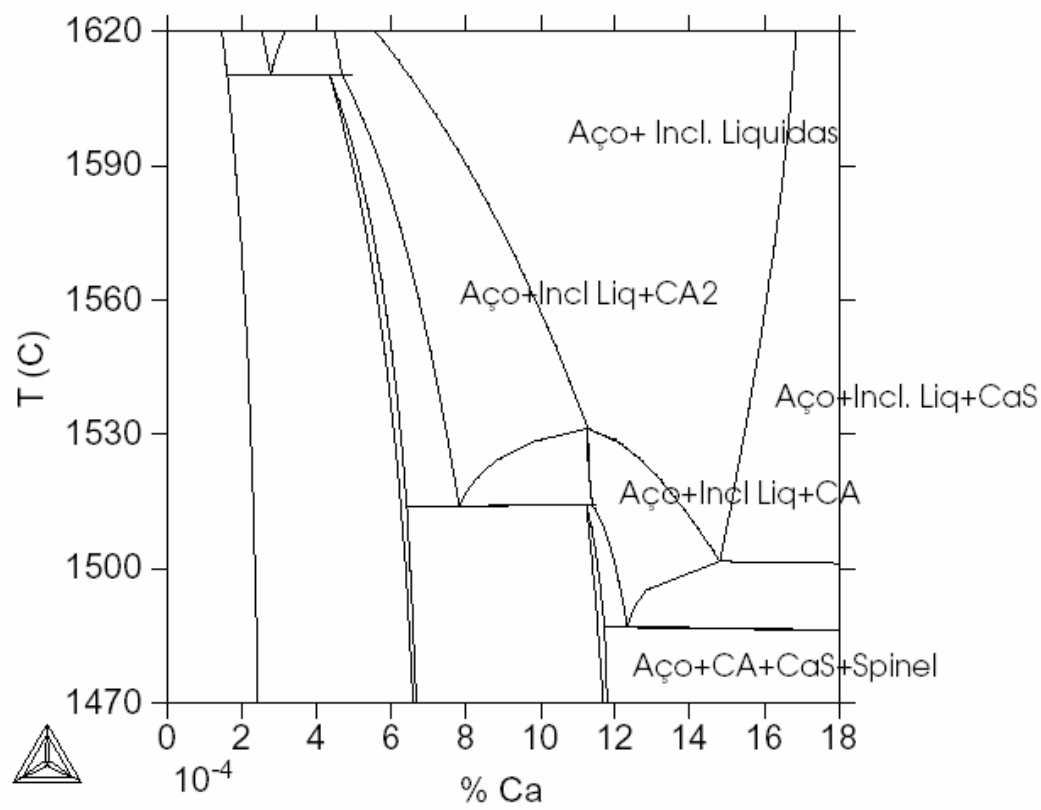
Alternativamente, é possível avaliar, para cada temperatura, a extensão da “janela” de composições químicas que corresponderão a presença de inclusões líquidas, como indicado na Figura 10. Como, a pressão constante, a “janela” é, efetivamente, um volume no espaço de  $n+1$  variáveis, onde  $n$  é o número 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 11 optou-se por escolher o teor de cálcio como segunda variável.



**Figura 9.** 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).



**Figura 10.** “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.



**Figura 11.** “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 6.

### 3 CONCLUSÕES

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 prevêm o comportamento termodinâmico de misturas de óxidos estão disponíveis.

### REFERÊNCIAS

- 1 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.
- 2 Schurmann, E. and R. Schmidt, Arch. Eisenhüttenwes., 1975. 46: p. 772.
- 3 JSPS, (*The Japan Society for the Promotion of Science*), *Steelmaking data sourcebook*. 1988, New York: Gordon and Breach.
- 4 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.
- 5 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.
- 6 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.
- 7 Sigworth, G.K. and J.F. Elliott, *The thermodynamics of liquid dilute iron alloys*. Metal Science, 1974. 8: p. 298-310.
- 8 Jung, I.H., S.A. Deckerov, and A. Pelton, *A thermodynamic model for deoxidation equilibria in steel*. Metallurgical and Materials Transactions B, 2004. 35B(June): p. 493-504.
- 9 Wagner, C., *Thermodynamics of Alloys*. 1952, Reading, MA: Addison-Wesley, Inc. 163.
- 10 Itoh, H., M. Hino, and S. Ban-Ya, *Thermodynamics on the formation of non-metallic inclusion of spinel (MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in liquid steel*. Tetsu to Hagane-Journal of the Iron and Steel Institute of Japan, 1998. 84(2): p. 85-90.
- 11 Hillert, M., *A modified regular solution model for terminal solutions*. Metallurgical Transactions A, 1986. 17A(October): p. 1878-1879.
- 12 Costa e Silva, A. *Representação de dados termodinâmicos de soluções em siderurgia*. in *51 Congresso Anual da ABM*. 1996. Porto Alegre: ABM, Sao Paulo, Brasil.

- 13 Oertel, L.C. and A. Costa e Silva. *Aplicacoes do modelamento termodinamico para a previsao do equilibrio metal-escoria em aciaria*. in *XXVIII Seminario sobre Fusao, Refino e Solidificacao dos Acos*. 1997. Campinas SP: ABM, Sao Paulo, Brasil.
- 14 Turkdogan, E., *Principles of Steelmaking*. 1996: The Institute of Materials London.
- 15 Cramb, A., ed. *The Making, Shaping and Treating of Steel, Casting Volume*. 11th Edition ed. 2003, AISE: Pittsburgh, PA.
- 16 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.
- 17 Costa e Silva, A. *Aplicações da termodinâmica computacional a aciaria*. in *XXXVI Seminário de Fusão Refino e Solidificação dos Metais- Internacional, 2005*,. 2005. Vitória, ES, Brazil: ABM São Paulo Brazil.