

# A TERMODINÂMICA DO MAGNÉSIO EM AÇOS – EFEITO NA FORMAÇÃO DE INCLUSÕES NÃO-METÁLICAS<sup>1</sup>

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

## Resumo

Com a crescente preocupação com a limpeza interna de aços e o desenvolvimento da engenharia de inclusões não-metálicas, a importância do magnésio no processamento de aços de elevada limpeza vem recebendo cada vez mais atenção. O controle das inclusões contendo espinélio ( $MgO.Al_2O_3$ ), em particular, pode ser essencial no refino de várias famílias de aços, se as melhores propriedades são desejadas. O objetivo deste trabalho é rever a termodinâmica de sistemas Fe-Mg-X importantes para aciaria, avaliando valores e métodos termodinâmicos disponíveis para a previsão do comportamento do magnésio no aço. Em vista da baixa solubilidade do magnésio no ferro, de sua elevada pressão de vapor nas condições de refino secundário, e da estabilidade de seu óxido, persistem incertezas nestes dados termodinâmicos, dificultando a previsão do comportamento do magnésio. Estas incertezas e seu efeito sobre os resultados das avaliações termodinâmicas são discutidos. As fontes de magnésio no refino secundário são revistas e discutidas. Uma avaliação termodinâmica do potencial de formação de espinélio em alguns aços em que este problema é relevante é apresentada e os resultados são comparados com dados publicados anteriormente. Condições recomendadas para controlar a formação destas inclusões são também consideradas.

**Palavras-chave:** Termodinâmica; Inclusões não-metálicas; Magnésio; Espinélio; Aço.

## THERMODYNAMICS OF MAGNESIUM IN STEEL AND ITS EFFECTS ON THE FORMATION OF NON-METALLIC INCLUSIONS

### Abstract

As steel cleanness becomes increasingly important and with the developments in inclusion engineering increased attention is being devoted to the presence and behavior of magnesium in liquid steel. For several steels, controlling spinel ( $MgO.Al_2O_3$ ) and spinel containing inclusions is of paramount importance if the best properties are desired. In this work the thermodynamics of some important Fe-Mg-X systems is reviewed with special emphasis on the quality of available data necessary for the prediction of magnesium behavior in steel. The solubility of magnesium in iron is rather low and its vapor pressure at steelmaking temperatures significantly exceeds one atmosphere. Furthermore, magnesium oxide is very stable. The combined effect of this is that thermodynamic data in most of the relevant systems is still quite uncertain, which makes it difficult to make accurate predictions of its behavior. These uncertainties are presented and discussed. The sources of magnesium in secondary refining are reviewed and discussed. An attempt at evaluating the conditions for the formation of spinel in steels is made and the results are compared with the scant literature. Possible recommendations to avoid these inclusions are also considered.

**Key words:** Thermodynamics; Non-metallic inclusions; Magnesium; Spinel; Steel.

---

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao XXXVIII Seminário de Aciaria – Internacional, 20 a 23 de maio de 2007, Belo Horizonte, MG, Brasil.

<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

## 1 INTRODUÇÃO

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 óxido de magnésio desde os conversores ou fornos elétricos, até os processos de refino secundário, tais como forno panela ou desgaseificadores. Além disso, desoxidação cuidadosa, que leva a potenciais de oxigênio muito baixos, tem sido empregada cada vez mais frequentemente. 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 objetivo deste trabalho é rever a termodinâmica de sistemas Fe-Mg-X importantes para aciaria, avaliando dados e métodos termodinâmicos disponíveis para a previsão do comportamento do Mg no aço.

## 2 TERMODINÂMICA DO MAGNÉSIO NO AÇO

### 2.1 A Solubilidade do Magnésio no Ferro Líquido

Como outros elementos alcalino-terrosos, o magnésio tem ponto de fusão relativamente baixo (649 °C)<sup>(1)</sup> e ponto de ebulição (1090 °C)<sup>(1)</sup> bastante inferior a temperatura de fusão do ferro. 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 1.

**Tabela 1.** Dados de solubilidade do Mg no Ferro líquido

Solubilidade	Notas e Fonte
$\lim_{\%Mg \rightarrow 0} \frac{a_{Mg}(\%) }{P_{Mg}(atm)} = 0,023$ $\frac{a_{Mg}(\%) }{P_{Mg}(atm)} = 0,023 + 0,62(\%Mg)$ limite de solubilidade 590 ppm a 1atm	Em Fe a 1600 °C <sup>(2)</sup>
$\%Mg = 0,059(P_{Mg}(atm))^{2,1}$	Em Fe a 1600 °C, <sup>(2)</sup> corrigido por Hillert <sup>(3)</sup>
$\log_{10} \frac{\%Mg}{P_{Mg}(atm)} = -7,82 + \frac{11838}{T(K)}$	Fe-C saturado em C <sup>(4)</sup>

Nadif e Gatellier <sup>(5)</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.

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

Mg (v)= $\Delta G_{1\%}$ (J/mol)	$\Delta G_{1\%}$ (J/mol) a 1873K	$\gamma^0$ a 1873K	Fonte
-78690+70,8T		1387 (calculado)	Rist et al. <sup>(6)</sup> citado por Cramb <sup>(7)</sup>
-226926+149,9T			Fe-Saturado em C <sup>(4)</sup>
	+31,4T		Sol.ideal (calculado)
114523.7-31.4T (calculado a partir de $\gamma^0$ )		1563 (calculado a partir de $\ln \gamma_{Mg}^0 = \frac{13774.8}{T(K)}$ )	Avaliado por Jung, Decterov e Pelton <sup>(8)</sup>
		1891 (calculado a partir da solubilidade a diluição infinita)	Zhang, Han e Chen <sup>(2)</sup>

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

## 2.2 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.

### 2.2.1 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 Mg-O-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 de dois aspectos: (a) a incerteza associada ao comportamento do magnésio em solução no ferro (item 2.1) e (b) a forte interação entre o oxigênio e o magnésio dissolvidos no ferro.

#### 2.2.1.1 Solubilidade do MgO no ferro

A Tabela 3 apresenta os principais valores relatados para a solubilidade do MgO no ferro líquido.

**Tabela 3** Solubilidade do MgO no ferro líquido

Produto de solubilidade %Mg%O a 1600 °C	Notas	Fonte
$1 \times 10^{-6}$	Compilação de dados experimentais	Deo e Boom <sup>(9)</sup>
$3 \times 10^{-7}$	Compilação de dados experimentais	Cramb <sup>(7)</sup>
$2 \times 10^{-6}$	Equilíbrio com MgO puro, medido $a_{Mg}a_O$ (% <sup>2</sup> )	Nadif e Gatellier <sup>(5)</sup>
$3,09 \times 10^{-8}$	Cálculo termodinâmico	Nadif e Gatellier <sup>(5)</sup>
$1,8 \times 10^{-8}$	Cálculo termodinâmico	Turkdogan <sup>(10)</sup>
$1,6 \times 10^{-8}$	Experimental	Inoue e Suito <sup>(11)</sup>
$1,4 \times 10^{-8}$	Cálculo termodinâmico (valor da Tabela 4)	Ohta e Suito <sup>(12)</sup>

Alguns fatos contribuem para os valores conflitantes de “produto de solubilidade” relatados na **Tabela 3**: Em primeiro lugar, os teores dos dois solutos são bastante baixos e as técnicas analíticas são críticas,<sup>(10,13)</sup> portanto. Nem todos os autores descrevem a técnica empregada em detalhe e poucos discutem sua precisão. Em segundo lugar, há valores relatados como “produto de solubilidade” tanto para

$K = \frac{h_O h_{Mg}}{a_{MgO}}$  como para  $K' = \frac{\% Mg \% O}{a_{MgO}}$ . Estes valores estão relacionados através da expressão:

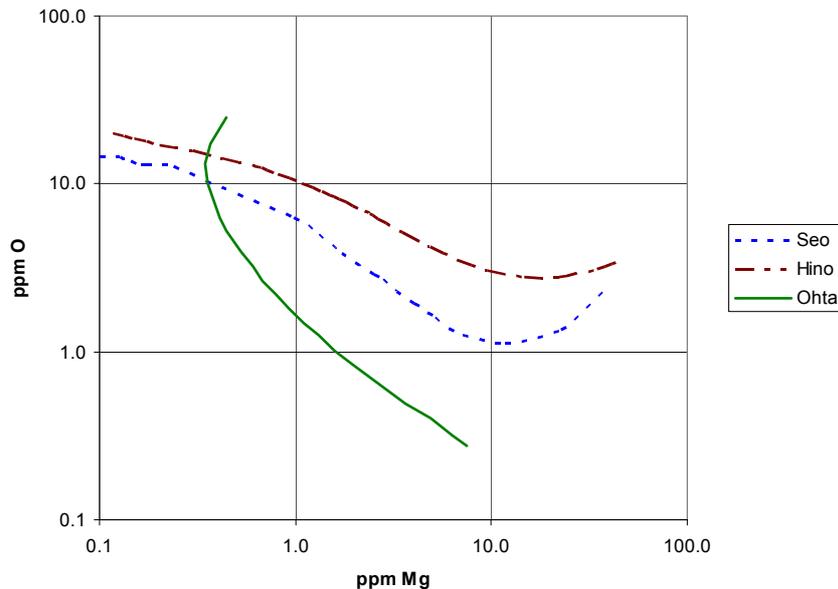
$$K = \frac{h_O h_{Mg}}{a_{MgO}} = \frac{f_{Mg} \% Mg f_O \% O}{a_{MgO}} = f_{Mg} f_O K'$$

Quando os solutos tem interações fortes (ver item 0) 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 3.2). Por fim, há dúvidas em vários dos dados termodinâmicos relevantes para a realização dos cálculos necessários.

**Tabela 4** Variação de energia livre na formação do óxido

Mg(g) + $\frac{1}{2}$ O <sub>2</sub> = MgO (s) (J/mol)	Mg(l) + $\frac{1}{2}$ O <sub>2</sub> = MgO (s) (J/mol)	MgO(s) = <u>Mg</u> + <u>O</u> (J/mol)	Fonte
-1449800+405,5T			Turkdogan <sup>(14)</sup>
	-657000+141T		Ono et al. <sup>(15)</sup>
	-606000+110T		Chase et al. <sup>(16)</sup>
	-669350+135T		Hino <sup>(17)</sup>
		728600-238,4T $\log K_{MgO} = -7,86$	Calculado e experimental 1600 °C <sup>(12)</sup>
		$\log K_{MgO} = -7,24$	1600 °C <sup>(13)</sup>
		$\log K_{MgO} = -4,28 - \frac{4700}{T}$	Hino <sup>(17)</sup>

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 líquido, com será visto nas próximas seções, persiste uma incerteza considerável. A Figura 1 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.



**Figura 1** Comparação entre as equações que descrevem o equilíbrio entre Mg e O em solução no aço e MgO a 1600 °C (Seo et al.,<sup>(13)</sup> Hino<sup>(17)</sup> e Ohta e Suito (12))

## 2.2.2 Formalismo de Wagner

O tratamento clássico da interação entre dois ou mais solutos é o emprego do formalismo de Wagner<sup>(18)</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:

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

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

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.

### 2.2.2.1 Aplicação ao equilíbrio Fe-Mg-O

A Tabela 5 apresenta os coeficientes de interação determinados nos trabalhos mais confiáveis na literatura.

**Tabela 5** Principais valores utilizados para os cálculos do produto de solubilidade do MgO no ferro a 1600°C (coeficientes omitidos na tabela podem ser calculados por relações recíprocas dadas por Lupis<sup>(19)</sup>)

Constante	Ohta e Suito <sup>(12)</sup>	Seo et al. <sup>(13)</sup>	Hino <sup>(17)</sup>
$\Delta G$ (J/mol) $MgO=Mg+O$	728000-238,4T 281476 J a 1600 °C	259598 J a 1600 °C	243439 J a 1600 °C
$e_O^{Mg}$	-300	-266	-283
$r_O^{Mg}$	$1,6 \times 10^4$	$-4 \times 10^4$	$-2,03 \times 10^4$
$r_O^{Mg,O}$	$4,8 \times 10^4$	$6,96 \times 10^5$	$4,6 \times 10^5$
$e_{Mg}^{Al}$	-	-0,12	-

Embora os valores da variação de energia livre relatados na Tabela 5 sejam similares, as discrepâncias são muito significativas. As discrepâncias se tornam muito elevadas quando a variação com a temperatura, proposta por alguns dos autores<sup>(12,17)</sup>, 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>(13)</sup> foram realizadas com teores consideráveis de alumínio em solução, e os coeficientes obtidos dependem, diretamente do valor de  $e_{Mg}^{Al}$  obtido de uma única fonte,<sup>(20)</sup> pouco citada na literatura.

### 2.2.3 Enxofre

Há poucos estudos específicos sobre o equilíbrio Fe-Mg-S. Os estudos disponíveis tratam, principalmente, de soluções saturadas em C, como gusa e ferros fundidos. Em vista das dificuldades experimentais acima descritas, esta situação não é surpreendente. O fato de que os óxidos que se formam no sistema Fe-Mg-O-Al têm 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. As interações entre o magnésio e o enxofre não serão discutidas neste trabalho. Informações adicionais estão disponíveis em Riboud e Olette.<sup>(21)</sup>

### 2.2.4 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 espinelio 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.

**Tabela 6** Coeficientes de interação do magnésio com cromo e níquel no ferro (1600 °C)

Constante	Deo e Boom <sup>(9)</sup>	Han, <sup>(20)</sup> citado por Seo et al. <sup>(13)</sup>
$e_{Mg}^{Cr}$	0,010	0,047
$e_{Mg}^{Ni}$	-0,012	-0,026

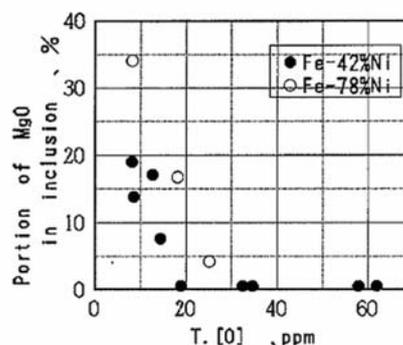
A Tabela 6 apresenta um sumário dos dados disponíveis na literatura. A considerável discrepância entre os valores relatados por diversos autores é evidente.

### 3 APLICAÇÕES INDUSTRIAIS

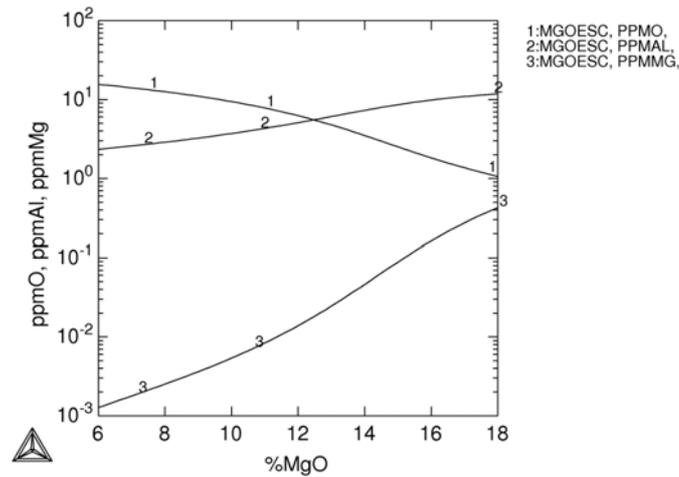
#### 3.1 Fontes de Magnésio

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 reação  $MgO(a_{MgO}) = Mg + O$ .

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  $SiO_2$ -MnO-CaO-MgO, Matsuno e Kikuchi,<sup>(22)</sup> avaliaram o efeito do oxigênio total no fim do refino sobre o teor de MgO nas inclusões precipitadas durante a solidificação (Figura 2).

**Figura 2** Efeito do oxigênio ao final da desoxidação sobre o teor de MgO nas inclusões secundárias em ligas Fe-Ni<sup>(22)</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 3. 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.

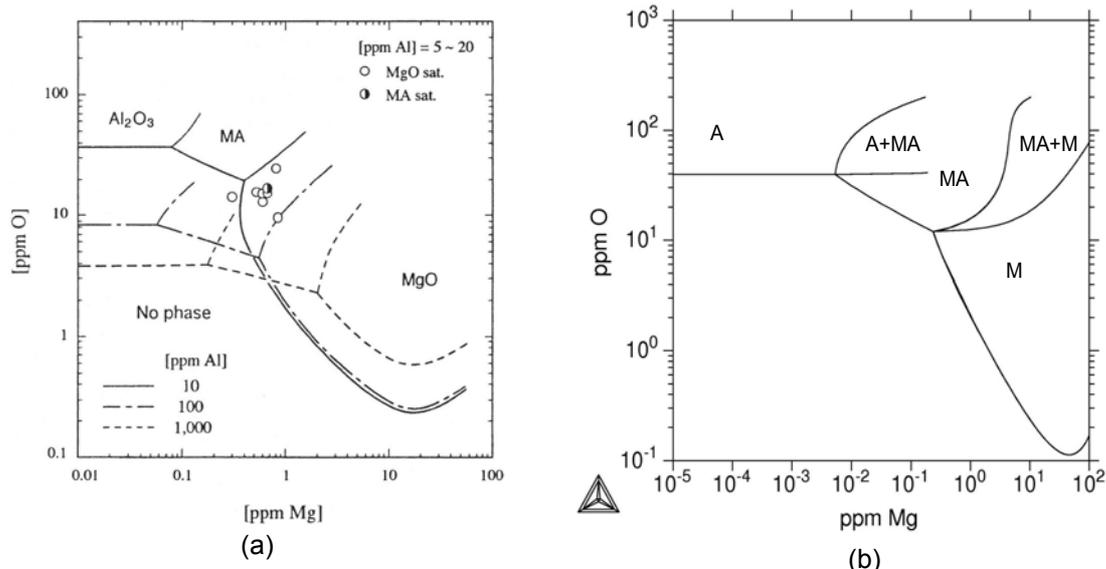


**Figura 3** Efeito do teor de MgO em uma escória  $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$  com  $B=2$  a  $1540^\circ\text{C}$  sobre os teores de Mg (linha 3), O (linha 1) e Al (linha 2) dissolvidos no aço, em equilíbrio com a escória.

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>(23,24)</sup> Em condições propícias estas reações podem conduzir à formação de espinélio.

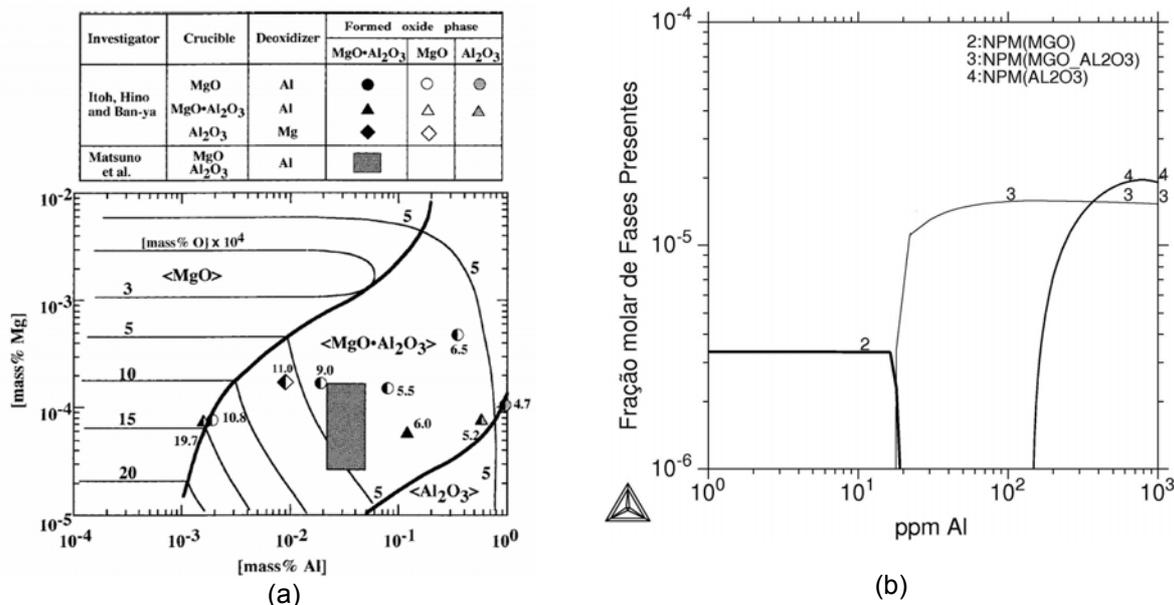
### 3.2 Equilíbrio (Fe)-Mg-Al-O

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>(12)</sup> optaram por apresentar a solubilidade dos óxidos em um diagrama %O vs %Mg para diferentes teores de alumínio (Figura 4a). 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 4 (b).



**Figura 4** Equilíbrio Al-Mg-O em ferro líquido a 1600 °C (MA=espinélio) (a) calculada por (12) (b) calculada neste trabalho 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).<sup>(25)</sup> 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 %O sobre o plano %Al x %Mg, como mostra a Figura 5 (a). Desta forma, as “curvas de nível” do diagrama são curvas “iso-%O”. 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 líquido 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 5 (b)).



**Figura 5** Equilíbrio Al-Mg-O em ferro líquido a 1600 °C. (a) Projeção da superfície de solubilidade dos óxidos (17) Os dados são de Itoh, Hino e Ban-Ya<sup>(26)</sup> e de Matsuno, Kikuchi e Kawai.<sup>(27)</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.

### 3.3 Sistemas mais complexos

Em sistemas reais, o efeito da presença de cálcio e outros elementos sobre o equilíbrio precisa ser considerado. Assim, Ohta e Suito,<sup>(28)</sup> 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, como discutido em trabalhos anteriores.<sup>(29)</sup>

## 4 CONCLUSÕES

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 formar. Embora os mecanismos de formação de inclusões não-metálicas 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.

## REFERÊNCIAS

- 1 Honig, R.E. and D.A. Kramer, *Vapor pressure data for the solid and liquid elements*. RCA Rev., 1969: p. 285.
- 2 Zhang, X., Q. Han, and D. Chen, *Dissolution Equilibrium of Magnesium Vapor in Liquid Iron*. Metallurgical Transactions B, 1991. **22B**: p. 918-921.
- 3 Hillert, M., *Discussion of "Quadratic formalism for Magnesium in Liquid Iron"*. Metallurgical Transactions B, 1992. **23B**(5): p. 665.
- 4 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.
- 5 Nadif, M. and C. Gatellier, *Influence of calcium and magnesium content on the solubility of various non-metallic elements in liquid steel*. Revue de Metallurgie - CIT, 1986. **83**: p. 377-394.
- 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*, in *Techniques de l'Ingénieur*. 1974. p. M 1733.
- 7 Cramb, A., ed. *The Making, Shaping and Treating of Steel, Casting Volume*. 11th Edition ed. 2003, AISE: Pittsburgh, PA.
- 8 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.
- 9 Deo, B. and R. Boom, *Fundamentals of steelmaking metallurgy*. ISBN 0-13-3453804 ed. 1993: Prentice Hall. 300 pp.
- 10 Turkdogan, E., *Possible failure of emf oxygen sensor in liquid iron containing dissolved calcium or magnesium*. Steel Research, 1991. **62**(9): p. 379-384.
- 11 Inoue, R. and H. Suito, *Thermodynamics of O, N and S in liquid Fe equilibrated with CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO slags*. Metallurgical and Materials Transactions B, 1994. **25B**(April): p. 235-244.
- 12 Ohta, H. and H. Suito, *Deoxidation equilibria of calcium and magnesium in liquid iron*. Metallurgical and Materials Transactions B, 1997. **28B**(December): p. 1131-1139.
- 13 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.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spinel*. ISIJ International, 2003. **43**(2): p. 201-208.
- 14 Turkdogan, E.T., *Physical chemistry of high temperature technology*. 1980, New York: Academic Press.
- 15 Ono, H., M. Nakahata, F. Tsukihashi, and N. Sano, *Determination of standard Gibbs energies of formation of MgO, SrO and BaO*. Metallurgical Transactions B, 1993. **24B**(June): p. 487-493.
- 16 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.
- 17 Hino, M., *Thermodynamics of spinel (MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) inclusion formation in liquid steel*. Denki-Seiko, 2000. **13**: p. 13-20.
- 18 Wagner, C., *Thermodynamics of Alloys*. 1952, Reading, MA: Addison-Wesley, Inc. 163.
- 19 Lupis, C.H.P., *Chemical Thermodynamics of Materials*. 1983, New York: North-Holland.

- 20 Han, Q. in *Proceedings of the 6th International Iron and Steel Congress*. 1990: ISIJ, Tokio.
- 21 Riboud, P. and M. Olette, *Aspects fondamentaux de la desulfuration de la fonte et de l'acier par le magnésium ou le calcium et ses composés- Etude bibliographique des aspects d'équilibre et de cinétique*. Cahiers d'Information Technique (CIT), 1979(4): p. 559-596.
- 22 Matsuno, H. and Y. Kikuchi, *Shape Control of Inclusions in High Nickel Content Steel*. ISIJ International, 1995. **35**(11): p. 1368-1 373.
- 23 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.
- 24 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**(<sup>1</sup>): p. 362-369.
- 25 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.
- 26 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*. Metallurgical and Materials Transactions B, 1997. **28B**(5): p. 953-956.
- 27 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.
- 28 Ohta, H. and H. Suito, *Activities in CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slags and Al, Mg and Ca Deoxidation Equilibria of Al, Mg and Ca*. ISIJ International, 1996. **36**(8): p. 983-990.
- 29 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.