

# UMA AVALIAÇÃO PRELIMINAR DO EQUILÍBRIO Ca-O EM FERRO LÍQUIDO<sup>1</sup>

Roberto Ribeiro de Aveliz<sup>2</sup>  
André Luiz Vasconcelos da Costa e Silva<sup>3</sup>  
Alexandre Rocha Bueno<sup>4</sup>

## Resumo

O potencial do cálcio em controlar inclusões de óxidos e sulfetos é de reconhecido interesse no tratamento de aços. A determinação de dados termodinâmicos do sistema Fe-O-Ca possibilita melhor controle das propriedades finais. Entretanto, o baixo ponto de ebulição e a forte afinidade do oxigênio pelo cálcio e outros elementos metálicos, dificultam a obtenção destes dados em elevadas temperaturas. Empregando o método CALPHAD, através do programa THERMO-CALC, foi realizada uma avaliação crítica dos dados termodinâmicos de Ca e O em ferro líquido. As limitações resultantes da pequena quantidade de dados experimentais para o sistema ternário Fe-O-Ca e as possíveis interações causadas por outros elementos são discutidas.

**Palavras-chave:** Termodinâmica computacional; Aços especiais; Sistema Fe-O-Ca.

## A PRELIMINARY EVALUATION OF THE Ca-O EQUILIBRIA IN LIQUID IRON

### Abstract

The potential of the calcium in controlling inclusions of oxides and sulfides is of recognized interest in the treatment of steels. The determination of thermodynamic data of the Fe-O-Ca system makes possible better control of the final properties. However, the low boiling point and the strong affinity of the oxygen for the calcium and other metallic elements, they hinder the obtaining of these data in high temperatures. Using the CALPHAD method, through the THERMO-CALC program, the thermodynamic data of Fe-O-Ca in liquid iron was critically assessed. The resulting limitations of the small amount of experimental data for the ternary Fe-O-Ca system and the possible interactions caused by other elements are discussed.

**Key words:** Thermodynamics computational; Special steels; Fe-O-Ca system

---

<sup>1</sup> Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

<sup>2</sup> Engenheiro Metalúrgico, Membro da ABM, PhD, Professor Associado; Pontifícia Universidade Católica, Rua Marques de São Vicente, 225-DCMM, 22453-900 Rio de Janeiro, RJ; [avillez@dcmm.puc-rio.br](mailto:avillez@dcmm.puc-rio.br).

<sup>3</sup> Engenheiro Metalúrgico, Membro da ABM, PhD, Diretor Técnico do Instituto Brasileiro da Qualidade Nuclear e Professor da EEIMVR-UFF, Av. Gen Justo 365, 4º andar, 20021-130 Rio de Janeiro, RJ; [andrecs@ibqn.com.br](mailto:andrecs@ibqn.com.br)

<sup>4</sup> Engenheiro Químico, D.Sc., Pesquisador, Pontifícia Universidade Católica, Rua Marques de São Vicente, 225-DCMM, 22453-900 Rio de Janeiro, RJ; [arbueno@rdc.puc-rio.br](mailto:arbueno@rdc.puc-rio.br)

## INTRODUÇÃO

O rápido desenvolvimento tecnológico nos últimos anos tem gerado uma crescente demanda pelo projeto e produção de aços avançados progressivamente mais limpos, tornando necessário reduzir e controlar a presença de impurezas em aços. Uma das etapas fundamentais na produção de aços avançados de alta qualidade é a etapa de refino. Nesta etapa, ocorrem as reações entre o banho metálico líquido e a escória líquida, sendo também, a etapa onde a formação de inclusões tem sua origem pela interação do metal líquido com as diversas superfícies do equipamento (inclusões exógenas) e ou pela solubilização de gases e outros elementos de liga que posteriormente se precipitam durante o vazamento do metal (inclusões endógenas). Por este motivo, controlar a quantidade, a forma, o tamanho e a composição das possíveis inclusões endógenas e restringir a presença de inclusões exógenas, são pontos críticos para o sucesso do projeto e produção de aços avançados.

Isto implica na necessidade de uma mais precisa descrição das propriedades termodinâmicas de formação de fases, em especial, a fase líquida. Entretanto, esta descrição não está disponível ou está desatualizada para alguns sistemas envolvendo o ferro líquido e o oxigênio, principal elemento formador de inclusões. Este tem sido o principal problema no uso de bancos de dados termodinâmicos na siderurgia.

Entre os sistemas considerados importantes na produção de aços, e principalmente aços avançados, tais como Interstitial Free (IF), TRIP, Duplex, alto cromo, etc., o sistema Fe-O-Ca é considerado um dos mais críticos na formação de inclusões em aços produzidos no Brasil. A capacidade de prever as fases precipitadas durante o processamento destes aços e, conseqüentemente, os teores dos elementos relevantes em solução, se torna essencial, e depende de modelos e dados termodinâmicos concisos. Entretanto, os bancos de dados disponíveis dos sistemas Fe-O-Ca ainda estão bastante incompletos ou apresentam discrepâncias quando comparados com os resultados experimentais recentes.

Devido à alta afinidade do oxigênio por outros elementos no banho metálico, o oxigênio é considerado o principal formador de inclusões no metal líquido. Sendo assim, a redução do potencial do oxigênio é importante para reduzir a formação de inclusões. A adição de fortes agentes desoxidantes é considerada bastante efetiva neste intento. O tratamento do aço pelo cálcio durante a etapa de refino é uma técnica bem estabelecida para o controle da composição de inclusões de óxidos e sulfetos.

Entretanto, o baixo ponto de ebulição do cálcio e a forte afinidade do oxigênio pelo cálcio e outros elementos metálicos, dificultam a obtenção de dados termodinâmicos precisos nas temperaturas de interesse na formação de aços.

Várias publicações têm sido reportadas sobre o equilíbrio de desoxidação do aço líquido.<sup>[1-4]</sup> Nestas, o equilíbrio termodinâmico durante a desoxidação do aço tem sido tratado pelo clássico modelo de parâmetros de interação conhecido por formalismo Wagneriano<sup>[5]</sup> para soluções muito diluídas. Entretanto, no caso de fortes desoxidantes este modelo tem apresentado falhas na descrição do equilíbrio termodinâmico em temperaturas elevadas e em condições extrapoladas. Mesmo em soluções muito diluídas os resultados apresentam distorções em relação aos resultados experimentais. O modelo chamado líquido-iônico também tem sido utilizado para descrever sistemas metal-oxigênio.<sup>[6]</sup> Uma das principais desvantagens deste modelo é a seleção de espécies neutras ou carregadas na fase

líquida, pois isto é realizado por rotinas de cálculo baseadas em tentativa e erro, o que torna a avaliação lenta e complicada com o aumento da ordem do sistema. O número de parâmetros a serem avaliados aumenta significativamente para sistemas de ordens mais elevadas, prejudicando o desenvolvimento de um banco de dados termodinâmicos mais compreensível. O modelo termodinâmico que será empregado neste trabalho é o modelo de solução associada (*associated solution model*).<sup>[7]</sup>

Este trabalho apresenta uma avaliação preliminar do equilíbrio Ca-O em ferro líquido empregando o método CALPHAD. A determinação de dados termodinâmicos deste sistema possibilitará melhor controle das propriedades finais em aços avançados através do controle da formação de inclusões. Os resultados obtidos neste trabalho serão utilizados posteriormente na elaboração de um banco de dados termodinâmicos mais adequado de modo a efetuar-se a correta descrição do equilíbrio de fases do sistema Fe-O-Ca, aumentando com isto a compreensão dos parâmetros que envolvem a formação de inclusões neste sistema.

## O SISTEMA FE-O-CA

Dados experimentais do sistema binário Ca-Fe são escassos na literatura. O Ca é virtualmente insolúvel em ferro líquido. Sponseller<sup>[1]</sup> determinou em seu trabalho que a solubilidade do Ca líquido em ferro líquido a 1600 °C e 14 atm foi de 320 ppm. Schurmann<sup>[8]</sup> determinou através de dados de análise térmica que a solubilidade do Fe em Ca líquido é < 100 ppm no intervalo de temperaturas de 900 a 1200 °C. O sistema Ca-Fe não foi determinado completamente não havendo uma descrição satisfatória publicada para as funções termodinâmicas do sistema. Os bancos de dados IRSID e SSOL (SGTE)<sup>[9]</sup> não apresentam informações sobre os parâmetros de interação Ca-Fe na fase líquida e nem de solubilidade mútua em fase sólida. O fato de Fe e Ca serem quase imiscíveis na fase líquida nas temperaturas típicas de fabricação de aço permite propor uma solução regular para este líquido e estimar o parâmetro de interação empregando o limite de solubilidade do Ca no Fe líquido.<sup>[1]</sup>

Kowalski e Spencer<sup>[10]</sup> estudaram o sistema binário Fe-O usando um modelo de solução associada para descrever a fase líquida considerando o Fe, FeO e FeO<sub>1,5</sub> como as espécies presentes. Na concepção deste modelo as espécies estariam em uma mesma subrede na fase líquida, não sendo considerada a presença do oxigênio dissociado nesta fase. A descrição deste modelo para os parâmetros de interação de Fe-O, Fe-FeO e FeO-FeO<sub>1,5</sub> foram utilizados neste trabalho.

Embora existam bancos de dados termodinâmicos relativos ao sistema Fe-O-Ca, existe uma grande discrepância entre estes e os dados experimentais recentes. As atuais bases de dados apresentam falhas significativas, principalmente em dados referentes à fase líquida, que limitam a aplicação dos mesmos. Vários fatores são apontados como possíveis explicações para estas discrepâncias entre as avaliações já publicadas: dificuldade na análise acurada das concentrações de cálcio e oxigênio no ferro líquido em temperaturas elevadas; possível contaminação das amostras; falha no sensor de oxigênio por uma possível reação de oxidação na interface do eletrólito.<sup>[11]</sup> O conjunto de dados experimentais empregados nesta análise foram considerados os mais isentos de erros ou influências de outros elementos presentes na solução líquida.

## MODELO PROPOSTO

O modelo de solução associada<sup>[7]</sup> procura descrever uma solução líquida que apresenta ordem de curto alcance através da inclusão de aglomerados de átomos na descrição da entropia da solução. Estas espécies associadas estabelecem um equilíbrio com os demais componentes da solução que pode ser descrito por uma reação química. Nesta proposta, considerando o sistema ternário metal líquido Fe-Ca-O, onde o Fe é o solvente, Ca e O são os solutos, a solução metal líquido é assumida não ter o oxigênio livre dissolvido na forma dissociada (atômica neutra). Todo o oxigênio dissolvido encontra-se envolvido, como se estivesse em uma rede parecida com a de um cristal, por átomos de ferro e/ou átomos do metal Ca, formando moléculas associadas em solução. É também assumido que a solução contém o metal Ca dissolvido na forma dissociada bem como a presença de espécies CaO, FeO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dissolvidas na solução.

As interações entre as espécies Ca-FeO, Fe-Ca, Fe-CaO e CaO-FeO na fase líquida são empregadas para descrever a energia de Gibbs da solução do sistema ternário Fe-O-Ca.

As vantagens desta proposta são a simplicidade de cálculo, a facilidade de se introduzir outros elementos posteriormente sem um aumento significativo no número de parâmetros a serem calculados e avaliados e, principalmente, a compatibilidade imediata com o bando de dados SSOL do Themocalc.<sup>[9]</sup>

## METODOLOGIA

O enfoque CALPHAD (*Computer Calculation of Phase Diagrams*) foi discutido em detalhe em publicações anteriores.<sup>[12,13]</sup> Em geral, no enfoque CALPHAD escolhe-se descrever a energia livre de Gibbs, G, em função da temperatura, pressão e composição. Pelo mesmo princípio, dados experimentais de qualquer tipo, sejam termodinâmicos ou derivados de diagramas experimentais de equilíbrio de fases, dão informações importantes sobre o valor relativo da função escolhida, G. Escolhendo-se modelos matemáticos adequados para descrever a dependência de G com a temperatura, pressão e composição é possível obter equações que descrevam estas propriedades para todas as fases possíveis de existir em um sistema. Definidas as condições em que determinado sistema se encontra, é possível minimizar a energia livre total do sistema, determinando assim, sua configuração de equilíbrio.

A etapa inicial consiste na coleta e na avaliação crítica de dados experimentais disponíveis, termodinâmicos e de diagramas de fases, publicados na literatura. Os dados experimentais de solubilidade do cálcio e oxigênio em ferro líquido em equilíbrio com CaO sólido na fase líquida a 1873K foram obtidos por Miyashita,<sup>[14]</sup> Ototani,<sup>[4]</sup> Gustafsson,<sup>[2]</sup> Han,<sup>[15]</sup> Kimura,<sup>[16]</sup> Ozawa,<sup>[17]</sup> Seo,<sup>[18]</sup> e a 1823K por Kobayashi<sup>[3]</sup> e Fujiwara.<sup>[19]</sup>

No trabalho de Kimura<sup>[16]</sup> há indicações que o sistema pode não ter alcançado o equilíbrio termodinâmico. O resultado apresentado por Ozawa<sup>[17]</sup> pode ter sofrido influência por contaminação por alumínio e enxofre. Há indícios de possível contaminação por enxofre e carbono nos experimentos realizados por Miyashita.<sup>[14]</sup> Han<sup>[15]</sup> determinou a solubilidade do cálcio e oxigênio em ferro líquido em equilíbrio com CaO<sub>(s)</sub> e de cálcio e enxofre em ferro líquido em equilíbrio com CaS<sub>(s)</sub>, simultaneamente, podendo ter o enxofre influenciado os resultados. No trabalho de Ototani,<sup>[4]</sup> existe a possibilidade de ter ocorrido uma pequena contaminação por

enxofre, porém não foi possível, neste momento, avaliar a influência sobre os dados experimentais. As possíveis contaminações por enxofre, carbono e alumínio, podem afetar a solubilidade do cálcio em ferro líquido pela formação de sulfetos, carbeto e aluminatos de cálcio. Os dados experimentais de Kobayashi<sup>[3]</sup> e Fujiwara<sup>[19]</sup> obtidos a 1823K foram utilizados apenas para comparação com os resultados desta avaliação. Os dados experimentais de Gustafsson,<sup>[2]</sup> Ototani<sup>[4]</sup> e Seo,<sup>[18]</sup> foram utilizados neste trabalho, acompanhando a proposta de Jung et al.<sup>[20]</sup>

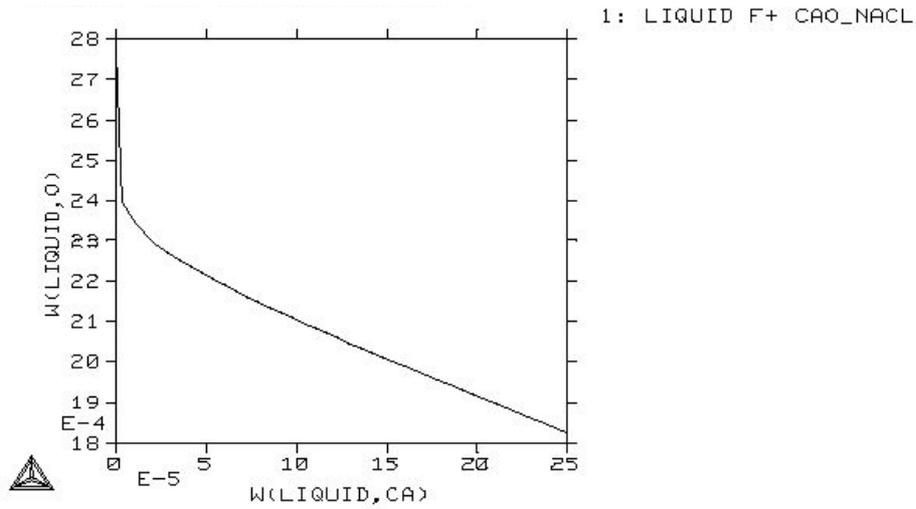
A etapa seguinte trata a otimização dos parâmetros usando o módulo PARROT do programa ThermoCalc.<sup>[21]</sup> As demais fases não otimizadas neste trabalho tiveram a descrição tomada do banco de dados SSOL3 (SGTE).<sup>[9]</sup> Para a fase líquida, além da descrição do SSOL e considerando o modelo proposto, foram introduzidos e ajustado parâmetros de interação binária de primeira ordem para a fase líquida de Fe-Ca e de primeira e segunda ordens de Fe-CaO.

Após a obtenção de valores razoáveis para cada um dos parâmetros otimizados separadamente, uma nova otimização foi realizada considerando todos os parâmetros envolvidos. Nesta avaliação preliminar não foi considerado o efeito da temperatura sobre os parâmetros. O resultado final é comparado com a avaliação realizada por Jung e Pelton<sup>[20]</sup> e com os dados experimentais de solubilidade de cálcio e oxigênio em ferro líquido em equilíbrio com o CaO<sub>(s)</sub>.

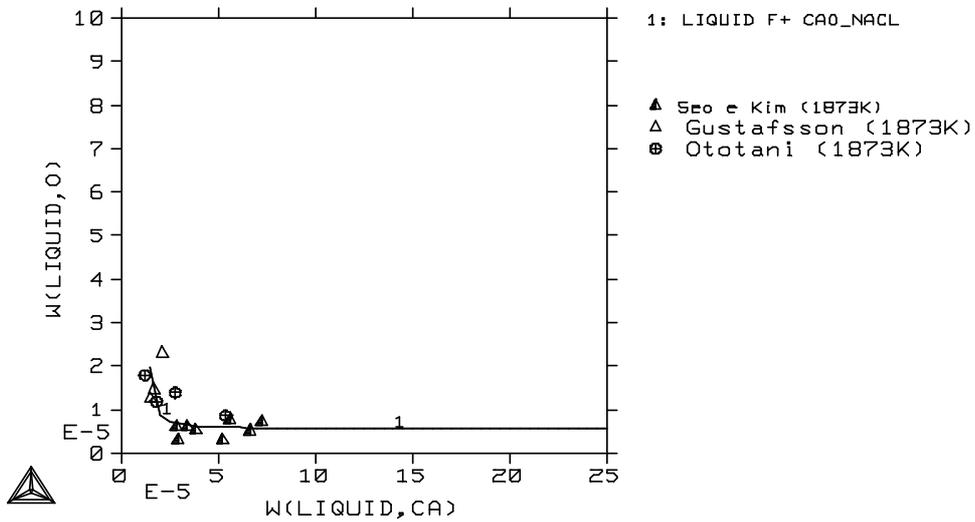
## RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 mostra a solubilidade de cálcio e oxigênio em ferro líquido em equilíbrio com o CaO<sub>(s)</sub> calculada através do uso do banco de dados IRSID do SGTE. A concentração de oxigênio é consideravelmente maior que os valores experimentais, cerca de duas ordens de grandeza. A Figura 2 compara o resultado da otimização com os dados experimentais de Gustafsson,<sup>[2]</sup> Ototani<sup>[4]</sup> e Seo.<sup>[18]</sup> Verifica-se que a concentração de oxigênio é praticamente constante a partir de 50 ppm de cálcio. A curva representa uma baixa solubilidade e uma forte interação Ca-O em ferro líquido. Verifica-se uma boa concordância entre o resultado obtido a partir do modelo proposto neste trabalho e os dados experimentais utilizados na otimização.

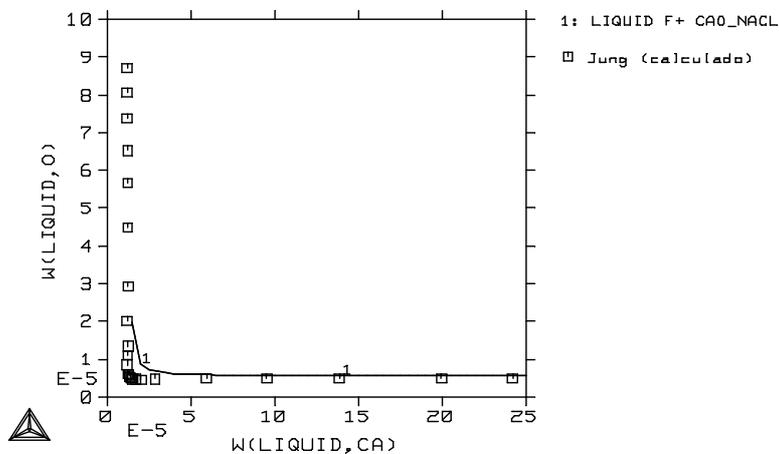
A Figura 3 apresenta a solubilidade de cálcio e oxigênio em ferro líquido em equilíbrio com CaO<sub>(s)</sub> calculada a partir do modelo proposto neste trabalho, comparado com o resultado da avaliação realizada por Jung et al.<sup>[20]</sup> Na região de baixa concentração de cálcio e oxigênio a curva de solubilidade calculada por Jung et al. apresenta uma curvatura mais acentuada que a calculada neste trabalho. Nesta análise, o CaO<sub>(s)</sub> começa a precipitar a partir de aproximadamente 17ppm de Ca e continua até que a concentração de oxigênio decresça para aproximadamente 5ppm. Na presente avaliação, o CaO<sub>(s)</sub> começa a precipitar a partir de aproximadamente 19ppm e continua até que a concentração de oxigênio se reduza para aproximadamente 6ppm.



**Figura 1.** Solubilidade de cálcio e oxigênio no ferro líquido em equilíbrio com  $\text{CaO}_{(s)}$  calculada a partir do banco de dados IRSID (SGTE).

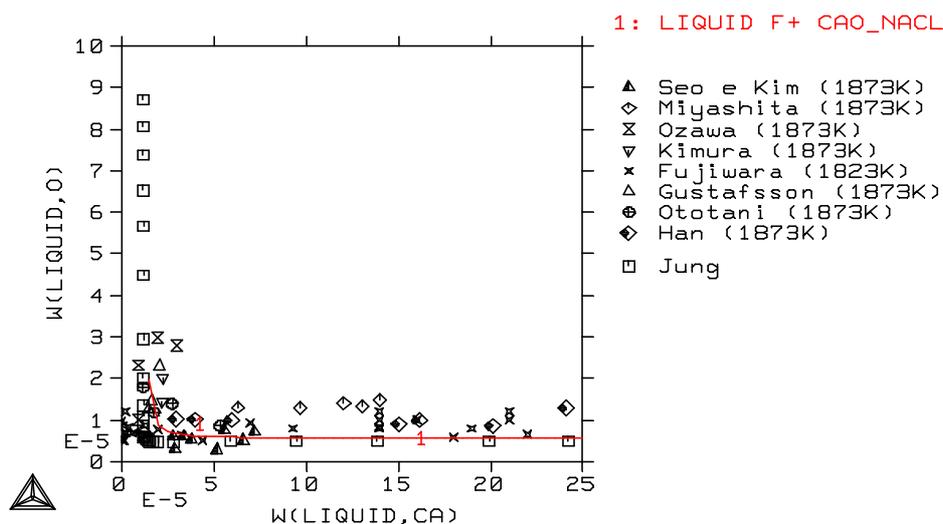


**Figura 2.** Solubilidade de cálcio e oxigênio em ferro líquido em equilíbrio com  $\text{CaO}_{(s)}$  calculada a partir do modelo proposto neste trabalho, comparado com os dados experimentais de Gustafsson,<sup>[2]</sup> Ototani<sup>[4]</sup> e Seo.<sup>[18]</sup>



**Figura 3.** Solubilidade de cálcio e oxigênio em ferro líquido em equilíbrio com  $\text{CaO}_{(s)}$  calculada a partir do modelo proposto neste trabalho, comparado com o resultado da avaliação realizada por Jung e Pelton.<sup>[20]</sup>

A Figura 4 apresenta a solubilidade de cálcio e oxigênio em ferro líquido em equilíbrio com  $\text{CaO}_{(s)}$  calculada a partir do modelo proposto neste trabalho, comparada com os dados experimentais a 1873K e com o resultado da avaliação realizada por Jung et al.<sup>[20]</sup> Os dados experimentais de solubilidade do cálcio e oxigênio a 1823K também foram incluídos para comparação. O resultado desta avaliação preliminar apresenta bom ajuste com todos os dados experimentais, mesmo com os que não foram utilizados na otimização. Existe uma razoável concordância entre a avaliação anterior realizada por Jung et al.<sup>[20]</sup> e a apresentada neste trabalho.



**Figura 4.** Solubilidade de cálcio e oxigênio em ferro líquido em equilíbrio com  $\text{CaO}_{(s)}$  calculada a partir do modelo proposto neste trabalho, comparado com os dados experimentais a 1873K e 1823K e com o resultado da avaliação realizada por Jung et al.<sup>[20]</sup>

A Tabela 1 apresenta os valores dos parâmetros de interação otimizados neste trabalho.

**Tabela 1.** Modelo e parâmetros na otimização preliminar do sistema Fe-O-Ca.

	Modelo	Parâmetros
Líquido	Solução Associada	$L_{0,Fe-CaO}^T = -3.15406 \times 10^6$ $L_{1,Fe-CaO}^T = -3.29506 \times 10^6$ $L_{0,Fe-Ca}^T = 120000$

## CONCLUSÕES

O modelo proposto neste trabalho permite calcular de forma simplificada a solubilidade de cálcio e oxigênio em ferro líquido em equilíbrio com o  $\text{CaO}_{(s)}$ . Apesar das limitações resultantes da pequena quantidade de dados experimentais foi possível se obter uma razoável descrição da fase líquida. O resultado do presente trabalho indica a necessidade de uma adequação dos bancos de dados termodinâmicos para uma correta avaliação do sistema Fe-O-Ca.

Naturalmente, como no banho líquido há outros elementos que podem também apresentar grande afinidade pelo oxigênio ou pelo cálcio, faz-se necessário a incorporação destes elementos em trabalhos futuros visando ampliar a descrição dos possíveis equilíbrios termodinâmicos neste sistema e em sistemas de multicomponentes.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro durante a realização desta pesquisa.

## REFERÊNCIAS

- 1 SPONSELLER, D.L. and FLINN, R.A., Transactions of The Metallurgical Society of AIME, v. 230, June 1964, p. 876-888.
- 2 GUSTAFSSON, S. And MELLBERG, P-O, Scandinavian Journal of Metallurgy, 9, 1980, p. 111-116.
- 3 KOBAYASHI, S., OMORI, Y. and SANBONGI, K., Transactions ISIJ, vol. 11, 1971, p. 260-269.
- 4 OTOTANI, T., KATAURA, Y. and DEGAWA, T., Transactions ISIJ, vol. 16, 1976, p. 275-282.
- 5 WAGNER, C., Thermodynamics of Alloy, Addison-Wesley, Reading MA, 1962, p. 51.
- 6 HILLERT, M., SELLEBY, M. and SUNDMAN, B., Metallurgical Transaction A, v. 21A, October 1990, p. 2759-2776.
- 7 SCHMID, R. And CHANG, A., CALPHAD vol. 9, nº 4, 1985, p. 363-382.
- 8 SCHÜRMAN, E., FÜNDERS, P. and LITTERSCHEIDT, H., Arch. Eisenhüttenwes, 46(10), 1975, p. 619-622.
- 9 SGTE, SGTE Solution database, Thermocalc Program. 1994, Stockholm: TCAB.
- 10 KOWALSKI, M. and SPENCER, P.J., CALPHED vol. 19, nº 3, 1995, p. 229-243.
- 11 TURKDOGAN, E.T., Steel Research, 62, nº 9, 1991, p. 379-382.
- 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 COSTA E SILVA, A. e AVILLEZ, R.R., Avaliação de precipitados em aços baixo carbono IF (Interstitial Free) através da termodinâmica computacional. in 56 Congresso Anual da ABM. 2001. Belo Horizonte: ABM São Paulo SP.
- 14 MIYASHITA, Y., NISHIKAWA, K., Tetsu-to-Hagané, vol. 57, 1971, p. 1969-1975.
- 15 HAN, Q., ZHANG, X., CHEN, D. And WANG, P., Metallurgical Transaction B, vol. 19B, August 1988, p. 617-622.
- 16 KIMURA, T. and SUITO, H., Metallurgical and Materials Transactions B, vol. 25B, February 1994, p. 33-42.
- 17 OZAWA, M., Iron Steel Institute of Japan, 1975, p. 6.
- 18 SEO, J.D. and KIM, S.H., Bull. Kor. Inst. Met. Mater. (Korea), vol. 12, 1999, p. 402-410.
- 19 FUJIWARA, H., TANO, M., YAMAMOTO, K. and ICHISE, E., ISIJ International, vol. 35, nº 9, 1995, p. 1063-1071.
- 20 JUNG, IN-HO, DECTEROV, S. A., and PELTON, A.D., Metallurgical and Materials Transactions B, vol. 35B, June 2004, p. 493-507.
- 21 Thermo-calc Software: <http://www.thermocalc.com>, Stockholm, Sweden, 1985.