

# APLICAÇÕES DA TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL A ACIARIA<sup>1</sup>

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

## **Resumo**

Embora durante um longo período o desenvolvimento dos processos de aciaria tenha se dado de forma bastante empírica, o projeto e controle destes processos dependem do conhecimento do estado de equilíbrio termodinâmico dos sistemas em questão. A complexidade destes problemas de equilíbrio, entretanto, limita, em muitos casos, a possibilidade de soluções por métodos simples. A termodinâmica computacional viabiliza a solução destes problemas com um número limitado de simplificações, uma mudança significativa em relação aos métodos até então aplicados.

No presente trabalho, através de exemplos de equilíbrios relevantes, é demonstrado como a aplicação da termodinâmica computacional permite determinar o estado de equilíbrio de sistemas importantes para o aciarista. Casos em que tendências e previsões relevantes são avaliadas, tais como a avaliação da segregação de solidificação, são também discutidos.

Conclui-se que o emprêgo da termodinâmica computacional viabiliza a avaliação de forma relativamente simples e direta de vários equilíbrios importantes em aciaria. Estas avaliações podem ser decisivas para reduzir o tempo e os gastos no desenvolvimento de novas rotas de elaboração e de novos aços.

**Palavras-chave:** termodinâmica computacional, inclusões não-metálicas, segregação

---

<sup>1</sup> Trabalho apresentado no XXXVI COAÇO, 2005 Vitória, ES, 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

Durante um longo período do século passado os processos de aciaria foram desenvolvidos de forma basicamente empírica. Na década de 1940 iniciou-se o desenvolvimento significativo de metodologias para o tratamento de problemas de equilíbrio termodinâmico em ligas metálicas líquidas e, no final da década de 1960 a aplicação sistemática de modelos físicos e matemáticos, aliada ao desenvolvimento da área computacional, começou a viabilizar a compreensão dos principais fenômenos relevantes para a eficiência dos processos de aciaria.

Parte da complexidade associada a este desenvolvimento certamente se deveu às elevadas temperaturas de processo, que dificultam desde a simples observação do processo até a realização de medidas fundamentais ao acompanhamento e compreensão do processo. Adicionalmente, boa parte dos processos mais eficientes opera em condições distantes daquelas de equilíbrio termodinâmico e, embora o atual estado do conhecimento da cinética destes processos permita compreender este desvio do equilíbrio, muitas explicações preliminares foram baseadas em premissas que contrariavam a termodinâmica do processo. Hoje é bem estabelecido que o conhecimento do estado de equilíbrio, “para onde o sistema vai” é fundamental para o modelamento e compreensão dos processos que se passam e são concluídos ainda fora de equilíbrio. Por outro lado, processos que se passam próximo ao equilíbrio, ou em que o equilíbrio termodinâmico é, praticamente, atingido, envolvem sistemas muito complexos, multi-componente e, em geral, duas ou mais fases, não sendo tratáveis pelos métodos simplificados desenvolvidos antes da década de 1970.

Este cenário levou a duas conseqüências importantes: a) fomentou o desenvolvimento de modelos empíricos ou semi-empíricos para o controle e projeto de processos de aciaria, com as limitações associadas a este empirismo, e b) consolidou um relativo descrédito na capacidade da termodinâmica auxiliar no desenvolvimento e compreensão dos processos que ocorrem na aciaria. A ênfase no ensino da termodinâmica focalizado nos métodos de cálculo baseados nos enfoques simplificadores ao invés da valorização dos conceitos fundamentais e do potencial da termodinâmica como ciência, contribuíram para esta segunda conseqüência, mesmo depois do desenvolvimento de técnicas alternativas mais modernas.

Assim, embora técnicas de cálculo termodinâmico automatizadas estejam estabelecidas e disponíveis desde de, pelo menos, da década de 1980, sua introdução na aciaria vem sendo lenta. Embora as ferramentas de cálculo disponíveis não sejam, em sua maioria, muito “amigáveis” (*user-friendly*) o autor acredita que a maior barreira à sua implantação em mais larga escala na siderurgia e, em particular, na aciaria, esteja ligada a dificuldade do ensino da termodinâmica se adaptar à disponibilidade dos novos métodos e novas ferramentas.

Neste trabalho são apresentadas e discutidas algumas aplicações da chamada “termodinâmica computacional” à solução de problemas de aciaria, destacando as vantagens e limitações desta técnica quando comparada às principais alternativas para a avaliação do estado de equilíbrio nos processos.

## 2. EQUILÍBRIOS EM ACIARIA

Os principais equilíbrios importantes em aciaria envolvem sistemas multi-fase tais como: metal-óxido (metal-escória, metal-refratário, metal-inclusões não-metálicas), metal líquido-metal sólido, metal-gás. Nestes sistemas, em vista da complexidade das ligas à base de ferro e dos processos de refino, todas as fases são multi-componentes, isto é, contém vários elementos químicos ou “espécies”. Assim, além da necessidade de se conhecer a tendência à reação química entre os elementos ou “espécies” presentes, é necessário conhecer como estes elementos ou espécies se comportam quando se encontram em solução em uma fase multi-componente.

Em função das elevadas temperaturas e da pressão moderada a baixa reinante nos processos de aciaria, o tratamento das misturas de gases é bastante simples, podendo ser realizado como se fossem misturas de gases ideais.

### 2.1 Soluções Metálicas- o enfoque clássico

As soluções metálicas apresentam uma maior complexidade, pois se desviam significativamente do comportamento ideal. Evidência clara deste desvio é o chamado “efeito térmico das ferro-ligas” conhecido por todo aciarista - a dissolução do silício no aço, por exemplo, produz um efeito muito diferente, sobre a temperatura, do que a dissolução do manganês. Assim, foi preciso desenvolver uma metodologia que viabilizasse o cálculo da “tendência à reação química” (ou *atividade*) dos elementos em solução nos aços.

Um método de tratamento matemático que minimizasse operações matemáticas necessárias ao cálculo foi desenvolvido e consolidado na década de 1950 (1, 2). Nesta formulação, privilegiou-se a tabulação de valores que dependessem linearmente da temperatura e da composição química, considerando as ferramentas computacionais da época: papel, lápis, régua de cálculo e tábua de logaritmos.

A variação de energia livre associada ao processo de solução de um elemento no ferro líquido era expressa através de um coeficiente de atividade da lei de Henry ( $\gamma_i^0$ ) ou de uma “variação de energia livre de formação da mistura a 1%” ( $\Delta G_i^{1\%}$ ), relacionados através de:

$$\Delta G_i^{1\%} = RT \ln \frac{\gamma_i^0 M_{Fe}}{100 M_i} \quad (1)$$

Uma evidência da busca pela praticidade dos cálculos está no fato que, até hoje, só se encontra valores tabelados para o efeito da temperatura sobre  $\Delta G_i^{1\%}$ , que é linear, enquanto  $\gamma_i^0$  é tabelado para 1873K, para evitar a expressão da variação exponencial com a temperatura, uma dificuldade de cálculo na era “pré-calculadora eletrônica”.

A atividade de um elemento  $i$ , em solução no ferro, na presença de outros solutos  $j$  era então expressa como compreendendo um efeito da composição química e um coeficiente que refletiria o efeito das interações entre os solutos, obtido através de uma expansão em série de Taylor do seu logaritmo decimal, visando, também, simplificar, tanto quanto possível, os cálculos.

$$a_i = f_i \%_i \quad \log a_i = \log f_i + \log \%_i \quad (2)$$

$$\log f_i = \sum_j e_i^j \%_j + \sum_j r_i^j (\%_j)^2 + \dots \quad (3)$$

É evidente que, ainda assim, os cálculos resultantes não eram nada convidativos. Se, por exemplo, as interações de primeira ordem tivessem de ser consideradas, não era possível obter uma solução analítica, e o método de tentativa e erro era o único caminho possível. Naturalmente, a termodinâmica das soluções metálicas líquidas, mesmo simplificada por Wagner, Chipman, Elliott e outros, não se tornou um assunto muito popular nas aciarias.

## **2.2 O problema das misturas de óxidos**

Nos casos em que a presença de óxidos deve ser considerada, a situação se torna ainda mais complexa. A dificuldade em conhecer a estrutura das escórias e das misturas de óxidos, limita a possibilidade de prever a tendência a reagir dos óxidos presentes em escórias, refratários e inclusões não-metálicas, exceto nas situações mais simples (saturação e compostos de composição definida). Embora modelos termodinâmicos para prever o comportamento dos óxidos nestas misturas tenham sido formulados já na década de 1960 (3), nenhum destes modelos é passível de tratamento “simplificado” o suficiente para as ferramentas “pré-calculadora”. Estabeleceu-se como alternativa a consulta a diagramas de fases ternários e, eventualmente a formulas empíricas que “ocultavam” o modelo de comportamento da escória (um exemplo interessante são as fórmulas para previsão de desfosforação em conversor, como a de Healy (4).

O cenário pré-calculadora, portanto, é representado pela necessidade de uso de dois ou três modelos termodinâmicos completamente diferentes para a previsão do comportamento dos solutos (dependendo da fase; gás, metal líquido ou óxidos-escória, refratário, inclusões), eventualmente associados à consulta a diagramas e, certamente associado a uma vasta consulta a tabelas de dados e coeficientes. O esforço despendido tanto na compreensão do problema, como no aprendizado dos métodos de solução, como na localização e consulta dos diagramas e tabelas de dados raramente era justificado pelos resultados obtidos pelo aciarista “típico”.

## **2.3 A “termodinâmica computacional”**

A percepção de que a determinação do equilíbrio de sistemas com diversos componentes e várias fases, com a precisão necessária para ser útil ao aciarista, não é prática com o emprêgo dos métodos descritos acima, aliada a disponibilidade de computadores e calculadoras a partir da década de 1970, levou ao desenvolvimento da chamada “termodinâmica computacional”.

O conceito termodinâmico fundamental é a percepção de que em um sistema multi-componente, multi-fásico, a temperatura e pressão constantes, as fases presentes, suas composições e quantidades se ajustarão de forma a atingir um mínimo para o valor de uma função termodinâmica do sistema, a sua energia livre de Gibbs.

Assim, existem dois problemas importantes na termodinâmica computacional:

- a) Como descrever a energia livre de Gibbs de cada uma das fases possíveis em função da temperatura, pressão e composição química e;
- b) Como calcular a combinação de fases, suas composições e quantidades que resultarão em um mínimo da energia livre de Gibbs do sistema.

O segundo problema é, fundamentalmente, um problema matemático e não de termodinâmica. Para o engenheiro metalúrgico ou aciarista compreendê-lo é tão

relevante como compreender os algoritmos de programação linear que conduzem a composição de carga de custo mínimo para uma aciaria elétrica.

O primeiro problema, tem duas vertentes: Em primeiro lugar, é preciso formular modelos matemáticos que descrevam de forma satisfatória o comportamento das soluções reais. Presentemente, para cada tipo de fase envolvida em processos de aciaria (metal líquido, metal sólido, escória, inclusões, refratários e gás) há, pelo menos, dois modelos alternativos capazes de fornecer resultados satisfatórios. Em segundo lugar, é preciso ajustar os coeficientes dos modelos às medidas experimentais. A termodinâmica ainda é uma ciência cuja capacidade de fazer previsões é limitada pela existência de dados experimentais. Uma vez ajustados os coeficientes de determinado modelo à determinada fase, armazena-se esta informação em “bancos de dados” termodinâmicos. Como a estrutura de termodinâmica é tal que as funções termodinâmicas de determinada fase são relacionadas entre si, basta escolher uma das funções para a constituição do banco de dados. A maior parte dos bancos de dados comercialmente disponíveis armazena descrições polinomiais da energia livre de Gibbs das fases, em função da composição química e da temperatura (e, no caso dos gases, da pressão).

Para o aciarista (ou metalurgista) moderno, é suficiente conhecer a estrutura da termodinâmica computacional, o que significa “o mínimo da energia livre de Gibbs” e como esta condição de equilíbrio se reflete no equilíbrio entre fases. Ao usar um programa de termodinâmica computacional, não é importante, para o usuário, conhecer em detalhe qual o modelo empregado para descrever cada fase, desde que este tenha sido adequadamente selecionado pelo desenvolvedor do programa. Da mesma forma, não é necessário buscar dados em tabelas ou gráficos, pois estes devem ter sido as fontes usadas no desenvolvimento do banco de dados, para ajustar os coeficientes. É necessário, entretanto, conhecer as limitações de uso (faixas de composição química, de temperatura, etc.) estabelecidas pelo desenvolvedor do banco de dados. Extrapolações além dos limites recomendados podem levar a resultados não-confiáveis.

### 3. Exemplos de Aplicação

#### 3.1 Formulação de Problemas Simples

O primeiro ponto importante na aplicação da termodinâmica à aciaria é, naturalmente, formular da melhor maneira possível o problema. Como não existem as limitações usuais (associadas ao método de cálculo), a formulação pode ser o mais objetiva possível, como indicado nos dois exemplos abaixo.

É essencial compreender que o cálculo de um equilíbrio qualquer implica na solução de um sistema de equações simultâneas. A matemática indica que há um número de incógnitas aceitável para um sistema de equações: havendo incógnitas demais, o sistema não pode ser resolvido de forma única e, havendo equações demais, o problema só pode ser resolvido se as equações forem dependentes. Em termodinâmica, a relação entre o número de equações a resolver e o número de variáveis é expresso através da regra das fases de Gibbs:

$$P + F = C + 2 \quad F = C - P + 2 \quad (4)$$

Usualmente, em termodinâmica computacional, interpreta-se esta regra como estabelecendo que: Se não definimos *a priori* que determinada fase deve estar presente, precisamos definir  $C+2$  variáveis (onde  $C$  é o número de constituintes ou elementos) para que o sistema de equações tenha solução possível e única.

### 3.1.1 Desoxidação por Alumínio

Supondo que a desoxidação por alumínio de um aço se passe até atingir o equilíbrio, a quantidade de alumínio a adicionar, no vazamento, é definida pelo teor de oxigênio inicial do aço e o teor de oxigênio desejado, em solução no aço, ao fim da desoxidação. O problema pode ser formulado, então, como indicado na Tabela 1.

**Tabela 1.** Cálculo da adição teórica de alumínio para a desoxidação de um aço

Condições definidas para o Cálculo	Resultado do Cálculo
Sistema composto por Fe-Al-O, $C=3$ . Condições ( $F=5$ ): Tamanho do sistema= $10^6$ g (1 ton de aço) %O total= 600 ppm %O no aço= 6 ppm $T=1873$ K ( $1600^\circ\text{C}$ ) $P=10^5$ Pa (1 atm)	a) Fases Presentes: 998,7 kg de aço líquido contendo O=6ppm %Al=0,02% 1,3 kg de Alumina $\text{Al}_2\text{O}_3$ b) Quantidade total de Alumínio no sistema: 875 g

O resultado indica que o óxido formado será, efetivamente, alumina e que a quantidade teórica de alumínio a adicionar para esta desoxidação é de 0,875 kg/t de aço. Naturalmente, neste exemplo, o rendimento do alumínio e a eventual presença de escória não foram considerados, para facilitar a compreensão da sua formulação.

### 3.1.2 Efeito térmico da adição de Fe-Si ao aço

Supondo que se adicione 0,3% de silício a um aço, sob a forma de Fe-Si 70%, deseja-se determinar qual a temperatura final. Este problema é resolvido, normalmente, através de um balanço térmico, em que se assume a conservação de energia. A formulação neste caso envolve considerar que a entalpia do sistema é constante.

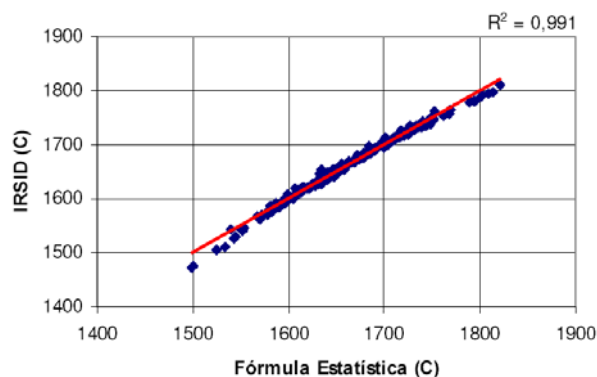
**Tabela 2.** Cálculo do efeito térmico de uma adição de Fe-Si

Condições definidas para o Cálculo Sistema composto por Fe-Si, C=2.	Resultado do Cálculo
a) Primeiro cálculo: Aço sem silício. Condições (F=4): Tamanho do sistema= $10^6$ g (1 ton de Fe) %Si no aço= 0 T=1873 K (1600°C) P= $10^5$ Pa (1 atm)	a) Fases Presentes: 1000 kg de aço líquido Entalpia= $1,34 \times 10^9$ J
b) Segundo cálculo Liga Fe-Si(ad.3 kg de Si) Cond. (F=4): Tamanho do sistema= 4286 g de Fe-Si %Si na liga= 70 T=298 K (25°C) P= $10^5$ Pa (1 atm)	b) Fases presentes: Si metálico e FeSi Entalpia= $-1,46 \times 10^6$ J
c) Terceiro cálculo Aço com Si. Condições (F=4): Tamanho do sistema= $10^6 + 4286$ g %Si no aço= 0,3 Entalpia= $1,34 \times 10^9$ J + $(-1,46 \times 10^6)$ J P= $10^5$ Pa (1 atm)	c) Fases presentes: $1,0043 \times 10^6$ g de aço líquido contendo %Si= 0,3 T=1870.31K (1597.16 C)

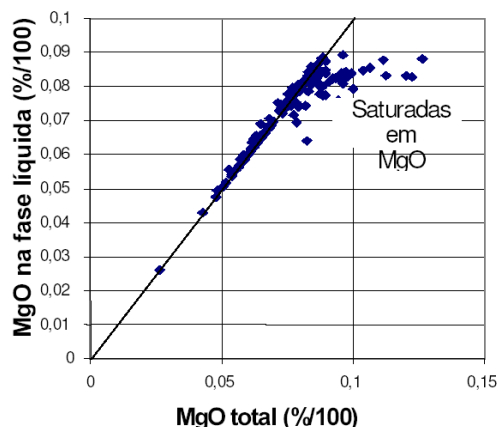
### 3.2 Problemas aplicados

#### 3.2.1 Saturação da Escória do Conversor em MgO

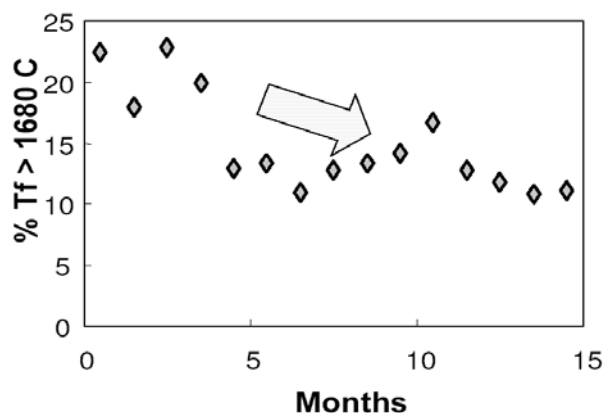
Conhecer a solubilidade do MgO em escórias de conversor é importante para o controle da agressividade aos refratários. Varias correlações empíricas já foram apresentadas na literatura e revistas por Chrisóstomo e colaboradores (5). A complexidade experimental limita o número de fatores que podem ser tratados nestas formulas empíricas. Chrisóstomo e colaboradores calcularam, através da termodinâmica computacional, a temperatura *liquidus* de escórias contendo CaO, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, MgO e MnO. Para fins práticos, foi realizada uma regressão multivariada da superfície *liquidus* assim calculada, que passou a ser empregada em um modelo de controle de processo. A Figura 1 mostra os resultados dos cálculos e a evolução da temperatura *liquidus* ao longo do tempo, após a implantação da formula desenvolvida no controle do processo da aciaria (5).



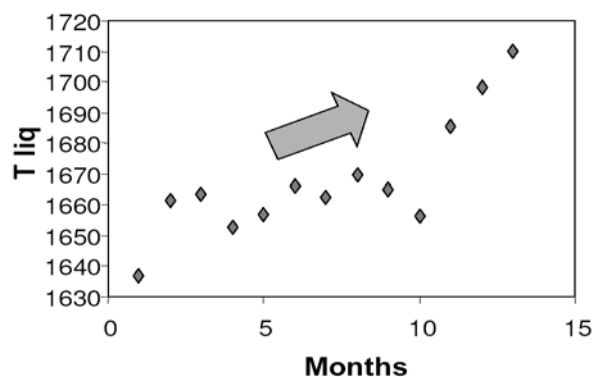
**Figura 1a.** Correlação entre a temperatura *liquidus* calculada por Thermo-calc (modelo IRSID) e fórmula estatística desenvolvida.



**Figura 1b.** Teor de MgO na fase líquida (calculado) em função do teor de MgO total da escória.



**Figura 1c.** Evolução da temperatura de fim de sopro no programa de proteção de refratários.



**Figura 1d.** Evolução da temperatura *liquidus* da escória no programa de proteção de refratários.

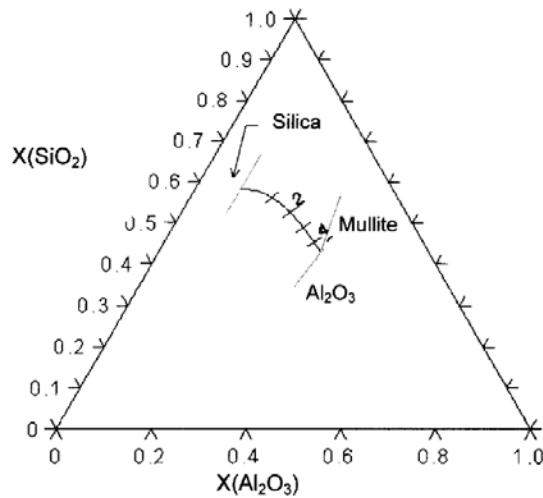
### 3.2.2 Controle de inclusões não-metálicas em aços especiais

Alguns aços modernos (tais como aços para cordoalha de pneus e aços para molas de válvula de motores de combustão interna, por exemplo) têm requisitos de limpeza interna extremamente rigorosos. Com alguma frequência, os critérios de limpeza exigem a formação de inclusões de alta deformabilidade (baixo ponto de fusão, de forma geral) e a eliminação de inclusões ricas em alumina (importante para a vida à fadiga, por exemplo). Nestes casos, adições de alumínio não são desejadas e o controle da absorção de alumínio (proveniente de contaminação da escória ou de ferro-ligas) é crítico para se garantir a formação das inclusões desejadas. Em trabalhos anteriores, alguns exemplos destes controles foram discutidos (6,7,8).

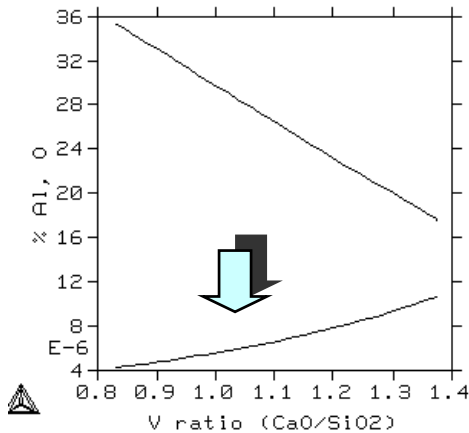
Assim, por exemplo, para um aço contendo 0,8%C, 0,6%Mn e 0,3%Si, é interessante garantir que as inclusões formadas no resfriamento, no sistema  $MnO-SiO_2-Al_2O_3$  tenham baixo ponto de fusão (visando deformabilidade na conformação posterior do arame). É possível calcular as concentrações de alumínio e oxigênio em solução no aço que conduzirão a estas inclusões, como mostra a Figura 2a. A obtenção destes teores de alumínio (e oxigênio) em solução só é possível através do controle cuidadoso da escória do forno panela. As Figuras 2b e 2c mostram as condições calculadas para



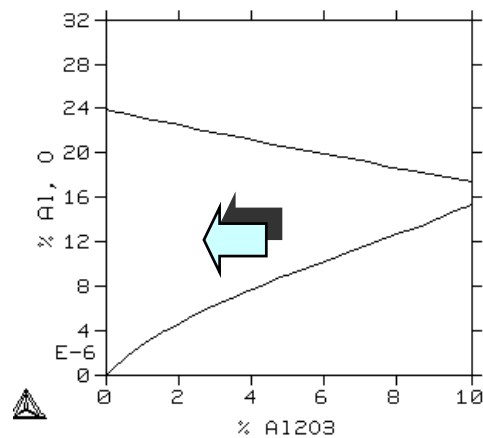
as escórias de forno panela usadas no refino deste aço. De posse destes resultados, é relativamente fácil selecionar faixas mais favoráveis de composição de escórias para desenvolver, experimentalmente, o processo de elaboração.



**Figura 2a.** Equilíbrio aço (0,8%C, 0,6%Mn e 0,3%Si)- MnO-SiO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 1823 K. As linhas tracejadas indicam saturação. A linha sólida indica o teor de Alumínio no aço, em ppm(7).

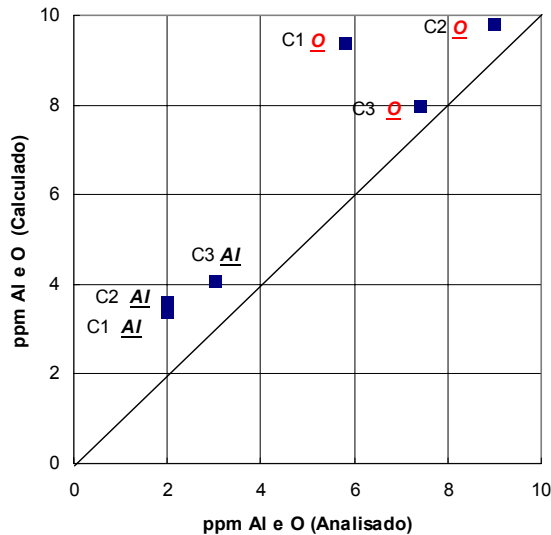


**Figura 2b.** Efeito da basicidade da escória sobre o teor de Al e O do aço (%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=5)



**Figura 2c.** Efeito do teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na escória sobre o teor de Al e O do aço (V=1,2).

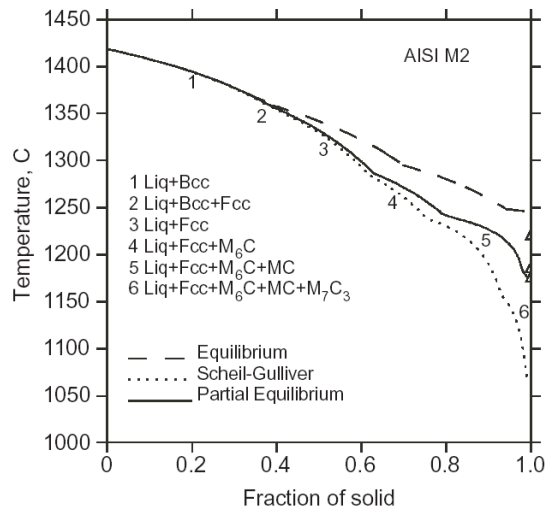
A seleção e o uso de escórias em forno panela tem sido uma ferramenta crítica no desenvolvimento de aços especiais, em que a limpeza interna é crítica. A Figura 3 mostra os resultados de cálculos realizados no desenvolvimento de um roteiro de elaboração para um aço de construção mecânica de elevada limpeza interna, em que os teores de Al e O total são críticos.



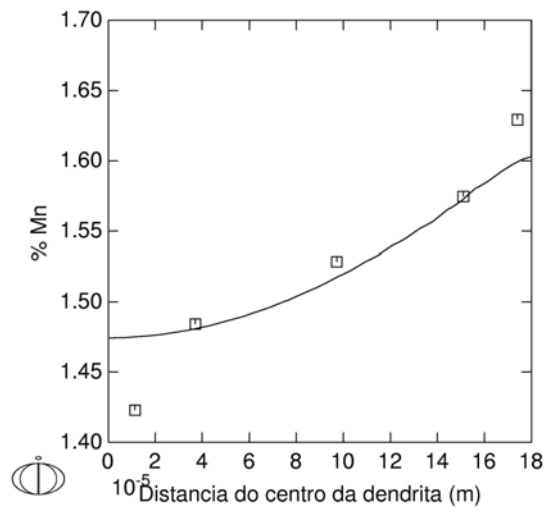
**Figura 3.** Resultados experimentais (3 corridas, C1 a 3) e valores calculados de Al e O em solução (1823 K), em equilíbrio com a escória de forno panela, para um aço C-Cr-Mn.

### 3.2.3 Segregação na solidificação

O conhecimento das condições de redistribuição de soluto durante a solidificação é importante para a definição das condições de lingotamento contínuo, parâmetros de tratamento termomecânico posterior e garantia da homogeneidade desejada no produto.



**Figura 4a.** Modelamento da solidificação do aço M2 por diferentes técnicas. À direita, medidas de  $T_{solidus}$  (9).



**Figura 4b.** Perfil calculado de Mn em aço com %C=0.13 %Si=0.35 %Mn=1.52, considerando a difusão no sólido (DICTRA). Dados de (10).

É bem estabelecido que a solidificação dos aços, em escala industrial, não ocorre em equilíbrio. Entretanto, em casos especiais, o modelo de Scheil (assumindo homogeneização completa no líquido e nenhuma difusão no sólido) pode fornecer uma boa aproximação da solidificação de aços, especialmente se for possível considerar

que os intersticiais se homogeneízam completamente, no chamado modelo de “equilíbrio parcial”. Tanto o modelo de Scheil como o modelo de equilíbrio parcial estão implementados em programas de termodinâmica computacional como Thermo-calc (9). A Figura 4a, de Chen e Sundman (9) compara diferentes modelos aplicados a solidificação do aço M2 e os resultados experimentais de temperatura *solidus*. A seqüência de fases prevista é correta e o acerto da temperatura *solidus*, razoável. A Figura 4b apresenta o perfil de composição química calculado para o Mn em um aço C-Mn solidificado a 2.7 K/min, empregando um programa que acopla termodinâmica computacional a cálculos de difusão (DICTRA). Os valores calculados aproximam-se bastante dos valores experimentais de Mizoguchi (10).

#### 4. CONCLUSÕES

A aplicação de métodos computacionais a solução de problemas de termodinâmica evoluiu consideravelmente nas ultimas décadas do século passado. Hoje, os programas e bancos de dados disponíveis são ferramentas extremamente úteis para a solução de problemas reais de aciaria. À medida que os requisitos sobre a qualidade dos aços se tornam mais rigorosos e os custos de experiências se elevam, esta ferramenta encontra cada vez mais aplicação para a previsão de condições recomendáveis para a elaboração e processamento do aço. É possível supor que o ensino de termodinâmica para siderurgistas precise passar por uma significativa revisão, de modo a enfatizar os conceitos necessários à aplicação segura destes métodos, reduzindo o ensino de métodos excessivamente simplificados de solução matemática de problemas.

Os métodos desenvolvidos para a solução dos problemas de termodinâmica computacional estão sendo estendidos para incluir o tratamento de problemas de difusão, com resultados extremamente satisfatórios em varias áreas, incluindo, especialmente, o modelamento da redistribuição de soluto na solidificação.

#### Agradecimentos

O autor agradece a colaboração e participação de alunos ao longo da execução de vários dos trabalhos citados. A confiança e colaboração dos colegas de varias aciarias foi fundamental para que estes trabalhos fossem realizados. Agradece ainda o apoio do CNPq, CAPES, FAPERJ e RECOPE em diferentes etapas deste trabalho.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. WAGNER, C. **Thermodynamics of Alloys**. Reading, MA: Addison-Wesley, 1952.
2. CHIPMAN, J.; ELLIOT, J.F. The thermodynamics of liquid metallic solutions. In: \_\_\_\_\_ . **Thermodynamics in physical metallurgy**. Cleveland: ASM, 1950.
3. KAPOOR, M.L.; FROHBERG, M.G. Theoretical treatment of activities in silicate melts. In: CHEMICAL METALLURGY OF IRON AND STEEL CONFERENCE, 1971. **Proceedings...** London: University of Sheffield, 1971.
4. HEALY, G.W. A new look at phosphorus distribution. **Journal of the Iron and Steel Institute**, v. 208, n. 6, p. 664-668, jun. 1970.

5. CHRISÓSTOMO, W.B.; PEREIRA, C.L.; COSTA E SILVA, A. Avaliação da solubilidade de MgO em escórias de aciaria através de diferentes métodos de cálculo. In: SEMINÁRIO DE FUSÃO, REFINO E SOLIDIFICAÇÃO DOS METAIS, 30., 1999, Belo Horizonte. **Anais...** São Paulo: ABM, 1999.
6. PIMENTEL, M.F.; COSTA E SILVA, A.; PRADO, E.L.; SALOMÃO JR., W. Efeitos das práticas de elaboração do aço sobre a limpeza interna dos aços para mola de válvula (SAE6150 e SAE 9254). In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 54., 1999, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABM, 1999.
7. OERTEL, L.; COSTA E SILVA, A. Application of thermodynamic modeling to slag-metal equilibria in steelmaking. In: CALPHAD, 28., 1998, Beijing, China.
8. COSTA E SILVA, A. An overview of the use of CALPHAD methods in steelmaking. **Journal of Mining and Metallurgy**, v. 35B, n.1, p.85-112, 1999.
9. CHEN, Q.; SUNDMAN, B. Computation of partial equilibrium solidification with complete interstitial and negligible substitutional back diffusion. **Materials Transactions Japan Institute for Metals**, v. 43, n.3, p. 551-559, 2002.
10. MIZOGUCHI, S. **A study on segregation and oxide inclusions for the control of steel properties**. Tokyo: University of Tokyo, 1996. p. 97.

## APPLICATIONS OF COMPUTATIONAL THERMODYNAMICS TO STEELMAKING

André Luiz Vasconcellos da Costa e Silva

### Abstract

Although for a long period of time steelmaking process development has been mostly empirical, it is now well established that process design and control are closely dependent on the knowledge of the equilibrium conditions. Equilibrium calculations for the multi-phase, multi-component systems relevant to steelmaking can only be handled using computational aides, except for the simplest cases. In the present work the possibilities of using computational thermodynamics to solve melt shop relevant problems is demonstrated through selected examples. Situations in which thermodynamics can only indicate the directions and trends are also discussed. It is concluded that the use of computational thermodynamics makes possible the relatively simple and direct evaluation of several important equilibria in the steel melt shop. These evaluations can be powerful and decisive tools in reducing development cost and time when designing or improving processes or steels.

**Key-words:** computational thermodynamics, non-metallic inclusions, segregation