

APLICAÇÃO DA TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL NO CONTROLE DE INCLUSÕES NÃO METÁLICAS EM AÇOS TRATADOS COM CÁLCIO¹

*Débora Montenegro da Cunha²
Roberto Ribeiro de Avillez³
André Luiz V. da Costa e Silva⁴*

Resumo

Os tratamentos de metalurgia secundária tais como desoxidação, controle das morfologias e tipos de inclusões podem ser otimizados através do conhecimento do equilíbrio das reações entre o aço, escória e outras fases não-metálicas presentes no aço líquido. Desta forma, através do controle da composição química do aço e da escória é possível otimizar a composição final do aço e melhorar o controle sobre a formação de inclusões não-metálicas, tanto as prejudiciais ao comportamento mecânico como as causadoras de bloqueio (entupimento) de válvula de lingotamento contínuo como, eventualmente, aquelas desejáveis para o controle das propriedades e do produto final. O tratamento termodinâmico clássico deste tipo de problema é complicado pela quantidade de elementos que interagem em solução no aço líquido e, principalmente, pela complexidade do comportamento das escórias empregadas em siderurgia. A termodinâmica computacional permite eliminar grande parte dos problemas decorrentes do número de solutos e sua iteração e, presentemente, alguns modelos para descrição das propriedades termodinâmicas de escórias já permitem que resultados com significado prático sejam obtidos. Este trabalho mostra a aplicação da termodinâmica computacional para avaliar e controlar a formação de inclusões não metálicas em aços tratados com cálcio encontrados na literatura científica.

Palavras-chave: Inclusões não metálicas; Desoxidação; Obstrução de válvula.

¹ *Contribuição Técnica a ser apresentada no 60º Congresso Anual da ABM – Minas Centro – Centro de Convenções e feiras – Belo Horizonte – 25/07/2005 a 29/07/2005*

² *Ex-aluna de graduação da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, PUC - RJ*

³ *Membro da ABM, Ph.D., Professor da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, PUC - RJ*

⁴ *Membro da ABM, Ph.D., Professor da Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda, UFF – Volta Redonda - RJ*

1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda por aços de alta qualidade com elevada limpeza interna tem levado a uma contínua melhoria nas práticas de produção do aço, em especial na etapa de refino. O interesse especial é no controle das inclusões não-metálicas, devido ao seu efeito prejudicial nas etapas subseqüentes (lingotamento contínuo e conformação plástica) e à sua grande influência nas propriedades do produto final. Através do controle do tamanho, da quantidade e da composição química das inclusões, é possível obter um produto final de alta qualidade e com as propriedades desejadas. Por isso, o controle da formação das inclusões não-metálicas e a identificação de suas fases constituintes são de suma importância para a obtenção de aços limpos.

Inclusões não metálicas em aços afetam as propriedades mecânicas dos produtos e, em consequência, a sua vida útil. Durante a etapa de refino do aço, pode-se controlar a formação de inclusões não metálicas através da composição química do aço líquido e da escória, da temperatura e, principalmente, do teor de oxigênio remanescente na etapa final de elaboração do aço no conversor. Estas variáveis controlam as características adequadas à conformação mecânica do aço*, evitam o entupimento de válvulas⁵, no lingotamento contínuo^{8,19} e otimizam a ação dos desoxidantes².

A termodinâmica computacional pode ser uma valiosa ferramenta na solução dos problemas associados à avaliação das inclusões não metálicas no processo de refino, com o objetivo de evitar o entupimento de válvula no lingotamento contínuo. Além disso, é um método teórico que minimiza a quantidade de experimentos a serem realizados e, portanto, os custos da produção do aço.

O presente trabalho busca conjugar o uso da termodinâmica computacional com conhecimentos teóricos de maneira a confirmar a ação da termodinâmica computacional para controlar a formação das inclusões não metálicas² em aços tratados com cálcio. O trabalho irá ainda apresentar os principais conceitos dos mecanismos de entupimento de válvula, desoxidação e tratamento de aços com cálcio. Serão apresentados em seguida exemplos práticos obtidos da literatura científica.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Desoxidação

No processamento do aço, depois do carbono, silício e fósforo terem sido removidos por oxidação durante o refino, o banho contém aproximadamente 0,1% de oxigênio. Se este aço fosse lingotado, a concentração de oxigênio no aço iria aumentar a medida do seu resfriamento, e rapidamente o produto da solubilidade do CO seria excedido e um aumento considerável do gás ocorreria. Por isso é necessário remover a maior parte do oxigênio antes do lingotamento. Podem ser utilizados desoxidantes como: ferro-silício, ferro-manganês, silício-manganês, ferro-titânio e alumínio. Se for feito no forno, precisa-se tomar o cuidado de remover o fósforo da escória evitando, assim, a redução do fósforo presente nela e sua reincorporação no banho. A desoxidação final deve ser feita com alumínio ou cálcio-silício ainda no banho ou durante o vazamento do aço nos moldes dos lingotes¹.

Um problema¹ na desoxidação do aço é a remoção dos produtos da desoxidação do banho. Se a desoxidação for realizada com alumínio, as partículas resultantes de Al_2O_3 serão bem pequenas e difíceis de serem separadas. Um dos métodos utilizados para evitar este problema é a adição de cálcio junto com alumínio, onde

neste caso será formado aluminato de cálcio líquido o qual facilitará a separação destas pequenas partículas de alumina e posteriormente evitar o entupimento de válvula.

2.2. Controle das Inclusões não metálicas⁴

Inclusões não-metálicas são impurezas formadas principalmente por óxidos presentes no aço líquido. Estas são originadas, na maioria das vezes, de impurezas presentes nos elementos de liga, por produtos de desoxidação, por reoxidação do banho, pelo contato com a escória e pelo desgaste dos refratários. Elas podem causar problemas no lingotamento contínuo como, por exemplo, o entupimento da válvula submersa.

A eliminação da maior quantidade possível das inclusões provenientes da desoxidação é imprescindível para aços de qualidade. A quantidade de inclusões não metálicas presentes no aço caracteriza seu grau de limpeza interna. Além da eliminação da maior quantidade possível de inclusões é necessário o controle do tipo, do tamanho e da quantidade das inclusões remanescentes no metal líquido e das que precipitarão durante a solidificação, pois estes fatores são decisivos no desempenho do produto final.

As inclusões ricas em alumina possuem alto ponto de fusão, visto que a alumina pura apresenta um ponto de fusão da ordem de 2050°C. Essas inclusões podem ser formadoras de fratura por fadiga, por serem duras e não se deformarem junto com a matriz metálica durante a fabricação do aço, criando concentradores de tensão. Dessa forma, inclusões com ponto de fusão menor podem ser aceitáveis. Para alguns aços, deseja-se evitar a formação de inclusões sólidas, de alto ponto de fusão, formando ao invés, inclusões de baixo ponto de fusão, em geral no sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃. Para isso são necessários teores de CaO-SiO₂ suficientes para a formação de compostos com mais baixo ponto de fusão.

2.3. Obstrução de Válvula

O entupimento de válvula ocorre quando os óxidos são formados e começam a aderir à parede de válvula e, eventualmente, bloqueiam a passagem do metal líquido. O mecanismo de formação⁵ depende principalmente da temperatura e composição do metal líquido. O entupimento também depende do fluxo do metal e da facilidade com que os óxidos formados se aderem às paredes das válvulas. Normalmente a faixa típica de temperatura de vazamento está entre 1500°C e 1600°C.

2.4. Tratamento com Cálcio

O Cálcio é um elemento muito importante na metalurgia de injeção⁷. Apesar do equilíbrio de desoxidação entre o cálcio e o oxigênio ser conhecido, existe ainda uma grande incerteza sobre os efeitos das interações entre o cálcio e outros elementos. O efeito da desoxidação do cálcio é difícil ser estimado porque o cálcio tem baixa solubilidade no ferro e tem alta pressão de vapor nas temperaturas de processo de fabricação do aço.

Quando o cálcio é adicionado no aço, ele pode modificar as inclusões de alumina (Al₂O₃) e transformá-las em aluminatos de cálcio ou até mesmo reagir com o enxofre e formar o CaS. Os aluminatos de cálcio podem ser sólidos ou líquidos nas temperaturas de fabricação do aço. Por exemplo, CaO-6Al₂O₃ (CA₆) tem sua temperatura de fusão em torno de 1833°C, enquanto a temperatura do eutético entre

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A) e $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (CA) é somente 1362°C . Em geral, inclusões líquidas são desejadas a fim de evitar o entupimento de válvula durante o lingotamento contínuo e também a concentração de alumina no produto.

A transformação das inclusões sólidas², em especial alumina, em aluminatos de baixo ponto de fusão, podem ser observadas em geral no sistema $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$. Para isto é necessário um teor de CaO suficiente para a formação de compostos com ponto de fusão menor do que 2050°C .

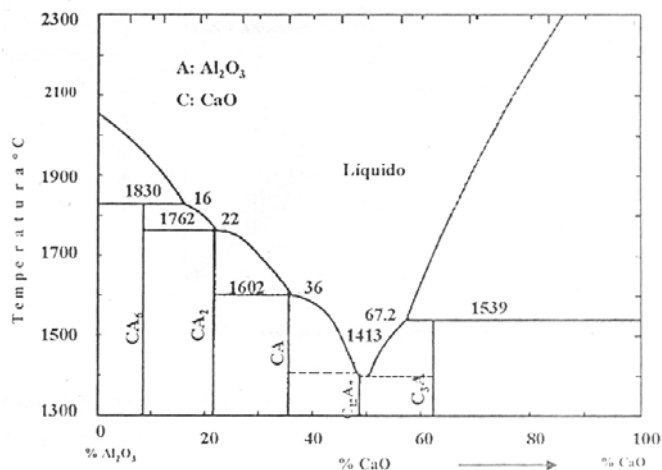


Figura 1: Sistema Binário $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$

Entretanto², a adição de cálcio influencia de forma ampla os tipos de inclusões que podem ser formadas. Isto é, se não houver adição de cálcio suficiente, a alumina não é completamente fundida, por outro lado, se houver adição excessiva de cálcio serão formadas inclusões ricas em cálcio, que podem causar formação de aluminato de cálcio sólido com alto ponto de fusão e de difícil eliminação. Os principais aluminatos de cálcio em aços são CA , CA_2 , e C_{12}A_7 .

2.5. Termodinâmica Computacional

Nas últimas décadas foram feitos importantes esforços no desenvolvimento de modelos termodinâmicos para aplicação em sistemas multicomponentes compostos por óxidos. Em conjunto com estes modelos, parâmetros foram desenvolvidos para descrever as propriedades termodinâmicas destes sistemas o que permite o cálculo tanto de diagramas de fases como de problemas de equilíbrio. Enquanto o modelamento das propriedades termodinâmicas de sistemas metálicos avançou muito nestas últimas décadas, o modelamento de propriedades termodinâmicas de sistemas de óxidos está em um estágio menos avançado de desenvolvimento.^{Erro!}
Indicador não definido.

Muitos programas, hoje comerciais, foram desenvolvidos com o objetivo de realizar cálculos de equilíbrio utilizando descrições matemáticas de propriedades termodinâmicas. O desenvolvimento destes programas nesta área de termodinâmica é especialmente relevante, pois a resolução de problemas termodinâmicos de equilíbrio metal-escória, é complicada devido à existência de muitos elementos em solução no aço líquido e, principalmente, pela complexidade do comportamento das escórias.

O emprego da termodinâmica computacional possibilita a eliminação de grande parte dos problemas relacionados ao número de solutos e sua interação no metal e,

atualmente, alguns modelos para descrição do comportamento da escória já produzem resultados compatíveis com dados experimentais. Os modelos termodinâmicos para cálculos de equilíbrio de escórias possuem expressões para descrever as energias livres de cada fase. Estas expressões são usadas para, fixadas condições como temperatura, pressão, tamanho do sistema e teores dos elementos, localizar o mínimo da energia livre de Gibbs do sistema e conseqüentemente, os equilíbrios entre as fases presentes e as composições de cada fase são determinados para estas condições.

2.5.1. Modelos para Energia Livre Erro! Indicador não definido.

A forma mais adotada para se modelar as propriedades termodinâmicas é o método CALPHAD (Computer Calculation of Phase Diagrams). Neste enfoque, a energia livre de um elemento puro i , ${}^{\circ}G_{i,\phi}^T$, é referida a entalpia de seu estado estável ϕ a 298,15 K ($H_{298,15K,i,\phi}$) e 1 atm, ou 1 bar, e é expressa como ${}^{\circ}G_{i,\phi}^T - H_{SERi}$ ($G_{HSE Ri}$). Estes dados são encontrados no banco de dados do SGTE (Scientific Group Thermochemistry Europe).

Diferentes modelos físico-químicos têm sido empregados para descrever a energia livre de mistura (G_m). O modelo mais simples é o modelo de solução ideal.

Para soluções, a energia livre molar pode ser descrita como:

$$G_{\Phi}^T - H^{SER} = \sum_i x_i ({}^0G_{i,\Phi}^T - H_i^{SER}) - T\Delta S_{\Phi}^{ideal} + \Delta G_{\Phi}^E \quad (1)$$

$$\Delta S_{\Phi}^{ideal} = R \cdot \sum_{i=1}^n x_i \ln(x_i) \quad (2)$$

O primeiro somatório na equação (1) representa a energia livre dos componentes (elementos) puros, $\Delta G_{E\Phi}$ a energia livre de excesso no processo de mistura e $\Delta S_{Ideal\Phi}$ a variação de entropia na formação de uma solução ideal. A principal dificuldade na descrição da energia livre de uma solução reside na expressão da energia livre de excesso da mistura.

Enquanto a descrição mais simples possível assume que a energia livre de excesso é nula (solução ideal), diversos modelos físico-químicos têm sido propostos para obter formulações mais adequadas. O modelo mais simples Erro! Indicador não definido. e versátil, do ponto de vista matemático, para expressar a energia livre de excesso é o modelo de Redlich-Kister.

$${}^{bin} \Delta G_{\Phi}^E = x_1 \cdot x_2 \cdot \sum_{\nu=0}^n L_{1,2,\Phi}^{\nu} (x_1 - x_2)^{\nu} \quad (3)$$

Onde os termos $L_{\nu} = A_{\nu} + B_{\nu}T$ são os coeficientes do polinômio de Redlich-Kister de ordem ν e A_{ν} e B_{ν} são constantes determinadas através do processo de otimização empregando dados termodinâmicos e o método dos mínimos quadrados como discutido acima.

2.5.2. Soluções Metálicas Diluídas Erro! Indicador não definido.

Para descrever soluções metálicas diluídas, Darken propôs um modelo que inclui além do termo L_0 , independente da temperatura no polinômio de Redlich-Kister (correspondente ao modelo de solução regular) um termo dependente da concentração do soluto i , $X_i N_i$ na energia livre de excesso das soluções ricas em solvente S.

$$G_m = X_S G_S^o + X_i G_i^0 - T\Delta S_m^{ideal} + X_S X_i L_0 + X_i N_i \quad (2)$$

2.5.3. Escória

Uma das conseqüências desta limitação de conhecimento físico-químico é a dificuldade em modelar as propriedades termodinâmicas dos sistemas das escórias.

Neste trabalho foi utilizado o modelo de Gaye^{13,14,15,16} desenvolvido no IRSID com base no modelo de Kapoor e Froberg¹⁷. Gaye assume que células (na forma Ca-O-Ca, Si-O-Si, etc) interagem entre si para formar as células assimétricas (na forma Si-O-Ca, Si-O-Al, etc) e estas últimas células formadas também interagem entre si.

2.5.3.1. Modelo de Gaye

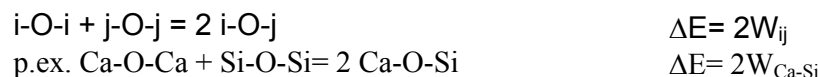
O modelo de termodinâmica estatística chamado modelo de células, permite uma representação mais exata de propriedades termodinâmicas (diagramas de fase e atividades) de escórias mais complexas de aciaria.

O IRSID realizou testes para sistemas de escória com mais de seis componentes escolhidos, dentre eles os óxidos SiO₂-Al₂O₃- Fe₂O₃-CaO-FeO-MgO-MnO. Cálculos de atividades de SiO₂ e energia livre deste sistema foram comparados com dados experimentais e os resultados desta comparação mostraram boa concordância entre os dois tipos de resultados. Isto mostra a grande utilidade do modelo de células uma vez que este pode fazer cálculos para quaternários de difícil visualização.

A base do modelo do IRSID é a descrição de escórias líquidas de aciaria em termos de células compostas por um ânion de oxigênio ou enxofre circunhado por dois cátions ou entidades catiônicas, fazendo uso de parâmetros binários. Deste modo, um óxido de M_iO ou M_iS deve conter células do tipo M_iOM_i ou M_iSM_i.

O modelo consiste na consideração de uma sub-rede aniônica sem vacâncias ocupada por íons de oxigênio, e uma sub-rede catiônica ocupadas por cátions na sua ordem decrescente de suas cargas. Os principais parâmetros do modelo consistem na energia de formação de células assimétricas e na energia de interação entre células.

A energia associada a formação de uma célula assimétrica a partir de células simétricas (óxidos puros, no caso do anion O) é dada por:



O modelo considera também a interação entre células. Assume-se que as interações entre células semelhantes já estejam consideradas em sua energia de formação. A interação entre as demais células são representadas por parâmetros E_{ij-kl} (que representa interação entre células i-O-j e k-O-l) sujeitos a seguinte regra de adição de parâmetros:

$$\begin{array}{l} E_{jj-ii} = 2 E_{ij-ii} \quad (\text{representado como } E_{ij}) \\ E_{ij-kk} = E_{ik-kk} + E_{jk-kk} \end{array}$$

3. CÁLCULOS TERMODINÂMICOS E DISCUSSÃO

Com as composições definidas na Tabela 1, foram feitos cálculos termodinâmicos para avaliar, a formação de inclusões não metálicas formadas em cada aço. As composições destes aços foram retiradas do artigo de Pellicani et al.¹⁹, porém foram descartados os teores de manganês e silício, por não apresentarem muita divergência de um aço para o outro e, principalmente, por não influenciarem no resultado final, conforme observado em dois cálculos preliminares considerando estes dois elementos. O artigo não trata especificamente do mecanismo de

entupimento, mas discute a formação das inclusões não metálicas (tamanho, morfologia) e relaciona com a micro e macro limpeza dos aços.

Tabela 1: Composições selecionadas para os cálculos termodinâmicos

	% C	O (ppm)	S (ppm)	Al (ppm)	Ca (ppm)
Aço 1	0,12	24	38	300	25
Aço 2	0,12	40	40	300	25
Aço 3	0,12	22	47	300	34
Aço 4	0,13	18	22	400	19

Pellicani et al. observaram várias inclusões esféricas, que são menos prejudiciais ao comportamento mecânico dos aços. As inclusões óxidas esféricas resultam da precipitação inicial de inclusões na fase líquida dentro do banho metálico. Elas possuem uma menor área e quando se solidificam na etapa de lingotamento não causam entupimento. Já as inclusões sólidas de morfologia dendrítica, como a alumina dendrítica, possuem uma maior área, resultam da solidificação da fase não metálica dentro do banho metálico e sua morfologia favorece sua retenção na válvula e, eventualmente, o entupimento da válvula.

A seguir serão apresentados os gráficos com os resultados dos cálculos termodinâmicos, feitos na temperatura de 1540°C. O ponto vermelho em cada gráfico indica a composição do aço mencionado.

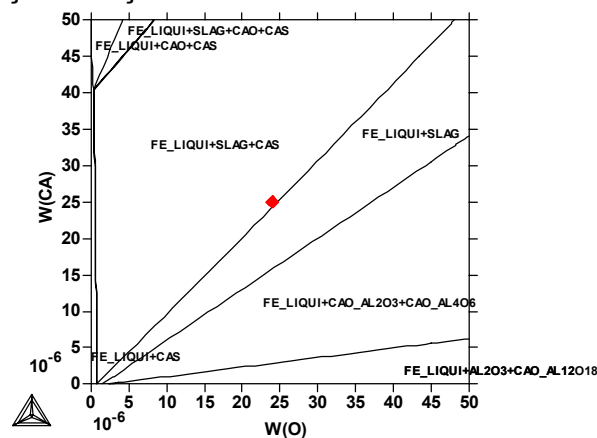


Figura 2: Gráfico de inclusões não metálicas formadas no Aço 1 à 1540°C.

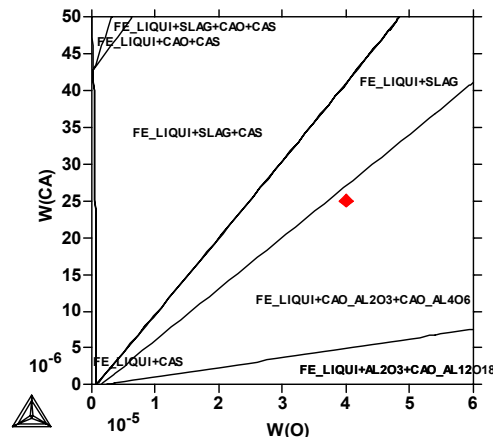


Figura 3: Gráfico de inclusões não metálicas formadas no Aço 2 à 1540°C.

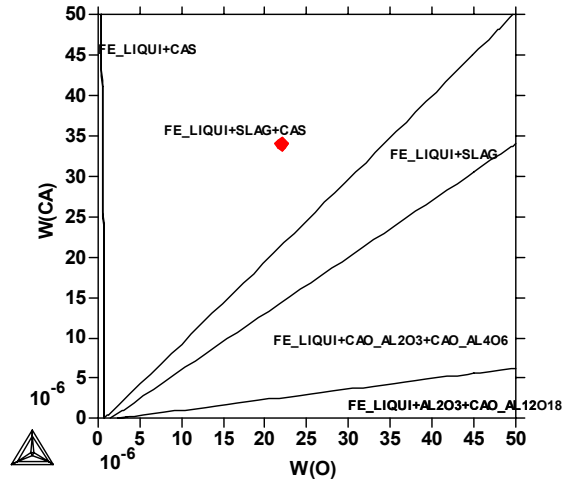


Figura 4: Gráfico de inclusões não metálicas formadas no Aço 3 à 1540°C.

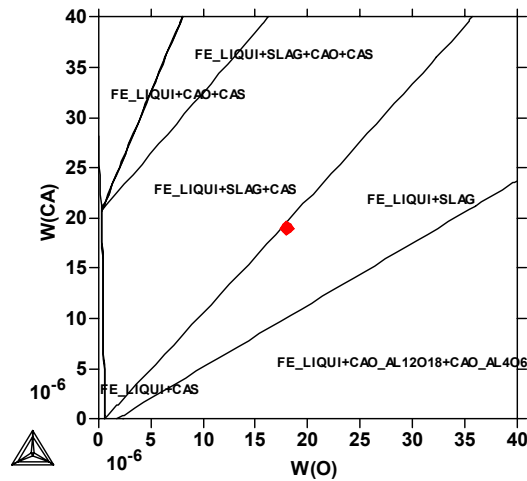


Figura 5: Gráfico de inclusões não metálicas formadas no Aço 4 à 1540°C.

Foi possível observar nos diagramas de fase apresentados, que o teor de enxofre influencia no campo onde temos Fe_Liquid + Slag. No Aço 4, por exemplo, o qual possui o menor teor de enxofre dentre os demais aços, foi o único que apresentou uma composição que não formaria inclusões não metálicas na temperatura de 1540°C. Assim, não ocorreria o entupimento de válvula.

Os aços 1 e 3 com suas respectivas composições, formariam inclusões não metálicas (CaS) porém também teriam Fe_liquid + Slag. Neste caso, poderia ou não ocorrer o entupimento, mas certamente ocorreria um processo de erosão na válvula⁸.

O aço 2 foi o único que apresentou uma composição que formaria somente inclusões sólidas e o principal candidato para provocar o entupimento da válvula.

Para quantificar a quantidade de massa presente em cada fase, foram feitos mais cálculos termodinâmicos e assim foi montada a tabela abaixo:

Tabela 2: Fração de massa de cada Fase por massa Total

Aço	bpw (slag)	bpw (CaS)	Bpw (CaO_Al ₂ O ₃)
1	6.48e-5	1.12e-6	-
2	3.06e-5	-	6.48e-5
3	5.92e-5	2.11e-5	-
4	4.91e-5	0	-

4. CONCLUSÃO

O presente trabalho conformou ser possível aplicar a termodinâmica computacional para avaliar os tipos de inclusões não metálicas formadas, como mencionado por Oertel², em aços tratados com cálcio. As condições de não entupimento da válvula podem ser determinadas a partir dos diagramas de fases quantidade de cálcio em função da quantidade de oxigênio, para uma determinada temperatura do banho metálico, presente na região da válvula durante a etapa de lingotamento contínuo, e da quantidade total de O e Ca efetivamente medidas no banho metálico ou no aço solidificado. A melhor condição para a adição de cálcio está associada com a região do diagrama de fase que somente apresenta ferro líquido e escória líquida.

Conhecidas os teores de oxigênio, enxofre e alumínio, pode-se ajustar o teor de cálcio para uma próxima corrida a fim de evitar o comprometimento da válvula, ou seja, para corridas posteriores os dados passados podem ser utilizados.

Propõe-se também o cálculo da quantidade de inclusão não metálica precipitada na temperatura de vazamento como uma primeira avaliação da influência destas inclusões sobre o entupimento ou a erosão da válvula.

Este estudo confirma que a termodinâmica computacional pode ser uma ferramenta importante para auxiliar no desenvolvimento de novas tecnologias para evitar o entupimento e a erosão da válvula no lingotamento contínuo.

5. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

1. Rosenqvist, Terkel, Principals of Extractive Metallurgy, Second Edition 1976.
2. Oertel, Luciana da Costa; Avaliação de escórias para forno panela através de ensaios de laboratório e Termodinâmica Computacional, Centro Tecnológico e Escola de Engenharia, Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, UFF, Volta Redonda 1998.
3. Kiessling, Roland, Non-metallic inclusions in steel, The Iron and Steel Institute, London SWI, 1968.
4. Pimentel, Marcelo Francisco; Costa e Silva, André Luiz Vasconcellos; Leme do Prado, Édson; Salomão Junior, William, Efeitos das práticas de elaboração do aço sobre limpeza interna dos aços para mola de válvulas, Congresso anual ABM, 54°, 1999.
5. Araújo, Luiz Antônio, Siderurgia, Editora F.T.D. S.A., São Paulo, 1967.
6. <http://www.equilibrium.trix.net//inclusions.htm>, último acesso 20/01/2005, Notas de aula do Professor André Costa e Silva.
7. Holappa L.E.K., International Metals Review 27, 1982, (2) 53-76.
8. Story, Scott R.; Piccone, Thomas J.; Fruehan, Richard J., Inclusion Analysis to Predict Casting Behavior, Setembro 2004.
9. Costa e Silva, André, A utilização da termodinâmica computacional na previsão do equilíbrio de reações em aciaria.

10. Costa e Silva, André, Representação de Dados Termodinâmicos de Soluções em Siderurgia. 51° Congresso Anual da ABM, Porto Alegre, RS, 1996. Apud, Oertel, Luciana, conforme referência².
11. Ban-ya, S. Mathematical Expression of Slag-Metal Reactions in Steelmaking Process by Quadratic Formalism Based on the Regular Solution Model. 4th International Conference on Molten Slags and Fluxes, p.8-13, 1992. Apud, Oertel, Luciana, conforme referência².
12. Ban-ya, S. Mathematical Expression of Slag-Metal Reactions in Steelmaking Process by Quadratic Formalism Based on the Regular Solution Model. ISIJ International, vol.33, n.1, p.2-11, 1993. Apud, Oertel, Luciana, conforme referência².
13. Gaye, H.; Welfringer, J. Modeling of the Thermodynamic Properties of Complex Metallurgical Slags. Second International Symposium on Metallurgical Slags and Fluxes. TMS – AIME, p.357-374, 1984. Apud, Oertel, Luciana, conforme referência².
14. Gaye, H.; Lehmann, J.; Matsumiya, T.; Yamada, W. A statistical Thermodynamics Model of Slags; Applications to Systems Containing S, F, P₂O₅ and Cr Oxides. 4th International Conference on Molten Slags and Fluxes, p.103-108, 1992. Apud, Oertel, Luciana, conforme referência².
15. Gaye, H.; Lehmann, J.; Riboud, P.V.; Welfringer, J. Thermodynamics of Slags, using a model to describe metallurgical reactions. Revue de Metallurgie, vol. 86, p.237-244, 1989. Apud, Oertel, Luciana, conforme referência².
16. Gaye, H.; Gatellier, C.; Lehmann, J. Fundamental aspects of slag treatments in secondary steelmaking. 14th PTD Conference Proceedings, p.53-58, 1995. Apud, Oertel, Luciana, conforme referência².
17. Kapoor, M. L.; Froberg, M. G. Theoretical treatments of activities in silicate melts. Chemical Metallurgy of Iron and Steel, Proceeding of Conference, ISI London, p. 17-22, 1973. Apud, Oertel, Luciana, conforme referência².
18. Sudman, B.; Jansson, B.; Andersson, J.O. The thermo-calc databank system CALPHAD, vol. 9, p. 153-190, 1985. Apud, Oertel, Luciana, conforme referência².
19. Pellicani, F., F. Villette, and J. Dubois. The production of clean, isotropic steel by means of calcium treatment with the Affival cored-wired. in ScanInject 4. 1986. Lulea, Sweden: MEFOS, Lulea, Sweden.
20. Suito, Hideaki; Inoue, Ryo, Thermodynamics on Control of Inclusions Composition in Ultra-clean Steels, Institute of Advanced Materials Processing Tohoku University, 1995.
21. Zhang, Lifeng; Thomas, Brian G., State of Art in Evaluation and Control of Steel Cleanliness, Department of Mechanical & Industrial Engineering, University of Illinois, Urbana, 2002.
22. Holappa L.E.K.; Helle, A.S., Inclusion in High-Performance Steels, Helsinki University of Technology, Laboratory of Metallurgy, ELSEVIER Journal of Materials Processing Technology 53 (1995) 177-186.
23. Way L.D., Cleaness, Castability, and surface quality of formable sheet steels, Materials Science and Technology, October 2001, vol. 17, 1975.
24. Costa e Silva, André, A utilização da termodinâmica computacional na previsão do equilíbrio de reações em aciaria.
25. Sasai, K. and Y. Mizukami, Reaction-Mechanism between Alumina Graphite Immersion Nozzle and Low-Carbon Steel. Isij International, 1994. 34(10): p. 802-809.