



# UMA ANÁLISE SOBRE O PICK-UP DE NITROGÊNIO NAS ETAPAS APÓS O REFINO PRIMÁRIO DE AÇOS<sup>1</sup>

*Hadriel Gonçalves da Silva<sup>2</sup>  
Carlos Antonio da Silva<sup>3</sup>  
Itavahn Alves da Silva<sup>3</sup>  
Varadarajan Seshadri<sup>4</sup>  
Aparecido Tsutomu Nakamura<sup>5</sup>  
Henrique Silva Furtado<sup>6</sup>*

## Resumo

Foram identificados os fatores que determinam a variação do teor de nitrogênio nos aços produzidos num convertedor a oxigênio até o momento em que ele é entregue a uma estação de refino secundário. Os valores obtidos na Aciaria da ArcelorMittal Tubarão foram comparados com aqueles previstos por modelo matemático de incorporação de nitrogênio. O alumínio adicionado na panela tem forte influência sobre o *pick-up* de nitrogênio no aço. No caso de aços API, a forte agitação do banho por longo período de tempo mostrou exercer forte influência sobre o *pick-up* de nitrogênio. O mecanismo do “olho da pluma” pareceu retratar a realidade da AM Tubarão no que concerne ao *pick-up* de nitrogênio. Ademais, a escória de panela mostrou-se exercer influência sobre o *pick-up*, agindo como um isolador natural térmico e químico.

**Palavras-chave:** Nitrogênio; Elevação do teor; Modelagem; Refino do aço.

## AN ANALYSIS OF NITROGEN PICK-UP AFTER THE STEEL PRIMARY REFINING

### Abstract

The factors that determine the nitrogen *pick-up* after the primary refining of steel have been identified from data taken from ArcelorMittal Tubarão, Brazil. Industrial data have been compared with those predicted by a mathematical model of incorporation of nitrogen through the plume eye. This mechanism seems to portray the reality of AM Tubarão. The industrial data have also been stratified according the steel mix. In the case of steel API, the strong agitation of the bath for a long period of time showed a strong influence on the nitrogen *pick-up*. Furthermore, the ladle slag was shown to exert influence on the pick-up, act as a natural insulator thermal and chemical.

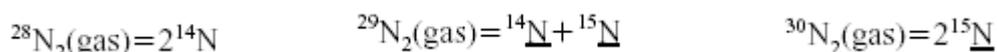
**Key words:** Nitrogen; Pick-up; Modeling; Steel refining.

- 1 Contribuição técnica ao 41º Seminário de Aciaria – Internacional, 23 a 26 de maio de 2010, Resende, RJ, Brasil.*
- 2 Engenheiro Metalúrgico, ArcelorMittal Tubarão, Mestrando da REDEMAT/ EM/UFOP, Ouro Preto.*
- 3 Professor Associado II, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola de Minas, UFOP.*
- 4 Professor Emérito do Departamento to de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UFMG;*
- 5 Engenheiro Metalúrgico, Especialista de Controle de Processo de Produção do Aço, ArcelorMittal Tubarão.*
- 6 Engenheiro Metalúrgico, Especialista de Controle de Processo de Produção do Aço, MSc, ArcelorMittal Tubarão.*



## 1 INTRODUÇÃO

Nos processos de refino secundário do aço, é comum a prática de agitação do banho por meio de borbulhamento de gás inerte para a homogeneização de temperatura e composição na panela, antes da etapa de lingotamento. Para este propósito metalúrgico, é normal o borbulhamento de nitrogênio. De acordo com Pitkala et al.,<sup>(1)</sup> a desvantagem deste método industrial resulta da necessidade de remoção do nitrogênio dissolvido, antes da etapa de lingotamento. O nitrogênio dissolvido no aço líquido pode ser removido durante a desgaseificação á vácuo ou por borbulhamento de argônio. De acordo com Han et al.,<sup>(2)</sup> entre outros, a passagem do nitrogênio da atmosfera gasosa para o aço líquido se dá pela participação de três isótopos;



e pode ser cineticamente equacionada como uma reação de 1ª ordem, do tipo  $R = k P_{\text{N}_2}$ . De acordo com Han et al.,<sup>(2)</sup> entre outros,<sup>(3)</sup> em virtude dos elementos tenso-ativos, tais como oxigênio e enxofre, a constante de velocidade pode ser descrita pela equação:

$$k = \frac{3,84 \times 10^{-5}}{\left[1 + 120 a_o + 65 a_s\right]^2} \quad (\text{mol/cm}^2 \text{ s atm})$$

Onde  $a_o$  e  $a_s$  representam as atividades do oxigênio e do enxofre no banho, respectivamente.

Após a etapa de desoxidação do aço líquido, a baixa concentração de oxigênio dissolvido estimula a rápida absorção dos componentes do ar. Para fins práticos, o *pick-up* de  $\text{N}_2$  atua como uma medida rudimentar da quantidade total de oxigênio do aço bem como dos problemas advindos das inclusões produzidas durante a reoxidação do banho (Figura 1).

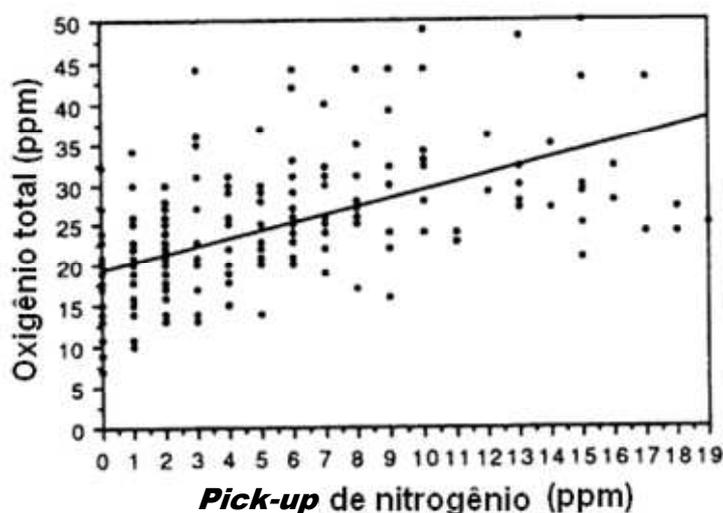
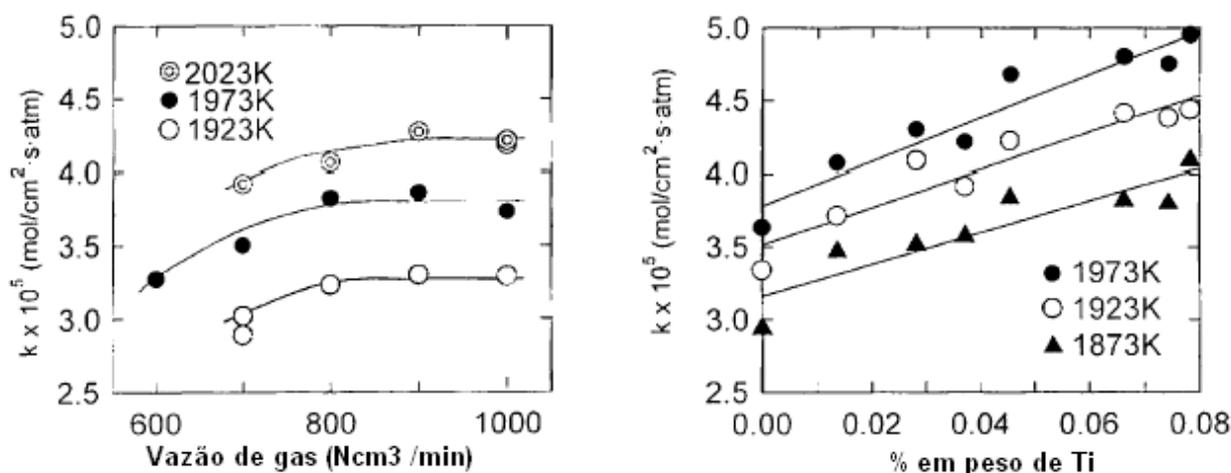


Figura 1. Efeito do *pick-up* de nitrogênio sobre o teor total de oxigênio.<sup>(4)</sup>

Em termos práticos a área de interface costuma ser tomada com sendo a área de seção reta da panela, o que não corresponde à realidade. Então, a magnitude da constante de velocidade da reação de dissolução do  $\text{N}_2$  varia com a intensidade de agitação por meio de gás inerte ( $\text{N}_2$ ), temperatura, composição e tipo de solutos do aço líquido (Figura 2). Maiores temperaturas resultam em maiores taxas de dissolução de  $\text{N}_2$  no aço líquido.

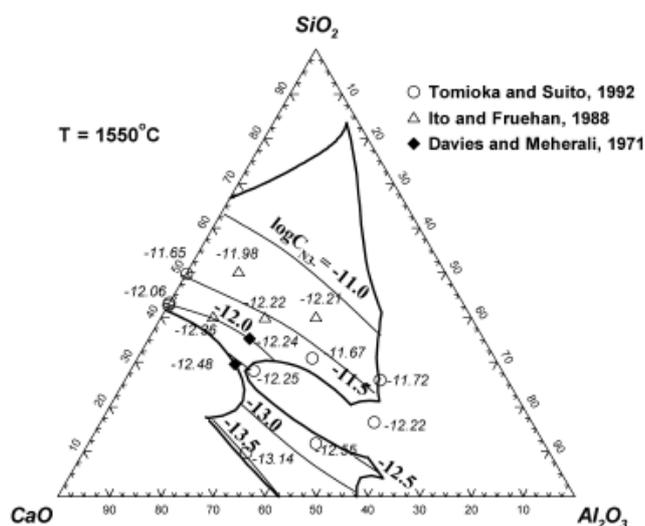


**Figura 2.** Efeito da vazão borbulhamento de nitrogênio e da concentração de Ti sobre a constante de velocidade de dissolução do isótopo N<sub>2</sub> no aço líquido a várias temperaturas.<sup>(5)</sup>

A escória, a depender de sua capacidade níttrica, pode participar na contaminação do banho metálico em nitrogênio:

$$C_{N^{3-}} = (\text{wt}\%N^{3-}) \frac{P_{O_2}^{3/4}}{P_{N_2}^{1/2}}$$

onde P<sub>O<sub>2</sub></sub> e P<sub>N<sub>2</sub></sub> representam as pressões parciais de oxigênio e nitrogênio na fase gasosa em contato com o banho metálico. Ademais, a capacidade níttrica de uma escória depende da temperatura, tipo de componentes e basicidade (Figura 3). Para que a escória não contribua para a contaminação em nitrogênio do aço líquido, é necessário que sua capacidade níttrica ou cianídrica seja baixa.



**Figura 3.** Capacidade níttrica de uma escória ternária CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> a 1.550°C.<sup>(6)</sup>

Por outro lado, a camada de escória protege o aço líquido contra a interação com o ar e reduz as perdas térmicas. No entanto, nos processos de borbulhamento de gás inerte, o trem de bolhas passante pela interface metal-escória pode expor o aço líquido ao ar, estimulando a absorção de nitrogênio, além de incentivar a emulsificação metal-escória (Figura 4). Quando a camada de escória é espessa, o metal líquido empurrado pelas bolhas na região da interface metal-escória move-se para cima na direção radial e retorna para o seio do banho metálico abaixo. Forma-se um fluxo recirculante e o olho

de pluma que não se desenvolve de modo acentuado. Por outro lado, quando a camada de escória é fina e a velocidade do fluxo gasoso é alta, a perturbação intensa do trem de bolhas pela interface metal-escória causa a emulsificação da escória no metal e causa o desenvolvimento do olho da pluma, resultando na exposição do aço líquido ao ar. De acordo com Iguchi et al.,<sup>(7)</sup> Li et al.,<sup>(8)</sup> a área do olho da pluma é associada ao volume de escória e afeta a eficiência metalúrgica do processo de refino do aço líquido.

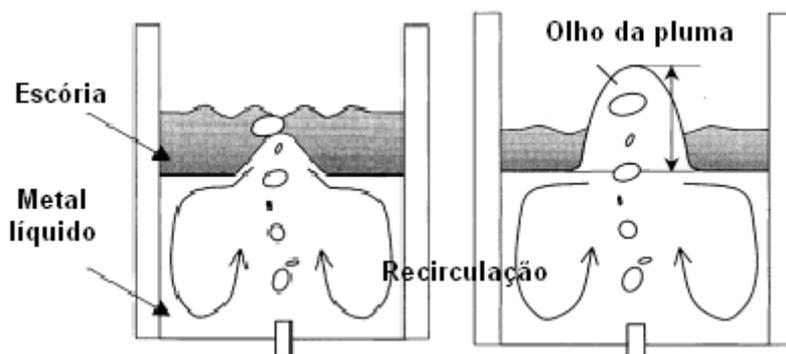


Figura 4. Passagem do trem de bolhas pela camada de escória.<sup>(7,8)</sup>

Enfim, o processo de contaminação do aço líquido em oxigênio é assaz complexo. De acordo com Fruehan e Misra,<sup>(8)</sup> Iguchi et al.,<sup>(7)</sup> o *pick-up* de nitrogênio pelo aço líquido pode ser causado pelo aparecimento de vórtice durante drenagem ou contato direto com o ar durante o vazamento; ausência de proteção do banho metálico contra o ar; adições de sucatas; adições contendo nitrogênio, como fundentes, ferros-ligas, recarburantes, insumos como o alumínio; sucatas contendo nitrogênio, adicionadas como composição da carga ou para resfriamento; cascões, de corridas anteriores, aderidos à superfície do refratário da panela; tipo de gás usado no borbulhamento; necessidade de ressopros; características da camada de escória sobrenadante ao aço da panela; abertura de “olho” na camada de escória, promovendo o contato direto do metal líquido com o ar atmosférico, em função da vazão do gás de rinsagem.

Este trabalho analisa as condições de *pick-up* de nitrogênio na Arcelomittal Tubarão, desde o fim de sopro nos conversores, até a entrega dos aços às estações de refino secundário.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

Com vista na análise da influência da escória, borbulhamento e outros parâmetros de fim de sopro/vazamento (incluindo adições na panela) sobre o *pick-up* de nitrogênio, adotou-se a seguinte sistemática:

- coleta de amostras de aço na panela com o uso de amostradores com desoxidantes de alumínio ou zircônio (pelo tipo de aço);
- determinação do teor dos elementos químicos através de difratômetros e/ou espectrômetros de raios-X;
- uso de modelo matemático para avaliação do nível de influência de um determinado fator de processo sobre o *pick-up* de nitrogênio; e
- realização de análise de regressão para a determinação da influência relativa de cada variável.

Para a obtenção de resultados industriais sobre o *pick-up* de nitrogênio, procedeu-se amostragem do aço líquido, desde o fim de sopro até a chegada na estação de refino secundário nos seguintes locais:

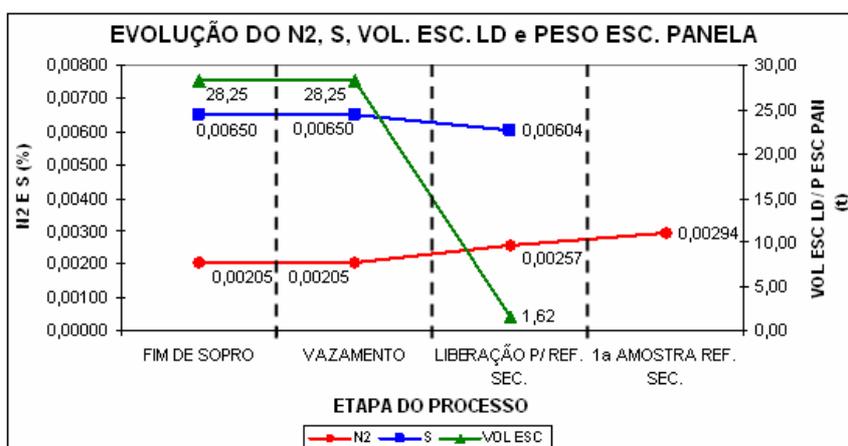
- amostragem de fim de sopro da corrida



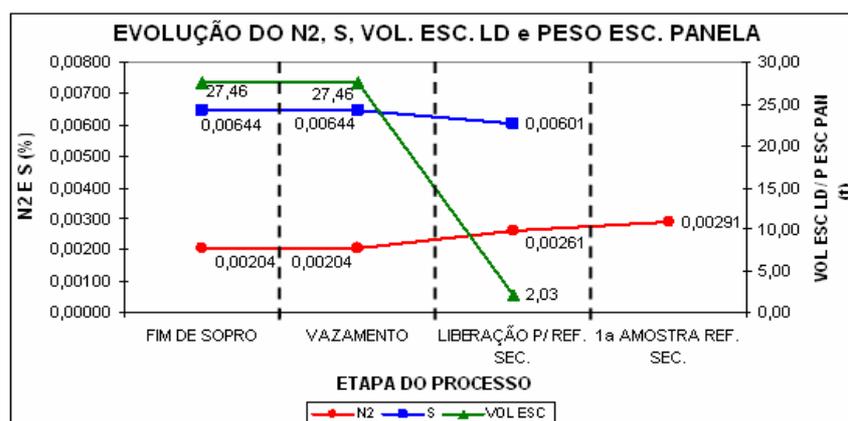
- amostragem no vazamento da corrida;
- amostragem na liberação da corrida para as estações de refino secundário; e
- amostragem da corrida na chegada às estações de refino secundário.

### 3 RESULTADOS

As Figuras 5 a 9 exibem a evolução do *pick-up* de nitrogênio em função do volume de escória, peso de escória na panela e concentração de enxofre no aço líquido, nos instantes de fim de sopro, vazamento e liberação do aço líquido para a etapa de refino secundário. Os resultados parecem indicar que a diminuição do volume de escória e do teor de enxofre no aço líquido resulta em elevação do *pick-up* de nitrogênio. O decréscimo do volume de escória contribui para o aumento do olhal da pluma, o que estimula a interação aço-ar, resultando em maior taxa de absorção de nitrogênio.



**Figura 5.** Evolução do teor de nitrogênio, enxofre, do volume de escória LD e do Peso de Escória na Panela de Aço em função das etapas do processo de produção do aço (envolvendo todas as corridas do teste independentes do teor de oxigênio).

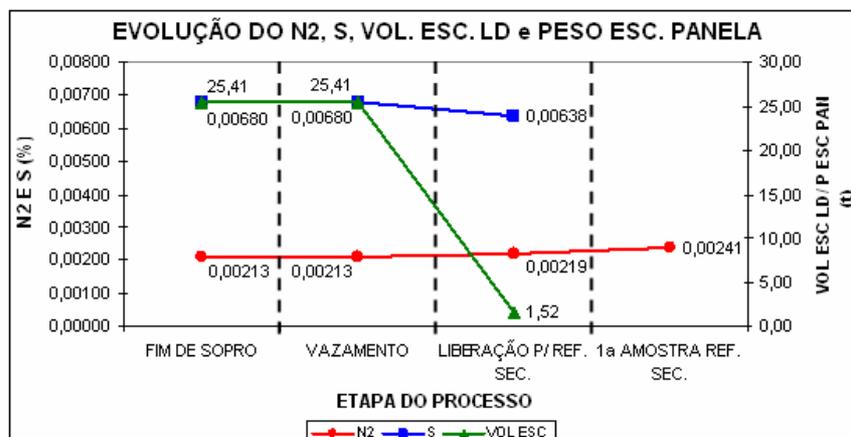


**Figura 6.** Evolução do teor de nitrogênio, enxofre, do volume de escória LD e do Peso de Escória na Panela de Aço em função das etapas do processo de produção do aço (corridas com mais de 900 ppm O<sub>2</sub>).

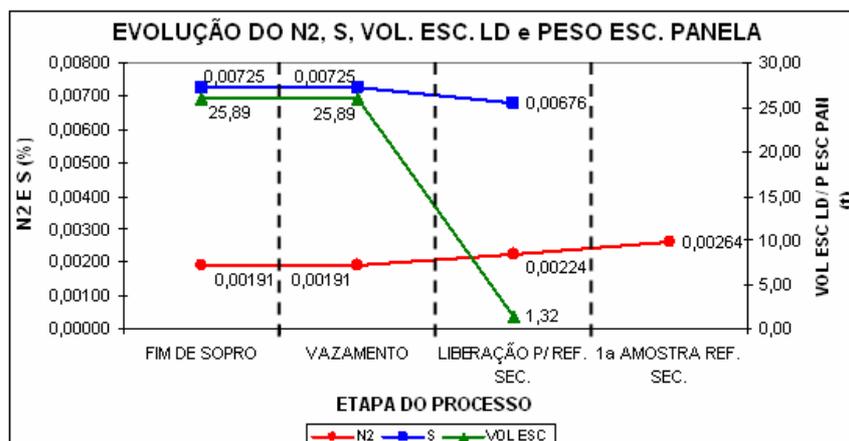
Quando se consideram todas as corridas, retratadas nas Figuras 5 e 6, o *pick-up* de nitrogênio entre as duas estações extremas envolvidas nesta análise chega a 8,7 ppm. Aços vazados do convertedor normalmente contem teor de oxigênio capaz de saturar a interface impedindo maior absorção durante o enchimento da panela. Daí a semelhança de resultados (Figuras 5 e 6), quando as corridas são estratificadas em termos de



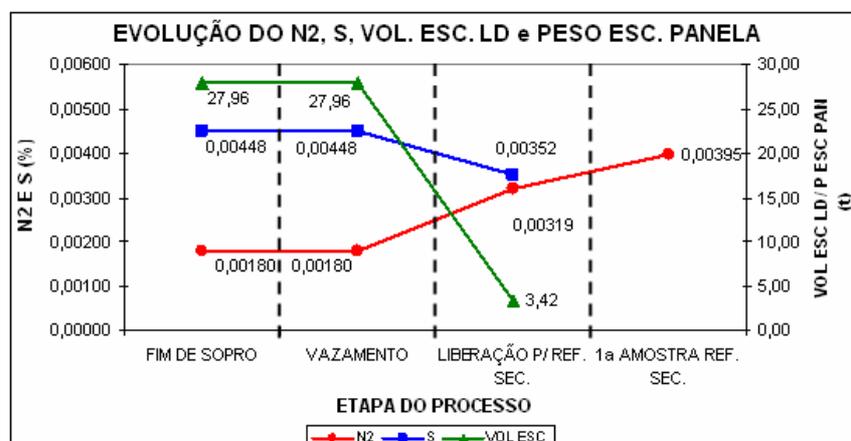
conteúdo de oxigênio; esta tendência se repete para os outros tipos de aço, retratados nas Figuras 7 a 9 .



**Figura 7.** Evolução do teor de nitrogênio, enxofre, do volume de escória LD e do Peso de Escória na Panela de Aço em função das etapas do processo de produção do aço (para todas as corridas de aços IF independente do teor de O<sub>2</sub> de fim de sopro).



**Figura 8.** Evolução do teor de nitrogênio, enxofre, do volume de escória LD e do Peso de Escória na Panela de Aço em função das etapas do processo de produção do aço (para todas as corridas de aços Parte Exposta independente do teor de O<sub>2</sub> de fim de sopro).



**Figura 9.** Evolução do teor de nitrogênio, enxofre, do volume de escória LD e do Peso de Escória na Panela de Aço em função das etapas do processo de produção do aço (para todas as corridas de aços API independente do teor de O<sub>2</sub> de fim de sopro).



A Tabela 1 resume os resultados, de acordo com a estratificação adotada, por tipo de aço produzido.  $\Delta N_1$  representa o *pick-up* de nitrogênio entre a etapa “Liberação para refino secundário” e “Vazamento”;  $\Delta N_2$  representa o *pick-up* de nitrogênio entre as etapas “1ª amostra de refino secundário” e “Liberação para refino secundário”.

**Tabela 1.** Resumos dos resultados (Figuras 6 a 9)

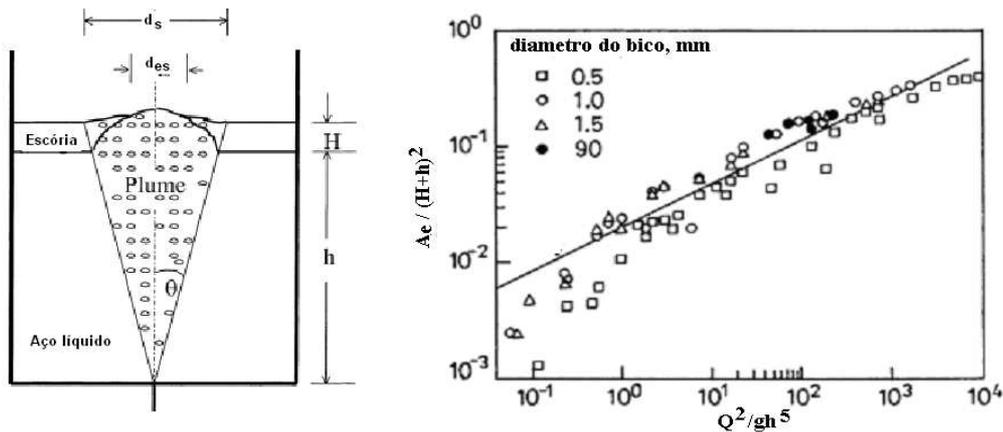
	Todas	>900ppm	IF	>900 ppm	P. Exp.	>900 ppm	API	>900 ppm
$N_{FS}$	20,5	20,4	21,3	20,0	19,1	16,8	18,0	17,3
$\Delta N_1$	5,2	5,7	0,6	2,7	3,3	3,6	13,9	12,5
$\Delta N_2$	3,7	3,0	2,2	0,3	4,0	3,0	7,6	8,2

Estas diferenças se justificam em termos de peculiaridades nos processos de produção destes aços.

Os dados da Tabela 1 apresentam algumas particularidades que estão ligadas, basicamente, a dois fatores. Um deles é o tempo de borbulhamento na panela de aço. Em média, o tempo de borbulhamento em panela na AMT é da ordem de três minutos. No entanto, quando temos o caso de não haver borbulhamento no tratamento na panela (Aços IF), onde o aço recebe uma adição de escória sintética para tratar a escória, isto gera um isolamento do aço em relação ao meio externo e, sem agitação do banho, evita-se o *pick-up* (ver  $\Delta N_1$ ). Já no caso do aço API, ocorre o contrário. Neste caso, o aço é agitado em até dez minutos/corrida para promover a homogeneização química e térmica da grande quantidade de material que é adicionado na panela, o que leva a uma exposição maior do banho ao nitrogênio do meio externo. Outro fator que também impacta no *pick-up* diz respeito à quantidade de material adicionado na panela. Para a maioria dos aços produzidos na AMT, o peso médio de material adicionado na panela fica abaixo dos 800 kg a 1.000 kg. Porém, no caso dos aços API, a quantidade de material pode chegar entre 5.000 kg e 6.000 kg (envolvendo ferros-liga, alumínio e recarburantes). Isto envolve uma grande quantidade de alumínio, recarburantes e ferros-ligas, que impactarão significativamente no *pick-up* de nitrogênio no aço (ver  $\Delta N_1$  e  $\Delta N_2$ ), durante sua homogeneização na panela.

### 3.1 Resultados da Modelagem Matemática

O borbulhamento com nitrogênio pode contribuir fortemente ao *pick-up* deste elemento; entretanto esta prática não é mais empregada na AMT, na qual a rinsagem é realizada com argônio. A rinsagem com gás inerte pode expor a superfície do aço à atmosfera do entorno, no olho da pluma; este fator pode ser importante porque a rinsagem se dá após a adição de desoxidante, então com concentração baixa do tenso-ativo. Uma estimativa do *pick-up* de nitrogênio via olho de pluma pode ser realizada como se segue (Figura 10).



**Figura 10.** Representação gráfica da área do olho da pluma em função da altura da escória, altura do aço líquido e vazão do gás.<sup>(10)</sup>

A magnitude da área da pluma, segundo Iguchi et al.<sup>(6)</sup> pode ser estimada como (SI):

$$\frac{A_e}{H^2} = 0,60 - 0,652 \left( \frac{2g (\rho_m - \rho_s)h}{\rho_m u^2} \right) \quad \text{para} \quad \left( \frac{2g (\rho - \rho_s)h}{\rho_m u^2} \right) < 0,7$$

$$\log \frac{A_e}{H^2} = -0,222 - 0,741 \left( \frac{2g (\rho_m - \rho_s)h}{\rho_m u^2} \right) \quad \text{para} \quad \left( \frac{2g (\rho - \rho_s)h}{\rho_m u^2} \right) < 4$$

onde  $A_e$ , área do olho da pluma;  $H$ , nível de aço na panela;  $g$ , aceleração da gravidade;  $\rho$ , massa específica do gás;  $\rho_m$ , massa específica do metal;  $\rho_s$ , massa específica da escória;  $h$ , altura da camada de escória;  $u$ , velocidade média do aço na pluma.

Segundo Lankfort et al.,<sup>(11)</sup> um valor de coeficiente de difusão, a 1600°C, seria  $D_N = 1,1 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ . Oeters<sup>(12)</sup> considerou os efeitos tensoativos do enxofre e do oxigênio e determinou que o coeficiente de transferência de massa pode ser calculado como:

$$k = \left[ 2 \sqrt{\frac{D_N}{\pi t_e}} \right] / (1 + 178 \%O + 39 \%S)$$

O tempo de exposição,  $t_e$ , poderia inferido como a razão entre a velocidade superficial do aço e a distancia a ser percorrida antes que o fluxo seja defletido para o interior do volume, é estimado como:

$$t_e = \frac{R_{op}}{u}$$

onde  $R_{op}$  representa o raio do olho da pluma ;  $u$ , na ausência de melhor estimativa, pode ser tomado como a velocidade do líquido na pluma,

$$u = 4,78 \frac{Q^{1/3} H^{1/4}}{R^{1/4}}$$

Nesta expressão, definida por Deo e Boom,<sup>(13)</sup>  $Q$  denota a vazão de gás,  $H$  o nível de metal na panela e  $R$  o raio do vaso (SI).



O fluxo de nitrogênio, absorvido pelo olho da pluma, pode ser estimado se for admitido equilíbrio local na interface. Então, de acordo com a Lei de Sieverts:

$$\frac{N_{ppm}}{P_{N_2}^{1/2}} = k_{eq} \quad \text{onde} \quad \log k_{eq} = -\frac{188}{T} + 2,76$$

A solubilidade acima descrita pode ser convertida em [átomos grama de N/m<sup>3</sup> de aço], desde que

$$C_N [\text{átomos} - \text{grama N/m}^3] = \frac{k_{eq} P_{N_2}^{1/2} \rho_{aço}}{M_N}$$

Nesta expressão  $\rho_{aço}$  [ton/m<sup>3</sup>] representa a massa específica do aço,  $M_N$  [g/mol] = 14 é a massa atômica do nitrogênio. É razoável assumir pressão parcial de nitrogênio da ordem de 0,79 atm (79% do ar atmosférico). Deste modo o fluxo seria dado por

$$\text{fluxo}(\text{átomos} - \text{grama/s}) = A_e K C_N$$

ao qual corresponde um acréscimo em conteúdo de nitrogênio igual a

$$\frac{d N_{ppm}}{dt} [\text{ppm/s}] = A_e K C_N \frac{10^6 M_N}{M_{aço}}$$

onde  $M_{aço}$  [g] é a massa de aço.

Aplicados estes argumentos ao caso da AMT, a velocidade da velocidade da pluma vale:

$$u = 4,78 \frac{Q^{1/3} H^{1/4}}{R^{1/4}} = 4,78 \times (1,6/60)^{1/3} \times (3,65)^{1/4} / (2,025)^{1/4} = 1,66 \text{m/s}$$

A área do olho da pluma é determinada como;

$$\frac{A_e}{H^2} = 0,60 - 0,652 \left( \frac{2g (\rho_m - \rho_s)h}{\rho_m u^2} \right)$$

$$A_e / H^2 = \{0,60 - 0,652 \times [2 \times 9,8 \times (7,0 - 3,5) \times 0,07 / (7,0 \times (1,66)^2)]\} = 0,437$$

De onde extrai-se que  $A_e = 5,82 \text{ m}^2$ , o que resulta em raio do olho da pluma  $R_{op} = 1,36 \text{m}$ , e logo,

$$t_e = \frac{R_{op}}{u} = 1,36 / 1,66 = 0,82 \text{s}$$

Portanto, a magnitude do coeficiente de transferência de massa é:



$$k = \left[ 2 \sqrt{\frac{D}{\pi t_e}} \right] / (1 + 178 \%O + 39 \%S) = 2 \sqrt{\frac{1,1 \times 10^{-8}}{3,14 \times 0,82}} / \left( \frac{1}{1 + 178 \times 0,0000 + 39 \times 0,0065} \right) = 1 \times 10^{-4} \text{ m/s}$$

Fruehan<sup>(9)</sup> utilizou o software CFX (Ansys) para estimar a velocidade superficial e sugere coeficientes de transferência de massa entre 11 e 19 x 10<sup>-5</sup> m/s.

$$\log k_{eq} = -\frac{188}{T} + 2,76 = -\frac{188}{1873} + 2,76 \text{ de onde } k_{eq} = 456,7$$

$$C_N [\text{átomos - grama } N / m^3] = \frac{k_{eq} P_{N_2}^{1/2} \rho_{aço}}{M_N} = [456,7 \times (0,79)^{1/2} \times 7,0] / 14 = 202,96$$

Deste modo,

$$\frac{d N_{ppm}}{dt} [\text{ppm/s}] = A_e K C_N \frac{10^6 M_N}{M_{aço}} = \frac{5,82 \times 1,0 \times 10^{-4} \times 202,96 \times 10^6 \times 14}{315 \times 10^6} = 5,22 \times 10^{-3} \text{ ppm/s}$$

Este valor que corresponde a 0,28 ppm/min. Para aços API, com teor médio de enxofre de 0,0035%, o valor seria de 0,33 ppm/min. Para um tempo médio de borbulhamento de 6 min estes cálculos sugerem um *pick-up* de 1,8 ppm. Deve-se notar, no entanto que o coeficiente de transferência de massa pode ter sido subestimado nestes cálculos, por não considerar o estado de turbulência no olho da pluma. Então o *pick-up* devido a este mecanismo pode ser substancialmente maior.

Esta estimativa permite inferir que parte considerável do *pick-up* de nitrogênio pode advir da rinsagem, que expõe o aço no olho da pluma. Pode ser mostrado que a absorção de nitrogênio via um mecanismo que inclui incorporação na escória,



seria comparativamente negligenciável.

Lampmann<sup>(14)</sup> cita que existem outras fontes de contaminação que podem ser citadas como o argônio de rinsagem (40 ppm em volume de N<sub>2</sub>), sucata (30 ppm a 120 ppm), HBI/DRI (20 ppm a 30 ppm), coque (5.000 ppm a 10.000 ppm), ferros-liga (ferro-manganês médio carbono, 0,04% a 0,11% peso em nitrogênio; Fe-Cr-AC, 050%; Fe-Cr LC, 012%). O peso relativo destas contribuições continua a ser investigado na AMT.

## 4 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitem sugerir que:

- A escória atua como agente protetor do banho metálico contra a contaminação em oxigênio pelo ar.
- O teor de nitrogênio tende a subir no intervalo entre liberação de panela dos convertedores após o vazamento e adições feitas até a nova amostragem feita no refino secundário. Este valor médio de *pick-up* de nitrogênio chega a 3,92 ppm de nitrogênio



- O *pick-up* de nitrogênio é diferenciado de acordo com o tipo de aço produzido na AMT.

## Agradecimentos

A FAPEMIG e à ArcelorMittal Tubarão pelo apoio.

## REFERÊNCIAS

- 1 PITKALA, J.; XIA, J. & JOKILAAKSO, A. **CFD Modeling of Nitrogen Dissolution into a Steel Bath during Gas Purging**, In: Second International Conference on CFD in the Minerals and Process Industries, CSIRO, Melbourne, Australia, Dec.1999, p. 35-39.
- 2 HAN,S.M; PARK,J.H) JUNG,S.M; PARK, J,H & MIN, D.J - **Kinetic Study on Surface Dissolution of Nitrogen on Liquid Steel by Isotope Exchange Technique** ISIJ International, Vol. 49 (2009), No. 4, pp. 487–494
- 3 PERRIN, A. R.; WOLOSŁUK, M.; MCLEAN, A. **Nitrogen in Steel**. In: Mechanical Working & Steel Processing XXIII, Cleveland, Ohio, USA, 1985, p. 04
- 4 ZHANG, L & HOMAS- B. G – **Evaluation and Control of Steel Cleanliness – Review**. 85th Steelmaking Conference Proceedings, ISS-AIME, Warrendale, PA, 2002 pp. 431-452.
- 5 MORITA, K; ONO, H & SANO, N - **Measurement of Nitrogen Dissolution Rate in to Molten Alloys of Isotopes Exchange Techniques**. J. Mass. Spectrom. Soc. Jpn, vol 47, No 1, 1999, p. 27-31
- 6 JUNG, I-H - **Thermodynamic Modeling of Gas Solubility In Molten Slags (I) —Carbon and Nitrogen** ISIJ International, Vol. 46 (2006), No. 11, pp. 1577–1586
- 7 IGUCHI, M.; MIYAMOTO, K.; YAMASHITA, S.; IGUCHI, D., ZEZE, M. **Spout eye in ladle refining process**, ISIJ International, volume 44, 2004, No 3, pp 636-638.
- 8 LI, H; YIN, G; ZHOU, C. Q & TSUKIHASHI, F - **Modeling of Three-phase Flows and Behavior of Slag/Steel Interface in an Argon Gas Stirred Ladle** ISIJ International, Vol. 48 (2008), No. 12, pp. 1704–1711
- 9 FRUEHAN, R. J.; MISRA, S. **Hydrogen & Nitrogen in Ladle and Casting Operations**. In: AISI/DOE Technology Roadmap Program, USA, 2005, p. (03-52) 37-38.
- 10 SUBAGYO, G. A.; BROOKS, G. A. **Spout Eyes Area Correlation in Ladle Metallurgy** - ISIJ Int., vol. 43, 2003, p. 193.
- 11 LANKFORT, W.T, SAMWAYS, N.L., CRAVEN, R.F & McGANNON, H.E, **The making, shaping and treating of steel**, 10th edition, AISE, 1985.
- 12 OETERS, F. **Metallurgy of Steelmaking**, Stahl&Eisen, 1994.
- 13 DEO, B, BOOM, R, **Fundamentals of Steelmaking Metallurgy**, Prentice Hall, 1993.
- 14 LAMPMANN/PETERS – **Ferro-Alloys and other additives to liquid iron and steel**, ASTM, 1981.