



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

CENTRO DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

CURSO DE ENGENHARIA METALÚRGICA

Desenvolvimento de um algoritmo de mapeamento de diagramas de fases ternários e quaternários aplicáveis nos processos de fabricação de aço inoxidável

Márcio José Gazelli Filho

Fortaleza - CE

Março – 2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA METALÚRGICA

Desenvolvimento de um algoritmo de mapeamento de diagramas de fases ternários e quaternários aplicáveis nos processos de fabricação de aço inoxidável

Márcio José Gazelli Filho

Monografia apresentada ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos para obtenção do título de Engenheiro Metalúrgico.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva

Fortaleza – CE

Março de 2014

MÁRCIO JOSÉ GAZELLI FILHO

Desenvolvimento de um algoritmo de mapeamento de diagramas de fases ternários e quaternários aplicáveis nos processos de fabricação de aço inoxidável

Monografia apresentada ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos para obtenção do título de Engenheiro Metalúrgico.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Jose Gomes da Silva

Aprovada em ___/___/_____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Jeferson Leandro Klug
Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. Ricardo Emílio Ferreira Quevedo Nogueira
Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva (Orientador)
Universidade Federal do Ceará

Aos meus pais, irmã e a toda minha família
que, com muito carinho e apoio, não mediram
esforços para que eu chegasse até esta etapa da
minha vida

AGRADECIMENTOS

Ao meu professor orientador Dr. Marcelo José Gomes da Silva pelo apoio, pelo direcionamento dado a esse trabalho e pelo conhecimento compartilhado junto a mim. Ao professor Dr. Jeferson Klug pelo apoio no trabalho e pelo compartilhamento de idéias.

Ao meu professor e orientador durante o meu período de 2 anos e 8 meses no exterior Carlos Almir Monteiro de Holanda pelo apoio e disponibilidade em ajudar nos momentos mais críticos do programa Duplo-Diploma.

Aos amigos, colegas de faculdade e futuros engenheiros metalurgistas que fiz durante o período de graduação, compartilhando momentos extraordinários de muito aprendizado, Reinaldo Azevedo, Rodrigo Ramos, Leonardo Martins, Francisco Nocy, Helilton Lima, Thiago Ivo, Lucas Thé, Alfredo Leão, Mozart Queiroz, Natália Escóssio, Tathiane Caminha e Victor Torquato.

Ao ex-professor e amigo Dr. Alex Nascimento por todo o suporte e apoio durante o meu projeto de pesquisa no LAPS.

Ao professor e ex-tutor do PET-Engenharia Metalúrgica Marcelo Ferreira Motta por todo o suporte e apoio dado ao PET-Engenharia Metalúrgica no seus primeiros anos de existência.

Ao professor Elineudo Moura, pelos conselhos a mim ofertados antes da minha ida à França e pela disponibilidade em ajudar durante a elaboração do plano de estudos.

Aos amigos de longa data, desde os períodos de colégio, que ainda se fazem presentes em situações especiais, Otacílio Neto, Joao Luiz Felício, Davi Romero, Carlos Arruda, Lucas Menezes, Mateus Fernandes, Denise Novaes, Edson Augusto, Bolivar Gadelha e Lucas Andrade.

Aos amigos do programa Duplo-Diploma na França que se fizeram e ainda se fazem presentes em situações especiais e singulares, Joao Pedro Montorfano, João Reis, Marcela Pessoa, Mauricio Donatti, Maximilian Sprengel, Damien Jacquet, Corentin Friedrich, Simon Santoso, Florent Godard, Gustavo Kusdra, Vinicius Pretto, Kevin Lange e José Mario Ferraz.

Aos meus primos Diego Romano, Melissa Teixeira, Larissa Cavalcante, Mirella Perini, José Gazelli, Célio Carvalho, Sofia Carvalho, Alexandre Teixeira e Carlos Gazelli pelo o espírito de companheirismo e irmandade compartilhado durante toda à minha vida.

Aos professores do departamento, Lindberg Gonçalves, Ricardo Emílio, Cleiton Carvalho, Hélio Miranda, Hamilton Ferreira, Igor Frota, Enio Pontes, Carlos Almir, Francisco Marcondes, Raimundo Leite, Walney Silva e ao ex-professor Walmick Vieira pelos ensinamentos a mim repassados.

Aos amigos que fiz durante o meu estágio Lucas Braga, Fernando Bello, Yuri Ribeiro, Tulio Elias, Gustavo Guerra, Sergio Hanashiro, Leandro Souza, Leonardo Fonseca, Felipe Segatto, Maria Giolo, Gustavo Franco, Giovanni Tancredo, Felipe Rios, Felipe Nonaka, Andre Cruz, Vladimir Abreu, Rodrigo Parenzi, Rob Nunnington, Graham Watson, Mark Loeffelhoelz e Pitagoras Lanna por todo o apoio e encorajamento durante os desafios que tive na China e nos Estados Unidos.

Aos meus pais, Ana Gazelli e Marcio Gazelli, por todos os conhecimentos passados e todos os esforços feitos no sentido dessa realização, além da deposição de confiança e do apoio incondicional mesmo em momentos difíceis.

À minha irmã, Mayra Gazelli, por todo o apoio e ensinamentos passados desde sempre.

"O futuro pertence àqueles que acreditam na beleza de seus sonhos"

Eleanor Roosevelt

GAZELLI FILHO, M. J. “DESENVOLVIMENTO DE UM ALGORITMO DE MAPEAMENTO DE DIAGRAMAS DE FASES TERNÁRIOS E QUATERNÁRIOS APLICÁVEIS NOS PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE AÇO INOXIDÁVEL”.

Monografia. Universidade Federal do Ceará (UFC), 2014.

Resumo

Na produção de aços, a escória, dentre varias outras importantes funções, assume o papel fundamental de retirar os elementos químicos indesejáveis do banho metálico (Al, Si, Mn, S, P, etc.) na forma de óxidos e outros compostos. Por isso, ter o controle das quantidades de óxidos e das fases derivadas dos principais óxidos formados, bem como o controle das percentagens de fases solidas e liquidas, é de extrema importância para que as reações químicas aconteçam de forma otimizada. Também não deve ser esquecido que a escória deve ser quimicamente compatível com o revestimento refratário a fim de não comprometer sua vida útil. Este, pelo fato de representar um insumo bastante estratégico, devido ao seu custo, torna-se um importante parâmetro a ser controlado. Prolongar sua vida útil sem adição de material desnecessário torna-se, então, um importante desafio. O presente trabalho tem como objetivos centrais: (i) desenvolvimento de um algoritmo genérico capaz de mapear qualquer diagrama de fase ternário ou quaternário utilizando somente suas coordenadas principais e (ii) criar um banco de dados com os principais diagramas de fases ternários e quaternários utilizados para estudos e análises de escórias geradas nos processos de fabricação de aços inoxidáveis. Nos resultados deste trabalho são incluídos (i) um software de mapeamento e de cálculo de percentagens e composições de diferentes fases existentes em diagramas ternários e quaternários desenvolvido na linguagem C# (Microsoft Visual Studio) com interface gráfica simples e de ótima resolução e (ii) um banco de dados com 39 seções isotérmicas de 6 sistemas ternários e 2 sistemas quaternários diferentes utilizados em processos de aço inoxidável. Em posse do algoritmo e do banco de dados, fixa-se no estudo de possibilidades de otimizar a escória achando os pontos ideais de saturação.

Palavras-chave: Diagramas de Fases, Escória, Refratário, Algoritmo, Ponto de Saturação

GAZELLI FILHO, M. J. “DEVELOPMENT OF A GENERIC ALGORITHM TO MAP ANY TERNARY AND QUATERNARY PHASE DIAGRAMS FOCUSED ON STAINLESS STEELMAKING PROCESSES”.

Monograph. Federal University of Ceará (UFC), 2014.

Abstract

In the steelmaking process, the slag, among several other important functions, takes the key role of removing undesirable chemical elements from the bath such as (Al, Si, Mn, S, P, etc.) as oxides and other compounds. So to take control of the quantities of oxides and phases derived from the main oxides formed, as well as to control the percentages of solid and liquid phases is extremely important for the chemical reactions to occur optimally. It must not be forgotten that the slag should be chemically compatible with the refractory in order to do not decrease its heats-life. To conclude, the fact that the refractory represents a strategic raw material due to its cost becomes an important parameter to be controlled; therefore trying to increase the number of heats supported without adding unnecessary raw material into the slag becomes then an important challenge. The present work has two main objectives: (i) the development of a generic algorithm to map any ternary or quaternary diagram phase using only its main coordinates and (ii) the creation of a database with the main ternary and quaternary phase diagrams used for studies and analyses of slags generated in stainless steelmaking processes. As results, (i) a software responsible for mapping and calculating the percentages and compositions of different existing phases in ternary and quaternary phase diagrams developed in C# (Microsoft Visual Studio) with a simple and good resolution graphic interface and a (ii) database with 39 isothermal sections of 6 different ternary systems and 2 different quaternary systems used mainly in stainless steelmaking. In possession of the algorithm and the database, the study of possibilities to optimize the slag finding the optimal saturation points will take place.

Key-words: Phase Diagrams, Slag, Refractory, Algorithm, Saturation Point

LISTA DE ABREVIATURAS

AOD	Argon Oxygen Decarburization
TCC	Trabalho de Conclusão de Curso
VOD	Vacuum Oxygen Decarburization
UFC	Universidade Federal do Ceará
FEA	Forno Elétrico à Arco

Lista de Figuras

Figura 1-Algumas aplicações do aço inoxidável no dia-a-dia (Tubos e panelas).....	4
Figura 2-Principais elementos de um Forno à Arco Elétrico (FEA).....	5
Figura 3-Rota da produção de aço inoxidável.....	6
Figura 4-Seção de um forno do tipo AOD.....	8
Figura 5-Diagrama de Ellingham.....	11
Figura 6-Curva de Equilíbrio Cromo x Carbono.....	12
Figura 7-Amostra de escória da empresa Bethlehem Steel.....	18
Figura 8-Revestimento refratário dolomítico de um forno do tipo AOD.....	20
Figura 9-Representação da base de um diagrama ternário.....	21
Figura 10-Representação tridimensional de um diagrama ternário.....	22
Figura 11-Seção Isotérmica de 1600°C do sistema ternário Ca-Mg-Si	22
Figura 12-Leitura de um diagrama ternário.....	23
Figura 13-A Regra da Alavanca.....	23
Figura 14-Regra da Alavanca para regiões 1 Sólido + 1 Líquido ou 2 Líquidos + 1 Sólido.....	24
Figura 15-Softwares Utilizados.....	25
Figura 16-Fluxograma de desenvolvimento do software.....	26
Figura 17-Fluxograma do mapeamento dos diagramas e da etapa de Validação do software.....	27
Figura 18-Exemplo de mapeamento manual na folha A0 de uma seção isotérmica retirada do Slag Atlas e justada no PowerPoint do sistema Ca-Ti-Al.....	27
Figura 19-Ilustração da interface gráfica e da matriz por detrás para fácil compreensão.....	28

Figura 20-Sistema de equações de conversão do sistema de coordenadas cartesiano para ternário.....	28
Figura 21-Ilustração da região 100% Líquida.....	29
Figura 22-Ilustração da região Sólido + Líquido.....	29
Figura 23-Ilustração da região 3 Sólidos (que pode ser vista como 2 Sólidos + 1 Líquido para cálculos).....	30
Figura 24-Ilustração da região 2 Líquidos + 1 Sólido.....	30
Figura 25-Interface gráfica do programa e matriz mostrando regiões identificadas para a realização dos cálculos.....	31
Figura 26-Interface gráfica do programa antes de qualquer diagrama ser carregado.....	32
Figura 27-Detalhe do modo manual de entrada.....	32
Figura 28-Detalhes do Menu Principal.....	32
Figura 29-Detalhe do display dos resultados.....	33
Figura 30-Si-Ca-Al 1400°C (1 Sólido + 1 Líquido).....	37
Figura 31-Al-Ca-Ti 1600°C 100% Líquido.....	38
Figura 32-Si-Ca-Mg 1700°C (2 Sólidos + 1 Líquido).....	38
Figura 33-Si-Ca-CaF ₂ 1500°C (2 Líquidos + 1 Sólido).....	39
Figura 34-Si-Mg-Al 1400°C 3 fases (2 Sólidos + 1 Líquido).....	40
Figura 35-Si-Ca-Mg 35% Al.....	40
Figura 36-Si-Ca-Al 10% Mg.....	41

Lista de Tabelas

Tabela 1-Rotas mais utilizadas e suas respectivas percentagens.....	7
Tabela 2-Faixas de Composição típica para um aço inoxidável 18/8.....	8
Tabela 3-Razões de Ar/O ₂ durante a etapa de Descarbonetação.....	9
Tabela 4-Análise de escórias a 1700°C da empresa Outokumpu, em Mobile, AL.....	33
Tabela 5-Análise de escórias a 1650°C da empresa Outokumpu, em Mobile, AL.....	33
Tabela 6-Análise de escórias de um AOD de 2t.....	34

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 Geral	3
2.2 Específicos	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Introdução ao Aço Inoxidável.....	4
3.2 O processo de produção do aço inoxidável.....	5
3.3 O processo AOD e VOD	7
3.3.1 AOD	8
3.3.2 VOD	14
3.4 Escórias Siderúrgicas	14
3.4.1 O que é escória?	14
3.4.2 Importância das escórias.....	15
3.4.3 Formação da escória	16
3.5 Refratários.....	18
3.6 Diagramas de Fases Ternários.....	20
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
4.1 Materiais	24
4.2 Métodos	25
4.2.1 Desenvolvimento do Software	26
4.2.2 Criação do banco de dados	26
4.2.3 Validação dos Diagramas originais com os do Software	27
5. RESULTADOS.....	27
5.1 O Algoritmo	27
5.2 O Software.....	28
5.2.1 Funcionamento da Matriz	31
5.3 A Interface do Programa	32
5.4 O Banco de Dados	33
5.5 Validação do Software.....	36
5.6 Funcionamento do Diagrama e Resultados.....	37
Si-Ca-Al 1400°C - input pelo clique do mouse.....	37
Al-Ca-Ti 1600°C - input pelo clique do mouse.....	38

A seção isotérmica Al-Ca-Ti 1600°C é mostrada a seguir na Figura 31. Nesse caso, a região é 100% líquida logo, a composição ternária e a composição do líquido (mesma composição, neste caso).	38
Si-Ca-Mg 1700°C - input pelo clique do mouse.....	38
Si-Ca-CaF ₂ 1500°C - input pelo clique do mouse	39
Mg-Al-Si 1400°C - input manual pelo teclado	40
Ca-Mg-Si- 35% Al - input pelo clique do mouse	40
Ca-Al-Si- 10% Mg - input manual pelo teclado.....	41
6. CONCLUSÃO.....	41
7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	42
8. BIBLIOGRAFIA	44

1. INTRODUÇÃO

O aço é um material bastante utilizado globalmente e é um bom indicador de desenvolvimento de qualquer país. Por ser um material versátil, onde existem diversas aplicações dependendo da sua composição química, essa liga de Ferro, formada basicamente por Fe, C e outros elementos químicos (Mn, Cr, Mo, V, etc.) torna-se essencial para o desenvolvimento de um país, desde a indústria, na construção de máquinas, equipamentos, ferramentas, dentre outros, passando pelo comércio, até finalmente chegar às residências com seus móveis, eletrodomésticos e outros produtos.

O Brasil, segundo dados de mercado consolidados do setor, possui uma capacidade instalada de 48,4 milhões de toneladas/ano de aço bruto distribuídos entre 11 grupos empresariais e 29 usinas instaladas. Em 2012, a produção de aço bruto foi de 34,5 milhões de toneladas, representando uma queda de 2% em relação ao ano anterior [1]. Falando de aço inoxidável no Brasil, está-se, ainda, muito aquém das maiores potências, com uma produção de 391 mil toneladas em 2012 [2]. Quando fala-se de aço inoxidável no mundo, entre 2005 e 2012, houve um crescimento de 41,5%, passando de aproximadamente 24 milhões de toneladas para aproximadamente 34 milhões de toneladas. Destaque para a China, que teve um aumento de 441% em 7 anos (3,290 t em 2005 para 14,509 t em 2012).

O aço inoxidável foi desenvolvido em torno de 1912. Não se sabe ao certo qual empresa primeiramente fabricou esse tipo de material, porém, o grupo Krupp Stahl utilizou uma liga ferrosa contendo entre 11 e 12 % de cromo. Finalmente, em 1913, Harry Brearley disseminou a notícia de que um aço contendo 13% de cromo não apresentava sinais de corrosão quando exposto à atmosfera ambiente [3].

Quando fala-se da etapa de produção desse tipo de material, trata-se de um processo muito mais agressivo do que o processo do aço carbono convencional. Em alguns tipos de aço inoxidável, como os Ferríticos 409 (ABNT), os teores de carbono devem ser abaixo de 0,015% C. Para chegar até esses teores baixíssimos de carbono, além de um alto teor de Cr em sua composição final, o processo exige altas temperaturas, além de uma forte injeção de argônio e oxigênio combinados em um forno AOD (Argon Oxygen Decarburization) para que seja possível oxidar quase que totalmente esse elemento indesejável, além de uma cinética química bastante controlada para recuperar o cromo que foi oxidado.

O processo AOD consiste basicamente de 3 etapas: Descarbonetação, Refino e Dessulfuração. Cada etapa tem suas adições de matéria-prima, faixas de temperaturas e razões entre os gases Argônio e Oxigênio que são injetados e seus tempos de processo. Todas essas etapas do processo exigem bastante do revestimento refratário, pois temperaturas na ordem de 1750 °C são atingidas.

Em todas essas etapas, deve-se ter um cuidado extremo com relação ao desgaste do refratário (geralmente dolomítico para aços inoxidáveis), pois se a escória formada não tiver uma certa basicidade, não for composta das percentagens mínimas dos elementos que evitam os óxidos ácidos (principalmente SiO_2 , Al_2O_3) de reagirem com o refratário e se não for viscosa o suficiente (do termo inglês *creamy*), o revestimento refratário, na linha de escória, renderá, geralmente, bem menos do que o esperado, acarretando um aumento no gasto deste insumo.

Uma grande multinacional produtora de refratários fornece revestimentos de tijolo dolomítico (CaO.MgO) queimado para os fornos do tipo AOD de diversos sítios siderúrgicos dos Estados Unidos. Esses tijolos são bastante vantajosos por apresentarem baixo custo de produção comparado a outros tipos de produtos e terem uma boa performance se a escória for quimicamente compatível com o tijolo, apresentar uma boa basicidade e uma boa tendência à formação de algumas fases específicas, como o di ou trissilicato de cálcio, que irão atuar como uma camada de proteção do revestimento. Por outro lado, se a escória não for ajustada para trabalhar com esse tipo de material, a performance dele será bastante inferior ao esperado. Além disso, se esses tijolos ficarem expostos muito tempo ar atmosférico, eles podem ser facilmente hidratados, tornando-se pó.

Por isso, os diagramas de fases são as melhores ferramentas que um metalurgista pode ter para se estudar as interações escória-refratário[4]. O bom entendimento das fases formadas durante uma corrida pode fazer toda a diferença no desempenho do refratário.

Neste trabalho, propomos fazer um estudo mais aprofundado sobre os principais diagramas de fases (ternários e quaternários) utilizados nos processos de fabricação de aço inoxidável, criar um algoritmo capaz de mapeá-los, de calcular as proporções de todas as fases presentes dependendo da região onde nossa composição desejada ternária ou quaternária está situada e de criar um banco de dados com os sistemas ternários e quaternários mais utilizados em diferentes seções isotérmicas para fins de consulta e tomadas de decisões.

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

- Criar um software capaz de mapear e de mostrar qualquer diagrama ternário ou quaternário utilizando somente um banco de dados com coordenadas de pontos de diversos diagramas e de calcular suas percentagens e suas fases presentes correspondentes independentemente da região onde a composição desejada esteja localizada.

2.2 Específicos

- Criar um software em uma linguagem comercial e gratuita capaz de mostrar os resultados de qualquer ponto pertencente à qualquer diagrama de fases ternário ou quaternário, calculando sua composição, composições de líquidos, percentagens de sólido e de líquido e percentagem dos sólidos.

- Criar um banco de dados com os principais sistemas e seções isotérmicas utilizados na produção de aço inoxidável a ser carregado pelo software.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Introdução ao Aço Inoxidável

Os aços inoxidáveis são ligas de ferro (Fe), carbono (C), cromo (Cr) e Níquel (Ni) com um mínimo de 10,50% de Cr. Há outros elementos metálicos que também integram estas ligas, porém o Cr é considerado o elemento de mais alta importância, pois é o que dá aos aços inoxidáveis uma elevada resistência à corrosão. Em atmosferas rurais, com baixos índices de contaminação, observa-se uma grande diminuição da velocidade de oxidação destas ligas à medida em que aumenta a quantidade de Cr presente nas mesmas. Com 10,50 % de Cr constata-se que a liga não sofre corrosão quando exposta ao ar atmosférico e este é, então o parâmetro usado para a definição dos aços inoxidáveis [5].

O aço inoxidável apresenta uma coloração bem característica (prateado refletivo). Isso ocorre porque o Cromo que está em solução sólida com o Fe é oxidado, formando óxido de cromo. Esse óxido, com relação ao cromo metálico expande-se e cria uma película protetora, impedindo a penetração do oxigênio no material (ver Figura 1). De talheres a corrimãos, de tubos a colunas de destilação e trocadores de calores, são diversas aplicações que fazem parte do nosso cotidiano.

Figura 1 - Algumas aplicações do aço inoxidável no dia-a-dia (Tubos e panelas)



Fonte: www.metalurgicaeldorado.com.br

3.2 O processo de produção do aço inoxidável

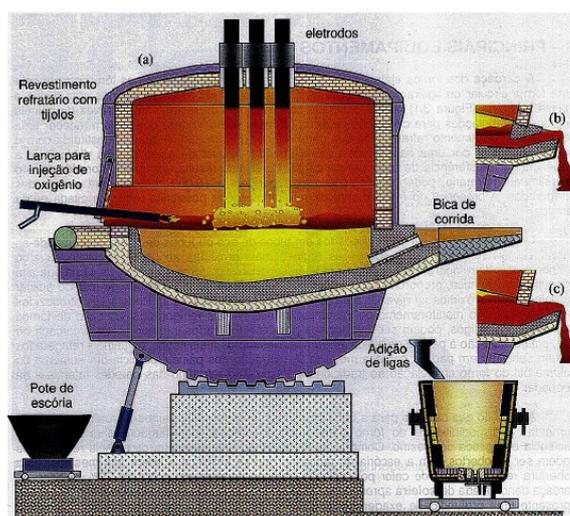
É importante saber que o aço inoxidável é largamente reciclado em todo o mundo. Ao final de suas vidas, os objetos feitos de aço inoxidável são sistematicamente separados e recuperados para voltar ao processo de reciclagem.

Além do ferro, o aço inoxidável contém outras valiosas matérias-primas, como o cromo, o níquel, o molibdênio e o titânio, tornando o processo de reciclagem economicamente viável. Logo, basicamente as principais matérias primas para a produção desse tipo de aço são [6]:

- Aço inoxidável reciclado;
- Ferroligas (FeSi, FeMn, etc.) e outras adições para tratamento da escória e do aço (CaO, MgO, CaF₂, etc.);
- Outros materiais ferrosos reciclados.

O aço inoxidável é produzido por processo de fusão e refino, dividido em três diferentes etapas. A primeira é realizada em um Forno à Arco Elétrico (ver Figura 2), onde os eletrodos de carbono irão fundir a sucata de aço inoxidável, a sucata de ligas ferrosas e diversas ligas dependendo do tipo de aço a ser fabricado (de cromo, níquel, molibdênio, etc.). A corrente elétrica passa através do eletrodo, criando uma diferença de potencial entre a sucata e o mesmo, gerando calor suficiente para derreter toda a carga.

Figura 2 - Principais elementos de um Forno à Arco Elétrico (FEA)



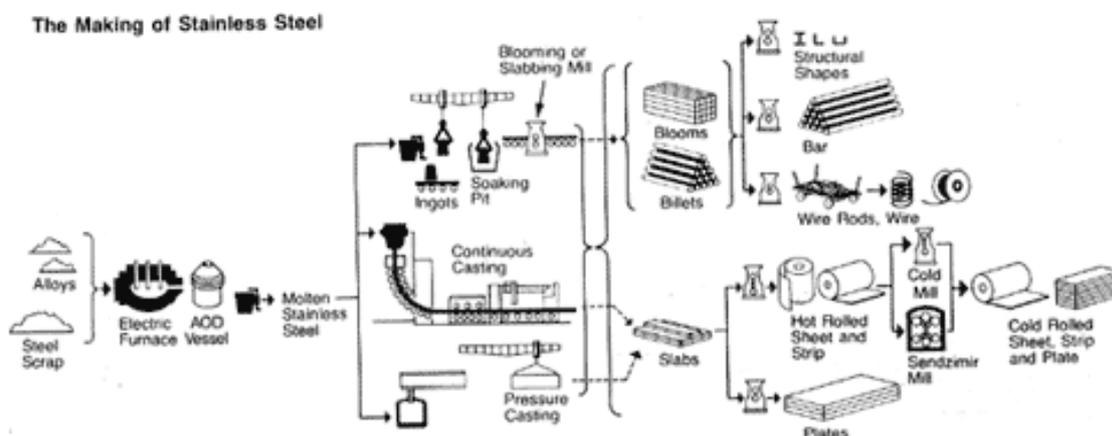
Fonte: [7]

O material fundido a partir do forno elétrico é, então, transferido para um AOD. Neste reator, a energia para manter o banho quente provém apenas das reações químicas (principalmente da oxidação do carbono e do Cromo) e da agitação do banho provocada pelo sopradores de argônio e de oxigênio. A injeção de argônio serve para reduzir a pressão parcial do gás CO formado. Com isso, o equilíbrio químico da reação:



É deslocado para a direita no sentido de formação do CO (menor número de mols formado). É nessa etapa do processo em que os níveis de carbono serão reduzidos e as adições finais de liga são feitas para atingir a composição química ideal. Se o material ainda precisar de algum ajuste de ligas ou de temperatura ele ainda pode ser transferido para um forno panela, se não a panela de transferência se dirige à zona de lingotamento contínuo ou de lingotes. Dependendo do tipo de aço a ser fabricado, antes do lingotamento contínuo, ainda utilizam um forno VOD (Vacuum Oxygen Decarburization) para atingir níveis ainda mais baixos de carbono. Nesse caso, o princípio é o mesmo, reduzir a pressão do CO, porém, nesse caso, reduz-se a pressão do sistema inteiro através de uma bomba a vácuo. A panela se encontra em um ambiente fechado e isolado. A Figura 3 mostra as possíveis rotas de produção de aço inoxidável.

Figura 3 - Rota da produção de aço inoxidável



Fonte: [8]

Lembrando que uma linha de produção pode ter AOD, VOD ou AOD e VOD (para aços cujo tempo de processo no AOD é muito demorado, utiliza-se o VOD para diminuir o tempo da corrida).

3.3 O processo AOD e VOD

Durante muito tempo, era sabido que as bolhas de gás CO eram mais facilmente formadas se estivessem em um ambiente de baixa pressão. Baseado nesse princípio, o processo VOD foi desenvolvido pela empresa Witten, na Alemanha entre 1962 e 1967. Este foi mais um passo marcante para a engenharia da fabricação do aço.

Em 1954, W. Krivsky, da empresa Union Carbide realizou uma série de pesquisas com o intuito de determinar a fração de oxidação dos elementos Cr/C em diversas temperaturas. Como as oxidações do C e do Cr são exotérmicas, ele injetava gás argônio junto com o oxigênio para manter a temperatura constante. Ele acabou descobrindo que, injetando gás Argônio era possível atingir baixíssimos níveis de C com um alto nível de Cr no banho sem que ocorresse a oxidação excessiva do deste último [9].

De fato, o que ocorre é que as moléculas de CO formadas em baixas concentrações de C, normalmente são insuficientes para formar bolhas e escaparem por causa da pressão do sistema (atmosférica + aço líquido). O argônio, nesse caso, age como um meio de transporte para essas moléculas que, acabam se difundindo junto às bolhas de argônio e fogem do sistema. Esse é, finalmente, o princípio do AOD, cujo primeiro comercialmente usado possuía uma capacidade de 15 t por corrida e foi instalado pela Joslyn (atualmente Slater Steel) em julho de 1968. O desenvolvimento do AOD e do VOD revolucionou os processos de fabricação do aço inoxidável. Atualmente, nos processos, as rotas que contém AOD e/ou VOD representam 94% de toda a produção de aço inoxidável mundial.

Tabela 1 - Rotas mais utilizadas e suas respectivas percentagens

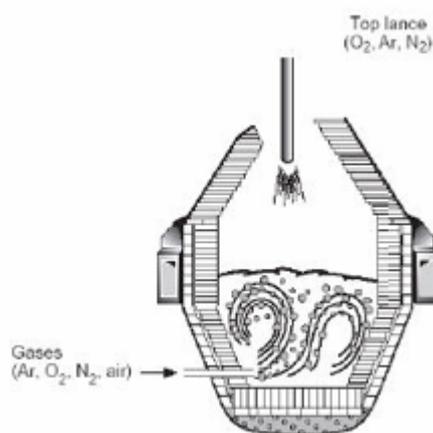
Year	Production Worldwide	SAF-AOD (%)	SAF-Converter-VOD (%)	SAF-VOD (%)	SAF-Other Converter (%)	SAF (%)
1983	6,550,000	71.8	10.4	9.2	4.4	4.2
1996	15,000,000	68.7	19.5	6.8	5	—
2002	20,400,000	72	18	4	6	—
2012	33,878,000	76	14	4	6	—

Fonte: [9]

3.3.1 AOD

Em um AOD, os sopradores de argônio e de oxigênio se localizam na lateral do forno, ocupando aproximadamente 120 graus de toda a sua circunferência, geralmente nas fiadas 2, 3 ou 4 (ver Figura 4). A mistura de Oxigênio e Argônio ou Nitrogênio é soprado pelo tubo central. O tubo externo sopra somente Argônio com o intuito de resfriar o tubo central interno. A vazão máxima de gás que passa por esse sistema de tubos é geralmente de $1\text{m}^3/\text{min}/\text{tonelada}$ (ex. $100\text{ m}^3/\text{min}$ em um AOD de 100 t de capacidade) [9].

Figura 4 - Seção de um forno do tipo AOD



Fonte: [10]

Alguns AOD's mais modernos também trabalham com uma lança de oxigênio no topo do forno (ver Figura 4). Normalmente seu uso é cessado quando se atinge níveis de 0,3-0,4% C. Abaixo, um exemplo típico de um aço inoxidável com 18% de Cr e 8% de Ni, chamado 18/8.

Tabela 2 - Faixas de Composição típica para um aço inoxidável 18/8

%	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	N
Panela de Transferência	1.5	0.15	0.55	0.23	0.26	20.00	6.00	0.00
Teores:								
Min	0.03	0.35	1.30			18.00	8.10	0.03
Max	0.05	0.55	1.50	0.005	0.040	18.50	8.60	0.05

Fonte: [9]

3.3.1.1 Adições

É importante saber que o revestimento refratário de um forno do tipo AOD é básico (geralmente dolomítico, a base de CaO.MgO). Antes de qualquer injeção de gás Argônio em um AOD, adiciona-se uma certa quantidade de cal (CaO) para neutralizar a Sílica (SiO₂) que irá ser formada pela oxidação do Si presente na sucata e nas ferro-ligas adicionadas (FeSi, FeMn, etc). Como o refratário dolomítico contém, pelo menos 38% de MgO, então MgO suficiente também deve ser adicionado no processo para manter a escória formada saturada igualmente em MgO. Uma basicidade com uma mínima razão de 1,8:1 [9] é extremamente desejável para a devida proteção do revestimento refratário. A basicidade da escória pode ser calculada de diversas maneiras. Abaixo são apresentados duas equações bastante utilizadas considerando as percentagens dos óxidos na escória:

$$\text{Basicidade} = \frac{\%CaO + \%MgO}{\%SiO_2 + \%Al_2O_3} \quad (2) \qquad \text{Basicidade} = \frac{\%CaO}{\%SiO_2} \quad (3)$$

A segunda equação é a mais utilizada como parâmetro de controle.

3.3.1.2 Descarbonetação

Depois que todo o Al e todo o Si presente no banho foram oxidados, a descarbonetação tem início. Desde o carbono inicial, de tipicamente 1,5 % até 0,4% o gás inerte não ajuda na descarbonetação. O gás inerte é injetado somente para resfriar os tubos de oxigênio. A partir de 0,4% C o gás inerte agora é necessário para que haja o transporte das moléculas de CO formado através das bolhas de gás Ar e, desse modo, prosseguir com a descarbonetação. Com o decréscimo da percentagem do carbono, a razão gás Inerte-gás Oxigênio deve ser aumentada segundo a tabela abaixo:

Tabela 3: Razões de Gás Inerte/Gás Oxigênio durante a etapa de descarbonetação

%C	Oxigênio	:	Inerte (Ar ou N ₂)
C inicial – 0,4%	5	:	1
0,4% - 0,18%	1	:	1
0,18% - 0,03%	1	:	2
0,03% - abaixo	1	:	5

Fonte: [9]

Fatores que governam a eficiência da etapa de Descarbonetação:

➤ **Temperatura**

Quanto maior a temperatura, mais rápida será a descarbonetação. Como exemplo, na descarbonetação de 0,4% até 0,03% C, um simples aumento de 50°C em uma corrida de 1730°C para 1780°C irá reduzir o tempo de processo em 30%.

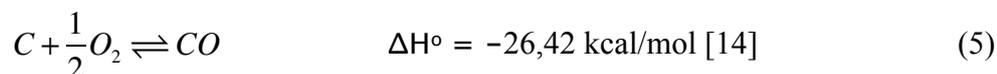
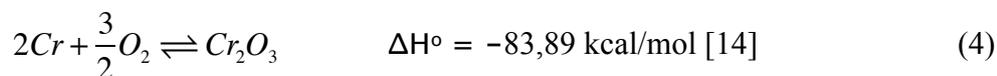
➤ **Composição do aço**

Isso não é algo controlável pelos engenheiros de processo visto que a composição do aço é fixa, porém, como exemplo, um aço que contém teores mais elevados de Cr e Mn terá um tempo maior de Descarbonetação.

➤ **Nível de Óxido de Cromo na escória**

Quando a escória está saturada em Óxido de Cromo, a atividade do oxigênio no aço estará no seu pico. A escória satura quando o Cr_2O_3 atinge teores de 30-35% da composição da escória. Por isso, é extremamente benéfico saturá-la logo no início da Descarbonetação. Qualquer evento que retarde a saturação do Óxido de Cromo, como por exemplo alta Sílica proveniente do Forno à Arco Elétrico, vai resultar em uma redução da atividade do oxigênio e, conseqüentemente, uma perda de eficiência da Descarbonetação [9].

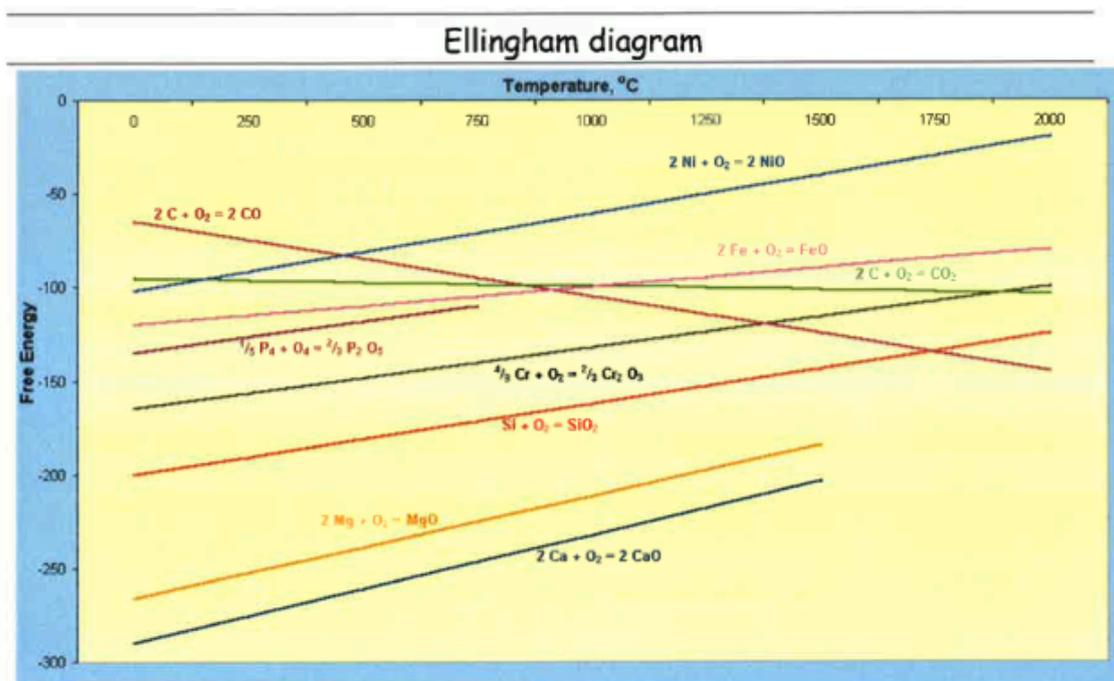
Concluindo esta etapa, as reações:



São bastante exotérmicas no sentido de formação dos produtos, e, como a temperatura não deve passar dos 1750°C (devido às etapas posteriores), algumas adições de Ferro-ligas (nesse caso, geralmente FeNi, FeMn, FeCr) devem ser adicionados para conter este aumento de temperatura.

O Diagrama da Figura 5 mostra as curvas de oxidação de alguns elementos químicos. Quanto mais baixa a curva for, maior a facilidade dos elementos se oxidarem devido à menor energia necessária (Energia de Gibbs mais negativa). Conclui-se então que o CaO é o primeiro elemento a ser oxidado até uma temperatura de aproximadamente 1710°C. O Cromo, até aproximadamente 1200 °C se oxida e tem maior tendência de oxidação perante o Carbono, porém, após essa temperatura essa tendência se inverte.

Figura 5 - Diagrama de Ellingham



Fonte: [26]

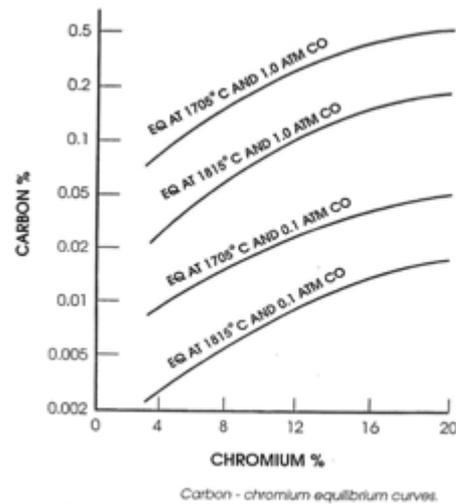
A hierarquia de oxidação do Oxigênio segue a seguinte ordem de maior para menor afinidade à 1700°C:



Um outro fator a ser considerado é a relação Cr-C. Como sabemos, o Carbono possui um potencial de oxidação maior do que o Cromo na faixa entre 1600 e 1700°C. Porém, para continuar a oxidação do Carbono a níveis inferiores a 0,05% sem oxidar o Cromo, os níveis de Cromo não poderiam ser maiores do que 4%. Para o aço inoxidável, porém, é necessário teores muito maiores de Cromo na sua composição. Este fato é explicado pela curva de equilíbrio (Figura 6) entre o Carbono e o Cromo. Se

não fosse por isso, o carbono continuaria e ter uma maior tendência a ser oxidado do que o Cromo [9].

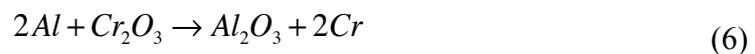
Figura 6 - Curva de Equilíbrio Cromo x Carbono



Fonte: [9]

3.3.1.3 Redução

Quando finalmente o nível desejado de C é atingido, inicia-se a etapa de redução. Como dito anteriormente, uma boa parte do Cr e Mn do banho estará na escória em forma de óxidos e precisa ser recuperada. Se Silício ou Alumínio forem adicionados ao banho (FeSi e Al metálico), as seguintes reações de simples troca (simplificadas) irão ocorrer:



Isso ocorre porque o Alumínio e o Silício possuem uma afinidade maior com o oxigênio do que o Cromo e o Manganês. Portanto, o Cr e o Mn reduzidos voltam ao banho metálico e a Sílica e Alumina formadas vão diretamente para a escória.

PS. O Silício é muito mais empregada do que o Alumínio metálico por causa do seu menor custo. Além do mais, inclusões de Alumínio devem ser evitadas no

produto final, pois, estes, tornam o aço localmente frágeis. Em alguns casos, porém, o Alumínio deve ser empregado por causa do seu alto poder de oxidação e calor liberado (superior ao do Si). Logo, em alguns tipos de aços é necessário utilizar o Alumínio metálico.

3.3.1.4 Dessulfuração

A escolha do método de dessulfuração depende do teor de S a ser retirado do banho. Atualmente, são usados na maioria dos fornos do tipo AOD uma pratica de escória simples, aproveitando a escória da etapa de redução. Todavia, para um aço com teor de S inferior à 0.003%, se não houver nenhuma adição de Al, é necessária uma pratica de dupla escória, que consiste na retirada da escória da etapa de redução e na formação de uma nova escória para otimizar a retirada do S.

A etapa de dessulfuração é regida basicamente pela equação simplificada:



Por esse motivo, a escória deve ter uma basicidade (CaO/SiO_2) > 1.8:1. Logo, a escória deve ser rica em Cal (CaO). Além disso, a escória deve ser fluida, então, se necessário, CaF_2 deve ser adicionado com o intuito de baixar o ponto de fusão da mesma.

Importantes parâmetros para uma boa dessulfuração[9]:

- A escória deve ser rica em CaO dissolvido (e não precipitado);
- A escória deve ser líquida e bastante fluida;
- O total de elementos reduzidos na escória (Cr_2O_3 , MnO, FeO, etc.) deve ser inferior à 2%;
- Quanto maior a temperatura, melhor;
- A cinética de transferência de massa entre o banho e a escória deve ser boa (uma das razões de se ter uma escória fluida);
- O volume de escória deve ser decente, pois quanto maior o volume de escória, maior a percentagem de S removido.

3.3.2 VOD

Esse processo é baseado no princípio de que as bolhas de CO vão ser mais facilmente formadas em baixas pressões. Infelizmente, este processo é muito mais lento, comparado ao de um AOD, por causa das limitações de injeção de gás oxigênio (normalmente entre 0,3-0,4 m³/min/t de aço). Os níveis iniciais de C deve ser de até 0,8% (por causa da velocidade do processo), porém normalmente ficam dentro da faixa de 0,3 – 0,4%.

Vantagens

- Baixíssimos teores de C (0,003%) e de N₂ (0,006%) podem ser facilmente atingidos;
- Baixo consumo de Sílica e de gás Argônio.

Desvantagens

- A rota triplex (EAF – AOD – VOD) torna-se lenta;
- Alto consumo de refratário;
- Condições iniciais de processo são bastante limitadas (temperatura mínima de início, teor inicial máximo de C etc.)

A rota VOD, atualmente, é cada vez menos empregada, com exceção dos aços com teores de C e de N₂ extremamente baixos.

3.4 Escórias Siderúrgicas

3.4.1 O que é escória?

Segundo *PRETORIUS, E.*, escória é uma solução iônica contendo óxidos e fluoretos metálicos que, por diferença de densidade, flutuam sobre o banho metálico (aço líquido), podendo ser líquida ou parcialmente líquida. Uma escória parcialmente líquida consiste em uma fração líquida e uma fração sólida. Com o aumento da fração sólida, a fluidez da escória diminui, transferindo a escória de um estado cremoso (do inglês, creamy) para um estado mais fofo, ou pastoso (do inglês, fluffy) até atingir o estado sólido (do inglês, crusty ou solid) [11].

3.4.2 Importância das escórias

Foi devido à constante preocupação dos fabricantes de aço em cortar custos e, ainda assim, produzir aços de alta qualidade que ficou evidenciada a importância de práticas de otimização de escória em refinamentos primários e secundários do aço.

Houve, então, uma gradual importância dos estudos da escória. Um aço de altíssima qualidade ou um aço de baixo custo são extremamente difíceis de serem fabricados se não houver uma boa prática de escória. Logo, o conceito de “otimização da escória” tem-se tornado bastante comum em práticas siderúrgicas [11].

3.4.2.1 Funções de uma boa prática de escória em processos siderúrgicos

- Cobrir os arcos elétricos dos FEA e Fornos Panelas a fim de proteger os refratários dos possíveis danos;
- Melhorar a qualidade do aço através da absorção de produtos da oxidação (SiO_2 , Al_2O_3 , etc.) e inclusões;
- Desfosforar o banho nos fornos e dessulfurar o mesmo nas panelas;
- Proteger o banho metálico da oxidação;
- Proteger o banho metálico da absorção de nitrogênio e de hidrogênio;
- Isolar o banho para evitar perdas térmicas;
- Ser compatível com o revestimento refratário para evitar desgaste excessivo.

A viscosidade da escória também é uma propriedade bastante importante nos processos siderúrgicos, pois sua fluidez e suas respectivas frações de sólido e de líquido são de extrema importância para alguns casos. Para se ter uma boa cinética de reações químicas, a escória deve ser fluida, com uma fração sólida pequena e pouco viscosa, porém, para que o refratário possa ter uma vida longa, a escória deve ter uma fração sólida maior para evitar penetração excessiva no revestimento e ter uma boa formação de fases que funcionam como uma proteção entre o revestimento e a escória.

Por isso, é de extrema importância achar o ponto ideal para que as reações químicas ocorram de maneira eficaz sem que ocorra um desgaste excessivo do refratário.

Além disso, para minimizar o consumo de refratário, é necessário que a escória seja compatível com o revestimento refratário. Em outras palavras, a escória

deve estar saturada em elementos constituintes do refratário para evitar a transferência de material do refratário para a escória [11].

Em comparação com os metais líquidos, as escórias líquidas mostram uma maior diversidade de propriedades, variando enormemente de acordo com a temperatura e a composição química. As razões para este comportamento estão na diversidade de estruturas das escórias [12].

A teoria molecular assume que as escórias líquidas são compostas de óxidos, sulfetos ou fluoretos individuais, como FeO, CaO, MnO, SiO₂, P₂O₅, Fe₂O₃, FeS, MnS, CaF₂. Estas moléculas podem estar na forma combinada, por exemplo, 2CaO.SiO₂, 2FeO.SiO₂, 2CaO.Fe₂O₃, que existem em equilíbrio com as formas dissociadas (Nos diagramas de fases correspondentes é possível ver a presença destas fases mistas). A visão molecular é útil por permitir uma descrição formal das reações da escória. Entretanto, a constância da constante de equilíbrio não pode ser tomada como prova da existência de tais moléculas e compostos moleculares na escória. Igualmente errônea é a suposição de existência de arranjos moleculares na escória líquida, baseada na presença de estruturas cristalinas definidas na escória após solidificação [13].

Vale ainda ressaltar que a formação de estruturas uniformes com arranjos a longa distância não ocorre nas escórias, já que as suas propriedades variam continuamente com a temperatura e composição [12].

3.4.3 Formação da escória

A composição de uma escória é normalmente expressada em termos dos óxidos (ou fluoretos) em percentagem de massa. Por exemplo [11]:

%wt **CaO** – 55

%wt **SiO₂** – 20

%wt **MgO** – 08

%wt **Al₂O₃**– 12

%wt **CaF₂** – 05

Onde %wt é percentagem em peso.

Fontes dos componentes:

- CaO:** -Cal (98% CaO)
 -Doloma (58% CaO)
 -Ca-Aluminato (45% CaO)
 -Refratários (Dolomíticos)
- MgO** -Doloma (39% MgO)
 -Magnesia (>92% MgO)
 -Refratários (Mag-C e Dolomíticos)
- SiO₂** -Oxidação do Si presente na sucata:

$$Si + O_2 = SiO_2 \quad (11)$$
 -Desoxidação do aço:

$$2O + Si = SiO_2 \quad (12)$$
 -Areia
 Refratários (Alta Alumina)
- Al₂O₃** -Oxidação do Al presente na sucata:

$$2Al + \frac{3}{2}O_2 = Al_2O_3 \quad (13)$$
 -Desoxidação do aço:

$$3O + 2Al = Al_2O_3 \quad (14)$$
 -Ca-Aluminato (53% Al₂O₃)
 -Bauxita (>80% Al₂O₃)
 -Refratários (Alto teor de Al₂O₃)
- FeO** -Ferro presente na Sucata:

$$2Fe + O_2 = 2FeO \quad (15)$$
- MnO** -Manganês presente na Sucata:

$$2Mn + O_2 = 2MnO \quad (16)$$
 -Desoxidação do aço:

$$O + Mn = MnO \quad (17)$$
- CaF₂** -Fluorita (90% CaF₂)

A Figura 7 mostra uma amostra de escória solidificada.

Figura 7 - Amostra de escória da empresa Bethlehem Steel



Fonte: [16]

3.5 Refratários

Segundo a definição da norma ABNT NBR 8826, o refratário é um tipo de material cerâmico, natural ou artificial, conformado ou não, geralmente não-metálico, que retém a forma física e a identidade química quando submetido a altas temperaturas.

As matérias-primas para serem empregadas na indústria de materiais refratários devem ser caracterizadas quanto a aspectos como:

- i) Composição química;
- ii) Composição mineralógica;
- iii) Composição granulométrica;
- iv) Reatividade (área superficial)/morfologia;
- v) Análise térmica (reações/transformações com a temperatura);
- vi) Refratariedade;

O controle destas características é essencial para que o processo de fabricação resulte em um material refratário com as propriedades desejadas [15].

Os refratários podem ser classificados em duas categorias quanto à sua composição química e mineralógica:

- Refratários Básicos, onde os principais constituintes são a periclase (MgO), para a produção de refratários à base de magnésio e a Doloma (CaO.MgO), para a fabricação de tijolos e massas dolomíticas.

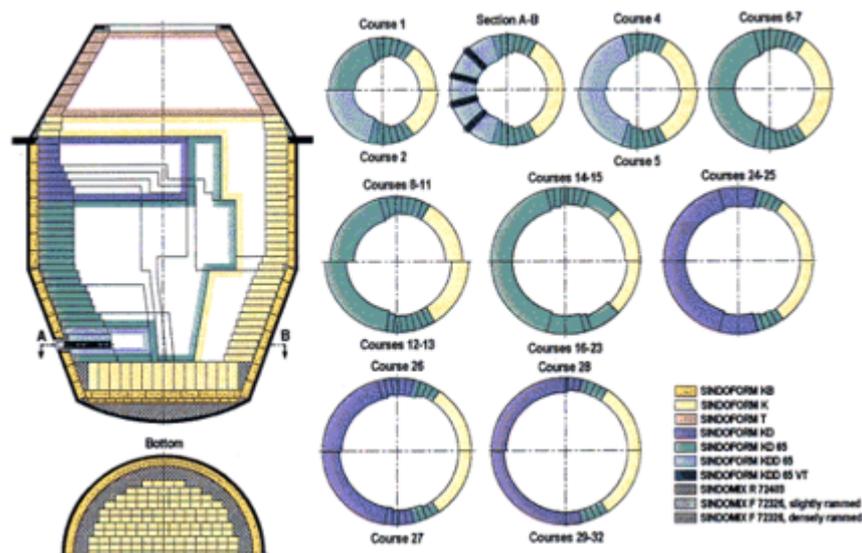
- Refratários Sílico-Aluminosos, onde as principais materiais primas são provenientes da Sílica e da Alumina, variando o teor de cada componente e das suas respectivas fases compostas (Cristobalita, Tridimita, Andaluzita, etc.)

Ambos possuem variações, podendo ter algumas adições de algum outro material (Fe metálico ou Cromo por exemplo) e variações de composições (Tijolo dolomítico com adição de MgO por exemplo).

Na produção de aço inoxidável, nos fornos AOD, os refratários utilizados normalmente são dolomíticos na camada de trabalho e de MgO queimado na camada de segurança.

Os produtos dolomíticos tem algumas vantagens e desvantagens. Primeiramente, é um tijolo de baixo custo e que atinge excelentes performances se a escória for bem tratada para trabalhar junto com o revestimento. A escória para esse tipo de revestimento deve ser saturada em CaO e MgO e ter uma certa viscosidade ideal para que haja a formação e a deposição de algumas fases que atuarão como uma camada protetora no revestimento refratário. Essas fases formadas são o di e o trissilicato de cálcio e vão atuar como uma camada de proteção entre o refratário e o banho. Como desvantagens, esse tipo de tijolo hidrata facilmente. Como consequência, ele deve ser cuidadosamente embalado e os fornos devem ter um bom ciclo térmico. Nesse tipo de revestimento não pode ser usado tijolo dolomítico na camada de segurança, pois o mesmo irá hidratar. A turbulência causada pela forte injeção de gases Ar e O₂ do banho desse tipo de processo é muito forte, logo, o revestimento dura pouco, em média entre 100 e 140 corridas. Já os revestimentos de um convertedor LD dura uma ordem de grandeza a mais.

Figura 8 - Revestimento refratário dolomítico de um forno do tipo AOD



Fonte: [16]

Na Figura 8, o revestimento em amarelo-claro, roxo, verde e rosa é o chamado de camada de trabalho e o revestimento em amarelo escuro é a camada de segurança. Lembrando que os refratários podem ser fabricados na forma de tijolos e na forma de massas e pó seco, porém não entraremos em detalhes da morfologia do refratário.

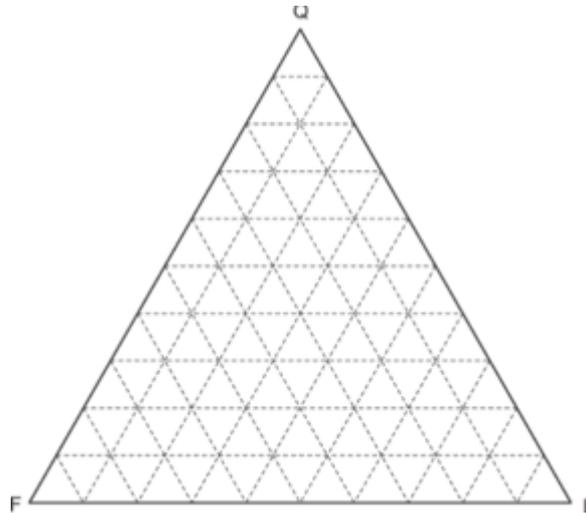
3.6 Diagramas de Fases Ternários

A maioria das ligas industriais contém um constituinte principal, outro em concentração moderada e diversos outros em quantidade menor, que são resultantes de adições acidentais ou propositais. Um diagrama de fases binário dificilmente permite representar as reações e fases envolvidas em um sistema de 3 ou mais constituintes. Conseqüentemente, uma análise, mesmo que elementar, dos princípios que regem os diagramas ternários é necessária. No caso de apenas uma variável, utiliza-se uma linha; para duas variáveis utiliza-se um plano; finalmente para três variáveis, é necessário o emprego de uma figura tridimensional. A observação de diagramas quaternários não é tão simples quanto esses outros diagramas, exigindo, para isto, recursos especiais. Para contornar este problema, uma das variáveis deve ser fixada, reduzindo a um sistema de três variáveis [17].

O diagrama ternário é representado por um prisma de base triangular (ver Figura 9). Essa base é formada por um triângulo equilátero e é usada para representar a

composição da liga. Cada aresta representa a variação da percentagem de um dos elementos, logo, temos três elementos e cada vértice representa um componente puro (fração igual a 1). Para que a localização das coordenadas em um diagrama ternário seja achada com mais facilidade, triângulos equiláteros menores podem ser traçados dentro do diagrama.

Figura 9 - Representação da base de um diagrama ternário

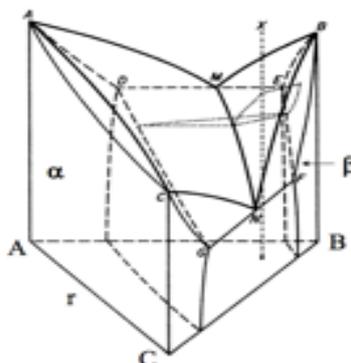


Fonte: [19]

Na Figura 9, os três componentes puros são F, Q e L. A aresta QF contém 0% de L, assim como a aresta FL contém 0% de Q e a aresta QL contém 0% de F.

A utilização das representações tridimensionais completas de diagramas de fases, como a da Figura 10, em que aparecem as fases mais estáveis para ligas com qualquer composição em qualquer temperatura, é difícil. Assim, na prática são comuns representações parciais dos diagramas por meio de cortes horizontais e verticais [18]. O eixo que parte da base do diagrama em direção vertical corresponde à variação da temperatura. Logo, podemos ver que diversas mudanças ocorrem com as fases presentes no diagrama à medida que aumentamos ou diminuímos a temperatura.

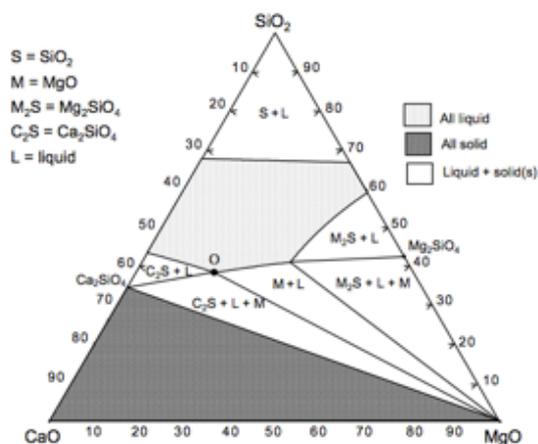
Figura 10 - Representação tridimensional de um diagrama ternário



Fonte: [4]

Sabemos que os diagramas de fases de sistemas metálicos ou ainda de óxidos bastante utilizados nos estudos escória-refratário (SiO_2 , CaO , MgO , Al_2O_3 , etc.) contendo três constituintes apresentam quatro variáveis (temperatura e composição de três constituintes). A análise detalhada dos mesmos deve utilizar figuras tridimensionais, o que geralmente envolve dificuldades elevadas. Uma maneira conveniente de abordar o problema é fixar a variável temperatura e, conseqüentemente, transformar o problema tridimensional com quatro variáveis para um caso bidimensional com três variáveis (ver Figura 11) [17].

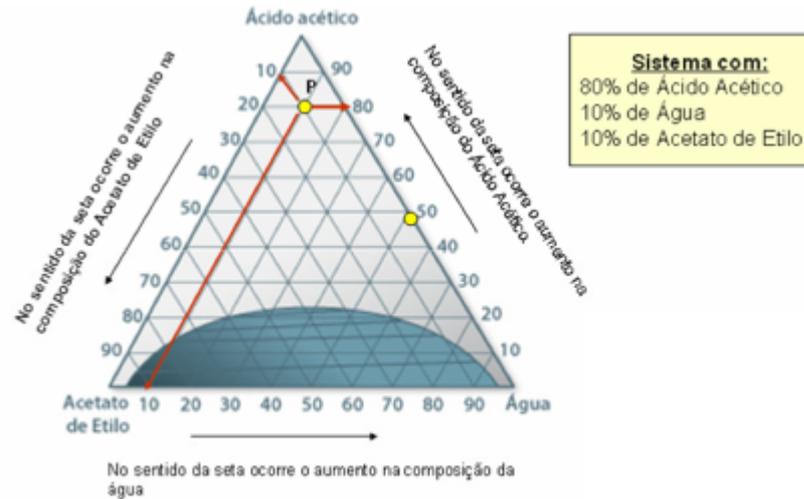
Basicamente o que é feito para o caso de 3 constituintes é realizar cortes horizontais nos diagramas ternários, como pode ser visto na Figura 11. Agora, trabalhando em uma temperatura exata, é possível calcular quais fases estão presentes, a composição total do composto e as percentagens de cada fase. Além disso, para o caso de uma fase líquida, agora também é possível saber a sua composição.

Figura 11 - Seção Isotérmica de 1600°C do sistema ternário Ca-Mg-Si

Fonte: [20]

Para se ler um diagrama ternário algumas precauções devem ser tomadas. Cada eixo representa a variação percentual de um componente e pode ser visto na Figura 12.

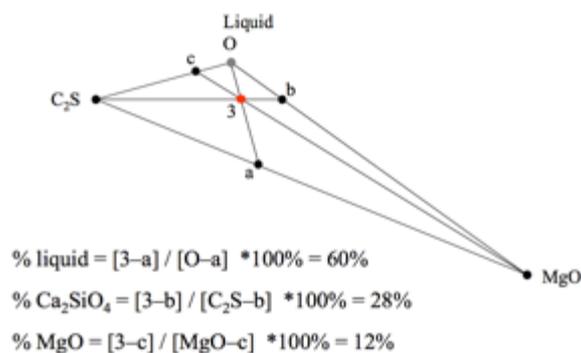
Figura 12 - Leitura de um diagrama ternário



Fonte: [23]

Para se calcular as percentagens das fases presentes, deve-se usar a “Regra da Alavanca” para diagramas ternários. Primeiramente para um caso onde temos um triângulo com 3 fases (3 Sólidos ou 2 Sólidos+1 Líquido). A Figura 13 ilustra como ela funciona para esse primeiro caso:

Figura 13 - A Regra da Alavanca



Fonte: [25]

Pela Figura 14, segundo *NUNNINGTON, R.*, para regiões 1 Sólido + 1 Líquido, a percentagem da fase sólida presente é determinada calculando a distância entre o vértice da fase sólida até o ponto a ser estudado (ponto P) dividido pela distância

da reta traçada a partir do vértice da fase sólida até o ponto L, passando por P segundo a equação abaixo:

$$\%SiO_2 = \frac{PL}{SiO_2L} \quad (18)$$

Já a percentagem de líquido é o outro segmento restante da reta SiO_2L :

$$\%Liquido = \frac{SiO_2P}{SiO_2L} \quad (19)$$

Figura 14 - Regra da Alavanca para regiões Sólido + Líquido ou 2 Líquidos + 1 Sólido



Para o caso onde temos 2 Líquidos + 1 Sólido, a mesma regra é aplicada para se achar a percentagem total de líquido, porém ainda precisa-se saber as composições e as percentagens de cada líquido separadamente.

Para descobrirmos a proporção de L1 presente, devemos calcular a distância de curvas ao invés de retas segundo a equação:

$$\%L1 = \frac{LL2}{L1L2} \quad (20)$$

Onde a curva LL2 está representada em azul. Já para L2:

$$\%L2 = \frac{L1L}{L1L2} \quad (21)$$

Onde a curva L1L está representada em vermelho.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

No presente estudo, ficou decidido que a primeira versão do software seria em Matlab, programa pago do grupo Mathworks. O Matlab é uma linguagem de alto

nível e oferece um ambiente interativo para computação numérica, visualização e programação. A linguagem, as ferramentas, e as funções matemáticas, principalmente a parte de manipulações de matrizes, é bastante otimizada e permitem ao usuário explorar múltiplas abordagens e chegar a uma solução mais rápida do que com planilhas tradicionais ou linguagens de programação, tais como: C / C ++ ou Java [21].

Depois de validado a possibilidade de trabalhar com matrizes e suas respectivas operações fundamentais para o bom funcionamento do programa e com um tempo de compilação reduzido, a empresa exigiu a utilização de um software não pago. Com isto, após a abordagem inicial do Matlab a linguagem escolhida foi a linguagem C# através da plataforma Microsoft Visual Studio fornecida gratuitamente pela Microsoft.

O Visual Studio é um conjunto abrangente de ferramentas e serviços com a finalidade de criar uma ampla variedade de aplicativos, para a plataforma Microsoft e além [22].

Figura 15: Softwares Utilizados



Fonte: www.mathworks.com / www.microsoftvisualstudio.com

Para a criação do banco de dados dos principais diagramas ternários utilizados na produção de aço inoxidável foram utilizados principalmente os diagramas ternários e quaternários contidos no livro Slag Atlas (referencia de número [13] da bibliografia).

4.2 Métodos

O projeto foi dividido em três fases: a primeira consistia em desenvolver um algoritmo capaz de mapear qualquer diagrama ternário e quaternário informando todas as informações importantes referentes a uma devida seção isotérmica; a segunda consistia em fazer o mapeamento dos principais diagramas ternários e quaternários para a equipe de assistência técnica de aço inoxidável de uma fabricante multinacional de

refratários; e a terceira consistia simplesmente em fazer uma validação final entre os diagramas originais e os inseridos no banco de dados do programa.

4.2.1 Desenvolvimento do Software

O código do software, por razões de confidencialidade, não será detalhado, pois o mesmo pertence, hoje, a uma grande produtora de refratários multinacional. Algumas funções, porém serão comentadas.

No fluxograma abaixo (Figura 16), está detalhado as principais etapas da etapa de desenvolvimento do software. A primeira parte teve uma duração total de 12 semanas. As cinco primeiras semanas foram para realizar o desenvolvimento do software em Matlab. Por já possuir um certo conhecimento da linguagem, as quatro primeiras semanas serviram para desenvolver o algoritmo, desde os dados de entrada, passando pelo processamento dos dados até chegar aos resultados gráficos. As cinco semanas seguintes foram dedicadas à tradução do código da linguagem Matlab para C# utilizando o Microsoft Visual Studio. As duas últimas semanas foram utilizadas para fazer os ajustes finais, corrigindo todos os erros existentes no momento em que o software mapeava os diagramas, principalmente nas suas fronteiras.

Figura 16 - Fluxograma de desenvolvimento do software



4.2.2 Criação do banco de dados

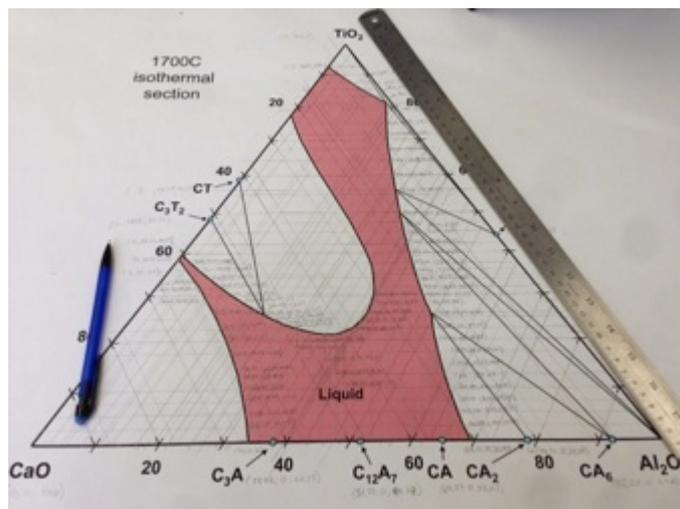
Essa etapa teve uma duração total de 6 semanas e foi dividida basicamente em duas sub-etapas (ver Figura 17). A primeira consistiu na escolha dos diagramas juntamente com os engenheiros especialistas Graham Watson e Rob Nunnington analisando as composições químicas de diversas escórias siderúrgicas do banco de dados da empresa. A segunda consistiu em selecionar os diagramas do Slag Atlas, separar as seções isotérmicas mais importantes utilizando recursos gráficos do Microsoft Office PowerPoint, imprimir-las na dimensão A0 (849x1189 mm) [22], mapeá-las à mão com o auxílio de uma régua com uma precisão de 0.05 mm e jogar os

dados no banco de dados do software (Figura 18). O modo de como era feito o mapeamento não será detalhado neste trabalho por razões de confidencialidade.

Figura 17 - Fluxograma do mapeamento dos diagramas e da etapa de Validação do software



Figura 18 - Exemplo de mapeamento manual na folha A0 de uma seção isotérmica retirada do Slag Atlas e ajustada no PowerPoint do sistema Ca-Ti-Al



4.2.3 Validação dos Diagramas originais com os do Software

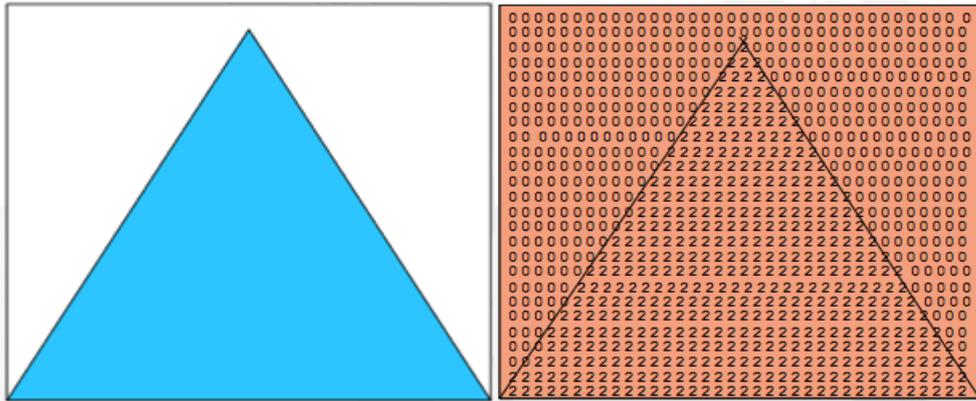
Última etapa do fluxograma da Figura 17, esta teve duração de 2 semanas e consistiu em analisar diversos pontos de diferentes diagramas manualmente e compará-los com o mesmo ponto do diagrama carregado no software.

5. RESULTADOS

5.1 O Algoritmo

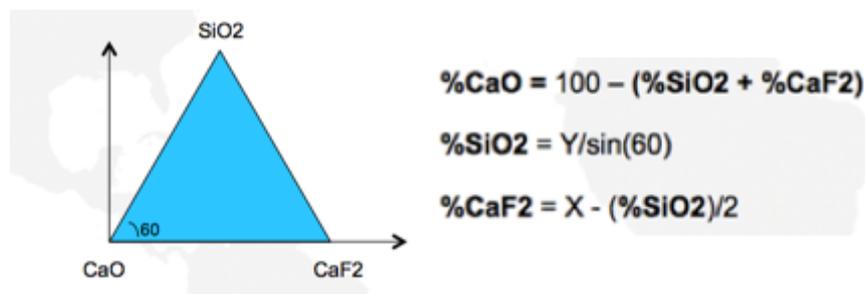
O algoritmo foi idealizado para ser trabalhado conjuntamente em duas partes: uma interface gráfica totalmente amigável e de fácil compreensão e uma matriz de números por trás desta interface gráfica (ver Figura 19). A interface é responsável pela escolha do ponto a ser estudado no diagrama carregado e escolhido pelo usuário e a matriz e suas funções são responsáveis pelos cálculos.

Figura 19 - Ilustração da interface gráfica e da matriz por detrás para fácil compreensão



Finalmente, o algoritmo trabalha com o sistema cartesiano de coordenadas (X;Y) e não o sistema ternário, logo, as devidas conversões devem ser feitas considerando um sistema linear de 3 equações. As conversões seguem abaixo (Figura 20):

Figura 20 - Sistema de equações de conversão do sistema de coordenadas cartesiano para ternário



5.2 O Software

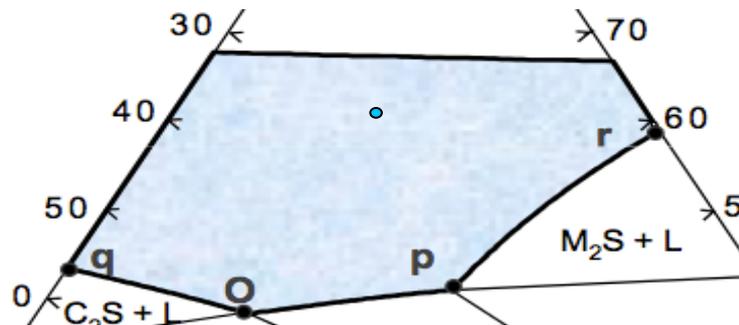
O software desenvolvido diferencia 5 regiões:

- 100% Líquido,
- Sólido + Líquido;
- 2 Sólidos + 1 Líquido;
- 3 Sólidos;
- 2 Líquidos + 1 Sólido.

Cada região apresenta seus próprios cálculos que serão mostrados a seguir:

100 % Líquido:

Figura 21 - Ilustração da região 100% Líquida

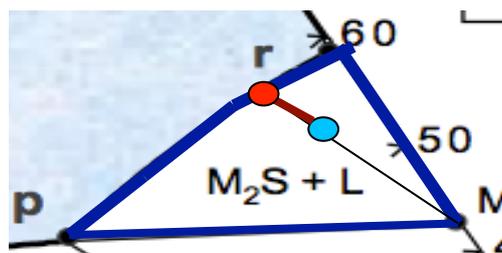


O que é mostrado:

- Composição ternária do ponto selecionado pelo usuário (ponto azul);
- Composição do líquido que, neste caso, coincide com a composição ternária do ponto azul.

Sólido + Líquido

Figura 22 - Ilustração da região Sólido + Líquido

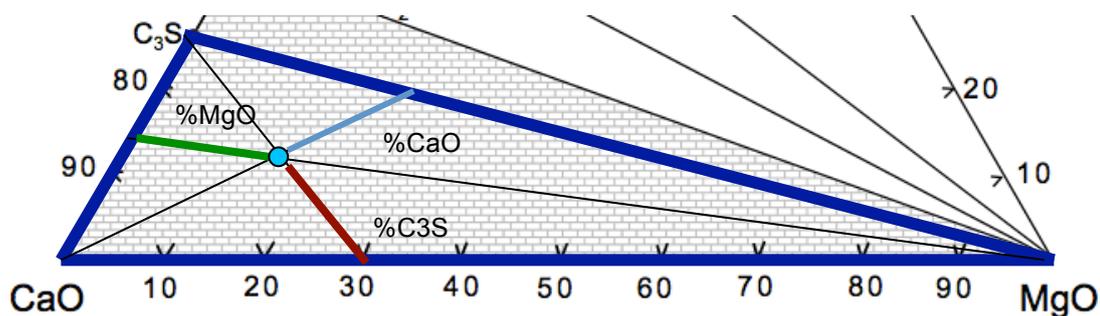


O que é mostrado:

- Composição ternária do ponto selecionado pelo usuário (ponto azul);
- Composição da fase líquida (composição ternária do ponto vermelho);
- Proporção de Sólido e de Líquido através da “Regra da Alavanca” para diagramas ternários.

2 Sólidos + 1 Líquido ou 3 Sólidos

Figura 23 - Ilustração da região 3 Sólidos (que pode ser vista como 2 Sólidos + 1 Líquido para cálculos)



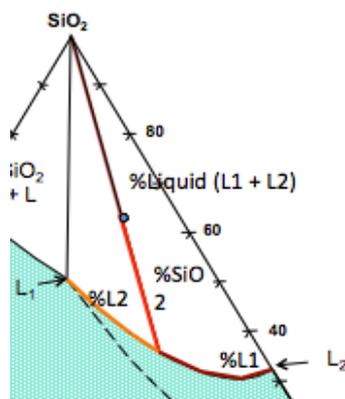
As regiões 2 Sólidos + 1 Líquido e 3 Sólidos apresentam os mesmos cálculos, porém, para a região 2 Sólidos + 1 Líquido, a composição ternária da fase Líquida também precisa ser mostrada.

O que é mostrado:

- Composição ternária do ponto selecionado pelo usuário (ponto azul);
- Proporção de cada uma das 3 fases determinadas pela “Regra da Alavanca” para ternários;
- No caso de uma fase líquida, mostrar a composição do líquido, que corresponde à composição ternária do vértice líquido.

2 Líquidos + 1 Sólido

Figura 24 - Ilustração da região 2 Líquidos + 1 Sólido



O que é mostrado:

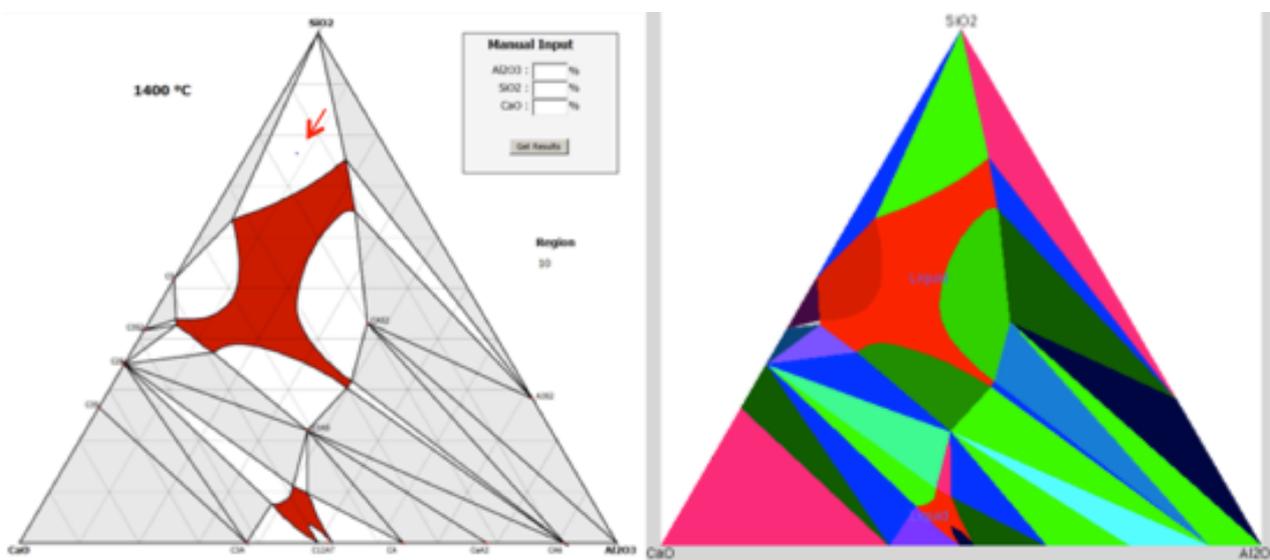
- Composição ternária do ponto selecionado pelo usuário (ponto azul);

- Percentagens de sólido e de líquido através da “Regra da Alavanca” (semelhante ao cálculo da região Sólido + Líquido);
- Percentagens de cada um dos dois líquidos presentes (“Regra da Alavanca” aplicada na curva);
- Composições ternárias dos dois líquidos presentes (composição ternária aplicada diretamente nos vértices das composições L1 e L2).

5.2.1 Funcionamento da Matriz

Como dito anteriormente, o modo de captura das entradas que vão servir como base para o mapeamento do software e as funções de cálculo não serão comentadas, porém, a matriz mapeada após um diagrama ter sido carregado poderá ser mostrada. Na Figura 27, logo abaixo, temos dois diagramas. O primeiro corresponde à interface gráfica do programa e a segunda corresponde à matriz carregada e com as diferentes regiões completamente separadas. Cada cor corresponde a um número característico, logo, cada região possui o seu próprio número. As regiões 100% Líquidas estão representadas em vermelho no diagrama da interface, já as brancas representam as regiões 1 Sólido + 1 Líquido e as cinzas representam as regiões 3 Sólidos ou 2 Sólidos + 1 Líquido. Esse diagrama não apresenta nenhuma região 2 Líquidos + 1 Sólido, porém, quando esta existe, é representada em azul turquesa (Nos exemplos será mostrado).

Figura 25 - Interface gráfica do programa e matriz mostrando regiões identificadas para a realização dos cálculos



5.3 A Interface do Programa

A interface do programa será mostrada a seguir com mais detalhes (Figuras 26, 27, 28 e 19):

Figura 26 - Interface gráfica do programa antes de qualquer diagrama ser carregado

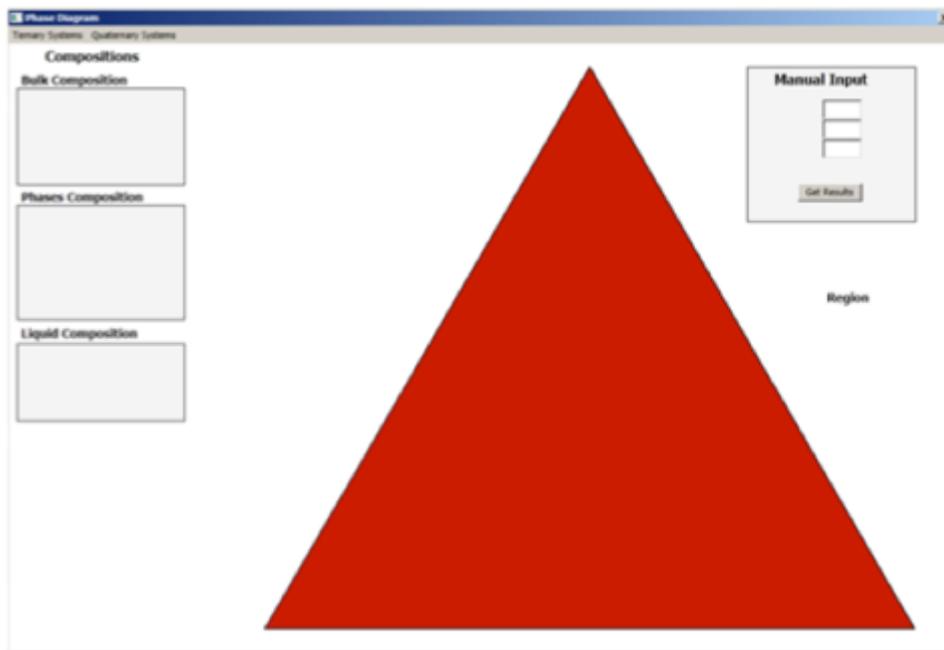


Figura 27 - Detalhe do modo manual de entrada

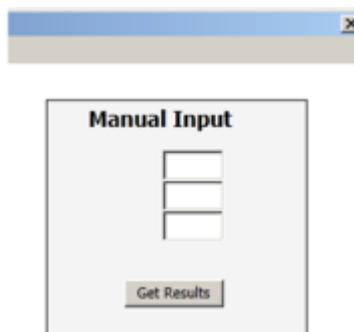


Figura 28 - Detalhes do Menu Principal

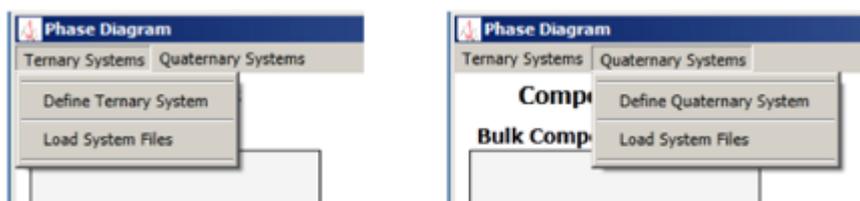
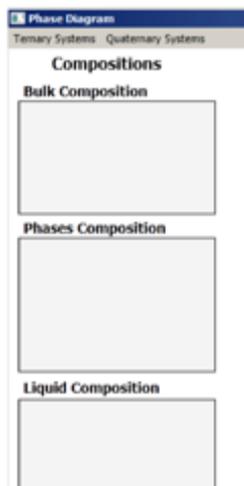


Figura 29 - Detalhe do display dos resultados



5.4 O Banco de Dados

Na tabela abaixo, estão mostrados os resultados de algumas amostras de escória de processos de fabricação de aço inoxidável fornecidos por duas empresas. Segundo Graham Watson, engenheiro chefe do Process Technology Group da empresa de uma multinacional de refratários, as amostras foram analisadas por Raios-X em seus respectivos laboratórios.

Tabela 4 - Análise de escórias a 1700°C da empresa Outokumpu, em Mobile, AL

Heat (1700°C)	100507	100523	100526	100534	100536
Analysed MgO %	8,29	9,13	9,91	9,58	9,35
Analysed CaO %	50,43	52,79	52,89	53,83	52,32
Analysed FeO %	0,65	0,03	0,15	0,37	1,09
Analysed Al ₂ O ₃ %	2,33	0,6	0,77	0,6	0,58
Analysed SiO ₂ %	29,6	29,1	27,28	26,88	27,46
Analysed MnO %	0,6	0,09	0,23	0,15	0,15
Analysed Cr ₂ O ₃ %	1	0,4	1,15	0,81	0,74
Analysed CaF ₂ %	6,54	7,61	7,4	7,48	8,04
Analysed TiO ₂ %	0,57	0,25	0,22	0,28	0,27
Analysed (C+M)/(A+S)	1,84	2,08	2,24	2,31	2,20
Analysed C/S	1,70	1,81	1,94	2,00	1,91

Fonte: Outokumpu

Tabela 5 - Análise de escórias a 1650°C da empresa Outokumpu, em Mobile, AL

Heat (1650°C)	100507	100523	100526	100534	100536
Target MgO	7,59	8,78	9,77	9,57	8,93
Target CaO	54,63	54,58	53,54	53,88	54,47

Target FeO	0,59	0,03	0,15	0,37	1,04
Target Al₂O₃	2,13	0,58	0,76	0,60	0,55
Target SiO₂	27,09	28,00	26,90	26,86	26,22
Target MnO	0,55	0,09	0,23	0,15	0,14
Target Cr₂O₃	0,92	0,38	1,13	0,81	0,71
Target CaF₂	5,98	7,32	7,30	7,48	7,68
Target TiO₂	0,52	0,24	0,22	0,28	0,26
Target (C+M)/(A+S)	2,13	2,22	2,29	2,31	2,37
Target C/S	2,02	1,95	1,99	2,01	2,08

Fonte: Outokumpu

Tabela 6 - Análise de escórias de um AOD de 2t

2T AOD	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Mn ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	SO ₃
FeSi Reduction	15,19	42,69	1,02	4,00	33,53	0,54	0,15	0,06	0,08
Al Fuel & FeSi Reduction	19,50	40,52	0,38	14,15	21,92	0,28	0,19	0,04	0,07

Fonte: Magnesita Refractories

Somente essas duas empresas permitiram a divulgação de seus resultados, porém a segunda empresa não quis se identificar. Pode-se constatar, analisando as tabelas 4, 5 e 6, que os principais elementos dessas escórias são: CaO, MgO, SiO₂, Al₂O₃, CaF₂. Para alguns aços especiais, como os de indústria automobilística e aeroespacial, a adição de Ti no aço também é de extrema importância.

Os sistemas ternários escolhidos para serem mapeados devido ao grande número de amostras coletadas de diferentes clientes foram os que seguem à seguir:

- **CaO-MgO-SiO₂**
 - Solidus (100% Sólido)
 - 1400°C
 - 1500°C
 - 1600°C
 - 1700°C
- **CaO-MgO-Al₂O₃**
 - Solidus (100% Sólido)
 - 1400°C
 - 1500°C
 - 1600°C
 - 1700°C
- **MgO-Al₂O₃-SiO₂**
 - Solidus (100% Sólido)

- 1400°C
 - 1500°C
 - 1600°C
 - 1700°C
- **CaO-Al₂O₃-SiO₂**
 - Solidus (100% Sólido)
 - 1200°C
 - 1300°C
 - 1400°C
 - 1500°C
 - 1600°C
 - 1700°C
- **CaF₂-CaO-SiO₂**
 - Solidus (100% Sólido)
 - 1500°C
 - 1600°C
 - 1700°C
- **TiO₂-Al₂O₃-CaO**
 - Solidus (100% Sólido)
 - 1500°C
 - 1600°C
 - 1700°C

Os sistemas quaternários escolhidos para serem mapeados devido ao grande número de amostras coletadas de diferentes clientes foram os que seguem à seguir:

- **Al₂O₃-CaO-SiO₂-MgO**
 - 5% MgO
 - 10% MgO
 - 15% MgO
- **CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃**
 - 10% Al₂O₃
 - 15% Al₂O₃
 - 20% Al₂O₃

- 25% Al₂O₃
- 30% Al₂O₃
- 35% Al₂O₃

5.5 Validação do Software

O software tem uma precisão de duas casas decimais, variando de 0.00 até 100.00. A matriz total 3001 posições, número que confere ao programa uma boa resolução com um bom tempo de compilação. Logo o erro do programa é de no máximo:

$$(100/3001)*100 = \mathbf{3,33\%}$$

Na validação manual, todos os erros foram inferiores à 1,02%. Isso quer dizer que a diferença dos valores calculados manualmente e dos valores calculados pelo software divididos pelos valores calculados manualmente foram inferior a 0,0102.

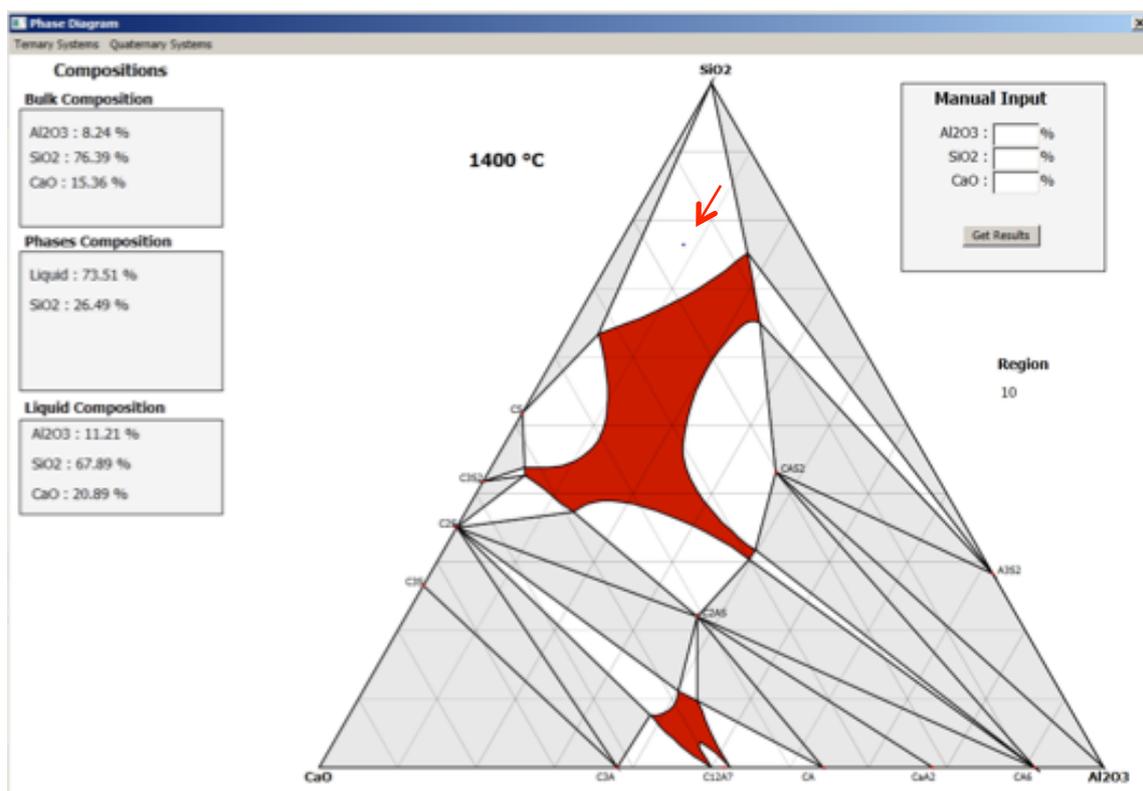
Com relação ao tempo de compilação, o diagrama mais complexo demorou cerca de 27 segundos para ser compilado (Si Ca Al 1400°C), o que é satisfatório, pois o tempo estimado era de até 40 s.

5.6 Funcionamento do Diagrama e Resultados

Si-Ca-Al 1400°C - input pelo clique do mouse

A seção isotérmica Si-Ca-Al 1400°C é mostrada abaixo na Figura 30. Nesse caso, o ponto clicado pertence a uma região 1 Sólido + 1 Líquido. Como dito anteriormente, a composição ternária, as percentagens de cada fase e a composição do líquido são mostradas.

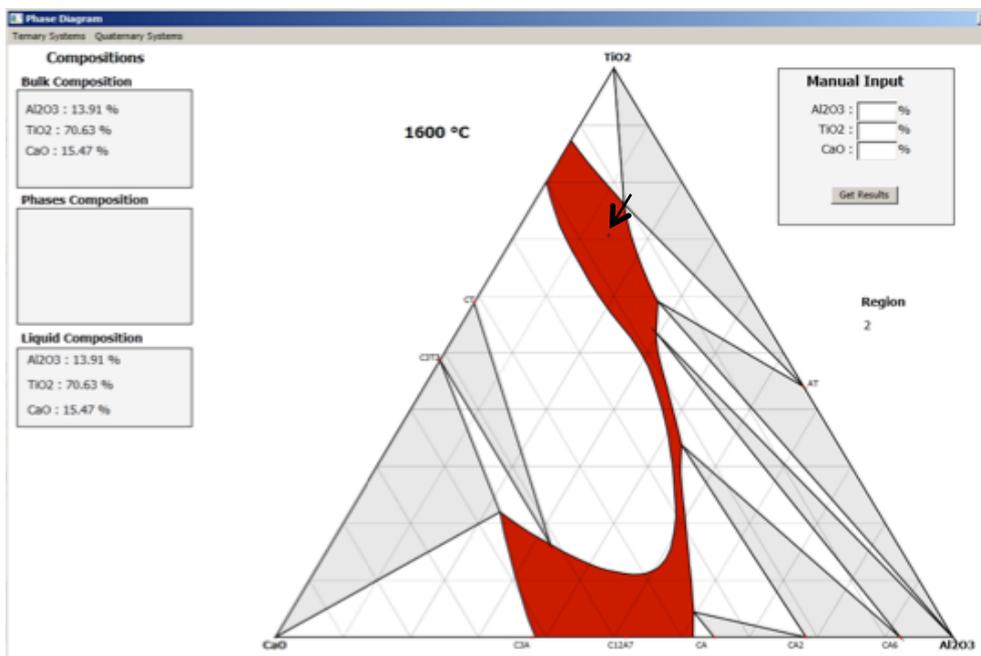
Figura 30 - Si-Ca-Al 1400°C (1 Sólido + 1 Líquido)



Al-Ca-Ti 1600°C - input pelo clique do mouse

A seção isotérmica Al-Ca-Ti 1600°C é mostrada a seguir na Figura 31. Nesse caso, a região é 100% líquida logo, a composição ternária e a composição do líquido (mesma composição, neste caso).

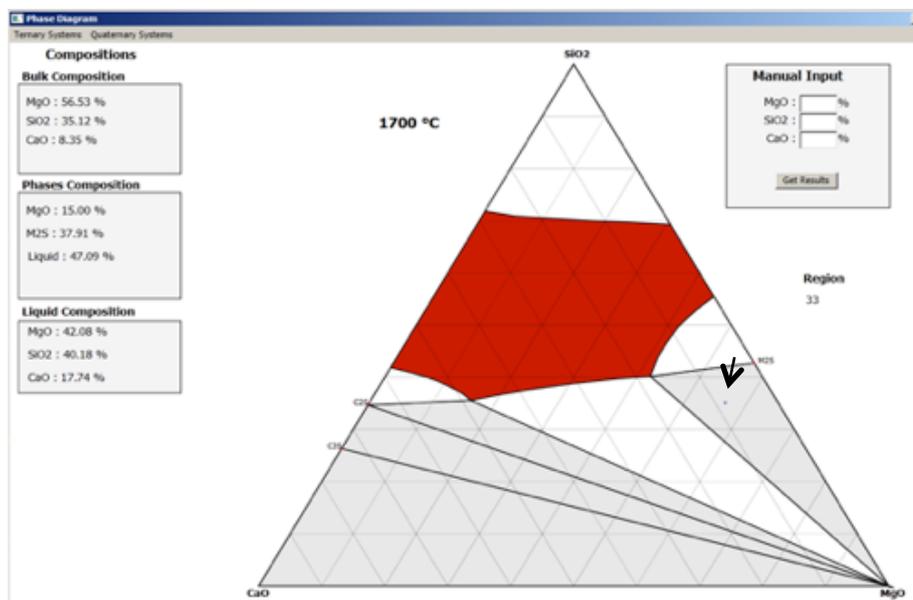
Figura 31 - Al-Ca-Ti 1600°C 100% Líquido



Si-Ca-Mg 1700°C - input pelo clique do mouse

Nesse caso, a região clicada foi a região de 2 Sólidos + 1 Líquido (ver Figura 32). O software mostra a composição ternária e as percentagens de cada fase presente, além da composição do líquido (vértice líquido).

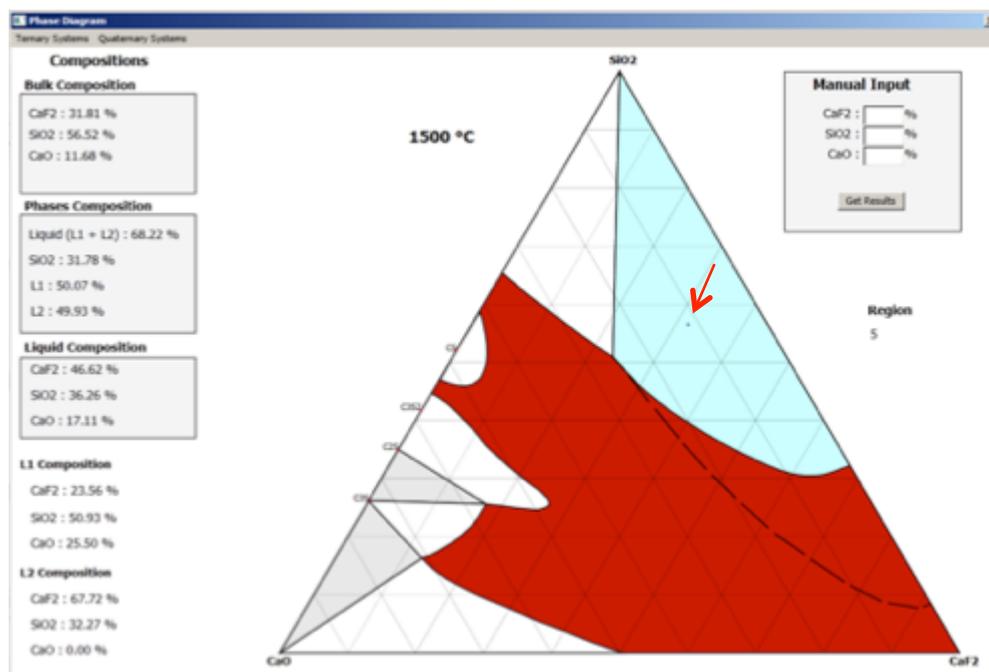
Figura 32 - Si-Ca-Mg 1700°C (2 Sólidos + 1 Líquido)



Si-Ca-CaF₂ 1500°C - input pelo clique do mouse

Temos, finalmente uma região com 2 Líquidos + 1 Sólido (Figura 33). É a situação mais complexa, pois agora a composição ternária do ponto, as percentagens de Líquido (total) e de Sólido, as percentagens dos dois diferentes líquidos dentro da percentagem do Líquido (total) e as composições ternárias dos dois líquidos são mostradas.

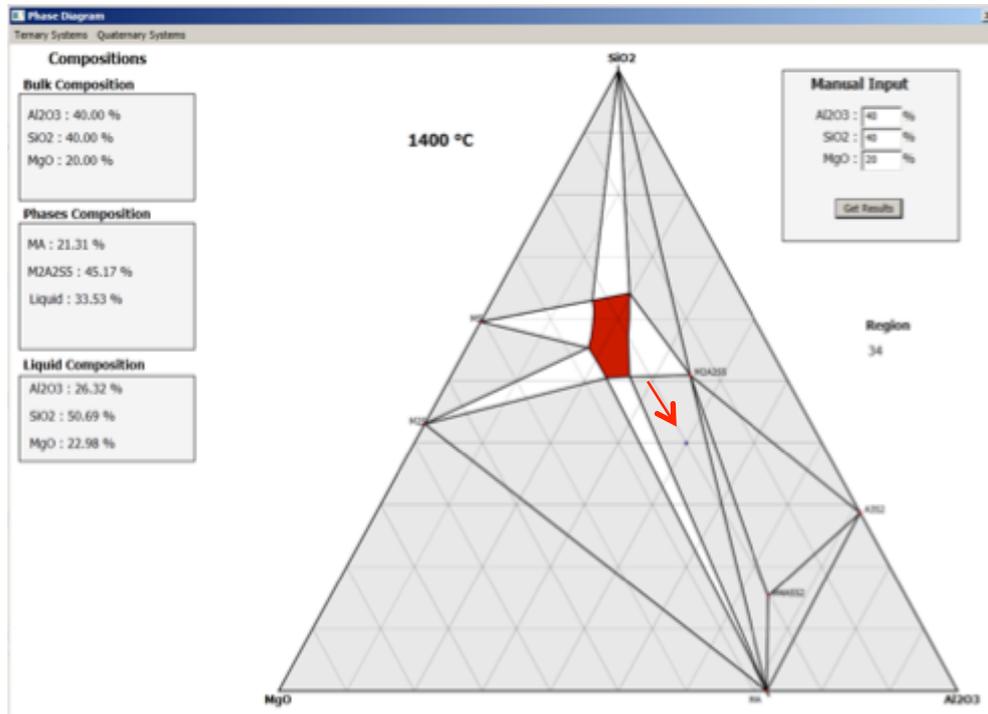
Figura 33 - Si-Ca-CaF₂ 1500°C (2 Líquidos + 1 Sólido)



Mg-Al-Si 1400°C - input manual pelo teclado

Agora o input é manual, na zona direita da tela mostrada na Figura 34. A entrada é manual e o ponto é desenhado automaticamente no diagrama.

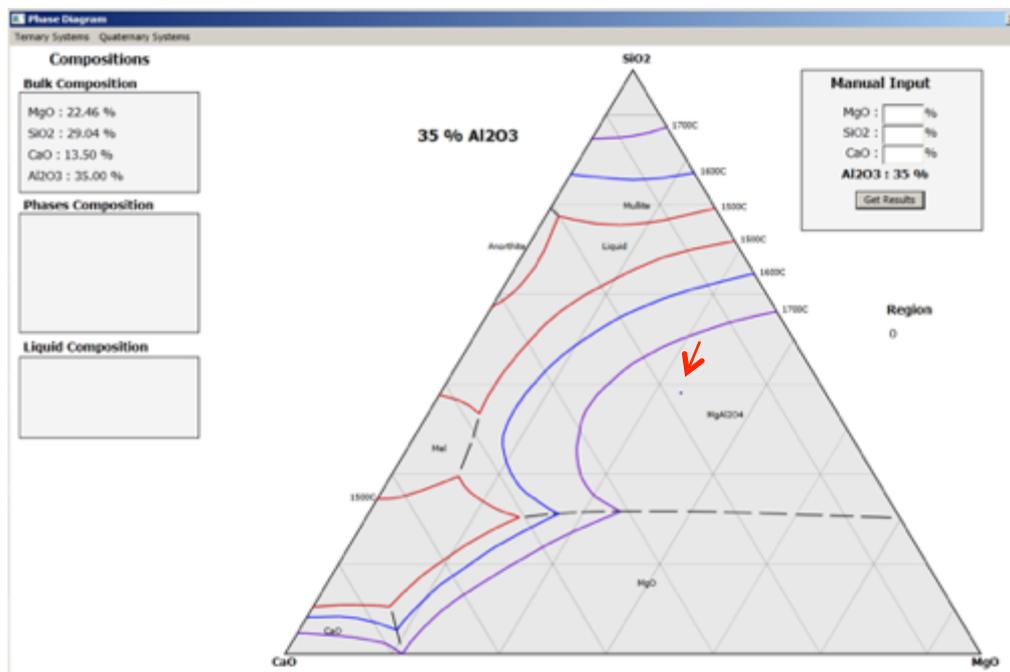
Figura 34 - Si-Mg-Al 1400°C 3 fases (2 Sólidos + 1 Líquido)



Ca-Mg-Si- 35% Al - input pelo clique do mouse

Agora usando o sistema quaternário, temos (Figura 35):

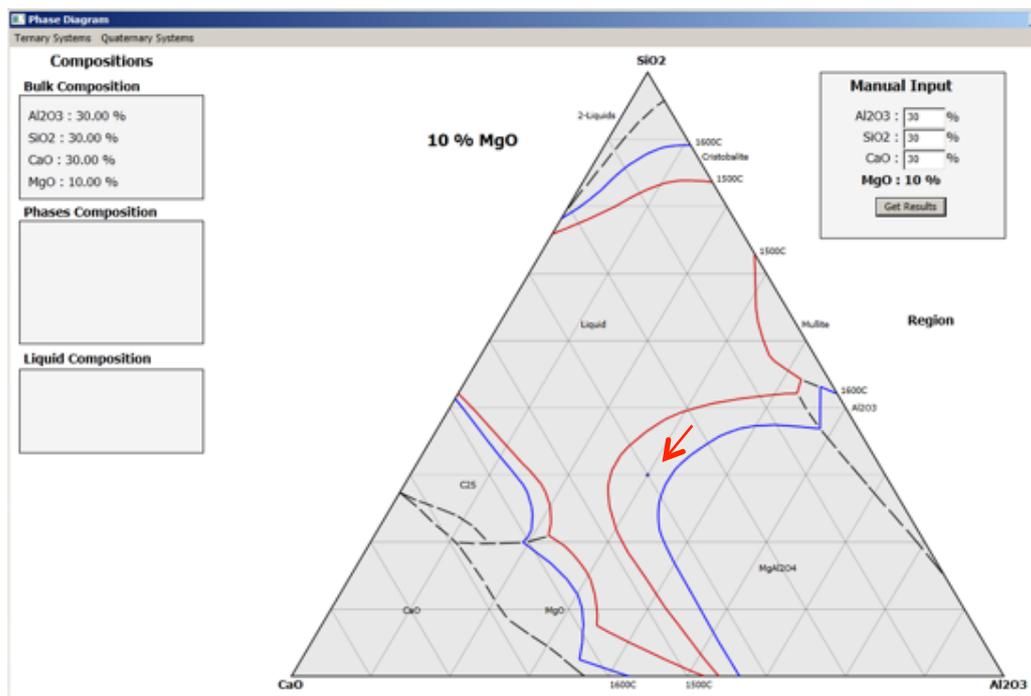
Figura 35 - Si-Ca-Mg 35% Al



Ca-Al-Si- 10% Mg - input manual pelo teclado

Fazendo o input manual ao lado direito do software (Figura 36):

Figura 36 - Si-Ca-Al 10% Mg



PS. Nos diagramas quaternários, as porcentagens não podem ser calculadas, pois estamos trabalhando agora com 5 dimensões (4 componentes + Temperatura) e o quarto eixo é um componente químico ao invés da temperatura nos diagramas ternários. Os diagramas quaternários servem apenas para consulta da sua composição a fim de saber se o sistema se encontra na zona sólida ou líquida e qual fase primária é predominante.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho, pôde-se concluir a importância dos diagramas ternários e quaternários para avaliar diversas escórias siderúrgicas, principalmente as geradas durante a fabricação do aço inoxidável. Esse novo software desenvolvido torna-se, então, uma importante ferramenta de avaliação das fases presentes e de suas respectivas proporções formadas dependendo em qual composição ternária a escória estiver. Dá para se ter, desse modo, uma aproximação do comportamento da escória e saber, conseqüentemente, em quais elementos ela está supersaturada ou, ainda insaturada e saber o que adicionar como matéria prima para corrigir algum eventual, ou ainda pontual, problema. Como consequência, reais ganhos em consumo de refratário e

de matérias-primas cujas adições estão ligadas à diminuição do desgaste refratário e/ou às curvas de saturação da escória são perfeitamente possíveis.

Os diagramas ternários que contém os elementos SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO , CaF_2 e TiO_2 se mostraram extremamente importantes para analisar com mais detalhes o que acontece principalmente nas três etapas de produção de um forno do tipo AOD (Descarbonetação, Refino e Dessulfuração).

Este novo software possui um erro pequeno ($<1,1\%$). As amostras de escórias não levam em conta as percentagens de cada fase, logo, muitas vezes pensa-se que um material está 100% dissolvido estando, na verdade em fase sólida. Constata-se então, a aprovação, pela equipe de assistência técnica, do software desenvolvido para a realização dessas análises detalhadas das fases presentes e suas respectivas percentagens.

O tempo de compilação ainda é um parâmetro a ser otimizado, visto que, em alguns diagramas mais complexos, 27 segundos são necessários para o banco de dados ser carregado.

Diante do aparato bibliográfico, das experiências já conhecidas e coletadas e do conhecimento adquirido durante a elaboração deste trabalho, conclui-se que a experimentação, com novas amostras de escórias siderúrgicas deste tipo de processo, e o mapeamento de novos banco de dados, desta vez em escórias de processos integrados, é também necessária para ajudar toda a equipe de assistência técnica de uma grande multinacional no setor de “usinas integradas”, pois a equipe de “aço inoxidável” já possui um banco de dados bastante relevante para o estudo das interações escória/aço/refratário de um processo de fabricação de aço inoxidável.

A continuação deste projeto levará esta empresa a uma posição estratégica com relação ao mercado visto que os serviços prestados de assistência técnica, com a utilização de diversos softwares, incluindo este, agregam uma grande porção de otimizações dos processos siderúrgicos de diversas empresas clientes.

7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Para prosseguimento das atividades já realizadas, sugere-se como oportunidades os seguintes trabalhos:

1. Expandir o banco de dados, expandindo para escórias com alto teores de FeO e Fe₂O₃ bastante utilizadas em processos integrados (Conversores à Oxigênio). Atualmente o banco de dados é voltado às escórias vinculadas aos processos de aço inoxidável. Igualmente para diagramas ternários que contenham Cr₂O₃ em um de seus constituintes para a etapa de Descarbonetação.
2. Criar novas funções capazes de armazenar coordenadas em uma tabela para análises comparativas posteriores.
3. Otimizar o tempo de compilação do software já que, em alguns diagramas, são necessários 27 segundos até que a imagem seja carregada.

8. BIBLIOGRAFIA

[1] INSTITUTO AÇO BRASIL. **Dados do Mercado**, 2012. Disponível em: <<http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/numeros/numeros--mercado.asp>>. Acesso em: 14 fev. 2014.

[2] ABINOX. **Estatísticas Anuais**, 2012. Disponível em: <<http://www.abinox.org.br/aco-inox-estatisticas-anuais.php>>. Acesso em: 18 fev. 2014

[3] Núcleo Inox. **Coletânea de Informações Técnicas – Aço Inoxidável**, Disponível em: <<http://www.nucleoinox.com.br/upfiles/arquivos/downloads/composicaoquimicapropriadadeseaplicacoes.pdf>>. Acesso em: 19 fev. 2014

[4] NUNNINGTON, Rob. **Use of Phase Equilibrium Diagrams for Stainless Steel Slags and Refractories**. Baker Refractories, 2007

[5] CARBO, Hector Mario. **Aços Inoxidáveis, Aplicações e Especificações**. ArcelorMittal, 2008

[6] International Stainless Steel Forum. **A Reciclagem do Aço Inoxidável**. Disponível em: <http://www.nucleoinox.org.br/upfiles/arquivos/animacoes/ISSF_Recycling_source/reciclagem.htm>. Acesso em: 19 fev. 2014

[7] RIZZO, E. M. da S., **Introdução aos processos de refino primário dos aços nos fornos elétricos a arco**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, 2006.

[8] The Stainless Steel Information Center. **Stainless Steel Overview Tutorial**. Disponível em: <<http://www.ssina.com/overview/how.html>>. Acesso em: 21 fev. 2014

[9] MCVINNIE, Richard. **Stainless Steel, its Manufacturing & Future**. Contagem: Magnesita Refratários, 2013

[10] Total Materia Article. **Production of Stainless Steel: Part Two**. Disponível em:

<<http://www.keytometals.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=kts&NM=220>>.

Acesso em: 25 fev. 2014

[11] PRETORIUS, Eugene. **FUNDAMENTALS OF EAF AND LADLES SLAGS AND LADLE REFINING PRINCIPLES**. Baker Refractories, 2005

[12] DE OLIVEIRA, Simão Pedro. **ESCÓRIAS DE ACIARIA**. Magnesita SA, 2002.

[13] STAHLSEISEN, Verlag. **SLAG ATLAS**, 2nd edition, 1995

[14] PASSOS ORNELAS OLIVEIRA, Hugo, ANDRADE DE CASTRO, Luiz Fernando, PARREIRAS TAVARES, Roberto. **DADOS TERMODINÂMICOS PARA METALURGISTAS**. Universidade Federal de Minas Gerais, 2008

[15] Grupo Gerdau. **ACIARIA ACI – 509 FUNDAMENTOS DE REFRAATÓRIOS**. 2008

[16] LWB Refractories. **PRODUTOS REFRAATÓRIOS EM GERAL (MOLDADOS E NÃO MOLDADOS) PARA AS INDÚSTRIAS SIDERÚRGICA E CIMENTEIRA**. Disponível em:

<<http://www.metallica.com.br/LWB/images/fot04a.gif>>. Acesso em 25 fev. 2014

[17] CARAM, Rubens. **ESTRUTURA E PROPRIEDADES DOS MATERIAIS**. Cap IX. UNICAMP, 2000.

[18] GOMES DOS SANTOS, Rezende. **TRANSFORMAÇÕES DE FASES EM MATERIAIS METÁLICOS**. UNICAMP, 2006

[19] Geo Science World. **CONSTRUCTING SANDSTONE PROVENANCE AND CLASSIFICATION TERNARY DIAGRAMS USING AN ELECTRONIC SPREADSHEET**. Disponível em:

<http://jsedres.geoscienceworld.org/content/81/9/702/F1.expansion.html>. Acesso em 05 mar. 2014

[20] E.B. Pretorius and R. Mar. **THE EFFECT OF SLAG MODELING TO IMPROVE STEELMAKING PROCESSES**. Baker Refractories, 2004.

[21] MathWorks, Matlab. **MATLAB, THE LANGUAGE OF TECHNICAL COMPUTING**. Disponível em

<http://www.mathworks.com/products/matlab/>. Acesso em 5 mar. 2014

[22] Princeton. **ISO 216**. Disponível em:

https://www.princeton.edu/~achaney/tmve/wiki100k/docs/ISO_216.html. Acesso em 5 mar. 2014

[23] BEVILAQUA, G. PIGHINELLI, A. L. M. T. PARK, K.J.

DIAGRAMA TERNÁRIO DE FASES DE ELEMENTOS CONSTITUINTES DO BIODIESEL E GLICEROL.

[24] PILLA, Luiz. **FÍSICO-QUÍMICA. VOL.2**. Livro Técnico e

Científico, Rio de Janeiro, 1980

[25] PRETORIUS, E. **SYSTEMS WITH INTERMEDIATE TERNARY**

COMPOUNDS. Baker Refractories.

[26] Moodle do Stoa. **FUNDAMENTOS DA REDUÇÃO DE ÓXIDOS**

METÁLICOS. Universidade de São Paulo. Disponível em :

http://disciplinas.stoa.usp.br/pluginfile.php/93308/mod_resource/content/1/redução%20óxidos.pdf. Acesso em 06 mar. 2014