

# EFEITO DO CÁLCIO NO DESGASTE DAS PLACAS REFRAATÁRIAS DE VÁLVULA GAVETA DE DISTRIBUIDOR NO PROCESSO DE LINGOTAMENTO CONTÍNUO <sup>1</sup>

Alexandre de A. Morais<sup>2</sup>  
Antônio Valadão Cardoso<sup>3</sup>  
Celso Rodrigues de Freitas<sup>4</sup>  
Henrique Silva Furtado<sup>5</sup>  
José Carlos Cé<sup>6</sup>  
Kátia Cristine Favalessa<sup>7</sup>  
Sebastião Loureiro Filho<sup>8</sup>  
Vinícius de Oliveira Cravo<sup>9</sup>  
Vladnilson Peter S. Ramos<sup>10</sup>  
Zelber Dettogne do Nascimento<sup>11</sup>

## Resumo

A evolução da produção mundial de aço nas últimas décadas, tem gerado amplos desenvolvimentos na busca de aumento de produtividade e redução de custos, sem comprometimento da segurança operacional nas usinas siderúrgicas. Em consonância a este novo cenário, o mercado de produção de aços com baixo enxofre cresceu vertiginosamente, os quais, requerem um alto índice de limpidez, que são factíveis com adição de cálcio no processo de refino secundário. O cálcio, por sua vez, traz efeitos danosos às placas refratárias do sistema de válvula gaveta em função do ataque químico aos constituintes da matriz refratária, formando compostos de baixo ponto de fusão, tais como anortita ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), gelenita ( $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) e aluminatos de cálcio ( $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ), que se liquefazem, ocorrendo a erosão das placas pelo efeito de migração destes compostos para o aço. A caracterização e estudo dos mecanismos de desgaste destas placas refratárias são os objetivos propostos neste projeto para permitir o aumento da produtividade no lingotamento contínuo de aços ao Cálcio.

**Palavras-chave:** Refratário; Desgaste; Cálcio; Lingotamento.

## EFFECT OF CALCIUM ON THE WEAR OF SLADE GATE PLATE IN CONTINUOUS CASTING

### Abstract

The world steel production has increased in the last decade followed by an increase of productivity and by a reduction of its cost. Despite that, higher value steel grades, especially low sulfur content grades, have been challenging steelmaker for years in achieving that goal. Those steels require calcium addition during secondary refining process. The problem arises due to the effect of calcium in the wear of tundish refractories (sliding gate plates). Chemical reaction of calcium with slide gate refractory components can form low melting point phases, such as: anorthite ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), gehlenite ( $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) and calcium aluminate ( $12 \text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ), which are eroded by the steel fluid flow. Characterization of the wear mechanism of CST slide gate plates resulted in an increase of tundish life from 300min to 450min. Those results produced a substantial increase in the productivity and a reduction of refractory cost. .

**Key words:** Refractory; Wear; Calcium; Continuous casting.

<sup>(1)</sup> Trabalho de dissertação de mestrado<sup>(11)</sup> a ser apresentado no XXXVII Seminário de Aciaria - Internacional, 21 a 24 de maio de 2006, Porto Alegre, RS

<sup>(2)</sup> Mestrando em engenharia de materiais pela REDEMAT, especialista de processo - CST

<sup>(3)</sup> Doutor em engenharia de materiais, Professor e Pesquisador – REDEMAT/ CETEC

<sup>(4)</sup> Engenheiro metalúrgico, Gerente de assistência técnica - Magnesita S.A

<sup>(5)</sup> Mestre em eng. metalúrgica e materiais, especialista sênior de desenvolv. processo na aciaria –CST

<sup>(6)</sup> Engenheiro químico, Assistente técnico - Magnesita S.A

<sup>(7)</sup> Tecnólogo em metalurgia e materiais, técnico de refratários - Reframax

<sup>(8)</sup> Engenheiro metalúrgico, coordenador de refratários – Magnesita S.A

<sup>(9)</sup> Mestrando em eng. de materiais pela REDEMAT, especialista de desenvolv. processo -CST

<sup>(10)</sup> Doutor em cerâmica, Pesquisador - Magnesita S.A

<sup>(11)</sup> Mestrando em engenharia de materiais pela REDEMAT, supervisor - Magnesita S.A

## INTRODUÇÃO

Com o crescimento abrupto da indústria petrolífera na última década, houve um aquecimento no mercado de produção de aços com baixo enxofre destinados à fabricação de tubos com alto índice de resistência. Estes tipos de aço requerem um alto índice de limpidez e baixos teores de enxofre, que são factíveis com adição de cálcio no refino secundário. Todavia, o cálcio acelera o desgaste das placas refratárias do sistema de válvula gaveta dos distribuidores, em função da formação de compostos de baixo ponto de fusão, tornando-se, portanto, um elemento limitante na produtividade da máquina de lingotamento contínuo, tendo em vista, a necessidade de substituição do distribuidor em tempos curtos de lingotamento. Além do fator produtividade, a segurança operacional também é muito afetada em função dos riscos operacionais oriundos desse desgaste, pois, estas controlam o fluxo de aço líquido do distribuidor para o molde, e uma vez deterioradas, tornam este controle susceptível a infiltrações no sistema de válvula gaveta e conseqüente interrupção da seqüência de lingotamento.

Estudos tem sido realizados para avaliar a resistência à corrosão, através de testes de escorificação; análises da susceptibilidade à penetração de metal líquido e escórias através da identificação do ângulo de molhabilidade e suas propriedades físicas; análises da resistência ao “spalling” através da verificação da expansão térmica dos materiais, além de outros testes imprescindíveis para o desenvolvimento de materiais compatíveis ao processo. Dentre os diversos materiais em questão, as placas de MgO-C, MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e de ZrO<sub>2</sub> têm sido as mais utilizadas para esta aplicação em função dos melhores resultados obtidos, de acordo com o teor de cálcio do processo. As características dos materiais de MgO-C serão detalhadas neste trabalho, considerando desde a caracterização dimensional de desgaste até as análises de “post mortem”, visando identificação do mecanismo de desgaste e sua propensão ao ataque químico e ao “spalling”, que são os limitadores das placas em referência.

O objetivo deste trabalho foi estudar os efeitos do cálcio no desgaste das placas refratárias aliado à análise da influência da concepção do projeto refratário e as práticas operacionais na vida útil das placas e identificar a melhor alternativa para lingotamento desses aços.

## MATERIAIS E MÉTODOS

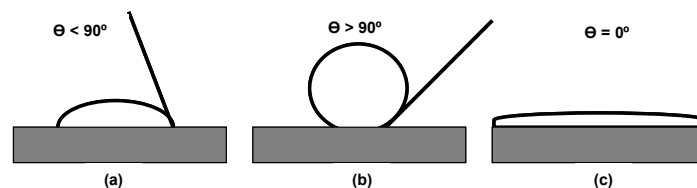
A metodologia adotada correspondeu na divisão do estudo em várias etapas, conforme a seguir:

- Estudo teórico e prático dos mecanismos de desgaste através da análise *post-mortem* das placas, utilizando microscopia óptica; microscopia eletrônica de varredura; análise química por fluorescência de raio X ;
- Análise da influência da concepção do projeto refratário e as práticas operacionais na vida útil das placas;
- Correlação, através de teste de escorificação, entre os tipos de placas à base de MgO-C, ZrO<sub>2</sub> e SiAlON e identificar a melhor alternativa para lingotamento de aços com Cálcio.

## Mecanismo Químico de Desgaste do Refratário

Este mecanismo refere-se ao ataque químico ao refratário, via fornecimento de agentes corrosivos nos estados sólido, líquido e gasoso. Para que ocorra este ataque químico, são necessárias três etapas: fornecimento dos agentes corrosivos, reação na interface com o refratário, e deslocamento dos compostos formados para o fluxo de aço, gerando o desgaste do produto. É importante destacar que os processos de corrosão e erosão estão associados, pois, após o ataque químico (corrosão), ocorre à movimentação do líquido em contato com o refratário e remoção dos produtos formados na reação química <sup>(1,2)</sup>.

Diversas variáveis devem ser avaliadas para a otimização e controle do processo de corrosão no material refratário. A primeira é a tensão superficial entre, o refratário, o líquido em contato e o gás presente no ambiente. Quanto maior a tensão superficial do refratário com metais e escórias líquidas, menor será a molhabilidade e menor será o ataque químico por corrosão. A molhabilidade, que é a propriedade do líquido de esparramar-se sobre superfície do sólido, conforme a tensão superficial presente, exerce relevante importância no grau de corrosão do material refratário. De acordo com o ângulo de contato ( $\theta$ ), definir-se-á o grau de molhabilidade do sólido. Conforme Figura 1, observam-se situações em que a escória molha o refratário ( $\theta < 90^\circ$ ), não molha o refratário ( $\theta > 90^\circ$ ) e molha o refratário completamente ( $\theta = 0^\circ$ ). Quando o líquido molha o refratário ( $\theta < 90^\circ$ ), penetra por capilaridade para o interior dos poros e a superfície exposta à corrosão química é muito mais extensa.



**Figura 1.** Molhabilidade de um substrato. Molha parcialmente (a); Não molha (b); Molhamento total (c).

Alguns elementos químicos, tais como o carbono, apresentam grande importância na proteção do refratário contra a corrosão, pois possui elevada tensão superficial com metais e escórias líquidas, ou seja, o carbono dificulta a penetração destes líquidos por apresentar baixa molhabilidade por eles.

Os poros abertos no material refratário têm uma influência direta na penetração do líquido. Quanto maior o tamanho dos poros abertos, maior será a susceptibilidade de penetração do líquido <sup>(2)</sup>, conforme pode ser verificado na equação abaixo:

$$r = \frac{2\gamma \cos \theta}{p}$$

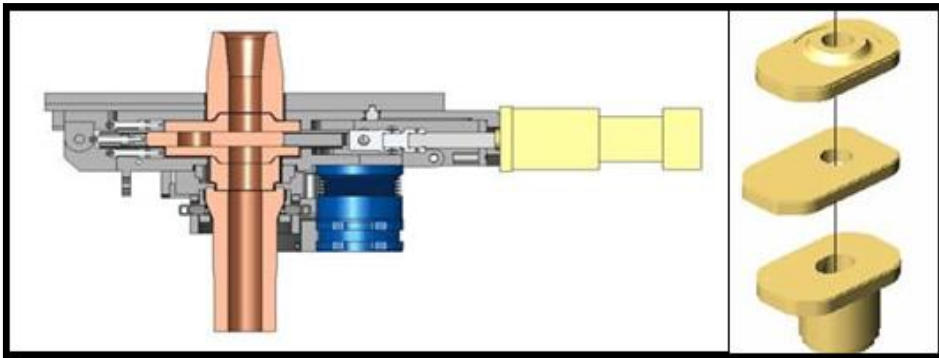
Onde :

$r$  = raio do poro       $p$  = pressão aplicada       $\gamma_{LV}$  = tensão superficial do líquido  
 $\theta$  = ângulo de contato

## Mecanismos de desgaste das placas refratárias pela ação do cálcio

As placas refratárias em estudo são empregadas no controle de fluxo de aço líquido do distribuidor para o molde na área de lingotamento contínuo. As placas, por

sua vez, ficam acondicionadas em um sistema de controle de fluxo, denominado válvula gaveta, conforme a Figura 2 .



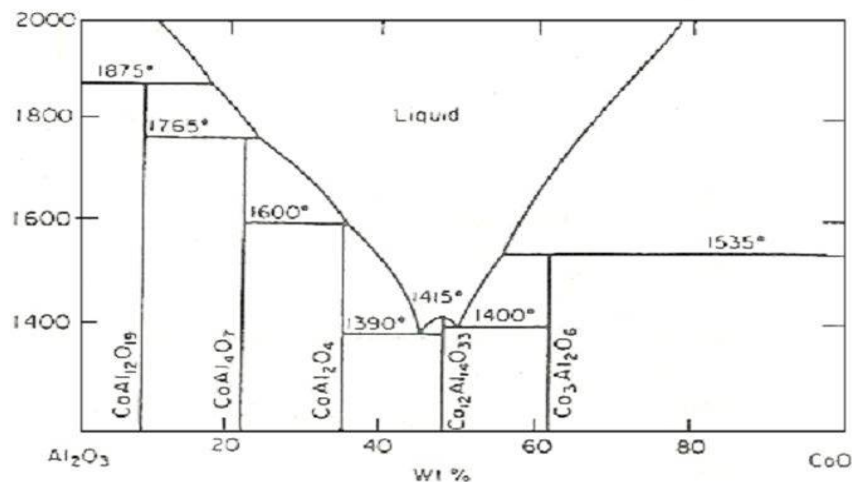
**Figura 2.** Sistema de válvula gaveta e placas refratárias de controle de fluxo.

Os aços que possuem cálcio em sua composição requerem um alto índice de limpidez e baixos teores de enxofre, que são factíveis a partir da adição de ligas de cálcio, que minimizam a formação de inclusão de sulfetos, nocivos à aplicação deste tipo de aço. Todavia, o cálcio acelera o desgaste das placas refratárias do sistema de válvula gaveta dos distribuidores, tornando-se um elemento limitante na produtividade da máquina de lingotamento contínuo.

Foram diagnosticados dois mecanismos de desgaste por corrosão das placas através do cálcio. O primeiro deles trata da formação de CaO através da combinação do cálcio com oxigênio dissolvido no aço ou do próprio ar<sup>(3,4)</sup>, que posteriormente reage com a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub> presentes na estrutura do refratário, formando fases de baixo ponto de fusão (<1395°C), que se liquefazem na temperatura de lingotamento(1560° C). As reações químicas que ocorrem neste mecanismo são :

- (1)  $Ca + O_2(\text{aço/ ar}) = CaO$
- (2)  $CaO + \text{fases do refratário} = Al_2O_3 \cdot CaO \text{ ou } Al_2O_3 \cdot CaO \cdot SiO_2$

O óxido de cálcio formado reage diretamente com alumina do refratário, formando aluminato de cálcio. No diagrama CaO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, apresentado na figura 3 , observa-se a formação deste composto na forma de 12CaO.7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, possuindo ponto de fusão de 1395° C.



**Figura 3.** Diagrama Binário CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

No diagrama ternário  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ , conforme figura 4, observa-se que o óxido de cálcio ao reagir com as fases do refratário das placas, forma compostos de baixo ponto de fusão, tais como: anortita ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) e gelenita ( $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ), que geram severos desgastes por corrosão nas superfícies das placas refratárias<sup>(4)</sup>.

É importante salientar que tais mecanismos ocorrem em função da presença de óxidos nas placas refratárias ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ) que são susceptíveis à formação de compostos de baixo de ponto de fusão ao se associarem ao cálcio<sup>(5,6)</sup>.

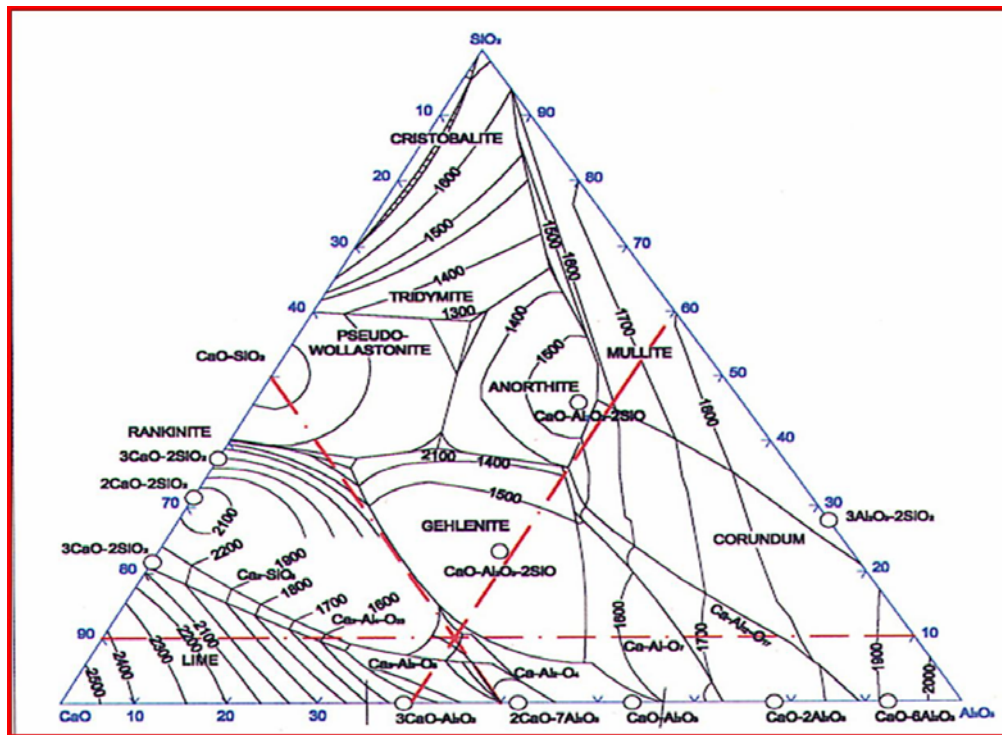


Figura 4. Diagrama ternário  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$

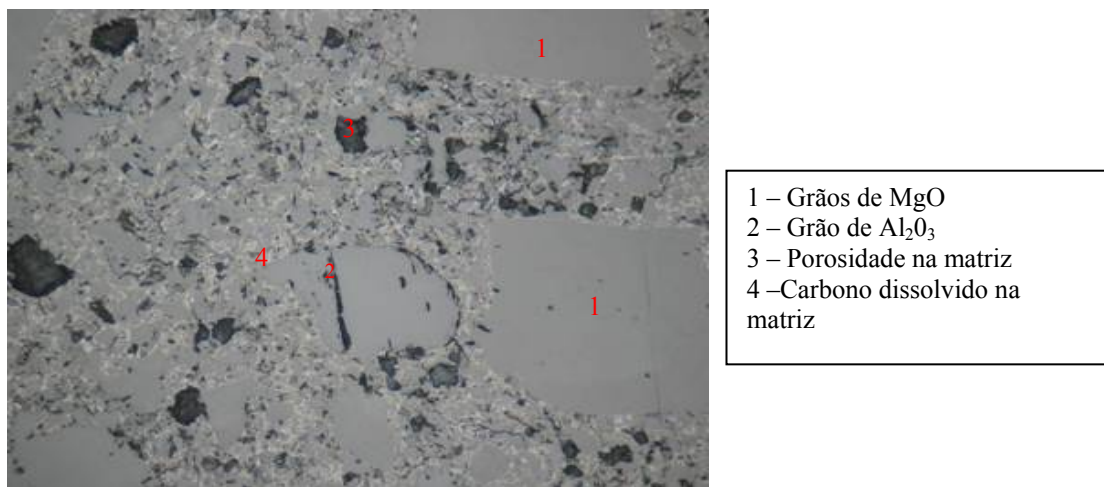
Outro mecanismo de desgaste pelo cálcio, considera a ação de vapores de cálcio durante o lingotamento nas “zonas mortas” da válvula gaveta, gerando a corrosão nestes pontos e conseqüente arraste de compostos formados das superfícies das placas para o fluxo de aço<sup>(4)</sup>. Para um melhor entendimento, o sistema de válvula gaveta normalmente opera parcialmente aberto, de acordo com a velocidade de lingotamento e as condições de processo. Estas condições acarretam a formação do “efeito estrangulamento” das placas, que por sua vez, formam entre elas “zonas mortas”, que nada mais são que regiões de permanência do aço com pouca circulação. Em função da baixa temperatura de ebulição do cálcio ( $1440^\circ\text{C}$ ), o mesmo evapora, migrando diretamente para as “zonas mortas”, gerando o ataque químico. Os óxidos de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , presentes na estrutura do refratário, são, portanto, reduzidas pelo cálcio, desestabilizando a matriz refratária, gerando desgaste por corrosão da superfície. As reações são apresentadas a seguir:

- (1)  $[\text{Ca}] + \text{SiO}_2 = 2\text{CaO} + \text{Si}$
- (2)  $[\text{Ca}] + \text{Al}_2\text{O}_3 = 3\text{CaO} + 2\text{Al}$

Foram selecionadas para análise “post mortem” amostras de placas  $\text{MgO-C}$  com teor de cálcio na faixa de 36 a 42 ppm, visando identificar os mecanismos de desgastes. Através do espectrômetro de fluorescência por raio-x, foram obtidas as análises químicas das amostras representativas e correlacionando com a amostra

padrão, observou-se uma variação do percentual de MgO e CaO <sup>(7)</sup>. Isto está relacionado aos parâmetros operacionais, onde quanto maior o tempo de lingotamento e o teor de cálcio, maior será o ataque químico na matriz refratária, em função das associações da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub> com o cálcio, acelerando a erosão das placas refratárias. É importante salientar que estes óxidos presentes na matriz da placa MgO-C favorecem ao aumento da resistência ao choque térmico, em função da baixa expansão térmica. Além disto, a presença do Alumínio metálico atua como elemento antioxidante frente às perdas do carbono da matriz durante o processo de lingotamento .

A Figura 5 corresponde à microestrutura de uma placa refratária MgO-C antes do seu uso, com identificação dos grãos da magnésia eletrofundida e a matriz com ceramização e compactação típica, servindo como referencial para análise de microestruturas de amostras “post mortem” .



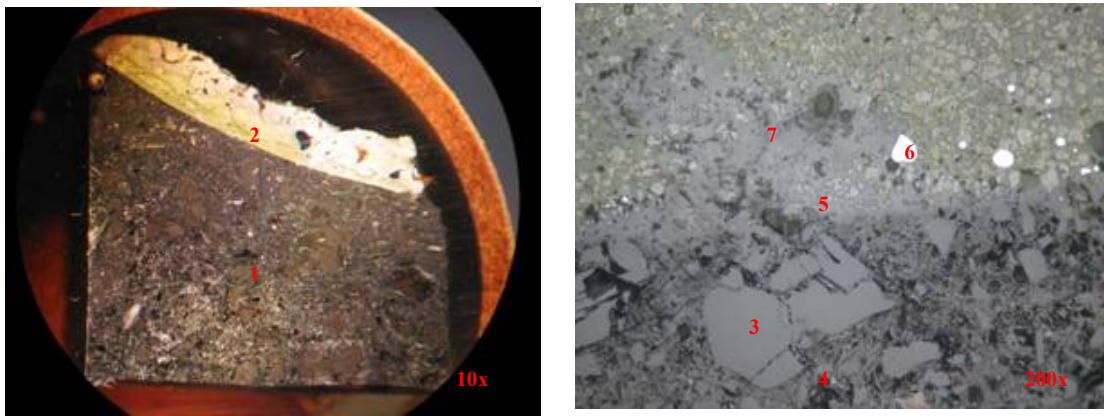
**Figura 5.** Visualização(200 x) de matriz refratária MgO-C sem ataque do cálcio

Na análise da amostras pós mortem, utilizando a técnica de DRX, observou-se presença de aluminato de cálcio( 12 CaO.7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ), que possui temperatura de fusão de 1395 °C, que é susceptível à dissolução durante o lingotamento do aço. Para uma análise detalhada, essas amostras foram analisadas através de microscopia óptica e eletrônica de varredura, avaliando-se a distribuição dos grãos, a microestrutura e por fim, a identificação da composição química presente na interface da face quente. Observou-se que ocorreu um comprometimento da ceramização em função da mudança na distribuição granulométrica . Aliado a isto, observou-se um aumento da porosidade na amostra em referência, auxiliado pela oxidação do carbono, favorecendo ao aumento da molhabilidade pelo aço e escória .

Através do uso de microscópio estereoscópico (lupa), observou-se na amostra pos mortem preparada em seção polida, a distribuição macro dos grãos e o ataque da escória ao refratário. Nesta, o ataque pelo cálcio foi mais severo, evidenciado pelo aumento de 1% para 8,76% de CaO na análise química, ocorrendo assim, a dissolução de grãos de MgO na face quente pelo ataque de escória (64,8% de CaO), gerando o aluminato de cálcio (ponto 7 – Figura 6). Outra verificação importante foi à confirmação da susceptibilidade do refratário de MgO-C ao choque térmico, identificado na Figura 7, com formação de trincas na face quente, tendo em vista, a sua elevada expansão térmica (1,94%).

Utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV) <sup>(8)</sup>, foi possível identificar precisamente os elementos químicos presentes nas seções analisadas,

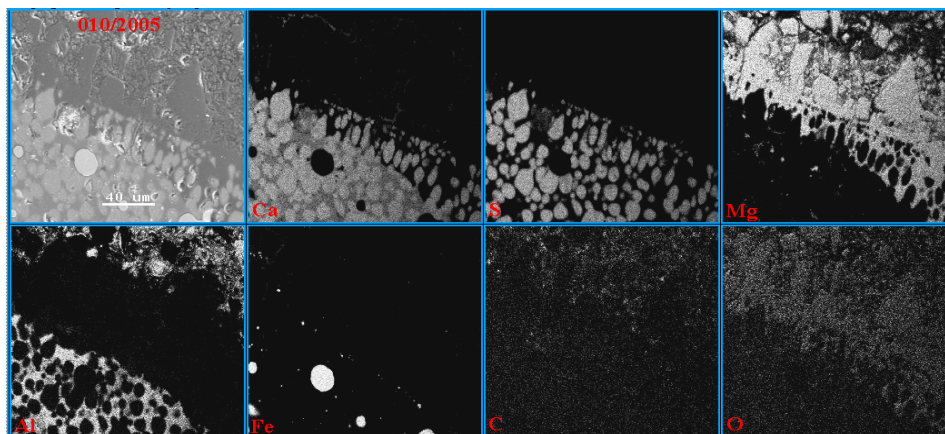
principalmente na região de ataque químico pelo Cálcio. No mapeamento da seção, pode-se observar o ataque do sulfeto de cálcio à matriz refratária, gerando dissoluções dos grãos, conforme Figura 8 .



**Figura 6.** Microestrutura da matriz refratária da amostra 4, considerando as seguintes referências: (1) Matriz de MgO-C; (2) e (5) Interface do refratário com escória (64,8% CaO); (3) grão de MgO; (4) porosidade na matriz refratária; (6) Presença de FeO; (7) Aluminato de cálcio ( $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ )



**Figura 7.** Formação de trincas no limite da face quente



**Figura 8.** Análise de seção em microscopia eletrônica de varredura

### 3 ANÁLISES/RESULTADOS

#### 3.1 Análise e Desenvolvimento de Material Refratário

Em paralelo ao estudo dos mecanismos de desgaste das placas refratárias pela ação do cálcio, foi realizada a caracterização do desgaste, dentro do tempo de lingotamento corrente das duas máquinas (Figura 9), visando identificar o potencial de aumento utilizando placas refratárias de MgO-C.

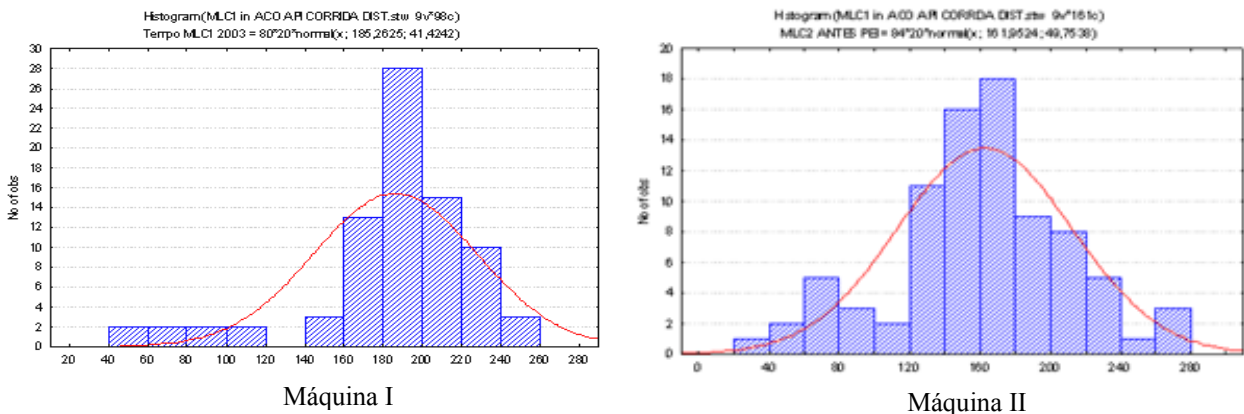


Figura 9. Tempo de Lingotamento na CST

Para a identificação do potencial do tempo de lingotamento das placas, foi realizada avaliação de desgaste visual, correlacionado com a caracterização de curso útil da placa, ou seja, desgaste inferior a 0,5 mm no curso das mesmas. Após análise em mais de 300 conjuntos de placas, foi evidenciado um potencial superior a 350 minutos nas placas de MgO-C, considerando teor de cálcio  $\leq 45$  ppm, conforme evidenciado na Figura 10.

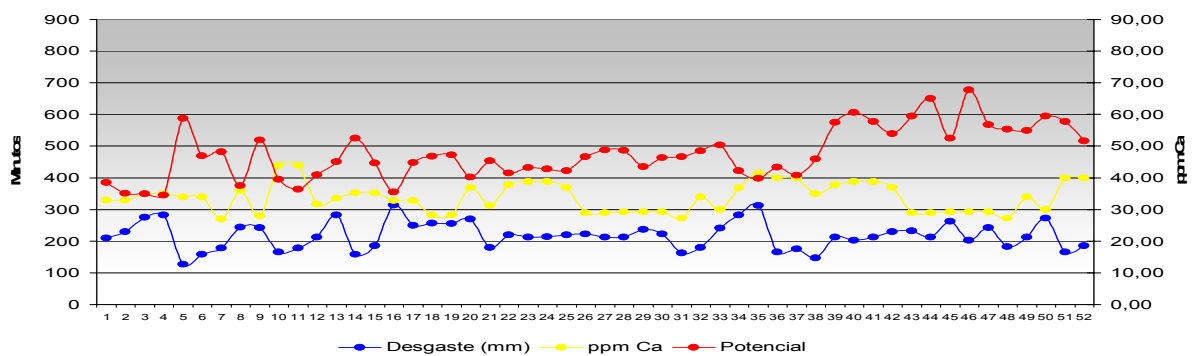
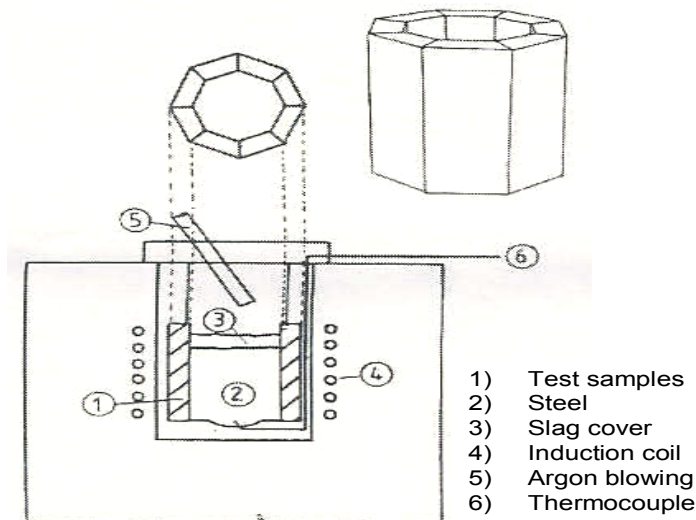


Figura 10. Vida útil das placas.

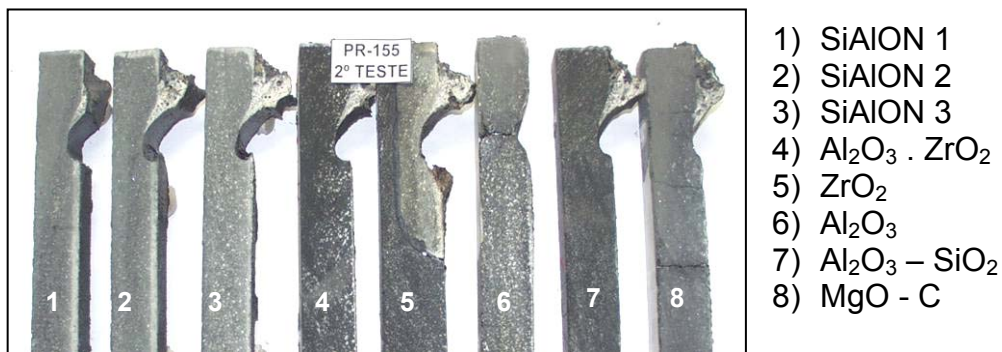
Foi realizado também teste de escorificação com diversos materiais refratários, visando determinar a resistência ao ataque por escórias de CaO. O teste consistiu na preparação e montagem de 8 corpos-de-prova no cadinho do forno de indução, conforme Figura 11, seguido da inserção da carga metálica, e posterior início de teste com elevação da temperatura a aproximadamente 1600°C<sup>(4,9,10)</sup>. Para o ataque químico dos corpos-de-prova, foi adicionada ao banho uma quantidade específica de escória (150 a 250gr) contendo 50% CaO e 50% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, substituída a cada 30 minutos.





**Figura 11.** Teste de escorificação realizado em forno de indução [17]

Os resultados mostraram que a amostra de MgO-C apresentou maior resistência à corrosão em relação aos materiais SiAlON<sup>(11,12)</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.ZrO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, conforme aspecto de erosão evidenciado nas amostras apresentados na Figura 12.



**Figura 12.** Amostras após teste de escorificação.

O material MgO-C, além da sua elevada refratariedade, associado ao cálcio, não forma composto de baixo ponto de fusão, permanecendo com ponto de fusão superior a 2300 °C, conforme a relação com outros materiais apresentados na Tabela 1. Entretanto, este material possui baixa resistência ao “spalling” em função da sua elevada expansão térmica (1,94 %) <sup>(4,9)</sup>. Para minimizar este efeito, foi desenvolvidas placas de magnésia espinelizada(MgO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), que possibilitarão um aumento de 30% na resistência ao “ spalling”.

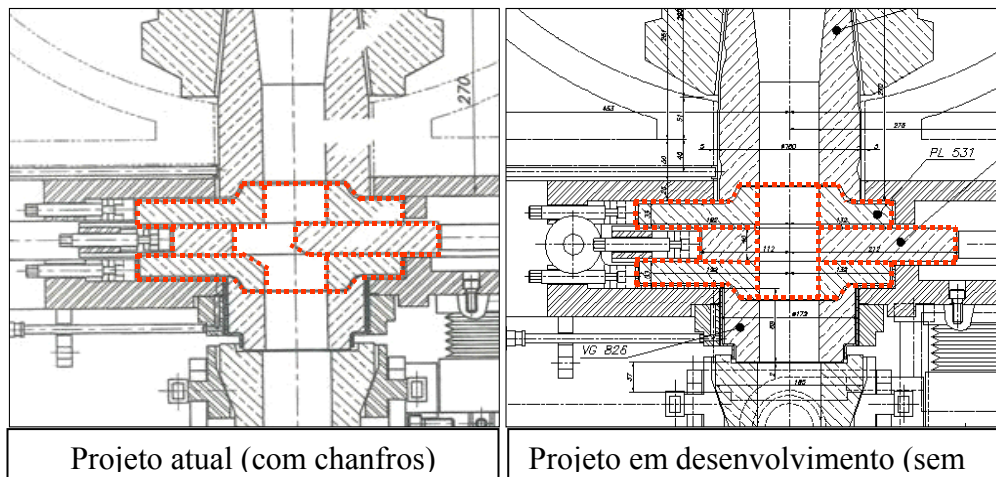
**Tabela 1.** Redução do ponto de fusão dos materiais após associação com CaO

Fórmula Química	MgO	MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ponto de Fusão	2850	2135	2677	2050
Ponto de fusão após associação com Cão	2300	< 1700	< 2200	1360

### 3.2 Influência da Concepção do Projeto Refratário e as Práticas Operacionais na Vida Útil das Placas

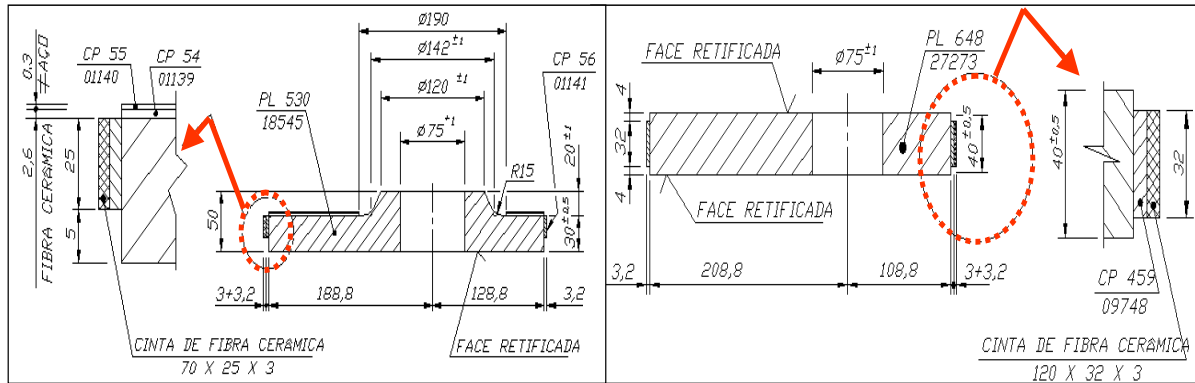
No lingotamento contínuo de aços, o sistema de válvula gaveta normalmente opera parcialmente aberto, de acordo com a velocidade de lingotamento e as condições de processo. Estas condições acarretam à formação de “zonas mortas”, que são regiões de permanência do aço com pouca circulação de fluido, onde a ação do cálcio é mais acentuada. Como no lingotamento de aços ao cálcio não existe a formação de “clogging” de  $Al_2O_3$ , foi possível minimizar o ataque químico nas zonas mortas, reduzindo o estrangulamento, através da diminuição do diâmetro das placas refratárias de válvula gaveta de 70 mm para 60 mm.

As placas refratárias intermediárias e inferiores possuíam chanfros para permitir o esgotamento do veio no momento da troca da válvula submersa e no final de lingotamento. Entretanto, foi observado que esta concepção não trazia vantagens operacionais, e com a eliminação dos mesmos, foi possível aumentar o curso útil das placas, especificamente na interface das placas intermediária e inferior, conforme Figura 13.



**Figura 13.** Eliminação dos chanfros das placas refratárias e aumento do curso útil .

Para minimizar o choque térmico foi desenvolvida uma ação para minimização das tensões nas placas durante a sua montagem, que correspondeu à inserção nas extremidades das mesmas, especificamente nos pontos de aperto, de fibra cerâmica com espessura de 3mm, conforme Figura 14, para minimizar a formação de trincas durante a montagem, aquecimento dos veios e início de lingotamento.



**Figura 14.** Inserção de cintas cerâmicas nos pontos de aperto das placas refratárias.

As análises dos testes industriais contemplando as alterações mencionadas permitiram a padronização do aumento da vida útil das placas refratárias para tempo de lingotamento superior a 350 minutos, considerando teor de cálcio inferior a 45PPM.

## CONCLUSÃO

Foram estudados e identificados dois mecanismos de desgastes das placas refratárias de válvula gaveta de distribuidor pela ação do cálcio. O primeiro deles trata-se da formação de CaO, através da combinação do cálcio com oxigênio dissolvido no aço ou do próprio ar, que, reage com a  $Al_2O_3$  e  $SiO_2$  presentes na estrutura do refratário, formando compostos de baixo ponto de fusão ( $<1395^{\circ}C$ ). O segundo considera a ação de vapores de cálcio nas “zonas mortas” da válvula gaveta durante o lingotamento, acarretando ao processo de corrosão do refratário.

O material MgO-C possui maior resistência a esses mecanismos em função da sua elevada refratariedade: quando associado ao cálcio, formam compostos de solução sólida com ponto de fusão superior a  $2300^{\circ}C$ .

A caracterização do potencial desse material em consonância às alterações na concepção do projeto refratário das placas permitiram um aumento de 60 % na vida útil das mesmas e por conseguinte, um aumento da segurança operacional e na produtividade do lingotamento contínuo.

## REFERÊNCIAS

- 1 DUARTE, Alamar Kasan. Mecanismos Gerais de Desgaste em Refratários. Minas Gerais: Editora ABM, 2000.
- 2 GENTIL, Vicente. Corrosão. 4ªed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2003.
- 3 GALLO, Maurizio. Refratários e Insumos para Lingotamento Contínuo. São Paulo: Editora ABM, 2002.
- 4 HINTZEN, U. “Behavior of Slide Gate Refractories Subjected to CaSi- Treated Steel. Journal of the European Ceramic Society, p. 337-344, 2001.
- 5 TSUDA, Masato. “Countermeasures for Increasing Sequence of Continuos Casting”. Journal of the Technical Association of Refractories, Japan. 2000.
- 6 AKAMINE, KEICHIRO. “MgO-C Sliding Nozzle Plate for Casting Calcium-Alloy-Treated Steel. Taikabutsu Overseas , Vol 18, nº 1, p. 22-27, 1998 .
- 7 AFONSO, Carlos. “Procedimentos e técnicas de caracterização. Centro de Pesquisa, Qualidade e Desenvolvimento da Magnesita S.A, 2003.

- 8 LEE, Bill. "Microscopy of refractory Bricks". Ceramic Technology International, p. 113-122, 1993.
- 9 WAKITA, Tamotsu. "Development of Magnesia Spinel Slide gate plate for Ca-Treated steel-In". Unitecr 'as Congress, v. 2, p. 40-47. Japan, 1995.
- 10 SUGINO, Takao. "Wear of slide Gate Plate. Taikabutsu Overseas , Vol 13, n° 4, p. 50-54, 1993 .
- 11 BARRERE, Gerard. "New Sialon Bonded Refractories for steel industry". Journal of the European Ceramic Society. 1998.
- 12 BOQUAN, Zhu. "Development and Application of Sialon Bonded Corundum-Based Sliding Gate Plate. Wuhan University and Technology, p. 452-454, 2004
- 13 ANDOH, Takeshi Et al. Refractories Handbook. Japan: Editora The Winter Corporation, 1998.