



ESTIMATIVA DE VISCOSIDADE EM ESCÓRIAS: APLICAÇÃO NO SISTEMA $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$ ¹

Bruno Nery Stocco²

Antonio Augusto Martins³

Andre Luiz Vasconcellos da Costa e Silva⁴

Resumo

Escórias têm papel de grande importância em vários processos siderúrgicos. Na aciaria, em particular, diversas escórias, com várias características específicas, são empregadas nas várias etapas do refino ao lingotamento. Além das propriedades termodinâmicas, dentre as diversas propriedades das escórias importantes para o processamento, destacam-se tensão superficial e viscosidade. Neste trabalho são revistos os modelos empíricos para a previsão de viscosidade baseados tanto em composição química como em basicidade (química e ótica) e seu ajuste aos dados reais são comentados. Um modelo resultante da combinação do modelo de Riboud com o modelo termodinâmico de células de Kappor-Frohberg-Gaye é apresentado como uma alternativa interessante para a descrição da viscosidade em escórias de aciaria, empregando a termodinâmica computacional. A aplicação do modelo no sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$ é apresentada e o ajuste do modelo a dados reais é também discutido. As próximas etapas no desenvolvimento do modelo incluem a extensão do modelo para sistemas contendo FeO e CaF_2 .

Palavras-chave: Viscosidade; Escória; Termodinâmica computacional; Aciaria.

ESTIMATING SLAG VISCOSITY: APPLICATIONS TO THE $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$ SYSTEM

Abstract

Slags are critical components in several iron and steelmaking processes. Different slags with various properties are used in the different processing steps from melting and refining to continuous casting. Besides thermodynamic properties, viscosity and surface tension are among the most important properties considered in the design of slag compositions for steel processing. A brief review of the approaches at modeling viscosities indicate that viscosity correlations with chemical composition, basicity (both chemical and optical) and more recently with slag constitution have been attempted with different degrees of success. In this work, a model to describe slag viscosity based on the Riboud viscosity model combined with thermodynamic Kappor-Frohberg-Gaye cell model is described and presented as a potential alternative to obtaining slag viscosity estimates directly from computational thermodynamics software. The first results of the adjustment and application of the model to the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$ is presented and the quality of the adjustment is discussed as well as its current limitations. The next steps of the project involve the extension of the model to include FeO e CaF_2 .

Keywords: Viscosity; Slag; Computational thermodynamics; Steelmaking.

¹ Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Engenheiro, EEIMVR- UFF, Volta Redonda RJ nerystoco@gmail.com

³ Engenheiro, CSN, Volta Redonda, RJ amartins@csn.com.br

⁴ Professor, EEIMVR-UFF, Volta Redonda RJ andre@metal.eeimvr.uff.br e Diretor Técnico, IBQN.

1 INTRODUÇÃO

Escórias representam papel fundamental em todos os processos de aciaria, desde o refino primário até o lingotamento contínuo. Além do comportamento químico, normalmente definido pelas propriedades termodinâmicas destas escórias, algumas propriedades físicas são, também, muito importantes para o adequado desempenho das funções esperadas das escórias.⁽¹⁻³⁾ Dentre as propriedades físicas importantes destacam-se a viscosidade e a tensão superficial, além, naturalmente, de condutividade térmica, emissividade e densidade. Em vista da complexidade estrutural dos sistemas de óxidos (e sulfetos, fosfetos e, eventualmente, fluoretos) que compõe as escórias de aciaria, algumas propriedades, em especial a viscosidade, variam em faixas muito amplas e são de previsão e modelamento relativamente difícil.⁽⁴⁾ À medida que evolui a capacidade de ajustar a composição química das escórias para que tenham o melhor comportamento termodinâmico, dentro dos objetivos desejados, é cada vez mais necessário desenvolver modelos mais adequados para a previsão da viscosidade. Este trabalho, apresenta, em sua primeira parte, uma breve revisão dos conceitos básicos ligados à viscosidade de escórias e dos principais métodos de modelamento empregados para prever esta propriedade. A partir desta revisão, é apresentado um modelo desenvolvido a partir do acoplamento de uma equação empírica para a previsão da viscosidade baseada na composição química a um modelo termodinâmico baseado em premissas estruturais. Este acoplamento é feito através da tentativa de correlacionar a viscosidade da escória com a concentração das unidades estruturais postuladas no modelo termodinâmico empregado. Para tal é empregada a rotina de otimização PARROT do programa Thermo-calc, em uma otimização por mínimos quadrados de dados “não-termodinâmicos”. Os resultados da aplicação deste modelo a um sistema de interesse geral em siderurgia são, então apresentados e discutidos.

2 MODELOS DE PREVISÃO DE VISCOSIDADE

Sridhar⁽⁵⁾ recentemente, reviu os principais modelos para a descrição da viscosidade de escórias e metais líquidos. Segundo ele, a definição usual de viscosidade é “a capacidade de um líquido resistir a tensões cisalhantes”. A maior parte das escórias são fluidos newtonianos, em que a viscosidade não depende da taxa de cisalhamento, isto é:

$$\tau = \eta \frac{dv}{dy}$$

onde: τ é a tensão de cisalhamento, ou arraste [Pa], η é a viscosidade do fluido, uma constante de proporcionalidade [Pa.s] e $\frac{dv}{dy}$ é o gradiente de velocidade na direção perpendicular a direção de cisalhamento [s^{-1}].

2.1 Dependência da Temperatura

Uma vez que o cisalhamento envolve o movimento relativo de camadas de átomos, íons ou moléculas, o que depende da força de ligação entre estes, e é razoável supor que esta força siga uma relação de Arrhenius, o que é feito por vários autores^(3,5) de modo que a viscosidade poderia ser descrita como:

$$\eta = A \exp\left[\frac{E_A}{RT}\right] \quad (1)$$

Entretanto, como as espécies presentes nas escórias freqüentemente são complexas e acredita-se^(4,6) que os tipos e tamanhos dos íons e espécies presentes na escória possam variar com a temperatura, também, alguns autores propõe a seguinte forma para a expressão da viscosidade:

$$\eta = A_w T \exp\left[\frac{E_w}{RT}\right] \quad (2)$$

Esta equação foi desenvolvida para escórias por Urbain a partir da teoria cinética dos líquidos de Weymann-Frenkel.^(3,7)

2.2 Dependência da Composição Química

Em função da complexidade da estrutura das escórias, vários autores escolheram diferentes modelos para incorporar o efeito da composição química sobre a viscosidade. Sem empregar as equações (eq. 1 ou 2) diversos autores tentaram Ajustes polinomiais da viscosidade a temperatura e composição com resultados satisfatórios somente em faixas limitadas de composição e temperatura. Estes modelos são chamados por Kondratiev, Jak e Hayes⁽⁷⁾ de modelos empíricos. Por outro lado, tanto a equação de Arrhenius (eq. 1) como a equação proposta por Urbain (eq. 2) podem ter seus coeficientes A e E ajustados, diretamente, em função da composição química da escória, sem levar em conta as espécies que por ventura constituam a estrutura da escória. Alternativamente, os constituintes da escória podem ser agrupados em função de seu comportamento. Urbain, por exemplo propõe três classes de óxidos: formadores de vidros, modificadores e anfóteros. A sílica (SiO₂) é um exemplo de componente formador de vidros. A sílica é caracterizada pela formação de ligações fortes, polimerização (formação de cadeias com base no tetraedro SiO₄⁻²) e viscosidade muito elevada. Os óxidos modificadores contêm os íons Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Fe²⁺, e Mg²⁺, que agem modificando ou quebrando as ligações fortes (ou cadeias) e reduzindo a viscosidade. Óxidos como Al₂O₃ ou Cr₂O₃ podem agir como modificadores ou formadores de vidros, dependendo da sua concentração. A divisão dos óxidos neste modelo é extremamente semelhante às visões simplificadas usadas para explicar a estrutura de escórias de aciaria.⁽⁶⁾ Os trabalhos de Urbain e Riboud⁽³⁾ envolveram a aplicação desta técnica. Finalmente, Riboud reajustou a dependência dos parâmetros A_w e E_w da equação (2) com a composição, através das equações:

$$\begin{aligned} \ln A_w &= -19,81 + 1,73X_{CaO} + 5,82X_{CaF_2} + 7,02X_{Na_2O} - 35,76X_{Al_2O_3} \\ E_w &= 31140 - 23896X_{CaO} - 46356X_{CaF_2} - 39519X_{Na_2O} + 68833X_{Al_2O_3} \end{aligned} \quad (3, a \text{ e } b)$$

onde A é expresso em Pa.s.K⁻¹ e E em K.

Para fluxantes de lingotamento contínuo, Riboud ajustou os seguintes parâmetros para escórias compostas por vários óxidos:



$$A_w = \exp[-19,81 + 1,73(X_{CaO} + X_{MnO} + X_{MgO} + X_{FeO}) + 5,82X_{CaF_2} + 7,02(X_{Na_2O} + X_{K_2O}) - 35,76X_{Al_2O_3}] \quad (4 \text{ a e b})$$

$$E_w = +31140 - 23896(X_{CaO} + X_{MnO} + X_{MgO} + X_{FeO}) - 46356X_{CaF_2} - 39519(X_{Na_2O} + X_{K_2O}) + 68833X_{Al_2O_3}$$

que é apenas a reorganização das equações 3a e 3b para incluir os óxidos “dos mesmos grupos” de comportamento.

Modelos mais avançados buscam correlacionar a viscosidade não diretamente com a composição mas com alguns parâmetros ou características da escória ligados a sua estrutura. Assim, há modelos que correlacionam a viscosidade com a basicidade ótica, por exemplo.^(4,8) Kondatriev e Jak,⁽⁹⁾ por outro lado, tentaram uma relação entre a concentração de células calculada por um modelo termodinâmico. Estes autores adotaram uma expressão do tipo

$$\eta = AT^{3/2} \exp\left(\frac{E}{T}\right) \text{ e, ao invés de buscar uma dependência direta dos parâmetros A e}$$

E com a composição química, tentaram correlacionar tais parâmetros à concentração das células anion-cation calculadas de acordo com um modelo quase-químico, semelhante ao modelo de Kappor-Frohberg-Gaye.⁽¹⁰⁾ Estes autores utilizaram o modelo quase-químico no programa FACT e o banco de dados termodinâmico por eles desenvolvido em conjunto com o FACT para as escórias estudadas.

3 O MODELO APLICADO

3.1 Formulação do Modelo

No presente trabalho foi formulado um modelo baseado na aplicação das Equações 2 e 3 modificadas. Ao invés de buscar uma correlação entre os coeficientes da equação 2 e as concentrações dos óxidos constituintes da escória, buscou-se relacionar estes dados com a constituição da escória, obtidas através de um modelo de termodinâmica computacional. O modelo empregado foi o modelo desenvolvido por Gaye e Welfringer,⁽¹⁰⁾ a partir do modelo de células proposto por Kapoor-Frohberg.⁽¹¹⁾ Neste modelo, os óxidos líquidos são descritos como uma mistura de células simétricas (*i-O-i*) e assimétrica (*i-O-j*). Este modelo foi posteriormente estendido para considerar outros anions.⁽¹²⁾ Além da energia de formação das células, as interações entre células são também consideradas. Neste modelo, a energia de Gibbs das células simétricas corresponde aquela dos óxidos líquidos puros. Assim, por exemplo:

$$G_{AlO:Al} = \kappa^0 G_{Al_2O_3}$$

onde κ é um fator de ajuste que depende do número de átomos de oxigênio no óxido e na célula.



A energia de Gibbs das células assimétricas é dada por:

$$G_{i:O;j} = W_{ij} + \kappa_i^0 G_{i_x O_y} + \kappa_j^0 G_{j_x O_y}$$

Onde W_{ij} pode depender da concentração dos óxidos constituintes. Além disto, o modelo assume que as interações entre células obedecem as seguintes regras:

- Todas as interações entre células do mesmo tipo são consideradas em sua energia de Gibbs,
- As interações entre células diferentes seguem as regras de aditividade:

$$E_{ii-jj} = 2E_{ij-ii}$$

$$E_{ij-kk} = E_{ik-kk} + E_{jk-kk}$$

Onde o termo restante, E_{ij} pode depender da concentração do óxido do cátion de mais alta carga.

A energia de Gibbs do líquido pode então ser calculada como:

$$G^L = \sum_i \sum_i x_{ii} G_{i-o-i} + x_{ij} G_{i-o-j}$$

$$+ \sum_i \sum_j n_{i-j} E_{ij} +$$

$$+ RT \sum_i \sum_{j \geq i} x_{ij} \ln x_{ij}$$

Nestas equações, os termos x representam as concentrações das várias células presentes no líquido, cuja variação é limitada pela concentração dos óxidos formadores da escória e que são determinadas através da minimização da energia de Gibbs da mistura líquida para uma dada composição. Os termos n se referem ao número de pares de células que interagem, determinado da mesma forma. Embora a formulação seja diferente, este modelo é, segundo Pelton,⁽¹³⁾ muito similar, formalmente, ao modelo quase-químico.

A descrição da viscosidade seguiu a expressão proposta por Riboud (Equação 2) com os termos A e E dependendo linearmente das concentrações das células calculadas pelo modelo termodinâmico. Assim, adotando-se a notação y_{ij} para a concentração da célula i - O - j na escória (onde i e j são cátions) tem-se:

$$A_w = \exp(A_0 + \sum_i \sum_{j \geq i} y_{ij} A_{ij})$$

$$E_w = E_0 + \sum_i \sum_{j \geq i} y_{ij} E_{ij}$$

onde os valores de y_{ij} são calculados pelo programa Thermo-calc⁽¹⁴⁾ empregando o modelo de Kapoor-Frohberg-Gaye e os parâmetros ajustados por Gaye e Welfringer⁽¹⁰⁾ e implementados no banco de dados SLAG2 do programa Thermo-calc.

3.2 Dados Experimentais

Para este estudo foi escolhido o sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$, pela sua importância para escórias de aciaria. Os óxidos de ferro não foram incluídos, nesta etapa, em vista da complexidade associada a ocorrência de duas valências, +2 e +3.



Para determinar os coeficientes A e B nas equações acima selecionou-se dados de viscosidade de diversas fontes. Os dados de viscosidade em função da composição química para os sistemas binários SiO₂-Al₂O₃, CaO-SiO₂ e CaO-Al₂O₃ foram extraídos de Kondratiev e Jak.⁽⁹⁾ Nesta etapa, ainda não se utilizou dados dos binários contendo MgO, em vista do teor reduzido deste óxido, nos sistemas estudados.

Para os sistemas ternários CaO-SiO₂-Al₂O₃ e MgO-SiO₂-Al₂O₃, os dados de Toplis e Dingwell⁽¹⁵⁾ foram usados. Entretanto, os primeiros testes indicaram ser, aparentemente, muito difícil obter um bom ajuste para as faixas de viscosidade encontradas em materiais de elevada fluidez (escórias de forno panela ou de alto forno) até materiais vítreos destes sistemas, com variações do log η entre -2 e +3. Assim, os dados correspondentes a viscosidades com aproximadamente log η ≥ 2 foram eliminados.

No sistema quaternário, foram empregados os dados de escórias de alto-forno de Shankar et al.⁽¹⁶⁾ e de Nakamoto et al.⁽¹⁷⁾ É evidente que o volume de dados é bastante limitado, especialmente considerando-se as composições típicas de escórias de forno panela, não cobertas neste trabalho. Entretanto, o principal objetivo, neste trabalho, era comprovar a viabilidade de utilizar a rotina de otimização PARROT do programa Thermo-calc, na otimização por mínimos quadrados de dados “não-termodinâmicos”.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No caso em questão, as equações apresentadas acima se desdobram em:

$$\begin{aligned}
 A &= A_0 + \sum_i \sum_{j \geq i} y_{ij} A_{ij} = A_0 + y_{SiSi} A_{SiSi} + y_{SiCa} A_{SiCa} + y_{SiAl} A_{SiAl} + \\
 &+ y_{SiMg} A_{SiMg} + y_{CaCa} A_{CaCa} + y_{CaAl} A_{CaAl} + \\
 &+ y_{CaMg} A_{CaMg} + y_{AlAl} A_{AlAl} + y_{AlMg} A_{AlMg} + y_{MgMg} A_{MgMg} \\
 E_w &= E_0 + \sum_i \sum_{j \geq i} y_{ij} E_{ij} = E_0 + y_{SiSi} E_{SiSi} + y_{SiCa} E_{SiCa} + y_{SiAl} E_{SiAl} + \\
 &+ y_{SiMg} E_{SiMg} + y_{CaCa} E_{CaCa} + y_{CaAl} E_{CaAl} + \\
 &+ y_{CaMg} E_{CaMg} + y_{AlAl} E_{AlAl} + y_{AlMg} E_{AlMg} + y_{MgMg} E_{MgMg}
 \end{aligned} \quad (5 \text{ a e b})$$

Há, assim, um considerável número de parâmetros ajustáveis. Uma deficiência conhecida do módulo PARROT é a dificuldade de se atingir o resultado da otimização sem um bom conjunto de valores iniciais. No caso em questão, entretanto, como se desejava testar a possibilidade de aplicar o modelo, não houve uma estratégia cuidadosa de definição de valores iniciais nem tampouco se adotou uma seqüência de otimização que partisse inicialmente apenas dos sistemas binários e, posteriormente, incluísse os demais sistemas. É importante notar, entretanto, que o modelo tem apenas 2x3 parâmetros por sistema binário e nenhum parâmetro de mais alta ordem, de modo que o ajuste deveria convergir para parâmetros relativamente consistentes.

A Figura 1 mostra os valores calculados para log η após o ajuste dos parâmetros, comparados com os valores experimentais.

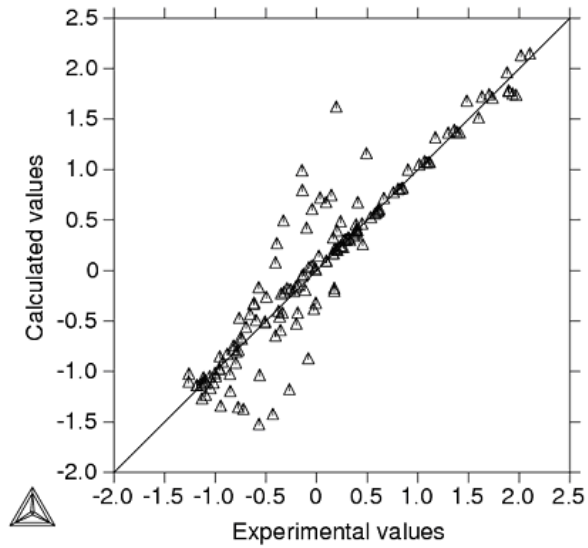


Figura 1. Resultado do ajuste de todos os parâmetros da equação 5 aos dados experimentais do logaritmo da viscosidade para diversas composições e temperaturas no sistema CaO-MgO -SiO₂ Al₂O₃.

Observa-se que há um conjunto de valores para os quais o ajuste é bastante bom e um outro conjunto, na faixa de viscosidades entre 10^{-1} e $10^{-0,5}$ em que ocorre grande dispersão. A próxima etapa, neste caso, seria identificar quais os dados em que se observa pior ajuste e em quais se observa melhor ajuste e avaliar se há algum motivo experimental ou teórico que justifique a diferença observada. Em função desta observação dados menos confiáveis poderiam ser desprezados ou ter pesos menores a eles atribuídos. Alternativamente, alterar a seqüência de otimização e as variáveis a otimizar foi a estratégia adotada. Neste caso, escolheu-se apenas os coeficientes A e E relativos as células Si-O-Si, Al-O-Al e Ca-O-Ca para os dados do sistema ternário CaO-SiO₂ -Al₂O₃. Adicionalmente, introduziu-se coeficientes A e E dependentes de $y_{Si-O-Si}^2$. Isto reduziu o número de variáveis ajustáveis a 8, para o ternário. Os resultados do ajuste estão na Figura 2.

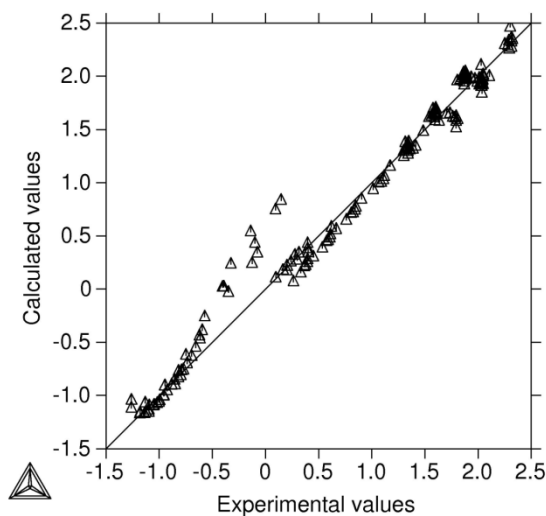


Figura 2. Resultado do ajuste de parâmetros selecionados da equação 5 (ver texto) aos dados experimentais do logaritmo da viscosidade para diversas composições e temperaturas no sistema CaO-SiO₂ Al₂O₃.

Por fim, avaliando-se o efeito do MgO observou-se que a variável aparentemente mais significativa sobre a viscosidade, é $\gamma_{Si-O-Mg}$ para as concentrações de MgO presentes nos dados explorados. Incluindo-se coeficientes A e E para esta variável obteve-se o ajuste apresentado na Figura 3.

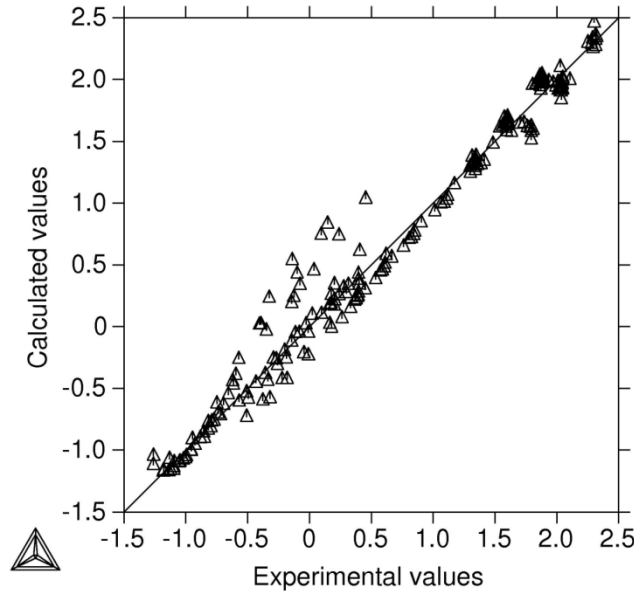


Figura 3. Resultado do ajuste de parâmetros selecionados da equação 5 (ver texto) aos dados experimentais do logaritmo da viscosidade para diversas composições e temperaturas no sistema CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃.

Ainda persistem alguns dados que apresentam desvios significativos em relação ao ajuste proposto. É necessário, na próxima etapa do trabalho, avaliar a população de dados que não se ajusta bem e buscar compreender as causas desta dificuldade. Entretanto, de uma forma geral, o ajuste é bastante satisfatório e reproduz os valores de viscosidade razoavelmente bem em uma ampla faixa de magnitudes de viscosidades.

5 CONCLUSÕES

Os ajustes realizados neste trabalho, com mais de 150 valores experimentais de viscosidades, em ampla faixa de valores, no sistema CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ indicam que a aplicação de um modelo para a dependência da viscosidade com a composição e temperatura semelhante ao proposto por Urbain e Riboud porém empregando a concentração de células obtida pelo modelo de Kapoor-Frobberg-Gaye implementado no programa Thermo-calc como variáveis de composição é bastante promissor. As próximas etapas do trabalho consistem em avaliar o melhor ajuste possível, identificar a causa do mal ajuste a uma parte dos dados e, posteriormente, buscar a inclusão de “FeO” e CaF₂ no modelo. Na formulação atual o modelo já permite o cálculo da viscosidade de escórias líquidas diretamente no programa Thermo-calc, através da definição de funções do usuário.

REFERÊNCIAS

- 1 K.Ito e R.J. Fruehan, Study on the foaming of CaO-SiO₂-FeO slags: Part I. Foaming parameters and experimental results. Metallurgical Transactions B, 1989. **20B**(August): p. 509-514.
- 2 R. Fruehan, editor. Making, Shaping, and Treating of Steel, Steelmaking And Refining Volume. 11th Edition ed. 1998, AISE Steel Foundation: Pittsburgh PA.
- 3 P. Riboud, Y. Roux, L. Lucas, e H Gaye, Improvement of continuous casting powders. Fachber. Huttenprax. Metallweiterverarb, 1981. **19**: p. 859-869.
- 4 VDEh, Slag Atlas. 1995: Verlag Stahleisen, Dusseldorf. 616.
- 5 S. Sridhar, Estimation Models for Molten Slag and Alloy Viscosities. Journal of Metals, 2002(Novembert): p. 46-50.
- 6 F.D. Richardson, Physical Chemistry of Melts in Metallurgy. 1974, London: Academic Press.
- 7 A. Kondratiev, E. Jak, e P.C. Hayes, Predicting Slag Viscosities in Metallurgical Systems. Journal of Metals, 2002(November): p. 41-45.
- 8 Nakamura, T., T. Yokoyama, and J.M. Toguri, Limitations in the metallurgical applications of optical basicity. ISIJ International, 1993. **33**(1): p. 204-209.
- 9 A. Kondratiev e E. Jak, A Quasi-Chemical Viscosity Model for Fully Liquid Slags in the Al₂O₃-CaO-FeO-SiO₂ System. Metallurgical and Materials Transactions B, 2005. **36B**(October): p. 623-638.
- 10 H. Gaye, e J. Welfringer. Modelling of the thermodynamic properties of complex metallurgical slags. in Second International Symposium on Metallurgical Slags and Fluxes. 1984. Lake Tahoe, Nevada: TMS-AIME.
- 11 M.L. Kapoor, e M.G. Froberg. Theoretical treatment of activities in silicate melts. in Chemical Metallurgy of Iron and Steel, Proceedings of a Conference. 1971. University of Sheffield: ISI London.
- 12 H. Gaye, J. Lehmann, T. Matsumiya, e W. Yamada. A statistical thermodynamics model of slags: applications to systems containing S, F, P₂O₅ and Cr oxides. in 4th International Conference on Molten Slags and Fluxes. 1992. Sendai, Japan: ISIJ.
- 13 A.D. Pelton, Solution models, in Advanced Physical Chemistry for Process Metallurgy, N. Sano, et alii, Editors. 1997, Academic Press: San Diego, CA. p. 87-116.
- 14 B. Sundman, B. Jansson, e J.O. Andersson, The Thermo-Calc databank system. CALPHAD, 1985. **9**: p. 153-190.
- 15 M.J. Toplis e D.B. Dingwell, Shear viscosities of CaO-Al₂O₃-SiO₂ and MgO-Al₂O₃-SiO₂ liquids: Implications for the structural role of aluminium and the degree of polymerisation of synthetic and natural aluminosilicate melts. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2004. **68**(24): p. 5169-5188.
- 16 A. Shankar, M. Gornrup, A.K. Lahiri e S. Seetharaman, Experimental Investigation of the Viscosities in CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ and CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-TiO₂ Slags. Metallurgical and Materials Transactions B, 2007. **38B**(December): p. 911-915.
- 17 M. Nakamoto, T. Tanaka, J. Lee e T. Usui, Evaluation of Viscosity of Molten SiO₂-CaO-MgO-Al₂O₃ Slags in Blast Furnace Operation. ISIJ International, 2004. **44**(12): p. 2115-2119.