

# AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DA PEÇA REFRAATÁRIA DE MgO-C PARA FURO DE CORRIDA DE CONVERTEDORES<sup>1</sup>

Sávia Cristina Lacerda Poubel Bastos<sup>2</sup>

Fábio Duarte Santos<sup>3</sup>

João Augusto Dolabela Caldeira<sup>4</sup>

José de Anchieta Rodrigues<sup>5</sup>

## Resumo

O furo de corrida é composto de uma peça refratária utilizada durante o vazamento de aço líquido do convertedor para a panela de aço. Seu bom desempenho contribui para minimização da descontinuidade operacional da aciaria. Para alcançar sua melhor performance, o refratário deve apresentar excelente resistência à erosão, em virtude do desgaste provocado pela passagem do aço líquido, além de boa resistência à oxidação. Neste contexto, foram dirigidos esforços, utilizando testes laboratoriais, para avaliar as principais propriedades desta peça refratária, vinculadas aos mecanismos de desgaste. A avaliação compreendeu a determinação de propriedades físicas, químicas e mecânicas, que visou simular os principais fatores e solicitações que afetam seu desempenho, tais como erosão e oxidação. Os resultados indicaram o desenvolvimento de uma engenharia microestrutural focada nas transformações de fases secundárias, durante o início de operação, conferindo ao refratário propriedades adequadas.

**Palavras-chave:** MgO-C; Refratário; Furo de corrida.

## EVALUATION OF MgO-C REFRACTORY PROPERTIES OF TAPHOLE SLEEVE FOR BOF

### Abstract

The taphole sleeve is composed of a refractory piece used during steel tapping from the converter for steel ladle. Its good performance contributes to the minimization of steelmaking operational discontinuity. For a good performance, the refractory must have excellent erosion resistance due to the wear caused by molten steel tapping and good oxidation resistance. In this context, efforts were made to assess the main properties of the taphole sleeve associated to the wear mechanisms through laboratory tests. The evaluation included the determination of physical, chemical and mechanical properties, which aimed to simulate the main factors and requirements that affect the refractory performance, such as erosion and oxidation. The results indicated the microstructure engineering development focused on secondary phases transformations during starting operation, giving to the refractory appropriate properties.

**Key words:** MgO-C; Refractory; Taphole sleeve.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 44º Seminário de Aciaria – Internacional, 26 a 29 de maio de 2013, Araxá, MG, Brasil.

<sup>2</sup> Membro da ABM; Engenheira de Materiais, MSc; Gerência de Pesquisa e Desenvolvimento de Processos, Usiminas; Ipatinga, MG.

<sup>3</sup> Membro da ABM; Engenheiro Metalurgista, MSc; Gerência de Preparação e Abastecimento, Usiminas; Ipatinga, MG.

<sup>4</sup> Membro da ABM; Engenheiro Metalurgista; Gerência de Preparação e Abastecimento, Usiminas; Ipatinga, MG.

<sup>5</sup> Membro da ABM; Bacharel em Física, Dr. rer. nat.; Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar; São Carlos, SP.

## 1 INTRODUÇÃO

O furo de corrida é composto de uma peça refratária utilizada durante o vazamento de aço líquido do convertedor para panela de aço. Este material pertence ao sistema MgO-C e pode ser fabricado por prensagem isostática, sem a presença de juntas, ou composto por diversas peças para constituir o formato desejado do furo, que varia conforme as particularidades do projeto de revestimento de cada siderúrgica.

Seu bom desempenho contribui para minimização da descontinuidade operacional da aciaria. Para alcançar sua melhor performance, o refratário deve apresentar excelente resistência à erosão, em virtude do desgaste provocado pelo vazamento, além de boa resistência à oxidação. Os fabricantes de refratários levam em consideração, no projeto e fabricação de furos de corrida, parâmetros operacionais como tempo, temperatura de vazamento e nível de oxidação do aço ao final do sopro.

Neste contexto, foram dirigidos esforços, utilizando testes laboratoriais, para avaliar as principais propriedades desta peça refratária vinculadas aos mecanismos de desgaste. A avaliação compreendeu a determinação de propriedades físicas, químicas e mecânicas, que visou simular os principais fatores e solicitações que afetam seu desempenho, tais como erosão e oxidação.

## 2 ASPECTOS TEÓRICOS

Os refratários de MgO-C têm sido amplamente empregados em revestimento para fabricação de aço em virtude de seu caráter básico. Estes materiais apresentam alta resistência ao ataque por escória, além de boa resistência mecânica a quente e ao dano por choque térmico. Tais propriedades podem ser relacionadas à adição de carbono, na forma de grafita. O carbono adicionado reduz a molhabilidade do refratário pela escória e aço líquido, além de apresentar alta condutividade térmica, baixa expansão térmica e alta tenacidade.<sup>(1)</sup>

Os antioxidantes (Al, Si, Mg e ligas de Al-Si e Al-Mg) atuam para dificultar a oxidação do carbono do refratário através de diferentes mecanismos, os quais têm sido amplamente estudados por diversos autores.<sup>(2-6)</sup> Sua característica marcante é a elevada reatividade com o oxigênio gasoso, óxidos e carbono, gerando várias reações que conduzem às seguintes vantagens:<sup>(3,7)</sup>

- desenvolvimento de microestruturas de elevada resistência mecânica;
- aumento da formação de sólido *in situ*;
- redução de  $\text{CO}_{(g)}$  a  $\text{C}_{(s)}$ ;
- redução do MgO a  $\text{Mg}_{(g)}$  (vapor metálico) na presença de carbono; e
- formação de camada densa ( $\text{MgO}_{(s)}$  ou  $\text{MgAl}_2\text{O}_4_{(s)}$ ) ou óxidos estáveis em temperaturas acima de  $1.200^\circ\text{C}$ .

Normalmente, os antioxidantes detectados nos refratários nacionais contendo carbono são pós metálicos (Al e Si) e SiC. Nos anos 1980, o  $\text{B}_4\text{C}$  foi introduzido nestes refratários para aplicações especiais, usualmente combinado com os aditivos metálicos e SiC, e isso tem promovido maior resistência à oxidação.<sup>(8,9)</sup>

Um dos benefícios da adição de antioxidantes é o reforço para estes materiais em serviço, pela formação de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  e  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , proporcionando densificação adicional.<sup>(10)</sup> Os produtos das reações, demonstradas nas Equações 1 e 2, como fases condensadas, podem preencher poros abertos, reduzindo, assim, a porosidade.



Os mecanismos de corrosão dos refratários de MgO-C, em geral, podem ser melhor compreendidos em três formas:<sup>(11-13)</sup>

- dissolução dos agregados de MgO;
- oxidação do carbono; e
- degradação estrutural pela reação de oxi-redução entre o  $\text{MgO}_{(s)}$  e o  $\text{C}_{(s)}$  junto à face quente do refratário.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

Os corpos de prova para determinação das propriedades físicas, químicas e mecânicas foram retirados da peça refratária de furo de corrida. Este material é composto por magnésia eletrofundida, grafita lamelar e antioxidantes, ligado à resina e curado.

#### 3.1 Composição Mineralógica

A composição mineralógica foi determinada empregando os recursos de difração de raios-X, em corpos de prova previamente coqueificados a 500°C, 1.200°C e 1.400°C durante 5 horas. Posteriormente, foi avaliada a composição de fases das amostras após ensaio de oxidação a 1.200°C e 1.400°C, por 120 minutos, com e sem coqueificação prévia na temperatura do teste.

#### 3.2 Densidade Aparente e Porosidade Aparente

A densidade aparente (d.a.) e a porosidade aparente (p.a.) foram determinadas em corpos de prova cilíndricos (25 mm de diâmetro x 40 mm de altura), coqueificados a 1.200°C e 1.400°C, durante 5 horas, e após ensaio de oxidação a 1.200°C e 1.400°C.

#### 3.3 Resistência à Abrasão

Para inferir sobre o desgaste causado pelo vazamento do aço líquido no furo de corrida, foi realizado teste de abrasão a temperatura ambiente. Esta metodologia foi desenvolvida pelo Centro de Tecnologia Usiminas. O teste consistiu na coqueificação prévia de amostras cilíndricas (25 mm de diâmetro x 40 mm de altura) nas temperaturas de 1.200°C e 1.400°C, durante 5 horas. Posteriormente, as amostras foram introduzidas em um tambor rotativo (diâmetro de 85 mm e 75 mm de comprimento) para propiciar o desgaste devido ao impacto e fricção entre os sólidos. O sistema foi mantido sob velocidade de 85 rpm, durante 20 minutos. O desgaste foi determinado com base na perda de massa das amostras. O teste também foi realizado em amostras submetidas ao ensaio de oxidação nas temperaturas de 1.200°C e 1.400°C, durante 120 minutos, com e sem coqueificação prévia.

#### 3.4 Oxidação

O teste foi efetuado nas temperaturas de 1.200°C e 1.400°C, durante 120 minutos, em amostras cilíndricas (25 mm de diâmetro x 40 mm de altura), previamente coqueificadas nas temperaturas de ensaio durante 5 horas. Amostras sem

coqueificação prévia também foram empregadas visando simular a condição operacional do furo de corrida em sua partida.

Após o teste de oxidação, as amostras foram moídas e destinadas à análise química do carbono remanescente. O índice de oxidação foi determinado com base na relação de carbono após e antes do teste.<sup>(14)</sup>

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Composição Mineralógica

A Tabela 1 apresenta a composição mineralógica do material do furo de corrida.

**Tabela 1.** Composição de fases das amostras do furo de corrida

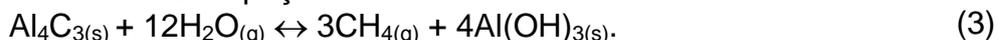
Fases	Coqueificação			Oxidação			
				Com coqueificação prévia		Sem coqueificação prévia	
	500°C	1.200°C	1.400°C	1.200°C	1.400°C	1.200°C	1.400°C
MgO	P	P	P	P	P	P	P
C	P	P	P	P	P	P	P
Al	P	-	-	-	-	-	-
Si	P	-	-	-	-	-	-
Ca <sub>3</sub> Mg(SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-	T	-	T	-	T	-
Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	-	P	P	P	T	P	P
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-	P	P	P	P	P	P

P: fase presente; T: intensidade muito baixa

Os resultados de difração de raios-X para a amostra coqueificada a 500°C indicaram a presença de Al e Si como agentes antioxidantes. Para as amostras coqueificadas a 1.200°C, foram observados traços da fase Ca<sub>3</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, provavelmente presente nos contornos de grão dos agregados de MgO.

A presença de Al<sub>4</sub>C<sub>3(s)</sub> nas amostras coqueificadas a 1.200°C e 1.400°C contribui com a resistência mecânica a quente. Esta fase também foi observada nas amostras que sofreram oxidação, com intensidade inferior para a amostra após oxidação a 1.400°C com coqueificação prévia.

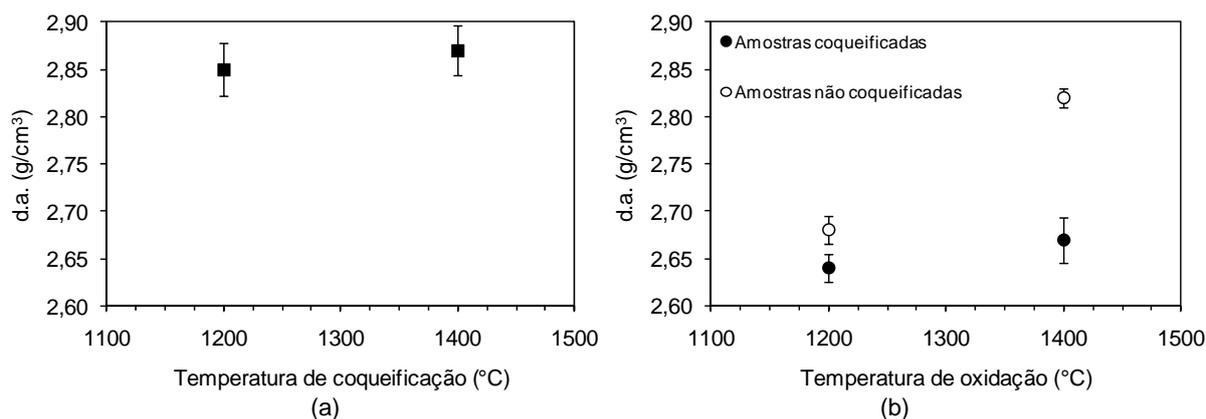
De acordo com Hart and Michael,<sup>(15)</sup> um dos maiores problemas decorrentes da formação do Al<sub>4</sub>C<sub>3(s)</sub> é a sua susceptibilidade à hidratação. No sistema MgO-C-Metal, o Al<sub>4</sub>C<sub>3(s)</sub>, eventualmente formado, pode combinar com a umidade do meio dando origem a produtos de reação expansiva, apresentada na Equação 3, os quais podem provocar danos na peça refratária.



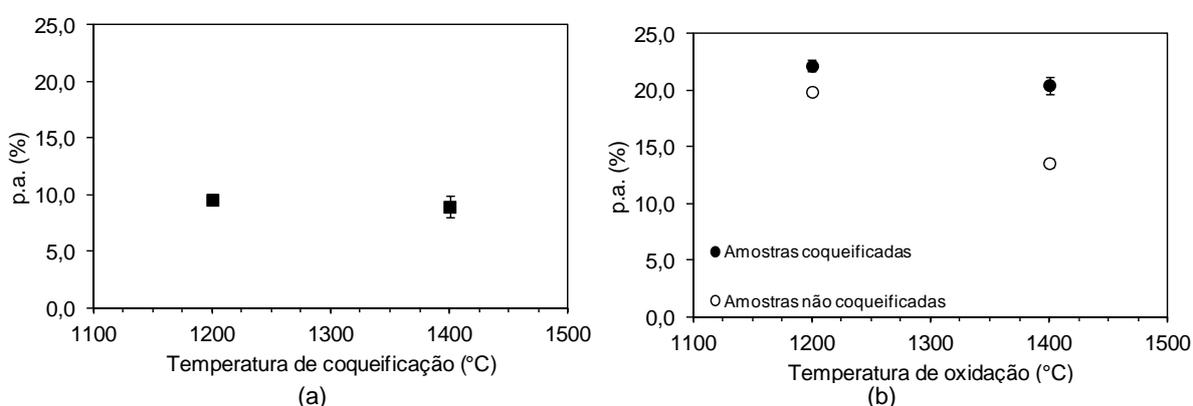
Um dos principais propósitos da adição do silício metálico é inibir a hidratação do Al<sub>4</sub>C<sub>3(s)</sub>. A degradação de refratários do sistema MgO-C-Al, através da hidratação do Al<sub>4</sub>C<sub>3(s)</sub>, está associada principalmente à quantidade dessa fase e ao tempo de exposição do refratário ao ar.

### 4.2 Densidade Aparente e Porosidade Aparente

O comportamento da densidade aparente (d.a.) e porosidade aparente (p.a.), em função da temperatura de coqueificação das amostras, é mostrado nas Figuras 1 e 2, respectivamente. Foi avaliada, também, a evolução destas propriedades após ensaio de oxidação, com e sem coqueificação prévia.



**Figura 1.** Densidade aparente (d.a.) em função da temperatura de coqueificação (a) e densidade aparente em função da temperatura de oxidação (b) de amostras do furo de corrida.



**Figura 2.** Porosidade aparente (p.a.) em função da temperatura de coqueificação (a) e porosidade aparente em função da temperatura de oxidação (b) de amostras do furo de corrida.

Os resultados de densidade aparente e porosidade aparente indicaram que a oxidação, tanto para amostras coqueificadas como amostras não coqueificadas, provocou redução da densidade e aumento da porosidade aparente. Os valores de densidade aparente e porosidade aparente após oxidação de amostras não coqueificadas se alteraram significativamente de 1.200°C para 1.400°C. Foi observada redução da porosidade e consequente aumento da densidade. Tal comportamento não foi observado com a mesma intensidade em amostras com coqueificação prévia.

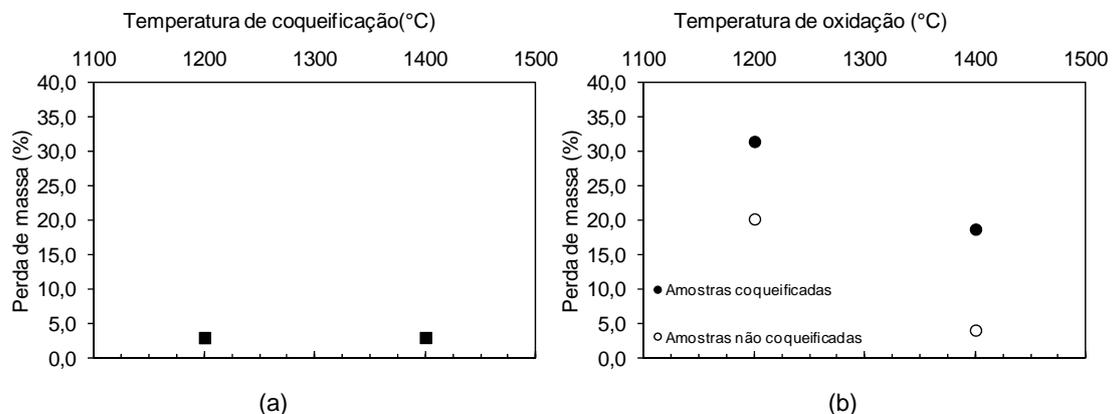
O ensaio de oxidação em amostras não coqueificadas visou simular as condições operacionais para a primeira corrida do refratário após sua troca. Acredita-se que a ativação direta dos antioxidantes tenha contribuído para a redução da porosidade observada. O fenômeno associado seria o preenchimento dos poros internos pelos produtos das reações secundárias do sistema. Por exemplo, as reações envolvendo o alumínio metálico, com a formação de  $Al_4C_3$  e/ou  $Al_2O_3$ , além do processo de espinelização *in-situ*. Estas considerações foram reforçadas com os resultados de difração de raios-X (Tabela 1), apontando para a presença de  $Al_4C_3$  a 1.400°C, sendo esta fase identificada com baixa intensidade na amostra com coqueificação prévia.

De acordo com Yamaguchi,<sup>(6)</sup> nos poros abertos do refratário, a pressão parcial de CO ( $P_{CO}$ ) é aproximadamente 1 atm. Nessas condições, o  $Al_2O_{3(s)}$  é a fase condensada mais estável no sistema Al-O-C. No entanto, na presença de  $C_{(s)}$  a 1.327°C,  $Al_4C_{3(s)}$  e  $Al_2O_{3(s)}$  coexistem em equilíbrio sob  $P_{CO}=1,53 \times 10^{-4}$  atm. Abaixo desse valor,  $Al_4C_{3(s)}$  é encontrado e, acima,  $Al_2O_{3(s)}$  é o composto mais estável. O

excesso de  $Al_{(g)}$  é condensado como  $Al_2O_{3(s)}$ . Quando o sistema é exposto a  $P_{CO} > 1,53 \times 10^{-4}$  atm, a conversão do  $Al_4C_{3(s)}$  em  $Al_2O_{3(s)}$  é verificada. Os produtos dessa reação, como fases condensadas, podem preencher os poros abertos, reduzindo, assim, a porosidade aparente, resultando em uma estrutura mais densa. Como consequência, a penetração de oxigênio é dificultada. Além disso, a formação de  $Al_4C_{3(s)}$  contribui para aumentar a resistência mecânica em alta temperatura. Entretanto, os resultados de difração de raios-X apresentados na Tabela 1 não revelaram a presença da fase  $Al_2O_{3(s)}$ . Acredita-se que as linhas de difração de raios-X desta fase não tenham sido observadas em virtude de sua pequena quantidade ou face à conversão em  $MgAl_2O_4$ .

### 4.3 Resistência à Abrasão

A Figura 3 apresenta os resultados de perda de massa para avaliar a resistência à abrasão em amostras originais e após ensaio de oxidação.



**Figura 3.** Desgaste por abrasão em função da temperatura de coqueificação (a) e desgaste por abrasão em função da temperatura de oxidação (b) de amostras do furo de corrida.

Os resultados revelaram perda de massa similar das amostras coqueificadas e após oxidação sem coqueificação prévia na temperatura de ensaio de 1.400°C, concordando com seus valores relativamente baixos de porosidade para esta temperatura. Foi, também, observado que o desgaste por abrasão para amostras após o ensaio de oxidação a 1.200°C foi mais intenso.

Além disso, foi observada redução substancial da perda de massa para amostras oxidadas na temperatura de 1.400°C, em relação à oxidação a 1.200°C, sugerindo maior resistência à abrasão destas.

A perda de massa para a amostra não coqueificada submetida à oxidação a 1.400°C foi semelhante à da amostra coqueificada. Entretanto, a porosidade aparente das amostras coqueificadas, que não foram expostas à oxidação, é inferior. Este comportamento sugere que o desgaste à abrasão seja influenciado também pelas ligações cerâmicas desenvolvidas nestes sistemas, que afetam a resistência mecânica.

### 4.4 Oxidação

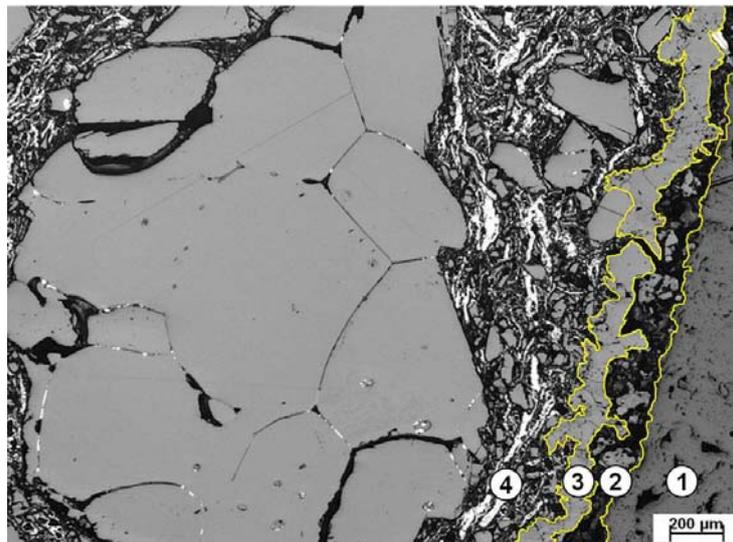
Os resultados dos testes para avaliar a resistência à oxidação nas duas temperaturas de 1.200°C e 1.400°C, com e sem coqueificação prévia, são apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2.** Resultados de oxidação a 1.200°C e 1.400°C

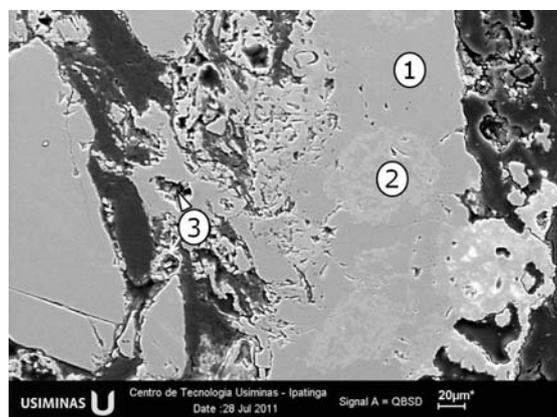
Temperatura de ensaio	Coqueificação prévia	C <sub>inicial</sub> (%)	C <sub>final</sub> (%)	Grau de oxidação (%)
1.200°C	Sim	16,5	8,1	51,0
1.400°C		16,1	8,9	44,8
1.200°C	Não	16,5	10,2	38,2
1.400°C		16,1	13,3	17,4

As amostras após ensaio de oxidação a 1.200°C e 1.400°C, sem coqueificação prévia, apresentaram resistência à oxidação superior. Estas amostras apresentaram menor porosidade e, provavelmente, menor permeabilidade.

Análises ceramográficas foram conduzidas com intuito de investigar microestruturalmente seu comportamento. Nas Figuras 4 e 5, são apresentadas fotomicrografias da amostra após oxidação a 1.400°C, sem coqueificação prévia. Foi observada a formação de uma camada densa na interface entre a região oxidada e a preservada, atuando como proteção ao refratário. Microanálises foram realizadas na região de interface de formação da camada densa.



**Figura 4.** Fotomicrografia da amostra do furo de corrida após ensaio de oxidação a 1.400°C, sem coqueificação prévia, evidenciando: resina de embutimento (1); região oxidada (2); camada densa formada (3) e; refratário preservado (4).

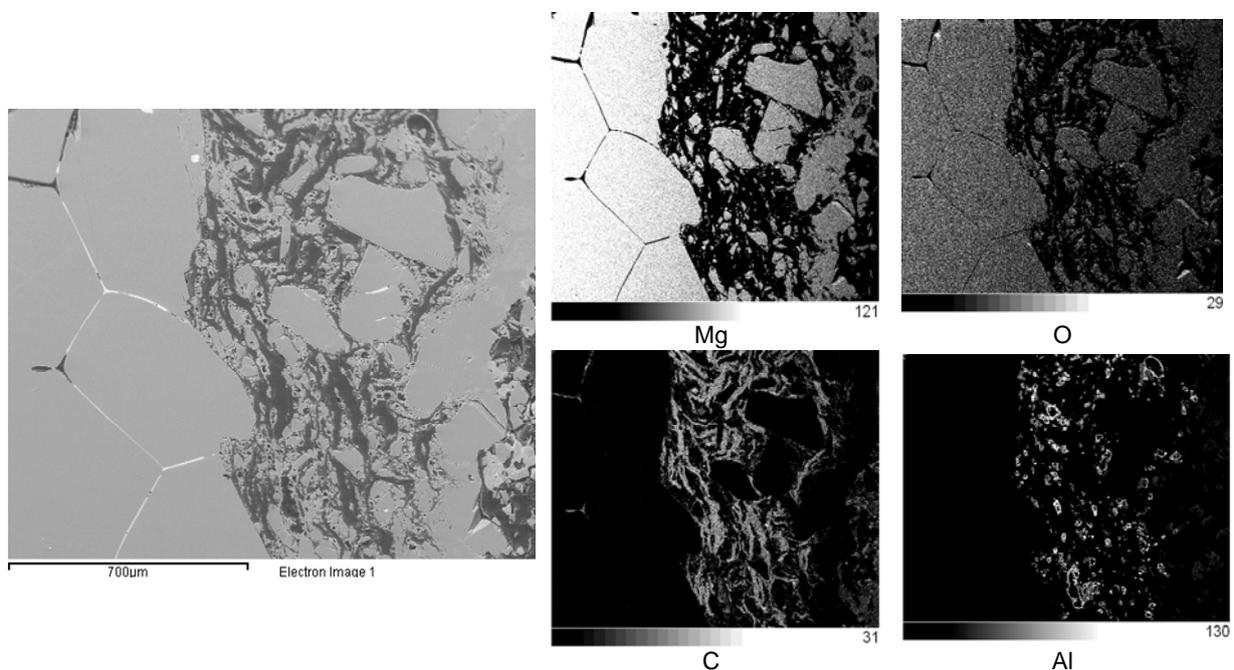


**Figura 5.** Fotomicrografia da região de formação da camada densa mostrada na Figura 4.

A camada densa formada (Figuras 4 e 5) revelou duas regiões com tonalidades distintas. Os resultados de microanálises dos campos 1 e 2 (Figura 5) apontaram

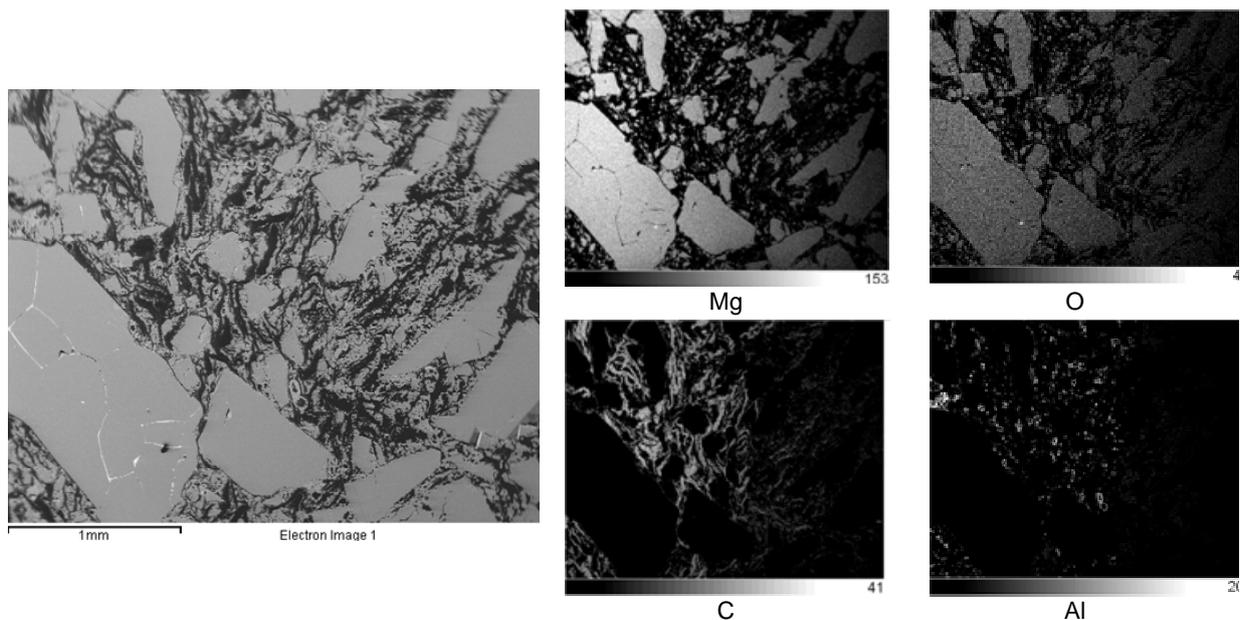
para os seguintes elementos, respectivamente, Mg, O, e Al, Mg e O. Desta forma, pode-se inferir que a camada densa formada é composta por MgO e  $MgAl_2O_4$ . Adicionalmente, foi observada a ativação do antioxidante (alumínio metálico), conforme reportado em literatura,<sup>(16,17)</sup> com formação de  $Al_4C_3$  na parte interna da região, ou seja, do lado interno da camada densa, identificada pelo campo 3 da Figura 5.

A formação da camada densa compreende a redução do MgO pelo carbono, com formação de  $Mg_{(g)}$ .<sup>(18)</sup> Este, por sua vez, difunde para a superfície do refratário e é exposto à atmosfera com alto potencial de oxigênio. Desta forma, o  $Mg_{(g)}$  é re-oxidado, formando  $MgO_{(s)}$ . Adicionalmente, a formação de espinélio ocorre em virtude da presença de  $Al_2O_{3(s)}$  (Equação 2), sendo depositado em regiões da camada formada predominantemente por MgO. O efeito de sua proteção foi observado pela presença de lamelas de grafita preservadas na face quente, entre a camada densa e o interior do refratário (Figura 6).



**Figura 6.** Fotomicrografia e mapeamento por raios-X de Mg, O, C e Al, de um campo correspondente à interface de oxidação, referente à amostra do furo de corrida sem coqueificação prévia.

Diferentemente do comportamento observado na amostra do furo de corrida após oxidação sem coqueificação prévia, a amostra coqueificada previamente não evidenciou a formação da camada densa (Figura 7).



**Figura 7.** Fotomicrografia e mapeamento por raios-X de Mg, O, C e Al, de um campo correspondente à interface de oxidação, referente à amostra do furo de corrida com coqueificação prévia.

O fabricante de refratários, ao projetar o material para o furo de corrida, desenvolveu uma engenharia microestrutural focada nas transformações de fases secundárias, durante a partida operacional, conferindo ao refratário propriedades adequadas. Para esta aplicação, o refratário sofre solicitações de erosão, com a passagem do aço líquido, além de oxidação do carbono, principalmente da região mais externa do furo de corrida. Portanto, a formação da camada densa observada na amostra após oxidação sem coqueificação prévia, que atua como proteção, é prevista em projeto microestrutural para melhoria da resistência à oxidação.

Com relação à solicitação por erosão, os resultados de resistência à abrasão permitiram observar a atuação da engenharia de microestrutura empregada. A ativação dos agentes antioxidantes, além de contribuir para a resistência à oxidação pela formação da camada densa, está associada ao comportamento da porosidade. Neste ponto, cabe destacar a menor porosidade aparente após oxidação das amostras sem coqueificação prévia em relação àquelas com coqueificação prévia na temperatura de ensaio.

## 5 CONCLUSÕES

Os resultados dos testes e análise de peça refratária para furo de corrida de convertedores indicaram o desenvolvimento, por parte do fornecedor, de engenharia microestrutural focada nas transformações de fases secundárias, durante a partida operacional, conferindo ao material propriedades adequadas.

As análises de oxidação, associadas à ceramografia, apontaram para a formação de camada densa, atuando como proteção, em amostras sem coqueificação prévia. Com relação à erosão, foi observado o efeito benéfico dos agentes antioxidantes na resistência à oxidação e no comportamento da porosidade.

## Agradecimentos

A UFSCar agradece ao CNPq pela bolsa de produtividade, processo nº 303061/2009-0.

## REFERÊNCIAS

- 1 BAG, M.; ADAK, S.; SARKAR, R. Study on low carbon containing MgO-C refractory: use of nano carbon. **Ceramics International**, v. 38, 2012, p. 2339-2346.
- 2 ICHIKAWA K.; NISHIO, H.; NOMURA, O.; HOSHIYAMA, Y. Suppression effects of aluminum on oxidation of MgO-C bricks. **Taikabutsu Overseas**, v. 15, n. 2, p. 21-24, 1995.
- 3 FILHO, G. C. **Mecanismo de Proteção dos Refratários de Magnésia-Carbono**. 1990. 113f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1990.
- 4 YAMAGUCHI, A.; MATSUDA, T. The effect of Al and Alloy Additives on the Properties of Carbon-Containing Refractories. In.: 2<sup>nd</sup> INTERNATIONAL CONFERENCE ON REFRACTORIES, 1987, REFRACTORIES'87, 1987, Tokyo. Proceedings of Tokyo: **The Technical Association of Refractories**, 1987. v. 2, p. 915-924.
- 5 WATANABE, A.; TAKAHASHI, H.; TAKANAGA, S.; GOTO, N.; ANAN, K.; UCHIDA, M. Behavior of different metals added to MgO-C bricks. **Taikabutsu Overseas**, v. 7, n. 2, p. 17-23, 1987.
- 6 YAMAGUCHI, A. Thermochemical analysis for reaction processes of aluminium and aluminium-compounds in carbon-containing refractories. **Taikabutsu Overseas**, v. 7, n. 2, p. 11-16, 1987.
- 7 RIGAUD, M.; BOMBARD, P.; XIANGMIN, L.; BERTRAND, G. Phase evolution in various carbon-bonded basic refractories. In.: UNIFIED INTERNATIONAL TECHNICAL CONFERENCE ON REFRACTORIES, 1993, BIENNIAL WORLDWIDE CONGRESS, 3, 1993, **UNITECR'93**, 1993, São Paulo. Proceedings of Brazil: Alafar, 1993. p. 360-371.
- 8 KOLEY, R. K.; RAO, A. V.; ASKAR, S.; SRIVASTAVA, S. K. Development and application of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-C refractories for secondary refining ladle. In.: UNIFIED INTERNATIONAL TECHNICAL CONFERENCE ON REFRACTORIES, 2001, BIENNIAL WORLDWIDE CONGRESS, 7, 2001, **UNITECR'01**, 2001, Cancún. Proceedings of Mexico: Alafar, 2001. 1 CD-ROM.
- 9 LIPINSKI, R. T.; FICHTNER, R.; BENECKE, T. Study of the oxidation protection of MgO-C refractories by means of boron carbide. **Process Metallurgy Steel Research**, v. 63, n. 11, p. 493-495, 1992.
- 10 JANSEN, H. Refractories in steel ladles: materials and design. In.: AIST. IRON AND STEEL TECHNOLOGY CONFERENCE - **AISTech**, 2004, Nashville. Proceedings. Warrendale: Association for Iron and Steel Technology. 2004, v.1, p. 1169-1182.
- 11 SUNAYAMA, H.; KAWAHARA, M. Mechanism of corrosion of Magnesia-Carbon refractory with dense layer in slag contained iron oxide. In.: UNIFIED INTERNATIONAL TECHNICAL CONFERENCE ON REFRACTORIES, 2007, BIENNIAL WORLDWIDE CONGRESS, 10, 2007, **UNITECR'07**, 2007, Berlin. Proceedings of Berlin: Alafar, 2007. CD-ROM.
- 12 SURUGA, T. Effect of high temperature on MgO-C reaction. **Taikabutsu Overseas**, v. 18, n. 4, p. 5-10, 1998.
- 13 TAKEDA, K.; NONOBE, K.; TAKANAGA, S.; TAKAHASHI, H. Corrosion mechanism of magnesia-carbon brick by CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slag. **Journal of the Technical Association of Refractories**, v. 21, n. 1, p. 51-56, 2001.
- 14 QUINTELA, M. A.; PESSOA, C. A.; RODRIGUES, J. A.; PANDOLFELLI, V. C. A novel methodology for evaluating the oxidation resistance of carbon-containing refractories. **Refractories Applications and News**, Rolla, v. 7 n. 1, p. 16-19, 2002.
- 15 HART, R. L.; MICHAEL, D. J. Magnesite-carbon brick for steelmaking. **I&SM**, v. 13, n. 6, p. 35-39, 1986.
- 16 TAFFIN, C.; POIRIER, J. The behaviour of metal additives in MgO-C and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C refractories. **Interceram**, v. 43, n. 5, p. 354-358, 1994.
- 17 ZHANG, S.; MARRIOTT, N. J.; LEE, W. E. Thermochemistry and microstructure of MgO-C refractories containing various antioxidants. **Journal of the European Ceramic Society**, 21, p. 1037-1047, 2001.
- 18 YAMAGUCHI, A. Control of oxidation-reduction in MgO-C refractories. **Taikabutsu Overseas**, v. 4, n. 1, p. 32-37, 1984.