

ESTIMATIVA DE VISCOSIDADE EM ESCÓRIAS - EXTENSÃO DA APLICAÇÃO EM SISTEMAS A BASE DE $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$ ¹

Waleska Effgen Oliveira²

Beatriz Fausta Gandra³

Andre Luiz Vasconcellos da Costa e Silva⁴

Resumo

Em trabalho anterior, foram revistos os modelos empíricos mais usados para descrever a viscosidade de escórias com base na composição química e no efeito da temperatura. Foi desenvolvido um modelo resultante da combinação do modelo de Riboud com o modelo termodinâmico de células de Kappor-Frohberg-Gaye. Tal modelo foi aplicado, empregando a termodinâmica computacional, com relativo sucesso a escórias de aciaria no sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$. No presente trabalho, busca-se avaliar a possibilidade de estender a faixa de temperatura de aplicação do modelo, assim como incluir, na descrição da viscosidade, o efeito de outros compostos importantes, em particular o TiO_2 . O ajuste do modelo e a sua aplicação nestas faixas de temperatura e de composição são discutidos, buscando-se comparar seus resultados com dados da literatura tanto na faixa de escórias de alto-forno como de escórias de aciaria, oxidadas. São também discutidas as limitações atuais do modelo e as possíveis alternativas para a sua evolução.

Palavras-chave: Viscosidade; Escória; Termodinâmica computacional; Alto-forno.

ESTIMATING SLAG VISCOSITY – EXTENSION OF APPLICATION IN SYSTEMS BASED ON $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$

Abstract

In a previous work, empirical models to describe slag viscosity based on the effects of temperature and composition were discussed. A model derived from a combination of Riboud's viscosity model and the "cell" thermodynamic model of Kappor-Frohberg-Gaye was then proposed. This model was applied with relative success to steelmaking slags in the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$ system. In this work, an attempt is made to extent the temperature range of application of the model as well as to include other relevant compounds, in special TiO_2 . The application of the model to an extended database, including TiO_2 and extended range of temperatures is discussed with the aim of applying the model to a larger range of ironmaking and steelmaking processes. The current limitations of the model and possible alternatives for its development are also discussed.

Key words: Viscosity; Slag; Computational thermodynamic; Blast furnace.

¹ Contribuição técnica ao 67º Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Eng. Química, M.Sc., Centro de Tecnologia da Usiminas, Ipatinga, MG, Brasil; Membro da ABM.

³ Eng. Metalurgista, M.Sc., Centro de Tecnologia da Usiminas, Ipatinga, MG, Brasil; Membro da ABM.

⁴ Eng. Metalurgista, PhD., Professor, EEIMVR, UFF, Volta Redonda, RJ, Brasil, andre@metal.eeimvr.uff.br e Diretor Técnico, IBQN.

1 INTRODUÇÃO

Escórias representam papel fundamental em todos os processos de siderurgia, do alto-forno até o lingotamento contínuo, incluindo, evidentemente, todas as etapas de refino na aciaria. Além do comportamento químico, normalmente definido pelas propriedades termodinâmicas destas escórias, as propriedades físicas são, também, muito importantes para o adequado desempenho das funções esperadas das escórias.⁽¹⁻³⁾ Em particular, dentre as propriedades físicas importantes destacam-se a viscosidade e a tensão superficial. Em vista da complexidade estrutural dos sistemas de óxidos (e sulfetos, fosfetos e, eventualmente, fluoretos) que compõem as escórias de siderurgia, algumas propriedades, em especial a viscosidade, variam em faixas muito amplas e são de previsão e modelagem 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. Em trabalho anterior⁽⁵⁾ foram revistos os principais modelos classicamente empregados para a previsão da viscosidade e desenvolvido um modelo 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 foi feito por meio da tentativa de correlacionar a viscosidade da escória com a concentração das unidades estruturais postuladas no modelo termodinâmico empregado. Naquele trabalho, discutiu-se a aplicação do modelo ao sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$.

O presente trabalho apresenta uma evolução do modelo anterior em que os aspectos estruturais da escória são ainda mais destacados. Adicionalmente, é realizada uma primeira tentativa de incluir, no modelo, outro composto, presente em menor quantidade nas escórias, mas também importante em seu comportamento físico-químico.

2 MODELOS DE PREVISÃO DE VISCOSIDADE

Em trabalho anterior⁽⁵⁾ foram revistas as bases dos modelos de previsão da viscosidade. No presente trabalho serão somente destacados os pontos mais importantes do “estado-da-arte”. Sridhar,⁽⁶⁾ recentemente, reviu os principais modelos para a descrição da viscosidade de escórias e metais líquidos. A definição usual de viscosidade é “a capacidade de um líquido em resistir a tensões cisalhantes”.⁽⁶⁾ A maior parte das escórias são fluidos newtonianos, em que a viscosidade é diretamente proporcional à tensão de cisalhamento, isto é:

$$\tau = \eta \frac{dv}{dy} \quad (1)$$

Em que: 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 espécies presentes no fluido (átomos, íons ou moléculas) que deve depender da força de

ligação entre estes, e é razoável supor que esta força siga uma relação de Arrhenius, é comum assumir^(3,6) que a viscosidade possa ser descrita como:

$$\eta = A \exp\left[\frac{E_A}{RT}\right] \quad (2)$$

em que A é a constante de Arrhenius, E_A é a energia de ativação ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) e T é a temperatura (K).

Entretanto, como as espécies presentes nas escórias frequentemente são complexas e acredita-se^(4,7) que os tipos e tamanhos das espécies presentes na escória também possam variar com a temperatura, alguns autores propõem a expressão da viscosidade como:

$$\eta = A_w T \exp\left[\frac{E_w}{RT}\right] \quad (3)$$

em que o termo A_w depende das espécies presentes na escória e existe um termo T, pré-exponencial. A Equação 3 foi desenvolvida para escórias por Urbain a partir da teoria cinética dos líquidos de Weymann-Frenkel.^(3,8)

2.2 Dependência da Composição Química

Não há um consenso entre os diversos autores sobre como expressar o efeito da composição química sobre a viscosidade da escória. Isto não é surpreendente em função do pouco conhecimento detalhado sobre a estrutura das escórias líquidas.

O tipo de equação mais simples é a aplicação de uma relação polinomial entre viscosidade e composição, sem considerar as Equações 2 ou 3: naturalmente tais equações estão restritas a faixas limitadas de composição e temperatura. Kondratiev e colaboradores⁽⁸⁾ chamam este enfoque de “modelos empíricos”. Por outro lado, tanto a equação de Arrhenius (Equação 2) como a equação proposta por Urbain (Equação 3) podem ter seus coeficientes A e E ajustados, diretamente, em função da composição química, sem levar em conta as espécies que possam, efetivamente, existir na 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 (SiO_2) 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 SiO_4^{-2}), e viscosidade muito elevada. Os óxidos modificadores contêm os íons Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+} e Mg^{2+} , que agem modificando ou quebrando as ligações fortes (ou cadeias) e reduzindo a viscosidade. Óxidos como Al_2O_3 ou Cr_2O_3 podem agir como modificadores ou formadores de vidros, dependendo da sua concentração. A divisão dos óxidos neste modelo é bastante semelhante às visões simplificadas usadas para explicar a estrutura de escórias de siderurgia,⁽⁷⁾ envolvendo, principalmente, várias fórmulas de “basicidade”. Os trabalhos de Urbain e Riboud⁽³⁾ envolveram a aplicação desta técnica. Riboud reajustou a dependência dos parâmetros A_w e E_w da Equação 3 com a composição, considerando os óxidos e os fluoretos individualmente.

Para fluxantes de lingotamento contínuo, Riboud agrupou os óxidos de comportamento similar, empregando apenas um parâmetro para cada grupo de óxidos (formadores de cadeia, modificadores (separados em óxidos alcalinos e alcalino-terrosos), alumina e fluorita).

Modelos mais avançados buscam correlacionar a viscosidade não diretamente com a composição, mas com alguns parâmetros ou características da escória ligadas a sua estrutura. Assim, há modelos que correlacionam a viscosidade com a basicidade ótica, por exemplo.^(4,9) Kondatrev e Jak,⁽¹⁰⁾ por outro lado, tentaram uma relação entre a concentração de células calculada por um modelo termodinâmico. Estes

autores adotaram uma expressão do tipo $\eta = AT^{3/2} \exp\left(\frac{E}{T}\right)$ e, ao invés de buscar uma dependência direta dos parâmetros A_w e E_w com a composição química, tentaram correlacionar tais parâmetros à concentração das células ânion-cátion calculadas de acordo com um modelo quase-químico, semelhante ao modelo de Kappor-Frohberg-Gaye.⁽¹¹⁾ Estes autores utilizaram o modelo quase-químico no programa Fact e o banco de dados termodinâmico por eles desenvolvido em conjunto com este *software* para as escórias estudadas.

3 O MODELO APLICADO

3.1 Formulação do Modelo

O modelo aplicado no trabalho anterior⁽⁵⁾ foi formulado baseado na aplicação da Equação 3 e de novas expressões para A_w e E_w . Ao invés de buscar uma correlação entre os coeficientes da Equação 3 e as concentrações dos óxidos constituintes da escória, buscou-se relacionar estes dados com a constituição da escória, obtidos por meio de um modelo de termodinâmica computacional. O modelo empregado foi o modelo desenvolvido por Gaye e Welfringer,⁽¹¹⁾ a partir do modelo de células proposto por Kapoor-Frohberg.⁽¹²⁾ Neste modelo, os óxidos líquidos são descritos como uma mistura de células simétricas (i -O- i) e assimétricas (i -O- j) em que i e j são cátions presentes na escória. Além da energia de formação das células, as interações entre células são também consideradas. Neste modelo, a energia livre de Gibbs das células simétricas corresponde àquela dos óxidos líquidos puros. Assim, por exemplo:

$$G_{Al:O:Al} = \eta^0 G_{Al_2O_3} \quad (4)$$

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

A energia livre de Gibbs das células assimétricas é dada por:

$$G_{i:O:j} = W_{ij} + \eta_i^0 G_{i_xO_y} + \eta_j^0 G_{j_xO_y} \quad (5)$$

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

- todas as interações entre células do mesmo tipo são consideradas em sua energia livre de Gibbs; e
- as interações entre células diferentes seguem as regras de aditividade descritas abaixo:

$$E_{ii-ij} = 2E_{ij-ii} \quad (6)$$

$$E_{ij-kk} = E_{ik-kk} + E_{jk-kk} \quad (7)$$

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

A energia de Gibbs da escória líquida pode então ser calculada como na Equação 8.

$$\begin{aligned} G^L = & \sum_i \sum_i x_{ij} G_{i-o-i} + x_{ij} G_{i-o-j} \\ & + \sum_i \sum_j n_{i-j} E_{ij} + \\ & + RT \sum_i \sum_{j \geq i} x_{ij} \ln x_{ij} \end{aligned} \quad (8)$$

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 por meio 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.

No modelo adotado no trabalho anterior, portanto, a descrição da viscosidade seguiu a expressão proposta por Riboud (Equação 9) com os termos A_w e E_w 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 tem-se:

$$\begin{aligned} A_w = & \exp(A_0 + \sum_i \sum_{j \geq i} y_{ij} A_{ij}) \\ E_w = & E_0 + \sum_i \sum_{j \geq i} y_{ij} E_{ij} \end{aligned} \quad (9)$$

em que 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,⁽¹¹⁾ implementados no banco de dados SLAG3 do programa Thermo-Calc.

3.2 Dados Experimentais

No trabalho anterior,⁽⁵⁾ discutiu-se o ajuste do modelo ao sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$, fundamental para grande parte das escórias de redução e refino. Para determinar os coeficientes A e E nas equações acima, foram selecionados dados de viscosidade de diversas fontes. Os dados de viscosidade em função da composição química para os sistemas binários $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, CaO-SiO_2 e $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ foram extraídos de Kondratiev e Jak.⁽¹⁰⁾ Para os sistemas ternários $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, 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 $\log \eta$ entre -2 e +3. Assim, os dados correspondentes a viscosidades com aproximadamente $\log \eta \geq 2$ 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⁾

No trabalho anterior, as equações empregadas se desdobraram, portanto, seguem Equações 10a e 10b.

$$\begin{aligned}
 A &= A_0 + \sum_i \sum_{j \geq i} y_{ij} A_{ij} = A_0 + y_{SiSi} A_{SiSi} + y_{SiCa} A_{SiCa} + y_{SiAl} A_{SiAl} + \\
 &+ y_{SiMg} A_{SiMg} + y_{CaCa} A_{CaCa} + y_{CaAl} A_{CaAl} + \\
 &+ y_{CaMg} A_{CaMg} + y_{AlAl} A_{AlAl} + y_{AlMg} A_{AlMg} + y_{MgMg} A_{MgMg}
 \end{aligned} \tag{10a}$$

$$\begin{aligned}
 E_w &= E_0 + \sum_i \sum_{j \geq i} y_{ij} E_{ij} = E_0 + y_{SiSi} E_{SiSi} + y_{SiCa} E_{SiCa} + y_{SiAl} E_{SiAl} + \\
 &+ y_{SiMg} E_{SiMg} + y_{CaCa} E_{CaCa} + y_{CaAl} E_{CaAl} + \\
 &+ y_{CaMg} E_{CaMg} + y_{AlAl} E_{AlAl} + y_{AlMg} E_{AlMg} + y_{MgMg} E_{MgMg}
 \end{aligned} \tag{10b}$$

O principal objetivo, naquele 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”.

3.3 Resultados – Trabalho Anterior

A estratégia de otimização foi discutida no trabalho anterior,⁽⁵⁾ em vista do considerável número de parâmetros ajustáveis. É importante notar, entretanto, que o modelo tem apenas 2 x 3 parâmetros por sistema binário e nenhum parâmetro de mais alta ordem, de modo que o ajuste deve convergir para parâmetros relativamente consistentes.

Naquele trabalho⁽⁵⁾ observou-se a conveniência de introduzir coeficientes A e E dependentes de $y_{Si-O-Si}^2$. Para o ternário, isto reduziu o número de variáveis ajustáveis a 8. Por fim, avaliando-se o efeito do MgO observou-se que a variável aparentemente mais significativa sobre a viscosidade, seria $y_{Si-O-Mg}$ para as concentrações de MgO presentes nos dados explorados. Incluindo-se coeficientes A_w e E_w para esta variável obteve-se o ajuste apresentado na Figura 1.

Na ocasião ainda persistiam alguns dados com desvios significativos em relação ao ajuste proposto. 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.

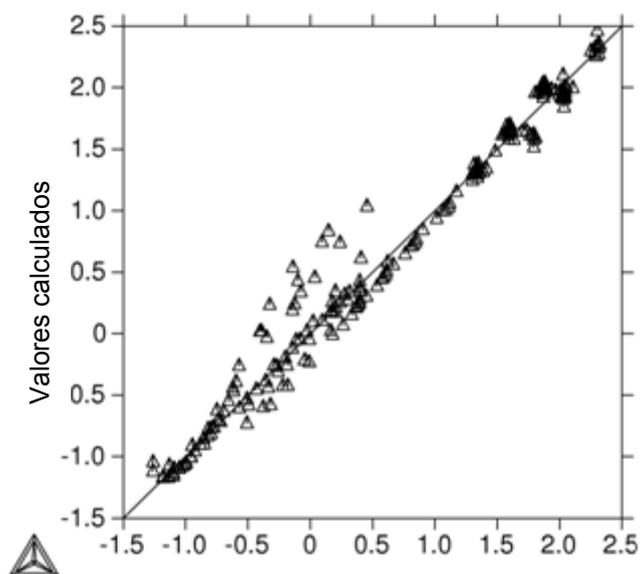


Figura 1. Resultado do ajuste de parâmetros selecionados da Equação 3 (ver texto) aos dados experimentais do logaritmo da viscosidade para diversas composições e temperaturas no sistema CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ obtido em trabalho anterior.⁽⁵⁾

No presente trabalho, expandiu-se a base de dados usada para a otimização, através da rotina Parrot e buscou-se introduzir ao menos um novo óxido, no caso o TiO₂. Em particular, foram utilizados os dados de Shankar et al.,⁽¹⁶⁾ Nakamoto et al.⁽¹⁸⁾ e Saito et al.⁽¹⁹⁾

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A otimização do sistema quaternário foi repetida com os novos dados, tomando o cuidado de expurgar aqueles nos quais a escória encontrava-se saturada em fase sólida (comprovado através de cálculo por meio do programa Thermo-Calc) já que o efeito da presença de fase sólida na viscosidade aparente é importante.⁽²⁰⁾ Na Figura 2 estão apresentados os resultados da nova otimização, para o sistema quaternário, seguindo o procedimento de otimização descrito em trabalho anterior.⁽⁵⁾ Os resultados da Figura 2 empregam 16 variáveis ajustáveis. Como pelo menos 4 delas apresentam, segundo a rotina Parrot, baixa correlação com os dados, deve ser possível, na continuação deste trabalho, reduzir para 12 variáveis, apenas.

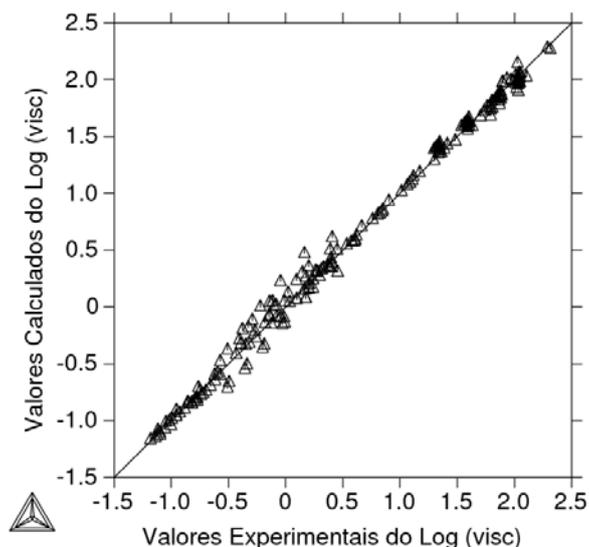


Figura 2. Resultado do ajuste de parâmetros selecionados da Equação 3 (ver texto) aos dados experimentais do logaritmo da viscosidade para diversas composições e temperaturas no sistema CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ obtido neste trabalho (325 pontos experimentais (binários, ternários e quaternários)).

Para aplicar o modelo a escórias contendo TiO₂, inicialmente buscou-se determinar quais as células contendo íons Ti^{+y} seriam mais relevantes nas escórias para as quais se dispunha de dados. Observou-se que as células Ti-O-Ca e Si-O-Ti eram – dentre as que contêm titânio – as que ocorriam em maior concentração. Entretanto, tais concentrações ainda eram bastante baixas. Foram incluídos, nos termos A_w e E_w fatores que considerassem a concentração destas células. Os resultados obtidos na otimização não foram promissores, como pode ser observado na Figura 3a. O modelo não se ajustou adequadamente às viscosidades das escórias contendo óxidos de titânio. Uma vez que a concentração das células contendo titânio era relativamente baixa (na faixa de escórias de interesse) notou-se, avaliando os resultados dos cálculos de equilíbrio, que as principais alterações associadas à adição de TiO₂ ocorriam na concentração das células contendo Ca, Si, Al e Mg. Optou-se assim por alterar o modelo, de modo a normalizar a concentração das células (Equação 10), em relação ao total de células destes óxidos (Equação 11), e desconsiderar uma eventual contribuição direta das células contendo titânio.

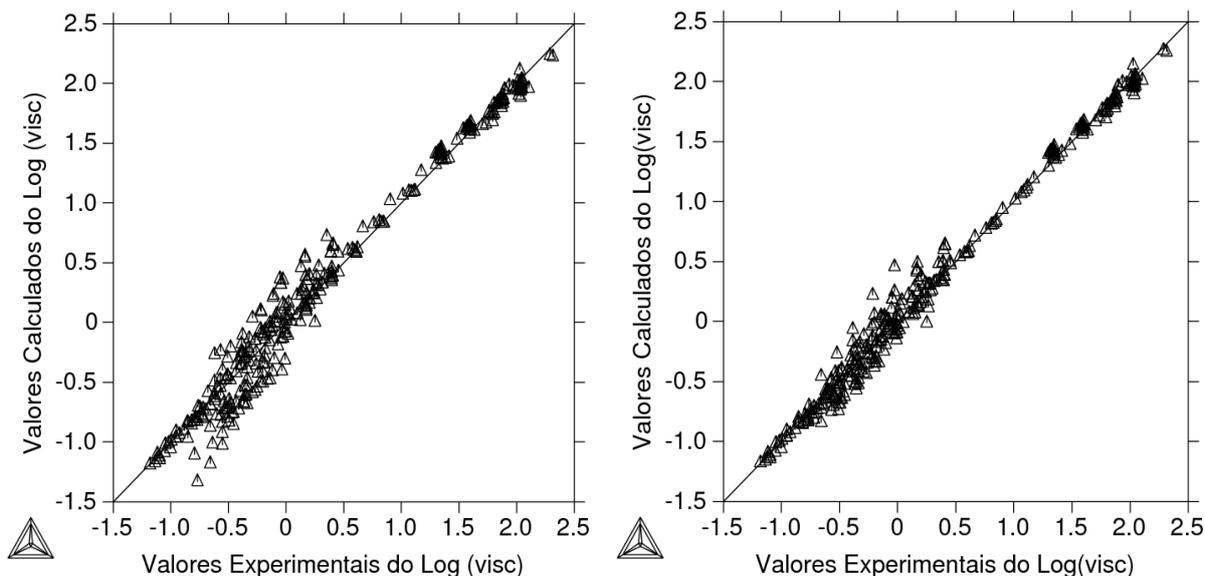
$$A = A_0 + \sum_i \sum_{j \geq i} \frac{y_{ij}}{y_T} A_{ij} \quad (11a)$$

$$E_w = E_0 + \sum_i \sum_{j \geq i} \frac{y_{ij}}{y_T} E_{ij} \quad (11b)$$

onde

$$y_T = y_{SiSi} + y_{SiCa} + y_{SiAl} + y_{SiMg} + y_{CaCa} + y_{CaAl} + y_{CaMg} + y_{AlAl} + y_{AlMg} + y_{MgMg}$$

Os resultados obtidos (Figura 3b) indicam que este modelo descreve melhor a viscosidade. Isto confirma as observações de alguns autores⁽²¹⁾ de que a presença de óxidos em menor quantidade (como o TiO₂, neste caso) influenciam a fração de “pontes” de oxigênio e de oxigênio não-ligado (*Bridged oxygen* (O^o), *Non-bridged oxygen* (O⁻), *Free oxygen* (O²⁻)⁽⁷⁾), inclusive medida por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).



(a) usando Equação 3, incluindo o possível efeito de células contendo ions Ti^{+y} .

(b) usando Equação 4. Melhor ajuste em relação à Equação 3 – Figura 3 a.

Figura 3. Resultado do ajuste de parâmetros aos dados experimentais para diversas composições e temperaturas no sistema $CaO-MgO-SiO_2-Al_2O_3-TiO_2$.

Os ajustes a dados de escórias contendo “FeO”, óxido importante para fluidez de escórias, não puderam ser testados nesta etapa do projeto, pois muitos dos dados da literatura são de escórias contendo fase sólida (saturadas) e é necessário um trabalho considerável para expurgar tais dados antes de buscar sua aplicação no modelo.

5 CONCLUSÕES

Os ajustes realizados neste trabalho, com mais de 300 valores experimentais de viscosidade, em ampla faixa de valores de composição e temperatura, no sistema $CaO-MgO-SiO_2-Al_2O_3$ 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. Os resultados da extensão do modelo a escórias contendo TiO_2 parece indicar que a viscosidade é controlada pela concentração dos diferentes “tipos” de oxigênio na escória (livre, *bridged*, *non-bridged*) e que estas concentrações estão diretamente ligadas às concentrações das células que envolvem os principais cátions ($Ca^{+2}-Mg^{+2}-Si^{+4}-Al^{+3}$), no modelo de Gaye. As próximas etapas do trabalho consistem em buscar a inclusão de “FeO” e CaF_2 no modelo. Na formulação atual o modelo já permite o cálculo da viscosidade de escórias líquidas diretamente no programa Thermo-Calc, por meio 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 B. N. STOCCO, A. A. R. MARTINS, A. COSTA e SILVA, *Estimativa da viscosidade em escórias, aplicação no sistema CaO-Al₂O₃-MgO-SiO₂*. In: 65 Congresso ABM Internacional, 2010, Rio de Janeiro. Anais do 65 Congresso ABM Internacional. São Paulo: ABM, 2010. p. 2750-2758.
- 6 S. SRIDHAR, *Estimation Models for Molten Slag and Alloy Viscosities*. Journal of Metals, 2002(November): p. 46-50.
- 7 F. D. RICHARDSON, *Physical Chemistry of Melts in Metallurgy*. 1974, London: Academic Press.
- 8 A. KONDRATIEV, E. JAK, e P.C. HAYES, *Predicting Slag Viscosities in Metallurgical Systems*. Journal of Metals, 2002(November): p. 41-45.
- 9 Nakamura, T., T. Yokoyama, and J.M. Toguri, *Limitations in the metallurgical applications of optical basicity*. ISIJ International, 1993. **33**(1): p. 204-209.
- 10 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.
- 11 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.
- 12 M. L. KAPOOR, e M. G. FROHBERG. *Theoretical treatment of activities in silicate melts*. in *Chemical Metallurgy of Iron and Steel, Proceedings of a Conference*. 1971. University of Sheffield: ISI London.
- 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. GORNERUP, 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.
- 18 N. SAITO, N. ORI, K. NAKASHIMA, e K. MORI. 2003. *Viscosity of Blast Furnace Type Slags*. Metallurgical and Materials Transactions B 34 (5) (2003) : 509-516.
- 19 H. PARK, J-Y. PARK, G. H. KIM, e I. SOHN. *Effect of TiO₂ on the Viscosity and Slag Structure in Blast Furnace Type Slags* Steel Research International 83 (2) (February) (2012): 150-156.
- 20 R. R. AVILLES, A. COSTA e SILVA, R.A.F.O. Fortes, *Thermodynamic studies of steelmaking slags with respect to foaming in Electric Arc Furnace*. In: XXXIX CALPHAD, 2010, Jeju, Coreia do Sul. XXXIX CALPHAD Program and Abstracts, 2010. p. 146-146.
- 21 I. SOHN, W. WANG, H. MATSUURA, F. TSUKIHASHI, e D. J MIN, *Influence of TiO₂ on the Viscous Behavior of Calcium Silicate Melts Containing 17 Mass% Al₂O₃ and 10 Mass% MgO*. ISIJ International 52 (1) (2012) 158-160.