

ESTUDO *POST-MORTEM* DE REVESTIMENTO DE MgO-C E Al_2O_3 -MgO-C EMPREGADOS EM PANELA DE ACIARIA¹

Matheus Martin²

Fernando Vernilli³

José Milton Gabriel Lopes⁴

Robério Marinho de Faria⁵

Vinicius Franco Nascimento⁶

Resumo

O projeto de P&D conveniado entre a CSN e EEL-USP possibilitou identificar os mecanismos de desgaste de revestimentos de Al_2O_3 -MgO-C e MgO-C aplicados em painéis de aciaria. Inicialmente foi realizada uma amostragem do revestimento refratário de uma panela de aço em final de campanha bem como escórias oriundas dos processos de refino EB e RH. Em seguida foram realizadas simulações laboratoriais de corrosão estática em refratários novos com as escórias amostradas, a fim de auxiliar na identificação dos mecanismos de desgaste. As principais técnicas de caracterizações utilizadas foram Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com auxílio da Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS). Foi possível identificar a presença de impurezas provenientes da matéria-prima utilizada na confecção dos refratários que favorecem o ataque químico intergranular em grãos eletrofundidos de Al_2O_3 e MgO. As análises via MEV indicaram nas amostras *post-mortem* de Al_2O_3 -MgO-C a formação de trincas paralelas a face quente de trabalho associadas a formação de espinélio *in-situ*, MgAl_2O_4 . Os resultados das simulações de corrosão estática indicam maior agressividade de ataque químico da escória proveniente do processo RH em relação a escória do processo EB.

Palavras-chave: Aciaria; Panela; Refratário; *Post-mortem*.

POSTMORTEM STUDY IN MgO-C AND Al_2O_3 -MGO-C REFRACTORIES APPLIED IN STEELMAKING LADLE

Abstract

The P&D project agreed upon between the CSN and EEL-USP has made it possible to identify the wearing mechanisms in Al_2O_3 -MgO-C and MgO-C linings applied on steel ladle. Initially, it was carried out a sampling of the coating as well as slag refining processes from Argon Bubbling (AB) and Vacuum Degassing (VD). After, it was performed static corrosion using new material with slags samples in order to help the wearing mechanisms. The main techniques used were X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) with Energy Dispersive Scanning (EDS). It was possible to identify the presence of impurities from the raw material used in refractories manufacturing that favor intergranular chemical attack in Al_2O_3 and MgO electro cast grains. The SEM analysis indicated Al_2O_3 -MgO-C *post-mortem* samples parallel cracks formed to the hot face associated with formation of in-situ spinel, MgAl_2O_4 . The crucible test results indicated greater corrosion aggressiveness of chemical attack by slag from the VD process in relation to slag AB.

Key words: Steelmaking; Steel ladle; Refractory; *Post-mortem*.

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

² Engenheiro de Materiais, Aluno de Mestrado, Escola de Engenharia de Lorena, USP, SP, Brasil.

³ Engenheiro Químico, Dr., Professor da Escola de Engenharia de Lorena, USP, SP, Brasil.

⁴ Engenheiro de Materiais, Aluno de Mestrado, Escola de Engenharia de Lorena, USP, SP, Brasil.

⁵ Graduando em Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de Lorena, USP, SP, Brasil.

⁶ Eng. de Materiais, MSc, Eng. Especialista, Companhia Siderúrgica Nacional, Volta Redonda, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Os refratários estão comumente expostos a processos industriais de altas temperaturas e o efeito das condições de serviço desempenham um importante papel no desempenho destes materiais. As principais propriedades consideradas para atender especificações de fabricação, critérios de seleção e desempenho são: resistência ao choque térmico, resistência à abrasão, resistência mecânica, resistência química, condutibilidade e permeabilidade térmica. Este conjunto de características torna as cerâmicas refratárias importantes materiais para o seguimento industrial estratégico caracterizando-as como materiais habilitadores genéricos dos processos de transformação industrial. Sem eles não seria possível conter e controlar reações ou transformações em alta temperatura não permitindo o desenvolvimento da civilização e da tecnologia.⁽¹⁾

A grande parte do consumo de refratários está associada ao seguimento siderúrgico, em torno de 70% da produção de refratário, estabelecendo uma forte correlação entre demanda de aço-refratário. No entanto o consumo específico de refratários principalmente conformados vem sendo reduzido ao longo das décadas. Este evento está associado a melhoria do controle de processo siderúrgico, como também ao contínuo desenvolvimento de materiais refratários de melhor desempenho. Os valores recentes reportados por Tsukamoto⁽²⁾ referentes ao Japão mostram essa tendência na diminuição do consumo específico de refratários. Essa procura incessante na redução do consumo específico está pautada principalmente na redução do número de intervenções na produção, impactando diretamente na melhoria da produtividade.

Neste projeto foi realizada, ao final da campanha de uma panela de aciaria da CSN, a avaliação dos revestimentos refratários empregados na região em contato com o banho de metal e escória, os quais são a base de alumina-magnésia-carbono ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-C}$ ou AMC) e magnésia-carbono (MgO-C ou MC), respectivamente. O estudo abrangeu a identificação dos mecanismos de ataque e a influência da formação do espinélio MgAl_2O_4 sobre a vida útil dos refratários de AMC.

1.1 Painela de Aciaria

Para que a panela de aço transporte o metal com temperaturas médias de 1.650°C , ao longo de todo o seu ciclo produtivo, é necessário um revestimento refratário para proteger a carcaça metálica da ação do metal e escória, ambos no estado líquido, bem como para conter a temperatura do banho (metal/escória). A panela é composta de uma série de materiais refratários de diferentes formatos e composições de acordo com a região de aplicação. A região de aplicação do revestimento de MC é em linha de escória enquanto o revestimento de AMC é aplicado em linha de metal. Dependendo da carteira de aços produzidos na CSN a panela pode percorrer diferentes ciclos de refino secundário durante a campanha.

Em geral para o início da campanha, após a montagem do revestimento interno e a inserção do plugue de argônio e da válvula gaveta, as painelas pré-aquecidas a 1.200°C , inspecionadas e finalmente entram em campanha, sendo utilizadas como vaso siderúrgico para o refino secundário do aço (borbulhamento de argônio, desgaseificação a vácuo e/ou forno panela). O ciclo da panela encerra na máquina de

lingotamento, em casos de perda de carga térmica significativa as painéis são novamente pré-aquecidas antes de iniciar um novo ciclo.

No caso específico da CSN, o revestimento refratário das painéis suporta em torno de 115 ciclos antes do reparo geral, sendo que em torno de 80 ciclos um reparo parcial é realizado, normalmente para reperfilamento da linha de escória.

1.2 Refratário de MgO-C (MC)

Os materiais refratários MC são fabricados em blocos conformados, compostos de grãos (50 μm – 500 μm) e agregados (1 mm – 7 mm) de magnésia e flocos (50 μm – 500 μm em comprimento) de grafite ligados a piche ou resina resultando em um material de alta refratariedade, excelente resistência a corrosão e choque térmico. Em geral são utilizados em revestimento de painéis na região em contato com a escória.⁽³⁻⁷⁾

Um dos fatores que influencia no ataque do refratário pela escória é o ângulo de molhamento, segundo Luz, Ribeiro e Pandolfelli⁽⁸⁾ o ângulo de molhamento, θ , pode ser dividido em três condições: (a) quando $\theta > 90^\circ$, não há molhamento do sólido pelo líquido; (b) quando $\theta \approx 90^\circ$, há espalhamento indefinido do líquido sobre o sólido; e (c) quando $\theta < 90^\circ$ há molhamento instantâneo do sólido pelo líquido.

Outro fator que influencia a força motriz para a degradação do revestimento é a diferença de composição química entre a escória e refratário,⁽⁹⁾ atuando fortemente na taxa de dissolução. Considerando que este tipo de revestimento é rico em MgO a forma de minimizar este efeito é trabalhar com a escória com composição próxima ao seu limite de solubilidade de MgO.

Os principais meios de penetrações por escórias podem ser considerados os capilares, poros abertos e microtrincas.⁽³⁾ Na interface refratário/escória pode haver penetração por capilaridade/molhamento até uma dada profundidade, na qual a temperatura é baixa suficiente para que a escória não possua fluidez para continuar a penetração. Se além da penetração nos poros ocorrer dissolução do revestimento poderá formar fases com propriedades diferentes induzindo a geração de tensões e conseqüentemente fissuras no revestimento.

Considerando que as partículas finas do refratário estão na matriz, esta será mais facilmente atacada do que os grãos e agregados e por conseqüência podem ser desprendidos da matriz, dispersando-se no banho de escória e eventualmente dissolvendo-se.

De acordo com Brosnan⁽¹⁰⁾ o ataque pela escória pode ocorrer em 3 estágios. O estágio I pode ocorrer na face quente através da sucção capilar em poros menores que 10 μm os quais arrastam o líquido para trás da face quente, atingindo o estágio II. Neste estágio, em geral durante as paradas de operações em que a temperatura do revestimento diminui pode ocorrer parcial desprendimento da região próxima a face quente devido ao rompimento parcial de agregados e matriz, em função das tensões termomecânicas. Quando o desprendimento da face quente não ocorre e as taxas de corrosão são lentas a corrosão alcança o estágio III, no qual a escória possui elevada viscosidade proveniente da dissolução do refratário.

De acordo com Zhang, e Lee⁽¹¹⁾ através da análise no diagrama de fases, conhecendo o limite de solubilidade de óxidos refratários e a concentração dos componentes

refratários no banho de escória, é possível prever a resistência ao ataque de escória bem como o efeito da composição do refratário na resistência a corrosão sem a realização de testes experimentais que demandam tempo.

Considerando a influência do tamanho de grão e do teor de carbono na resistência à corrosão foi observado, opus citatum, que com o aumento da basicidade binária, CaO/SiO_2 (C/S), a solubilidade de MgO na escória decresce. Até 20% de carbono na composição do refratário não altera a resistência a corrosão devido a influência das ligações de Van der Waals, que são de menor energia, presentes na estrutura do grafite. Nota-se no diagrama do sistema $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ que em uma escória básica, $\text{C/S} = 3$, pode ocorrer a dissolução de MgO quando o teor de alumina na escória aumenta. Mas se houver o aumento da basicidade, $\text{C/S} > 3$, é esperada a diminuição da solubilidade de MgO pois ocorre a diminuição de Al_2O_3 livre devido a solubilização de Al_2O_3 em CaO. Consequentemente na diminuição da alumina livre o campo de formação de periclásio aumenta em isotermas acima das temperaturas de trabalho ($T > 1.600^\circ\text{C}$), ou seja, ocorre diminuição de MgO para o banho. Logo em escórias básicas o aumento do teor de CaO pode limitar a corrosão do refratário.

1.3 Refratário de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-C}$

Poucos trabalhos tem reportado ataques químicos de banho de em revestimentos refratários de painéis de aciaria uma vez que o ataque é inferiormente agressivo comparado ao ataque por escória. De uma maneira geral a abordagem dos mecanismos físicos (penetração) por metal são análogos aos da escória. A penetração de metal na porosidade ou trincas é um fator que influencia na vida útil dos revestimentos refratários de AMC, haja visto que a viscosidade do metal é baixa o suficiente para penetração.

Segundo Silva⁽¹²⁾ há dependência do tamanho mínimo de poro para penetração em função da pressão metalostática quando este for igual ou superior à pressão capilar.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Ensaios do Refratário Por Escória

Para a realização dos ensaios de corrosão foram coletadas aleatoriamente 20 alíquotas das rotas EB e RH, após amostragem as escórias foram pulverizadas abaixo de $45\ \mu\text{m}$ para análise mineralógica por DRX. Para teste de corrosão estática foi preparado um cadinho do refratário MC a partir de um bloco novo com dimensões de 30 mm de diâmetro interno e 150 mm de profundidade. No interior dos correspondentes cadinhos foram inseridos 15 gramas de escória foram aquecidos em Forno Tammann a 1.600°C durante 2 horas em atmosfera inerte de argônio (Ar), vazão 3 L/min.

2.2 Estudo *Post-Mortem*

A amostragem dos tijolos ocorreu durante a demolição da Panela #28 posterior ao fim de sua campanha. Durante a amostragem do revestimento refratário os materiais coletados foram identificados de acordo com a posição de aplicação (Tabela 1).

Tabela 1. Identificação das amostras do estudo *post-mortem*

	Norte	Sul	Leste	Oeste
Linha de Escória	LEN	LES	LEL	LEO
Linha de Metal	LMN	LMS	LML	LMO

A partir dos blocos amostrados, utilizando uma serra copo diamantada, foram obtidos corpos cilíndricos no sentido perpendicular a face de trabalho do revestimento (face quente). Posteriormente, os corpos de prova obtidos, foram preparados por técnicas ceramográficas para análise microestrutural via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com auxílio da técnica de Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS).

As amostras do revestimento refratário para o estudo *post-mortem* e as escórias das rotas EB e RH foram submetidas a análises de fases mineralógicas pela técnica de Difractometria de Raios-X através de radiação $\text{CoK}\alpha$ (30 kV, 30 mA) de 20° a 100° com incrementos de 0.05° utilizando-se um difratômetro PANalytical modelo Empyrean (nas amostras *post-mortem* foi incidida radiação na face quente de trabalho). Os difratogramas foram indexados com o auxílio do *software* High Score Plus 3.0 da PANalytical.

2.3 Simulação da Formação de Espinélio *In-Situ*

Placas com dimensões aproximadas de 114 mm x 20 mm x 7,0 mm foram usinadas a partir de um bloco novo comercial de AMC e posteriormente foram tratadas termicamente com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ a 700°C , 900°C , 1.300°C e 1.500°C durante 4 horas previamente cobertas com moinha de coque em forno Lindberg sem atmosfera controlada. Após o tratamento térmico cada placa foi cortada obtendo-se barras com dimensões de 20 mm x 7,0 mm x 7,0 mm aproximadamente. As barras foram pulverizadas para análises de fases por DRX, utilizando o equipamento Empyrean PANalytical, através de radiação $\text{CuK}\alpha$ (40 kV, 30 mA) de 10° a 80° com incrementos de 0.05° . Posteriormente identificação das fases mineralógicas foram realizadas com o auxílio do *software* High Score Plus. Além disto, as barras remanescentes foram conduzidas a análise microestrutural via MEV com auxílio de EDS.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Refratário de MgO-C

É apresentado o perfil microestrutural do refratário novo comercial aplicado na linha de escória. A Figura 1a exibe os agregados de MgO eletrofundidos mais densificados do que os sinterizados os quais apresentam considerável porosidade. Na Figura 1b é ilustrada a microestrutura dos grãos sinterizados e eletrofundidos, este último contido de impurezas de fase composta por silicato de cálcio nos contornos de grão.

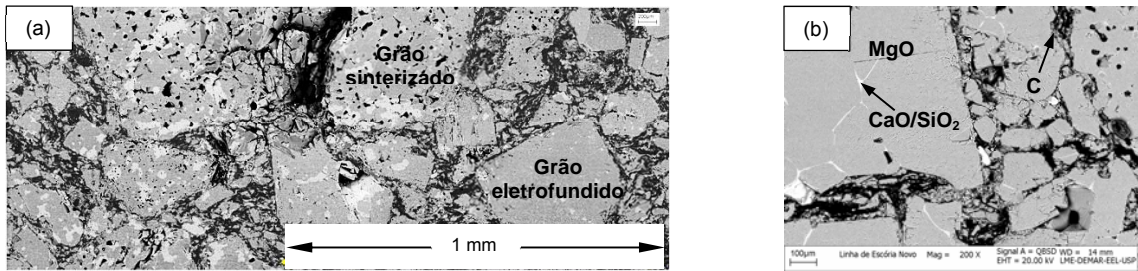


Figura 1. (a) Perfil microestrutural; e (b) região ampliada da microestrutura do refratário novo para linha de escória.

Em geral, para minimizar a dissolução do refratário a escória é saturada por óxido magnésiano. No entanto, ao invés da saturação minimizar ela pode contribuir para a dissolução da fase presente nos contornos de grãos eletrofundidos que são susceptíveis a se dissolverem mais facilmente por possuírem menor refratariedade comparada ao MgO. Assim, os agregados são atacados intergranularmente dispersando os grãos para o banho.

Na micrografia seguida de EDS das Figuras 2a e 2b, respectivamente, é indicado típico ataque químico intergranular da escória (contendo elementos Ca, Fe, Si e Al) nos agregados eletrofundidos de MgO, sendo evidenciado, também, um grão integralmente solto e disperso na escória.

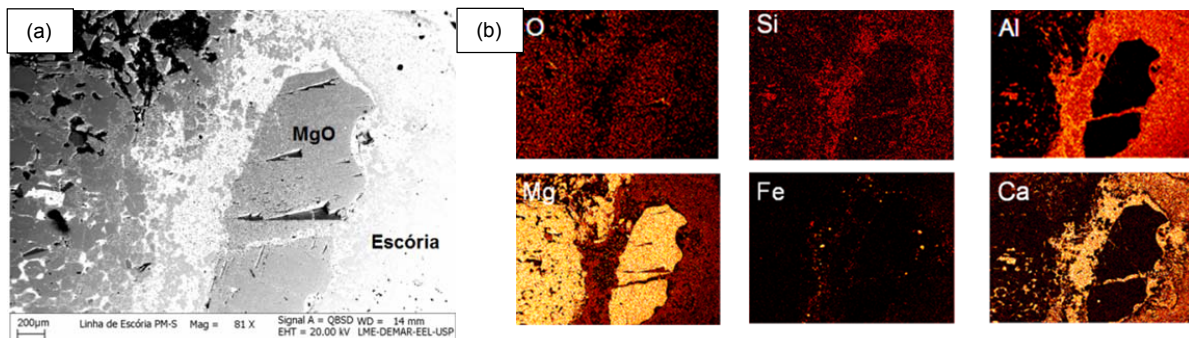


Figura 2. (a) Microestrutura da interface refratário/escória da amostra LES na face quente seguido de; (b) mapeamento elementar por EDS.

Muito embora na literatura não seja previsto a formação de espinélio em escórias básicas com teores de alumina entre 10% e 35% em peso, alterações composicionais locais levaram a formação de espinélio (MA) constatado na microestrutura da Figura 3a, oriunda da reação entre a alumina livre presente na escória e/ou na matriz do refratário; que está evidenciada no difratograma de raios-X da Figura 3b, referente a uma região próxima a face de trabalho.

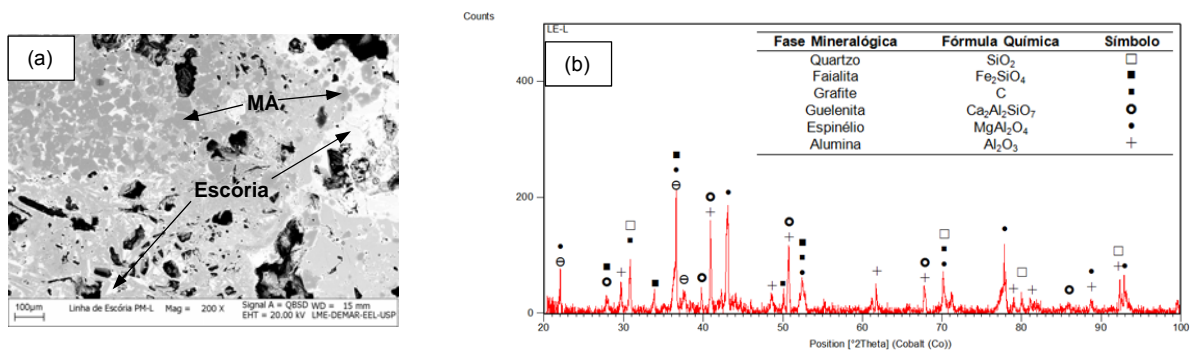


Figura 3. (a) Interface refratário MC/escória com regiões de penetração e formação de espinélio (MA); e (b) difratograma da respectiva região de interface.

3.2 Refratário de Al₂O₃-MgO-C

Na Figura 4a é ilustrado o perfil microestrutural do refratário novo da linha de metal o qual apresenta agregados sinterizados majoritariamente. A Figura 4b ilustra a presença de agregados sinterizados de MgO e Al₂O₃ com impureza de TiO₂.

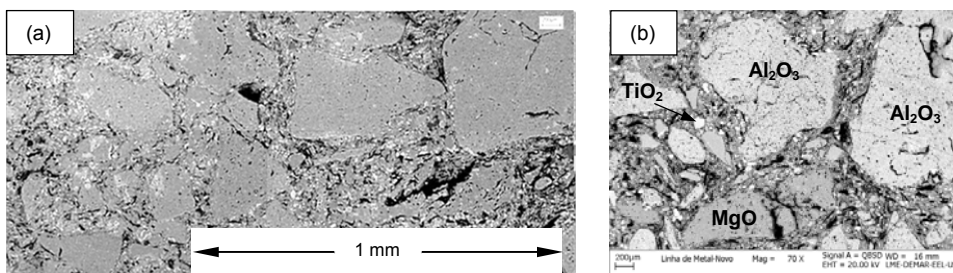


Figura 4. (a) Perfil microestrutural; e (b) região ampliada da microestrutura do refratário novo para linha de escória.

A amostra LMN ilustrada na Figura 5 apresenta duas regiões com infiltração de metal em trincas paralelas a face quente de trabalho (FQ), a aproximadamente 5 mm e 10 mm de profundidade. A formação de trincas paralelas a face quente pode estar associada a tensões termomecânicas ou estruturais geradas durante os ciclos térmicos da panela ou pelo gradiente térmico entre a face de trabalho, FQ, e a face opostas (mais próxima a carcaça metálica da panela, face fria - FF. Uma das hipóteses possíveis é a formação de espinélio a partir do Al₂O₃ e MgO presentes na matriz do refratário, evidenciado na microestrutura da Figura 5 e identificado no difratograma de raios-X da Figura 6. Muito embora o espinélio seja uma fase altamente refratária este pode contribuir a formação de trincas geradas por tensões mecânicas devido a diferenças de dilatação com os seus precursores, principalmente o MgO, permitindo a infiltração de metal. Neste caso as tensões são termomecânicas, pois o coeficiente de dilatação do espinélio é em torno de $7,6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ o qual é próximo do Al₂O₃ ($8,8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), mas muito inferior ao MgO ($13,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$). É observado na FQ da Figura 5 a presença de escória aderida proveniente do vazamento da última campanha. Não é observada a interação entre escória e o material do refratário, isso se deve ao fato do pouco tempo de contato entre esses materiais, haja visto que o contato ocorre apenas durante o vazamento da panela. Assim como as amostras da linha de escória,

as demais amostras da linha de metal apresentaram comportamento semelhantes e portanto não estão ilustradas.

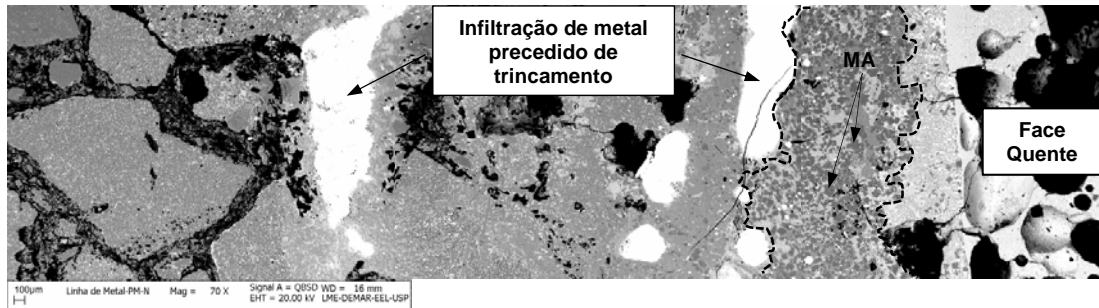


Figura 5. Perfil microestrutural do refratário de AMC da face quente.

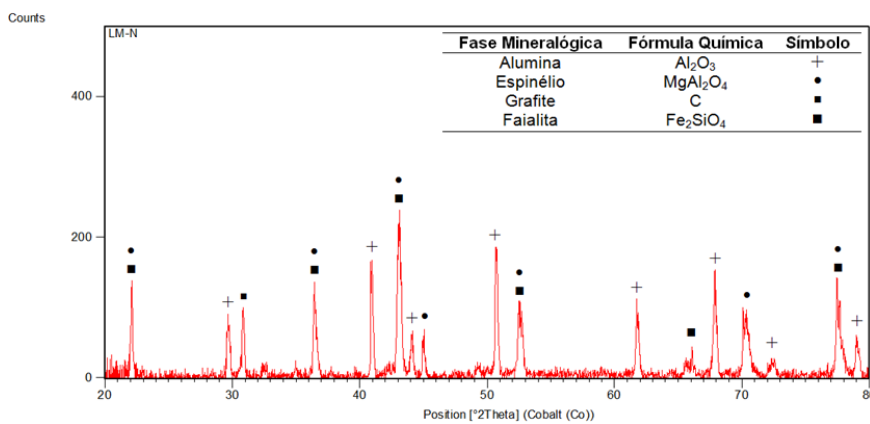


Figura 6. Difratograma da interface refratário AMC/escória.

3.3 Caracterização Microestrutural dos Cadinhos Após Corrosão Estática

Na Figura 7 são ilustradas a micrografia do ensaio de escorificação estática durante 2 h a $1.600^\circ C$ utilizando as escórias RH e EB. Corroborando com as amostras *post-mortem*, no teste de corrosão estática é verificado o ataque químico intergranular da escória RH no agregado de MgO e posterior dispersão dos grãos. No entanto, no teste utilizando a escória EB é evidenciada a infiltração de escória seguida de dissolução do refratário.

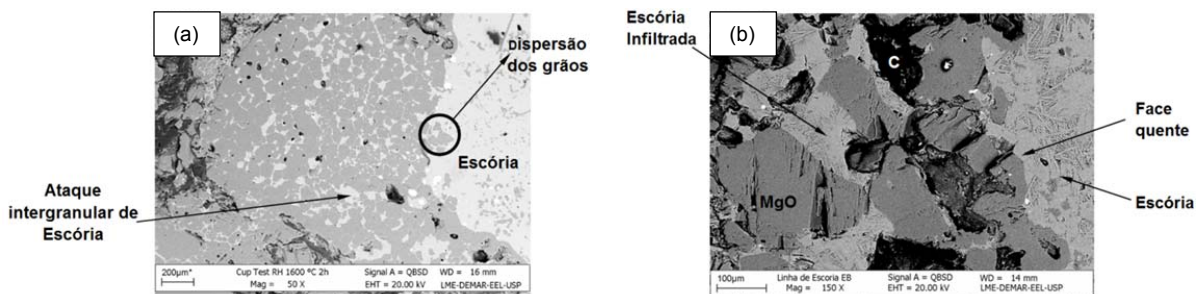


Figura 7. Micrografia das interfaces dos cadinhos do ensaio de corrosão estática utilizando escória (a) RH; e (b) EB.

3.4 Avaliação da Formação de Espinélio *In-Situ*

A Figura 8 apresenta as curvas de difratometria de raios-X dos corpos de prova tratados termicamente nas temperaturas de 700°C, 900°C, 1.300°C, 1.500°C em comparação com os corpos de prova sem tratamento térmico. Observa-se no difratograma da amostra sem tratamento térmico a predominância das fases de Al_2O_3 e MgO , sendo que a fase MgAl_2O_4 não foi detectada. A fase MgAl_2O_4 foi detectada a partir da temperatura de 700°C, sinalizando que temperaturas próximas a esta já ocorre a formação da fase MgAl_2O_4 a partir de seus precursores, no entanto a maioria dos picos de difração característicos de fases são coincidentes também com os picos de difração das fases MgO e Al_2O_3 , sendo que somente o pico de difração com 2θ próximo a 37° é que é característico somente da fase MgAl_2O_4 . Desta forma pode-se observar que somente acima de 1.300°C é que este pico torna-se mais evidente, sinalizando um aumento significativo no volume de fase formada.

A Figura 9 ilustra as microestruturas obtidas por MEV-EDS. Das mesmas amostras da Figura 8, na Figura 9a é possível observar que o refratário é composto basicamente de Al_2O_3 e MgO , nesta amostra não foi observada a presença da fase espinélio. A Figura 9b a amostra tratada termicamente à 700°C contém espinélio na matriz do refratário, sinalizando que a formação da fase tem início na fração mais fina, tendo em vista que a matriz tende a ser mais reativa em função da sua maior área específica em comparação com as partículas maiores (agregados), corroborando com os resultados de DRX. Na Figura 9c a amostra tratada termicamente a 1.100°C, é observada a fase espinélio também na região próxima ao contorno de grão dos agregados. Nas amostras tratadas termicamente a 1.300°C (Figura 9d), ainda a fase espinélio formada compreende a região no contorno dos agregados, formando uma fina camada ao redor do agregados, sendo que somente a 1.500°C, Figura 9e é percebido uma significativa formação do espinélio, principalmente nos contornos dos agregados de MgO corroborando com os resultados de Difratometria de Raios-X, os quais nesta temperatura apresentaram picos mais intensos da fase MgAl_2O_4 .

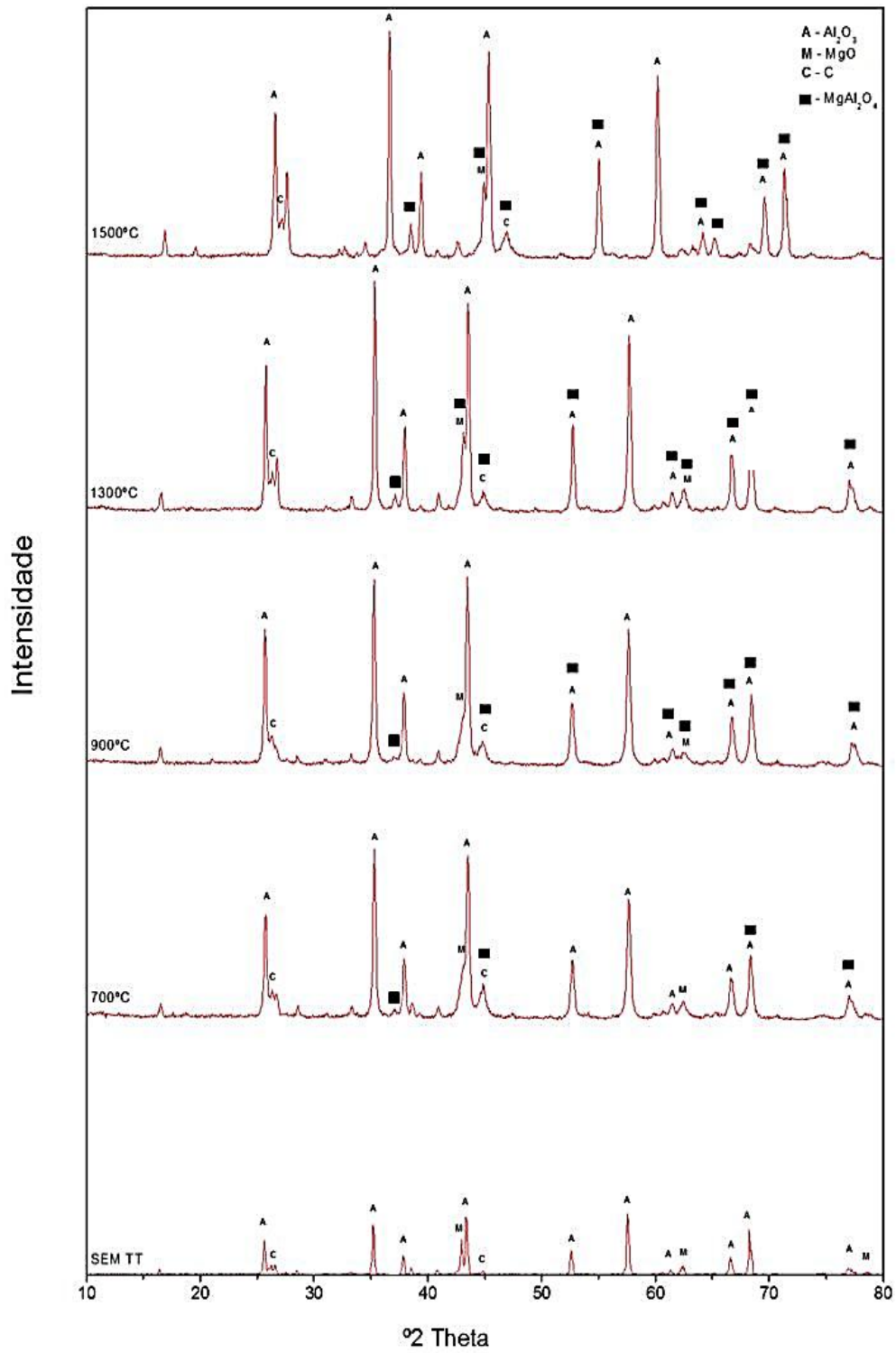


Figura 8. Difratogramas das amostras de simulação da formação de espinélio *in-situ*.

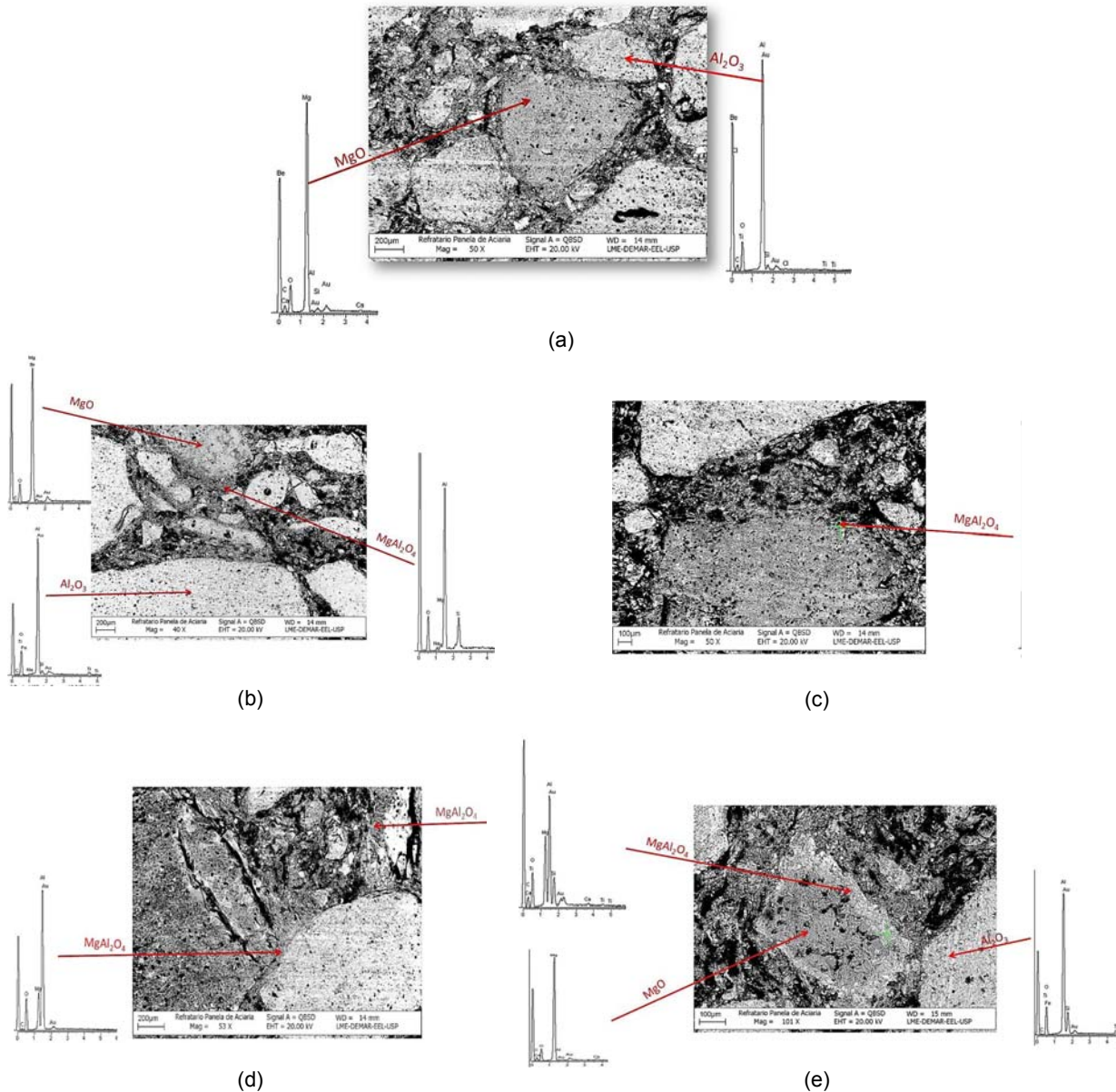


Figura 9. Micrografias do refratário de AMC (a) não tratado termicamente e tratados termicamente em (b) 700°C, (c) 900°C, (d) 1.300°C e (e) 1.500°C.

4 CONCLUSÕES

Através das análises das amostras *post-mortem* os principais meios de degradação dos refratários de magnésia-carbono são por dissolução química intergranular da escória nos grãos eletrofundidos e conseqüentemente dispersão dos grãos para o banho de escória. Este efeito é favorecido pela presença de impurezas, SiO₂ e CaO, nos contornos de grão provenientes da matéria-prima dos agregados eletrofundidos. Evidenciando que a qualidade da matéria-prima na fabricação do refratário é dos fatores determinantes da vida útil destes materiais.

Os resultados das simulações de escorificação estática indicam que a escória RH é mais agressiva devido a observação de ataque químico intergranular em menos tempo de teste comparado com a simulação da escória EB. Em adição, a Rota RH tende a ser mais agressiva ao revestimento do que a Rota EB uma vez que os mecanismos de fluxo e maior temperatura provenientes do processo RH em sinergia com as características mais agressivas da escória tende a contribuir de forma pronunciada para a degradação do revestimento de MgO-C.

As análises de formação de fases em função da temperatura pelas técnicas de DRX e MEV evidenciaram que a formação do espinélio $MgAl_2O_4$ é mais significativa em temperaturas superiores a $1.300^\circ C$, sinalizando que o mecanismo de formação de trincas paralelas a face quente do revestimento de AMC pode estar associado a formação de um gradiente de composição de fases, o que pode levar a *spalling* térmico, conhecido como termoclase.

REFERENCIAS

- 1 Baldo, J. B. Curso Avançado de Concretos Avançados, Apostila, Petrobrás, Rio de Janeiro, p. 3, 2004
- 2 TSUKAMOTO, N. Refractories Industry in Japan – Recent Situation and Measures to Overcome the Global Crisis, Refractories Worldforum, v. 2, p. 45-49, 2010
- 3 LEE, W. E.; ZHANG, S. Melt corrosion of oxide and oxide-carbon refractories, Int. [3] Mater. Rev. 44, p. 77-104, 1999
- 4 NEMATI, Z. A. et al. Effects of resin and graphite content on density and oxidation behavior of MgO-C refractory bricks, Ceramics International, v. 32, n. 3, p. 313–319, 2006
- 5 FAGHIHI-SANI, M. A.; YAMAGUCHI, A. Ceramics International, v. 28, 835–839, 2002
- 6 JANSSON, S., BRABIE, V., JÖNSSON, P. “Corrosion mechanism and kinetic behavior of MgO–C refractory material in contact with CaO–Al₂O₃–SiO₂–MgO slag”, *Scandinavian Journal of Metallurgy*, v. 34, p 283–292, 2005
- 7 SEGADÃES, A.M. “Refractários”, Universidade de Aveiro, 1997
- 8 LUZ, A. P.; RIBEIRO, S; PANDOLFELLI, V. C. “Use of the wettability in the investigation of the corrosion behavior of the refractory materials”, *Cerâmica*, v. 54, p. 174-183, 2008
- 9 SIEBRING, R.; FRANKEN, M.C. Glazing of steel ladles. *Proc. 39th Int. Colloq. On Refractories*. Aachen, September, p. 32-36, 1996
- 10 BROSNAN, D.A. “Corrosion of refractories”, In: Refractories handbook, edited by SCHACHT, C.A., Marcel Dekker Inc., New York, EUA, p. 39, 2004
- 11 ZHANG, S; LEE, W. E. Use of phase diagrams in studies of refractory corrosion, *International. Materials Reviews*, v. 45, n. 2, p. 41-58, 2000
- 12 SILVA, S. N. Deposição química de titânio em refratários de carbono de cadinho de alto forno para prevenção contra corrosão. 1998. 425 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1998