

REDUÇÃO DA OXIDAÇÃO DE REFRAATÓRIOS À BASE DE CARBONO UTILIZANDO COATING DE ALTA PERFORMANCE*

Bruno Vidal de Almeida¹
Luis Gustavo Gomes Pereira²
Fernando Vernilli Junior³

Resumo

A campanha dos refratários à base de carbono aplicados como revestimento de trabalho de diversos equipamentos siderúrgicos depende da soma de diversos fatores como resistência à corrosão, resistência à oxidação do carbono, estabilidade termomecânica, entre outros. Durante a etapa de aquecimento inicial de revestimentos refratários novos ocorre a oxidação prematura do carbono presente no revestimento refratário, reduzindo a vida útil do revestimento precocemente. Para reduzir a oxidação precoce do carbono foi desenvolvido um novo *coating* cerâmico que atua como uma eficiente barreira física, reduzindo o contato do oxigênio da atmosfera de aquecimento com o carbono presente no refratário. O *coating* desenvolvido possui uma fase ligante com pega química ativada termicamente e possui como carga refratária um composto sílico-aluminoso com elevada estabilidade térmica. Os resultados laboratoriais de avaliação de desempenho revelaram que com a aplicação do novo *coating* desenvolvido reduz-se a oxidação prematura do carbono em até 77% e eleva-se a vida útil do revestimento em alguns casos em até 15%. O *coating* desenvolvido revelou possuir excelente desempenho quanto a proteção do refratário MgO-C contra a oxidação do carbono que ocorre durante a etapa de aquecimento de equipamentos com refratários novos, comprovando sua aplicabilidade em diversos equipamentos siderúrgicos que possuem revestimentos refratários à base de carbono.

Palavras-chave: *Coating* cerâmico; Oxidação; Refratários à base de carbono.

HIGH PERFORMANCE CERAMIC COATING TO REDUCE OXIDATION OF CARBON BASED REFRACTORIES

Abstract

The campaign of the carbon-based refractories applied as working line of steel making equipment's depends on many factors, such as corrosion resistance, oxidation resistance carbon, thermo-mechanical stability, among others. During the initial heating stage of new refractory lining, the premature oxidation of the carbon present in the coating occurs, reducing the refractory's lifespan. Aiming to reduce this oxidation's effects, a new ceramic coating was developed, that acts as an efficient physical barrier, reducing the contact of atmosphere's oxygen with the carbon in the refractory. This new coating has a binder phase with a thermally activated chemical handle and has as refractory load a silico-aluminous compound with high thermal stability. Laboratory results of performance evaluation revealed that with the application of this new coating, the premature oxidation of carbon reduces up to 77% and the lifespan rises up to 15%. This coating was found to have an excellent performance regarding the protection of the MgO-C refractories' against the carbon oxidation that occurs during the heating stage of equipment's with new refractories, proving its applicability in various steel equipment that have carbon based refractory linings.

Keywords: Ceramic coating; Oxidation; Carbon based refractories.

¹ Engenheiro de Materiais, Doutor, pesquisador, Demar, EEL USP, Lorena, SP - Brasil.

² Engenheiro de Materiais, pesquisador, Demar, EEL USP, Lorena, SP - Brasil

³ Engenheiro de Químico, Doutor, professor, Demar, EEL USP, Lorena, SP - Brasil.

1 INTRODUÇÃO

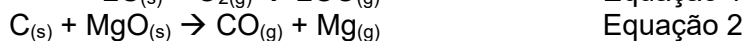
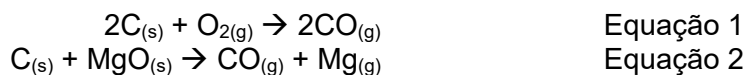
O revestimento refratário possui um papel fundamental nos equipamentos envolvidos com a produção de aço, pois seu consumo impacta diretamente eficiência e limpidez do processo [1]. A oxidação, a corrosão e o consumo do revestimento refratário são inevitáveis, porém podem ser atenuados. Para elevar o desempenho os refratários devem possuir estabilidade química e física ideais ao processo e ambiente no qual estão inseridos. Desta forma é possível elevar a campanha e favorecer a limpidez do metal em processamento, elevando a qualidade do produto final obtido [2-4].

Atualmente o conjunto refratário que possui melhor desempenho para ser aplicado no revestimento de trabalho das panelas de aciaria é composto por dois refratários: magnésia-carbono, MgO-C (MC), aplicado como revestimento de trabalho da linha de escória; e alumina-magnésia-carbono, Al₂O₃-MgO-C (AMC), ou magnésia-alumina-carbono, MgO-Al₂O₃-C (MAC), aplicados no revestimento de trabalho da linha de metal.

Entretanto, durante a etapa de aquecimento dos revestimentos refratários novos ocorre a oxidação precoce do carbono presente na matriz destes refratários. Em alguns casos pode haver redução de até 15% da vida útil do revestimento [5-7]. Para prevenir a oxidação precoce do carbono é necessário a utilização de um *coating* que forme uma barreira física que reduza o acesso do oxigênio presente na atmosfera de aquecimento ao carbono presente na matriz refratária [8].

Estruturalmente, a oxidação do grafite ocorre pela perda de átomos de carbono das regiões imperfeitas no plano basal, presentes nas laterais ou nas arestas do cristal. A perda de carbono das regiões perfeitas do plano basal é extremamente lenta, porém esta cinética pode ser alterada devido à presença de defeitos pontuais [3].

O mecanismo de oxidação e de perda de carbono nos refratários de MgO-C geralmente é classificado em duas categorias: a) oxidação direta e b) oxidação indireta [7]. Na oxidação direta o carbono é consumido pelo oxigênio gasoso. Esta etapa de oxidação é chamada de “oxidação por fase gasosa”, Equação 1. A oxidação indireta se refere à reação de redução de um óxido pelo carbono, ambos inicialmente sólidos, chamada de “oxidação por fase sólida”, como ocorre com o MgO, Equação 2.



Um bom *coating* deve prevenir a difusão do oxigênio presente na atmosfera de aquecimento para o interior do material refratário, formando uma barreira física efetiva. O *coating* também deve possuir boa aderência ao substrato e, preferencialmente, deve possuir expansão térmica ligeiramente menor do que o refratário. A variação de expansão térmica necessita ser avaliada e compreendida caso a caso [8,9]. Desta forma, a funcionalidade do *coating* depende essencialmente das características da fase vítrea que será formada durante o aquecimento *in situ*, que por sua vez dará origem a matriz do *coating* [10-12].

Para o desenvolvimento do *coating* foi escolhido uma fase ligante com pega química termicamente ativada. Esta fase ligante forma uma série de vidros intermediários durante o próprio processo de aquecimento os refratários novos. A fase ligante escolhida forma vidros parciais em temperaturas acima de 250°C e possui permeabilidade à saída de gases na temperatura de liberação dos voláteis (T < 450°C). A fase ligante também apresenta bom grau de selamento na temperatura de início de oxidação do carbono (T > 500°C). Em temperaturas superiores a 650°C a fase vítrea está praticamente formada. Esta fase ligante não causa prejuízos à limpidez do aço, pois sua concentração final no metal líquido será inferior a 400ppb.

No *coating* cerâmico a carga refratária cumpre o papel de formar a estrutura e de prover resistência mecânica ao *coating* em elevadas temperaturas. A elevada estabilidade térmica da carga refratária ajuda a evitar o escoamento do revestimento formado em altas temperaturas. Neste *coating* foi utilizado como carga um composto sílico-aluminoso com comportamento não plástico. O composto selecionado possui elevada estabilidade térmica, com elevada estabilidade térmica no range de temperatura trabalho do *coating* ($T < 1250^{\circ}\text{C}$). O endurecimento prematuro de suspensões inorgânicas que contenham compostos das famílias alcalina e alcalinos terrosos ocorrem devido à formação de compostos hidratados e insolúveis em baixas temperaturas. O endurecimento precoce ocorre devido à reação da fase ligante com íons K^+ , Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , além do Fe^{+3} disponíveis no meio formando precipitados hidratados insolúveis, que retiram água do meio e endurecem a suspensão [12,13]. Para evitar o endurecimento prematuro a literatura sugere o uso de agentes complexantes [14,15].

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Como carga refratária foi utilizada um composto sílico-aluminoso (# 325), fornecido pela empresa Matheus Leme. Os componentes da fase ligante e os dois agentes complexantes (A e B) utilizados foram fornecidos pela empresa Labsynth Produtos para Laboratórios LTDA. Como o produto desenvolvido poderá ser comercializado, as matérias primas envolvidas em sua concepção precisam apresentar boa disponibilidade no mercado e baixo custo, além de possuir viabilidade técnica e econômica.

De acordo com a literatura, para aumentar a eficiência da interação entre a fase ligante e a carga refratária, é desejável que haja um excesso de agente formador de vidro (solução ácida) para reagir parcialmente com a alumina presente na carga refratária. Desta forma é possível propiciar uma maior interação entre a matriz (fase ligante) e a fase dispersa (carga refratária) [10,12].

Para definir a quantidade mínima de excesso de agente ligante presente na solução ácida, foram avaliadas três composições contendo: 5, 10 e 15% de excesso de agente formador de vidro. A eficiência deste agente formador de vidro foi avaliada por três aspectos: a) poder de cobertura à temperatura ambiente e após tratamento térmico a 800°C , b) aspecto visual de poder de recobrimento e c) formação de fases presentes. As três composições do *coating* foram preparadas utilizando 50,5% de carga refratária A, 12,0% de solução ácida e 37,5% de água (% em peso). Esta composição do *coating* foi atingida tomando como base valores médios reportados na literatura [6,10] e principalmente segundo as observações experimentais preliminares.

A relação sólido/líquido foi ajustada para garantir uma elevada concentração de sólidos na suspensão obtida, porém mantendo o ponto de viscosidade similar à viscosidade do *coating* comercial utilizado como referencia de desempenho. Desta forma foi adotada uma faixa de viscosidade de 730 a 830 mPa.s, medida no reômetro rotativo Brookfield modelo LVDVIII+. O *coating* de referencia foi nomeado com o codinome *coating cr*. O *coating cr* é um produto comercial e foi utilizado nesta pesquisa a título de comparação de desempenho. Devido aos direitos de propriedade intelectual, este produto de referencia foi nomeado de forma genérica para manter o anonimato.

A fim de avaliar a eficiência do produto, foi utilizado para os ensaios de oxidação um refratário comercial de linha de escória de MgO-C tipicamente aplicado em aciarias brasileiras, também referido de forma genérica.

Inicialmente foram levantadas as curvas de oxidação deste refratário sem proteção em função do tempo nas temperaturas de 600, 800, 1000°C , nos tempos de 20, 40, 100, 200, 250 e 300 minutos, em curvas contínuas. Para chegar ao patamar de temperatura do ensaio. Neste ensaio foi aplicada uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, seguido de um patamar de homogeneização de 20 min na temperatura do ensaio a fim de homogeneizar o encharque térmico. Após o período de encharque térmico iniciou-se o tempo de contagem do patamar isotérmico.

Após os testes de avaliação da oxidação das amostras de MgO-C sem proteção, foram conduzidos os ensaios de avaliação da eficácia da proteção do *coating* desenvolvido. Para este teste, a suspensão portadora dos *coatings* *a*, *b* e *c* e do *coating* de referência *cr* foi realizada por pincelagem, de forma que toda a superfície das amostras fosse recoberta com uma mesma camada de revestimento.

Após a aplicação dos *coatings*, as amostras foram secas a temperatura ambiente por 2 h, principalmente para facilitar o manuseio. Posteriormente as amostras foram tratadas a 110°C por 3 h. Este tempo foi estabelecido nos estudos preliminares de secagem até massa da amostra se tornar constante. Na sequência as amostras foram pesadas e encaminhadas aos ensaios de oxidação comparativa.

O ensaio de eficiência dos *coatings* foi realizado no forno muflado da marca INTI, localizado na EEL-USP. Tendo em vista que a oxidação do carbono se inicia a 500°C e que em 800°C este fenômeno já ocorre de forma pronunciada, para este ensaio foi escolhida a temperatura de 800°C. Após o ensaio de oxidação as amostras passaram novamente pela etapa de pesagem, a fim de se estabelecer a curva de perda de massa em função da temperatura de tratamento térmico. A perda de massa foi calculada por variação de massa por área superficial da amostra [g/cm²].

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram avaliadas três composições de soluções ácidas, com 5, 10 e 15 % de excesso de agente ligante (quantidade em excesso em relação ao ponto estequiométrico), nomeadas de *(i)*, *(j)* e *(k)*, respectivamente. Figura 1. Para cada uma destas composições foram preparadas suspensões, com uma concentração de sólidos de 50,0 % massa/massa, contendo 12,0 % de solução ácida.

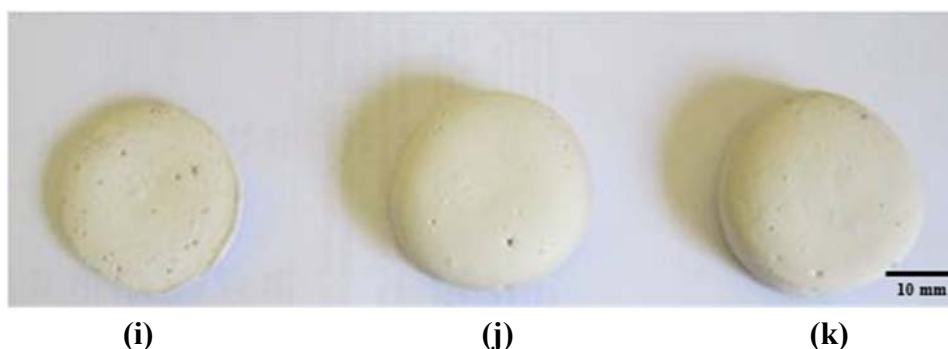


Figura 1 - *Coatings* formados com as suspensões contendo 5% (i), 10% (j) e 15% (k) de excesso de agente ligante na solução ácida.

A avaliação do poder de cobertura foi realizada em um plano inclinado de alumina com inclinações de 45° e 90°. Os planos inclinados receberam uma idêntica camada superficial da suspensão dos *coating* *i*, *j* e *k*. Após secagem de 10 min em temperatura ambiente, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico a 1100 °C, por 4 horas.

Foi escolhida a temperatura de 1100 °C por esta ser um típico patamar de encharque térmico das painéis de aciaria durante o ciclo de produção de aço, durante a etapa de pré-aquecimento do revestimento refratário. Nesta temperatura a oxidação do carbono já é claramente evidenciada, pois o início da oxidação do grafite presente no refratário MC ocorre por volta de 500 °C.

Os resultados mostraram que o poder de cobertura não depende da quantidade de excesso de agente ligante presente na solução ácida, sendo que as três composições apresentaram excelente poder de cobertura tanto nas paredes a 45° e 90°. O poder de cobertura foi avaliado por inspeção visual quanto ao recobrimento do substrato, antes e após o tratamento térmico. As três composições avaliadas apresentaram o mesmo grau de poder de recobrimento, como indicado na Figura 2.

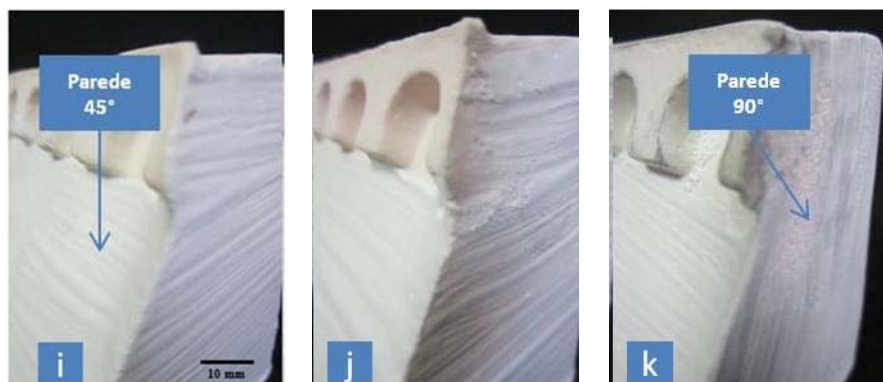


Figura 2 – Planos inclinados de alumina utilizados como substrato para avaliação do poder de cobertura das suspensões de *coating* contendo 5% (i), 10% (j) e 15% (k) de excesso de agente ligante na solução ácida.

Foram avaliadas três composições de *Coating*, desenvolvidas com base nos valores teóricos médios reportados pela literatura e principalmente com base nas observações experimentais dos comportamentos das misturas das soluções desta fase ligante desenvolvida [10,12].

A massa da carga refratária foi fixada e a quantidade de solução ácida foi dada como uma fração da carga, sendo de: a) 10 %, b) 20 % e c) 30 % em peso de solução ácida, contendo 5 % de excesso de agente formador de vidro. A adição de água foi realizada para que todas as suspensões ficassem com a mesma viscosidade.

As suspensões foram produzidas com carga refratária com tamanho médio de partícula abaixo de # 325. As suspensões foram avaliadas quanto ao poder de recobrimento e quanto ao poder de proteção contra a perda de carbono. Os resultados obtidos foram comparados com os resultados do *coating* comercial utilizado em painéis de aciaria. A Tabela 1 mostra a composição final dos *coatings* estudados. O *coating* comercial foi nomeado como *coating* de referência (*cr*).

Tabela 1 – Composições para a definição do *coating* (% em massa).

Composição	Carga	Solução Ácida	Água	Viscosidade (mPa.s)*
<i>Coating a</i>	55,0	5,6	39,4	800,0
<i>Coating b</i>	53,5	10,2	35,7	780,0
<i>Coating c</i>	54,0	16,2	29,8	820,0
Referência <i>cr</i> *	-	-	-	730,0 – 830,0

**cr*: *coating* comercial usado como referência.

A microestrutura do refratário MgO-C, utilizado para o desenvolvimento desta etapa do trabalho está mostrada na Figura 3. É possível observar que a matriz carbonácea e os agregados de MgO apresentam uma estrutura coesa e de baixa porosidade, propriedades necessárias para garantir o desempenho deste material em serviço.

Para manter esta estrutura coesa e para garantir a manutenção das propriedades do material, se faz necessário utilizar um *coating* protetor durante a etapa de aquecimento inicial de revestimentos refratários novos de painéis de aciarias.

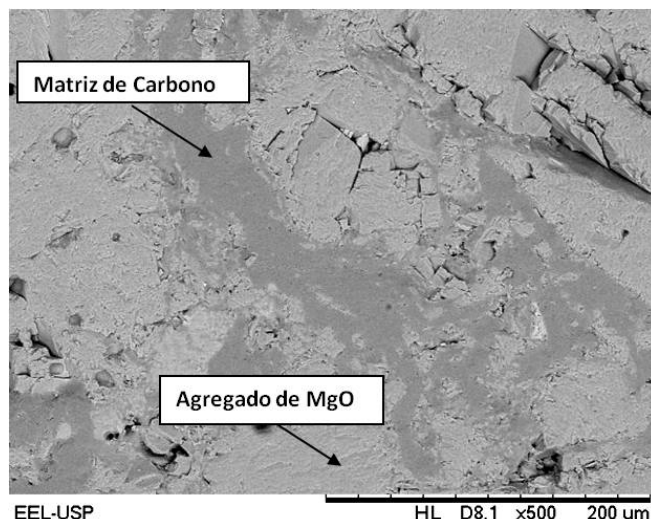


Figura 3 – Imagem em MEV da microestrutura do refratário MgO-C novo, mostrando a coesão entre a matriz de carbono e os agregados de MgO.

A documentação fotográfica (Figura 4) das amostras tratadas ao ar em diferentes temperaturas (600, 800, 1000 e 1100 °C) por 250 minutos mostra que é possível observar visualmente a severidade da oxidação do carbono em função do aumento de temperatura.

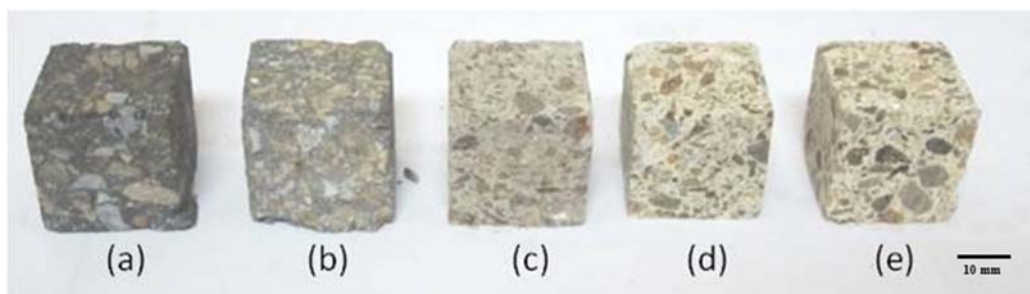


Figura 4 – Perfil comparativo da oxidação das amostras de MgO-C: (a) refratário novo, (b) oxidado a 600°C, (c) oxidado a 800°C, (d) oxidado a 1000°C e (e) oxidado a 1100°C. Todas as amostras foram oxidadas por 250 minutos, sem proteção.

A Figura 5 mostra a oxidação do refratário MgO-C em função do tempo para as temperaturas de 600, 800, 1000 e 1100°C. As curvas de oxidação são dadas em função da perda de massa por área exposta dos cubos a oxidação [g/m²]. Nota-se claramente que a oxidação inicial, em todas as temperaturas analisadas é extremamente severa, ocasionando a perda quase instantânea do carbono presente na superfície do refratário.

Após aproximadamente 20 minutos, a perda de massa sofre um declínio devido ao início da oxidação do carbono contido no interior do volume das amostras. Esta etapa de oxidação depende da velocidade de difusão do oxigênio gasoso pela porosidade do refratário, sendo que esta difusão cresce rapidamente em função do aumento de temperatura.

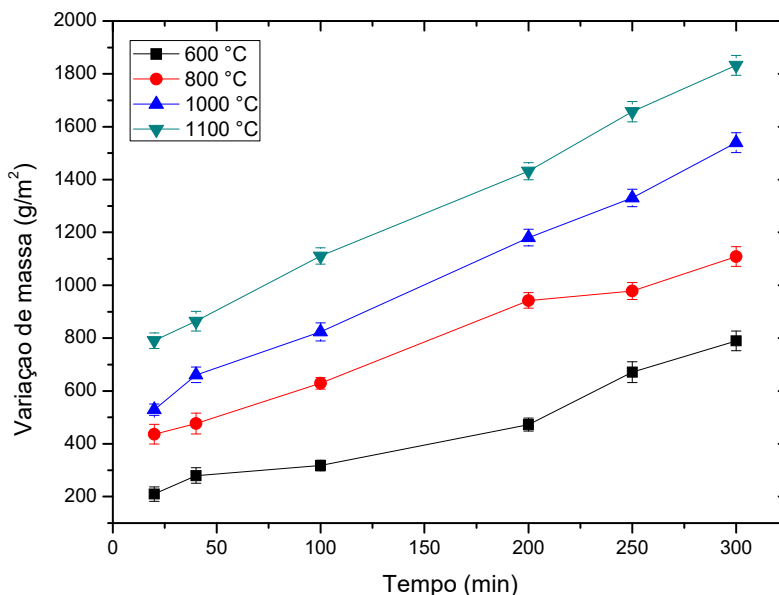


Figura 5 – Curvas de oxidação do refratário MgO-C em função do tempo para diversas temperaturas.

A Figura 6 mostra o resultado das curvas de oxidação realizada a 800°C, mostrando o efeito protetor oferecido pelas composições dos *coatings* *a*, *b* e *c* em comparação com o *coating* de referência *cr* e com uma amostra sem proteção. Nesta temperatura já ocorre uma oxidação acentuada do carbono presente na matriz, como indicado na Figura 5.

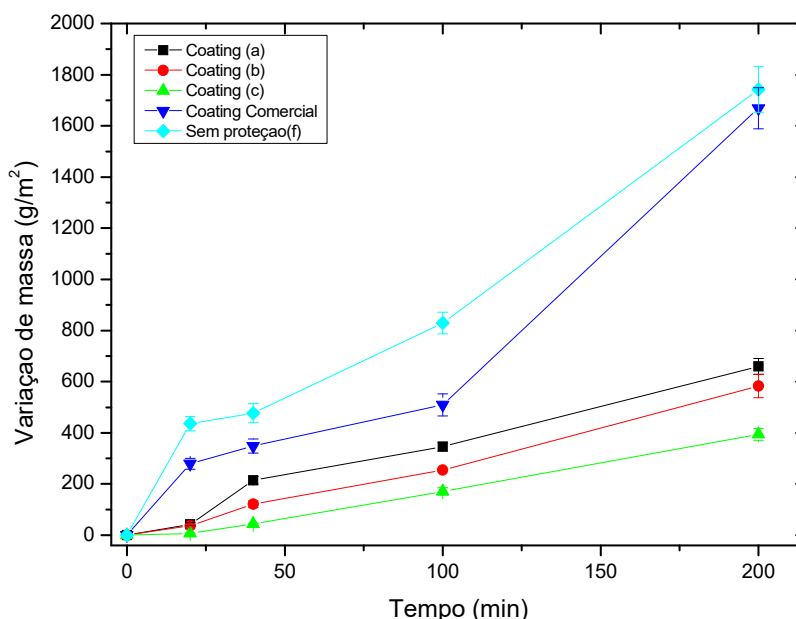


Figura 6 – Comparação do efeito de proteção das composições (*a*), (*b*) e (*c*) do *coating* em comparação com o *coating* *cr* e com uma amostra oxidada sem proteção (*f*) em função do tempo na temperatura de 800 °C.

Os resultados apresentados pela curva de oxidação comparativa da Figura 6, mostraram que a amostra sem proteção e a protegida com o *coating* usado como referência sofreram uma elevada oxidação inicial do carbono presente na superfície do refratário. Este fato evidenciou que este referido *coating* possui baixa eficiência de proteção contra a oxidação inicial do carbono. Essa baixa eficiência pode estar associada com o tipo de fase vítrea utilizada por este produto, provavelmente à base de silicato de sódio. Os vidros de silicato

de sódio possuem temperatura de transição vítrea entre 850 e 1000°C [9]. Provavelmente este *coating* de referência possui uma quantidade inadequada de agente fundente em sua composição. Além disso, este produto apresentou uma elevada perda de eficiência a partir de 100 minutos de oxidação, fato que pode estar associado ao aumento da fluidez da camada de *coating* em função do tempo de tratamento térmico.

As três composições avaliadas do *coating* apresentaram um bom efeito de proteção contra oxidação. Estas composições apresentaram um comportamento linear em todo o intervalo analisado.

Dentre os três produtos avaliados, o *coating c* (Tabela 1) obteve melhor desempenho, fato associado a maior quantidade de fase vítrea presente. A oxidação final apresentada pelo *coating c* em 200 minutos foi semelhante à oxidação que o *coating* de referência (*cr*) apresentou logo após a oxidação superficial do carbono, fato ocorrido em 20 minutos de ensaio. A composição “c” apresentou uma perda de carbono 73,36% inferior ao *coating* de referência (*cr*) e apresentou uma oxidação 77,38% inferior a amostra sem proteção.

O ajuste do tempo de armazenamento do *coating* desenvolvido (versão “c”) foi inicialmente projetado para atingir o tempo de armazenamento de quarenta e cinco dias. Após o desenvolvimento dos ensaios, foi possível obter estabilização da suspensão do *coating* por até 56 dias. Os aditivos selecionados para reduzir o tempo de formação de precipitados hidratados na suspensão do *coating* foram selecionados com base no estado da arte deste presente tema e por meio de ensaios preliminares [6,13,16,17].

Foram utilizados dois agentes estabilizantes: os aditivos A e B. Estes compostos possuem a habilidade de sequestrar íons livres das famílias alcalinos e alcalinos terrosos, os quais são majoritariamente responsáveis pela formação de precipitados hidratados na suspensão do *Coating*, reduzindo a trabalhabilidade e o tempo de estocagem do produto desenvolvido.

O ensaio foi desenvolvido simultaneamente em sete volumes de controle, sendo que todas foram preparadas com a composição do *Coating* “c”: a) suspensão padrão sem adições, b) suspensões contendo 2, 4 e 6% em peso do aditivo A e c) suspensões contendo 2, 4 e 6% do aditivo B. A viscosidade inicial destas suspensões foi ajustada para que todas possuísem a mesma faixa de viscosidade, de 750 a 850 mPa.s.

A Figura 7 mostra a evolução da viscosidade das suspensões do *coating* “c” em função do tempo para as composições contendo diferentes quantidades e tipos de agentes estabilizantes. É possível observar nestas figuras que a composição do *coating* sem adição de estabilizante possui estabilidade de suspensão inferior a 15 dias. Após este período a suspensão torna-se pastosa e perde trabalhabilidade. As composições com o aditivo B apresentaram viscosidade superior do que as composições que continham o aditivo A.

As composições avaliadas que continham o agente complexante A, apresentaram menor viscosidade em todo o período de tempo analisado. O teor deste composto (2, 4 e 6% em peso) não demonstrou promover melhorias adicionais à suspensão do *coating*. Tendo em vista este comportamento e objetivando o desenvolvimento de um produto de baixo custo, foi definido que o melhor agente antienvelhecimento para o *coating* desenvolvido é aditivo A, com teor de 2% em peso, pois este foi capaz de garantir a trabalhabilidade do *Coating* em até 56 dias, Figura 7.

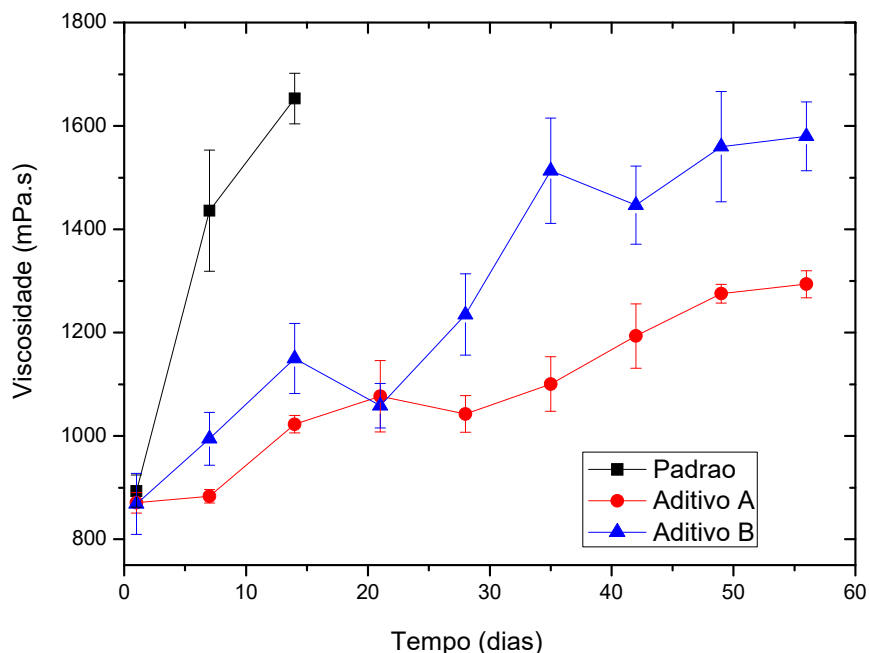


Figura 7 - Ajuste do tempo de armazenamento do *coating* em função da quantidade e tipo de aditivo utilizado: em comparação com o padrão sem estabilizante e com os aditivos A e B.

4 CONCLUSÃO

- Os estágios de oxidação apresentados pelo refratário MgO-C durante a etapa de aquecimento do revestimento refratário das placas de aciaria se mostrou potencialmente danoso a campanha deste revestimento refratário, revelando a necessidade da utilização de uma eficiente barreira de proteção contra esta oxidação inicial.
- O *coating* “c” desenvolvido mostrou grande desempenho quanto a efetiva proteção contra a oxidação do carbono do refratário MgO-C, inclusive revelando desempenho 73% superior ao produto comercial “cr” utilizado como comparação.
- Por meio da adição controlada do aditivo A (concentração de 2% em peso) foi possível elevar o tempo de armazenamento do *coating* por até 56 dias.
- O processo de patenteamento do produto desenvolvido foi iniciado juntamente com a agência USP de Inovação em outubro de 2014.

REFERÊNCIAS

- 1 W. Lee and R. Moore, “Evolution of in situ refractories in the 20th century,” *J. Am. Ceram. Soc.*, 410 [190553] 1385–1410 (1998).
- 2 S.M. Justus, S. Nascimento Silva, F. Vernilli, A. Mazine, R.G. Toledo, R.M. Andrade, O.R. Marques, E. Longo, *et al.*, “Post mortem study of Al₂O₃/SiC/C/MgAl₂O₄ ceramic lining used in torpedo cars,” *Ceram. Int.*, 31 [7] 897–904 (2005).
- 3 S.N. Silva, F. Vernilli, S.M. Justus, O.R. Marques, a. Mazine, J.B. Baldo, E. Longo, and J. a. Varela, “Wear mechanism for blast furnace hearth refractory lining,” *Ironmak. Steelmak.*, 32 [6] 459–467 (2005).
- 4 B. V. Almeida, R. Marinho de Faria, A.T.O. Vieira, S.N. Silva, and F. Vernilli, “Recycling of steelworks refractories: processing and properties,” *Ironmak. Steelmak.*, 9233 [March] 1–5 (2016).
- 5 Y. Koh, O. Kwon, S. Hong, H. Kim, and S. Lee, “Improvement in oxidation resistance of carbon by formation of a protective SiO₂ layer on the surface,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21 2407–2412 (2001).

- 6 Z. Aslanolu, "Performance of a ceramic frit anti-oxidation coating on a MgO-C refractory brick," *Ceram. Int.*, 37 [8] 3419–3423 (2011).
- 7 M.A. Faghihi-Sani and A. Yamaguchi, "Oxidation kinetics of MgO-C refractory bricks," *Ceram. Int.*, 28 [8] 835–839 (2002).
- 8 B.V. Almeida, S.N. Silva, J.M.G. Lopes, R.L. Passos, E. Longo, and F. Vernilli, "Implementation of convective heating in Companhia Siderúrgica Nacional blast furnace runners," *Appl. Therm. Eng.*, 51 [1-2] 1351–1358 (2013).
- 9 I.M.G. Santos, "Desenvolvimento de coating cerâmico para prevenção contra oxidação de carbono em alta temperatura;" 135 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1997.
- 10 W.D. Kingery, H.K. Bowen, and D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd ed. S, John Wiley & Sons, INC, Massachusetts, 1953.
- 11 W. Lu and D.D.L. Chung, "Oxidation protection of carbon materials by acid phosphate impregnation," *Carbon N. Y.*, 40 [8] 1249–1254 (2002).
- 12 M.R. Morelli, "Ligação fosfórica em massas plásticas refratárias;" 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1987.
- 13 D. Chen, L. He, and S. Shang, "Study on aluminum phosphate binder and related Al₂O₃-SiC ceramic coating," *Mater. Sci. Eng. A*, 348 [1-2] 29–34 (2003).
- 14 G. Tricot, D. Coillot, E. Creton, and L. Montagne, "New insights into the thermal evolution of aluminophosphate solutions: A complementary XRD and solid state NMR study," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 28 [6] 1135–1141 (2008).
- 15 A. Eisazadeh, K.A. Kassim, and H. Nur, "Morphology and BET surface area of phosphoric acid stabilized tropical soils," *Eng. Geol.*, 154 36–41 (2013).
- 16 V. a. Shevchuk and V. V. Silberschmidt, "Analysis of damage evolution in thick ceramic coatings," *Mater. Sci. Eng. A*, 426 [1-2] 121–127 (2006).
- 17 J.C. Han, "Thermal shock resistance of ceramic coatings," *Acta Mater.*, 55 [10] 3573–3581 (2007).