

APROVEITAMENTO DO RESÍDUO DA INCINERAÇÃO DE COURO COMO FONTE DE CROMO NA PRODUÇÃO DE AÇO INOXIDÁVEL¹

Nestor Cezar Heck²
Ivo André Homrich Schneider³
Antônio Cezar Faria Vilela⁴
Jeferson Leandro Klug⁵

Resumo

No Estado do Rio Grande do Sul opera uma planta piloto que incinera resíduos do setor coureiro-calçadista. O processo de gaseificação/combustão gera uma cinza contendo alto teor de cromo (~55% Cr₂O₃). Esta cinza poderia ser aproveitada na produção de aço inoxidável, para a adição de cromo. O objetivo do presente trabalho foi estudar o sistema Fe-Cr-O-Ca-Si com o auxílio da termodinâmica computacional, considerando a adição da cinza na produção de aço. Quanto à metodologia, a adição do óxido de cromo foi simulada com o uso do aplicativo FactSage 5.3.1, partindo de sistemas simples, seguindo a seqüência: Fe-Cr-O, Fe-Cr-O-Ca, Fe-Cr-O-Si e Fe-Cr-O-Ca-Si. Considerações foram feitas sobre a possibilidade de redução do Cr₂O₃ presente na cinza. Verificou-se que a quantidade de silício necessária para reduzir determinada quantidade de Cr₂O₃ pode ser calculada através do aplicativo FactSage.

Palavras-chave: Termodinâmica computacional; Aço inoxidável; Resíduo coureiro-calçadista.

UTILIZATION OF A INCINERATED FOOTWEAR LEATHER WASTE AS A CHROMIUM SOURCE IN THE STAINLESS STEEL PRODUCTION

Abstract

In Rio Grande do Sul State (Brazil) has been working a pilot plant that burns footwear leather waste. The gasification/combustion process generates an ash with high chromium content (~55% Cr₂O₃). This ash could be used in the stainless steel production. The aim of this work was to study the Fe-Cr-O-Ca-Si system with the aid of the computational thermodynamics, considering ash addition in the stainless steel production. Regarding to the methodology, the addition of chromium oxide has been simulated through the software FactSage 5.3.1, following the sequence: Fe-Cr-O, Fe-Cr-O-Ca, Fe-Cr-O-Si e Fe-Cr-O-Ca-Si. A study has been done considering the Cr₂O₃ reduction from the ash. The amount of silicon necessary for the reduction of Cr₂O₃ can be calculated through the FactSage software.

Key words: Computational thermodynamics; Stainless steel; Footwear leather waste

¹ Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.

² Dr.-Ing, Núcleo de Termodinâmica Computacional para a Metalurgia, NTCm, professor do DEMET e PPGEM, Escola de Engenharia, UFRGS, Porto Alegre, RS

³ Dr., Laboratório de Estudos Ambientais para a Metalurgia, LEAMET, professor do DEMET e PPGEM, Escola de Engenharia, UFRGS, Porto Alegre, RS

⁴ Dr.-Ing, Laboratório de Siderurgia, LASID, professor do DEMET e PPGEM, Escola de Engenharia, UFRGS, Porto Alegre, RS

⁵ Engenheiro Metalúrgico, mestrando do PPGEM, Escola de Engenharia, UFRGS, Porto Alegre, RS

1 INTRODUÇÃO

Grande parte dos resíduos sólidos provenientes dos curtumes – aparas, serragem de rebaixadeiras e lixadeiras – possuem cromo em sua composição. Através de uma planta piloto de gaseificação e combustão de resíduos sólidos da indústria coureiro-calçadista, vem sendo estudada uma rota para a diminuição do volume de resíduos e minimização de custos em aterros. Este processo, contudo, não produz somente gases e energia, mas acaba gerando, como subproduto, uma cinza rica em óxido de cromo (em torno de 55% em massa). A Tabela 1 mostra uma análise realizada por fluorescência de raios-X para esta cinza. Pelas suas características, a cinza pode ser empregada como matéria-prima em diferentes segmentos industriais, dentre os quais a produção de couro, pigmentos e metais⁽¹⁾.

Tabela 1. Análise química realizada por fluorescência de raios-X em cinzas do resíduo coureiro-calçadista incinerado

Componente	% (massa)
Cr ₂ O ₃	55,91
SiO ₂	23,58
Al ₂ O ₃	7,35
SO ₄	2,81
Fe ₂ O ₃	2,59
TiO ₂	1,53
P ₂ O ₅	1,59
CaO	1,20
Na ₂ O	1,08
K ₂ O	0,79
Cl	0,72
MnO	ND
MgO	ND

Fonte: Godinho et al.⁽¹⁾

Na metalurgia utilizam-se ferroligas para a adição de cromo na produção de vários aços, dentre os quais, os mais importantes são os aços inoxidáveis. Estas ferroligas poderiam ser substituídas parcialmente pelo resíduo da incineração supracitada. Assim, obter-se-ia uma fonte alternativa de cromo para o processo, com redução dos custos de produção. Além disso, seria obtida a solução para o problema da disposição deste resíduo, classificado como Classe I – perigoso –, segundo a norma ABNT - NBR 10004 / 2004.

Em uma das rotas para a produção de aço inoxidável, a carga – normalmente composta de sucata, escorificantes e ligas – é fundida em forno elétrico a arco (FEA) sob condições oxidantes. Ainda neste reator, após a fusão da carga são adicionados redutores (como Fe-Si 75% e alumínio) para recuperar o cromo contido sob a forma de óxido na escória. As cinzas adicionadas ao reator devem participar desta redução, contribuindo para aumentar o teor de cromo no banho líquido.

Na seqüência, o aço líquido segue para as outras etapas de fabricação, tais como forno-panela, VOD (*Vacuum Oxygen Decarburizing*) e lingotamento contínuo. O alto teor de cromo da cinza sugere o seu uso na produção de aço inoxidável, visto que este é um insumo caro para as siderúrgicas. No entanto, na sua composição química vê-se que ele possui elementos causadores de problemas na produção de aço: fósforo, enxofre e silício. O fósforo é o elemento mais crítico na fabricação de aço inoxidável, pois a sua eliminação do banho metálico contendo cromo é muito difícil. O fósforo causa fragilidade

a frio no aço. O enxofre também é crítico, por causar fragilidade a quente no produto. Quanto ao silício, não pode existir em teores elevados no metal, pois a sua oxidação é bastante exotérmica, podendo causar danos aos refratários.

A produção de aço inoxidável pode ser simulada através da termodinâmica computacional. Essa ferramenta é muito interessante, pois é capaz de fornecer informações básicas sobre soluções e a concentração de seus constituintes, em um dado sistema complexo, a uma certa temperatura e pressão.⁽²⁾

Quaisquer resultados obtidos através de simulação necessitam de validação (ao menos parcial); assim pode-se ganhar a confiança necessária para aceitar os resultados. No presente artigo, dados termodinâmicos da literatura são utilizados para a validação.

O objetivo do presente trabalho é estudar o sistema Fe-Cr-O-Ca-Si com o auxílio do aplicativo FactSage. Deseja-se a elaboração de um modelo que revele as fases em equilíbrio, a 1700°C, para o entendimento das reações básicas de redução do óxido de cromo que ocorrem no FEA. Este modelo deve ser validado através de diagramas de fases da literatura.

Este trabalho se insere em um projeto mais amplo, que tem como objetivo analisar a possibilidade de utilização do resíduo em questão como matéria-prima na produção do aço inoxidável.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Modelamento Termodinâmico

Este trabalho segue a premissa de que, a partir da determinação de equilíbrios locais, pode-se entender um sistema como um todo. Para o modelamento do reator FEA, foram analisados equilíbrios dos sistemas Fe-Cr-O, Fe-Cr-O-Ca, Fe-Cr-O-Si e Fe-Cr-O-Ca-Si, à 1700°C.

Adotou-se a postura de começar de sistemas simples, com crescente grau de complexidade, com o objetivo de obter uma melhor visão de um sistema complexo.

2.2 Aplicativo e Dados Termodinâmicos

O software utilizado para o modelamento termodinâmico é o FactSage 5.3.1, descrito por Bale et al.⁽³⁾ As condições de equilíbrios heterogêneos complexos são determinadas pela utilização de um algoritmo minimizador de energia de Gibbs, deste aplicativo, através do módulo *Equilib*. Para realizar isso, contudo, são necessários bancos de dados de substâncias puras e de soluções.

Os seguintes bancos de dados foram empregados:

- FactSage 5.00 soluções (2001), contendo dados de fases soluções;
- FactSage 5.00 compostos (2001), contendo dados de 4429 compostos sólidos, líquidos, gasosos e iônicos.

2.3 Soluções e Constituintes

A Tabela 2 mostra as fases do tipo mistura (solução) e seus constituintes que efetivamente tomaram parte nos cálculos de equilíbrio termodinâmico do sistema (o aplicativo pode manipular simultaneamente até quarenta fases deste tipo em um único cálculo de equilíbrio). As fases do tipo composto estavam disponíveis em um número muito maior, na ordem da centena.

Tabela 2. Fases do tipo mistura (solução) e seus constituintes (cujas massas são calculadas pelo aplicativo) de importância neste estudo.

EF*	Denominação	Constituintes
S	FACT-FeSP	FeCr ₂ O ₄ , Fe ₃ O ₄
S	FACT-CaSP	CaCr ₂ O ₄ , CaFe ₂ O ₄
L	FACT-SLAG	FeO, SiO ₂ , CaO, Fe ₂ O ₃ , CrO, Cr ₂ O ₃
S	FACT-MeO	FeO, Fe ₂ O ₃ , CaO
S	FACT-CORU	Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃
L	FACT-FeLQ	Fe, Ca, Cr, O, Si, CaO, CrO, SiO, Cr ₂ O
S	SGTE-'BCC_A2'**	Cr, Fe, O

Fonte: aplicativo FactSage.

* Estado físico; S = sólido, L = líquido; ** A fase BCC_A2 pertence ao banco de dados SSL92N05 da SGTE (Scientific Group Thermodata Europe)

A fase 'ferro líquido' (FeLQ) contempla o conceito de 'associados' como, por exemplo, M*O e M₂*O, descrito em Jung e col.⁽⁴⁾ Segundo os criadores deste conceito, é possível representar de forma mais adequada do que no modelo clássico de Wagner a forte interação que existe entre o oxigênio dissolvido e alguns solutos presentes no ferro líquido.

As fases Cr₂O₃ e FeO·Cr₂O₃ estão representadas nos dados termodinâmicos como soluções sólidas, CORU e FeSP, respectivamente, e não como compostos. Já o composto Cr₃O₄ foi incluído nos cálculos pois, de acordo com o diagrama de equilíbrio Cr-O, esta fase existe acima de aproximadamente 1650°C.⁽⁵⁾

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Sistema Fe-Cr-O

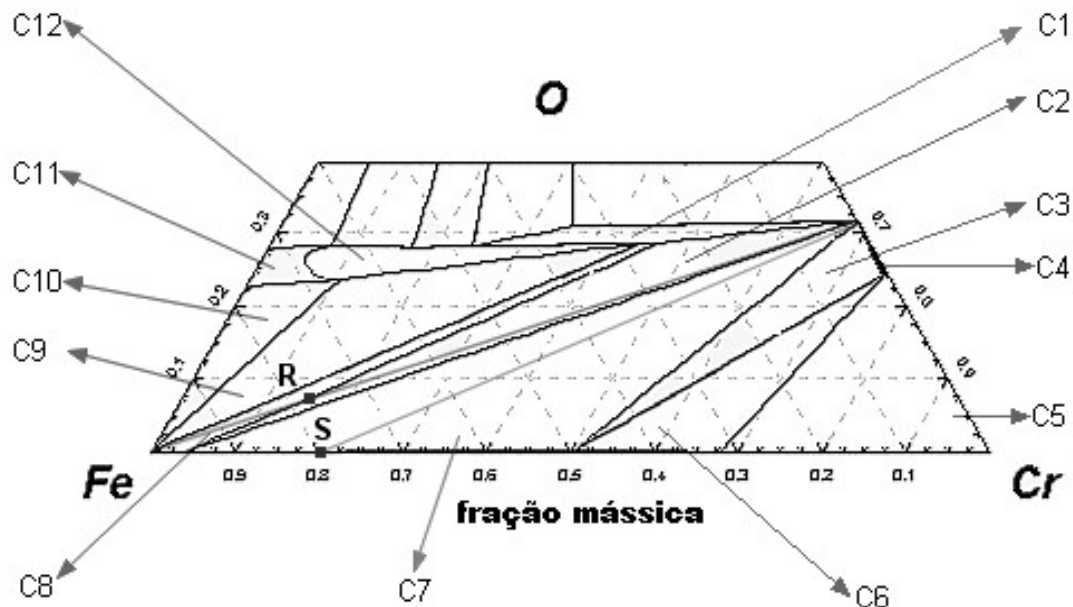
Nas considerações referentes a este sistema e aos sistemas subseqüentes, por simplicidade, não se considerou o fato de o banho já possuir óxido de cromo devido à oxidação que naturalmente ocorre ao se fundir sucata de aço inoxidável em um FEA.

A Figura 1 mostra parte do diagrama ternário Fe-Cr-O calculado com o FactSage para a temperatura de 1700°C e volume constante.

Adicionando-se um pouco de Cr₂O₃ a um sistema que contém inicialmente apenas ferro – com o intuito de simular a adição da cinza ao banho –, o equilíbrio se estabelece em um ponto do sistema onde há um campo binário, com equilíbrio entre as fases: ferro líquido e espinélio de ferro (C8 e linha cinzenta que liga o Fe ao Cr₂O₃, Figura 1). O ferro, atuando como um redutor, reduz parte do óxido de cromo, oxidando-se. O teor de Cr na fase ferro líquido, nesta região, contudo, é muito pequeno. Na medida em que mais óxido de cromo é adicionado ao sistema, a composição global (em termos de Fe, Cr e O) atinge a fronteira com o campo ternário (indicado como "R" na Figura 1), campo que apresenta o equilíbrio entre as fases: ferro líquido, espinélio de ferro e Cr₂O₃. O teor de Cr do ferro líquido, a partir deste ponto, permanece invariável, com aproximadamente 4% Cr em massa – e é muito pequeno para os objetivos de recuperação do cromo da cinza.

Uma análise um pouco mais próxima da realidade – considerando-se que o FEA contém inicialmente sucata de aço inox – mostra que o sistema inicia com a composição aproximada daquela do ponto "S" na Figura 1 (ignorando-se propositalmente o teor de Ni). A adição de qualquer quantidade de óxido de cromo levará o sistema 'imediatamente' ao campo binário (C7), com equilíbrio entre as

fases: ferro líquido e Cr_2O_3 . Adições posteriores modificarão apenas a proporção entre as duas fases em equilíbrio – isto se deve à existência de *tie-lines* (linhas de correspondência) entre as duas fases. Num diagrama binário este fato é bem conhecido e leva o nome de *regra da alavanca* ou *da balança*. Salienta-se que o teor de cromo na fase ferro líquido permanece constante – o que indica que o poder redutor do ferro é anulado pela elevada concentração inicial de cromo no banho.



Fonte: calculado com o aplicativo FactSage.

Figura 1. Diagrama ternário Fe-Cr-O, a 1700°C, mostrando as fases presentes nas principais regiões:

- | | |
|---|---|
| C1 = espinélio de ferro + Cr_2O_3 | C6 = escória líquida + ferro líquido + alfa |
| C2 = espinélio de ferro + Cr_2O_3 + ferro líquido | C7 = ferro líquido + Cr_2O_3 |
| C3 = escória líquida + ferro líquido + Cr_2O_3 | C8 = espinélio de ferro + ferro líquido |
| C4 = escória líquida + Cr_3O_4 | C9 = espinélio de ferro + ferro líquido + escória líquida |
| C5 = escória líquida + alfa | C10 = escória líquida + ferro líquido |
| | C11 = escória líquida |
| | C12 = escória líquida + espinélio de ferro |

3.2 Sistema Fe-Cr-O-Ca

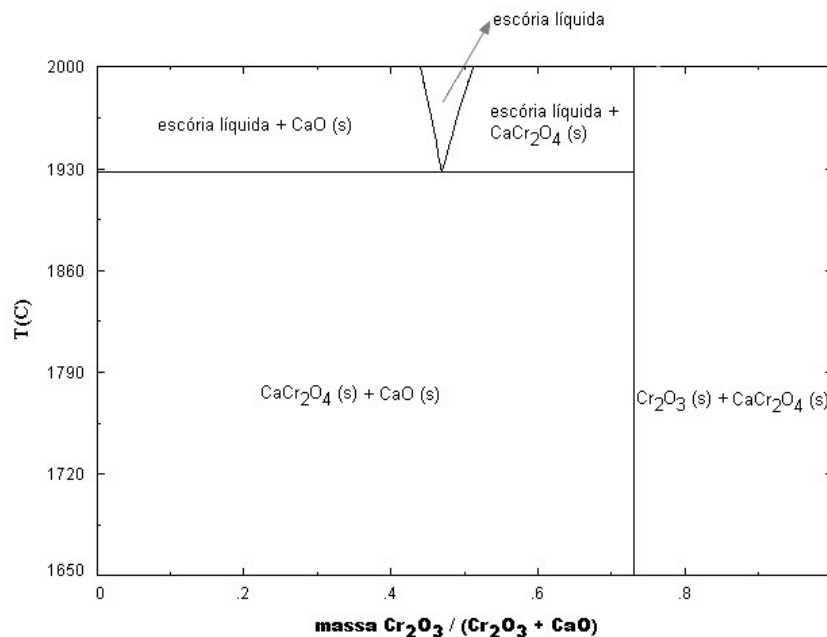
Este sistema é importante porque a fusão da sucata no FEA acontece na presença da cal.

Adicionando-se CaO a um sistema Fe-Cr (Fe:Cr = 74:18) à temperatura de 1700°C e volume constante, até a quantidade de 58,6 kg CaO/ t Fe, constata-se que as únicas fases presentes são: a atmosfera ($p\text{O}_2 = 2,4 \times 10^{-17}$ atm), o banho e a cal.

O efeito da adição do óxido de cromo ao sistema será o retorno da fase espinélio ao equilíbrio – desta vez, porém, ao invés do espinélio de ferro, o espinélio de cálcio: $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 - \alpha$. A atmosfera continua redutora, com pressão de oxigênio um pouco mais elevada ($p\text{O}_2 = 7,6 \times 10^{-12}$ atm), correspondendo àquela da decomposição do Cr_2O_3 . Enquanto a fração mássica de Cr_2O_3 for menor do que ~0,73 – no sistema CaO- Cr_2O_3 –, o óxido de cromo reagirá totalmente com a cal, desaparecendo do

sistema. Conclui-se que a interação entre os dois óxidos se comporta de acordo com o diagrama binário simples CaO-Cr₂O₃ (Figura 2), que é apresentado na literatura sob condições oxidantes e redutoras,⁽⁶⁾ mesmo com a presença de grande quantidade de ferro metálico (do banho) no sistema. Isto se deve à grande afinidade do Cr e do Ca com o oxigênio, bem como das quantidades relativas entre os metais e o gás.

Verifica-se que as transformações mencionadas acabam por não afetar o teor de cromo do banho, deixando-o praticamente inalterado.



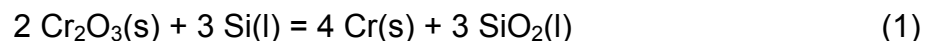
Fonte: calculado com o aplicativo FactSage.

Figura 2. Diagrama binário CaO-Cr₂O₃, a 1700°C, sob cond. redutoras.

3.3 Sistema Fe-Cr-O-Si

Das simulações realizadas anteriormente fica demonstrada a necessidade da presença de *redutores* no sistema para a incorporação de cromo ao banho metálico. Cálculos foram realizados considerando o silício – utilizado na prática industrial como redutor do cromo da escória.

A seguinte equação descreve a redução do Cr₂O₃ pelo silício:



A redução do Cr₂O₃ descrita pela Equação 1 é espontânea – visto que o seu ΔG° a 1700°C é negativo: -415,1 kJ (valor calculado com o aplicativo FactSage).

Considerando um sistema Fe-Cr (Fe:Cr = 74:18) à temperatura de 1700°C e volume constante, contendo 15,1 kg de Cr₂O₃ / t Fe, e com Si adicionado até a quantidade de 10 kg Si / t Fe, verifica-se que todo o Si adicionado vai para a fase ferro líquido. Ou seja, o Cr₂O₃ não é reduzido para estas quantidades.

Isto pode ser entendido considerando que, no sistema contendo sucata de aço inoxidável, o alto teor de ferro diminui sensivelmente a atividade do silício (dissolvido no banho), o que aumenta o valor do termo Q da 'equação da reação isotérmica':⁽⁷⁾

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln Q \quad (2)$$

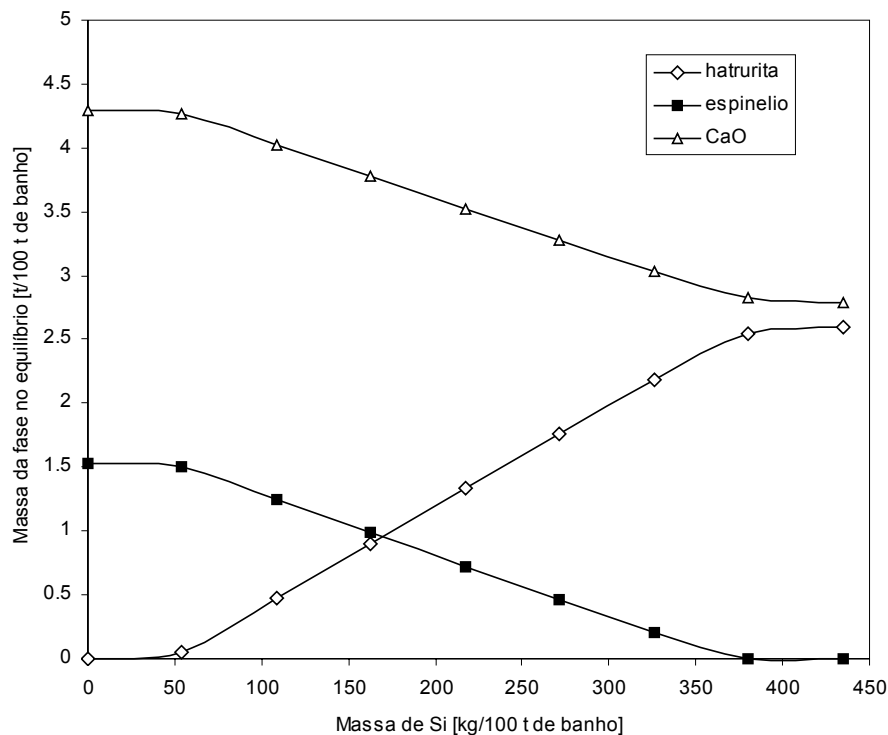
onde:

- ΔG = variação de energia livre de Gibbs da reação;
- ΔG° = variação de energia livre de Gibbs padrão da reação;
- R = constante universal dos gases;
- T = temperatura absoluta;
- K = constante de equilíbrio;
- Q = quociente de atividades.

3.4 Sistema Fe-Cr-O-Ca-Si

Tendo-se visto que a redução do Cr_2O_3 pelo silício não é possível para as quantidades analisadas e que, além disso, sabendo-se que a cal participa da fusão da sucata em nível industrial, é natural que seja avaliada a redução do Cr_2O_3 (pelo Si) na presença deste insumo.

Já foi demonstrado no presente trabalho que a presença da CaO transforma prontamente o Cr_2O_3 em espinélio ($\text{CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3-\alpha$) – considerando a fração mássica de Cr_2O_3 menor do que 0,73, Figura 2.



Fonte: calculado com o aplicativo FactSage.

Figura 3. Efeito da adição de silício em um sistema banho e 'escória' ($\text{CaO} + \text{CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3-\alpha$), à 1700°C

Cálculos foram realizados para se avaliar o efeito da adição de silício a um sistema Fe-Cr (Fe:Cr = 74:18) à temperatura de 1700°C e volume constante, contendo 15,1 kg de Cr_2O_3 / t Fe e 58,6 kg CaO / t Fe. Produz-se assim uma 'escória' contendo CaO e $\text{CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3-\alpha$.

As seguintes fases participam da 'escória' no equilíbrio (Figura 3): espinélio de cálcio, CaO e hatrurita ($\text{Ca}_3\text{SiO}_5(\text{s})$). A existência da hatrurita é prevista pelo diagrama de fases ternário CaO-SiO₂-Cr₂O₃, encontrado na literatura.⁽⁸⁾

Três regiões se tornam evidentes para as curvas da Figura 3, à medida que silício é adicionado ao sistema:

- na primeira região, as quantidades de espinélio de cálcio, cal e hatrurita permanecem constantes. Isto acontece porque o silício adicionado ao sistema é totalmente incorporado ao banho metálico;
- na segunda região, as quantidades de espinélio de cálcio e de CaO diminuem linearmente com a adição de Si, pois forma-se a nova fase hatrurita. Nesta transformação, o cromo é 'liberado' para o banho metálico. Assim, é nesta região que o teor de cromo do banho aumenta;
- a partir da extinção do espinélio de cálcio – terceira região – as quantidades de cal e hatrurita tornam-se constantes. O espinélio de cálcio (que contém o cromo) já está totalmente reduzido (cromo metálico) e, por esta razão, o teor de cromo do banho líquido não mais sofre alterações com posteriores adições de silício. É interessante ressaltar que a quantidade da fase hatrurita também permanece constante com a adição de silício, muito embora o cromo não seja necessário para esta fase.

Considerando a Figura 3, pode-se afirmar que a formação da fase hatrurita está relacionada à redução do espinélio de cálcio.

Sabe-se que sem a adição de silício ao sistema em questão, todo o Cr₂O₃ está na forma de espinélio de cálcio. Verifica-se através da Figura 3 que a hatrurita, além de receber a cal oriunda da decomposição do espinélio de cálcio, também recebe parte da cal previamente adicionada.

Verificou-se que as mesmas transformações observadas na Figura 3 se repetem, mesmo utilizando-se quantidades diferentes de Cr₂O₃ – mantendo-se a quantidade de cal constante.

4 CONCLUSÕES

Para o sistema Fe-Cr-O, considerando a fusão da sucata de aço inox, a adição de qualquer quantidade de Cr₂O₃ leva ao equilíbrio entre as fases ferro líquido e Cr₂O₃. O teor de cromo na fase ferro líquido permanece constante.

Para o sistema Fe-Cr-O-Ca, que considera a fusão da sucata na presença da cal, no equilíbrio, a adição de uma certa quantidade de Cr₂O₃ o transforma em espinélio de cálcio ($\text{CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$). Verifica-se que o diagrama binário simples CaO-Cr₂O₃ é seguido, mesmo com o alto teor de Fe do sistema. O teor de cromo na fase ferro líquido ainda permanece constante com a adição de Cr₂O₃.

Considerando o sistema Fe-Cr-O-Si, verifica-se através de cálculos com o FactSage que a redução do Cr₂O₃ com o silício não é possível, para as quantidades analisadas. Todo o silício que for adicionado vai diretamente para o banho metálico. Isto pode ser entendido considerando que, no sistema contendo sucata de aço inoxidável, o ferro causa variações significativas na atividade do silício, dificultando a redução de Cr₂O₃.

No sistema Fe-Cr-O-Ca-Si, a redução do Cr₂O₃ torna-se possível. O Cr₂O₃ adicionado transforma-se prontamente em espinélio de cálcio, pois reage com a cal. Adicionando-se silício para um teor fixo de Cr₂O₃ (a partir de uma determinada quantidade de silício) ocorrem simultaneamente: a redução do espinélio de cálcio (até seu completo desaparecimento do sistema) e a formação da fase hatrurita. O final da redução do espinélio de cálcio coincide com o fim da formação da fase hatrurita.

Disso conclui-se, para o sistema Fe-Cr-O-Ca-Si, que a quantidade de silício necessária para a redução de Cr_2O_3 pode ser prontamente prevista através do aplicativo FactSage.

Para a avaliação da incorporação de cromo do resíduo em questão, seriam importantes ainda experimentos em escala de laboratório. Tais experimentos envolveriam a fusão de sucata de aço inoxidável, com a adição do resíduo, de redutores e de escorificantes.

Agradecimentos

Um dos autores (Jeferson Leandro Klug) agradece ao CNPq pelo auxílio recebido (bolsa de mestrado).

REFERÊNCIAS

- 1 GODINHO, M.; MARCILIO, N. M.; VILELA, A. C. F. V.; MASOTTI, L.; MARTINS, C. B. Gasification and combustion of the footwear leather wastes. The Journal of the American Leather Chemists Association, 2007.
- 2 HECK, N. C.; VILELA, A. C. F. Análise Termodinâmica Computacional da Produção de Aço Inoxidável – Fundamentos. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 60., 2005, Belo Horizonte. São Paulo: ABM, 2005. p. 716-727.
- 3 BALE, C.W.; CHARTRAND, P.; DEGTEROV, S.A.; ERIKSSON, G.; HACK, K.; BEN MAHFOUD, R.; MELANÇON, J., PELTON, A.D.; PETERSEN, S. FactSage thermochemical software and databases. Calphad, v. 26, n. 2, p. 189-228, jun. 2002
- 4 JUNG, I-H.; DECTEROV, S.A.; PELTON, A.D. A Thermodynamic Model for Deoxidation Equilibria in Steel. Metallurgical and Materials Transactions B, v. 35B, p. 493-507, jun. 2004.
- 5 TOKER, N.Y.; DARKEN, L.S.; MUAN, A. Phase relations and Thermodynamics of the System Fe-Cr-O in the Temperature Range of 1600°C to 1825°C (1873 to 2098 K) under Strongly Reducing Conditions. Metallurgical Transactions B, v. 22B, p. 689-703, out 1991.
- 6 LEVIN, E.M.; ROBBINS, C.R.; MCMURDIE, H. F. Phase Diagrams for Ceramists. Columbus: The American Ceramic Society, 1985. v. I, p. 47, Fig. 37.
- 7 LÚCIO, A. Físico-Química Metalúrgica – 1ª Parte. Departamento de Engenharia Metalúrgica, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1981.
- 8 LEVIN, E.M.; ROBBINS, C.R.; MCMURDIE, H. F. Phase Diagrams for Ceramists. Columbus: The American Ceramic Society, 1985. v. I, p. 226, fig. 651.