

AValiação TERMODINÂMICA DO SISTEMA CaO-SiO₂-MgO-CrO_x¹

Nestor Cezar Heck²
Antônio Cezar Faria Vilela³
Jeferson Leandro Klug⁴

Resumo

Escórias podem ser utilizadas sob diferentes condições, as quais podem variar de oxidantes (equilíbrio com a atmosfera) a fortemente redutoras (existentes em fornos utilizados para a redução de minérios). No caso de escórias contendo cromo, variações na pressão de oxigênio do sistema afetam de forma significativa a sua composição, por alterar a valência desse metal. O objetivo do presente trabalho é avaliar a influência da pressão de oxigênio no comportamento de escórias que contêm cromo. Utilizou-se a ferramenta computacional *FactSage* (versão 5.5) e os bancos de dados do grupo FACT. Escórias de diferentes composições foram estudadas: CaO-CrO-Cr₂O₃, CaO-CrO-Cr₂O₃-SiO₂ (N_{CaO}/N_{SiO₂}=1) e CaO-CrO-Cr₂O₃-SiO₂-MgO 1). Observaram-se duas condições especialmente interessantes: escórias saturadas com cromo metálico e escórias saturadas com óxido de cromo.

Palavras-chave: Escórias; Aço inoxidável; Termodinâmica computacional.

THERMODYNAMIC EVALUATION OF THE SYSTEM CaO-SiO₂-MgO-CrO_x

Abstract

Slags may be studied and used under greatly different conditions, from that of atmospheric air to the strongly reducing conditions of smelting furnaces. For chromium containing slags, changes in oxygen pressure noticeably affect its composition, because of the multivalence state of chromium ions in slags. Aim of the current paper is to evaluate the influence of the oxygen pressure in the behavior of chromium containing slags. This influence was determined with the assistance of the *FactSage* software (version 5.5) and databases from the FACT group. Slags of different compositions were studied: CaO-CrO-Cr₂O₃, CaO-CrO-Cr₂O₃-SiO₂ e CaO-CrO-Cr₂O₃-SiO₂-MgO (N_{CaO}/N_{SiO₂}=1). Two conditions were specially interesting: metallic chromium saturated slags and chromium oxide saturated slags.

Key words: Slags; Stainless steel; Computational thermodynamics

¹ Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil

² Dr.-Ing. Professor, Núcleo de Termod. Comput. para a Metal. - NTCm, DEMET, PPGEM, UFRGS

³ Dr.-Ing. Professor, Laboratório de Siderurgia - LASID, DEMET, PPGEM, UFRGS

⁴ Doutorando, MSc., Eng. Metal., PPGEM, UFRGS

1 INTRODUÇÃO

Escórias são soluções líquidas compostas principalmente de óxidos metálicos e silicatos que flutuam sobre os metais fundidos. A importância das escórias para a indústria do ferro e do aço é demonstrada pelo provérbio: 'Tome conta da escória e o aço cuidará de si próprio'.⁽¹⁾

Nem todas as substâncias que flutuam sobre os metais fundidos são líquidas; apesar disso, o termo escória continua sendo aplicado. Uma escória parcialmente líquida consiste de um ou mais minerais sólidos (silicatos, óxidos, carbeto, sulfeto, etc.) 'misturados' com o líquido. Do ponto de vista da Termodinâmica Metalúrgica, é importante reconhecer que tanto o líquido como os minerais sólidos – sejam eles compostos ou *soluções* sólidas – são classificados como *fases*.

Rosenqvist⁽²⁾ afirma que as escórias podem ser estudadas e utilizadas sob diferentes condições, as quais podem variar de oxidantes (equilíbrio com a atmosfera) a fortemente redutoras (existentes em fornos utilizados para a redução de minérios). Para escórias constituídas dos óxidos 'brancos' SiO₂, Al₂O₃, CaO e MgO, variações na pressão de oxigênio não afetam de forma significativa a sua composição. No entanto, para escórias contendo manganês, cromo, titânio, e óxidos de ferro, a situação muda drasticamente.

Diagramas de fases podem se modificar de acordo com a pressão do sistema. Este é o caso das escórias que contêm cromo, e a explicação para esse fenômeno está relacionada ao comportamento multivalente dos íons de cromo,⁽³⁾ para o qual diversos estados de oxidação são possíveis: Cr²⁺, Cr³⁺, Cr⁶⁺, e possivelmente Cr⁴⁺ e Cr⁵⁺.⁽⁴⁾

O sistema CaO-óxido de cromo-SiO₂ tem sido estudado em condições oxidantes e fortemente redutoras. Ao ar, o cromo está presente principalmente no estado trivalente (Cr⁺³), enquanto que sob condições redutoras a maior parte está no estado divalente (Cr⁺²). A redução da *p*O₂ (o que corresponde à redução de Cr³⁺ para Cr²⁺) causa uma drástica diminuição nas temperaturas *liquidus* e *solidus*, e um aumento significativo na solubilidade de óxido de cromo na fase líquida.⁽⁵⁾

De acordo com Villiers e Muan,⁽⁴⁾ as condições fortemente redutoras podem ser impostas equilibrando-se as fases óxidas com uma fase metálica (no caso, Cr), ou então utilizando misturas gasosas apropriadas (por exemplo, CO₂-H₂).

Os mesmos autores supracitados⁽⁴⁾ afirmam que a maior parte do sistema CaO-óxido de cromo-SiO₂ ao ar, para as composições do triângulo SiO₂-Ca₂SiO₄-CaCr₂O₄, pode ser considerado ternário porque praticamente todo o cromo está presente na forma Cr³⁺. No entanto, na parte mais básica do sistema, correspondente às composições do triângulo CaO-Ca₂SiO₄-CaCr₂O₄, quantidades apreciáveis de cromo estão presentes em estados de oxidação mais elevados, provavelmente na forma Cr⁶⁺.

Refratários comumente utilizados em reatores industriais possuem magnésio em sua composição, o que explica a presença de MgO em escórias; trata-se de um óxido que se combina facilmente com Cr₂O₃ formando a fase sólida MgCr₂O₄ (picrocromita), cuja presença é considerada positiva no que se refere à proteção de refratários. A dissolução de MgCr₂O₄ é dependente da pressão de oxigênio do sistema, e é considerada a etapa controladora no processo de redução de óxido de cromo.⁽⁶⁾

É importante ressaltar que todas as considerações apresentadas na presente investigação são limitadas ao equilíbrio termodinâmico do sistema, apesar do fato de que os aspectos cinéticos podem ser igualmente importantes. A previsão

termodinâmica, no entanto, é útil por estabelecer a direção das reações e as condições-limite.

2 APLICATIVO E DADOS TERMODINÂMICOS

O aplicativo empregado no presente trabalho denomina-se *FactSage* (versão 5.5), descrito por Bale et al.⁽⁷⁾ na literatura. Este aplicativo contém o módulo *Equilib*, que calcula as concentrações das espécies químicas no estado de equilíbrio, a partir de elementos ou compostos selecionados como dados de entrada no algoritmo minimizador da energia de Gibbs de sistemas heterogêneos. Outro módulo do *FactSage* é o *Phase Diagram*, que permite calcular, graficar e editar seções de diagramas de fases multicomponentes.

Os seguintes bancos de dados foram utilizados:⁽⁸⁾

- *FToxid solution* (FToxid53Soln.sda): contém soluções de óxidos otimizadas pelo grupo FACT. Uma dessas soluções é a fase escória líquida (SLAGA), que contém o sistema CaO-CrO-Cr₂O₃-SiO₂-MgO. A representação da escória segue o modelo quasi-químico modificado, descrito na literatura por Pelton e Degterov.⁽⁹⁾
- *FToxid compound* (FToxid53Base.cdb): contém 247 compostos óxidos estequiométricos, sólidos e líquidos, otimizados pelo grupo FACT para serem termodinamicamente consistentes com o banco de dados *FToxid solution*. Os seguintes compostos estavam disponíveis para as determinações: SiO₂ (tridimita, cristobalita), CaO, CaSiO₃ (wollastonita e pseudo-wollastonita), Ca₂SiO₄, Ca₃SiO₅, Ca₃Si₂O₇, Cr₂O₃, Cr₃O₄, CaCr₂O₄, (Ca₂Cr₃)Cr₁₀O₂₀ (fase "X"), (CaCr)Si₄O₁₀, Ca₃Cr₂Si₃O₁₂ (uvarovita), MgO (periclásio), Mg₂SiO₄, MgSiO₃, etc.
- *FACT53* (FS53Base.cdb): contém dados para mais de 4.500 compostos (substâncias puras) e é a versão atualizada do antigo banco de dados genérico de compostos FACT. No presente trabalho somente os compostos Cr(s), O₂(g) e MgCr₂O₄(s) desse banco de dados foram empregados.

A região rica em CaO do sistema CaO-CrO-Cr₂O₃-SiO₂ (composições no triângulo CaO-Ca₂SiO₄-CaCr₂O₄), em equilíbrio com ar, não foi modelada pelo grupo FACT.⁽¹⁰⁾

Atenção é necessária ao selecionar as fases que participam do equilíbrio químico, visto que o *FactSage* sugere erroneamente que determinadas fases devem tomar parte dos cálculos. Um exemplo é o CrO₂(s), contido no banco de dados *FACT53*; se essa fase é selecionada dentre as possíveis, conforme é sugerido pelo aplicativo, os resultados tornam-se inconsistentes. Para o sistema Cr₂O₃-CrO₂, essa última fase existe somente para pressões mais elevadas do que a atmosférica.⁽¹¹⁾

O módulo *Phase Diagram* do *FactSage* apresentou alguns problemas, que parecem estar relacionados com determinadas condições de equilíbrio, visto que alguns diagramas de fases conhecidos não foram corretamente exibidos.

3 ANÁLISE TERMODINÂMICA

A presente análise, realizada através da Termodinâmica Computacional, é restrita ao sistema Ca-Si-Cr-Mg-O. Devido à sua relevância industrial, é dada ênfase à região que corresponde, aproximadamente, ao tetraedro de composições limitado pelos 'compostos' CaO-SiO₂-CrO-Cr₂O₃ (região cinza da Figura 1).

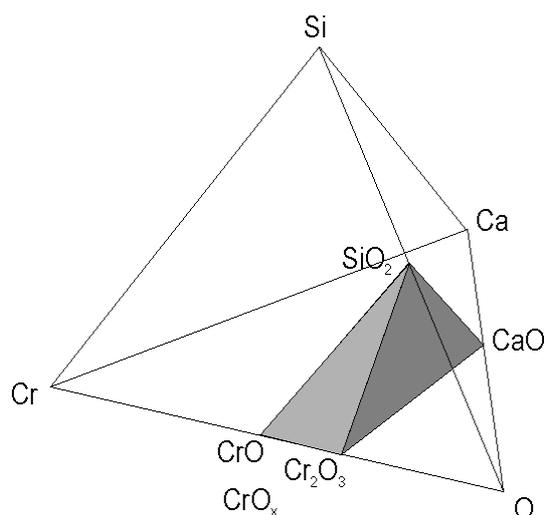


Figura 1: sistema Ca-Si-Cr-O mostrando esquematicamente (em cinza) o volume de composições CaO-SiO₂-CrO-Cr₂O₃

3.1 O Sistema CaO-CrO-Cr₂O₃

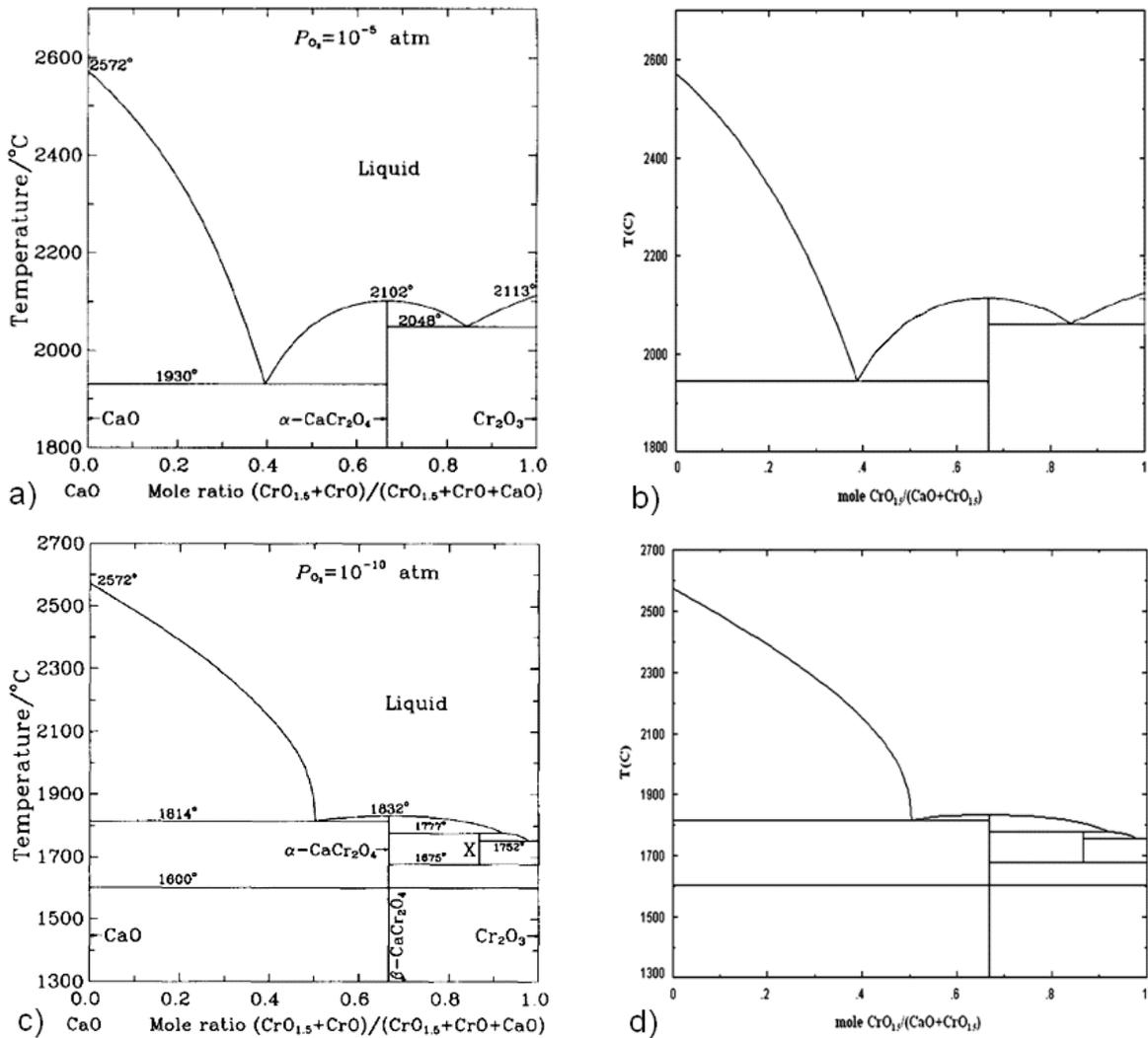
Este sistema, relativamente simples, corresponde à *base* do tetraedro cinza da Figura 1; trata-se de um sistema de interesse para o aciarista, pois a CaO faz parte da carga de um forno elétrico a arco (FEA) durante a produção de aço inoxidável.

Com esse sistema simplificado, a influência da pressão de oxigênio no estado de equilíbrio (na verdade, a pressão do *sistema*) pode ser facilmente percebida. As Figuras 2-b e 2-d mostram os diagramas calculados para CaO-CrO_{1.5} considerando duas pressões de oxigênio fixas, em comparação com diagramas da literatura, Figuras 2-a e 2-c.

Se CaO e 'CrO_{1.5}' são misturados em uma proporção dada por um ponto no eixo das abcissas e equilibrados com oxigênio na pressão dada no diagrama, então tem-se a representação das fases em equilíbrio.

Apesar da aparência, os diagramas de fases da Figura 2 *não* são diagramas de fases binários, ou seja, a regra da alavanca *não* se aplica. Na verdade, são linhas isobáricas no ternário Ca-O-Cr, que começam em CaO e terminam em Cr₂O₃.

A importância desses diagramas é explicada a seguir. Sabe-se que um banho ferro-cromo nas temperaturas da produção de aço (~1.600 °C) irá se oxidar, dando origem aos produtos sólidos Cr₂O₃ ou FeO·Cr₂O₃, sob condições redutoras e oxidantes, respectivamente. A adição de CaO ao Cr₂O₃ – que está em equilíbrio com um banho com cromo *além* do *teor de cromo crítico* – pode produzir dois tipos de efeitos, que são função da pressão parcial de oxigênio. Para baixas pressões, por exemplo $p_{O_2} = 1 \times 10^{-10}$ [atm], a fase sólida CaCr₂O_{4- α} se forma, conforme previsto pela termodinâmica (Figura 2). No entanto, para condições mais oxidantes, correspondentes ao equilíbrio com a atmosfera, o efeito *fluxante* da cal pode ser observado, e são altas as chances de se encontrar escória líquida em equilíbrio com CaO sólida.⁽¹²⁾



Fontes: (a) e (c), referência (9); (b) e (d), presente trabalho

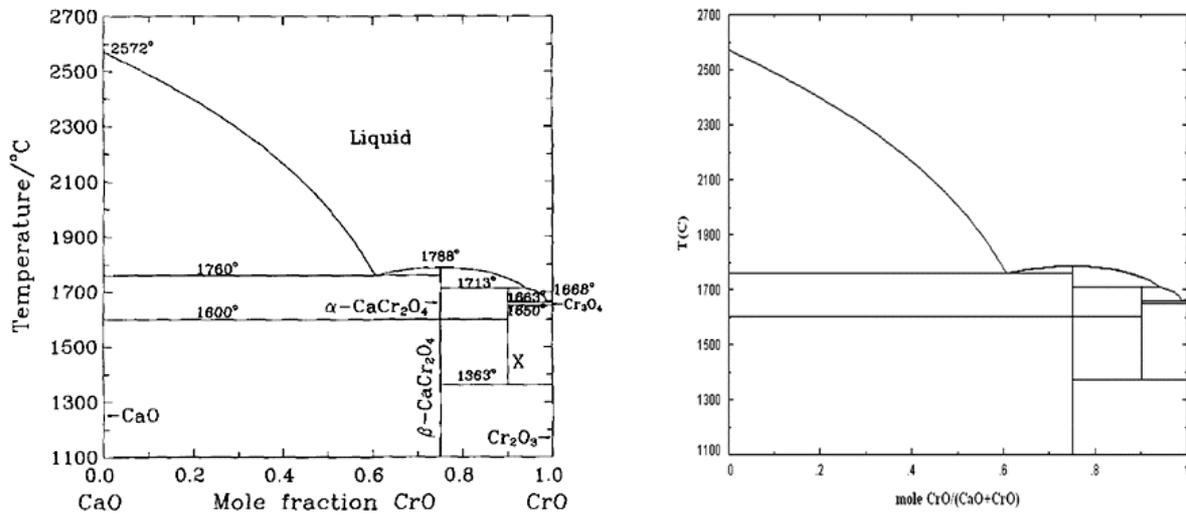
Figura 2. Influência da pressão em diagramas de fases; (a) e (b), $p_{O_2} = 1 \times 10^{-5}$ [atm], (c) e (d), $p_{O_2} = 1 \times 10^{-10}$ [atm].

Cr_2O_3 sólido produzido pela fusão da sucata de aço inoxidável em condições oxidantes, no FEA, poderia ser solubilizado sob tais condições (ao se adicionar CaO). No entanto, como mencionado anteriormente, nessas condições escórias ricas em CaO não foram modeladas, o que impossibilita a determinação do estado de equilíbrio. A situação mais oxidante reflete mais apropriadamente a camada superior da escória (mais próxima da atmosfera), enquanto que a primeira é similar às condições das camadas com pouco oxigênio, próximas ao banho metálico.

Um segundo tipo de diagrama pode ser visto na Figura 3, que é uma projeção, no diagrama de fases Cr-Ca-O, do vértice do Cr na linha CaO-CrO. Ou seja, se CaO e 'CrO' (que é uma mistura de Cr_2O_3 e Cr) são misturados em uma proporção dada por um ponto no eixo horizontal e equilibrados com excesso de Cr, então as fases em equilíbrio podem ser lidas a partir do diagrama.

Para a obtenção experimental desse diagrama, a escória deveria ser mantida em equilíbrio com cromo metálico em excesso. A principal característica dessa situação é a pressão *variável*; para cada ponto no eixo o sistema altera a sua pressão livremente para atingir o estado de equilíbrio. Como resultado, diferentemente dos diagramas já analisados, este é um diagrama não-isobárico.

Uma camada de escória composta somente de CaO em contato com um banho metálico experimentaria uma situação análoga, com a diferença de que a atividade do cromo seria menor do que 1.

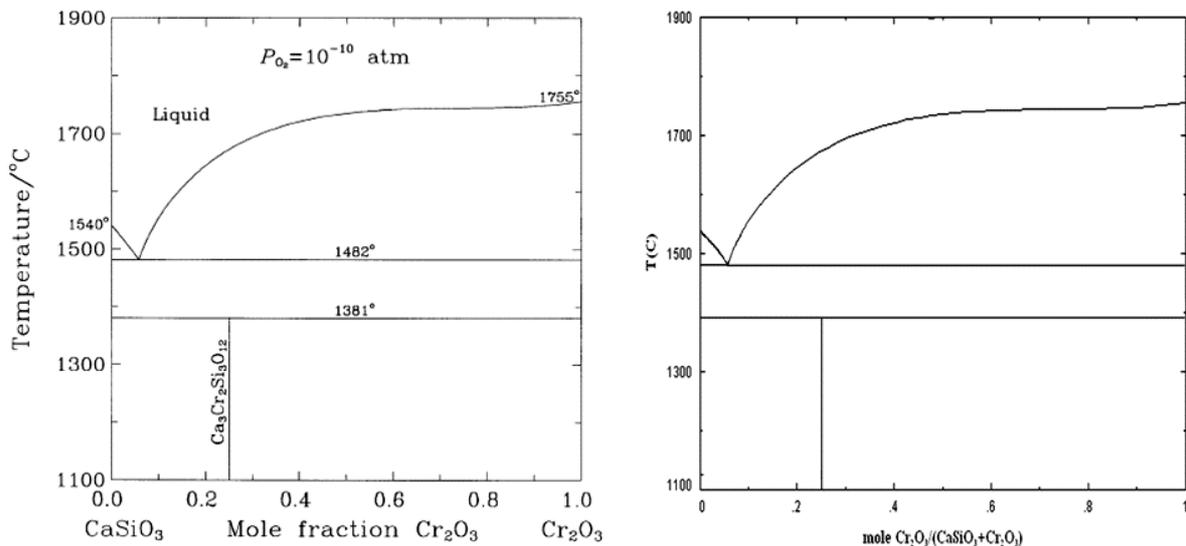


Fontes: esquerda, referência (9); direita, presente trabalho

Figura 3. Diagramas de fases CaO-CrO; sistema em equilíbrio com cromo metálico

3.2 O Sistema CaO-SiO₂-CrO-Cr₂O₃

As escórias existentes não são tão simples como as descritas pelo sistema Ca-Cr-O. Para aumentar a complexidade da simulação das escórias, é interessante introduzir a SiO₂, cuja presença está relacionada com a oxidação do silício da sucata e das ferroligas.



Fontes: esquerda, referência (10); direita, presente trabalho

Figura 4. Diagramas de fases CaSiO₃-Cr₂O₃ para $p_{O_2} = 1 \times 10^{-10}$ [atm]

A Figura 4 mostra um diagrama isobárico para a pressão total de 1×10^{-10} [atm]. Se CaSiO₃ e Cr₂O₃ são misturados em uma proporção dada por um ponto no eixo das abcissas e equilibrados com oxigênio na pressão supracitada, então todas as fases no equilíbrio podem ser lidas no diagrama.

Apesar da aparência, os diagramas de fases da Figura 4 não são verdadeiros diagramas binários, pois a regra da alavanca não se aplica. A Figura 4 é uma série de linhas isobáricas do sistema quaternário Ca-Si-Cr-O, que começam na composição CaSiO_3 e terminam na fase Cr_2O_3 , dentro do plano Cr-O- CaSiO_3 , conforme a Figura 5.

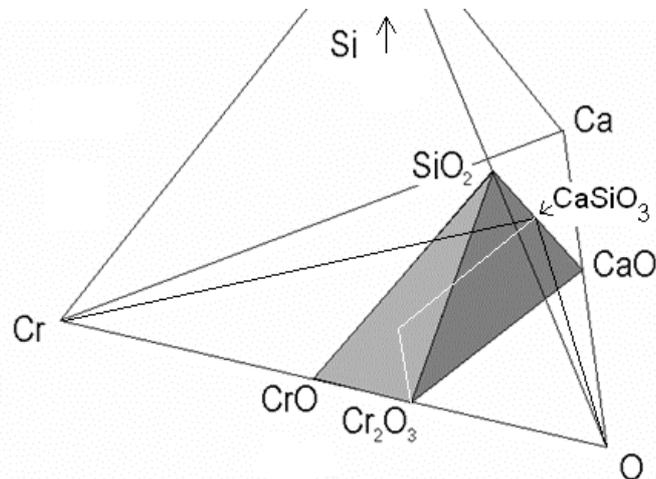


Figura 5. Tetraedro de composições do sistema Ca-O-Cr-Si mostrando esquematicamente o plano Cr-O- CaSiO_3 (basicidade molar binária = 1) e a linha isobárica (branca) de $p_{\text{O}_2} = 1 \times 10^{-10}$ [atm] (dentro do plano), em uma única temperatura.

As fases em equilíbrio, considerando o plano Cr-O- CaSiO_3 , foram determinadas para a temperatura de 1.600°C . Para estudar o efeito da pressão, trabalhou-se com $p_{\text{O}_2} = 0,21$ [atm] e $p_{\text{O}_2} = 1 \times 10^{-10}$ [atm], sendo que ambas são maiores do que a pressão de equilíbrio entre as fases escória, Cr(s) e Cr_2O_3 (s).

O campo mais importante, onde as fases Cr_2O_3 , atmosfera e escória líquida estão em equilíbrio, pode ser prontamente identificado na Figura 6. A variação na composição da escória líquida com a pressão de oxigênio do sistema pode ser visualizada no detalhe da Figura 6. Este fato explica a possibilidade de precipitação ou dissolução de Cr_2O_3 sólido, variando-se a *pressão* para uma determinada composição *fixa*. A linha branca da Figura 5 pode ser vista aqui como sendo o lado esquerdo do triângulo que contém as três fases supracitadas e um segmento de linha (quase) vertical 'acima' deste. Em pressões de oxigênio próximas às da atmosfera, verifica-se que a saturação em Cr_2O_3 acontece já com pequenas quantidades de cromo adicionado a uma escória que contém inicialmente CaSiO_3 .

Por outro lado, para uma pressão *constante*, um aumento da fração molar de CaSiO_3 , para além de um valor 'limite' resultará na dissolução do Cr_2O_3 sólido – a fronteira será determinada exclusivamente pela pressão do sistema.

Parte dessa informação também pode ser vista no diagrama da Figura 4, para aquela pressão; no entanto a Figura 4, e, da mesma forma, a Figura 6, não mostram a *composição* da escória líquida, que será determinada a seguir.

Quando a pressão de oxigênio do sistema cai abaixo da pressão de equilíbrio de Cr_2O_3 , cromo metálico começa a fazer parte do estado de equilíbrio. As *tie-lines* (conodos) entre Cr e escória líquida podem ser vistas à esquerda do campo da escória líquida, na Figura 6.

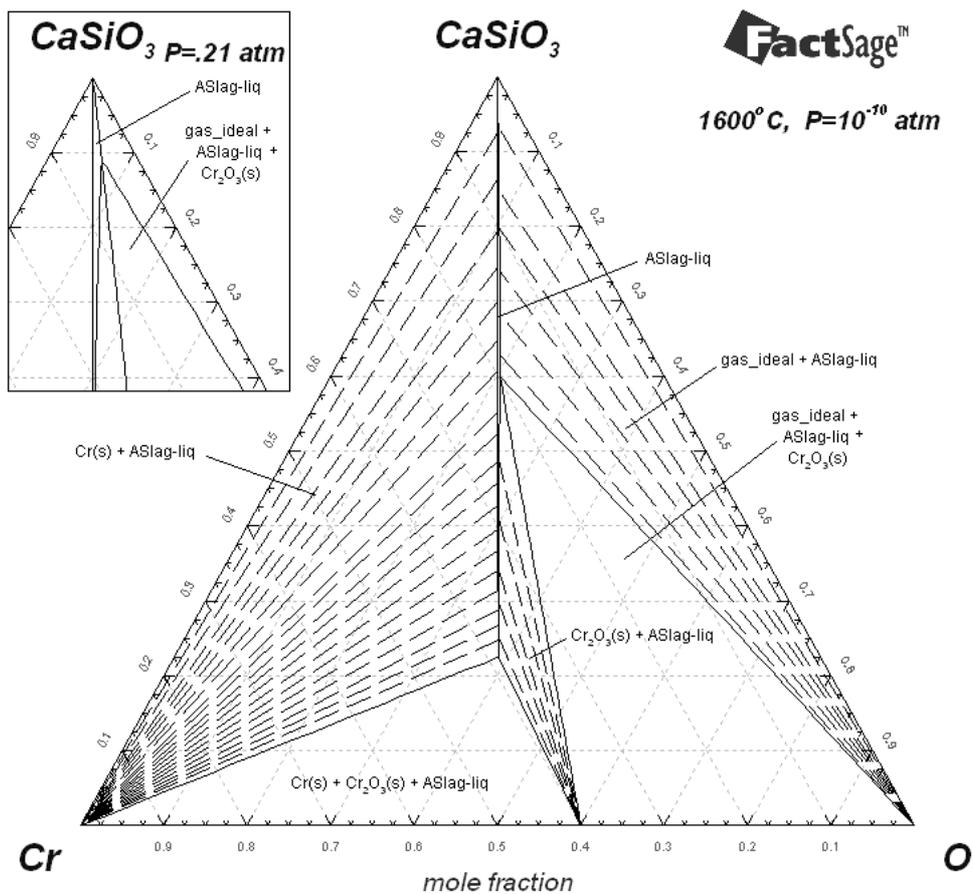


Figura 6. Diagrama de fases do sistema Cr-O-CaSiO₃ em duas diferentes pressões.

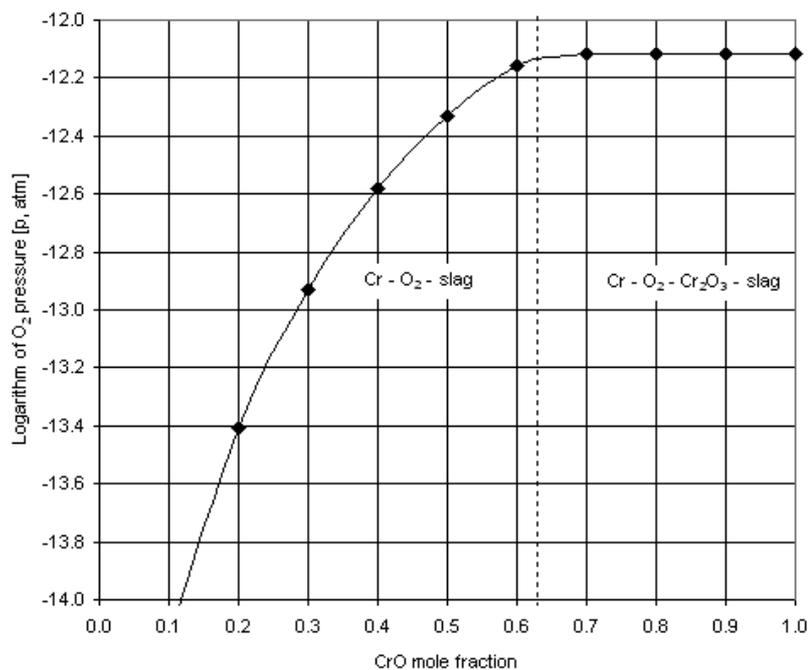


Figura 7. Logaritmo da pressão de oxigênio para os equilíbrios Cr-escória e Cr-Cr₂O₃-escória.

A Figura 7 mostra o logaritmo da pressão de O₂ para o equilíbrio escória líquida - Cr - atmosfera. Como pode ser visto, a pressão decresce de forma drástica à medida que aumenta a fração molar de CaSiO₃, de forma que uma escória CaSiO₃ quase 'pura', em equilíbrio com Cr, requer uma pressão de oxigênio *muito* baixa. Na direção oposta, na região onde há Cr₂O₃ sólido em equilíbrio com Cr metálico, a pressão é constante e assume o valor mais alto para essa condição.

Composições selecionadas de escórias líquidas foram determinadas, considerando a seção Cr-O-CaSiO₃ do quaternário Ca-Si-Cr-O, em função da pressão, e podem ser lidas na Tabela 1.

Tabela 1. Composições de escórias em equilíbrio com Cr₂O₃ sólido e Cr metálico, em função da pressão, para basicidade binária molar igual a 1 (1.600 °C).

pO ₂ [atm]	Fases no equilíbrio	Composição da escória líquida [% mol]			
		CaO	SiO ₂	CrO*	Cr ₂ O ₃
0,21	Atm., escória, Cr ₂ O ₃	49,4	49,4	0,064	1,19
1,0x10 ⁻¹⁰	Atm., escória, Cr ₂ O ₃	43,1	43,1	13,3	0,48
7,6x10 ⁻¹³	Atm., escória, Cr ₂ O ₃ , Cr	27,0	27,0	45,7	0,31

*CrO não é uma fase, e sim um constituinte da escória líquida.

A interpretação dos resultados é a seguinte: para uma posição no topo da escória líquida – em contato com a atmosfera – sua composição é praticamente CaO-SiO₂. Um ponto no meio da camada da escória líquida tem uma composição em torno de 13,3 % mol CrO. A pressão do sistema deve cair para um valor de 7,6x10⁻¹³ [atm] para que a camada de escória esteja em equilíbrio com cromo metálico; nesse caso o teor de CrO é de 45,7 % mol CrO. Contudo, não se deve deixar de levar em consideração as quantidades relativas de Cr₂O₃ e escória.

Morita et al.⁽⁶⁾ estudaram o sistema CaO-SiO₂-CrO_x, considerando diferentes basicidades para uma pressão constante de 6,95x10⁻¹¹ [atm]. Embora seu diagrama seja perpendicular ao plano Cr-O-CaSiO₃ do presente trabalho, o nível de CrO na escória, correspondente à saturação de óxido de cromo, mostra a mesma ordem de magnitude.

A informação da última linha da Tabela 1 sugere que o aço líquido está em equilíbrio com uma escória com teor elevado de CrO. Alternativamente, o equilíbrio com uma escória pobre em CrO exigiria pressões bastante baixas. Provavelmente o sistema se estabilizaria em um dado ponto, intermediário entre estes dois extremos.

3.3 O Sistema CaO-SiO₂-CrO-Cr₂O₃-MgO

O MgO possui importante papel no comportamento de escórias que contém cromo, devido à formação da fase sólida MgCr₂O₄ (picrocromita). Sabe-se que diminuir a pressão de oxigênio do sistema solubiliza a picrocromita devido à variação nas valências do cromo da escória líquida, de Cr⁺³ para Cr⁺².⁽¹³⁾

O ponto de saturação de uma escória CaO-SiO₂-CrO_x nas condições fortemente redutoras (N_{CaO}/N_{SiO₂}=1, conforme Tabela 1) comporta 46,01 mol% CrO_x, onde praticamente todo o cromo está na forma de CrO. No entanto, a capacidade da escória comportar cromo se modifica com a presença de MgO.

Considerando-se MgO em quantidades usualmente encontradas em escórias da produção de aço inoxidável, ainda nas condições fortemente redutoras, verifica-se via *FactSage* uma menor capacidade de acomodar o cromo na escória líquida. Apesar disso, a maior parte do cromo ainda se encontra na escória líquida; a saturação em cromo ocorre já com menores quantidades, na forma de MgCr₂O₄(s), e não mais como Cr₂O₃(s).

As condições fortemente redutoras encontram um paralelo na produção industrial de aço. Zettermann⁽¹⁴⁾ caracterizou escórias de aço inoxidável com vistas à sua reciclagem, utilizando, dentre outras técnicas, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-x (DRX). Observaram-se precipitados idiomórficos nas escórias, identificados como $MgCr_2O_4$, dispersos sobre uma matriz amorfa (portanto, originalmente no estado líquido).

Para escórias $CaO-SiO_2-CrO_x-MgO$ ($N_{CaO}/N_{SiO_2}=1$) nas condições oxidantes ($pO_2 = 0,21$ atm), em teores de magnésia e de cromo usuais na produção de aço inoxidável, verifica-se via *FactSage* que praticamente todo o cromo do sistema se encontra na fase $MgCr_2O_4(s)$.

Essa situação oxidante pode ser comparada com o trabalho experimental de Robison e Pehlke,⁽¹⁵⁾ que estudaram em laboratório escórias sintéticas $CaO-SiO_2-CrO_x-MgO-Al_2O_3$. Utilizando microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-x, esses pesquisadores também identificaram os precipitados de forma idiomórfica correspondentes ao $MgCr_2O_4$, contendo praticamente todo o cromo do sistema, dispersos sobre uma matriz – apesar da presença de Al_2O_3 . As análises foram realizadas após o resfriamento brusco das escórias, a partir de temperaturas entre 1.550°C e 1.625°C. As condições de Robison e Pehlke eram oxidantes porque não existiam misturas gasosas para impor alguma pressão diminuta de oxigênio e nem metais em equilíbrio com a escória.

4 CONCLUSÃO

As escórias do sistema Ca-Si-Cr-Mg-O foram estudadas com a ajuda da termodinâmica metalúrgica, sob a condição $N_{CaO}/N_{SiO_2} = 1$.

A partir dos resultados, e tendo como base o sistema $CaO-SiO_2-CrO_x$, observam-se dois padrões de comportamento, em função da pressão de oxigênio do sistema. O primeiro deles corresponde às pressões de oxigênio maiores do que a do equilíbrio Cr-Cr₂O₃-escória líquida ($7,6 \times 10^{-13}$ [atm]). Neste caso, a maioria dos estados de equilíbrio irá mostrar escória líquida em equilíbrio com $Cr_2O_3(s)$.

No segundo padrão, onde as pressões de oxigênio são menores do que $7,6 \times 10^{-13}$ [atm], a maioria dos estados de equilíbrio irá mostrar cromo em equilíbrio com a escória. Esta seria uma situação próxima à da produção de aço inoxidável; deve-se lembrar, no entanto, que o alto teor de ferro do banho diminuirá a atividade do cromo metálico. Para alguns desses estados, onde a escória tem composições próximas ao $CaSiO_3$, no entanto, o nível de oxigênio em equilíbrio deverá ser muito baixo.

As escórias da produção industrial, fisicamente próximas ao banho metálico, estão em equilíbrio com cromo metálico (dissolvido no Fe), e dessa forma as condições do sistema podem ser consideradas fortemente redutoras. Assim, a maior parte do cromo (fora do banho) tenderá a estar dissolvido na escória líquida, enquanto que o restante estará ligado ao MgO, formando a picrocromita.

Agradecimentos

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

REFERÊNCIAS

- 1 OERTEL, L. C.; COSTA E SILVA, A. Application of Thermodynamic Modeling to Slag-Metal Equilibria in Steelmaking. **Calphad**, v. 23, n. 3-4, p. 379-391, 1999.
- 2 ROSENQVIST, T. **Principles of Extractive Metallurgy**. MacGraw-Hill, Tokyo, 1974.
- 3 XIAO, Y.; HOLAPPA, L.; REUTER, M. A. Oxidation State and Activities of Chromium Oxides in CaO-SiO₂-CrO_x Slag System. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 33B, p. 595-603, 2002.
- 4 VILLIERS, J. P. R.; MUAN, A. Liquidus-Solidus Phase Relations in the System CaO-CrO-Cr₂O₃-SiO₂. **Phase Equilibria**, v. 75, n. 6, p. 1333-1341, 1992.
- 5 PRETORIUS, E. B.; MUAN, A. Activity-Composition Relations of Chromium Oxide in Silicate Melts at 1500 °C under Strongly Reducing Conditions. **Phase Equilibria**, v. 75, n. 6, p. 1364-1377, 1992.
- 6 MORITA, K. *et al.* Activity of Chromium Oxide in CaO-SiO₂ Based Slags at 1873 K. **Steel Research**, v. 76, n. 4, p. 279-283, 2005.
- 7 BALE, C. W. *et al.* FactSage Thermochemical Software and Databases. **Calphad**, v. 26, n. 2, p. 189-228, jun. 2002.
- 8 FACTSAGE [online]. Disponível em: <<http://www.factsage.com>>. Acesso em 18 ago. 2007.
- 9 DEGTEROV, S; PELTON, A. D. Critical Evaluation and Optimization of the Thermodynamic Properties and Phase Diagrams of the CrO-Cr₂O₃, CrO-Cr₂O₃-Al₂O₃, and CrO-Cr₂O₃-CaO Systems. **Journal of Phase Equilibria**, v.17, n. 6, p. 476-487, 1996.
- 10 DEGTEROV, S; PELTON, A. D. Critical Evaluation and Optimization of the Thermodynamic Properties and Phase Diagrams of the CrO-Cr₂O₃-SiO₂-CaO System. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 28B, p. 235-242, abr. 1997.
- 11 SHIBASAKI, Y; KANAMARU, F.; KOIZUMI, M.; KUME, S. CrO₂-Cr₂O₃ Phase Boundary Under High O₂ Pressures. **Journal of American Ceramic Society**, v. 56, n. 5, p. 248-249, 1973.
- 12 MUAN, A. Equilibria in Metal and Oxide Systems at High Temperatures. **Special Publications of the Geological Society of South Africa**, v. 7, p. 325-336, 1983.
- 13 JUNG, I.; DEGTEROV, S.; PELTON, A. D. Thermodynamic Modeling of the MgO-Al₂O₃-CrO-Cr₂O₃ System. **Journal of American Ceramic Society**, v. 88, n. 7, p. 1921-1928, 2005.
- 14 ZETTERMANN, L. F. **Caracterização da Escória de Aço Inoxidável com Vistas a seu Reaproveitamento no Processo de Produção do Aço**. Porto Alegre, 2001, 68p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais (PPGEM).
- 15 ROBISON, J. W.; PEHLKE, R. D. Kinetics of Chromium Oxide Reduction from a Basic Steelmaking Slag by Silicon Dissolved in Liquid Iron. **Metallurgical Transactions**, v. 5, p. 1041-1050, mai. 1974.