

ESTUDO DO SISTEMA Fe-Cr-O POR MEIO DA TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL COM VISTAS À PRODUÇÃO DE AÇO INOXIDÁVEL¹

Nestor Cezar Heck²
Aline Lima da Silva³
Antonio Cezar Faria Vilela⁴

Resumo

O objetivo deste trabalho é comparar resultados de um banco de dados termodinâmicos com resultados experimentais da literatura. Os resultados, obtidos com a aplicação da termodinâmica computacional, se referem ao sistema termodinâmico Fe-Cr-O, pois nele está a base do processo de obtenção dos aços inoxidáveis. A compreensão dos equilíbrios termodinâmicos que se estabelecem entre as fases durante o processo pode contribuir para a melhoria do controle operacional e do rendimento do Cr – uma matéria-prima comparativamente cara. A metodologia consistiu no cálculo de estados de equilíbrio termodinâmico multifásico com a rotina de minimização da energia de Gibbs do software *FactSage*. O banco de dados referido é proveniente do grupo *FACT*. Os resultados das simulações foram comparados com dados da literatura. Dentre os temas estudados estão: fases do sistema Fe-Cr-O e o equilíbrio banho-Cr₂O₃.

Palavras-chave: Termodinâmica computacional; *FACT*; Aço inoxidável; Aciaria.

STUDY OF THE Fe-Cr-O SYSTEM BY MEANS OF THE COMPUTATIONAL THERMODYNAMICS WITH SIGHTS ON THE STAINLESS STEEL PRODUCTION

Abstract

The objective of this work is to compare results of a thermodynamic database with experimental results from the literature. The results, obtained with the application of computational thermodynamics, are related to the thermodynamic system Fe-Cr-O, base of stainless steel production process. The understanding of the thermodynamic equilibria that establish between the phases during the process can contribute to the improvement of the operational control and the yield of Cr – a comparatively expensive raw material. The methodology consisted to calculate multiphase thermodynamic equilibrium states with the Gibbs energy minimization routine of the *FactSage* software. The cited database is supplied by the *FACT* group. The simulation results have been compared with data from the literature. Among the studied subjects are: phases of the Fe-Cr-O system and the equilibrium melt-Cr₂O₃.

Key words: Computational thermodynamics; *FACT*; Stainless steel; Steelmaking

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

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

³ Eng^a. Metalúrgica, Bolsista CNPq-Brasil, Mestranda do Progr. de Pós-Grad. em Eng. de Minas, Metal. e Mater. - PPGEM, UFRGS, Porto Alegre, RS

⁴ Dr.-Ing. Professor, Laboratório de Siderurgia – LASID, DEMET, PPGEM, UFRGS, Porto Alegre, RS

1 INTRODUÇÃO

Durante a operação de fusão da sucata de aço inoxidável no forno elétrico a arco para a produção destes aços, a perda do Cr do metal para a escória, por oxidação, acontece facilmente devido à natureza menos nobre deste elemento. O Cr é uma matéria prima relativamente cara para a produção desta classe de materiais, assim, são muito importantes: (i) o controle operacional do processo e (ii) a busca da melhoria do rendimento deste metal.

Neste contexto, *diagramas de estabilidade de fases*, nas temperaturas de produção destes aços, para sistemas contendo – entre outros elementos – Fe, Cr e O, são vistos como ferramentas básicas, de grande importância tecnológica.

A tendência moderna, que adiciona facilidade e flexibilidade aos usuários em laboratórios de pesquisa e na indústria, é o uso de *aplicativos* que substituam tais diagramas. Por este motivo, o conhecimento de *dados termodinâmicos sobre fases* de sistemas com componentes relevantes para os processo produtivos acabou por assumir um papel fundamental.

Contudo, é importante salientar que dados experimentais raramente são definitivos. Isto deve-se ao fato de que novas técnicas experimentais, sondas e materiais permitem reavaliar algumas medidas ou, até mesmo, realizar medições antes consideradas muito difíceis, aumentando-se, com isto, a confiança e a disponibilidade de dados.

Grande parte destas ações – executadas não somente para o esclarecimento de dúvidas surgidas da comparação entre resultados experimentais pioneiros e a prática operacional, mas também para o preenchimento de lacunas de conhecimento – foi realizada nas últimas décadas, fortemente impulsionada pelo crescimento da termodinâmica computacional.

Além disso, modelos termodinâmicos usados na representação de determinadas fases também evoluíram, permitindo uma maior fidelidade na reprodução das propriedades termodinâmicas obtidas experimentalmente.

O objetivo deste trabalho é a comparação dos resultados de um banco de dados termodinâmicos com resultados experimentais da literatura. Desta comparação advirá a confiança nos resultados de simulações – necessária para que os resultados possam servir como base para análises mais complexas.

A motivação para o presente estudo está na compreensão dos equilíbrios termodinâmicos fundamentais que se estabelecem entre as fases durante o processo de produção dos aços inoxidáveis, com a finalidade de contribuir para a melhoria do controle operacional e do rendimento do Cr.

Assim, pelos motivos citados, este trabalho concentra-se na análise termodinâmica computacional das fases do sistema Fe-Cr-O – sistema fundamental para descrição termodinâmica da produção dos aços inoxidáveis.

Para esta análise, serão usados bancos de dados do grupo *FACT* e os módulos ‘equilíbrio’ e ‘diagrama de fases’ do aplicativo *FactSage*.

2 METODOLOGIA

2.1 Aplicativo e Dados Termodinâmicos

O aplicativo utilizado neste trabalho denomina-se *FactSage v.5.3.1*,⁽¹⁾ desenvolvido conjuntamente pelos grupos ‘FACT’ (CRCT - Centre de Recherche en Calcul Thermochemique, Canadá) e ‘ChemSage’ (GTT - Technologies GmbH, R.F. da Alemanha), em plataforma Windows.

O seguinte par integrado de banco de dados do grupo FACT teve algumas das suas fases e constituintes analisados no presente trabalho:

- (i) *FactSage 5.00 Solution Database* (2001), contendo dados de fases soluções (misturas);
- (ii) *FactSage 5.00 Compound Database* (2001), contendo dados de 4429 compostos puros sólidos, líquidos, gasosos e iônicos.

Ressalta-se que, em determinadas situações, uma mesma fase pode ter duas descrições: uma como composto e outra como mistura.

O aplicativo *FactSage* pode dispor simultaneamente de até quarenta fases do tipo solução (mistura) em um único cálculo de equilíbrio. Fases do tipo composto, contudo, podem estar disponíveis em um número muito maior, da ordem de centenas.

2.2 Soluções (Misturas) e Constituintes

A Tabela 1 mostra as fases do tipo solução (*mistura*) que foram escolhidas, a partir do banco de dados *FactSage 5.00 Solution Database*, para o cálculo de equilíbrios no sistema Fe-Cr-O.

Tabela 1. Fases do tipo mistura (solução) e seus constituintes (cujas massas são calculadas pelo aplicativo) de importância neste estudo

Fase	Est. físico	Denominação	Constituintes
Banho	L	FACT-FeLQ	Fe, Cr, O, CrO, Cr ₂ O
Escória	L	FACT-SlagA / Slag	FeO, Fe ₂ O ₃ , CrO, Cr ₂ O ₃
Cr ₂ O ₃	S	FACT-CORU	Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃
FeO·Cr ₂ O ₃	S	FACT-FeSP	FeCr ₂ O ₄ , Fe ₃ O ₄
Cromo	S	BCC_A2*	Fe, Cr, O
Gás	G	gas_ideal	O ₂

* A fase BCC_A2 pertence ao banco de dados SSL92N05 da SGTE (Scientific Group Thermodata Europe)

A descrição da energia livre de Gibbs da fase Banho (FACT-FeLQ) considera o modelo associado.⁽²⁾ De acordo com este modelo, assume-se a existência de “associados” do tipo M*O e M₂*O. Para Jung e col.,⁽²⁾ o modelo associado representa, melhor do que no modelo clássico de Wagner,⁽³⁾ a forte interação entre o oxigênio dissolvido e alguns solutos presentes no ferro líquido.

As fases Cr₂O₃ e FeO·Cr₂O₃ são representadas como soluções sólidas, conforme a Tabela 1, e também como compostos estequiométricos (comp. ponderais: Cr 68% e O 32%, e Fe 25%, Cr 46% e O 29%, respectivamente) – do banco de dados *FactSage 5.00 Compound Database*.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Sistemas Cr-O E Fe-Cr-O

Para o entendimento das relações de equilíbrio entre as fases no sistema Fe-Cr-O, os sistemas binários Fe-O e Cr-O são fundamentais. O primeiro foi estudado há mais de 60 anos, com o trabalho de Darken e Gurry.⁽⁴⁾ Para o sistema Cr-O, contudo, dados quantitativos a altas temperaturas se tornaram disponíveis somente após o trabalho de Toker e colaboradores.⁽⁵⁾

O diagrama de fases para o sistema Cr-O, calculado com o banco de dados do grupo FACT, pode ser visto na Figura 1. Percebe-se que o $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ é o único óxido estável abaixo de 1640°C e constata-se que a presença do composto sólido Cr_3O_4 ocorre somente em um intervalo estreito de temperaturas: de ~ 1650 a 1705°C .

O diagrama calculado na Figura 1 reproduz de forma coerente aquele apresentado no trabalho de Toker e col.⁽⁵⁾

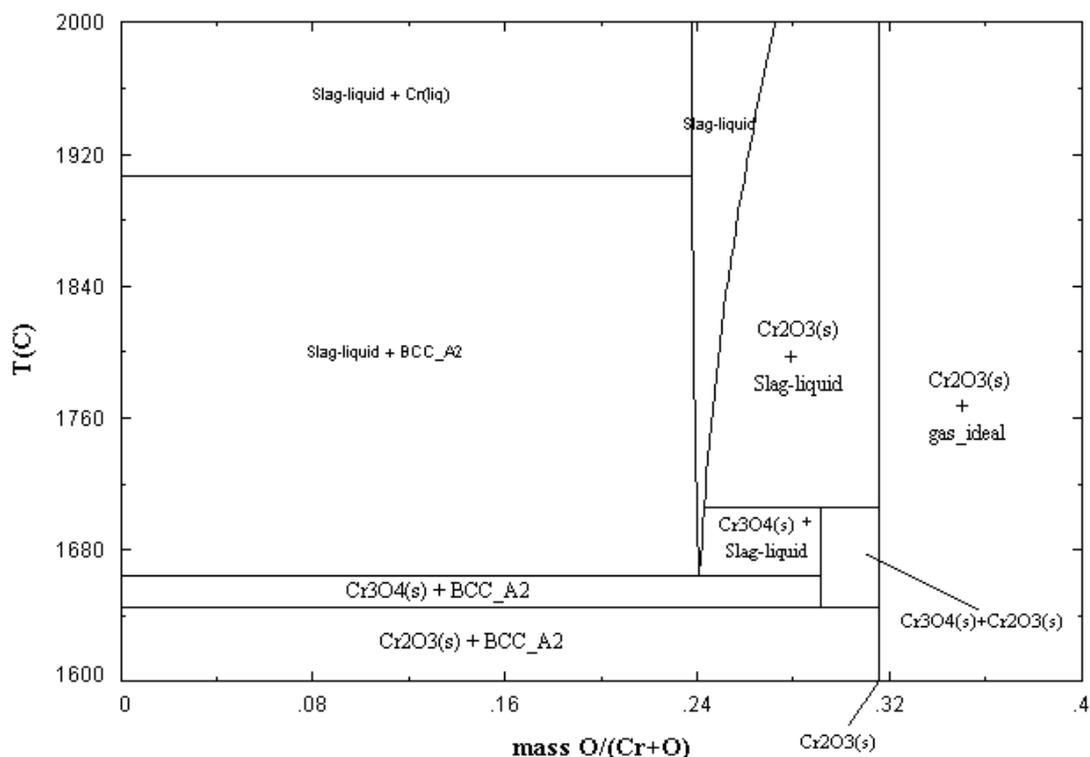


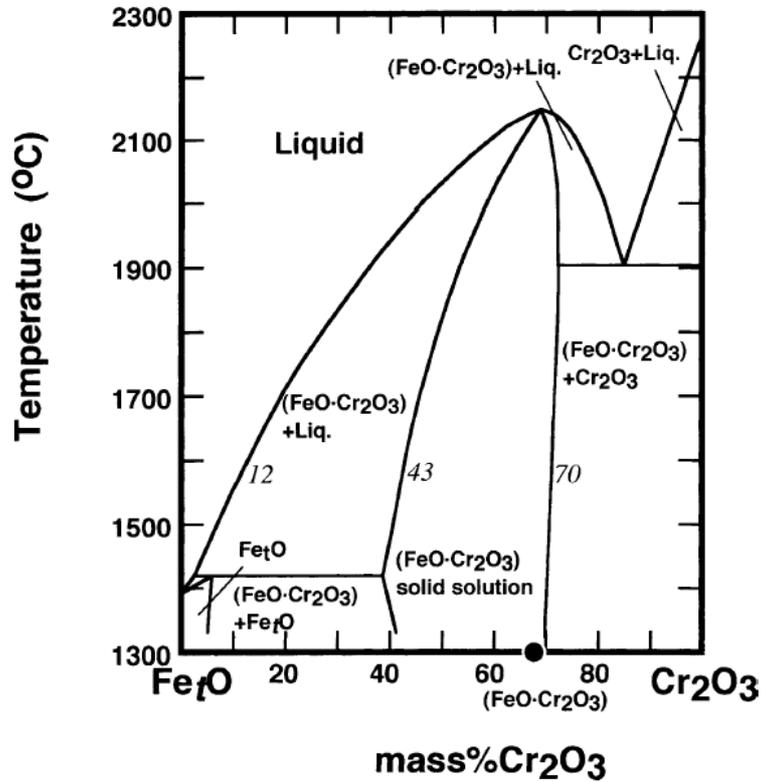
Figura 1. Binário Cr-O, calculado via *FactSage*

No presente trabalho, as relações de equilíbrio entre as fases no sistema Fe-Cr-O também foram investigadas.

Riboud e Muan (*apud* Levin e col.⁽⁶⁾) apresentaram relações de equilíbrio entre as fases deste sistema, considerando o espinélio como uma mistura (solução) sólida não-estequiométrica entre os constituintes Fe_tO e Cr_2O_3 (Figura 2). Para 1600°C , a fase compreende um intervalo que vai desde 70% (massa) de Cr_2O_3 – composição quase estequiométrica do espinélio, em equilíbrio (saturação) com o composto Cr_2O_3 –, até 43% (massa) de Cr_2O_3 – onde coexiste com a fase escória líquida. O trabalho destes pesquisadores está de acordo com o diagrama de fases em função da temperatura do sistema Fe-Cr-O proposto por Kimoto e col.⁽⁷⁾ (Figura 3). Neste diagrama, as informações citadas acima localizam-se sobre a linha reta superior que conecta o ponto $\sim 22\%$ O ao ponto assinalado como Cr_2O_3 .

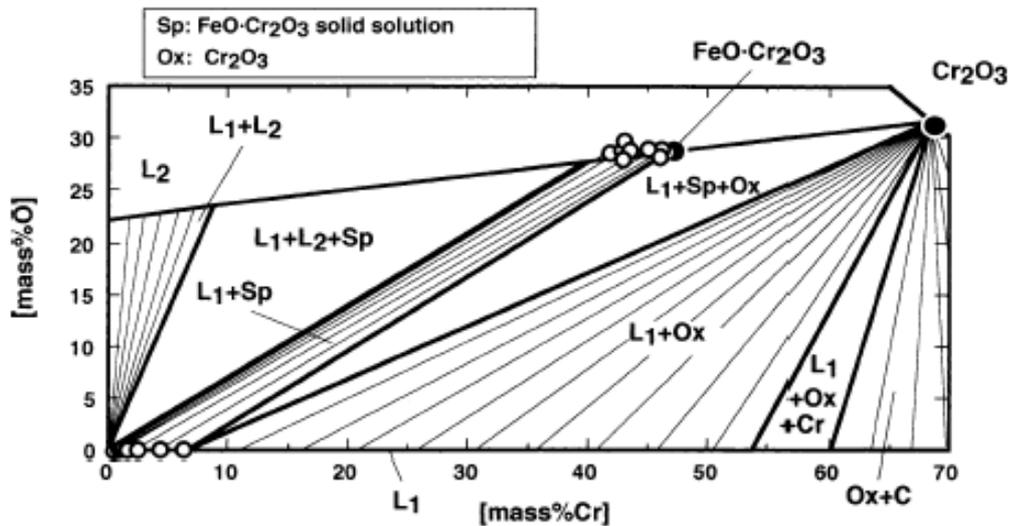
O sistema Fe-Cr-O foi analisado também com a metodologia CALPHAD por Luoma.⁽⁸⁾ O autor fez inicialmente uma compilação de dados termodinâmicos a respeito das fases pertinentes a este sistema. Após uma análise crítica, Luoma⁽⁸⁾ realizou a otimização dos dados do sistema com o módulo *Parrot* (módulo de otimização de dados termodinâmicos do software *Thermo-Calc*) determinando, assim, diagramas de fases para o sistema Fe-Cr-O validados com os dados experimentais da literatura. Os modelos utilizados na descrição da fase líquida escória, bem como na descrição da fase $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$, estão detalhados na sua tese

de doutorado. O diagrama ternário Fe-Cr-O, a 1600°C, obtido por este autor, pode ser visto na Figura 4.



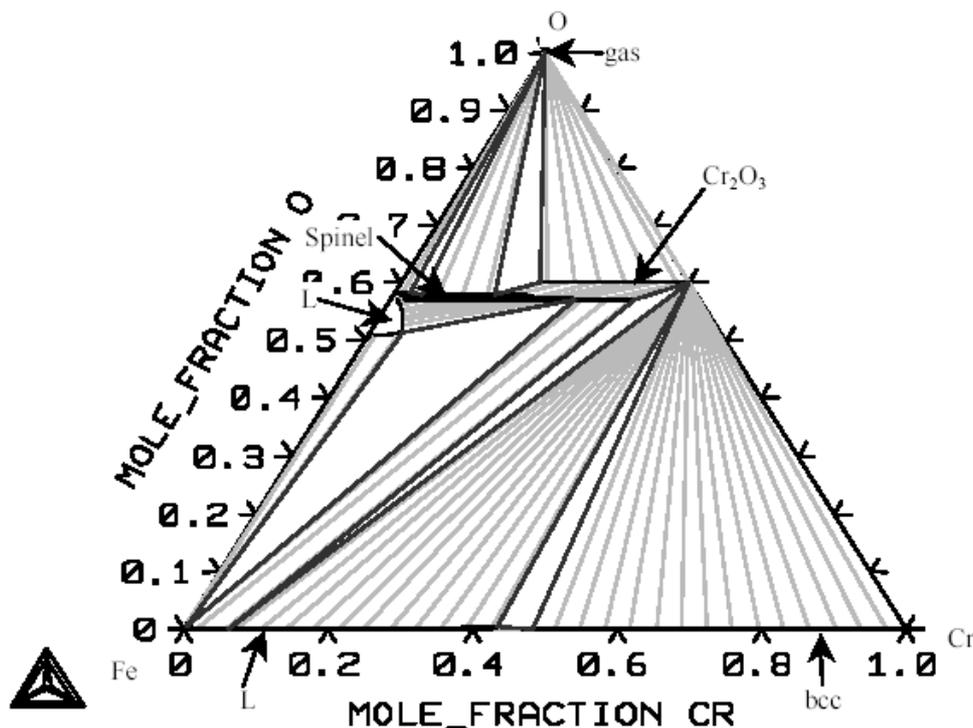
Fonte: Levin e col.⁽⁶⁾

Figura 2. Diagrama de fases do sistema Fe₂O₃-Cr₂O₃ em função da temperatura, proposto por Riboud e Muan



Fonte: Kimoto e col.⁽⁷⁾

Figura 3. Ternário Fe-Cr-O obtido por Kimoto e colaboradores para a temperatura de 1600°C



Fonte: Rauno Luoma⁽⁸⁾.

Figura 4. Ternário (fração molar) Fe-Cr-O à 1600°C

O diagrama ternário do sistema Fe-Cr-O foi calculado com a utilização do banco de dados do grupo *FACT*, considerando-se as fases FeO·Cr₂O₃ (espinélio) e Cr₂O₃ como *soluções sólidas*. No banco de dados, elas aparecem com as denominações *FACT-FeSP* e *FACT-CORU*, respectivamente, e estão descritas na Tabela 1. O diagrama Fe-Cr-O a 1600°C assume, assim, uma nova forma, conforme pode ser visto na Figura 5.

O diagrama de fases Fe-Cr-O a 1600°C, obtido neste trabalho, concorda, de modo geral, com aquele apresentado por Luoma⁽⁸⁾. Algumas diferenças podem ser vistas na região onde o banho contém um teor elevado de cromo.

Comparando-se as Figuras 2 e 3 com as Figuras 4 e 5, nota-se que nelas a fase espinélio não se apresenta do mesmo modo. A linha mostrada pelos autores Kimoto e col.⁽⁷⁾ ligando os compostos Fe_tO e Cr₂O₃ – que também pode ser vista no diagrama de fases de Riboud e Muan (apud Levin e col.⁽⁶⁾), Figura 2 – sugere uma faixa de composições para fase espinélio – já referida na análise daquela figura – e não uma composição única, como seria o caso para a mesma linha traçada sobre os diagramas das Figuras 4 e 5.

A explicação pode estar na maneira como os autores Riboud e Muan conduziram os experimentos que resultaram no diagrama da Figura 2. Aparentemente este diagrama, bem como os resultados de Kimoto e col., se referem a um estado onde a pressão de O₂ de equilíbrio é constante. Esta hipótese pode ser confirmada observando-se a Figura 6, calculada para sistemas onde a pressão de O₂ é constante. Nela vê-se que a fase espinélio é uma solução sólida que pode estar em equilíbrio com a fase Cr₂O₃ e com a fase escória líquida a partir de uma pressão (dada em atmosferas) cujo logaritmo é aproximadamente - 8,4.

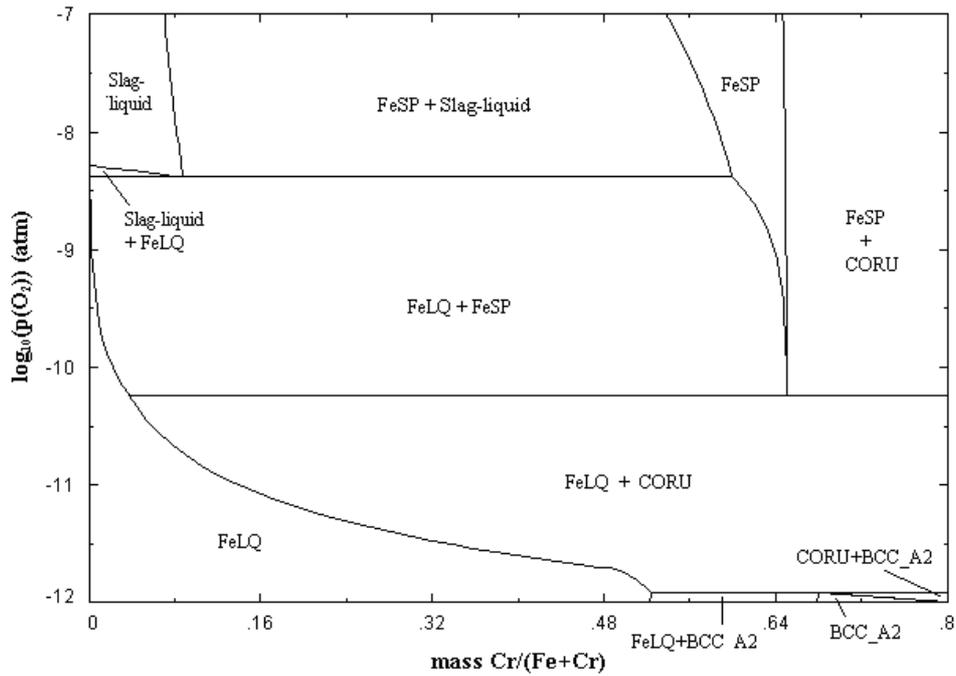


Figura 6. Ternário Fe-Cr-O, 1600°C, calculado via *FactSage*

O sistema ternário também foi calculado para as isothermas 1660 e 1700°C. (Figuras 7, 8 e 9). Nestas temperaturas, pode-se observar o aparecimento da fase $\text{Cr}_3\text{O}_4(\text{s})$. No diagrama à 1700°C, verifica-se, ainda, uma segunda região, onde a fase escória é rica em cromo. A presença destas fases no equilíbrio está de acordo com o previsto no diagrama Cr-O (Figura 1).

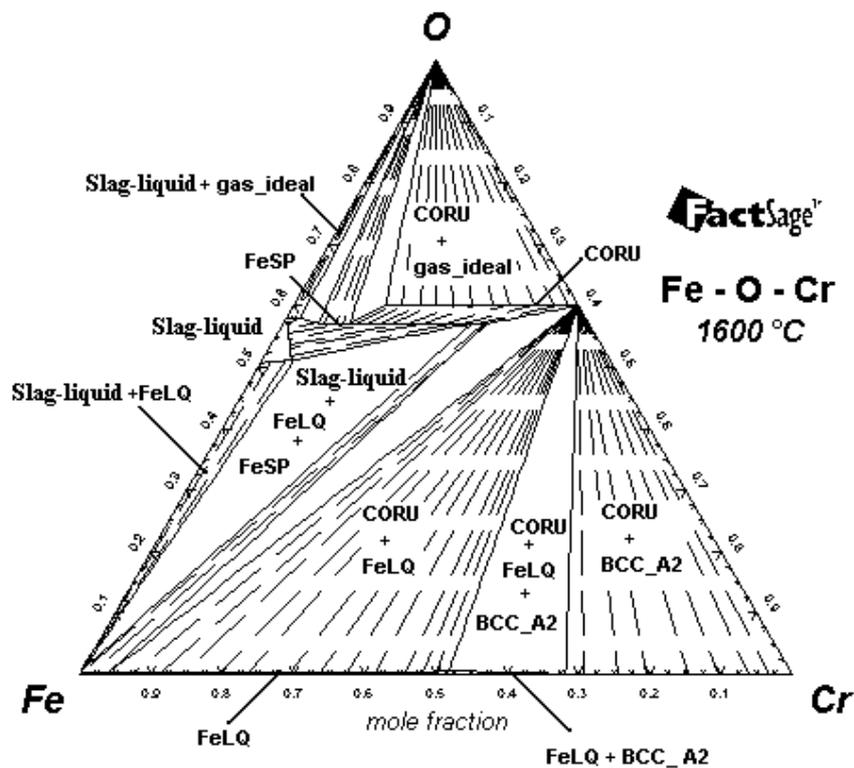


Figura 5. Ternário Fe-Cr-O (fração molar) para a temperatura de 1600°C, considerando as fases $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ e Cr_2O_3 como soluções, calculado via *FactSage*

Para os aciaristas, é de interesse, na produção de aços inoxidáveis, melhorar o controle do cromo dissolvido no banho metálico (\underline{Cr}), a fim de minimizar a sua perda para a escória sob a forma dos óxidos sólidos $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ e Cr_2O_3 . Devido a tal importância, há muitos trabalhos experimentais referentes ao estudo do equilíbrio entre \underline{Cr} e \underline{O} no aço líquido (Fe) – como mostra uma recente compilação feita por Itoh e col.⁽⁹⁾ Contudo, ainda persistem incertezas a respeito de determinados valores na literatura, como, por exemplo, o teor de \underline{Cr} crítico (concentração de cromo no aço para a qual se verifica o equilíbrio entre as quatro fases: banho, $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$, Cr_2O_3 e atmosfera).

Para o teor de cromo crítico, a Sociedade Japonesa para a Promoção da Ciência (JSPS)⁽¹⁰⁾ recomenda o valor de ~3%, em massa, à 1600°C. Itoh e col.,⁽⁹⁾ utilizando dados experimentais para o termo de excesso da equação da energia de Gibbs provindos de Andersson,⁽¹¹⁾ determinaram o valor de 3,85%, em massa, para 1600°C e 4,39%, em massa, para 1650°C. Contudo, Kimoto e col.,⁽⁷⁾ em um trabalho mais recente, sugeriram um valor maior, de ~7% em massa para essas duas temperaturas.

Os teores de cromo crítico, encontrados utilizando-se o banco de dados do *FACT*, foram: 3,7 e 3,9%, em massa, para 1600 e 1650°C, respectivamente.

Na Figura 6 também pode ser visto o teor de cromo crítico para a temperatura de 1600°C (o motivo para os campos ternários, sem considerar a fase gasosa, não serem visíveis neste diagrama deve-se ao fato de que as fases estáveis são apresentadas em função da temperatura e da pressão de O_2 – ao invés da composição). A pressão de O_2 , na qual há o equilíbrio entre as quatro fases, é de $5,74\text{E-}11$ [atm]. Toker e col.,⁽⁵⁾ em um diagrama semelhante, encontraram o valor correspondente a $3,8\text{E-}11$ [atm].

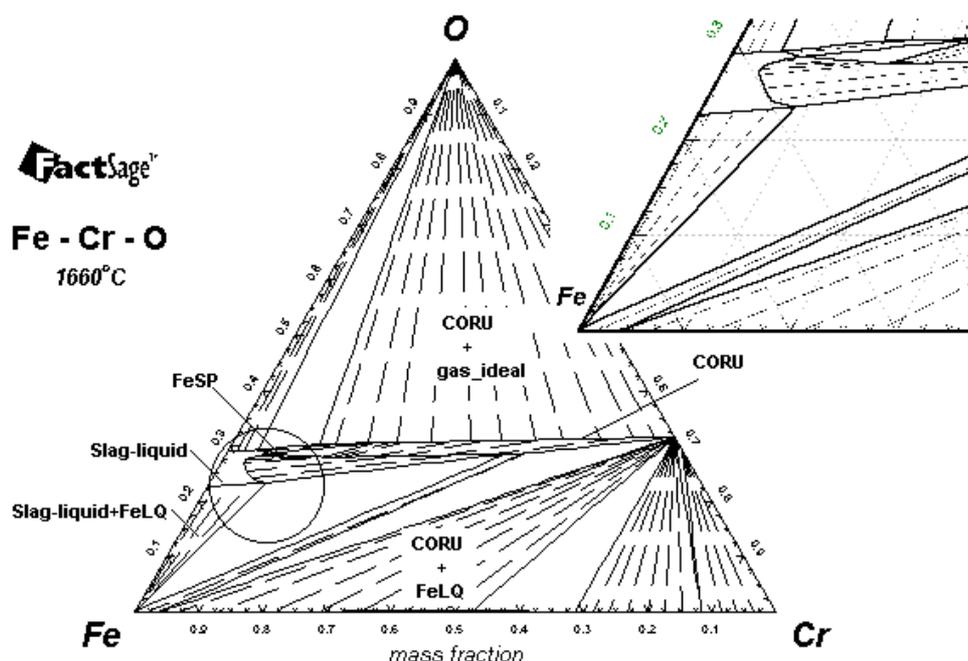


Figura 7. Ternário Fe-Cr-O e detalhe (fração mássica) para a temperatura de 1660°C, calculado via *FactSage*

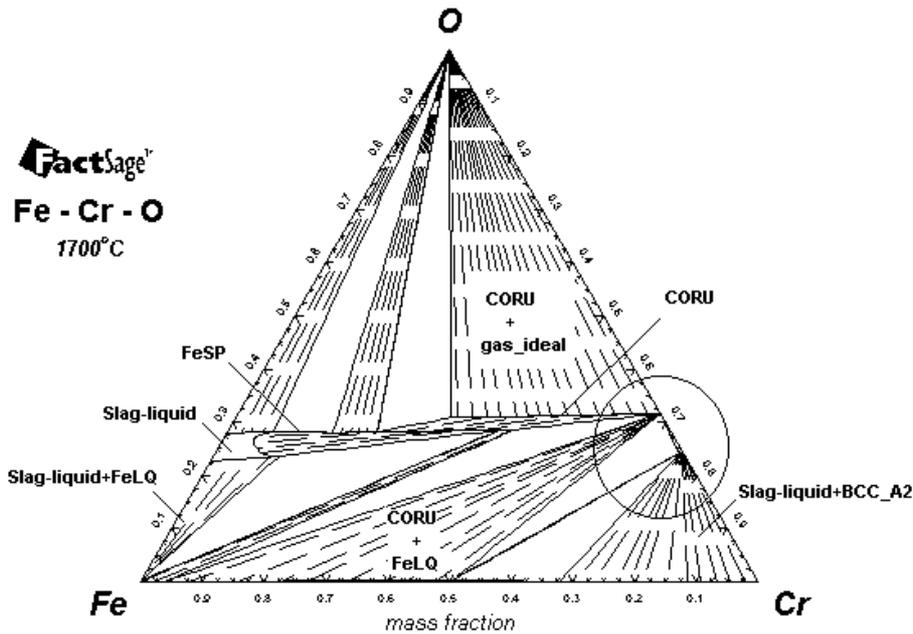


Figura 8. Ternário Fe-Cr-O (fração mássica), para a temperatura de 1700°C, calculado via FactSage

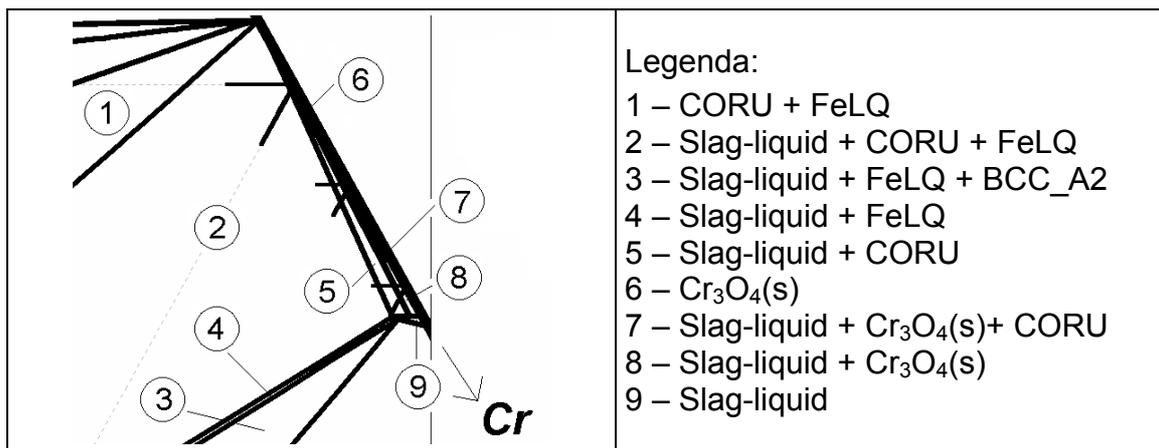


Figura 9. Detalhe do ternário Fe-Cr-O (área assinalada na Fig. 8)

3.2 Equilíbrio Metal Líquido-Cr₂O₃(s)

As observações sobre o estado de equilíbrio que se estabelece entre o ferro líquido (banho) e a fase sólida óxido de cromo Cr₂O₃ (quando o teor de cromo no banho está acima do teor de cromo crítico) completam o presente estudo.

O equilíbrio entre o cromo e oxigênio dissolvidos no aço com o óxido sólido Cr₂O₃, pode ser representado pela reação (1).



Itoh e col.⁽⁹⁾ utilizaram para a reação (1) equações, sugeridas por Lupis,⁽¹²⁾ que descrevem coeficientes de atividade henrianos para o $\underline{\text{Cr}}$ e o $\underline{\text{O}}$. Com a manipulação dessas equações e dos parâmetros de interação sugeridos pela JSPS,⁽¹⁰⁾ Itoh e col.⁽⁹⁾ sugerem a seguinte equação para o logaritmo da constante de equilíbrio:

$$\log K = 2\log(\%Cr) + e_O^{Cr}(3\%Cr + 6,5\%O) + \left(\frac{-5250}{T} + 2,26\right)\%O + 3r_O^{Cr}(\%Cr)^2 + 3\log(\%O) + 2r_{Cr}^O(\%O)^2 - \log(a_{Cr_2O_3}) ; \quad (2)$$

aqui, K é a constante de equilíbrio, e_j^i e r_j^i denotam parâmetros de interação O-Cr. de primeira e de segunda ordem, respectivamente, que modificam o valor do coeficiente de atividade do soluto j na presença de i , e T é a temperatura absoluta, em Kelvin.

As equações que descrevem o logaritmo da constante de equilíbrio e os parâmetros de interação em função da temperatura (Tabela 2), de três fontes da literatura, foram utilizadas na equação (2) para a verificação da consistência dos dados.

O equilíbrio da reação (1) foi calculado fazendo-se uso dos dados do grupo *FACT* com o aplicativo *FactSage*.

Em todos os casos, $a_{Cr_2O_3}$ foi considerada igual à unidade, em relação ao estado padrão de Raoult.

Tabela 2. Equações e valores dos diferentes parâmetros, para o sistema Fe-Cr-O, provindos da literatura (ver fontes na própria tabela)

Fonte:	$\log K_{Cr-O}^*$	e_j^i	r_j^i
Dimitrov e col. ⁽¹³⁾	$\frac{-43856}{T} + 19,55$	$e_O^{Cr} = \frac{-412,67}{T} + 0,17176$ $e_{Cr}^O = \frac{-1341,4}{T} + 0,54857$ $e_{Cr}^{Cr} = \frac{-9,776}{T} + 0,00455$	$r_O^{Cr} = \frac{6,8364}{T} - 0,003238$ $r_{Cr}^O = \frac{102,357}{T} - 0,04665$
JSPS ⁽¹⁰⁾	$\frac{-44040}{T} + 19,42$	$e_O^{Cr} = \frac{-380}{T} + 0,151$	$r_O^{Cr} = \frac{10,2}{T} - 4,87E-3$
Itoh e col. ⁽⁹⁾	$\frac{-36200}{T} + 16,1$	$e_O^{Cr} = \frac{-123}{T} + 0,034$	-

*K para a reação $Cr_2O_3 = 2Cr + 3O$

A Figura 10 mostra os teores de cromo e de oxigênio no banho, em equilíbrio, obtidos para a temperatura de 1600°C (Figura 10(a)) e, também, apenas para os dados do grupo *FACT*, para a temperatura de 1650°C (Figura 10(b)).

Observa-se, a partir dos resultados obtidos com a utilização dos dados de Dimitrov e col.⁽¹³⁾ com referência ao modelo adotado pela JSPS,⁽¹⁰⁾ que o teor de O em equilíbrio com Cr mostra valores algo superiores, ~50 ppm.

Itoh e col.⁽⁹⁾ sugerem uma reformulação nos dados termodinâmicos adotados pela JSPS.⁽¹⁰⁾ Vê-se que a correção proposta por estes autores desloca a curva de ajuste da JSPS⁽¹⁰⁾ para cima, ~100 ppm.

Para a mesma situação, os dados termodinâmicos do grupo *FACT* produzem resultados que são intermediários entre os dois extremos (os da JSPS⁽¹⁰⁾ e de Itoh e col.⁽⁹⁾) aproximando-se mais da curva obtida por Dimitrov e col.⁽¹³⁾

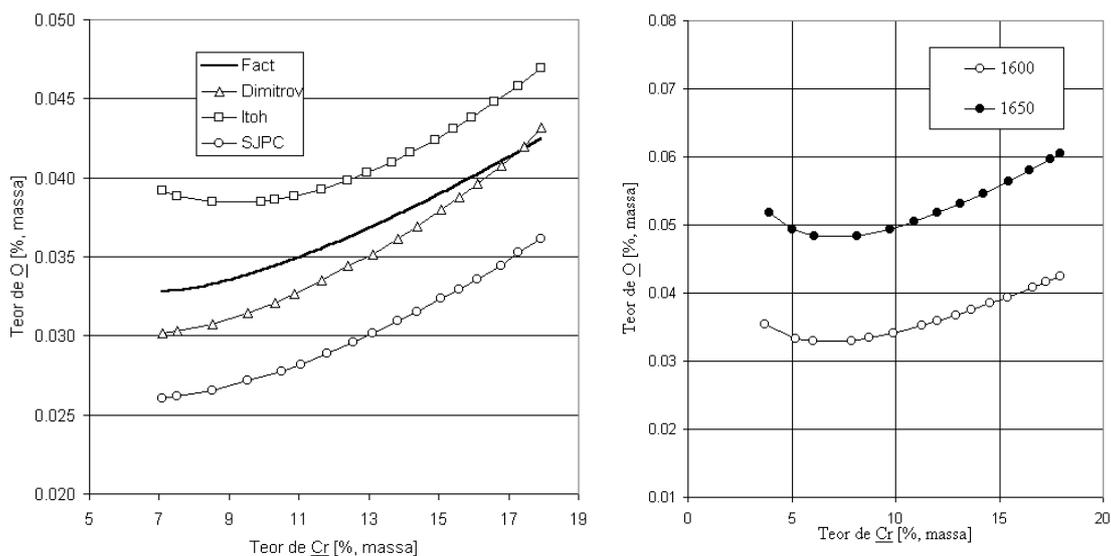


Figura 10. Teor de oxigênio em função do teor de cromo no banho: (a) resultados de cálculos com base em equações e dados da literatura (ver fontes na Tabela 2) para 1600°C; a linha sem símbolos mostra resultados obtidos com o *FactSage*; (b) resultados de cálculos para 1600 e 1650°C obtidos com o *FactSage*; (em (a) e (b): atividade do $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s}) = 1$)

4 CONCLUSÕES

O diagrama binário $\text{FeO-Cr}_2\text{O}_3$ em função da temperatura é difícil de ser compreendido em função dos resultados obtidos para o sistema ternário Fe-Cr-O ; sua compreensão passa pelo reconhecimento de que a pressão de O_2 é constante no sistema.

Os valores calculados, via *FactSage*, para os teores de O em equilíbrio com os teores Cr no sistema Fe-Cr-O , são algo *inferiores* aos sugeridos pelos autores japoneses Itoh e col. (a diferença é de ~50 ppm), porém são *maiores* que os apresentados pela Sociedade Japonesa para a Promoção da Ciência, JSPS, (diferença de ~60 ppm) e muito próximos quando comparados com os valores de Dimitrov et al. (diferença de ~18 a ~30 ppm) – o que mostra que os dados do grupo FACT resultados dentro de limites conhecidos e aceitos.

Em relação ao teor de Cr limite, no qual os óxidos sólidos $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ e Cr_2O_3 estão em equilíbrio, o valor obtido neste trabalho – de 3,7% para 1600°C – é muito próximo de alguns dos valores estabelecidos na literatura: 3% para a JSPS e 3,85% para Andersson. No entanto, quando estes valores são comparados com o trabalho recente de Itoh, que propõem ~7% para este teor, percebe-se uma diferença significativa.

Agradecimentos

Um dos autores (Aline Lima da Silva) agradece ao CNPq pelo auxílio recebido (bolsa de mestrado).

REFERÊNCIAS

- 1 BALE, C.W., CHARTRAND, P., DEGTEROV, S.A., et al. FactSage thermochemical software and databases. **Calphad**, Vol. 26, nr.2, Junho, 2002, p.189-228
- 2 JUNG,I-H., DECTEROV,S.A., PELTON,A.D. Computer Applications of Thermodynamic Databases to inclusion engineering. **ISIJ International**, Vol. 44, 2004, nr. 3, p. 527-536
- 3 WAGNER,C. Thermodynamics of Alloys. Cambridge, Addison – Wesley, 1952.161p.
- 4 DARKEN,L.S e GURRY,R.W.: **J. Am. Chem. Soc.**, 1945, vol.67, p. 1398-1412
- 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 2098K) under strongly reducing conditions. **Metallurgical Transactions B**, Vol 22B, 1991,p.689-703.
- 6 LEVIN, E.M.; ROBBINS, C.R.; MCMURDIE, H. F. Phase diagrams for ceramists. Columbus: **The American Ceramic Society**, 1985. v. II, p. 27, fig. 2130
- 7 KIMOTO,M., ITOH,T., NAGASAKA,T., HINO,M. Thermodynamics of oxygen in liquid Fe–Cr alloy saturated with FeO·Cr₂O₃ solid solution. **ISIJ International**, Vol. 42, 2002, nr. 1, p. 23-32
- 8 LUOMA, R., A thermodynamic analysis of the system Fe-Cr-Ni-C-O. **Acta Polytechnica Scandinavica**, Chemical Technology Series. No. 292, Helsinki 2002, p.91. ISBN 951-666-615-9, ISSN 1239-0518.
- 9 ITOH,T., NAGASAKA,T., HINO,M. Equilibrium between dissolved chromium and oxygen in liquid high chromium alloyed steel saturated with pure Cr₂O₃. **ISIJ International**, Vol. 40, 2000, nr.11, p. 1051-1058
- 10 Steelmaking Data Sourcebook: The Japan Society for the Promotion of Science, The 19th Committee on Steelmaking, Gordon and Breach Science Pub., New York, NY, (1988).
- 11 ANDERSSON,J.-O.: **Metallurgical Transactions A**, 19 A (1988), p.627.
- 12 LUPIS,C.H.P: Chemical Thermodynamics of Materials, Elsevier Sci.Pub.Co.Inc., New York, 1983,p.236.
- 13 DIMITROV,S., WENZ,H., KOCH,K., JANKE,D. Control of the chromium-oxygen reaction in pure iron melts. **Steel Research**, Vol. 66, 1995, nr. 2, p. 39-44