REDUÇÃO DE PELOTAS AUTO-REDUTORAS DE CROMITA¹

Adolfo Pillihuaman Zambrano² Cyro Takano³ Alberto Eloy Anduze Nogueira⁴ Marcelo Breda Mourao³

Resumo

O consumo de energia elétrica para produção de ferro-cromo alto carbono(FeCrAC) tem sido economizado utilizando-se cargas de aglomerados pré-reduzidos de cromita em fornos elétricos de redução-fusão. Aglomerados auto-redutores de cura a frio são utilizados para produção desses pré-reduzidos de cromita. Este trabalho pretende melhorar o conhecimento sobre o comportamento de redução, a 1773K, de aglomerados auto-redutores de cromita com o objetivo de produzir FeCrAC com adição direta desses aglomerados em fornos de redução-fusão. Concentrado de cromita brasileira com ~40% de Cr2O3 foi pelotizado com adições de finos de coque de petróleo e agentes escorificantes, utilizando-se cimento Portland como aglomerante. A composição esperada da escória, após redução, foi determinada com adições de escorificantes (CaO e SiO2) considerando-se temperatura liquidus da escória de 1773 e 1923K. As pelotas após cura e secagem foram sumetidas à temperatura de 1773K e determinou-se a evolução da fração de reação com o tempo. Os resultados mostraram que pelotas contendo componentes escorificantes para produzir escória de alta temperatura apresentaram reduções significativamente melhores. Fases metálicas contendo mais de 60% de Cr foram obtidas.

Palavras-chave: Cromita; Aglomerado auto-redutor; Ferro-cromo.

REDUTION OF SELF-REDUCING PELLETS OF CHROMITE

Abstract

Electrical Energy consumption for producing high carbon ferro-chromium (HCFeCr) has been lowered by charging pre-reduced agglomerates of chromites in the electric smelting furnaces. The cold bond self-reducing agglomerates are used for producing these pre-reduced chromites. This work intends to improve the knowledge on the behavior of self-reducing agglomerates of chromites at high temperature aiming to produce HCFeCr by directly charging these agglomerates into the smelting furnace. Brazilian fine chromites with ~40% Cr_2O_3 blended with petroleum coke fines and fluxing agents (CaO and SiO₂) were agglomerated with Portland cement. The expected slag composition, after reduction, was composed with addition of fluxing agent to determine the *liquidus* temperature of the slag (1773K and 1923K). The pellets produced were submitted to 1773K and the fractional reaction as a function of time was determined. The results have shown that pellets containing components to form the slag with high melting temperature presented the significant better reduction behavior. Metallic phase containing more than 60%Cr was obtained.

Key words: Chromites; Self-reducing agglomerate; Ferro-chrominum.

¹ Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

² Eng. Metalurgista. Mestrando do Depto. De Eng. Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

³ Membro da ABM. Livre-Docente. Prof. Associado do Depto. De Eng. Metalúrgica e Materiais da Escola Politécnica da USP

⁴ Eng. Mestre em Eng.Metalúrgica. Doutorando do Depto. de Eng. Metalúrgia e de Materiais da Escola Politécnica da USP.

INTRODUÇÃO

A crescente demanda de cromo para a produção de aço inoxidável mudou grandemente o panorama quanto ao grau dos minérios metalúrgicos para produção de ferro-cromo. Até meados da década de 60 a única qualidade geralmente aceita para a produção de ferro-cromo era o minério com altos teores de cromo contido. Cada vez mais os minérios de baixo grau são utilizados assim como os finos/concentrados dos mesmos.

A aglomeração necessária desses finos/concentrados para o seu aproveitamento tem induzido à utilização do processo de auto-redução para produção de pré-reduzido e posterior mistura na carga do forno de fusão-redução. As vantagens relatadas da adição de pré-reduz\ido são: i) menor consumo de energia elétrica; ii) aproveitamento de finos tanto de cromita como de redutor; iii) melhor controle operacional do forno elétrico de fusão-redução.⁽¹⁾

As vantagens técnicas da auto-redução são: intimidade dos reagentes e inexistência do nitrogênio no gás redutor, conseqüentemente com melhora substancial na velocidade de redução;

A pre-redução normalmente é feita a temperaturas até1623K.⁽¹⁾

Este trabalho pretende melhorar o conhecimento do comportamento de redução de pelotas auto-redutoras de cromita quando submetidas diretamente a temperaturas de aproximadamente 1773K, para simular a redução num forno elétrico de redução antes da fusão/escvorificação.

CONSIDERAÇÕES TERMODINÂMICAS DA REDUÇÃO CARBOTERMICA DA CROMITA

A redução de cromita pode ocorrer principalmente: i) com a mesma no estado sólido e os redutores no estado sólido ou gasoso; ii) pela reação metal/escória, onde a cromita se dissolve na escória, como ocorre predominantemente nos processos convencionais em fornos elétricos de redução; e iii) pela reação da escória com as partículas flutuantes de carbono sólido.

Neste trabalho o enfoque principal será na redução no estado sólido. Rankin⁽²⁾ discute os 4 possíveis mecanismos pelo qual um óxido metálico no estado sólido pode ser reduzido pelo carbono. Os 2 mecanismos importantes para a redução de cromiita são os de redução indireta pelo CO (envolvendo a reação de Boudouard) e de redução direta (C reagindo diretamente ou pelo C dissolvido na fase metálica com os óxidos). A reação direta tem-se mostrado importante nos processos de auto-redução.⁽³⁾

Na Tabela 1 estão mostradas as principais reações indiretas possivelmente envolvidas na pré-redução da cromita.

$abela$ 1. 1 Ussivels reações químicas durante a pre-redução carbolemica da ciomita $\Delta G = A + DT$ (car)									
Reação Química	A	В							
2(CO) = <c> + (CO₂) (reação de Boudouard)</c>	-39810	40,87							
<feo> + (CO) = <fe> + (CO₂)</fe></feo>	-4120	4,99							
<FeO.Cr ₂ O ₃ $>$ + (CO) = $<$ Fe> + $<$ Cr ₂ O ₃ $>$ + (CO ₂)	8550	3,02							
$<$ FeO.Cr ₂ O ₃ $>$ + (CO) = {Fe} + $<$ Cr ₂ O ₃ $>$ + (CO ₂)	11850	1,2							
<FeO.Cr ₂ O ₃ > + 4(CO) = $<$ Fe> + 2 $<$ Cr> + 4(CO ₂)	72430	5,02							
$7 < FeO.Cr_2O_3 > + 40(CO) = 7 < Fe > + 2 < Cr_7C_3 > + 34(CO_2)$	194750	262,56							
$23 < \text{FeO.Cr}_2O_3 > + 116(\text{CO}) = 23 < \text{Fe} > + 2 < \text{Cr}_{23}C_6 > + 104(\text{CO}_2)$	1040170,4	568,8							
$3 < \text{FeO.Cr}_2O_3 > + 20(\text{CO}) = 3 < \text{Fe} > + 2 < \text{Cr}_3C_2 > + 16(\text{CO}_2)$	20250	170,1							
$3 < FeO.Cr_2O_3 > + 5(CO) = < Fe_3C > + 3 < Cr_2O_3 > + 4(CO_2)$	-11475	47,28							
$ + 3(CO) = 2 + 3(CO_2)$	63880	2,00							

Tabela 1. Possíveis reações químicas durante a pré-redução carbotérmica da cromita $\Delta G^{o}_{T} = A + BT$ (cal)

O minério de cromita é composto essencialmente de óxido de ferro (Fe₃O₄) livre, mais FeO.Cr₂O₃, MgO.Cr₂O₃, MgO.Al₂O₃ e (Cr,Al)₂O₃, os quais formam uma estrutura complexa de espinélio no estado sólido.^(4,5)

A atividade do espinélio de cromita não pode ser considerada unitária e Hino^(4,5) avaliou a atividade do FeO.Cr₂O₃ em uma estrutura complexa no estado sólido do tipo FeO.Cr₂O₃ –MgO.Cr₂O₃ – MgO.Al₂O₃ coexistente com (Cr,Al)₂O₃ e observou um desvio negativo da idealidade, na temperatura de 1573K (1300°C). A atividade de FeOCr₂O₃ pode ser descrita em função da compositação e da estequiometria da célula unitária de cromita para dadas temperaturas. Utilizando esta metodologia, as estimativas (calculadas) para a cromita utilizada neste trabalho mostram que a atividade do FeO.Cr₂O₃ varia muito pouco com a temperatura, sendo que a 1473K é de ~ 0,138 e a 1773K é de ~0,173.

Tomando-se a atividade do FeO. Cr_2O_3 igual a 0,155, uma média na faixa de temperatura de interesse e ainda considerando que as atividades dos produtos Fe e Cr_2O_3 são unitárias verifica-se um aumento na temperatura mínima de redução do óxido de ferro FeO presente na estrutura da cromita para 1418K em relação a 1273K quando se considera atividade unitária da cromita. O mesmo ocorre quando o produto é um carboneto de ferro do tipo Fe₃C, a temperatura mínima sobe de 1285K para 1423K.

Com relação à redução de óxido de cromo presente na estrutura da cromita tem-se que só se inicia a uma temperatura de 1423K formando um carboneto de cromo do tipo Cr_7C_3 e a uma temperatura de 1496K quando se forma Cr metálico com atividade unitária, superior às temperaturas de 1398K e 1453K, respectivamente, quando se considera a atividade do FeO.Cr₂O₃ unitária. A Tabela 2 resume algumas das condições calculadas.

Produto	T(°C) mínima	T(°C) mínima
		$a_{1000} = 0,155$
$\frac{Fe, Gi_3G_2}{Fe;Cr,O}$	907	1000
re, O_2O_3	1002	1140
Fe [·] Cr ₇ C ₂	1125	1150
Fe;Cr	1180	1223

Tabela 2. Temperaturas mínimas para ocorrer as reações de redução a partir do espinélio de cromita para obter produtos <u>p_i</u> com atividades unitária e 0,155.



Figura 1. Efeito da basicidade no teor de cromo das escorias.⁽⁶⁾

No equilíbrio entre metal e escória, na etapa final, tem-se as reações de redução de CrO e SiO₂ contidos na escória pelo C e Si contidos na fase metálica. A atividade de CrO é aumentada pelo aumento de basicidade, a uma determinada temperatura. A Figura 1, mostra para determinadas condições que com basicidade acima de 0,6 pode-se chegar a teor de Cr na escória de aproximadamente 0,2%. Convém frisar que a reação metal/escória é lenta em relação às reações indireta e direta envolvendo cromita sólida e carbono também sólido.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados foram: finos de cromita brasileira; finos de coque de petróleo; cal hidratada, sílica e cimento Portland. As caractrerizações físicas e químicas estão nas Tabelas 3, 4 e 5.

Após a dosagem para as condições estabelecidas (Tabela 5) os componentes foram misturados (misturador Turbula) e pelotizados. Após a secagem as pelotas foram submetidas aos ensaios de redução, num sistema especial com aquecimento indutivo e circulação de argônio de 2L/min. (Figura 2). As pelotas frias foram colocadas diretamente no cadinho já aquecido e estabilizado a 1773K e mantidas por tempo suficiente para que não houvesse mais a evolução dos gases (normalmente 5 minutos). Desligava-se o forno e deixava-se esfriar até temperatura ambiente. A fração de reação foi determinada pela pesagem antes e após o ensaio. Nos ensaios foram utilizados cadinhos de grafita com diâmetros interno = 35 mm e altura interna = 50 mm.

Componente	cromita	Coque Petról.	Cimento Portland	Fe-Si	Silica	Cal Hidrat.
Cr ₂ O ₃	41,2					
Fe ₂ O ₃	Na		2,78			
FeO	16,86					
SiO ₂	5,66		19,05		100	4
AI_2O_3	17,29		4,92			
MgO	15,63		0,55			31,7
CaO	0,38		64,30			57,4
CaO livre			1,01			
CO ₂	na					
M Voláteis	na	10,8				6,9
Fe total	13,1			25		
Р	0,007					
C fixo		88,8				
Cinzas		0,4				
S		0,8				
Si				75		
Ca				0,14		
SO2			2,63			
K2O			0,73			
Na2O			0,04			
Outros			3,99			

 Tabela.3.Composição química dos materiais (% massa)

puccunto)							
	Abertura		Coque		Fe-Si	Sílica	Cal
malha	(μm)	cromita.	Petróleo	Cimento			Hidratada
100	147	100	100		100	100	100
150	104	80,77		100	80,77		
200	74	25,96			25,96		
270	53	3,96			3,96		
400	38	1,37			1,37		
-400		0.00			0.00		

 Tabela 4.
 Analise granulométrica dos materiais (segundo a norma ASTM B214-76). (% de massa passante)



2A:

- 1. Suporte de fixação do forno
- 2. Entrada de Ar
- 3. Base de latão do forno
- 4. Tubo de sílica fundida
- 5. Tubo refratário de sustentação do forno
- 6. Manta isolante de grafita
- 12. Tubo de grafita
- 13. Tampa superior de latão
- 13.a. duto guia de termopar
- 13.b. saída dos gases gerados
- 13.c. visor e entrada das pelotas





- 7. Suceptor
- 8. Cadinho de trabalho
- 9. Bobina de indução
- 10. Termopar
- 11. Poço de pirômetro.
- 13.d. duto de conexão do transdutor de pressão
- 13.e. duto para leitura com pirômetro
- 14. Pelota

2B (1) forno de indução, (2) transformador de voltagem, (3) controlador da potencia

Figura 2. Esquema e foto do sistema para ensaios de redução-fusão.

Pelota	BTLE	ATLE
Temperatura <i>liquidus</i> (°C)	1500	1650
	(%)	(%)
Cromita	57,70	68,24
Coque de petróleo (20% excesso)	11,96	14,14
Fe-Si (75% Si)	0,83	0,98
Cimento ARI	4,50	5,33
SiO ₂	16,19	6,96
Cal hidratada	8,83	4,35

Tabela 5. Composição das pelotas BTLE (Baixa Temperatura *Líquidus* da escoria = 177K) e ATLE (Alta Temperatura *Líquidus* da escória = 1873K)

RESULTADOS E DISCUSSÕES

As dosagens dos componentes foram baseadas nos diagramas quaternários para as escolhas das temperaturas *liquidus* correspondentes (Tabela 6).

Tabela 6. Composição da escória das pelotas ATLE e BTLE (de alta e baixa temperatura *"líquidus*" da escória, % em massa).

Escória	CaO (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MgO (%)
Escória de alta temperatura líquidus				
T. <i>líquidus</i> ≈ 1923K (1650°C)	13,8	29,9	26,6	29,7
Escória de baixa temperatura líquidus				
T. <i>líquidus</i> ≈ 1773K (1500°C)	15,7	42,1	19,5	22,7

As evoluções das reduções com o tempo, para mesmas condições de ensaios (velocidade de aquecimento e temperatura final de 1773K) estão mostradas na Figura 3.

Verifica-se uma diferença significativa entre as pelotas contendo componentes que conduzem a escórias com temperaturas *liquidus* diferentes. Mostra uma velocidade redução na pelota ATLE bem superior em comparação com a pelota BTLE. Este resultado deve ser decorrente de: i) nas pelotas ATLE os mecanismos de redução carbotérmica são basicamente de reações diretas e indiretas envolvendo fases cromita/C,cromita/CO, C/Fe-Cr e cromnita/Fe-Cr-C.; e ii) nas pelotas BTLE inicialmente predomina a reação indireta porém, na temperatura considerada e com componentes que levam a formação de escória temperatura *liquidus* de 1773K, inicia-se a formação da fase escória e partir daí o mecanismo fica sendo predominantemente de reação C/escória e/ou C/Fe-Cr-C/escória, justificando o comportamento mostrado na Figura 3.



Figura 3. Curva de redução vs tempo, das pelotas BTLE e ATLE, a temperatura de 1500°C.

As foto-micrografias (Figuras 4 e 5) mostram as fases presentes após as amostras serem mantidas a 10 e 20 minutos, a 1773K,, paras pelotas BTLE.

Nota-se que a 20 minutos de experiência, a 1773K, (Figura 4) com fração de redução de 53%, formou-se uma escória líquida (fase 1), como esperado. O teor de cromo dissolvido da ordem de 5,5% (Tabelas 7 e 8). As outras fases foram identificadas, por EDS, como sendo partículas não dissolvidas de cromita e fase metálica contendo Fe-Cr com alto teor de Fe. Praticamente não se nota a presença de carbono. Com a formação de fase líquida o carbono presente flutuou e se concentrou principalmente na superfície da amostra, embora algum C fique também retido na escória.(Figura 5 –fase preta).



Figura 4. Foto-micrografia da pelota parcialmente reduzida com 53% de fração de redução, a temperatura de 1773K (1500°C), em um tempo de 20 min.



Figura 5. Foto-micrografia da pelota parcialmente reduzida com 50% de fração de redução, a temperatura de 1773K (1500°C), em um tempo de 10 min. (parte acima).

1773K (150	1773K (1500°C), em um tempo de 20 min (Fig 4). (%massa)											
Fase	0	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe	С				
1	20,26	8,36	11,69	36,71	17,07	5,36	0,54	-				
2	12,44	13,36	14,15	0,35	0,33	45,13	14,23	-				
3	-	-	-	0,43	-	15,93	80,73	2,92				

Tabela 7. Composições das fases da pelota BTLE com 53% de fração de redução, temperatura de 1773K (1500°C), em um tempo de 20 min (Fig 4). (%massa)

Tabela 8. Composições das fases da pelota BTLE com 50% de fração de redução	, temperatura d	Je
1773K (1500°C), em um tempo de 10 min.(Fig 5) (%massa)		

Fase	0	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe	С	Р	S
1								~100		
2	17,81	10,92	10,45	38,02	16,56	5,51	0,73	-		
3	11,40	13,63	14,17	0,33	0,29	43,39	16,79	-		
4	-	-	-	0,73	-	57,65	35,33	4,41	1,29	0,59
5	-	-	-	0,95	-	10,35	83,55	3,17	1,38	0,61

A Figura 5, mostra a parte superior da amostra, aos 10 minutos a 1773K, com pelota BTLE, com a formação de escória e presença de C que flutuou, em contato com a fase metálica formada a partir da reação entre C/escória e C/metal/escória. Observe-se que a fase Fe-Cr (fase 4) em contato com o C contém ~58%Cr em comparação com o Fe-Cr (fase 5) contendo ~10%Cr, formado predominantemente antes da formação da fase líquida (escória).

Analisando os teores dos elementos das fases nas Tabelas VII e VIII relativos aos Fe, Cr e C, pode-se inferir, neste caso de pelota BTLE, a seguinte fenomenologia: i) inicialmente há redução principalmente de Fe pelas reações direta e indireta pelo carbono; ii) parte do Cr também é reduzido simultaneamente com o Fe ou pelo C dissolvido no Fe; iii) há formação de escória (liquida) e o C contido no aglomerado é segregado para a superfície da escória por flutuação, com alguma retenção na própria escória; iv) o C dissolvido no Fe-Cr obtido nas etapas i e ii continua a redução de Cr da cromita aumentando o teor de Cr na fase metálica; e v) as partículas de carbono que flutua na escória inicia a redução de FeO e CrO contidas na mesma com formação de Fe-Cr-C e prossegue com a dissolução de C na fase metálica e redução pela reação metal/escória.

As foto-micrografias seguintes (Figuras 6 e 7) mostram as fases e as morfologias das fases presentes, em pelotas ATLE, submetidas a 1773K por 10 e 20 minutos, com frações de redução de 84 e de 87% respectivamente. Nota-se que houve formação de fase líquida, porém insuficiente para segregar o C e este continuou presente no aglomerado em contato com a cromita (Figura 6). As reações direta e indireta prosseguiram com aumento do teor de Cr no Fe-Cr-C que chegou a ~60%. Há uma redução intensa nas partículas de cromita. Observa-se também que junto às partículas maiores de Fe-Cr-C a presença de partícula de C. Isto reforça a importância do mecanismo de reação direta na redução carbotérmica.



Figura 6. Foto-micrografia da pelota parcialmente reduzida com 84% de fração de redução, a temperatura de 1773K (1500°C) durante 10 min..



Figura7.Foto-micrografiadapelotaparcialmente reduzida com 87% de fração deredução, a temperatura de 1773K (1500°C)durante20min.

As composições químicas, determinadas por EDS, das fases presentes estão nas Tabelas 9 e 10. O teor de Cr na fase escória é baixo (~0,7%, por EDS) comprovando a fração de reação obtida pela determinação da evolução de CO durante a experiência (Figura 2).

Tabela 9. Composições das fases da pelota ATLE, com 84% de fração de redução, a temperatura de 1773 K (1500°C) durante 10 min.(%massa)

Fase	0	С	Mg	Al	Si	Р	S	Ca	Cr	Fe
1	-	3,27	0,27	0,39	1,11	1,33	0,44	0,31	60,29	32,58
2	20,42	-	38,54	1,35	33,73	2,12	0,92	1,50	0,65	0,76
3	17,93	-	6,39	13,30	30,78	1,23	1,80	27,36	0,79	0,41
4	17,69	-	4,77	12,13	31,09	1,35	1,79	30,07	0,54	0,56

Tabela 10. Composições das fases da pelota ATLE, com 87% de fração de redução, ta temperatura de 1773K (1500°C) durante 20 min.(%massa)

Fase	С	Mg	Âl	Si	Са	Cr	Fe
1	10,19	0,20	0,28	0,65	0,31	60,28	28,08

Com 20 minutos a 1773 (pelotas ATLE) nota-se um maior coalescimento da fase metálica, maior dissolução de C e maior redução de Cr (o teor é praticamente o mesmo de 10 minutos, porém houve diluição pelo C).

CONCLUSÕES

- As pelotas ATLE contendo componentes formadores de escória de alta temperatura *liquidus* (1923K) apresentaram resultados de redução significativamente melhores que as pelotas BTLE com componentes formadores de escória de baixa temperatura *liquidus* (1773K)
- 2. A 1773K, para as pelotas BTLE pode-se inferir a seguinte fenomenologia: i) inicialmente há redução principalmente de Fe pelas reações direta e indireta pelo carbono; ii) parte do Cr também é reduzido simultaneamente com o Fe ou pelo C dissolvido no Fe; iii) há formação de escória (liquida) e o C contido no aglomerado é segregado para a superfície da escória por flutuação, com alguma retenção na própria escória; iv) o C dissolvido no Fe-Cr obtido nas etapas i e ii continua a redução de Cr da cromita aumentando o teor de Cr na fase metálica; e v) as partículas de carbono que flutua na escória inicia a redução de FeO e CrO contidas na mesma com formação de Fe-Cr-C e prossegue com a dissolução de C na fase metálica e redução pela reação metal/escória
- 3. A 1773, para pelotas ATLE, houve formação de fase líquida, porém insuficiente para segregar o C e este continuou presente no aglomerado em contato com a cromita e com a escória contendo CrO. Neste caso, a reação direta, via C dissolvido na liga, predominou e prosseguiu com aumento do teor de Cr no Fe-Cr-C que chegou a ~60%..

Agradecimentos

Os autores agradecem apoios recebidos da FAPESP e do CNPq.

REFERÊNCIAS

- 1 TAKANO, C.; BENEDUCE, F. Cinética da redução carbotérmica de cromita brasileira. Anais do 580 Congresso Anual da ABM. Rio de Janeiro, 21-24 de julho de 2003. ABM. S.Paulo, p. 30-39
- 2 RANKIN, W. J. Reduction of Chromite by Graphite and Carbon Monoxide.Trans. Inst. Min. Metall (Sect. C: Mineral Process. Extr. Metall) – June 1979 pp. C107-13.
- 3 MENG,F.; HIURA,M.; IGUCHI, Y.. Indirect and Direct Reaction Rate and Acceleration Effect in Wustite-Coal Char Composite Pellet Heated at Elevated Temperature, *Tetsu-to-Hagané*, 89(2003), 229-236..
- 4 HINO, M., HIGUCHI, K., NAGASAKA, T., BAN-YA, S. "Phase equilibria and thermodynamics of FeO.Cr₂O₃ MgO.Cr₂O₃ MgO.Al₂O₃ spinel structure solution saturated with (Cr, Al)₂O₃. ISIJ International, Vol. 35 (1995), N^o7, pp 851-858.
- 5 HINO, M., HIGUCHI, K., NAGASAKA, T., BAN-YA, S. Thermodynamic estimation on the reduction behavior of Iron-Chromium ore with carbon. Metallurgical and Transactions B, Volume 29B, April 1988 pp 351-360.
- 6 AKYÜZLÜ, M.; ERIC, R.H.. "Slag-metal equilibrium in the smelting of high carbon ferrochromium". Journal of the South African. Institute of Mining and metallurgy". V. 92 no4. Apr. 1994. pp. 101-110.