

RUI NUNES CORREIA

**RELAÇÕES DE COMPATIBILIDADE NO SISTEMA
 $MgO \cdot SiO_2 - "FeO" - Fe_2O_3 - Cr_2O_3$ AO AR**

Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro
Universidade de Aveiro

1986

38177

PV3(09)

OFERTA



RUI NUNES CORREIA

UNIVERSIDADE DE AVEIRO
SERVIÇOS DE DOCUMENTAÇÃO

RELACOES DE COMPATIBILIDADE NO SISTEMA $MgO-SiO_2$ - "FeO" - Fe_2O_3 - Cr_2O_3 AO AR.

Tese apresentada para prestação de provas de doutoramento em
Ciência e Engenharia dos Materiais.

Projecto 2H, Centro de Cerâmica e do Vidro (I.N.I.C.)

Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro
Universidade de Aveiro, Março, 1986.

SUMÁRIO

Investigaram-se as relações de compatibilidade no sistema $MgO-SiO_2$ - $''FeO''-Fe_2O_3$ ao ar, entre 1300 e 1700^0C , para teores de SiO_2 entre 5 e 50%. A determinação de secções isopléticas em SiO_2 , usando ceramografia, difracção de raios X e micro-análise por excitação electrónica, permitiu introduzir correções à superfície *liquidus* anteriormente proposta, designadamente no que respeita ao tipo de equilíbrio invariante periclase - espinela - olivina - líquido - (ar) e às composições da fase líquida nos equilíbrios invariantes; foi também possível estimar as isotérmicas *liquidus* entre 1400 e 1700^0C . O estudo da secção a 30% SiO_2 no sistema $MgO-SiO_2-''FeO''-Fe_2O_3-Cr_2O_3$ ao ar, para teores de Cr_2O_3 entre 5 e 30%, foi feito na vizinhança do equilíbrio espinela - olivina - piroxena - líquido - (ar). Os resultados obtidos para os dois sistemas, complementados com estimativas de secções isopléticas em SiO_2 para o sistema com Cr_2O_3 , conduziram a uma descrição da interacção de refractários magnesíticos e magnésio-cromíticos com escórias ferro-siliciosas e a uma interpretação dos efeitos da composição do refractário e da escória nessa interacção.

AGRADECIMENTO

Suportaram financeiramente este trabalho:

a Fundação Calouste Gulbenkian, pela concessão de subsídios para estadias de curta duração no Department of Ceramics, Glasses and Polymers da Universidade de Sheffield e pela participação nas despesas com a publicação da presente tese;

o Instituto Nacional de Investigação Científica e a Universidade de Aveiro, pela concessão de subsídios de curta duração;

Colaboraram na investigação:

o Sr. Engº Carlos Sá, do Centro de Metalurgia e Estudos de Materiais da Universidade do Porto, que realizou o trabalho de micro-análise;

a Sra. Engª Adelinda Alves, do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro e a Sra. Dra. Maria Ondina Figueiredo, do Centro de Cristalografia e Mineralogia do Instituto de Investigação Científica Tropical, que realizaram o trabalho de difracção de raios X.

Deram apoio técnico:

o pessoal técnico do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da U.A., em especial os Srs. Luis Costa e Mário Amaral, no trabalho de laboratório; as Sras. Margarida Duarte e Ana Maria Apresentação, na dactilografia;

o Sr. Manuel Ferreira, da Secção de Desenho dos Serviços Técnicos da U.A., na realização de parte do trabalho gráfico;

o Sr. Eduardo Henriques e a Oficina de Impressão dos Serviços Técnicos da U.A.

A todos manifesto o meu reconhecimento.

Na pessoa do Professor João Lopes Baptista agradeço com amizade aos colegas do Departamento que em ocasiões diversas me ofereceram sugestões ou encorajamento.

Finalmente, uma nota especial de gratidão ao Professor James White pela inestimável ajuda e experiência enriquecedora recebidas durante as discussões que com ele mantive no curso do projecto.

A Zilda, ao Tó e ao André.

ÍNDICE

	Pág.
0. NOTA PRÉVIA. ABREVIATURAS. SIMBOLOGIA	0.1
1. INTRODUÇÃO. OBJECTIVO DO TRABALHO	1
2. RELAÇÕES DE COMPATIBILIDADE EM REFRACTÁRIOS BÁSICOS	
2.1. INTRODUÇÃO	4
2.2. RELAÇÕES DE COMPATIBILIDADE NO ESTADO SÓLIDO	8
2.3. RELAÇÕES DE COMPATIBILIDADE NA PRESENÇA DE LÍQUIDO	10
2.4. RELAÇÃO ENTRE A COMPOSIÇÃO E A REFRACTARIEDADE SOB CARGA	13
2.5. RELAÇÃO ENTRE A MICROESTRUTURA E A REFRACTARIEDADE SOB CARGA	15
3. INTERPRETAÇÃO DE DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO EM SISTEMAS ABERTOS NÃO-CONDENSADOS	19
4. REVISÃO E DISCUSSÃO DE DIAGRAMAS PUBLICADOS	
4.1. SISTEMA Fe-O	26
4.2. SISTEMA SiO_2 -''FeO''- Fe_2O_3	29
4.3. SISTEMA MgO-''FeO''- Fe_2O_3	
4.3.1. Sistema ao ar	33
4.3.2. Sistema a $p\text{O}_2$ variável	37
4.4. SISTEMA MgO- SiO_2 -''FeO''	39
4.5. SISTEMA MgO- SiO_2 -''FeO''- Fe_2O_3	42
4.5.1. Sistema ao ar	43
4.5.2. Sistema a $p\text{O}_2$ variável	48
4.5.3. Estimativa de secções isopléticas em SiO_2 , ao ar	51
4.6. SISTEMA MgO- SiO_2 - Cr_2O_3	54
4.7. SISTEMA MgO-''FeO''- Fe_2O_3 - Cr_2O_3 ao ar	58
4.8. SISTEMA SiO_2 -''FeO''- Fe_2O_3 - Cr_2O_3 ao ar	62
4.9. SISTEMA MgO- SiO_2 -''FeO''- Fe_2O_3 - Cr_2O_3 ao ar	65
5. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS USADAS NA PRESENTE INVESTIGAÇÃO	
5.1. PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS PARA EQUILIBRAÇÃO	70
5.2. EQUILIBRAÇÃO E METAESTABILIZAÇÃO	71
5.3. CERAMOGRAFIA	72
5.4. DIFRACTOMETRIA DE RAIOS X	78
5.5. MICRO-ANÁLISE POR EXCITAÇÃO ELECTRÓNICA DE RAIOS X	79
5.6. CERAMOGRAFIA QUANTITATIVA	80

6.	DISCUSSÃO DAS RELAÇÕES DE EQUILÍBRIO INVESTIGADAS	
6.1.	SISTEMA MgO-SiO ₂ -''FeO''-Fe ₂ O ₃ AO AR	82
6.1.1.	Ceramografia e difracção de raios X	82
6.1.2.	Micro-análise	127
6.1.3.	Discussão geral	158
6.1.4.	Conclusões	181
6.2.	SISTEMA MgO-SiO ₂ -''FeO''-Fe ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ AO AR	
6.2.1.	Ceramografia e difracção de raios X	183
6.2.2.	Micro-análise	201
6.2.3.	Discussão geral	220
6.2.4.	Conclusões	222
6.3.	APLICAÇÃO À CORROSÃO DE REFRATÁRIOS MAGNESÍTICOS E MAGNÉSIO-CROMÍTICOS POR ESCÓRIAS FERRO-SILICIOSAS	
6.3.1.	Características da interacção refratário-escória (revisão)	223
6.3.2.	Considerações gerais	227
6.3.3.	Descrição do processo de corrosão química	229
6.3.4.	Influência da composição do refratário na corrosão da periclase	239
6.3.5.	Influência da composição do refratário cromo-magnesítico na corrosão da espinela	242
6.3.6.	Influência da razão (óxido de ferro/sílica) da escória na severidade de ataque	245
6.3.7.	Interacção de refratários magnesíticos e escórias ferro-siliciosas contendo óxido de crómio	247
6.3.8.	Condições gerais para minimizar a corrosão	252
6.4.	APÊNDICES	
6.4.1.	Definição dos tipos de equilíbrio invariante adoptada no presente trabalho	254
6.4.2.	Composição zonal na camada atacada de um refratário magnésio-cromítico devida a um processo de diluição por escórias ferro-siliciosas	255
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO	258
8.	BIBLIOGRAFIA	259

O. NOTA PRÉVIA. ABREVIATURAS. SIMBOLOGIA

Excepto quando especificado no texto, as composições são expressas em percentagem ponderal, a temperatura em $^{\circ}\text{C}$ e a pressão em atm. Todos os diagramas se referem à pressão total de 1 atm. O nome ou abreviatura de uma fase entre parêntesis rectos indica o domínio composicional de solidificação primária.

Os símbolos e abreviaturas seguintes são usados no texto e em figuras:

p = pressão parcial

P = pressão total

T = temperatura

L = líquido

Q = quartzo

Cb = cristobalite

Tr = tridimito

Px = piroxena

OPx = orto-piroxena

CPx = clino-piroxena

O1 = olivina

Pc = periclase

Sp = espinela

S1 = silicato

Hm = hematite

Sx = sesquióxido

A = Al_2O_3 (alumina)

C = CaO (cal)

F = Fe_2O_3 (hematite)

F' = FeO (wustite)

K = Cr_2O_3 (crômia)

K' = Cr_2O_5

M = MgO (magnésia)

S = SiO_2 (sílica)

$\text{C}_2\text{S} = 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (silicato dicálcico)

$\text{C}_3\text{S} = 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (silicato tricálcico)

CMS = CaO.MgO.SiO (monticellite)

C₃MS₂ = 3CaO.MgO.2SiO₂ (merwinite)

C₃K' = 3CaO.Cr₂O₅

C₂(A,F) = 2CaO.(Al,Fe)₂O₃ (alumino-ferrite dicálcica)

F'F = FeO.Fe₂O₃ (magnetite)

F'S = FeO.SiO₂ (ferrossilite)

F'₂S = 2FeO.SiO₂ (faialite)

MF = MgO.Fe₂O₃ (magnesioferrite)

MS = MgO.SiO₂ (enstatite)

M₂S = 2MgO.SiO₂ (forsterite)

LRO = linha de reacção de oxigénio

() = presença provável da fase indicada

(ab) = presença abundante

(v) = vestígios

(t) = traços

ma = resultado obtido por micro-análise

macro = observação macroscópica

n.a. = não analisado.

Simbologia usada para identificação microestrutural (ícones abertos nas figuras indicam microestruturas prováveis):

- ▲ Pc+Ol ou Sp+Tr
- ▼ Sp+Ol
- ◀ Sp+Px+Ol
- ▶ Sp+Tr+L
- Pc+Ol+L
- Pc+Sp+L
- Sp+L
- Sp+Px+Tr
- Sp+Px
- Sp+Px+L
- Px+Tr+L
- Sp+Ol+Px+L
- ◆ Sp+Ol+L
- ◆ Sx+Tr
- ◆ Ol+L
- ◆ Tr+L
- Pc+Sp+Ol+L
- ! Px+L
- ! L
- Pc+Sp+Ol
- Sp+Sx+Tr
- Pc+L
- Sp+Px+Tr+L

Simbologia usada para linhas de compatibilidade:

- △ Pc+Ol ou Sp+Tr
- ▽ Sp+Ol
- Sp+L
- Sp+Px
- ◊ Ol+L
- ◊ Tr+L
- ! Px+L
- ⊖ Pc+L

1. INTRODUÇÃO. OBJECTIVO DO TRABALHO

A compreensão dos processos químicos de ataque de refractários por escórias ou outros agentes presentes nas operações metalúrgicas de fusão, conversão e refinação torna necessário o conhecimento das relações de equilíbrio nos sistemas termodinâmicos correspondentes. Uma demonstração clássica da importância dos diagramas de equilíbrio no controle do ataque pela escória é fornecida pelo desenvolvimento, na década de 40, dos revestimentos de sílica de alta refratariedade para as cúpulas dos fornos de soleira Siemens-Martin. A base deste desenvolvimento foi estabelecida por resultados anteriormente obtidos para os sistemas $\text{CaO}-\text{SiO}_2$, óxido de ferro- SiO_2 e $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, que mostraram existir nos dois primeiros sistemas intervalos relativamente largos de composição a temperaturas elevadas, acima de 1600°C , em que a cristobalite se encontra em equilíbrio com um líquido relativamente pobre em sílica, ao contrário do que se passa no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, no qual a solubilidade da sílica no líquido, às mesmas temperaturas, é bastante mais elevada [Kraner, 1970]. A análise do diagrama $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ mostra também que o aumento do teor de alumina no refractário, ainda que esse teor seja mantido em níveis baixos, inferiores a 1%, faz aumentar acentuadamente a quantidade de líquido formado a temperaturas elevadas, por contaminação com CaO em serviço. Deste modo, a purificação da sílica em relação à alumina diminui a solubilidade do refractário no líquido e também a quantidade deste, aumentando as temperaturas de refratariedade sob carga.

Outro exemplo da aplicabilidade dos diagramas de equilíbrio à interpretação dos processos de ataque dos refractários de sílica [Kraner, 1970] diz respeito ao efeito combinado da pressão parcial de oxigénio e das contaminações com óxido de ferro. A impregnação das cúpulas dos fornos Siemens-Martin pelo óxido de ferro, atingindo teores da ordem de 70% junto à face quente, resultava de projecções do banho, poeiras libertadas durante a carga e vapor proveniente da sucata em fusão. Em condições normais de funcionamento, as pressões parciais de oxigénio sobre o banho, próximas da correspondente ao ar, convertiam todo o óxido de ferro em magnetite, Fe_3O_4 ; no entanto, pressões parciais de oxigénio mais baixas provocadas por deficiente condução do processo resultavam num ataque notório dos refractários. O diagrama $\text{SiO}_2-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ mostra, em concordância, que as temperaturas *liquidus* decrescem à medida que a razão

$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ aumenta, de tal modo que para 70% de óxido de ferro na sílica a temperatura *liquidus* ao ar é superior a 1600°C , contra cerca de 1200°C às pressões parciais de oxigénio que estabilizam a wustite.

A luz das relações de equilíbrio, a interpretação do ataque de refractários básicos por escórias de aciaria é complicada pelo elevado número de componentes envolvido. A correlação de dados publicados para subsistemas relevantes levou à sistematização dessas relações numa tabela de grupos de compatibilidade, formados por fases simultaneamente coexistentes com a periclase no sistema $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ |White, 1970 b; Robertson e outros, 1985|. Nesta tabela os grupos de compatibilidade são parcialmente determinados pela razão CaO/SiO_2 nas misturas, verificando-se que um tal esquema descreve as combinações de fases presentes nos refractários básicos – magnesíticos, magnésio-cromíticos e dolomíticos – após fabrico, e também, em condições de serviço, nas respectivas camadas atacadas. Estas relações não podem porém ser aplicadas ao estudo do ataque de revestimentos básicos por escórias ferro-siliciosas formadas nos processos pirometalúrgicos de extração de metais não-ferrosos. Neste caso, o elevado teor de sílica na escória promove a solubilização total da periclase, para dar lugar à precipitação de silicatos de magnésio e ferro; por seu turno, a virtual ausência de cal faz com que a razão CaO/SiO_2 na camada atacada seja praticamente nula. Como resultado, para além da ausência de periclase nesta camada, as modificações mineralógicas decorrentes do ataque não dependem da razão CaO/SiO_2 .

Não obstante a pequena percentagem do consumo mundial de refractários afectada à metalurgia dos não-ferrosos – cerca de 5% – o problema do ataque destes materiais tem constituído uma preocupação constante. Recentemente, a introdução de operações contínuas de fusão-conversão-afinação veio aumentar a importância do estudo dos processos de ataque. A corrosão de magnesites e cromo-magnesites por escórias ferro-siliciosas de convertidores de *matte*s de cobre e níquel foi estudada, entre outros, por Pressley e White |1981|. Em ambos os casos a dissolução da periclase é concomitante com a formação de um orto-silicato de magnésio e ferro (olivina) e, em grau que depende da razão MgO/SiO_2 na camada atacada, de um meta-silicato (piroxena). O ataque dos grãos de espinela das cromo-magnesites ocorre com a substituição de magnésio, crómio e alumínio por ferro proveniente da escória; as espinelas mais ricas em Cr_2O_3 são mais resistentes, sendo

necessário um maior grau de contaminação com escória para formar fase líquida a temperaturas próximas das verificadas na face quente.

No intuito de contribuir para a compreensão deste comportamento, estabeleceu-se como objectivo geral do presente trabalho a investigação das relações de equilíbrio entre as fases coexistentes nos refractários magnesíticos e cromo-magnesíticos em consequência do ataque por escórias ferro-siliciosas. Foi escolhido como objecto de estudo o sistema $MgO-SiO_2-FeO-Fe_2O_3-Cr_2O_3$, ao ar, tendo presente que a aplicabilidade dos resultados obtidos às condições de serviço está condicionada por uma extrapolação no que respeita ao efeito da pressão parcial de oxigénio sobre essas relações. Recorreu-se, como técnica geral de investigação, ao exame de amostras metaestabilizadas, usando ceramografia, difractometria de raios X e micro-análise por excitação electrónica.

A complexidade do sistema em consideração, que resulta do número de componentes, sugeriu um plano de trabalho que contemplasse numa primeira fase o estudo – já aflorado por Speidel e Osborn [1967] – das relações sub-*liquidus* e sub-*solidus* no sistema $MgO-SiO_2-FeO-Fe_2O_3$, alargado, numa fase subsequente, à inclusão de Cr_2O_3 no sistema. A necessidade de racionalizar a investigação de um sistema complexo exige a fixação de alguns parâmetros que são, em geral, variáveis de estado intensivas ou características compostionais das misturas; sob este aspecto, optou-se – para além da fixação da pressão total e da pressão parcial de oxigénio – pelo estudo de secções isopléticas em SiO_2 no sub-sistema $MgO-SiO_2-FeO-Fe_2O_3$ e de secções isopléticas em Cr_2O_3 no sistema a cinco componentes, conservando, neste caso, o mesmo teor de SiO_2 em todas as secções. O intervalo de temperatura escolhido (1300 - 1700°C) engloba essencialmente a gama de temperaturas de trabalho usada nos processos pirometalúrgicos das indústrias extractivas afins do cobre e do níquel.

Presume-se que o tema proposto, cujo desenvolvimento pretende ser um contributo, limitado embora, para um melhor conhecimento dos processos de interacção refractário-escória na pirometallurgia dos metais não-ferrosos, apresenta um interesse adicional pelo facto de as reservas portuguesas de minério de cobre constituirem, em extensão e qualidade, um importante potencial industrial nos domínios extractivo e transformador.

2. RELAÇÕES DE COMPATIBILIDADE EM REFRACTÁRIOS BÁSICOS

2.1. INTRODUÇÃO

Um material refratário é caracterizado por apresentar estabilidade mecânica e química em condições de serviço a temperaturas elevadas, devendo esta "estabilidade" ser interpretada no sentido cinético, uma vez que estes materiais são termodinamicamente instáveis nos meios em que normalmente se utilizam. O espectro dos materiais refratários inclui alguns metais, carbono, óxidos, carbonetos, boretos, nitretos e silicetos; no entanto a grande maioria da produção destina-se a satisfazer os consumos da indústria siderúrgica, do que resulta ser o grosso da tonelagem de refratários constituído por materiais à base de carbono e de óxidos de cálcio, magnésio, silício, crómio e alumínio. A produção de refratários básicos é ainda mais dependente da fase de aciaria no processo siderúrgico, pelo que constitui uma circunstância natural que o melhoramento destes materiais tenha sido impulsionado ao longo do tempo pelas modificações tecnológicas no fabrico do aço, sobretudo a partir da década de 50, quando a introdução de oxigénio em fornos de soleira e convertidores, com o fim de baixar os custos específicos de produção, elevou as temperaturas de trabalho, exigindo consequentemente a utilização de materiais resistentes a condições mais severas de desgaste.

A metalurgia dos não-ferrosos é responsável por uma parcela do consumo de refratários básicos inferior a 15% [Kraner, 1970], a qual corresponde antes à pequena tonelagem de metais produzidos que a baixas taxas de desgaste; na realidade trata-se de uma indústria onde são importantes os progressos na qualidade dos refratários [Billot, 1983]. Os refratários básicos consumidos pela indústria dos metais não ferrosos são sobretudo de tipo magnesítico ou magnésio-cromítico *, pelo que se esboça nesta Secção a evolução destes tipos de refratários, condicionada sempre pelas exigências da aciaria.

* De um modo geral não é feita no texto a distinção entre refratários magnésio-cromíticos e cromo-magnesíticos.

Da consideração das propriedades dos óxidos refractários [Binns, 1978] conclui-se que a magnésia é o mais resistente ao ataque por óxidos de ferro: a periclase pode dissolver cerca de 70% de FeO sem que haja formação de fase líquida a 1600°C, enquanto que a dissolução de Fe_2O_3 produz uma perda de refratariedade ainda menor, embora neste caso a eventual precipitação de espinela possa produzir desagregação por ciclagem térmica. As primeiras contaminações com sílica (até 43%) precipitam forsterite e baixam as temperaturas *solidus* para 1860°C, pelo que a refratariedade também não é seriamente afectada neste caso. Por outro lado, o diagrama CaO-MgO-SiO₂-FeO mostra que a magnésia é resistente a escórias básicas calcáreo-siliciosas, uma vez que as temperaturas *liquidus* mais baixas nas misturas básicas correspondem a pequenas concentrações de magnésia no líquido. A crómia é resistente a escórias ferro-siliciosas em condições oxidantes (temperaturas *liquidus* inferiores a 1600°C no sistema Cr₂O₃-SiO₂ - óxido de ferro, ao ar, ocorrem apenas para muito baixas concentrações de crómia no líquido); baixas pressões parciais de oxigénio provocam contudo um forte abaixamento das temperaturas *solidus*, promovendo o aparecimento de líquidos capazes de dissolver quantidades substanciais de óxido de crómio, o que conduz a uma acentuada perda de refratariedade deste óxido.

A magnesite *, tal como a dolomite, tem sido usada na aciaria, desde a introdução do processo básico, em convertidores, fornos de soleira e misturadores. A cromite ** foi inicialmente utilizada como refractário neutro, inerte relativamente às escórias de aciaria e compatível com a maior parte dos outros refractários, o que a tornava útil como separador das zonas ácida (abóbada de sílica) e básica (paredes de magnesite) dos fornos de soleira. Quer a magnesite quer a cromite apresentavam no entanto contracção dimensional em serviço e fraca resistência ao choque térmico; a cromite

* Designação usada indistintamente para os refractários à base de magnésia e para a matéria prima calcinada destinada ao seu fabrico, independentemente da matéria prima de partida (magnesite natural, água do mar, etc).

** Analogamente, esta designação é usada para o minério de crómio constituído por espinela e silicatos e também para os refractários dele obtidos. À espinela é atribuído um nome composto: magnésio-cromite, ferro-cromite, etc.

caracterizava-se além disso por uma baixa refratariedade sob carga. O uso da cromite em larga escala começou na década de 30 quando se verificou que a adição de finos de magnesite produzia um refratário com resistência ao choque térmico, estabilidade dimensional e refratariedade superiores às da cromite e da magnesite; esta circunstância permitiu a introdução dos fornos de soleira inteiramente básicos, com a abóbada de sílica substituída por cromo-magnesite, e a operação dos fornos a temperaturas de abóbada superiores a 1650°C [Laming, 1971]. Enquanto que a melhoria de propriedades, em relação à cromite, foi desde logo atribuída à substituição dos silicatos fusíveis da ganga por forsterite, refratária, resultante da reacção da magnésia com a sílica, o papel dos sesquióxidos da espinela na eventual formação, em serviço, de ligações espinela-periclase que promovem uma refratariedade sob carga superior à das magnesites então utilizadas, e a influência do grau de pureza na refratariedade das magnesites, só mais tarde foram reconhecidos.

Os refratários magnésio-cromíticos tradicionais eram sinterizados a temperatura relativamente baixa, inferior a 1600°C, ou ligados quimicamente e sinterizados em serviço. No início dos anos 50 surgiram os refratários electro-fundidos vazados (processo fusão-vazamento), com melhor resistência ao ataque pela escória devido à virtual eliminação da porosidade aberta [Patrick, 1970], embora com menor resistência ao choque térmico. O processo de electro-fusão foi praticado com sucesso em escala comercial para os refratários cromo-magnesíticos [White, 1970 b] mas a sua aplicação às magnesites, mais refratárias, tornava-o economicamente proibitivo. A partir do início da década de 60 foram introduzidos os refratários magnésio-cromíticos cozidos após fusão da composição, moagem, classificação granulométrica e mistura (processo fusão-sinterização), de modo a minimizar a porosidade aberta sem incorrer nos custos elevados do produto vazado. O comportamento destes refratários, tal como caracterizado pelo módulo de ruptura a quente, situa-os numa posição intermédia em relação aos produtos clássicos e aos de fusão-vazamento [Patrick, 1970].

Os refratários de ligação directa, surgidos em simultâneo com os anteriores, representaram globalmente o mais importante desenvolvimento no domínio dos produtos magnésio-cromíticos. Por escolha adequada de composição e uso de temperaturas mais elevadas de sinterização obteve-se um material competitivo com os refratários de fusão-sinterização no que respeita à refratariedade sob carga em ciclo simples, mas de melhor resistência ao

choque térmico; em relação aos refractários clássicos este material apresenta ainda maior resistência ao ataque de escória – em particular à penetração por óxidos de ferro – e estabilidade dimensional até 1800°C [Laming, 1970], características que se devem à menor porosidade e à existência de contactos periclase-periclase e periclase-espinela, mais resistentes à penetração pelos líquidos que a ligação silicato presente nos refractários tradicionais. A ligação directa é conseguida à custa do controle de três variáveis de fabrico:

- a) Temperaturas de cozedura mais elevadas (1600-1750°C) que solubilizam a espinela na periclase e na fase líquida, possibilitando a posterior precipitação, durante o arrefecimento, da espinela secundária responsável pelas ligações.
- b) Teores de sílica, cal, alumina, óxido de ferro e óxido de boro na matéria prima suficientemente baixos para permitirem maiores temperaturas de cozedura e de serviço, com controle do teor de sílica de modo a optimizar as proporções de periclase e de líquido a alta temperatura, ambas desempenhando um papel fundamental na formação de espinela secundária.
- c) Granulometria da matéria prima suficientemente fina de modo a, por um lado, estabelecer condições próximas do equilíbrio durante a cozedura, maximizando o teor de sesquióxidos dissolvidos na periclase e no líquido e, por outro, a produzir no arrefecimento uma maior densidade de ligações periclase-espinela uniformemente distribuídas. Mais recentemente, foi introduzido o processo de pré-reacção (co-clinquerização) da magnesite e da cromite finamente divididas, de modo a obter uma microestrutura fina, com distribuição uniforme das fases e menor porosidade [Jackson, 1977].

A generalização da aciaria a oxigénio a partir dos meados da década de 50 conduziu à progressiva substituição dos fornos de soleira a oxigénio por convertidores, capazes de uma produção com menores custos específicos e maior controle de qualidade. O aparecimento desta nova situação, correspondendo à elevação das temperaturas de conversão até à vizinhança dos 1900°C, levou ao desenvolvimento dos refractários magnesíticos, cuja necessidade não tinha sido sentida enquanto a aciaria de soleira fora mantendo o seu interesse económico. Este desenvolvimento tem ocorrido ao nível do controle das impurezas na magnesite, designadamente mantendo os

teores de sílica e de óxido de boro tão baixos quanto economicamente possível, conservando no entanto a razão molar CaO/SiO_2 próxima de 2 de modo a preservar a refratariedade da fase silicato [Hodson e Padgett, 1979].

2.2. RELAÇÕES DE COMPATIBILIDADE NO ESTADO SÓLIDO

A relação entre a composição e o comportamento dos refractários básicos passa pelo conhecimento das relações de compatibilidade no sistema $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$. Uma primeira abordagem deste problema consistiu na tabulação dos vários agrupamentos de fases sólidas compatíveis com a periclase, de acordo com os diagramas conhecidos para vários subsistemas [White, 1970 b; Robertson e outros, 1985]:

Tabela 2.1 - Grupos de compatibilidade em refractários básicos contendo periclase

Grupo	1	2	3	4	5	6
Razão molar CaO/SiO_2	0-1	1-1,5	1,5-2	> 2	> 2	> 2
Pc	Pc	Pc	Pc	Pc	Pc	Pc
Sp	Sp	Sp	Sp	C_2S	C	
M_2S	CMS	C_3MS_2	C_2S	C_3S	C_3	
CMS	C_3MS_2	C_2S	$\text{C}_2\text{(A,F)}$	$\text{C}_2\text{(A,F)}$	$\text{C}_2\text{(A,F)}$	
			$\text{C}_3\text{K}'$	$\text{C}_3\text{K}'$	$\text{C}_3\text{K}'$	

De notar nesta tabela a inclusão do composto $\text{C}_3\text{K}'$ ($3 \text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_5$), que reflecte a modificação parcial do estado de valência do crómio ; para os teores de CaO normalmente encontrados nos refractários cromo-magnesíticos após fabrico, aquele composto pode no entanto ser ignorado.

A descrição apresentada na Tabela 2.1 implica várias aproximações, entre as quais a insolubilidade dos silicatos entre si e a dos sesquióxidos e do óxido de cálcio na periclase; estas suposições falham a temperaturas elevadas porque:

- a) A solubilidade de CaO na periclase é apreciável. Os cortes isopléticos em SiO₂ no sistema MgO-SiO₂-CaO [Hatfield e outros, 1970] mostram que, para baixos teores de SiO₂ e temperaturas altas (superiores a 1300°C para 1% SiO₂), as razões CaO/SiO₂ na mistura correspondentes à ocorrência dos silicatos C₃MS₂ e C₂S são consideravelmente mais elevadas que as razões CaO/SiO₂ nestes silicatos; daqui resulta que a solubilidade de CaO na periclase a alta temperatura deve ser levada em conta para efeitos de ajustamento dos limites da razão molar CaO/SiO₂ nas misturas indicados na tabela (ou que, alternativamente, estes limites devem ser considerados como respeitantes ao conjunto das fases silicato). Este problema coloca-se, como referido, quando o teor de SiO₂ é baixo e a razão CaO/SiO₂ na mistura relativamente elevada, de modo a deixar quantidades apreciáveis de CaO disponíveis para dissolução na periclase.
- b) A solubilidade dos sesquióxidos na periclase é pronunciada – excepto quando há formação de compostos dicálcicos (grupos 4,5 e 6) – do que resulta poder a fase espinela não estar presente nos grupos 1 a 3 se o teor de metais trivalentes for baixo.
- c) Também há solubilidade mútua dos vários silicatos presentes nos grupos 1 a 3, pelo que os intervalos da razão CaO/SiO₂ para coexistência de dois silicatos estreitam à medida que a temperatura sobe, ao mesmo tempo que os valores discretos desta razão que definem, a baixa temperatura, a região de estabilidade de cada um dos silicatos se vão alargando para um intervalo.

Com estas aproximações, a Tabela 2.1 pode ser usada para uma primeira descrição das fases compatíveis com a periclase nos refractários básicos a temperaturas sub-solidus. A natureza dos silicatos presentes é determinada univocamente pelo valor da razão molar CaO/SiO₂, se inferior a 2, enquanto que para razões superiores a combinação de parte de CaO com os sesquióxidos faz com que não exista uma dependência única entre a natureza das fases presentes e aquela razão; verifica-se no entanto a tendência para a transição 4-5-6 à medida que CaO/SiO₂ aumenta. De um modo geral os grupos de compatibilidade assim definidos são concordantes com as combinações de fases observadas em refractários básicos após fabrico e em zonas atacadas por escórias siderúrgicas, embora em determinados casos, como o do ataque por escórias básicas contendo fósforo [Smith e outros, 1985], seja necessário

introduzir algumas modificações a este esquema. Como referido na Secção 1, a descrição apresentada não é válida nas zonas de penetração de escórias ferro-siliciosas.

2.3. RELAÇÕES DE COMPATIBILIDADE NA PRESENÇA DE LÍQUIDO

Na presença de líquido o comportamento do sistema não é descrito pelos grupos de compatibilidade referidos na Secção 2.2 e o estudo das relações de compatibilidade envolvidas é extremamente complicado pelo elevado número de componentes, pelo que estas relações terão de ser, numa primeira, aproximação, inferidas a partir do comportamento de sub-sistemas. Baseado no estudo do diagrama $MgO-2MgO\cdot SiO_2-2CaO\cdot SiO_2-MgO\cdot Al_2O_3$ [Solacolu, 1960], White [1970 b] aponta a seguinte evolução, a temperatura crescente, para os grupos 1, 2 e 3, constituídos por periclase, espinela, dois silicatos e líquido: numa primeira fase, dissolução do silicato menos refractário (CMS nos grupos 1 e 2, C_3MS_2 no grupo 3); em seguida, e para qualquer dos grupos, dissolução do silicato restante (M_2S no grupo 1, C_3MS_2 no grupo 2, C_2S no grupo 3) ou da espinela, de modo a ser atingido o equilíbrio periclase + líquido, após o que ocorre a fusão completa; a ordem de dissolução do silicato e da espinela na segunda etapa do processo depende da composição da mistura (dentro, obviamente, do domínio de solidificação primária da periclase), na medida em que é determinada pela intersecção da recta que passa pelo vértice MgO e pela composição da mistura, respectivamente com as superfícies fronteiras $Pc+Sp+L$ ou $Pc+Silicato+L$ do diagrama quaternário. White conclui ainda que a principal diferença entre os comportamentos do sub-sistema quaternário e do sistema a sete componentes reside nas relações de variância, uma vez que neste último caso as relações de equilíbrio entre as possíveis fases sólidas e o líquido dependem da temperatura e das composições das fases.

Numa primeira abordagem à determinação da influência da composição das fases sólidas nas relações em presença de líquido, El-Shahat e White [1964, 1966 a, 1966 b] e Gonçalves [1973] estudaram os efeitos da composição da espinela nos equilíbrios desta fase com o líquido e um dos silicatos dos

grupos 1 a 3, na ausência virtual de periclase*. Concluíram que as temperaturas *solidus* aumentam com a substituição de Fe_2O_3 ou Al_2O_3 na espinela por Cr_2O_3 , a solubilidade da espinela no líquido cresce na sequência $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 < \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 < (\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ para o equilíbrio Sp+L , correspondentes à dissolução prévia do silicato, e as temperaturas de solubilização completa da espinela no líquido crescem na sequência $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 < \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$. Estas relações não dão indicação do efeito de solução sólida dos sesquióxidos na periclase naqueles materiais, como os refratários básicos comerciais, em que esta fase esteja presente em grande quantidade: em sistemas com um único sesquióxido a solubilidade isotérmica na periclase, na ausência de outras fases, cresce na sequência $\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Cr}_2\text{O}_3 < \text{Fe}_2\text{O}_3$ eq. (ao ar) [White, 1970 b] até 2100°C.

Uma tentativa de esclarecer as relações de compatibilidade em presença de líquido e de periclase consistiu na determinação das superfícies de solidificação secundária a partir de misturas de periclase e líquido [Gonçalves, 1973; Tarboton e White, 1974; Rojo, 1974]; consoante a composição das misturas as fases secundárias são a espinela, um silicato, ou fases do tipo $\text{C}_3\text{K}'$ ou $\text{C}_2(\text{A}, \text{F})$. A cada corte isoplético a $x\% \text{MgO}$ corresponde uma superfície de solidificação secundária no espaço temperatura-composição definido pelo prisma $(100-x)\text{CaO} - (100-x)\text{SiO}_2 - (100-x)\text{R}_2\text{O}_3$ - temperatura. Nestas superfícies o domínio composicional de solidificação secundária da espinela é tanto mais restrito quanto mais solúvel na periclase for o sesquióxido e, naturalmente, quanto maior for o teor de MgO da secção: para o sistema com Fe_2O_3 este domínio está ausente dos cortes que correspondam, segundo estimativa de White [1976], a mais de 60% MgO. Também se verificou, em concordância com estas observações, que a substituição parcial de Al_2O_3 por Fe_2O_3 contrai o domínio de solidificação secundária da espinela, enquanto que a substituição parcial de Cr_2O_3 por Al_2O_3 tem efeito contrário [White, 1979; Robertson e outros, 1985]. A temperatura ao longo da superfície fronteira que separa as regiões Pc+L e Pc+Sp+L varia, em cada corte, com a razão CaO/SiO_2 , apresentando um valor mínimo para CaO/SiO_2 .

* Na realidade, uma pequena quantidade de periclase é formada quando da fusão incongruente de CMS e de C_3MS_2 .

aproximadamente igual a 1 (molar), o que significa que razões vizinhas desta são as mais desfavoráveis, por conduzirem à perda da ligação espinela a temperatura mais baixa; para uma dada razão CaO/SiO_2 a temperatura ao longo dessa superfície aumenta com a razão $\text{R}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$.

Este último aspecto foi investigado por Baptista e White [1979] para $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1$, tendo concluído que, para um dado teor de sesquióxidos na mistura, o aumento da razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ é mais efectivo que o da razão $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, promovendo a permanência da ligação espinela a temperaturas mais elevadas, embora a temperatura inicial de formação de líquido seja mais baixa; é de esperar que a tendência para a maior refractariedade da espinela de alumínio se mantenha até teores de sesquióxido bastante elevados [White, 1979]. Este resultado representa uma alteração ao comportamento já mencionado da espinela em equilíbrio com o líquido na ausência de periclase. Verifica-se também, para os sesquióxidos isolados, a dissolução preferencial de Cr_2O_3 na periclase e, às temperaturas mais baixas, de Al_2O_3 no líquido; à medida que a temperatura sobe há transferência de Al_2O_3 do líquido para a periclase, enquanto que no caso de Cr_2O_3 essa transferência se dá da periclase para o líquido. Para misturas destes dois sesquióxidos foi confirmada a tendência, evidenciada em sistemas mais simples, de uma repartição preferencial de alumina pelo líquido e da crómia pela periclase.

Numa investigação recente [Dewendra e outros, 1982, 1983] foi feito o estudo da influência da composição do sesquióxido nas relações de compatibilidade $\text{Pc}+\text{Sp}+\text{L}$, a 1700°C , em misturas com teor constante de sesquióxido total (R_2O_3). A composição das misturas – 65 MgO -35 R_2O_3 -5 "CaO.SiO₂" ($\text{R}=\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}$) – aproxima-se da de magnésio-cromites após fabrico, produzindo uma percentagem de líquido de aproximadamente 5% à temperatura mencionada. Verificou-se que o óxido de ferro se dissolve preferencialmente na periclase, o mesmo acontecendo com Cr_2O_3 (para teores de Fe_2O_3 e $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ não demasiadamente baixos) enquanto que Al_2O_3 se dissolve preferencialmente na espinela, excepto para os valores elevados de Fe_2O_3 e $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Os teores de cada um dos sesquióxidos no líquido são bastante menores que em qualquer das fases sólidas, sendo o de Cr_2O_3 virtualmente nulo. Um acréscimo de Fe_2O_3 na mistura produz acréscimos acentuados nos teores de Cr_2O_3 e de Al_2O_3 na periclase e acentuados decréscimos na espinela; um efeito semelhante é causado pelo aumento da

razão $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ até um determinado valor (correspondente a $\text{Cr}_2\text{O}_3/(\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3) \approx 0,7$) a partir do qual a tendência se inverte. A influência destes dois parâmetros no teor de Fe_2O_3 da periclase e da espinela é pouco acentuada, verificando-se embora o mesmo comportamento. A percentagem calculada da periclase aumenta com a razão $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (até ao valor correspondente a $\text{Cr}_2\text{O}_3/(\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3) \approx 0,7$, a partir da qual estabiliza) e com o teor de Fe_2O_3 , diminuindo correspondentemente a percentagem de espinela, enquanto a do líquido se mantém praticamente constante.

2.4. RELAÇÃO ENTRE A COMPOSIÇÃO E A REFRACTARIEDADE SOB CARGA

Para cada teor de MgO é possível, como se viu, definir uma superfície de solidificação secundária no prisma $\text{CaO-SiO}_2-\text{R}_2\text{O}_3$ -temperatura. As temperaturas de início de aparecimento da fase líquida, que correspondem às linhas fronteiras dos vários segmentos destas superfícies isopléticas, dependem da ausência ou presença de sesquióxido e, neste caso, da sua natureza. Estimativas destas temperaturas em função da razão CaO/SiO_2 nas misturas, baseadas nos resultados experimentais conhecidos para os sistemas contendo isoladamente Al_2O_3 , Fe_2O_3 (ao ar) ou Cr_2O_3 , comparadas com as temperaturas de fusão completa dos silicatos no sistema MgO-CaO-SiO_2 [Richardson e outros, 1985] mostram que, enquanto a temperatura de fusão completa dos silicatos neste último sistema acompanha a refractariedade do silicato, apresentando um mínimo para CaO/SiO_2 (molar) próximo de 1 (correspondente à monticellite), no sistema com alumina ou óxido de ferro a temperatura de início de formação de líquido decresce continuamente com o aumento da razão CaO/SiO_2 (o que é explicável pela formação de ferrite ou aluminato dicálcico para as elevadas razões CaO/SiO_2 , cuja baixa refractariedade se sobrepõe à maior refractariedade dos silicatos presentes para razões molares crescentes e superiores a 1). No sistema contendo Cr_2O_3 as temperaturas de início de fusão apresentam, para além do mínimo a CaO/SiO_2 (molar) igual a 1, um máximo para CaO/SiO_2 (molar) próximo de 2.

A observação microestrutural sugere [Richardson e outros, 1985] que a fluência dos refratários básicos resulta dum processo de escorregamento nos limites de grão e subsequente cavitação, associados com a fusão de fases minoritárias, que nos refratários magnesíticos tendem a formar filmes intergranulares; o grau de penetração dos limites de grão da periclase por

tais fases depende dos valores relativos das energias de intersuperfície. Embora nos refractários após fabrico nem sempre se observe uma penetração completa, não é de excluir que ela ocorra a alta temperatura e em condições de solicitação mecânica. É natural, portanto, associar a fluência do refractário à liquação destes filmes.

A explicação para a influência da composição dos refractários básicos na refratariedade sob carga resulta das considerações anteriores e engloba, na sua generalidade, o comportamento dos refractários magnesíticos e magnésio-cromíticos (ou cromo-magnesíticos), embora as modificações microestruturais durante o processo de liquação sejam diferentes nos dois casos: a fusão dos silicatos e das fases cal-sesquióxido nos magnésio-cromíticos ocorre na presença de periclase e espinela, ao passo que nos magnesíticos apenas a periclase está presente. Assim, nas magnesites em que o teor de Al_2O_3 e Fe_2O_3 é baixo, as curvas de módulo de ruptura a quente apresentam um máximo para uma razão molar CaO/SiO_2 na mistura próxima de 2, em correspondência com a formação do silicato dicálcico *, mais refratário, comportamento que acompanha a evolução da temperatura de fusão completa dos silicatos no sistema $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$; o decréscimo do módulo de ruptura para os valores superiores daquela razão resulta da formação do ferro-aluminato dicálcico. Nas magnésio-cromites são verificados dois tipos de situação consoante o valor da razão $\text{Cr}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ é maior ou menor que 1,8 [Ghose e White, 1980; Smith e outros, 1985]: no primeiro caso a evolução do módulo de ruptura com a razão CaO/SiO_2 está em correspondência com a evolução da temperatura de início de fusão no sistema $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$, exibindo um mínimo para $\text{CaO}/\text{SiO}_2 \sim 1$ (molar) e um máximo para $\text{CaO}/\text{SiO}_2 \sim 2$; no segundo, o módulo de ruptura decresce monotonicamente com o aumento da razão CaO/SiO_2 , tal como as temperaturas de início de fusão nos sistemas em que o sesquióxido é Al_2O_3 ou Fe_2O_3 .

A interpretação da dependência da refratariedade sob carga em relação à composição dos refractários básicos pode exigir a consideração de

* Na definição deste valor deve atender-se ao efeito, já mencionado, do teor de SiO_2 na solubilidade de CaO na periclase, muito embora esta solubilidade seja diminuída na presença de Al_2O_3 e óxido de ferro [Richardson e outros, 1985].

sistemas com outros componentes além dos indicados. Tal é o caso da influência perniciosa de pequenas quantidades de B_2O_3 (0,3% ou até inferiores), presentes nos refractários magnesíticos obtidos a partir de magnésias de origem marinha não especialmente tratadas, na resistência à fluência, mesmo a temperaturas baixas (1200-1250°C). As relações de compatibilidade no sistema $CaO-MgO-B_2O_3-SiO_2$ indicam que o composto $3CaO.B_2O_3$ coexiste em fase sólida com os orto-silicatos (M_2S , CMS, C_3MS_2 , C_2S) e também com C_3S , formando misturas de baixa temperatura de fusão [Robertson e outros, 1985] e que, por outro lado, o efeito fundente do óxido de boro, ainda que em pequena concentração, sobre os silicatos pode ser notável: a isotérmica *liquidus* a 1550°C no sistema $MgO-B_2O_3-2CaO.SiO_2$ [Taylor e outros, 1971] mostra que no equilíbrio $Pc + C_2S + L$ o líquido contém cerca de 80% de C_2S contra menos de 10% de B_2O_3 . Deste modo a acção fundente de B_2O_3 é responsável pela baixa resistência à fluência das magnesites ligadas com silicato, embora não constitua problema importante nas magnésio-cromites, em que a ligação de espinela é predominante. A razão para esta diferença de comportamento reside na pequena solubilidade da espinela no líquido em equilíbrio com aquela fase e a periclase nos sistemas $MgO-B_2O_3-R_2O_3$, sobretudo para espinelas de magnésio-crómio e magnésio-alumínio [White, 1976]. Os resultados de Taylor e outros [1971] indicam que o efeito prejudicial do óxido de boro nas magnesites ligadas por C_2S deve atenuar-se à medida que a razão CaO/B_2O_3 aumenta, uma vez que a composição do líquido em equilíbrio com a periclase e o silicato a 1500°C é deslocada no sentido dos maiores teores de B_2O_3 e que a penetração do líquido entre os grãos da periclase é diminuída. A natureza do silicato ligante também influencia provavelmente o comportamento em presença do óxido de boro, embora de modo previsivelmente pouco acentuado devido à pequena quantidade de silicato presente [White, 1976].

2.5. RELAÇÃO ENTRE A MICROESTRUTURA E A REFRACTARIEDADE SOB CARGA

A refratariedade sob carga depende directamente da aptidão da microestrutura para reter um grau elevado de ligação sólido-sólido em serviço e consequentemente da estabilidade, com a temperatura, dos principais tipos de intersuperfícies presentes: periclase-silicato, periclase-periclase e periclase-espinela. Esta estabilidade decorre não

apenas das relações de compatibilidade verificadas no sistema (como é o caso da liquação das fases silicatadas referidas na Secção 2.4) mas também de características microestruturais, condicionadas por vezes, elas próprias, por relações de compatibilidade. De facto, para além da quantidade e refratariedade das fases fusíveis, a sua distribuição microestrutural, bem como a distribuição das várias intersuperfícies, são factores que estão na base da acentuada refratariedade sob carga dos tijolos magnésio-cromíticos de ligação por espinela.

Uma primeira contribuição para o entendimento das características deste tipo de ligação proveio da verificação experimental de que a presença do óxido de crómio em misturas de periclase e líquido (proveniente da monticellite) aumenta o ângulo diedro nas junções de cristais de periclase, assim diminuindo a penetração do líquido e aumentando a fracção da área de contacto periclase-periclase; efeito análogo é produzido pelo acréscimo da razão CaO/SiO_2 , enquanto que Al_2O_3 e Fe_2O_3 actuam de modo oposto [White, 1970 b]. Uma causa possível para a acção de Cr_2O_3 sobre o ângulo diedro foi avançada por White [1968] e reside na preferência do ião Cr^{3+} pelos campos ligantes octaédricos (como sucede na periclase, espinela e sesquióxido) e na correspondente baixa solubilidade nos silicatos, em que a electronegatividade dos iões oxigénio é presumivelmente fraca. Deste modo os iões Cr^{3+} na periclase tenderiam a ser repelidos das intersuperfícies periclase-silicato líquido, aumentando a energia de intersuperfície, e a migrar para as intersuperfícies periclase-periclase, cuja energia seria diminuída pelo efeito energético associado ao desdobramento dos orbitais d do ião no campo ligante dos oxigénios.

Outra conclusão significativa foi a de que a presença de uma segunda fase sólida pode fazer com que a penetração de líquido entre cristais de fases diferentes seja menor que entre cristais da mesma fase, efeito particularmente acentuado quando a segunda fase é uma espinela contendo Cr_2O_3 ; nestes casos, a energia das intersuperfícies periclase-espinela, determinada por medição dos ângulos diedros, é inferior à das intersuperfícies periclase-periclase [White, 1970 b], sugerindo um grau de coerência que pode resultar, tal como avançado por White [Hayhurst e Laming, 1963], de um crescimento epitaxial da espinela sobre a periclase no processo adiante descrito que conduz à formação das ligações espinela.

O uso de tratamentos térmicos que permitem a precipitação de espinela (vulgarmente denominada "secundária") por arrefecimento de microestruturas constituídas por periclase e líquido a alta temperatura de modo a resultar na formação de pontes entre cristais de periclase, que são obstáculos à penetração de líquido, constitui uma importante aquisição da tecnologia de fabrico dos refractários magnésio-cromíticos; em particular o aumento das temperaturas de sinterização solubiliza maiores quantidades de sesquióxidos na periclase e possibilita, no arrefecimento, a obtenção de maiores quantidades de espinela secundária para formar ligações. Este efeito, denominado com alguma ambiguidade por "ligação directa" *, baseia-se na chamada "solubilidade retrógrada" da periclase e é usado, em particular, para aumentar a refratariedade das magnésio-cromites em que a razão $\text{Cr}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ é inferior a 1,8, valor vulgarmente encontrado nos refractários obtidos a partir das cromites correntes [Smith e outros, 1985]. A solubilidade retrógrada da periclase traduz-se por um decréscimo da fracção desta fase, e eventualmente do líquido, à medida que se forma a espinela, tendo sido invocado para este efeito um tipo peritético de reacção [Baptista e White, 1982]. Do ponto de vista das relações de compatibilidade a solubilidade retrógrada resulta da posição relativa das isotérmicas *liquidus* e das linhas de compatibilidade periclase-líquido nos sistemas $\text{MgO-CaO-SiO}_2 - \text{R}_2\text{O}_3$ às temperaturas da formação de espinela, dependendo o grau de solubilidade retrógrada – e, consequentemente, de formação de espinela secundária – da natureza do sesquióxido e da composição particular do refractário [Baptista e White, 1982].

A solubilidade retrógrada da periclase foi verificada com misturas de sesquióxidos [Baptista e White, 1982; Segadães, 1982; Dewendra e outros, 1983] e com sesquióxidos isolados. Os resultados experimentais apontam para características comuns a todos estes casos; os óxidos de crómio e de ferro, cuja solubilidade na periclase é elevada e acentuadamente dependente da temperatura, promovem solubilidade retrógrada, enquanto a alumina, devido a

* A mesma designação é usada para a ligação através das intersuperfícies periclase-periclase.

uma maior solubilidade no líquido e uma menor solubilidade na periclase, fracamente dependente da temperatura, tende a atenuar ou a contrariar o efeito dos outros sesquióxidos. Um dos mecanismos propostos para o efeito de solubilidade retrógrada consiste numa exsolução de Cr_2O_3 a partir da periclase, acompanhado de MgO, sendo a precipitação de espinela consequência da insolubilidade do sesquióxido no líquido [Baptista e White, 1982]. Outro mecanismo [Robertson e outros, 1985] decorre da oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} durante o arrefecimento, que é acompanhada pela transferência de Fe, juntamente com Mg, da periclase para a espinela [Migeon e outros, 1981].

3. INTERPRETAÇÃO DE DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO EM SISTEMAS ABERTOS NÃO-CONDENSADOS

Esta Secção tem por objectivo alinhar algumas considerações sobre sistemas não condensados, com incidência nos sistemas investigados neste trabalho. Estas notas, embora resultando essencialmente da generalização ou sistematização de conceitos já conhecidos – sobretudo da descrição dos sistemas condensados – são consideradas pertinentes dada a ausência de tratamento dos sistemas não condensados na generalidade dos textos básicos. Aspectos básicos parcelares dos sistemas não condensados foram apresentados por Muan e Osborn [1965] e Muan [1970].

Num sistema não condensado, aberto para uma atmosfera, há constituintes que participam simultaneamente nos equilíbrios entre as fases condensadas e entre estas e a fase gasosa em contacto com o sistema; no entanto, alguns dos constituintes do gás são inertes, isto é, não participam nos equilíbrios que interessa considerar *. É este o caso em estudo neste trabalho, dado que o único constituinte que participa nos equilíbrios entre a parte condensada e a atmosfera é o oxigénio. Outros constituintes – óxidos de ferro e de crómio – são também detectavelmente voláteis às temperaturas mais elevadas usadas nesta investigação, como se verifica pela contaminação corada que produzem nos tubos de trabalho; considerou-se, no entanto, que os tempos que decorrem, a cada temperatura, até se atingir o equilíbrio em relação ao oxigénio e outras espécies químicas activas na parte condensada do sistema, são muito menores que os necessários para que uma perda de massa, por volatilização de qualquer daqueles óxidos, introduza modificações significativas nas relações de equilíbrio, isto é, no número, natureza e composição das fases presentes.

* O tipo de equilíbrios de interesse depende do grau de aproximação que se visa no estudo de um determinado universo termodinâmico. Por exemplo, nos sistemas em investigação neste trabalho, dos possíveis equilíbrios com a fase gasosa (ar) apenas se consideram aqueles em que participa o oxigénio; se se pretender estudar a solubilidade do azoto nas fases condensadas este elemento deixa de ser um inerte para passar a ser um constituinte do sistema. A definição dos componentes dum sistema está também dependente de um critério de aproximação [Darken e Gurry, 1953].

Convém clarificar o significado da equação que traduz a regra das fases de Gibbs quando aplicada a um sistema aberto não condensado. Uma generalização do argumento apresentado por Denbigh [1968] conduz à expressão, válida para qualquer sistema em presença de espécies inertes [Correia, 1983],

$$F_C + v = n+2 \quad (3.1)$$

F_C representa o número de fases sem constituintes inertes, v a variância e n o número de componentes (constituintes independentes) do sistema. Esta equação tem a vantagem de tirar a ambiguidade ao formalismo habitualmente usado. Para um sistema aberto não-condensado, em que todos os constituintes das fases condensadas participam nos equilíbrios – como anteriormente definido – F_C deve entender-se como o número de fases condensadas. Num sistema a pressão total e a pressão parcial de oxigénio independentemente fixadas (tal como no caso em estudo, em que $P = 1$ atm e $pO_2 = 0,21$ atm) são suprimidos dois graus de liberdade, pelo que a regra das fases se escreve

$$F_C + v = n \quad (3.2)$$

Esta expressão significa que num sistema aberto não condensado a pressão total e pressão parcial de oxigénio constantes, o número de fases condensadas em equilíbrio invariante é igual ao número de componentes.

Há vários modos possíveis de escolher os componentes dos sistemas $MgO-SiO_2$ -" FeO "- R_2O_3 ($R = Fe, Cr$). Em primeiro lugar, notar-se-à que se escreveu " FeO " (e não simplesmente FeO) porque a fórmula química FeO não corresponde, como se verá na Secção 4.1, a qualquer componente do sistema. Do ponto de vista de aplicação da regra das fases é irrelevante considerar os componentes do sistema como óxidos (incluindo " FeO ") ou como os metais respectivos mais o oxigénio; no primeiro caso, os dois óxidos de ferro terão de ser considerados como constituintes independentes, uma vez que a reacção química que traduz a conversão dum dos óxidos no outro faz intervir um constituinte extra (oxigénio) e não representa, portanto, uma condição em que intervenham exclusivamente os constituintes escolhidos (óxidos). É, no entanto, ilustrativo tomar como referências os constituintes elementares, começando pelo sistema quaternário $MgO-SiO_2$ -" FeO "- Fe_2O_3 . O tetraedro composicional $Mg-Si-Fe-O$ está representado na Figura 3.1, tendo sido definido, em escala ponderal, o tetraedro dos óxidos.

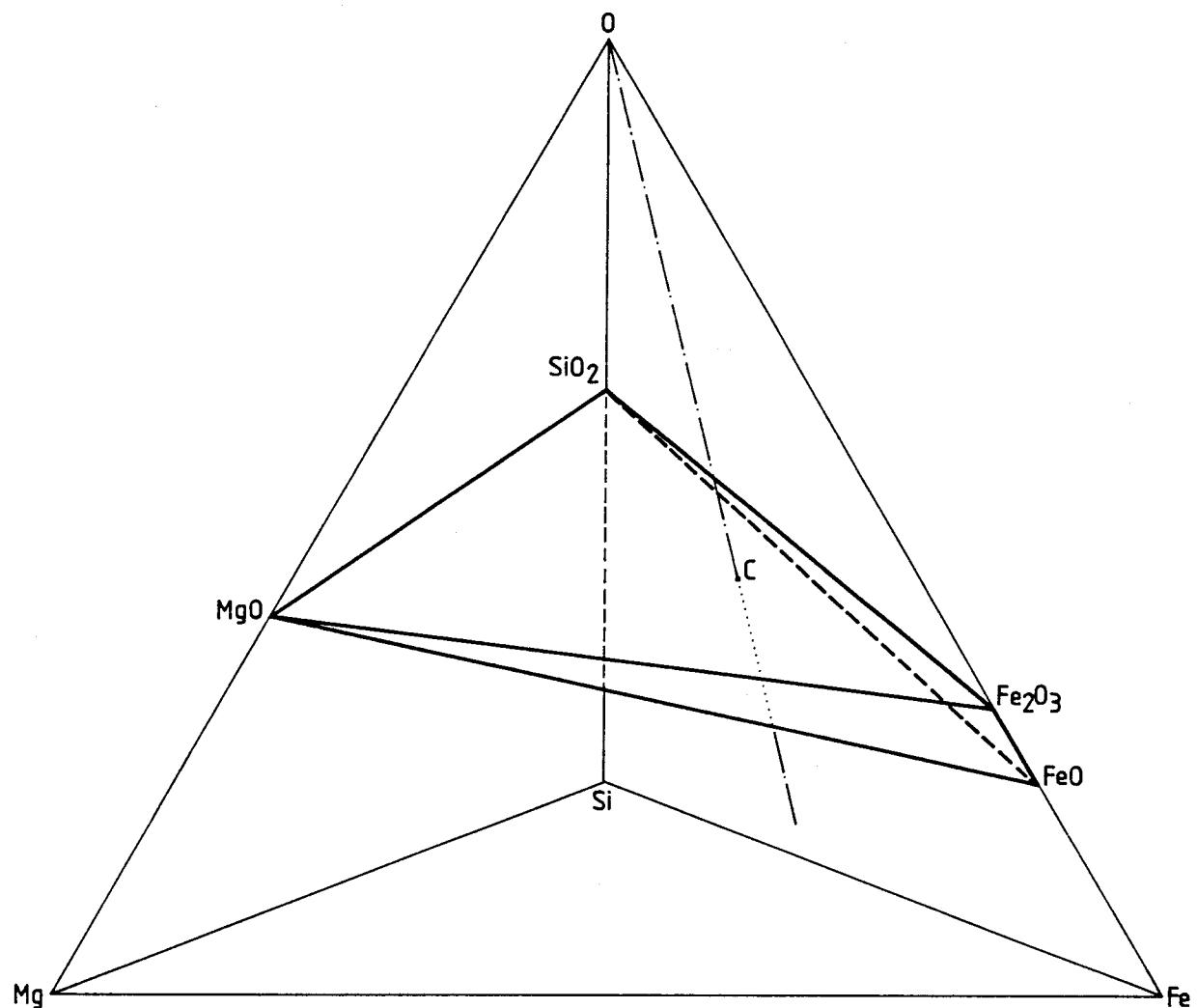
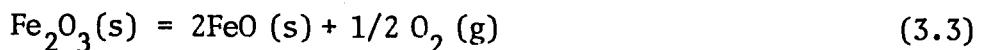


Figura 3.1 - Tetraedros Mg-Si-Fe-O e MgO-SiO₂-FeO-Fe₂O₃ (escala ponderal).
A traço-ponto: LRO que passa pela composição C, situada no plano MgO-SiO₂-Fe₂O₃.

Uma composição C formada inicialmente pela mistura de MgO, SiO₂ e Fe₂O₃ evoluirá, com a temperatura, no sentido de perder oxigénio para a atmosfera (pelo menos numa primeira fase da evolução) o que é acompanhado pela mudança de valência do ferro:



A constante de equilíbrio para esta reacção,

$$K \approx |(\text{FeO})^2/(\text{Fe}_2\text{O}_3)| \cdot (\text{pO}_2)^{1/2}, \quad (3.4)$$

é apenas função da temperatura e da pressão total sobre o sistema. A pressão total e pressão parcial de oxigénio constantes a razão de FeO e Fe₂O₃ e, portanto de Fe²⁺ e Fe³⁺, é apenas função da temperatura. Admitindo que a volatilização de catiões é desprezável, a evolução do sistema far-se-à mantendo as razões de catiões na mistura (Fe/Mg, Mg/Si) e variando as razões catião/oxigénio, isto é, ao longo da linha recta que atravessa o tetraedro MgO-SiO₂-FeO-Fe₂O₃, partindo de C, e que tem a sua origem no vértice O ("linha de reacção de oxigénio", abreviadamente LRO). De um modo geral, a conversão de Fe³⁺ em Fe²⁺ aumenta quando a temperatura sobe e, consequentemente, o ponto representativo da composição da mistura tende progressivamente para a face MgO-SiO₂-FeO; no entanto, poderá haver uma inversão deste comportamento, nomeadamente em fase líquida (como se verá nas Secções 4.1 e 4.3 a propósito do sistema Mg-Fe-O) em que, após uma perda inicial de oxigénio, a composição da mistura evolua no sentido da face MgO-SiO₂-Fe₂O₃.

O efeito da pressão parcial de oxigénio na composição da mistura será semelhante ao da temperatura, dado que a LRO que passa por uma determinada composição é única, isto é, o ponto representativo da composição de uma mistura não pode sair da respectiva LRO, uma vez que apenas as relações catião/oxigénio variam durante a evolução. Quer isto dizer que, embora no espaço (*T*, composição) a evolução do ponto representativo do estado de uma mistura possa ser qualquer, no sub-espaco composicional o ponto representativo está restringido, por definição, à composição e, consequentemente, à única evolução possível para esta. A evolução, ao longo da LRO, por diminuição de pO₂ a temperatura constante, corresponde a um acréscimo da razão Fe²⁺/Fe³⁺ (Equação 3.4) e tem pois, em geral, o mesmo sentido que a provocada por um acréscimo de temperatura.

Considere-se agora o tetraedro $MgO-SiO_2-FeO-Fe_2O_3$, tornado regular por reajustamento adequado de escalas (Figura 3.2). Na escala ponderal as LRO são linhas que, correspondendo a um decréscimo da percentagem ponderal de Fe_2O_3 , representam um acréscimo da percentagem dos óxidos não redutíveis (MgO , SiO_2) por virtude da perda de peso da mistura que acompanha a evolução de oxigénio. Deste modo, as LRO, na escala ponderal, são rectas do plano a razão MgO/SiO_2 constante e igual à da mistura, e que se dirigem da face $MgO-SiO_2-Fe_2O_3$ para a face $MgO-SiO_2-FeO$ afastando-se da aresta Fe_2O_3-FeO tanto mais quanto menor a percentagem de óxido de ferro na mistura. Na escala de composições molares, uma vez que cada mole de Fe_2O_3 produz duas de FeO , há diluição das percentagens de MgO e de SiO_2 pelo que as LRO's se dirigem para a face $MgO-SiO_2-FeO$, no plano MgO/SiO_2 constante, aproximando-se da aresta Fe_2O_3-FeO (tanto mais quanto menor a percentagem de óxido de ferro na mistura).

A Equação 3.1 indica que a P , pO_2 e T constantes, a variância máxima do sistema quaternário, correspondente a uma única fase condensada, é de 3. Isto significa que se poderá escolher o espaço tridimensional do tetraedro $MgO-SiO_2-FeO-Fe_2O_3$ para representar as relações de equilíbrio isotérmico no sistema $MgO-SiO_2-''FeO''-Fe_2O_3$ ao ar, desde que seja conhecida a razão Fe^{2+}/Fe^{3+} a cada temperatura de interesse. Quando esta razão não é conhecida, uma maneira cómoda de representar tais relações consiste em usar projecções, segundo LRO's, em planos adequados; deste modo é mantida a relação de catiões e a evolução do sistema quaternário pode descrever-se como se dum ternário se tratasse, com a ressalva de que as relações catião/oxigénio não estão representadas. No trabalho presente optou-se pela representação do óxido de ferro como Fe_2O_3 , convertendo o ferro presente em sesquióxido (denominado "Fe₂O₃ eq.") o que equivale a fazer projecções, segundo LRO's, num plano composicional que tem Fe_2O_3 como um dos vértices; assim, por exemplo, as representações das secções a x% SiO_2 no sistema $MgO-SiO_2-''FeO''-Fe_2O_3$, no plano $T - (100-x) MgO - (100-x) Fe_2O_3$, são na realidade, projecções de diagramas tridimensionais segundo LRO's. Dado que o óxido de ferro usado como matéria-prima para obtenção das várias misturas é Fe_2O_3 (hematite), estas projecções equivalem simplesmente a representar as secções em função da temperatura e da composição inicial em Fe_2O_3 .

Na Secção 6 serão consideradas secções nos sistemas $MgO-SiO_2-''FeO''-R_2O_3$ ($R = Fe, Cr$) para determinados teores de SiO_2 (5 a 50%) e de Cr_2O_3

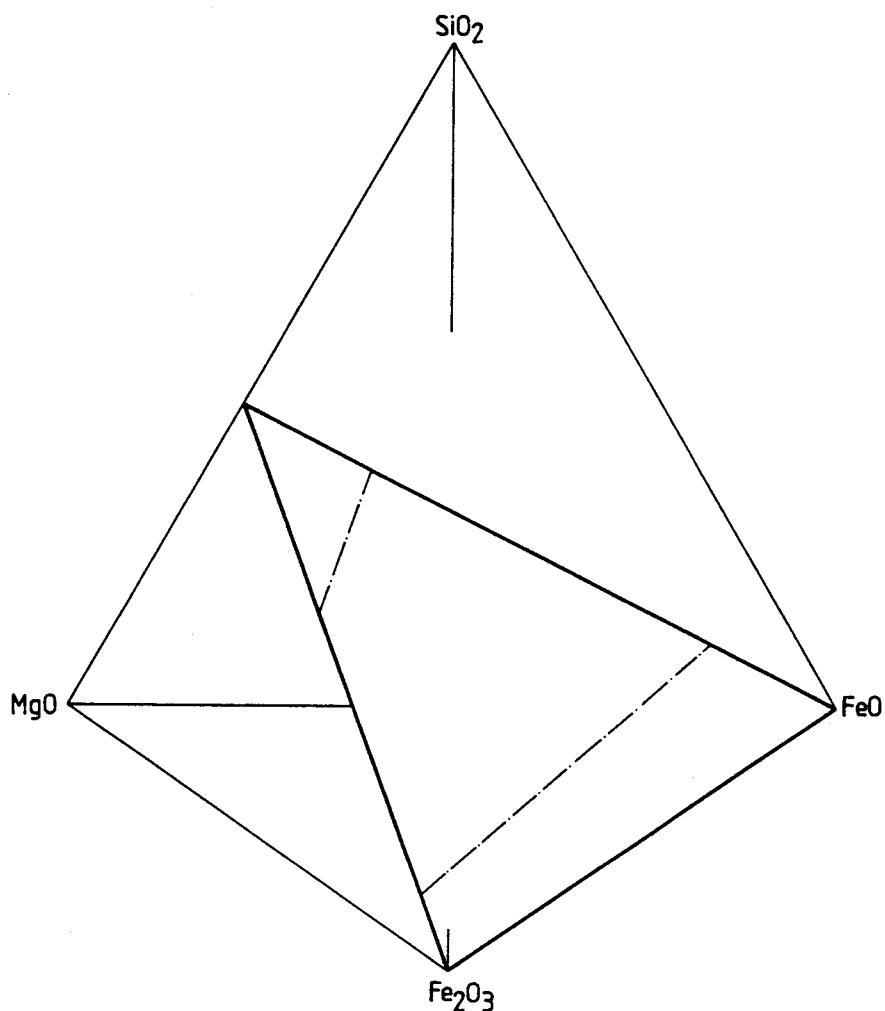


Figura 3.2 - Exemplificação esquemática, na escala ponderal, de LRO's (a traço-ponto) correspondentes a misturas com a mesma razão MgO/SiO_2 e diferentes teores de óxido de ferro.

(5 a 30%) nas misturas de partida. Devido à perda de oxigénio que se verifica quando a amostra é tratada a temperatura elevada, os teores de sílica e de óxido de crómio aumentam. Ao ar e para as temperaturas mais elevadas usadas nesta investigação (1700°C) pode admitir-se, com boa aproximação, que a hematite inicial é convertida em magnetite, $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, ou, mais rigorosamente, que $1/3$ dos iões Fe^{3+} é convertido em Fe^{2+} , por analogia com o que se passa no sistema Fe-O (Figura 4.1). Daqui resulta que a variação máxima relativa no teor ponderal de SiO_2 ou de Cr_2O_3 (correspondente ao caso mais desfavorável em que apenas um destes óxidos e o óxido de ferro estão presentes nas misturas) é de 2,9% para um teor inicial de 5% e de 1,5% para um teor inicial de 50%. Estas variações são suficientemente pequenas para que se possa desprezá-las, considerando as secções quase-isopléticas, para efeitos práticos, como isopléticas. Esta aproximação é mais grosseira quando os diagramas são referidos a percentagens molares.

No estudo do sistema $\text{MgO-SiO}_2-\text{"FeO"-Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ não foi considerado o efeito de variação na valência do crómio. Embora este elemento apresente vários estados de oxidação, o óxido estável a temperaturas superiores a 300°C e a pressões parciais de oxigénio da ordem de 1 atm é Cr_2O_3 [Wilhelmi, 1968]. Admitiu-se que este comportamento é extrapolável do sistema Cr-O aos sistemas mais complexos e que, por conseguinte, apresentando-se o crómio exclusivamente como catião trivalente, não é responsável por trocas de oxigénio com a atmosfera *.

* Esta suposição não é válida em sistemas contendo CaO , como referido na Secção 2.

4. REVISÃO E DISCUSSÃO DE DIAGRAMAS PUBLICADOS

O objectivo deste capítulo é a análise de alguns aspectos dos diagramas de equilíbrio publicados, que se consideraram relevantes para um enquadramento das relações de fases encontradas na presente investigação.

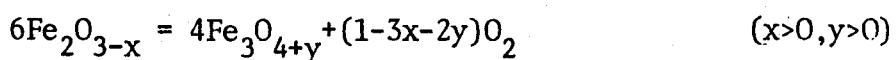
4.1. SISTEMA Fe-O

Este binário é o sub-sistema mais simples que permite uma compreensão das relações de equilíbrio com a fase gasosa. Na Figura 4.1 está representada parte do diagrama temperatura-composição para este sistema, à pressão total de 1 atm, com indicação das isobáricas correspondentes a diversas pressões parciais de oxigénio. Para efeito de discussão, definir-se-ão os intervalos de pressão parcial de oxigénio que condicionam o tipo de evolução, a temperatura crescente, dumha mistura constituída, a baixa temperatura, por hematite estequiométrica (Fe_2O_3). Sendo a hematite a fase sólida mais oxidada do sistema e evoluindo este, tendencialmente, com transferência de oxigénio para a fase gasosa a temperatura crescente, a escolha de Fe_2O_3 como composição de partida permite descrever todos os tipos de evolução que interessam considerar.

Para qualquer valor de pressão parcial de oxigénio, a evolução inicial é univariante e corresponde a uma perda de oxigénio até à temperatura a que a isobárica atinge a fronteira do campo bifásico hematite+ +magnetite:



Esta perda é já apreciável a $pO_2 > 10^{-1}$ atm, o que corresponde a temperaturas de dissociação superiores a $1300^{\circ}C$. Durante a dissociação o sistema é invariante e, consequentemente, quer a temperatura quer as composições das fases em presença se mantêm constantes até que toda a hematite se encontre transformada. Ao ar, a temperatura de dissociação é de $1390 \pm 4^{\circ}C$ [Hansen e Anderko, 1958]. A magnetite resultante é excedentária em oxigénio, relativamente à espinela estequiométrica, para $pO_2 > 10^{-8}$ atm, aumentando este excesso com pO_2 :



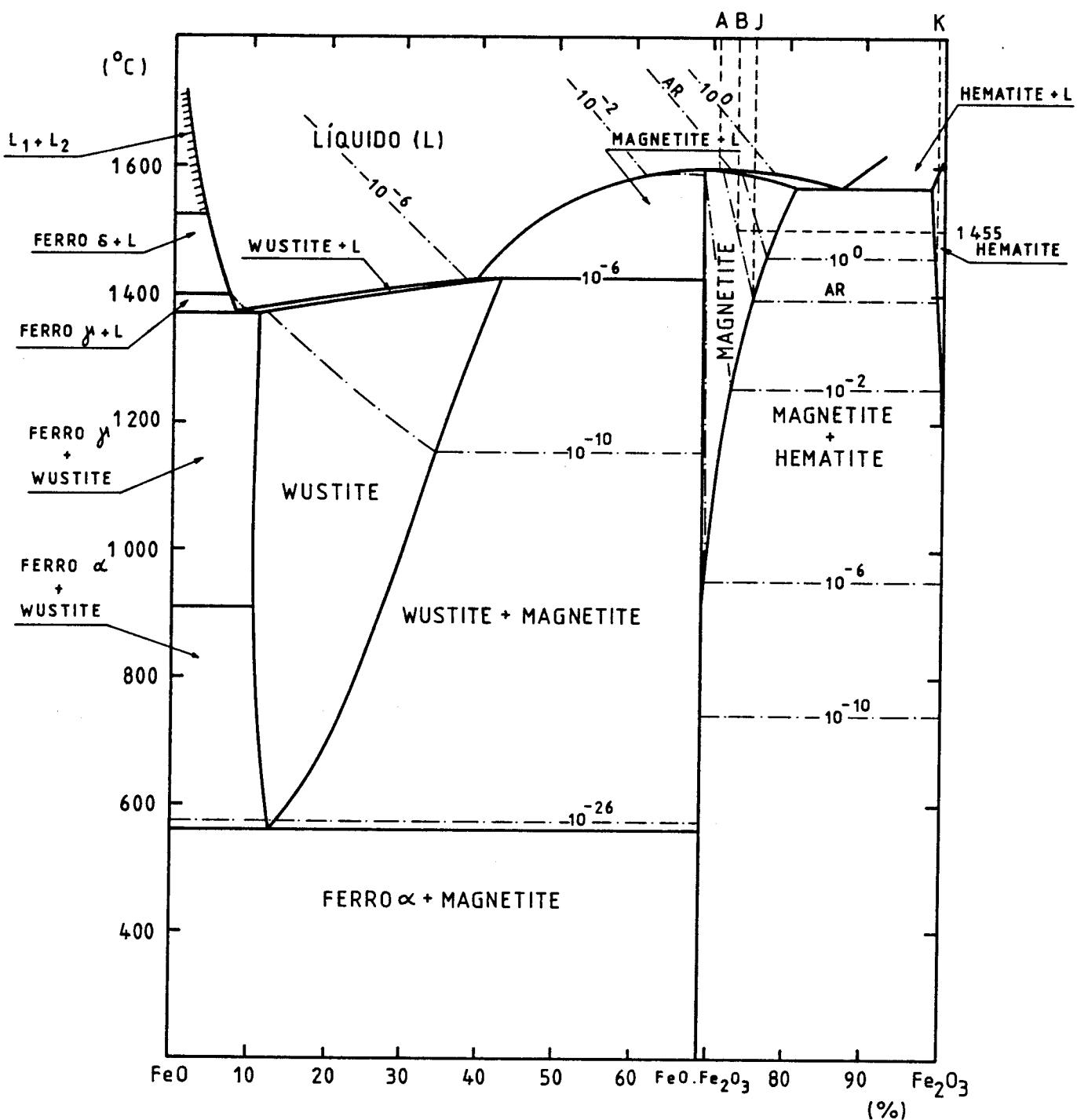


Figura 4.1 - Sistema Fe-O. Diagrama de equilíbrio no intervalo de composição "FeO"- Fe_2O_3 . A traço-ponto: isobáricas de oxigénio.

Extraído de Muan e Osborn [1965].

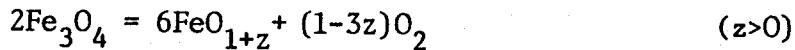
A = composição da magnetite em equilíbrio com o líquido, ao ar (1590°C)

B = composição da magnetite a 1455°C , ao ar

J = composição da magnetite em equilíbrio com a hematite (de composição K) ao ar (1390°C).

O equilíbrio volta a ser univariante na região da magnetite, com perda de oxigénio e variação da composição desta fase no sentido da aproximação à estequiometria ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$). Esta variação é insignificante para $p\text{O}_2 < 10^{-8}$ atm. O tipo de evolução que se verifica quando a isobárica atinge a temperatura superior de estabilidade na região da magnetite depende do valor de $p\text{O}_2$. Para 10^{-1} atm $< p\text{O}_2 < 1$ atm ocorre a fusão incongruente e invariante da magnetite, com a formação de um líquido mais rico em oxigénio que o sólido, enquanto que, para 10^{-6} atm $< p\text{O}_2 < 10^{-1}$ atm o líquido é mais pobre em oxigénio; em ambos os casos a fase líquida perde oxigénio quando a temperatura aumenta. A temperatura de fusão da magnetite, ao ar, é de $1590 \pm 5^\circ\text{C}$ [Hansen e Anderko, 1958].

Para 10^{-10} atm $< p\text{O}_2 < 10^{-6}$ atm a magnetite dissocia-se em wustite e oxigénio antes da fusão:



Na wustite o ferro apresenta-se predominantemente no estado divalente mas a solubilidade do ferro trivalente é apreciável, mesmo no limite de solubilidade do metal: a composição FeO cai fora do domínio de estabilidade da fase. Neste domínio o equilíbrio é univariante, com libertação de oxigénio à medida que a temperatura aumenta a $p\text{O}_2$ constante. A fusão é incongruente (1369°C a $p\text{O}_2 = 10^{-10}$ atm; 1413°C a $p\text{O}_2 = 10^{-6}$ atm). A composição FeO para o conjunto das fases sólidas existe apenas para $p\text{O}_2 < 10^{-10}$ atm. O equilíbrio é invariante e as fases em presença são a wustite e o ferro (nas suas variedades) a temperaturas superiores a 560°C [Hansen e Anderko, 1958] (o que corresponde a $p\text{O}_2 > \sim 10^{-26}$ atm) ou a magnetite e o ferro- α a temperaturas inferiores ($p\text{O}_2 < \sim 10^{-26}$ atm); consequentemente, a $p\text{O}_2 < 10^{-10}$ atm a hematite é reduzida no estado sólido a ferro metálico. A solubilidade do oxigénio no ferro é muito baixa (inferior a 1 at.%) [Hansen e Anderko, 1958] de modo que, para estas baixas pressões, a temperatura *liquidus* é essencialmente o ponto de fusão do ferro puro (1534°C).

Dois aspectos decorrentes desta discussão merecem referência:

- A composição FeO não corresponde a uma fase única; deste modo, FeO não é componente de qualquer sistema ou sub-sistema de óxidos. A wustite, devido ao largo intervalo de composição que apresenta e à sua fusão incongruente, também não pode ser tratada como um componente sempre que tenham de ser considerados equilíbrios com a fase líquida ou variações

no teor de oxigénio. Os sistemas cujos diagramas apresentem a composição FeO ou a fase wustite como vértices devem, pois, ser considerados como pseudo-sistemas; por comodidade serão, no entanto, futuramente designados por "sistemas".

- b) O uso de pressões parciais de oxigénio suficientemente baixas para manter o ferro essencialmente na forma divalente no óxido implica, em geral, a coexistência com ferro metálico líquido ou sólido, facto que é por vezes desprezado, por razões de simplificação, nos diagramas que apresentam FeO como composição terminal. A fusão incongruente da wustite costuma também ser ignorada, tomando-se a temperatura do eutético absoluto (1369°C , $p\text{O}_2 \approx 10^{-10} \text{ atm}$) como temperatura de fusão da composição "FeO" (a composição do líquido eutético corresponde a $\text{FeO}_{1,04}$).

4.2. SISTEMA SiO_2 -''FeO''- Fe_2O_3

A superfície *liquidus* deste sistema a $P = 1 \text{ atm}$ foi estudada por Muan [1955] e está representada na Figura 4.2, em projecção ortogonal no triângulo de composições, com indicação de isobáricas *liquidus* a várias pressões parciais de oxigénio. A solidificação de uma mistura tem início à temperatura a que a LRO correspondente intersecta a superfície *liquidus*, necessariamente sobre a isobárica *liquidus* respeitante à pressão parcial de oxigénio de trabalho, e a sequência da solidificação pode prever-se desde que esta isobárica seja conhecida. Exemplifica-se seguidamente a solidificação, a $p\text{O}_2 = 10^{-8} \text{ atm}$, de uma mistura cuja composição à temperatura *liquidus* é X_0 . Por arrefecimento forma-se wustite primária virtualmente isenta de SiO_2 [Bowen e Schairer, 1932], de composição situada no eixo $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$, e líquido cuja composição evolui ao longo de $X_0 Y$, enquanto a composição da mistura varia continuamente com a temperatura ao longo de $X_0 X_1$. À temperatura correspondente a Y (cerca de 1280°C) estão em equilíbrio invariante líquido, wustite e magnetite; à medida que se extrai calor do sistema a wustite redissolve-se isotermicamente, enquanto a composição da mistura varia de X_1 para X_2 . Após a dissolução da wustite a temperatura volta a descer, a composição do líquido varia de Y para Z , a da magnetite mantém-se praticamente inalterável (a estas pressões parciais a composição da magnetite é essencialmente $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) e a composição da mistura varia de X_2 para X_3 . A 1200°C a mistura solidifica completamente, com a formação de tridimito e mais magnetite, enquanto a composição global

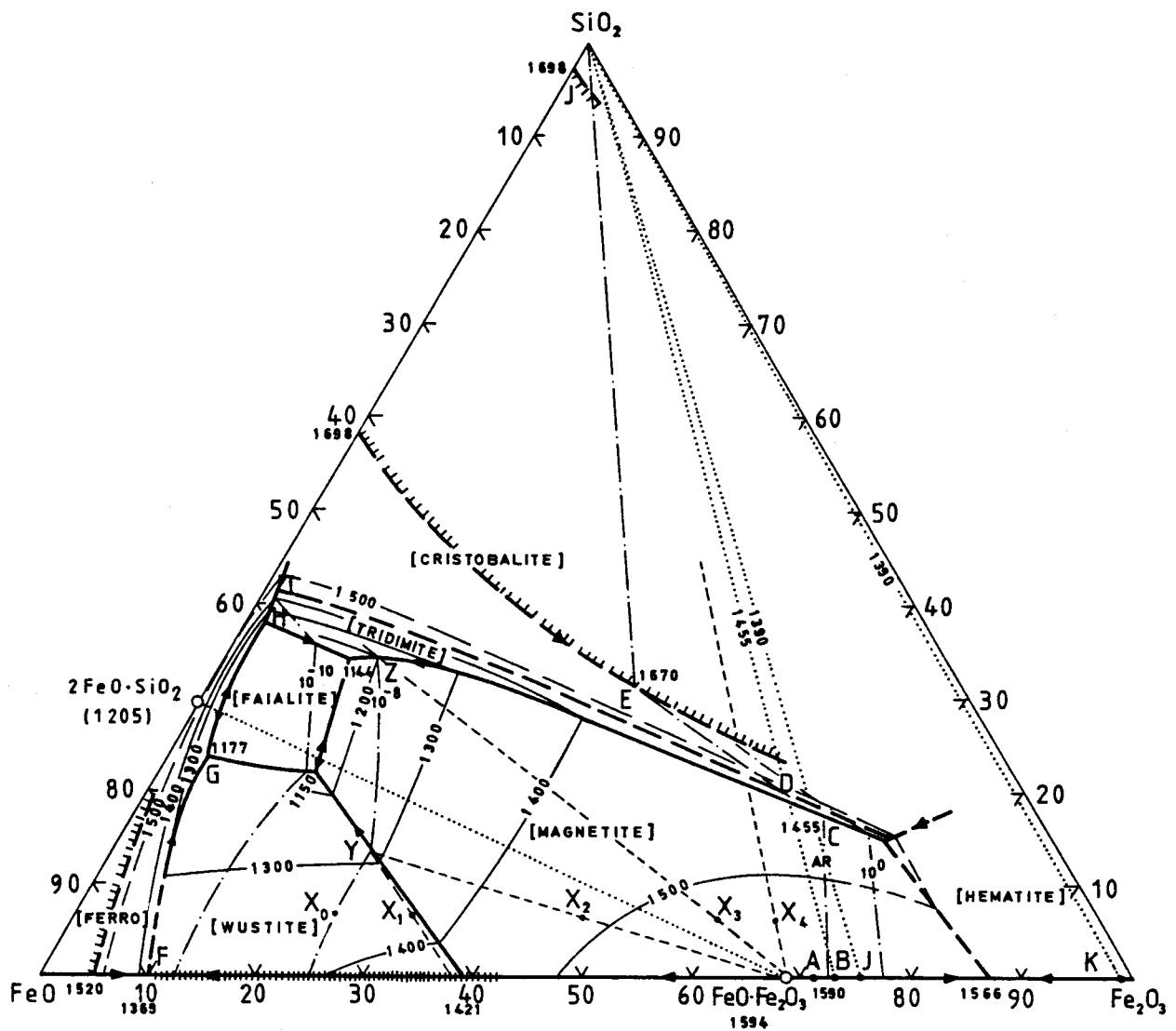


Figura 4.2 - Superfície *liquidus* do sistema SiO_2 -“ FeO ”- Fe_2O_3 . Isotérmicas a traço fino contínuo, isobáricas de oxigénio a traço-ponto e linhas de compatibilidade (estimadas) a ponteado. As linhas com tracejado de um dos lados são limites do campo de imiscibilidade líquida e as linhas com tracejado de ambos os lados indicam a extensão máxima das soluções sólidas. Extraído de Levin e outros [1964], Figs. 82 e 87, com extração da isobárica ao ar para as composições ricas em SiO_2 .

varia isotermicamente de X_3 a X_4 . Os pontos X_0, X_1, X_2, X_3, X_4 estão sobre a recta compositonal de reacção de oxigénio.

Ao ar, a solidificação de um líquido cujo teor de sílica, à temperatura de saturação, seja inferior a cerca de 18% produzirá os primeiros cristais de magnetite entre 1590 e 1455°C (Figura 4.3). A composição da magnetite primária à temperatura de início de solidificação não é conhecida mas, admitindo que a muito baixa solubilidade da sílica na magnetite, desprezável à escala do diagrama |Phillips e Muan, 1959| não vai alterar de modo apreciável as composições da magnetite em relação às verificadas no sistema Fe-O (Figura 4.1), pode prever-se que tal composição se situe entre os pontos A e B (que fornecem as composições da magnetite no sistema Fe-O, ao ar, respectivamente a 1590 e 1455°C). Por arrefecimento, a composição do líquido evolui sobre a projecção da isobárica, aproximando-se de C, enquanto que a da magnetite se aproxima de B. A 1455°C estabelece-se o equilíbrio invariante do líquido de composição C com a magnetite de composição B e a tridimito (essencialmente sílica pura). Após desaparecimento de todo o líquido o sistema evolui no equilíbrio espinela + + tridimito: a linha de compatibilidade destas fases desvia-se da posição $\text{SiO}_2\text{-B}$ que ocupa a 1455°C , rodando em torno do vértice SiO_2 de modo que a composição da magnetite se aproxima do vértice Fe_2O_3 , até que, a uma temperatura muito próxima de 1390°C (Figuras 4.1 e 4.3), temperatura invariante a que se dá a transformação magnetite-hematite, o triângulo de compatibilidade em fase sólida é definido pelos pontos SiO_2 , J (magnetite) e K (hematite); mas uma vez J e K são definidos a partir do diagrama Fe-O, dada a muito baixa solubilidade de sílica nos óxidos de ferro. Durante este processo a composição da mistura evolui ao longo da LRO correspondente, sendo esta evolução de pequena amplitude na presença de fase líquida, dada a posição relativa da isobárica *liquidus* e dos pontos A e B.

Os líquidos saturados cujas composições, ao ar, caiam entre C e D precipitam tridimito como fase primária e os de composições entre D e E formam cristobalite, enquanto que para teores mais elevados de sílica a cristobalite precipita dum sistema líquido bifásico. Este comportamento é evidenciado na Figura 4.3, onde se mostra também que a 1390°C a magnetite se transforma em hematite por arrefecimento. A temperatura de transição magnetite-hematite não é, pois, alterada pela presença de sílica, tal como a temperatura de transição cristobalite-tridimito não é influenciada pela

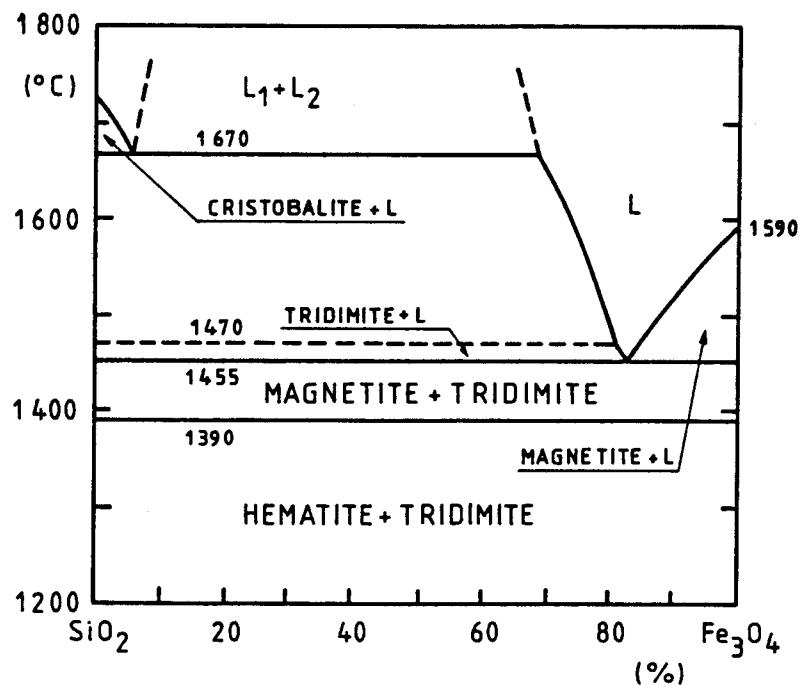


Figura 4.3 - Sistema SiO_2 -" FeO "- Fe_2O_3 . Corte isobárico ao ar, projectado no plano $T\text{-SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$.
Extraído de Levin e outros [1964], Fig. 80.

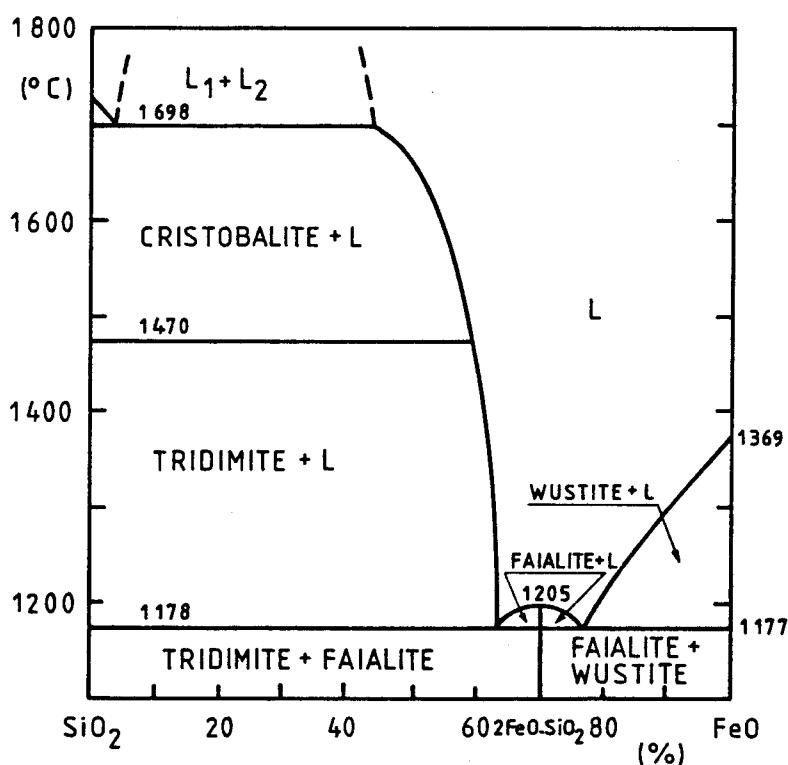


Figura 4.4 - Diagrama SiO_2 -" FeO " (sílica-wustite)
Extraído de Levin e outros [1964], Fig. 87.

presença do óxido de ferro, o que está de acordo com a baixa solubilidade da sílica nos óxidos de ferro e do ferro na sílica.

O diagrama da Figura 4.4 apresenta a evolução, com a temperatura, das relações de equilíbrio a pressões parciais de oxigénio inferiores a 10^{-10} atm e superiores às pressões de oxigénio para a saturação com ferro metálico (estas correspondentes à linha FGHIJ-SiO₂). Este diagrama mostra a existência dumha fase intermédia do tipo olivina, a faialite, de composição estequiométrica (2FeO·SiO₂) e baixo ponto de fusão (1205°C). A comparação das Figuras 4.3 e 4.4 evidencia o abaixamento das temperaturas *liquidus* provocado pelo abaixamento da pressão parcial de oxigénio e o efeito fundente da sílica sobre os óxidos de ferro, de importância na pirometalurgia dos metais não-ferrosos. Na Figura 4.2 está indicada a linha de compatibilidade magnetite-faialite a pressões parciais de oxigénio inferiores a 10^{-6} atm; a estimativa desta linha baseia-se na muito baixa solubilidade da sílica na magnetite, na composição estequiométrica assumida por esta fase a tais pressões (ver Figura 4.1), na insolubilidade de Fe³⁺ na olivina e na evidência experimental que mostra serem estequiométricas as olivinas do sistema MgO-SiO₂-''FeO'' |Nafziger e Muan, 1967|.

4.3. SISTEMA MgO-''FeO''-Fe₂O₃

4.3.1. Sistema ao ar

Na sequência de investigação anterior |Richards e White, 1954a, 1954b; Woodhouse e White, 1955|, Willshee e White |1967, 1968|, utilizando termogravimetria e métodos ceramográficos, determinaram o diagrama deste sistema ao ar (Figura 4.5).

O domínio composicional da periclase (ou magnesiowustite), P_c, mostra que esta fase dissolve quantidades elevadas de Fe²⁺, de acordo com a evidência experimental que indica ser total a solução sólida isomórfica magnésia-wustite |Bowen e Schairer, 1935; Johnson e Muan, 1965|, e também de Fe³⁺. A solubilidade máxima de Fe₂O₃, que ocorre a 1717°C, é de aproximadamente 24 mole %; a exemplo do que acontece frequentemente nos óxidos, a similitude de raios iónicos (0,065 nm para Mg²⁺ e 0,064 nm para Fe³⁺), mais do que a identidade de carga, é o factor determinante da solubilidade do ferro trivalente na periclase.

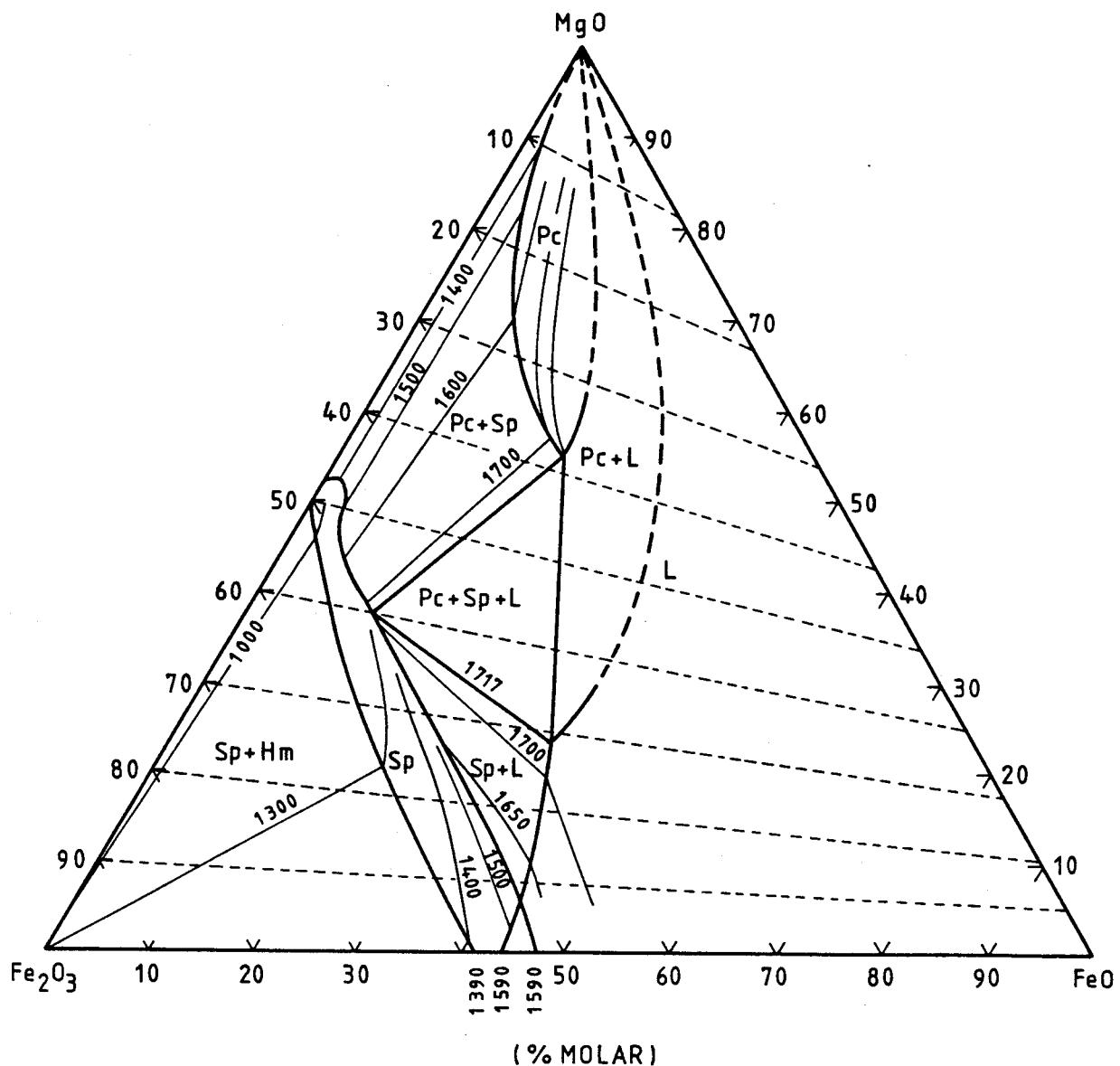


Figura 4.5 - Diagrama MgO -“ FeO ”- Fe_2O_3 ao ar. Isotérmicas a traço fino contínuo e LRO's a traço fino interrompido. Escala molar de composição, de modo a expandir a representação gráfica nas regiões ricas em óxido de ferro.
Extraído de Willshee [1968].

A fase espinela (Sp) é do tipo inverso e forma uma solução sólida contínua. O seu intervalo de composição no binário Fe-O considera-se como sendo correctamente fornecido pelo diagrama da Figura 4.1; no entanto, a localização dos limites de composição no interior do diagrama ternário e, em particular, no binário $MgO-Fe_2O_3$, tem sido objecto de controvérsia. As determinações termogravimétricas de Woodhouse e White [1955] a temperaturas inferiores a $1650^{\circ}C$ sugerem um intervalo de composição apreciável no binário $MgO-Fe_2O_3$, que se estende a partir da composição $MgO.Fe_2O_3$, no sentido dos teores mais elevados de MgO. Paladino [1960] propõe, entre 1000 e $1300^{\circ}C$, uma composição única no binário, que corresponde a uma razão molar MgO/Fe_2O_3 maior que a unidade. Reijnen [1968] conclui, por termogravimetria a temperaturas inferiores a $1400^{\circ}C$, que a espinela apenas existe no binário para uma razão molar MgO/Fe_2O_3 unitária, embora não exclua a possibilidade de um desvio no sentido de uma muito pequena solubilidade de MgO. O trabalho de Speidel [1967], usando termogravimetria e ceramografia a $1300^{\circ}C$ e os dados de Katsura e Kimura [1965] a $1160^{\circ}C$ apoiam as conclusões de Reijnen. Willshee e White [1967], por extração das isotérmicas, indicam uma composição estequiométrica $MgO.Fe_2O_3$ para a espinela no binário e, à medida que a temperatura sobe, uma perda de oxigénio, já sensível a $1000^{\circ}C$, acompanhada pela formação de um intervalo de composições para a espinela no interior do triângulo de composições (Figura 4.5). As composições da espinela em equilíbrio com a hematite são excedentárias em Fe^{3+} ao longo de todo o diagrama, enquanto que o limite de solubilidade dos catiões divalentes na espinela sofre uma evolução com a temperatura e a composição caracterizada por: a) dissolução inicial de MgO, que é máxima a $1300^{\circ}C$ e se atenua completamente a cerca de $1600^{\circ}C$, formando um "gancho" na linha limite; b) conformação à estequiometria $(Mg,Fe)O.Fe_2O_3$ para as misturas no intervalo 55-85 mole % Fe_2O_3 eq., quer no equilíbrio espinela + periclase ($1600-1717^{\circ}C$) quer no equilíbrio espinela + líquido ($1717-1600^{\circ}C$); c) excesso de Fe^{3+} na espinela em equilíbrio com o líquido para misturas com mais de 85 mole % Fe_2O_3 eq., tendendo para o valor presente na magnetite quando o teor de Fe_2O_3 equivalente se aproxima de 100%.

Outras particularidades do diagrama são a forte inflexão das isotérmicas no campo da espinela, a existência de um equilíbrio invariante periclase + espinela + líquido a $1717^{\circ}C$ e o cruzamento da linha *liquidus* e

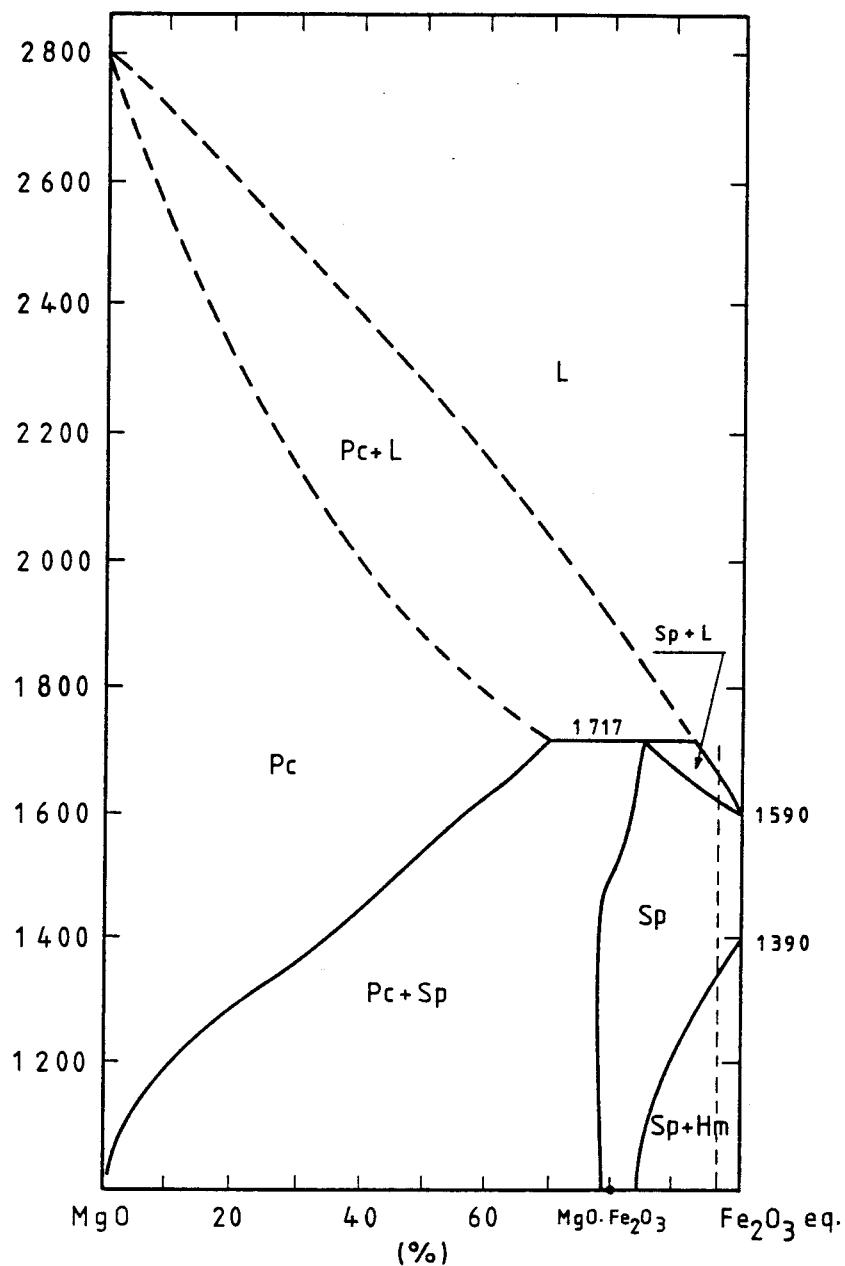


Figura 4.6 - Diagrama MgO-Fe₂O₃ eq. ao ar. As misturas com Fe₂O₃ eq. > 97% (traço fino interrompido) fundem com ganho de oxigénio.
Extraído de Willsee [1968] e Levin e outros [1964], Fig.64.

da linha limite de solubilidade dos catiões divalentes na espinela a uma temperatura próxima de 1600°C. Esta última característica significa que a fusão de misturas com Fe_2O_3 eq. superior a 92 mole % se dá com absorção de oxigénio pela fase líquida, como reflexo do que se verifica no sistema $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ao ar, enquanto que as misturas mais ricas em MgO fundem com libertação de oxigénio *.

A projecção do diagrama ternário no plano - temperatura - $\text{MgO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$, segundo as LRO, que se apresenta na Figura 4.6 para posterior comparação com resultados obtidos no presente trabalho, está em boa concordância com a anteriormente obtida por Phillips e outros [1961], usando métodos ceramográficos.

4.3.2. Sistema a $p\text{O}_2$ variável

A influência da pressão parcial de oxigénio no diagrama $\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ foi estudada a $P = 1 \text{ atm}$ e $p\text{O}_2 \leq 1 \text{ atm}$, para temperaturas entre 1000 e 1800°C [Paladino, 1960; Phillips e Muan, 1962; Katsura e Kimura, 1965; Oleinikov e outros, 1965; Speidel, 1967]. As secções isotérmicas publicadas, resumidas na Figura 4.7, mostram que a variação da pressão parcial de oxigénio, a temperatura constante, tem sobre a razão $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ do sistema efeito análogo a uma variação de temperatura de sentido contrário e a $p\text{O}_2$ constante, como seria de esperar. Deste modo, um decréscimo isotérmico de $p\text{O}_2$ produz simultaneamente um acréscimo de solubilidade de FeO e um acréscimo da razão $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ na periclase saturada com espinela. O mesmo acontece em relação à espinela saturada com periclase ou com hematite; no entanto, o limite de solubilidade da hematite na espinela é bastante mais sensível que o da periclase, daí a forte inflexão das isobáricas no campo da espinela, em direcção ao eixo composicional $\text{MgO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ (à semelhança geométrica do que acontece com as isotérmicas ao ar, Figura 4.5). Esta inflexão é também bastante sensível à temperatura (ver Figura 4.5), pelo que a isobárica a $p\text{O}_2 = 10^{-2} \text{ atm}$ para o equilíbrio espinela + hematite na vizinhança de 1300°C já coincide com o eixo composicional $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$, o que equivale à substituição total de Mg^{2+} por Fe^{2+} na espinela saturada com sesquióxido.

* É de admitir que um efeito semelhante ocorra no sistema $\text{SiO}_2-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$.

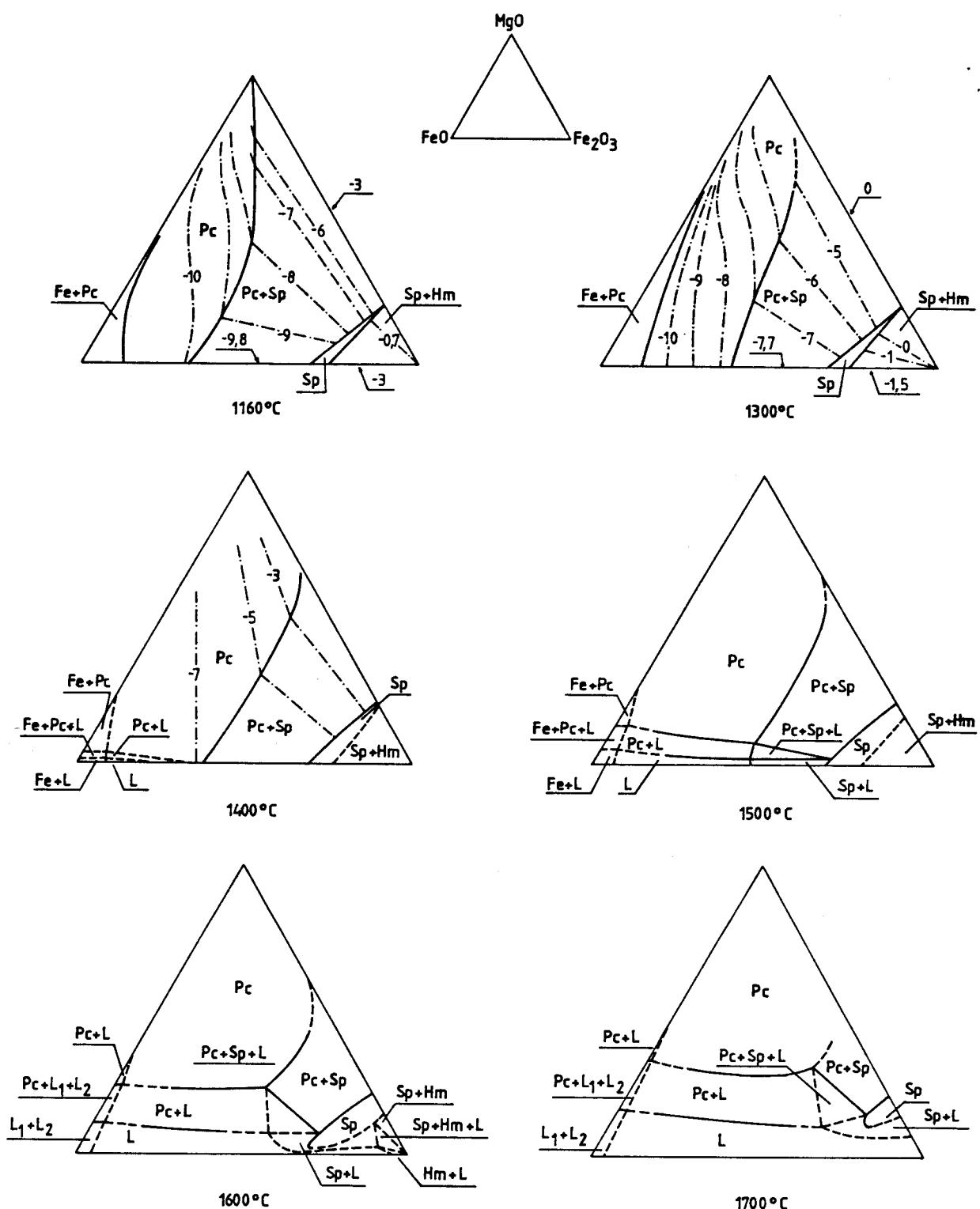


Figura 4.7 - Sistema $\text{MgO}-\text{"FeO"}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ a $p\text{O}_2$ variável, segundo cortes isotérmicos de Phillips e Muan [1962] ($1400-1700^\circ\text{C}$) e Speidel [1967] (1160 e 1300°C). Isobáricas a traço-ponto, com indicação de $\log(p\text{O}_2)$.

A concentração de Fe_2O_3 na periclase saturada com espinela tende a aumentar para os primeiros decréscimos de $p\text{O}_2$ e a estabilizar posteriormente; esta estabilização ocorre a $p\text{O}_2$ tanto menor quanto menor for a temperatura. Isto parece indicar que as primeiras substituições de Mg^{2+} por Fe^{2+} na periclase promovem uma maior solubilização de Fe^{3+} nesta fase até um nível crítico, razoavelmente constante e determinado pelo par de valores ($p\text{O}_2$, temperatura), a partir do qual a solubilidade do ferro trivalente é essencialmente indiferente à concentração de ferro divalente. Na periclase saturada com líquido a concentração de MgO é razoavelmente constante e a razão $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ aumenta, como é natural, com o decréscimo de $p\text{O}_2$.

Neste sistema a $P = 1 \text{ atm}$ não há equilíbrio invariante absoluto envolvendo a fase líquida: a superfície *liquidus* de Phillips e Muan [1962] mostra a existência de duas linhas *liquidus* de equilíbrio univariante ($\text{Pc} + \text{Sp} + \text{L}$ e $\text{Sp} + \text{Sx} + \text{L}$) que nascem no plano temperatura - $\text{MgO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ e vão acabar no plano temperatura - composição do binário Fe - O. Há ainda dois equilíbrios univariantes envolvendo ferro metálico: $\text{Fe}(\text{s}) + \text{Pc} + \text{L}$ e $\text{Pc} + \text{Fe}(\text{L}_1) + \text{L}_2$.

4.4. SISTEMA $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ -" FeO "

A superfície *liquidus* do sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ -óxido de ferro em contacto com o ferro metálico (Figura 4.8) mostra regiões extensas de solidificação primária da periclase e da olivina. Para além da sílica, nas suas formas alotrópicas, são fases sólidas deste sistema a periclase (série isomórfica magnésia-wustite) a olivina (série isomórfica forsterite, $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ - faialite, $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$, ortorrômbica) e a piroxena (série isomórfica enstatite, $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ - ferrossilite, $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$, monoclinica a temperatura elevada e ortorrômbica a temperatura mais baixa, Figura 4.9). A periclase e a olivina são soluções sólidas totais; a piroxena, conquantos apresente uma grande extensão, não o é, uma vez que a ferrossilite não é estável à pressão atmosférica [Lindsley, 1964]. A solubilidade do silício e dos cátions divalentes Mg^{2+} e Fe^{2+} pode considerar-se como nula na olivina e na piroxena, pelo que a razão $\text{Si}/(\text{Mg}+\text{Fe})$ é, respectivamente, igual a $1/2$ e 1 qualquer que seja o grau de substituição de Mg^{2+} por Fe^{2+} . A solubilidade da sílica na wustite é também praticamente nula e, embora não seja incontrovertível a sua desprezável solubilidade na magnésia [Bowen e

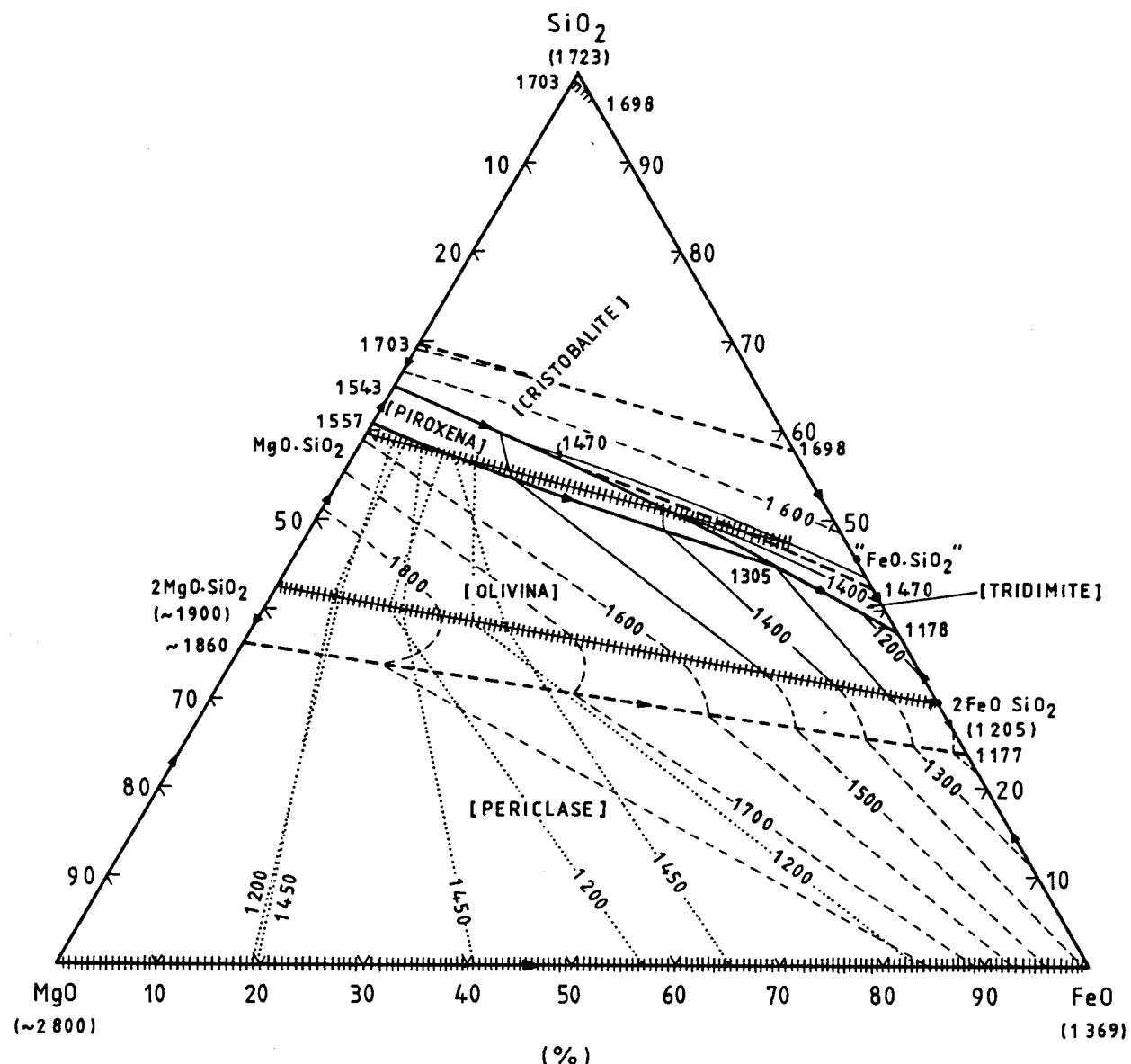


Figura 4.8 - Superfície *liquidus* do sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{"FeO"}$, segundo Bowen e Andersen [1914], Greig [1927] e Bowen e Schairer [1932, 1935], e isotérmicas sub-solidus para o equilíbrio de dois óxidos (a ponteado) segundo Nafziger e Muan [1967]. Extraído de Levin e outros [1964], Fig. 682 e Nafziger e Muan [1967].

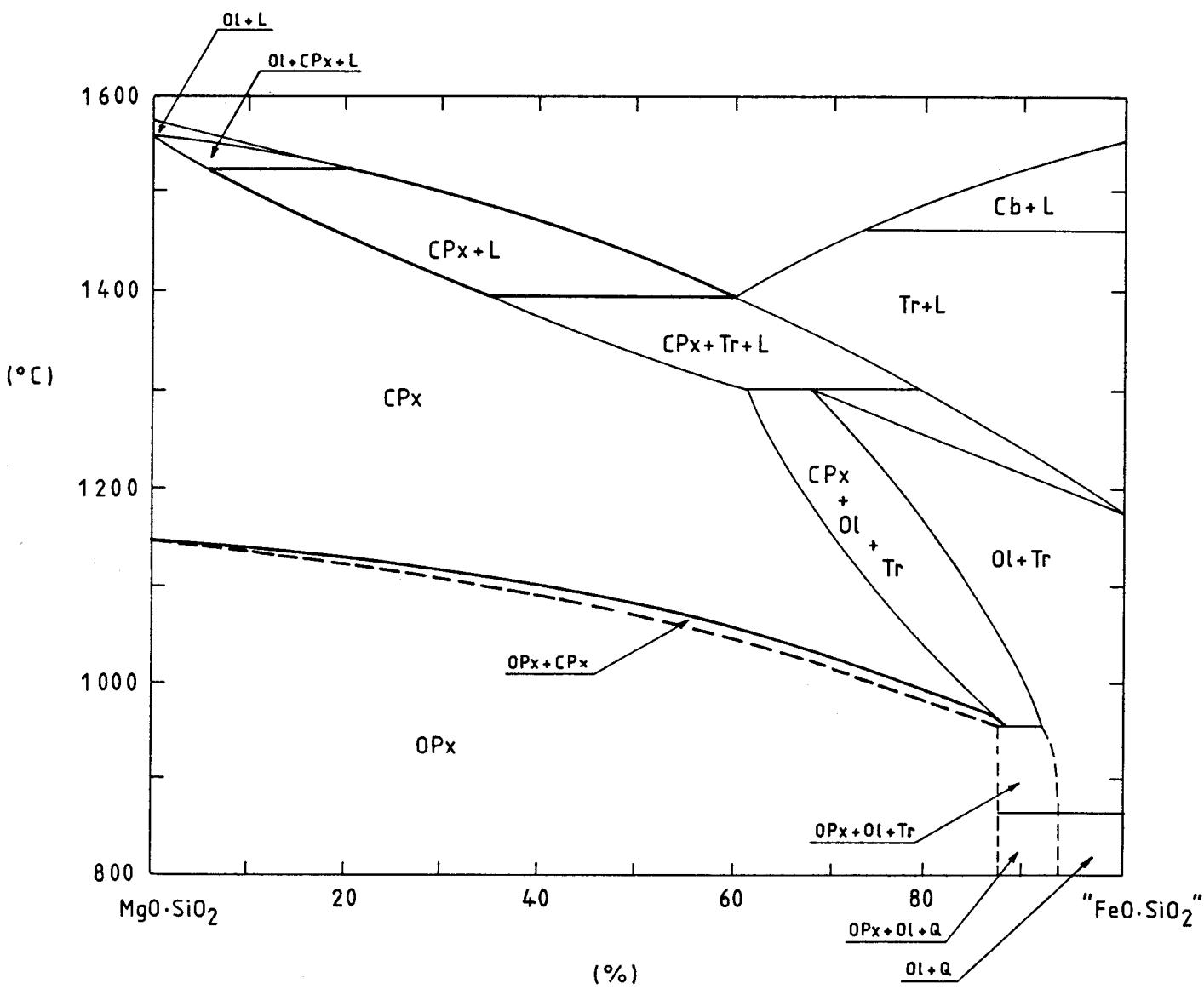


Figura 4.9 - Sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ -" FeO ". Corte segundo a linha composicional das piroxenas, de acordo com Bowen e Schairer [1935]. As linhas a traço grosso definem zonas em que as relações de compatibilidade correspondem a equilíbrio binário. Extraído de Levin e outros [1964], Fig. 686.

Andersen, 1914; Greig, 1927; Schlaudt e Roy, 1965; Henney e Jones, 1969|, considerar-se-á como praticamente insolúvel na magnesiowustite para o intervalo de composição desta fase que interessa ao trabalho presente, de acordo com resultados experimentais adiante referidos. O diagrama MgO-SiO₂-''FeO'' mostra também que a forsterite e a faialite apresentam fusão congruente, ao contrário da enstatite.

A regra das fases para este sistema pode aplicar-se, quer considerando-o como um sistema quaternário não condensado na presença de ferro metálico, quer como um sistema ternário condensado cujos componentes sejam MgO, SiO₂ e ''FeO''. Em qualquer destas hipóteses, a pressão total e temperatura constantes o equilíbrio de três óxidos é invariante e a pressão parcial de oxigénio de equilíbrio para a saturação com ferro metálico é determinada pela temperatura, enquanto que o equilíbrio de dois óxidos é univariante e, neste caso, a pressão parcial de oxigénio – ou a composição de uma das fases – representa o grau de liberdade do sistema. Por esta razão, o equilíbrio de três óxidos é representado, num corte isotérmico, por um triângulo de compatibilidade único e o equilíbrio isotérmico de dois óxidos é definido por um conjunto de linhas de compatibilidade. O sistema apresenta dois equilíbrios invariantes absolutos a $P = 1 \text{ atm}$: o equilíbrio líquido + piroxena + olivina + tridimita a 1305°C e o equilíbrio líquido + piroxena + tridimita + cristobalita a 1470°C .

Relações de compatibilidade neste sistema a várias temperaturas sub-*liquidus* e sub-*solidus* |Bowen e Schairer, 1935; Nafziger e Muan, 1967| indicam que a uma dada razão MgO/FeO na olivina corresponde uma razão inferior na magnesiowustite e, ao contrário, uma razão superior na piroxena. A diferença naquela razão é particularmente acentuada nos equilíbrios olivina + magnesiowustite, atenuando-se embora para as misturas mais ricas em MgO (Figura 4.8).

4.5. SISTEMA MgO-SiO₂-''FeO''-Fe₂O₃

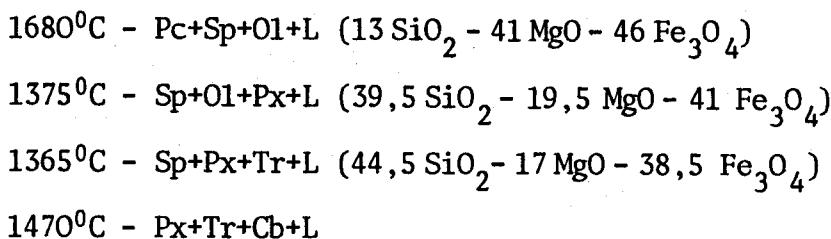
As superfícies *liquidus* deste sistema a $p\text{O}_2$ variável ($10^{-9} - 1 \text{ atm}$) foram investigadas por Muan e Osborn |1956| à pressão total de 1 atm e a temperaturas inferiores a 1800°C . Mais recentemente, Speidel e Osborn |1967| determinaram composições das fases cristalinas nos equilíbrios envolvendo líquido e três das fases olivina, espinela, piroxena e tridimita

e, aproveitando resultados anteriores de Muan e Osborn, propuseram relações de compatibilidade para aqueles equilíbrios. Por razões que têm a ver com o presente trabalho, dar-se-á ênfase aos resultados obtidos ao ar e, separadamente, delinear-se-á o comportamento do sistema a pressão parcial de oxigénio variável.

4.5.1. Sistema ao ar

Cada superfície isobárica *liquidus* de oxigénio sai da linha MgO-SiO₂ do tetraedro MgO-SiO₂-FeO-Fe₂O₃ e intersecta a linha FeO-Fe₂O₃ num ponto cuja composição, variável com a pressão parcial de oxigénio, é tanto mais próxima de Fe₂O₃ quanto maior esta pressão; ao ar, tal composição corresponde aproximadamente à fórmula Fe₃O₄ (Figura 4.1). Como, por outro lado, a superfície *liquidus* ao ar é grosseiramente plana [Muan e Osborn, 1956], a sua projecção no plano MgO-SiO₂-Fe₃O₄ segundo as LRO não afecta grandemente as relações metal-oxigénio das composições verdadeiras e pode considerar-se, numa primeira aproximação, que a superfície *liquidus* coincide, no espaço composicional, com o plano referido.

A isobárica *liquidus* ao ar proposta por Muan e Osborn (Figura 4.10) traduz a existência de seis fases primárias – periclase, espinela (magnesioferrite), olivina, piroxena, tridimito e cristobalita – e quatro equilíbrios invariantes, a seguir indicados com as composições do líquido invariante entre parêntesis:



Destes equilíbrios, os mais importantes no âmbito da interacção refractário-escória são os três primeiros, que envolvem as fases periclase e espinela, presentes nos refractários básicos magnesíticos e cromo-magnesíticos. Verifica-se que os equilíbrios a 1680 e 1365°C são do tipo 1*, enquanto que

* As designações usadas neste trabalho para os vários tipos de equilíbrio invariante são apresentadas no Apêndice 6.4.1.

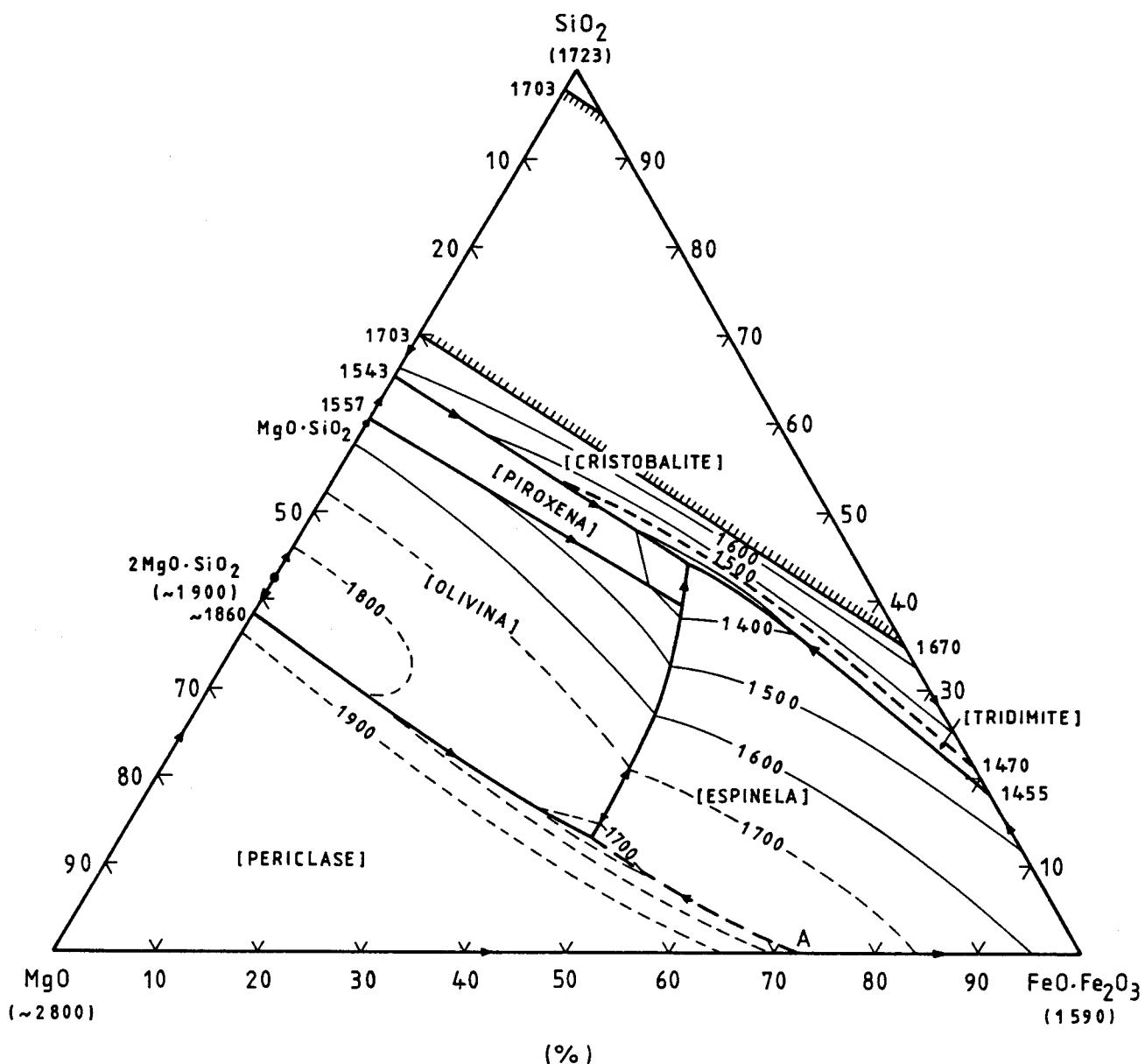


Figura 4.10 - Sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ao ar. Projecção da isobárica liquídis sobre o plano $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_3\text{O}_4$, segundo as LRO's. Extraído de Muan e Osborn [1965].

a 1375°C o equilíbrio é do tipo 3 (de acordo com o respectivo tetraedro de compatibilidade, projectado, determinado por Speidel e Osborn |1967|, Figura 4.11).

A linha que descreve as composições do líquido em equilíbrio univariante com a espinela e a olivina apresenta um máximo, em correspondência com o máximo da fusão congruente da forsterite; de acordo com os diagramas de Willshee e White |1967, 1968| e Phillips e outros |1961| aquele máximo não tem correspondência na linha $MgO-Fe_3O_4$. Como se verá, esta característica, que determina o tipo de equilíbrio invariante a 1680°C, não está de acordo com os resultados do presente trabalho. A posição do ponto A, representativo da composição do líquido em equilíbrio invariante com a periclase e a espinela no ternário $MgO-FeO-Fe_2O_3$ ao ar a 1717°C |Willshee e White, 1967, 1968|, não concorda com os resultados de Willshee e White (Figura 4.5) ou de Phillips e outros |1961| que indicam para aquele líquido uma composição de 91% Fe_2O_3 equivalente (90,7% Fe_3O_4).

Speidel e Osborn |1967| usaram micro-análise para determinar o teor de ferro na espinela para os equilíbrios invariantes a 1375 e 1365°C. Baseando-se nestas análises e nas composições dos silicatos e do líquido calculadas por Muan e Osborn |1956| a partir de medições de índices de refracção em amostras tratadas a temperaturas próximas daquelas, propuseram as relações de compatibilidade indicadas na Figura 4.11.

A discussão apresentada para os sistemas $SiO_2-FeO-Fe_2O_3$ e $MgO-FeO-Fe_2O_3$, bem como os resultados de Speidel e Osborn (Figuras 4.2, 4.5 e 4.11) permitem uma estimativa da isobárica *solidus*, ao ar, no sistema $SiO_2-MgO-FeO-Fe_2O_3$. Esta superfície está representada em perspectiva tridimensional na Figura 4.12(1) e em projecção na Figura 4.12(2), tendo sido usada a escala molar de composições para uma melhor definição das relações no domínio composicional de espinela. Desprezou-se a solubilidade da sílica na periclase e na espinela, a do ferro trivalente nos silicatos e as do magnésio e do ferro na sílica. Os segmentos de superfície 2, 4 e 6 são triângulos que definem as composições das três fases sólidas em equilíbrio com líquido às temperaturas invariantes de 1680, 1375 e 1365°C, respectivamente; admitiu-se que as composições da espinela e da periclase no segmento 2 são as encontradas por Willshee e White |1967, 1968|, no sistema $MgO-FeO-Fe_2O_3$, enquanto que nos segmentos 4 e 6 se tomou para concentrações das fases sólidas os valores de Speidel e Osborn |1967|. Dos

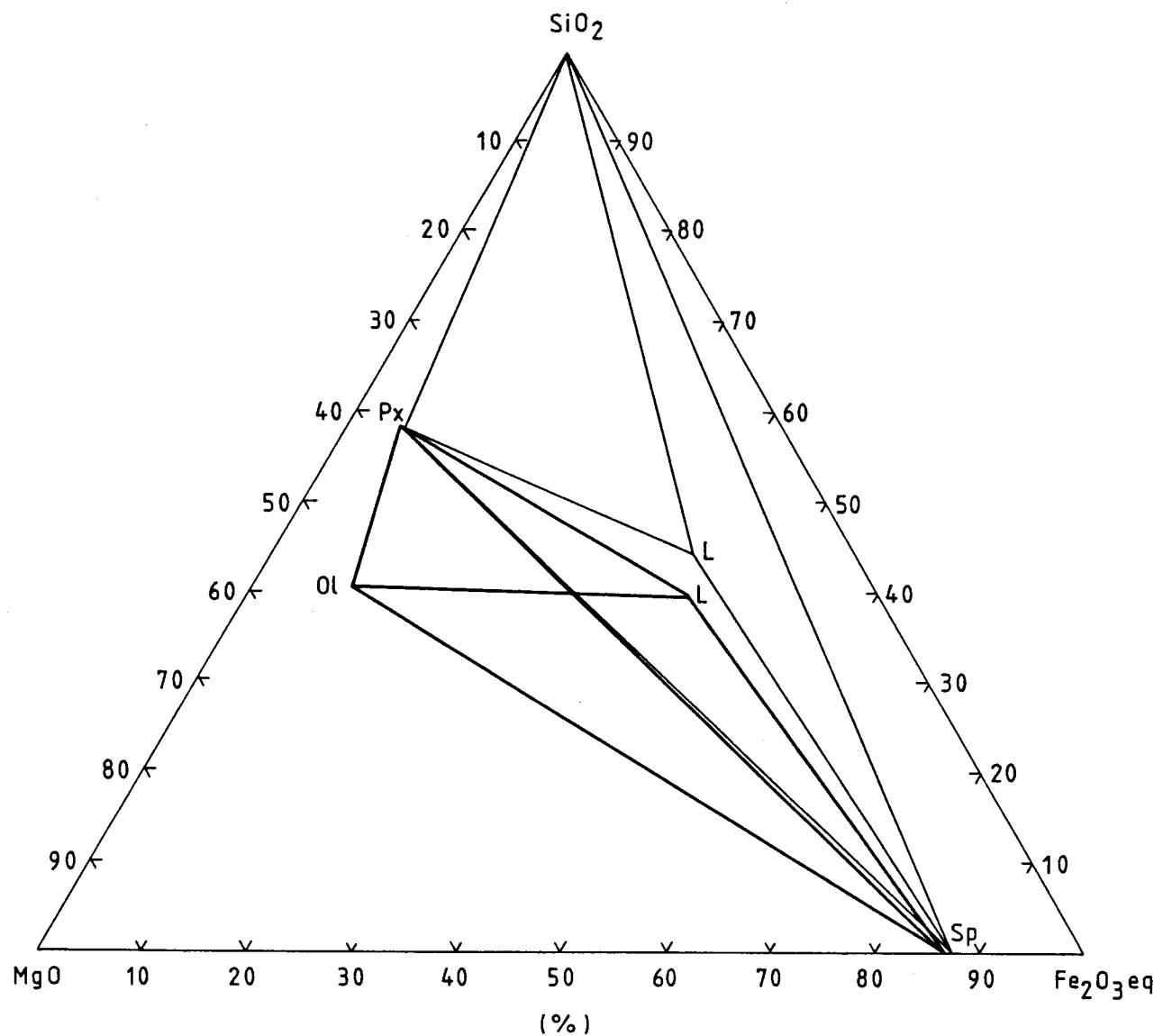


Figura 4.11 - Sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ao ar. Composição das fases condensadas nos equilíbrios invariantes a 1365°C (traço fino) e 1375°C (traço grosso) com base nos dados numéricos e gráficos de Speidel e Osborn [1967], recalculados para óxido de ferro expresso em Fe_2O_3 .

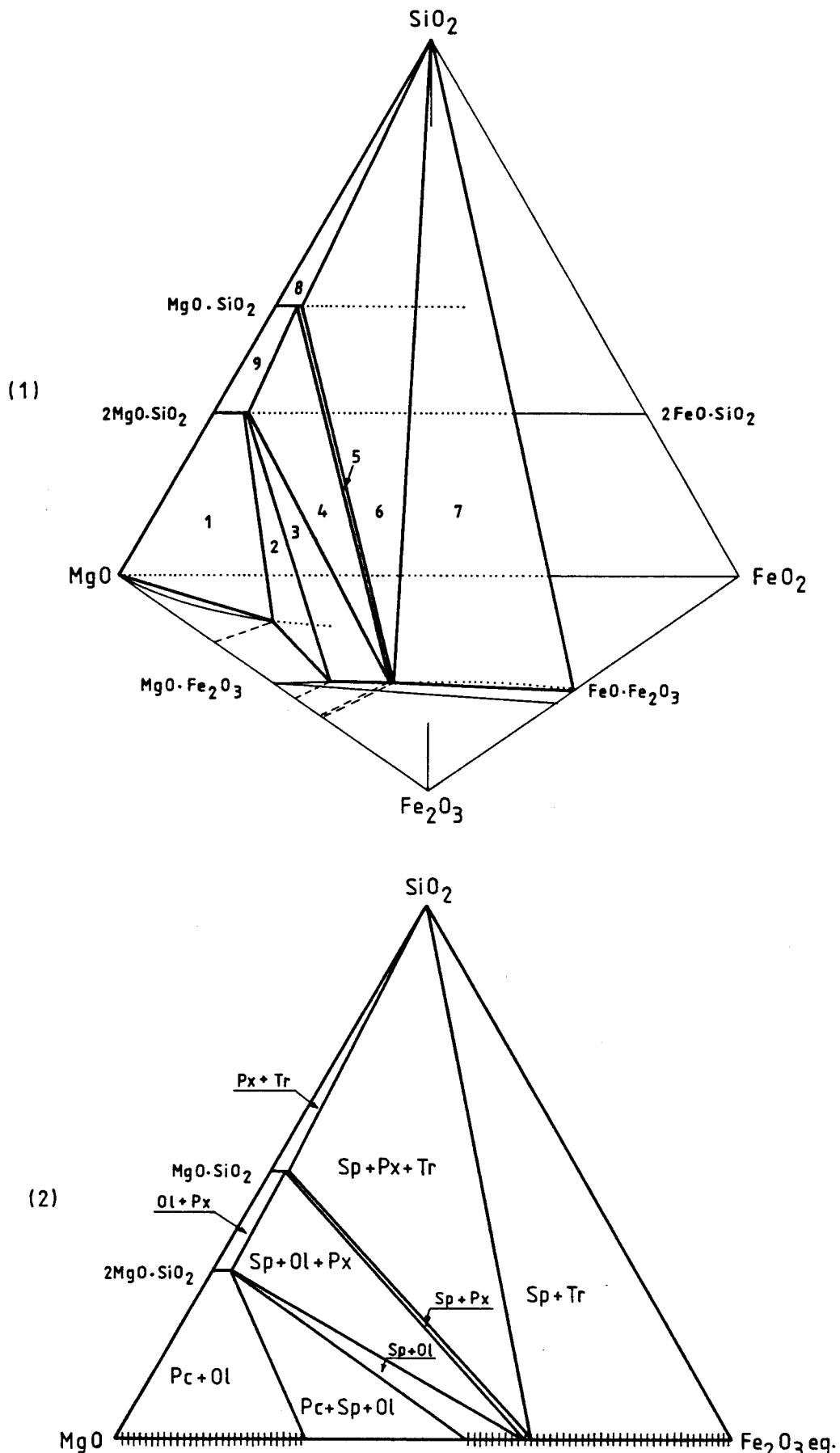


Figura 4.12 - Sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{"FeO"}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ao ar. Escala molar de composição.

- (1) Isobárica *solidus* no interior do tetraedro composicional. Limites de regiões monofásicas a traço fino contínuo e a ponteado; LRO's a traço fino interrompido.
- (2) Projeção da isobárica *solidus* no plano $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$, segundo LRO's.

segmentos 1, 3, 5, 7, 8, e 9, descritos pelas famílias de linhas de compatibilidade das duas fases sólidas a que cada segmento respeita, os três primeiros são trapézios curvos que se aproximaram, na estimativa, a porções de plano. O segmento 7 é um triângulo(uma vez que a composição da tridimitite se considerou como essencialmente constante) limitado na face $\text{SiO}_2\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3$ do tetraedro pela linha de compatibilidade a 1455°C (linha AB, Figura 4.2), que se tornou aproximadamente como um triângulo plano. Os segmentos 8 e 9 são coplanares com o triângulo $\text{MgO-SiO}_2\text{-FeO}$. Para simplificar, não se considerou o encurvamento do campo da espinela junto à composição da magnesioferrite.

4.5.2. Sistema a $p\text{O}_2$ variável

O sistema tem sido estudado à pressão total de 1 atm e a pressões parciais de oxigénio não excedendo 1 atm. A isobárica *liquidus* a $p\text{O}_2 = 1 \text{ atm}$ não difere significativamente da isobárica ao ar [Muan e Osborn, 1956] pelo que se discutirão apenas os efeitos da variação da pressão parcial de oxigénio para valores inferiores a 0,21 atm. Muan e Osborn [1956] investigaram as superfícies *liquidus* para razões constantes CO_2/H_2 na atmosfera de trabalho; embora tais superfícies não possam considerar-se isobáricas – dado que a pressão parcial de oxigénio, além de ser função daquela razão, é também função da temperatura – a sua modificação com a razão de concentrações daqueles gases exprime qualitativamente o efeito da pressão parcial de oxigénio.

A comparação das Figuras 4.10 e 4.13 mostra que o decréscimo da pressão parcial de oxigénio produz abaixamento das temperaturas de equilíbrio invariante, restrição do campo de solidificação primária da espinela – à custa do alargamento dos campos de solidificação primária da periclase e da olivina – e concentração das linhas *liquidus* de equilíbrio univariante Sp+Px+L e Sp+Tr+L . Em consequência desta evolução verifica-se o aparecimento do equilíbrio invariante absoluto Sp+Ol+Px+Tr+L (1255°C , $p\text{O}_2 = 10^{-7,1} \text{ atm}$ [Speidel e Osborn, 1967]) e, a pressões de oxigénio ainda menores, o aparecimento do equilíbrio univariante Ol+Tr+L . A $p\text{O}_2 \sim 10^{-9} \text{ atm}$ a composição do líquido em equilíbrio com espinela, olivina e tridimitite atinge o triângulo composicional $\text{SiO}_2\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3$ no ponto de equilíbrio invariante ternário a 1144°C (Figuras 4.13(2) e 4.2). De notar que a fase espinela deixa de existir a pressões parciais de oxigénio inferiores a cerca de 10^{-10} atm [Muan e Osborn, 1956] e que, em condições redutoras que

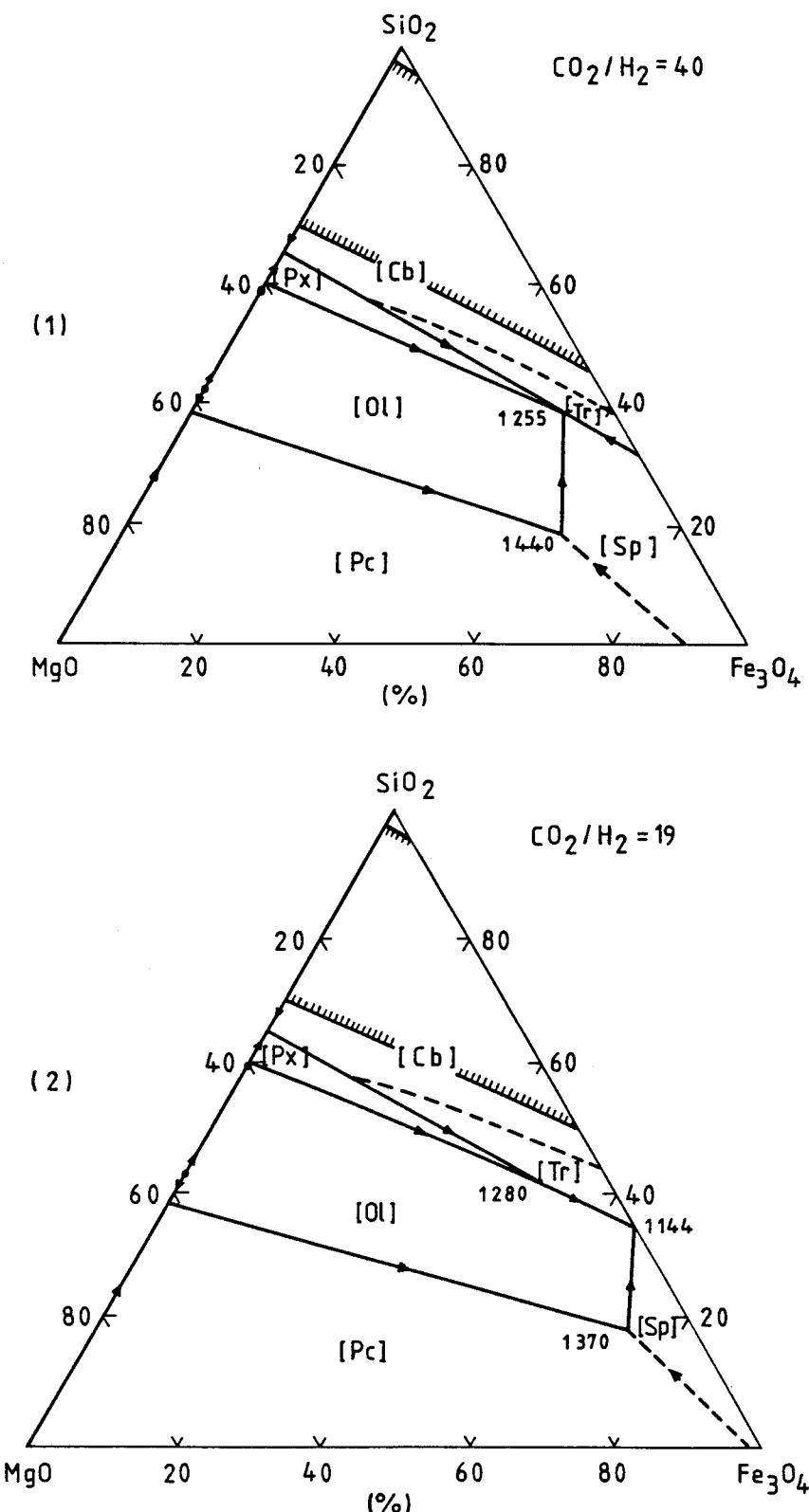


Figura 4.13 - Sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{"FeO"}-\text{Fe}_2\text{O}_3$. Efeito da pressão parcial de oxigénio nas temperaturas *liquidus* invariantes e na superfície *liquidus*, projectada no plano $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_3\text{O}_4$. Extraído de Levin e outros [1964], Figs. 142, 143, 145.

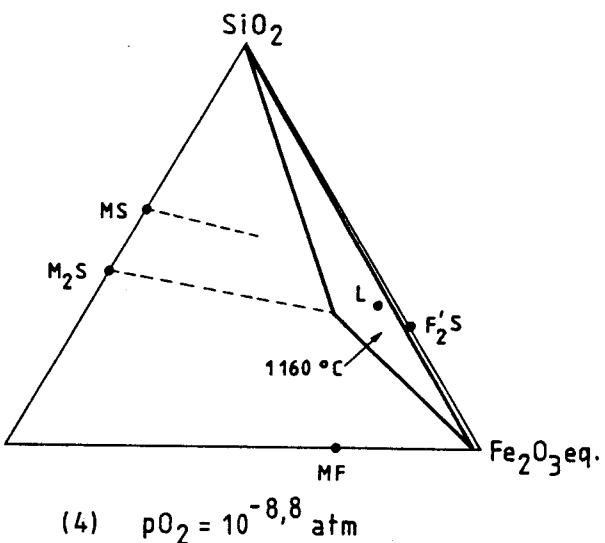
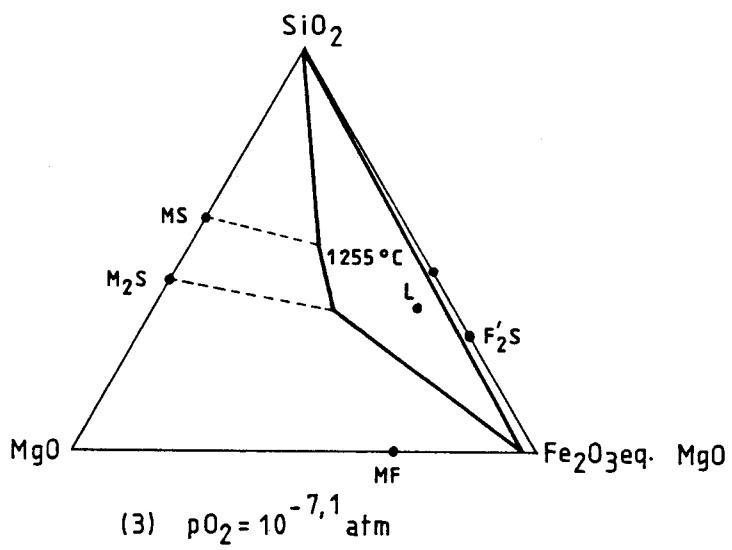
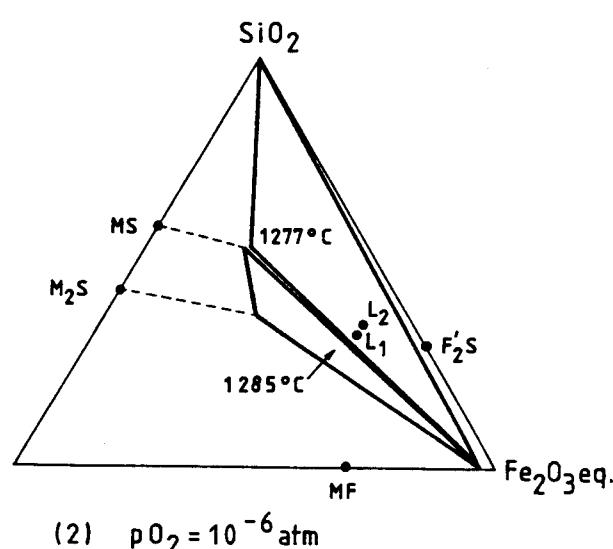
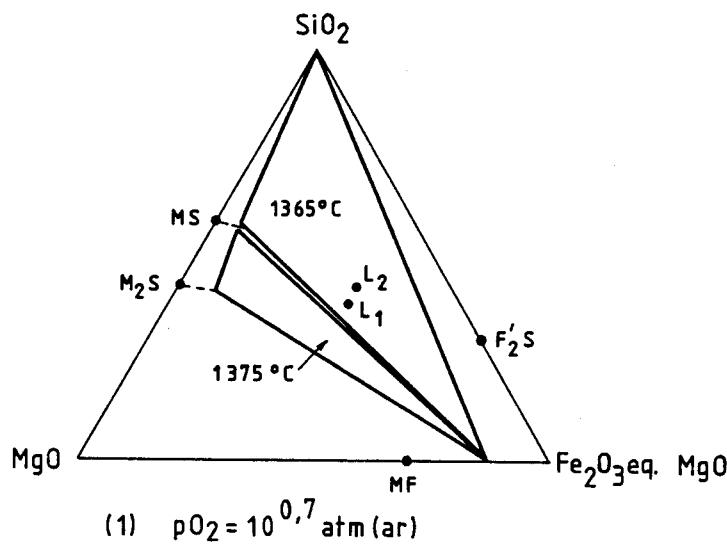


Figura 4.14 - Sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{"FeO"}-\text{Fe}_2\text{O}_3$. Efeito de $p\text{O}_2$ nas temperaturas de equilíbrio e nas relações de compatibilidade entre fases sólidas nos equilíbrios invariantes Sp-fases silicatadas-L. L_1 e L_2 representam, respectivamente, as composições de L às temperaturas invariantes superior e inferior.
 Extraído de Speidel e Osborn |1967|

estabilizem o ferro metálico no sistema, a superfície *liquidus* coincide com a do sistema $\text{SiO}_2\text{-MgO-}\text{FeO}'$ (Figura 4.8).

Na Figura 4.14 representam-se as relações de compatibilidade correspondentes aos equilíbrios invariantes espinela - fases silicatadas - líquido tal como propostas por Speidel e Osborn [1967]. Nota-se a substituição de Mg^{2+} por Fe^{2+} na espinela e nos silicatos à medida que a pressão parcial de oxigénio decresce, à semelhança do que se verifica no sistema $\text{MgO-}\text{FeO}'\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Secção 4.3.2).

4.5.3. Estimativa de secções isopléticas em SiO_2 , ao ar

A estimativa de vários tipos de cortes a teor de SiO_2 constante no diagrama $\text{SiO}_2\text{-MgO-FeO-Fe}_2\text{O}_3$, ao ar, tem interesse para uma futura comparação com os resultados experimentais obtidos no presente trabalho. A superfície *liquidus* de Muan e Osborn [1956] e os resultados de Speidel e Osborn [1967] permitem predições qualitativas e, em alguns casos, quantitativas no que respeita aos equilíbrios em que participam a fase líquida e uma ou mais das fases periclase, espinela, olivina, piroxena e tridimito. Numa tal estimativa, admitir-se-á, de acordo com dados experimentais conhecidos e discutidos anteriormente, que a tridimito e a hematite são essencialmente estequiométricas, que os silicatos têm composições situadas nas linhas forsterite-faialite e enstatite-ferrossilite e que a solubilidade da sílica na espinela é desprezável; admitir-se-á também uma solubilidade muito baixa da sílica na periclase, o que é confirmado pelos resultados experimentais do presente trabalho. Por razões que têm a ver com o modo de apresentação dos resultados desta investigação, usar-se-á, para cada teor x de SiO_2 , o plano $(\text{MgO}-x) - (\text{Fe}_2\text{O}_3-x)$ eq. - - temperatura como plano de projecção. Por não introduzir qualquer alteração significativa na discussão, omitir-se-á a distinção entre cortes isopléticos e quase-isopléticos.

No que respeita à vizinhança do equilíbrio Pc+Sp+Ol+L , a previsão qualitativa dos cortes, projectados, a teor de SiO_2 inferior, igual ou superior ao teor de SiO_2 no líquido em equilíbrio invariante apresenta-se na Figura 4.15, juntamente com a representação esquemática das posições do plano isoplético no tetraedro de compatibilidade. De acordo com os pressupostos já enunciados os vértices deste tetraedro correspondentes à

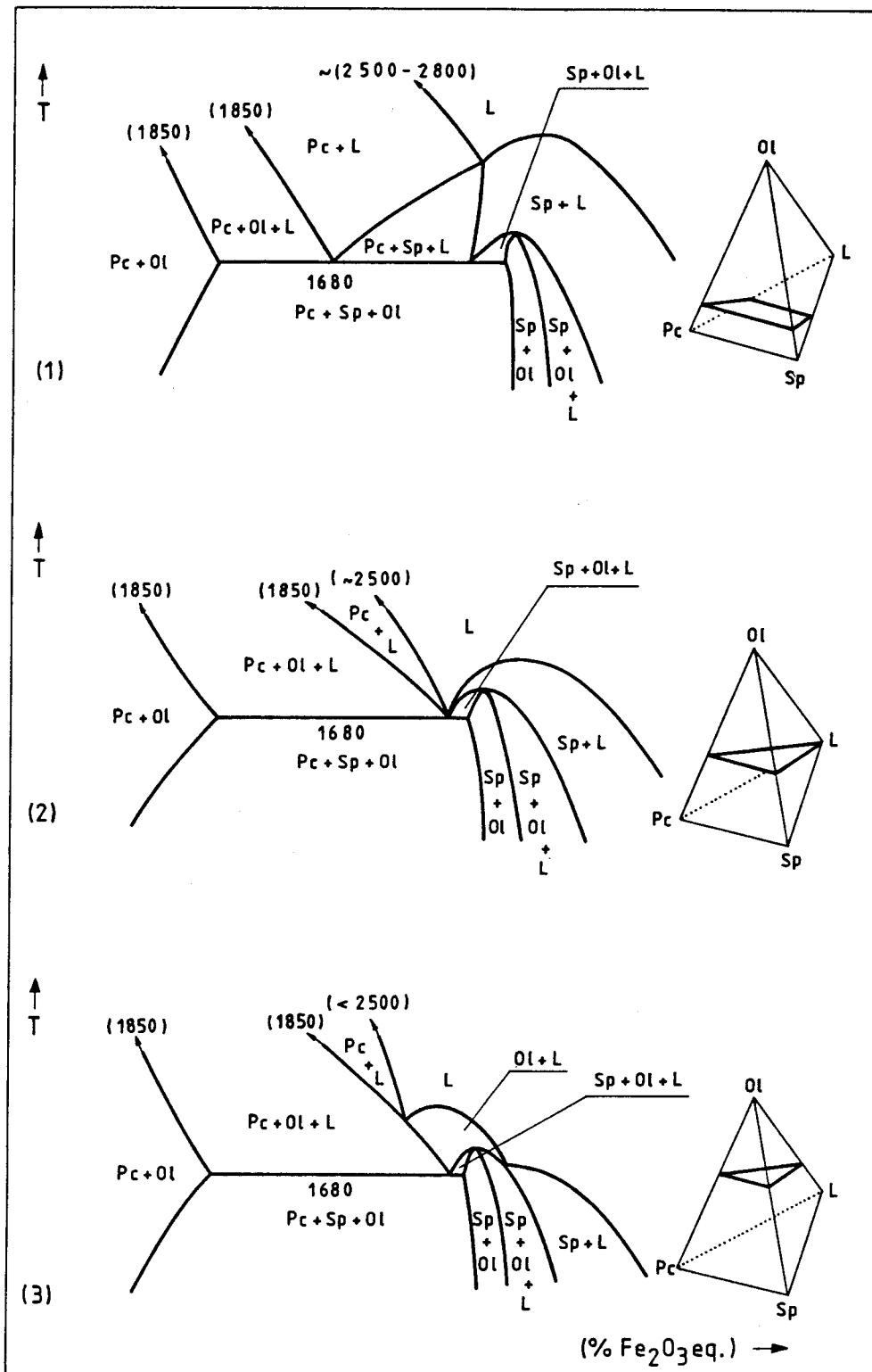


Figura 4.15 - Sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{"FeO"}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ao ar. Predição qualitativa de secções isopléticas no tetraedro composicional de compatibilidade $\text{Pc}-\text{Sp}-\text{Ol}-\text{L}$, projectadas no plano $T-\text{MgO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$. Baseada na superfície *liquidus* de Muan e Osborn [1956]

- (1) $\text{SiO}_2 < 13\%$
- (2) $\text{SiO}_2 = 13\%$
- (3) $\text{SiO}_2 > 13\%$

periclase e à espinela estão praticamente no plano $MgO-FeO-Fe_2O_3$, o vértice do líquido está no plano a 13% SiO_2 e o da olivina na linha forsterite-faialite do plano $MgO-SiO_2-FeO$, o que corresponde a um teor de SiO_2 entre 29,5 e 42,7%; a figura de intersecção é projectada composicionalmente na linha $MgO-Fe_2O_3$ e a temperatura — que determina a posição da composição da mistura sobre o plano isoplético, ao longo da LRO correspondente, no interior do tetraedro de composições $MgO-SiO_2-FeO-Fe_2O_3$ — é marcada em ordenadas. Os planos a $SiO_2 < 13\%$ intersectam o tetraedro nas arestas $Pc-O1$, $Sp-O1$, $Pc-L$ e $Sp-L$ sendo, portanto, estas as únicas regiões bifásicas a tocar a isotérmica de equilíbrio invariante. As regiões $Pc+L$ e $Sp+L$ existem apenas a temperaturas superiores à de equilíbrio invariante (1680^0C) uma vez que este equilíbrio é, segundo Muan e Osborn [1956], do tipo eutético. As regiões $Pc+O1$ e $Sp+O1$ estender-se-ão a temperaturas superiores e inferiores a 1680^0C , uma vez que o líquido pode ser completamente consumido, no arrefecimento, antes de ser atingida a temperatura eutética. As secções isopléticas, projectadas, da superfície *liquidus* são representadas com um máximo relativo, embora a existência de um tal máximo, de acordo com o diagrama de Muan e Osborn, se verifique apenas para cortes isopléticos suficientemente próximos de 13% SiO_2 . De qualquer modo, o andamento global da projecção do *liquidus*, no sentido das temperaturas decrescentes quando aumenta o teor de óxido de ferro (ver Figura 4.10) determina a existência de um máximo nas regiões $Sp+O1$ e $Sp+O1+L$. As linhas limite da região $Pc+O1+L$ concorrem no ponto $|(100-x) MgO; 1850^0C|$ da secção a $x\% SiO_2$ — sendo 1850^0C a temperatura eutética correspondente a este equilíbrio no binário $MgO-SiO_2$ — enquanto que a linha limite de solubilidade da periclase no líquido tende para uma temperatura sobre o eixo $(100-x) MgO$ — temperatura *liquidus* do binário — que decresce com o aumento do teor de sílica (cerca de 2800^0C para a magnésia pura, 2500^0C para a magnésia com 13% SiO_2). A comparação dos cortes (1), (2) e (3) da Figura 4.15 mostra a redução progressiva da região $Pc+Sp+L$, que desaparece a 13% SiO_2 , e a formação, a partir deste teor de sílica, de uma região de precipitação primária da olivina.

Os tetraedros projectados de Speidel e Osborn (Figura 4.11) possibilitam a determinação quantitativa dos limites das várias regiões na vizinhança dos equilíbrios invariantes, ao ar, a 1365 e 1375^0C . Como se verificará na discussão dos resultados do presente trabalho, as composições das fases sólidas encontradas para estes equilíbrios estão em concordância

com as propostas por Speidel e Osborn [1967], embora se levantem dúvidas quanto às composições dos líquidos. A comparação dos dois conjuntos de resultados reservar-se-á para a referida discussão. Da Figura 4.11 infere-se que a região trifásica Sp+Tr+L é comum a todas as secções, qualquer que seja o teor de SiO_2 . Esta região estende-se, a temperaturas superiores a 1365°C , até ao ternário $\text{SiO}_2\text{-}'\text{FeO}'\text{-}\text{Fe}_2\text{O}_3$, ao ar, onde acaba, a 1455°C , no triângulo de compatibilidade invariante B-C- SiO_2 (Figura 4.2) o qual, em projecção no plano temperatura - $\text{SiO}_2\text{-}\text{Fe}_2\text{O}_3$ (ou temperatura - $\text{SiO}_2\text{-}\text{Fe}_3\text{O}_4$, Figura 4.3) produz uma isotérmica.

Por analogia com o que ocorre no diagrama $\text{MgO-FeO-Fe}_2\text{O}_3$, (Figura 4.6), é de esperar a formação de hematite em misturas ricas em Fe_2O_3 eq. a temperaturas sub-solidus inferiores a 1390°C . A hematite ocorrerá em duas regiões: uma, adjacente à região Sp+Tr, corresponderá ao equilíbrio $\text{Sp}+\text{Sx+Tr}$ (ver Figuras 6.2 e 6.3) e tocará o eixo temperatura - $(100-x)\text{Fe}_2\text{O}_3$ eq., da secção a $x\% \text{SiO}_2$, à temperatura invariante de 1390°C , correspondente ao equilíbrio invariante no sistema sem MgO (triângulo J-K- SiO_2 , Figura 4.2); a outra região, Sx+Tr (Figuras 6.2 e 6.3), surgirá junto do extremo Fe_2O_3 eq. a temperaturas abaixo de 1390°C , em correspondência com a transformação magnetite-hematite ao ar. Prevê-se, assim, que, analogamente ao comportamento do sistema MgO - óxidos de ferro, adições de magnésia estabilizem a espinela a temperaturas inferiores à transição espinela-hematite nos óxidos de ferro puros (Figura 4.6) não se esperando, neste aspecto, qualquer influência apreciável por parte da sílica, de acordo com o que ocorre no sistema sílica-óxidos de ferro (Figuras 4.3 e 4.4).

4.6. SISTEMA $\text{MgO-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$

A Figura 4.16 ilustra a superfície *liquidus* do sistema ternário $\text{MgO-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$. São evidentes as analogias com a superfície *liquidus* do diagrama $\text{MgO-SiO}_2\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3$ ao ar (Figura 4.10), excepção feita à ausência da região de precipitação primária da tridimite e ao aparecimento de uma região de precipitação primária de sesquióxido (isomorfo com a hematite). Os equilíbrios invariantes Pc+Sp+Ol+L , Sp+Ol+Px+L e Sp+Px+Cb+L estão aqui também presentes, embora a temperaturas mais elevadas, respectivamente 1850 , 1550 e 1540°C . Do mesmo modo que para o diagrama $\text{MgO-SiO}_2\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3$ ao ar [Muan e Osborn, 1956] é proposto um máximo de linha *liquidus* univariante correspondente ao equilíbrio Sp+Ol+L . Nenhuma nova fase é

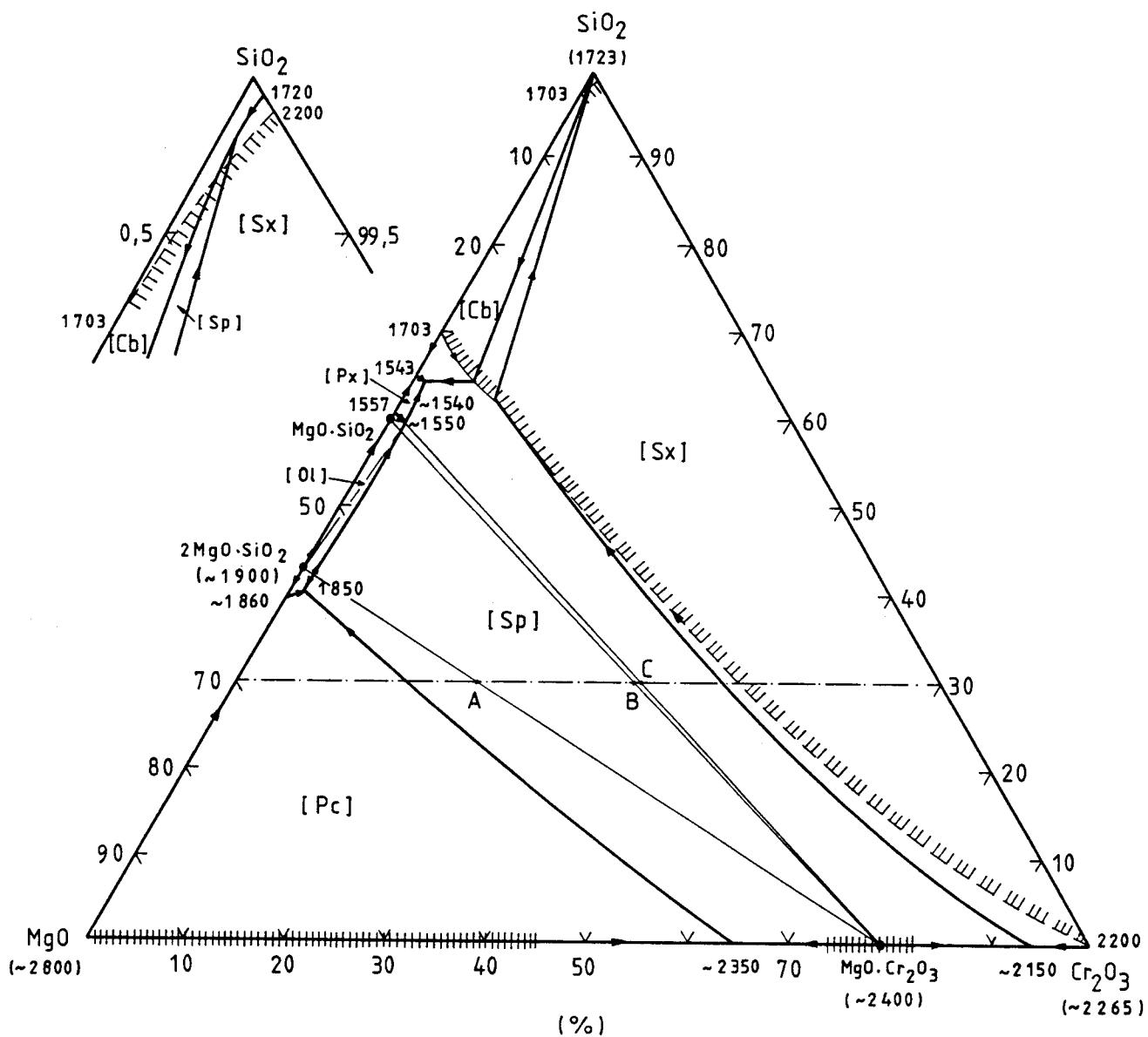


Figura 4.16 - Sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$. Superfície líquidus, com pormenor da zona vizinha do vértice SiO_2 , baseada no diagrama de Keith |1954| com resultados adicionais de Alper e outros |1964| e Bunting |1930,1931|. Representado a traço fino o quadrilátero de compatibilidade $\text{Sp}+\text{Ol}+\text{Px}+\text{L}$ a 1550°C , estimado.

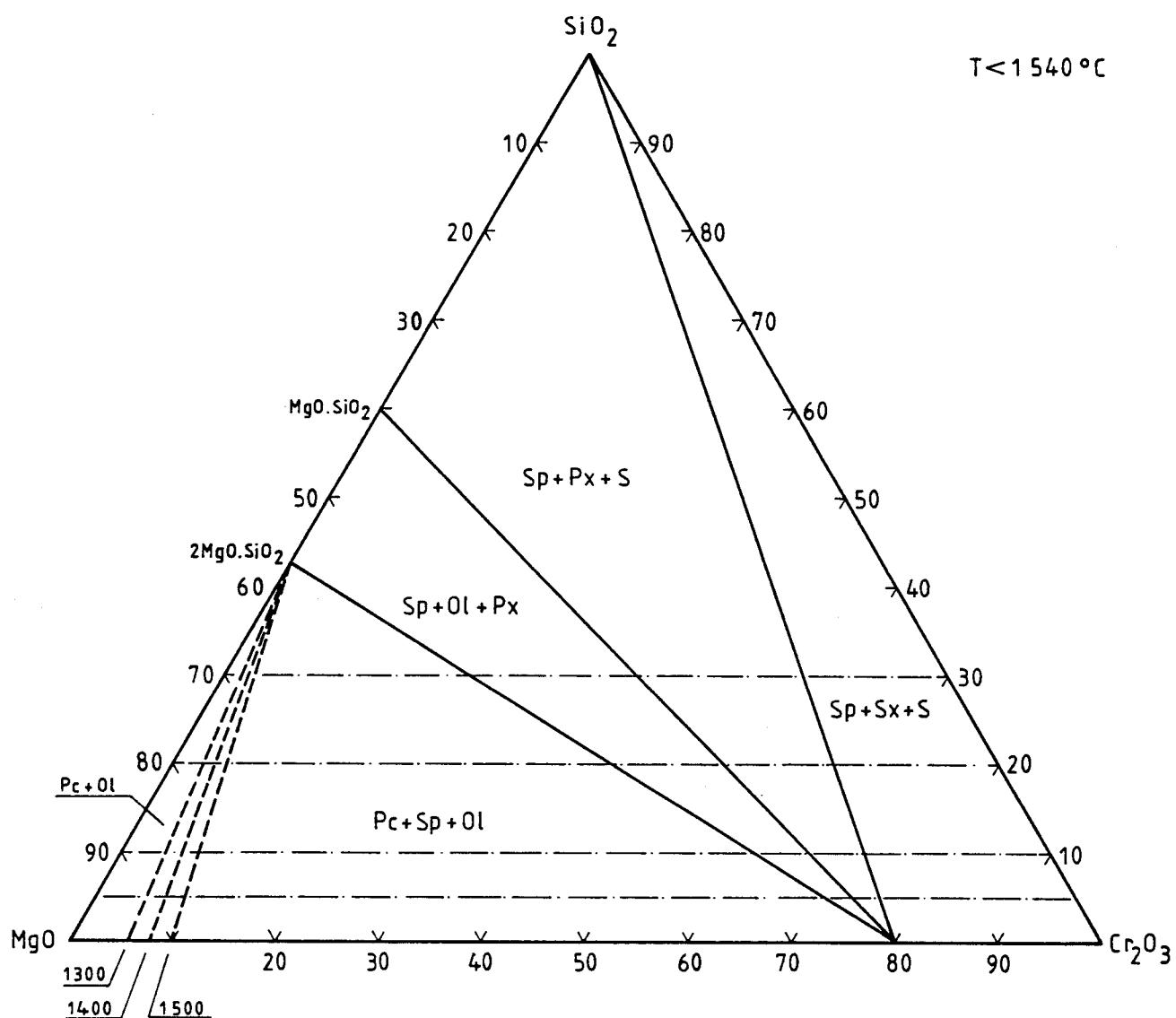


Figura 4.17 - Sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$. Estimativa dos domínios de compatibilidade no estado sólido, com indicação das isopléticas em SiO_2 (traço-ponto) usadas na estimativa das secções isopléticas no sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{"FeO"}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ (Figuras 6.54 a 6.61).

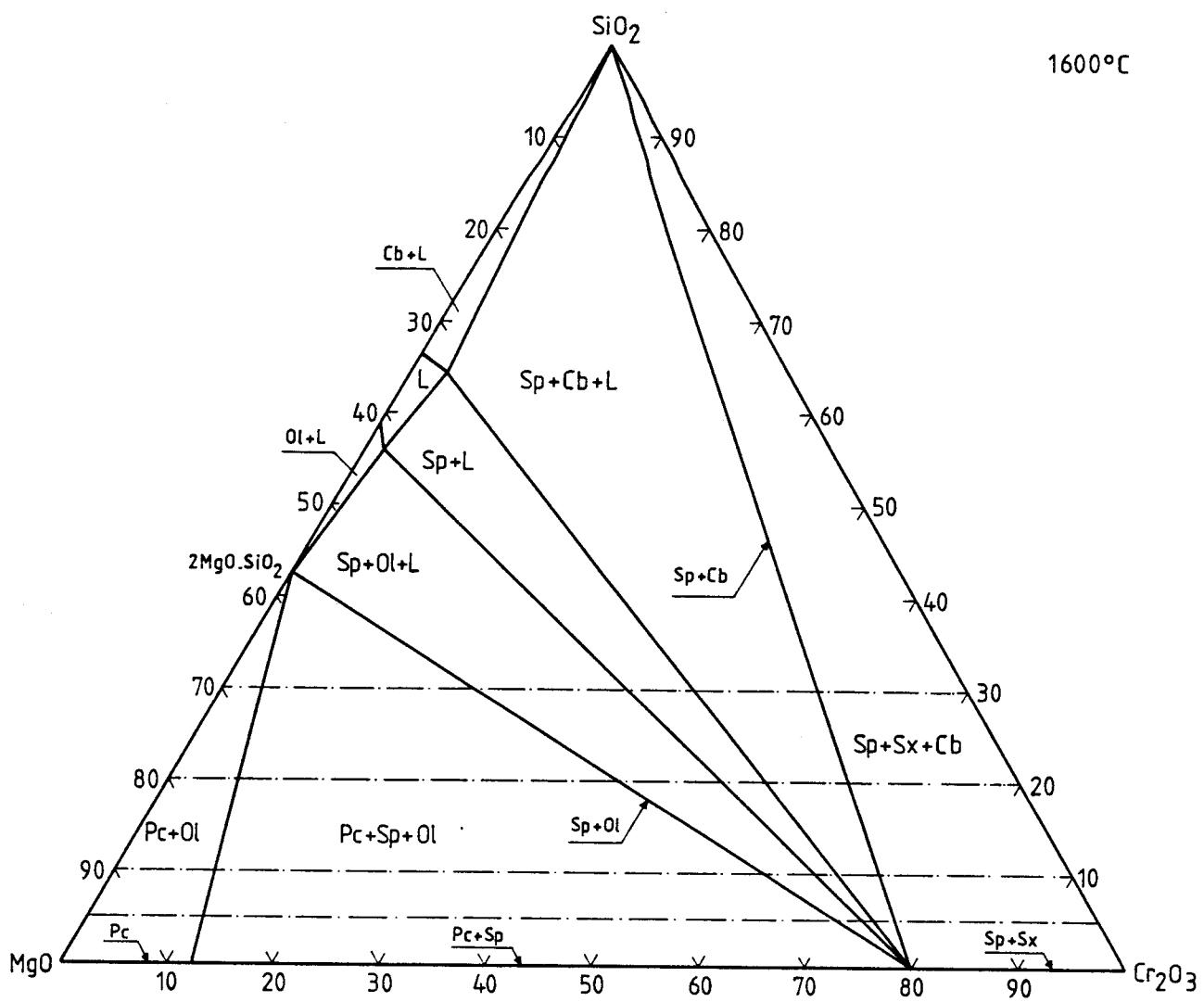


Figura 4.18 - Sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$. Estimativa dos domínios de compatibilidade a 1600°C , com indicação das isopléticas em SiO_2 usadas na estimativa das secções representadas nas Figuras 6.54 a 6.61. Domínio L de acordo com a isotérmica *liquidus* de Keith [1954].

introduzida relativamente ao sistema $MgO-SiO_2$ -''FeO''- Fe_2O_3 e as relações de compatibilidade serão do mesmo tipo, ressalvando a diferença, de carácter geométrico, de que os pontos representativos das composições das fases em equilíbrio invariante são coplanares, uma vez que o sistema é ternário. Na Figura 4.16 representa-se ainda o quadrilátero de compatibilidade para o equilíbrio invariante a 1550^0C ($Sp+O1+Px+L$) estimado de acordo com a composição estequiométrica para a magnésio-cromite (expectável a este nível de temperatura, tal como decorre do binário $MgO-Cr_2O_3$ |Alper e outros, 1964; Chesters, 1973| e admitindo insolubilidade da sílica na espinela e de Cr_2O_3 nos silicatos sólidos.

A Figura 4.17 representa a estimativa dos cortes isotérmicos em estado sólido (temperaturas inferiores a 1540^0C) com base na Figura 4.16 e no diagrama binário $MgO-Cr_2O_3$ |Alper e outros, 1964|, admitindo insolubilidade de SiO_2 na periclase. A única modificação significativa com a temperatura é a variação de extensão do domínio $Pc+O1$, devida à variação do limite de solubilidade do óxido de crómio na periclase; por esta razão, representa-se a região bifásica a 1300 , 1400 e 1500^0C . Estes diagramas serão usados para estimar cortes a SiO_2 constante (5, 10, 20 e 30%) no diagrama $MgO-SiO_2-FeO-Fe_2O_3-Cr_2O_3$ (Secção 6.3). Na Figura 4.18 apresenta-se a estimativa da secção isotérmica a 1600^0C , a utilizar também nas estimativas das secções isopléticas em sílica no sistema com óxido de ferro. A esta temperatura há a notar a presença de fase líquida em algumas das regiões.

4.7. SISTEMA MgO -''FeO''- Fe_2O_3 - Cr_2O_3 AO AR

A superfície *liquidus* deste sistema não se encontra estudada mas é possível a sua estimativa a partir do diagrama binário $MgO-Cr_2O_3$ |Alper e outros, 1964; Chesters, 1973| e dos pseudo-binários Cr_2O_3 -óxido de ferro ao ar, |Muan e Somiya, 1960 a|, Cr_2O_3 -wustite |Riboud e Muan, 1964; Hoffman, 1965; Belov e outros, 1968| e MgO -óxido de ferro ao ar |Willsee e White, 1967|. As superfícies *liquidus* a baixa pressão parcial de oxigénio, estão representadas na Figura 4.19, tendo-se admitido, como aproximação, a linearidade das linhas *liquidus* de equilíbrio univariante e a inexistência de outras fases que não as presentes nos sistemas limítrofes. O efeito da pressão parcial de oxigénio nestas superfícies, para além da modificação das temperaturas *liquidus*, resume-se a uma deslocação das

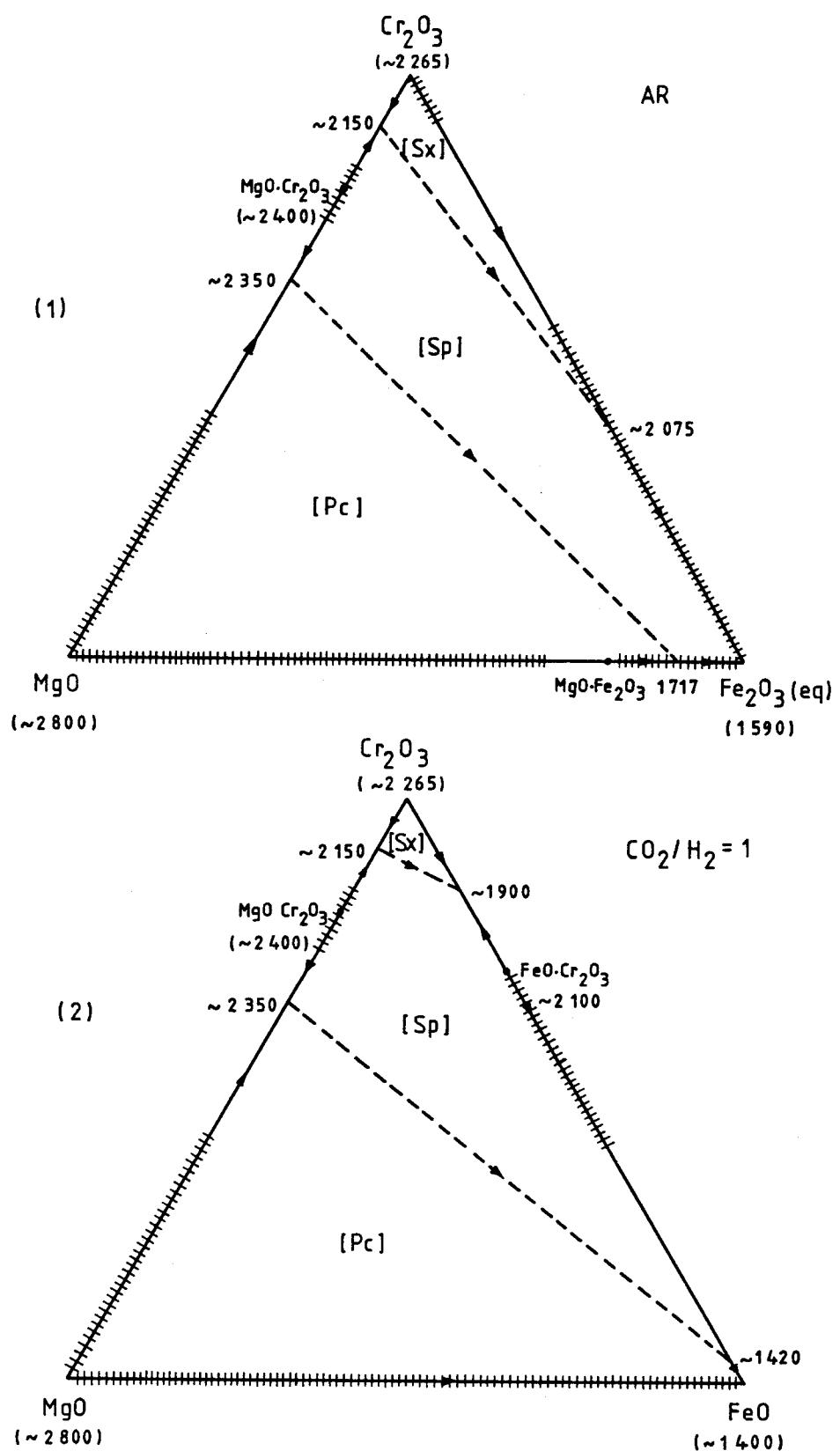


Figura 4.19 - Sistema $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ - óxido de ferro. Superfícies *liquidus* estimadas a partir do binário $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ e dos pseudo-binários MgO - óxido de ferro e Cr_2O_3 - óxido de ferro. O tracejado indica a extensão máxima das várias soluções sólidas às respectivas temperaturas *solidus*.

linhas *liquidus* de equilíbrio univariante.

As temperaturas *liquidus* ao ar são, na generalidade, bastante elevadas e é mais interessante para a presente discussão considerar o tipo de relações expectável em fase sólida. Na Figura 4.20(1) estão delineados, às várias temperaturas, os campos monofásicos da periclase, espinela e sesquióxido, ao ar, com base nos diagramas $MgO-FeO-Fe_2O_3$ [Willsee e White, 1967], $Cr_2O_3-FeO-Fe_2O_3$ [Richards e White, 1954; Willsee e White, 1968], $Cr_2O_3-Fe_2O_3$ eq. [Muan e Somiya, 1960 a] e $MgO-Cr_2O_3$ [Alper e outros, 1964; Chesters, 1973]. A terminação do campo da espinela no plano $MgO-Cr_2O_3-Fe_2O_3$ foi simplificadamente representada como linear, o mesmo acontecendo junto do vértice Cr_2O_3 ; a solubilidade de Mg^{2+} e Fe^{2+} no sesquióxido considerou-se desprezável, de acordo com os diagramas referidos. Desenhada a título exemplificativo, a superfície isotérmica de $1500^{\circ}C$, baseada nas isotérmicas dos sistemas mencionados, apresenta o traço F-MgO-A-B-G-C-D'- Cr_2O_3 -F nos planos limitrofes do tetraedro. É formada pelos segmentos de superfície curvos E-MgO-A, no interior do volume da periclase; E-A-B-F, gerado pelas linhas de compatibilidade periclase-espinela; F-B-G-C, no interior do volume da espinela e C-D'- Cr_2O_3 -F, gerado pelas linhas de compatibilidade espinela-sesquióxido. As linhas AB e CD' são rectas, uma vez que são linhas de compatibilidade (situadas nos triângulos compostionais limitrofes); tanto o segmento FB (que representa as composições da espinela em equilíbrio com a periclase, de composição entre E e A) como o segmento CF (que representa as composições da espinela em equilíbrio com o sesquióxido, de composição entre D' e Cr_2O_3) são curvos, embora simplificadamente representados como rectilíneos. A projecção dos pontos A, B, ..., nos planos $MgO-Cr_2O_3-Fe_2O_3$ e $MgO-Cr_2O_3-Fe_3O_4$, segundo as linhas de reacção de oxigénio, produz os pontos A', B', ... e A'', B'', ..., respectivamente.

Na Figura 4.20(2) está indicada a projecção da isotérmica de $1500^{\circ}C$ no plano $MgO-Cr_2O_3-Fe_2O_3$ segundo as LRO, delineando-se a traço grosso os limites dos campos monofásicos (FC' e FB' são considerados rectilíneos para simplificação). De acordo com os diagramas que serviram de referência para o traçado da isotérmica, um acréscimo de temperatura promoverá um afastamento dos pontos E e A' do vértice MgO, uma aproximação de B' e um afastamento de C' em relação ao vértice Fe_2O_3 , uma retracção do campo do sesquióxido no sentido das composições mais ricas em Cr_2O_3 e o alargamento da gama composicional da magnésio-cromite de um

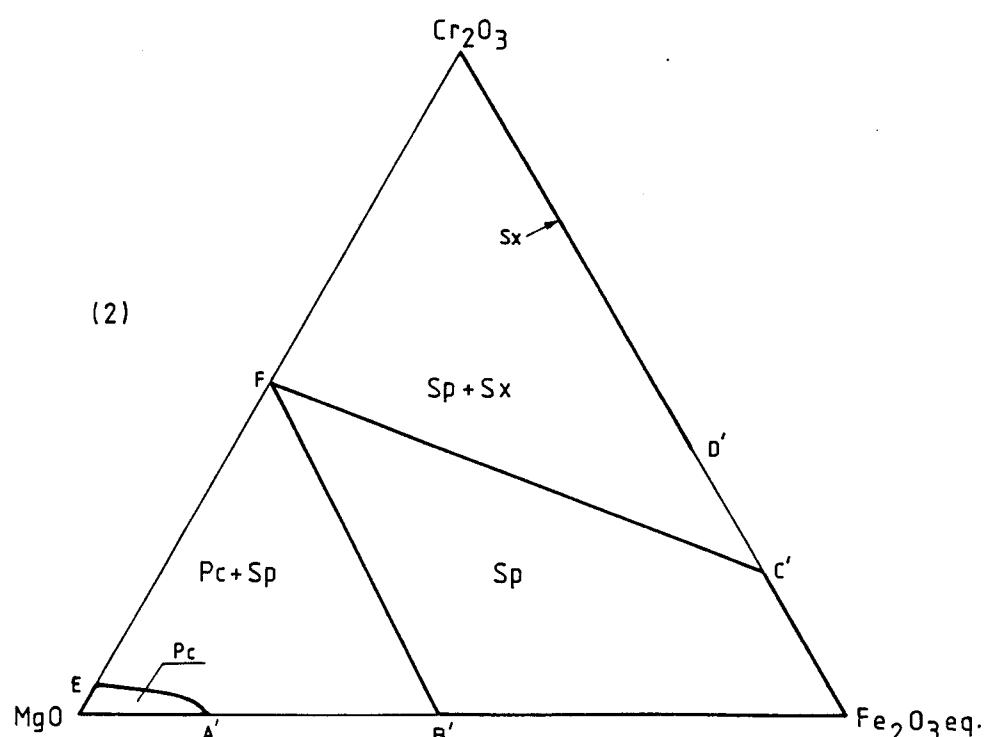
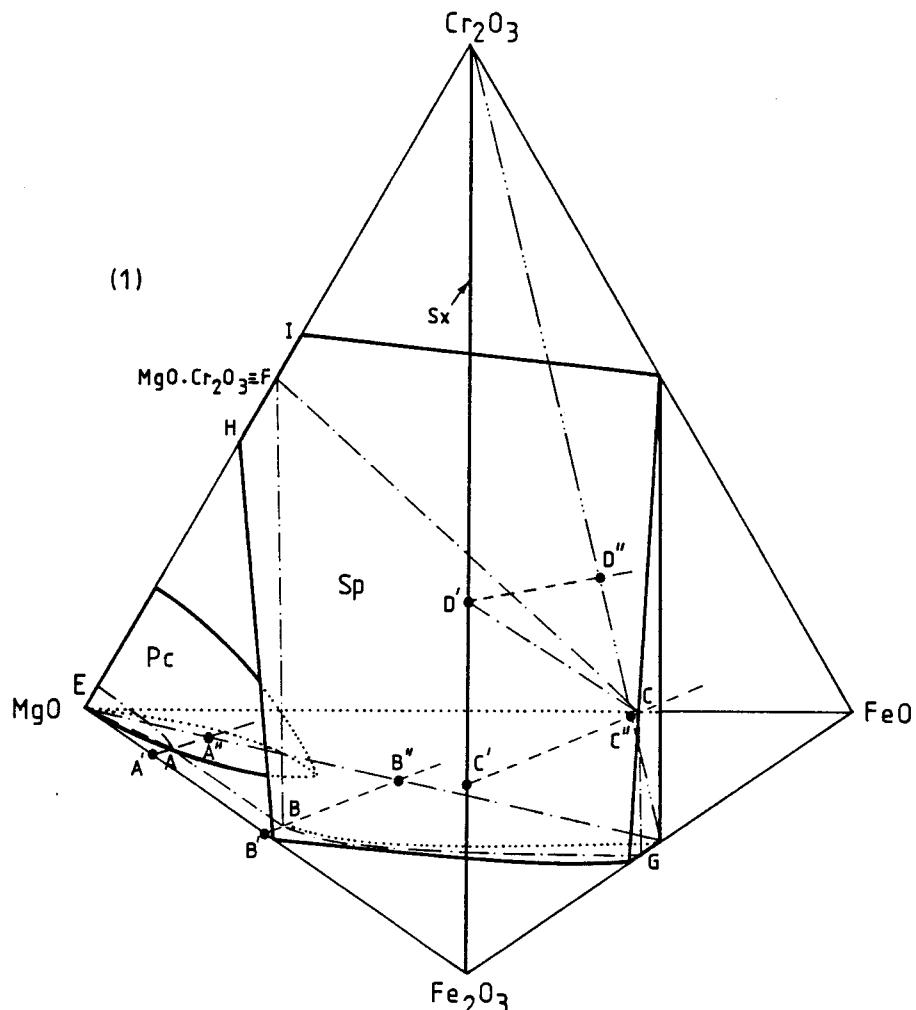


Figura 4.20 - Sistema MgO -" FeO "- Fe_2O_3 - Cr_2O_3 ao ar. Equilíbrios em fase sólida (escala molar de composição).

- (1) Campos monofásicos (extensão máxima às várias temperaturas) a traço grosso e a ponteado, isotérmica de 1500°C (esquemática) a traço-ponto e plano $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Fe}_3\text{O}_4$ a traço-3 pontos.
- (2) Projecção da isotérmica de 1500°C no plano $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ (a extensão da região Sx é maior que na Figura 4.19, devido a uma particularidade no binário Cr_2O_3 -óxido de ferro ao ar).

ponto para um intervalo. O decréscimo de temperatura actua em sentido oposto: C' e D' deslocam-se no sentido de Fe_2O_3 , que ambos atingem a 1390°C e, abaixo desta temperatura, C' move-se no sentido de MgO; o campo da periclase contrair-se-á, enquanto que o do sesquióxido ocupará toda a aresta $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a temperaturas inferiores a 1390°C . Claro é que as projecções das isotérmicas no plano $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ poderão, simplesmente, estimar-se a partir dos diagramas limitrofes do triângulo composicional.

4.8. SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-}'\text{FeO}'\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{AO AR}$

Este sistema foi estudado por Muan e Somiya [1960 b] que propuseram a superfície *liquidus* e cortes isotérmicos entre 1380 e 1860°C . A superfície *liquidus* (Figura 4.21) tem analogias com a do sistema $\text{SiO}_2\text{-MgO-Cr}_2\text{O}_3$, designadamente uma zona de imiscibilidade líquida para os maiores teores de sílica, um domínio de precipitação primária da espinela que se prolonga por uma estreita faixa até à vizinhança do vértice SiO_2 e um equilíbrio invariante Sp+Sx+Cb+L em que a fase líquida apresenta uma elevada concentração de sílica. A Figura 4.22 ilustra a estimativa do corte isotérmico a 1600°C (que será utilizada na Secção 6.3 para determinação de secções isopléticas em SiO_2 no sistema $\text{MgO-SiO}_2\text{-}'\text{FeO}'\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$) utilizando dados referentes aos sistemas binário e pseudo-binários limitrofes, supondo a sílica insolúvel no sesquióxido e na espinela e o óxido de crómio insolúvel no líquido. Nota-se que este corte não é concordante com a Figura 4.21, a qual prevê a 1600°C uma região líquida de área não desprezável junto ao vértice Fe_2O_3 ; a geometria desta região implicaria a existência, na secção, de uma região Sp+L de extensão considerável no pseudo-binário Cr_2O_3 - óxido de ferro (de modo a acomodar a região Sp+Cb+L no diagrama da secção) o que contraria o diagrama pseudo-binário de Muan e Somiya [1960 a]. De resto, este mesmo diagrama e a secção isotérmica a 1500°C no sistema $\text{SiO}_2\text{-}'\text{FeO}'\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ proposta pelos mesmos autores [Muan e Somiya, 1960 b] também não são coerentes entre si por idêntico motivo. De qualquer maneira, a forma da secção isotérmica na vizinhança do eixo $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tem pouco interesse para a discussão apresentada na Secção 6.3. Outro corte isotérmico ao ar que será discutido nesta secção é o de 1300°C ; a análise dos diagramas binário e pseudo-binários limitrofes mostra que o respectivo diagrama é inteiramente constituído pela região Sx+Tr (de acordo, aliás, com a isotérmica de Muan

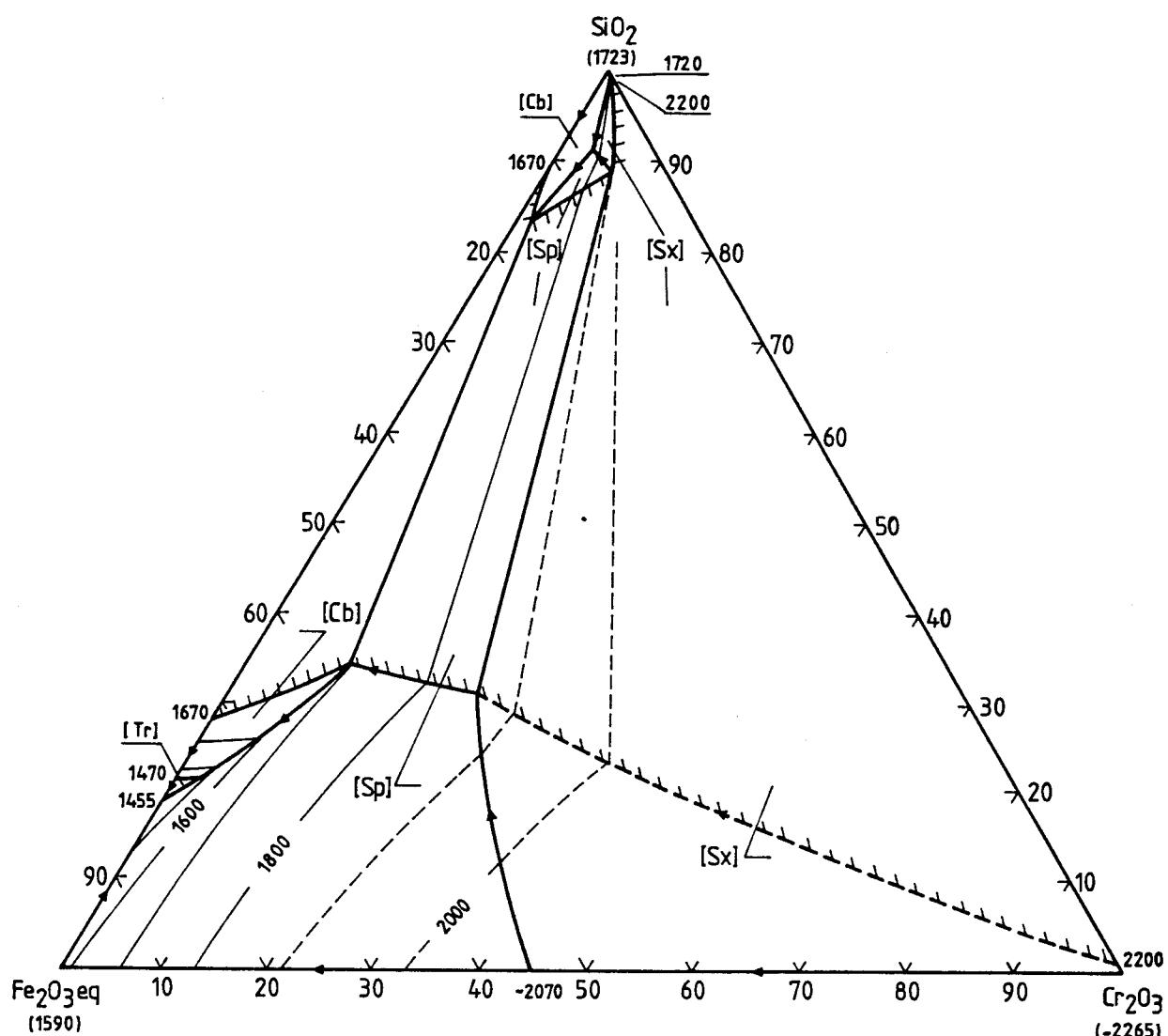


Figura 4.21 - Sistema SiO_2 -" FeO "- Fe_2O_3 - Cr_2O_3 ao ar. Superfície líquida segundo Muan e Somiya [1960 a, 1960 b].

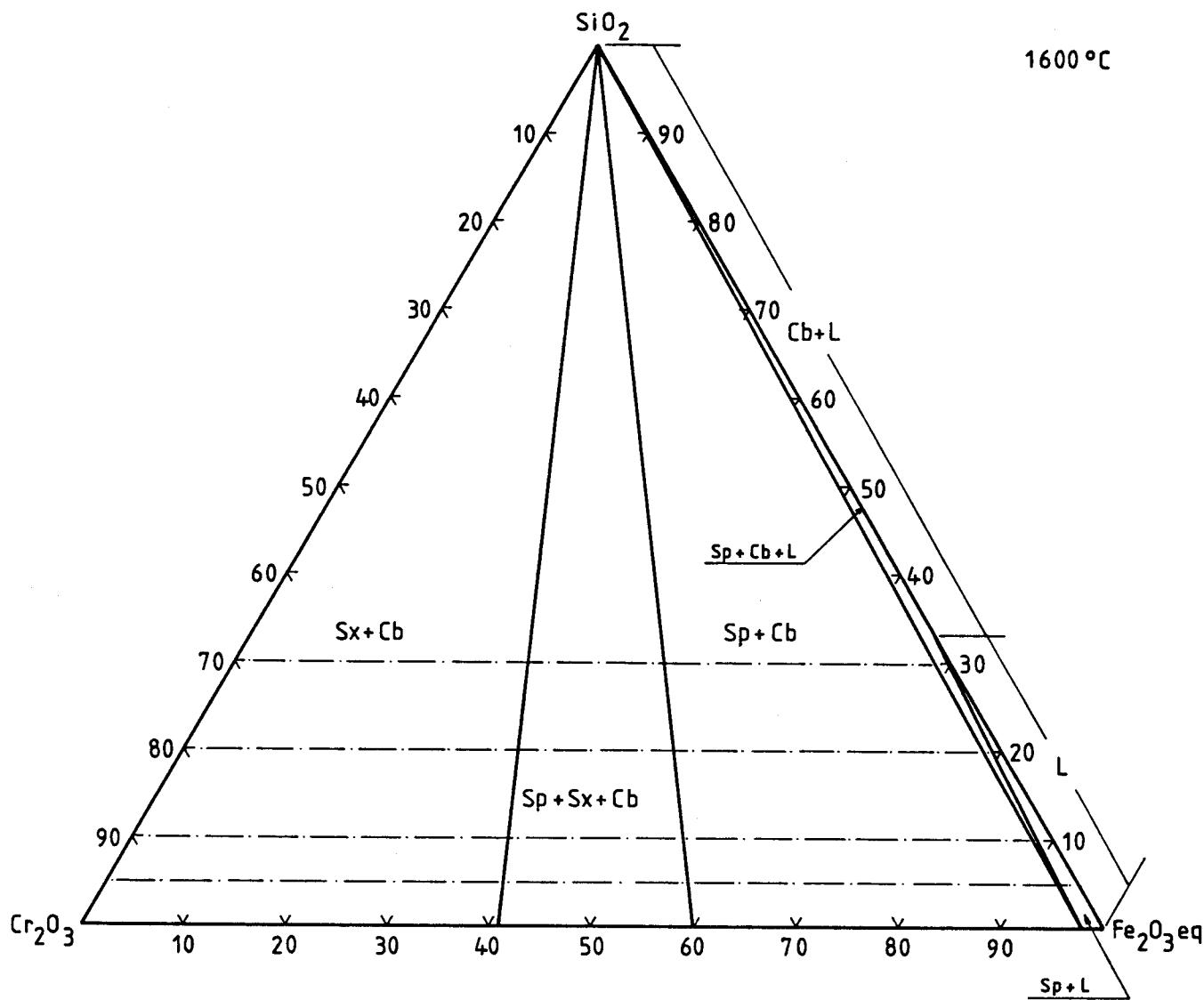


Figura 4.22 - Sistema SiO_2 - "FeO" - Fe_2O_3 - Cr_2O_3 ao ar. Estimativa da isotérmica de 1600°C , baseada nos diagramas Cr_2O_3 -óxido de ferro [Muan e Somiya, 1960 a], SiO_2 -óxido de ferro (Figura 5.3) e SiO_2 - Cr_2O_3 [Bunting, 1930, 1931; Keith, 1954], com indicação de isopleticas em SiO_2 (traço-ponto) usadas para o traçado das Figuras 6.54 a 6.61.

e Somiya [1960 b]), se se desprezar a solubilidade da sílica no sesquióxido e a dos óxidos de crómio e de ferro na tridimite.

4.9. SISTEMA $MgO-SiO_2-'FeO'-Fe_2O_3-Cr_2O_3$ AO AR

A conjugação das superfícies *liquidus* dos sistemas $Cr_2O_3-SiO_2$ -óxido de ferro, ao ar (Figura 4.21), $MgO-Cr_2O_3$ -óxido de ferro, ao ar (Figura 4.19), $MgO-SiO_2$ -óxido de ferro, ao ar (Figura 4.10) e $MgO-SiO_2-Cr_2O_3$, (Figura 4.16) permite tirar algumas conclusões respeitantes às características da superfície *liquidus* do sistema a cinco componentes, ao ar, no espaço compositonal definido pelo tetraedro $MgO-SiO_2-Cr_2O_3-Fe_2O_3$ eq. A Figura 4.23 ilustra o tipo de superfície *liquidus* expectável na região dos teores de SiO_2 não muito elevados. No interior do tetraedro, as composições do líquido em equilíbrio com uma única fase sólida definem um volume compositonal trivariante, as composições em equilíbrio com duas fases sólidas definem superfícies divariantes e as composições em equilíbrio com três fases sólidas definem linhas univariantes; os cruzamentos de linhas no interior do tetraedro definem pontos invariantes. De cada ponto *liquidus* invariante situado nas faces do tetraedro emerge uma linha *liquidus* unívriante, correspondente ao equilíbrio entre as mesmas fases, e esta linha termina num ponto invariante, situado no interior do tetraedro ou numa face; cada ponto invariante está situado na intersecção de quatro linhas univariantes. Considerando que a cada equilíbrio unívriante corresponde uma única linha *liquidus* no interior do tetraedro, haverá uma linha unindo os pontos B (1850^0C) e C (1580^0C), respeitante ao equilíbrio $Pc+Sp+Ol+L$; os pontos E (1550^0C) e D (1375^0C), analogamente, estarão unidos por uma linha, correspondente ao equilíbrio $Sp+Ol+Pc+L$. O mesmo argumento conduz à conclusão que as linhas *liquidus* univariantes que emergem dos pontos invariantes H, K, J e L concorrerão num único ponto invariante I, correspondente ao equilíbrio $Sp+Px+Tr+Cb+L$, uma vez que esta combinação de fases resulta da intersecção de quaisquer duas daquelas linhas. Na ausência de fases intermédias, o ponto I será o único ponto *liquidus* de equilíbrio invariante ao ar, no domínio das concentrações de sílica que interessa aqui considerar. A temperatura correspondente ao ponto I só pode ser fornecida pela experimentação. Se for inferior à correspondente a J, que é a mais baixa do conjunto de pontos H, K, J e L (1365^0C), a solidificação das misturas que apresentem o equilíbrio

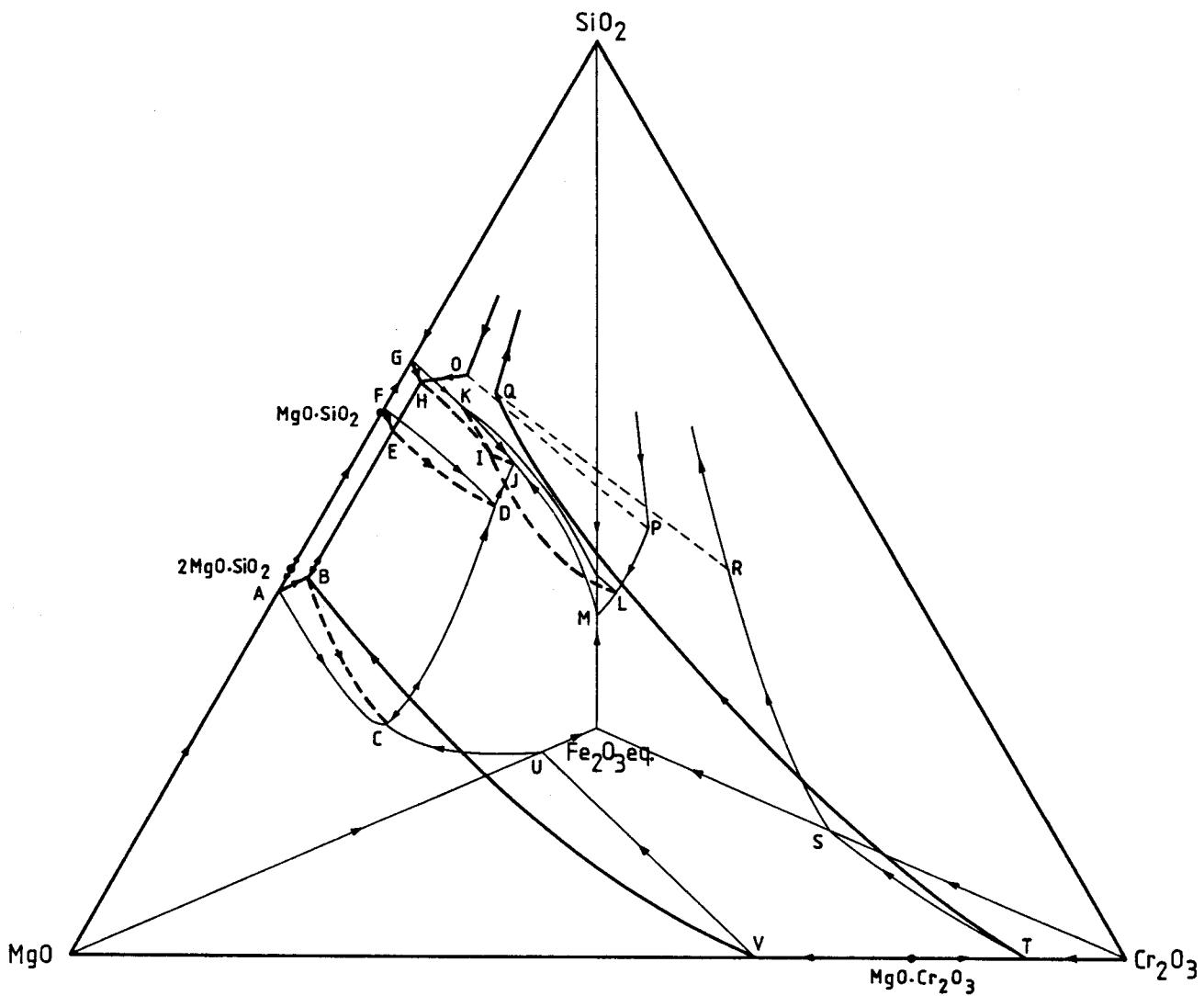


Figura 4.23 - Sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{"FeO"}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ ao ar. Ilustração tentativa da superfície composicional *liquidus*. A traço cheio fino, linhas univariantes nos planos posteriores do tetraedro ($\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$); a traço cheio grosso, linhas univariantes no plano frontal ($\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$); a traço grosso interrompido, linhas univariantes no interior do tetraedro. As linhas OP e QR são, respectivamente, singularidades nas superfícies divariantes $\text{Sp}+\text{Cb}+\text{L}$ e $\text{Sp}+\text{Sx}+\text{L}$.

invariante terminará à temperatura de I; caso contrário, a temperatura mais baixa de solidificação no sistema é 1365°C.

Os diferentes tipos de relações de compatibilidade às temperaturas *solidus* são ilustrados esquematicamente na Figura 4.24. Para o efeito, transpuseram-se para os triângulos compostacionais as relações *solidus* dos binários e pseudo-binários limítrofes e estimaram-se as linhas fronteiras *solidus* como segmentos de recta; esta estimativa não tem em conta as alterações eventualmente introduzidas, na forma destas linhas e nas temperaturas *solidus*, pela adição de um terceiro componente a um sistema binário*, mas, na ausência de formação de fases intermediárias, como é o caso em consideração, fornece uma aproximação qualitativa ao problema, na qual a extensão das soluções sólidas é determinada pelos limites de solubilidade nos binários. Usando o mesmo critério pode transferir-se para o tetraedro compostacional as relações descritas nos triângulos limítrofes e definir, deste modo, os volumes compostacionais de coexistência das várias fases às temperaturas *solidus*.

Na Figura 4.24(1) admitiu-se como desprezáveis as solubilidades da sílica na periclase, espinela e sesquióxido, dos sesquióxidos nos silicatos e na sílica e da magnésia no sesquióxido e na sílica. Também foi ignorada a complicação resultante da transformação alotrópica cristobalite-tridimito (esta última variedade de sílica aparece como resultado do abaixamento das temperaturas *solidus* provocado pela presença do óxido de ferro no sistema). As linhas de compatibilidade para os equilíbrios bifásicos geram volumes, enquanto que, para os equilíbrios bifásicos, geram superfícies que, juntamente com os lados do tetraedro, definem superfícies fechadas de coexistência. Os volumes de coexistência Sp+Ol, Sp+Px e Sx+S são considerados suficientemente estreitos para poderem ser aproximados a superfícies. A intersecção do tetraedro por um plano isoplético correspondente a um teor de sílica inferior ao da olivina produz os domínios de coexistência representados na Figura 4.24(2). Este diagrama descreve qualitativamente o tipo de relações de coexistência que são de

* Por exemplo, a presença de SiO_2 faz baixar a temperatura *solidus* do equilíbrio envolvendo $\text{Pc}+\text{Sp}$ de 2300°C, no sistema $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ (equilíbrio $\text{Pc}+\text{Sp}$) para 1850°C (equilíbrio $\text{Pc}+\text{Sp}+\text{Ol}$).

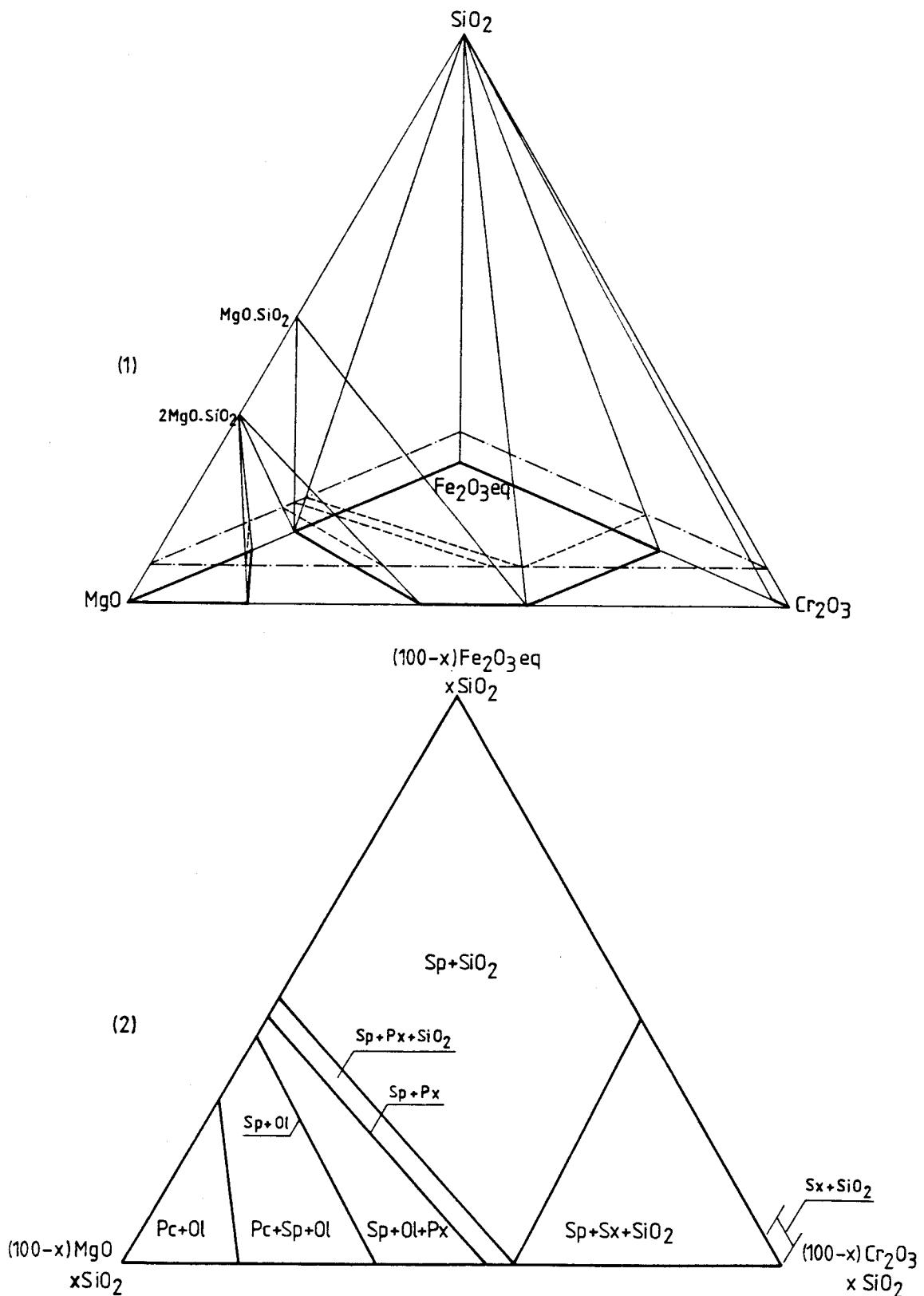


Figura 4.24 - Sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{"FeO"}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ ao ar. Ilustração tentativa das relações de compatibilidade a temperaturas *solidus* (escala molar de composição)

- (1) Relações no tetraedro composicional $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$. Limites de regiões monofásicas a traço grosso; linhas de compatibilidade a traço cheio fino; plano isoplético ($\text{SiO}_2 < 33\%$ molar) a traço-ponto; intersecção das superfícies de compatibilidade com o plano isoplético a traço fino interrompido.
- (2) Regiões no corte isoplético a $\text{SiO}_2 < 33\%$ molar.

esperar, no estado sólido, para o intervalo de teores de sílica que interessa a este trabalho. Como se verá na Secção 6.3, cortes isopléticos em SiO_2 a temperaturas sub-*solidus*, estimados com melhor aproximação, fornecem relações dos tipos indicados.

5. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS USADAS NA PRESENTE INVESTIGAÇÃO

5.1. PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS PARA EQUILIBRAÇÃO

Na preparação das composições investigadas usou-se magnésia p.a. (97% MgO mínimo), sesquióxido de ferro p.a. (99% Fe₂O₃), trióxido de crómio p.a. (99% CrO₃), e sílica de pureza laboratorial. Uma análise qualitativa da sílica por fluorescência de raios X revelou a presença de ferro (em pequena quantidade) cálcio e titânio; a análise posterior por via húmida forneceu teores de CaO inferiores a 0,3% e teores de TiO₂ inferiores a 0,2%. Os principais contaminantes da magnésia são água e CO₂; o valor determinado experimentalmente para a perda de peso entre 350 e 1200°C foi inferior a 1%, enquanto que a perda entre 110 e 350°C foi de 5,5%.

Antes da utilização, a magnésia foi desidratada a 350°C, o trióxido de crómio calcinado ao ar em cadinho de platina durante 4 horas a 1150°C, para obtenção de Cr₂O₃ e os restantes reagentes foram secos a 120°C durante vários dias; após os tratamentos todos os óxidos foram armazenados em exsicador. Foram tratadas pequenas quantidades de óxidos de cada vez, de modo a assegurar um mínimo de erros devidos a absorção de humidade durante o armazenamento e posterior manipulação. O elevado grau de divisão dos pós usados sugeriu, desde o início, que fossem dispensadas as operações usuais de moagem e peneiração, o que se confirmou ser prática correcta pela verificação da homogeneidade microestrutural das amostras obtidas.

Para garantir homogeneidade composicional foram preparadas, para cada mistura, cargas mínimas de 2 g por pesagem dos óxidos nas proporções desejadas, em balança analítica com resolução de 0,1 mg; cada carga produziu 10 a 20 espécimes para ceramografia. O conteúdo de cada carga foi introduzido num recipiente de "perspex" com esferas do mesmo material e misturado por via húmida, durante 1 hora, num misturador vibratório de alta frequência; como meio de suspensão usou-se água destilada, em proporção ajustada de modo a formar uma pasta de viscosidade adequada a uma mistura eficiente sem segregação por densidades.

Após mistura as cargas foram secas em estufa a 50°C, cuidadosamente desagregadas em almofariz de porcelana e prensadas uniaxialmente a seco, num molde com revestimento de "metal duro", sob uma pressão de 700 MPa, de modo a obter pastilhas com 6 mm de diâmetro e 3 a 5 mm de altura. Para

facilitar a extracção das pastilhas houve necessidade de lubrificar ligeiramente o molde com um composto orgânico (dimetilftalato) eliminável por queima no forno de equilibração.

5.2. EQUILIBRAÇÃO E METAESTABILIZAÇÃO

Após prensagem as pastilhas foram introduzidas em cápsulas abertas de folha de platina. Para tratamentos insusceptíveis de produzir fase líquida, e uma vez que o comprimento da zona quente do forno assim o permitiu, até três pastilhas de diferentes composições puderam ser empilhadas em cada cápsula, separadas por folhas de platina. No caso de misturas destinadas a difractometria de raios X foram tratadas simultaneamente duas pastilhas da mesma composição, de modo a obter-se material suficiente para este método.

A equilibração das amostras foi feita ao ar num forno tubular vertical de resistência de molibdénio protegida por uma mistura gasosa hidrogénio-azoto na proporção volúmica 10/90. No interior da câmara tubular foi colocado um tubo de trabalho que permitiu evitar contaminações do tubo exterior – e, consequentemente do enrolamento – e promover circulação de ar entre os tubos, por convecção natural, de modo a impedir uma eventual difusão de gás protector para a atmosfera de equilibração; verificou-se que a pressão parcial de oxigénio no interior do tubo de trabalho, medida com uma sonda de zircónia estabilizada, correspondia à do ar. A vedação do tubo de trabalho nas extremidades fez-se de maneira a permitir circulação de ar, sem que esta fosse suficiente para produzir variações detectáveis de temperatura quando a tampa inferior era retirada para se proceder ao arrefecimento rápido das amostras.

O forno de equilibração foi alimentado por uma unidade de "triacs" comandada por um controlador de temperatura que recebia o sinal de um termopar Pt6Rh/Pt30Rh cuja junção quente estava colocada ao nível central da zona quente do forno. A flutuação de temperatura durante a equilibração não excedeu a resolução do aparelho de medida ($\pm 1^{\circ}\text{C}$). A 1600°C o comprimento desta zona quente, para uma variação de $\pm 5^{\circ}\text{C}$ a 1600°C , era de 30 mm e a variação radial de temperatura, entre o eixo e a parede do tubo de trabalho, era de 5°C . Os termopares de controle, sujeitos a contaminação por vapores de óxido de ferro e óxido de crómio, foram periodicamente

comparados com um termopar tomado como referência e a zona contaminada eliminada sempre que a variação de sinal fosse superior a $\pm 3^{\circ}\text{C}$ a 1500°C . A variação de sinal dos termopares com o envelhecimento e os gradientes de temperatura na zona quente permitem estabelecer uma incerteza máxima de medição de $\pm 5^{\circ}\text{C}$.

As cápsulas contendo as amostras foram introduzidas no forno à temperatura de equilíbrio, presas numa suspensão de fio de Pt-Rh na zona mais quente e de Cr-Ni na zona mais fria; a suspensão era travada por uma mola que, ao abrir-se, permitia a queda rápida do conjunto num recipiente de metaestabilização colocado sob o forno. Os tempos de equilíbrio foram escolhidos de modo a serem suficientemente longos para promover reacções completas e microestruturas bem desenvolvidas, mas suficientemente curtos para evitar, tanto quanto possível, perdas significativas de óxidos voláteis; a experiência mostrou serem suficientes tempos de equilíbrio de 12 horas a 1300°C e 1 hora a 1600°C .

A dificuldade de metaestabilização da fase líquida e da periclase, evidenciada desde o início do trabalho, levou a experimentar diversos meios de arrefecimento: água, soluções aquosas de cloreto de sódio, mercúrio e azoto líquido. Verificou-se no entanto não haver variações apreciáveis nas microestruturas obtidas nestas diferentes condições, pelo que passou a adoptar-se a água como meio de metaestabilização.

5.3. CERAMOGRAFIA

Os espécimes metaestabilizados foram montados em resina epoxídica AY 103, polimerizada com endurecedor HY 951, na proporção de uma parte de endurecedor para oito de resina. Após desmoldagem e termo-endurecimento a cerca de 80°C as montagens foram desbastadas em lixas de carborundum de granulometria decrescente (220, 320, 400 e 600 grit) e, posteriormente polidas em pano de "nylon" com pasta de diamante de 6, 1 e $0,25\text{ }\mu\text{m}$, lavadas e secas.

A observação ceramográfica por microscopia óptica em luz reflectida foi feita na maioria dos casos sem contraste, uma vez que a reflectividade e a morfologia da maioria das fases permite, em princípio, a sua identificação. Embora dependente da composição da mistura, a reflectividade é característica de cada fase e varia na sequência $\text{Hm} > \text{Sp} > \text{Pc} > (\text{O1}, \text{Px}, \text{L}) > \text{Tr}$. A distinção entre o líquido e os silicatos sólidos fez-se com

base em características morfológicas e também na tendência da fase líquida para se decompor durante o arrefecimento, conforme referido mais adiante. A contrastação química foi usada para distinguir a olivina da piroxena, adoptando-se para este fim uma solução de HF (5% v/v)+HCl (5% v/v) e um tempo de ataque entre 1 a 2 minutos; este reagente ataca preferencialmente a olivina.

A identificação de fases por microscopia óptica apresenta certas dificuldades, agravadas em certos casos por deficiente metaestabilização das estruturas. A consequência mais geral da deficiente metaestabilização consiste na decomposição do líquido em espinela e fase silicatada e ocorre predominantemente para os teores mais elevados de óxido de ferro; esta situação não é normalmente desvantajosa, uma vez que as zonas de líquido pré-existentes tendem a apresentar-se micro-cristalizadas, o que permite a distinção entre os cristais assim formados e os presentes à temperatura de equilíbrio. Outro efeito traduz-se na precipitação de espinela no interior e nos limites de grão da periclase; a formação de uma camada de espinela à superfície dos grãos de periclase é distinta da presença de cristais de espinela isolados na microestrutura e esta diferença morfológica forneceu o critério para identificação das regiões $Pc + Ol$ e $Pc+Sp+Ol$. Outras características microestruturais atribuíveis a metaestabilização incompleta ocorrem para elevados teores de sílica e são relatadas na Secção 6.

O principal problema encontrado na identificação de fases por microscopia óptica resume-se em distinguir entre si as fases sólidas ricas em sílica e o líquido metaestabilizado, visto apresentarem a mesma reflectividade (com exceção da tridimite) e tenderem a associar-se naquelas microestruturas em que estão simultaneamente presentes. A contrastação química permite, em princípio, distinguir a olivina da piroxena; é porém ineficaz na identificação de piroxena quando a razão olivina/piroxena é grande, além de não permitir distinguir a piroxena do líquido metaestabilizado. Por outro lado, quer a piroxena quer a tridimite – esta para teores elevados de óxido de ferro – assumem por vezes uma morfologia que simula o líquido metaestabilizado, tendo a micro-análise revelado ser esta morfologia na piroxena, provocada por aglomeração de pequenos cristais. Estas dificuldades levaram, por um lado, a completar a ceramografia com difracção de raios X – que fornece um método cômodo de individualizar

Figura 5.1 - Fotomicrografias obtidas em microscopia de varrimento
(na página seguinte):

- (1) Mistura 10/49/41 a 1700⁰C. Periclase (cinza), olivina (escura) e líquido (microcristalizado).
- (2) Mistura 5/20/75 a 1680⁰C. Periclase (cinza), espinela (clara) e líquido (microcristalizado).
- (3) Mistura 5/35/60 a 1500⁰C. Periclase (cinza), espinela (clara) e olivina (escura).

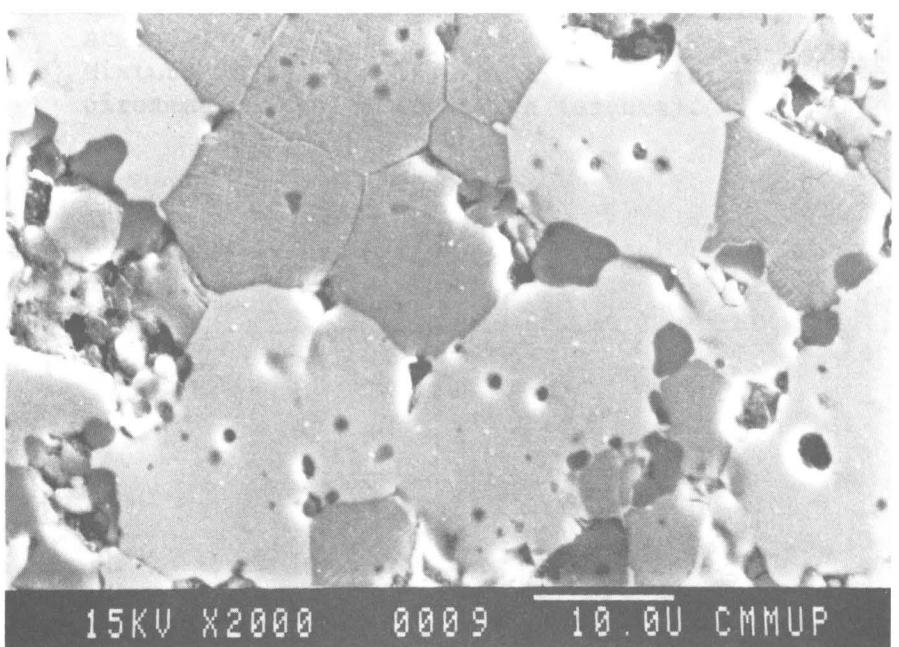
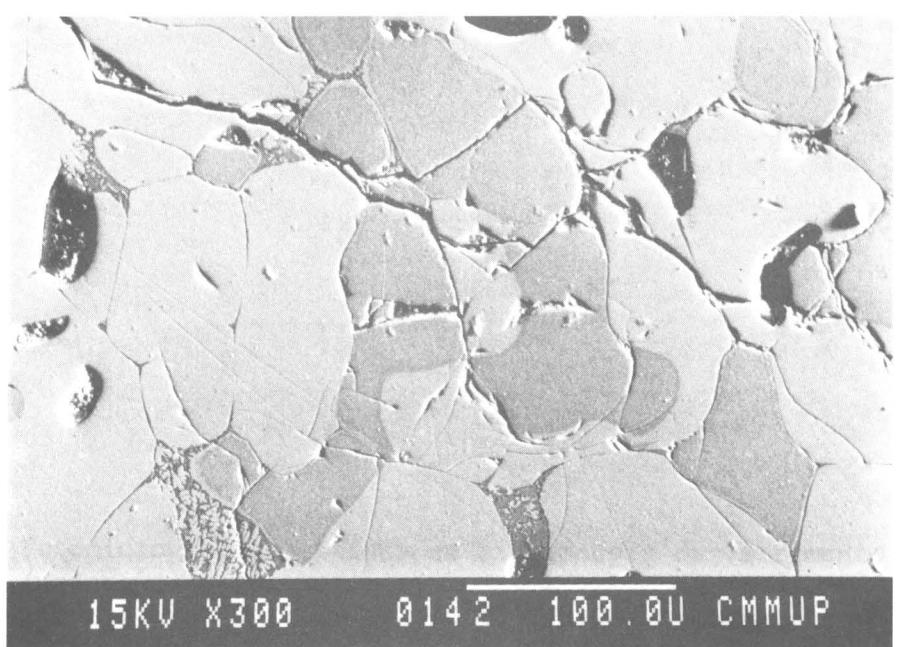
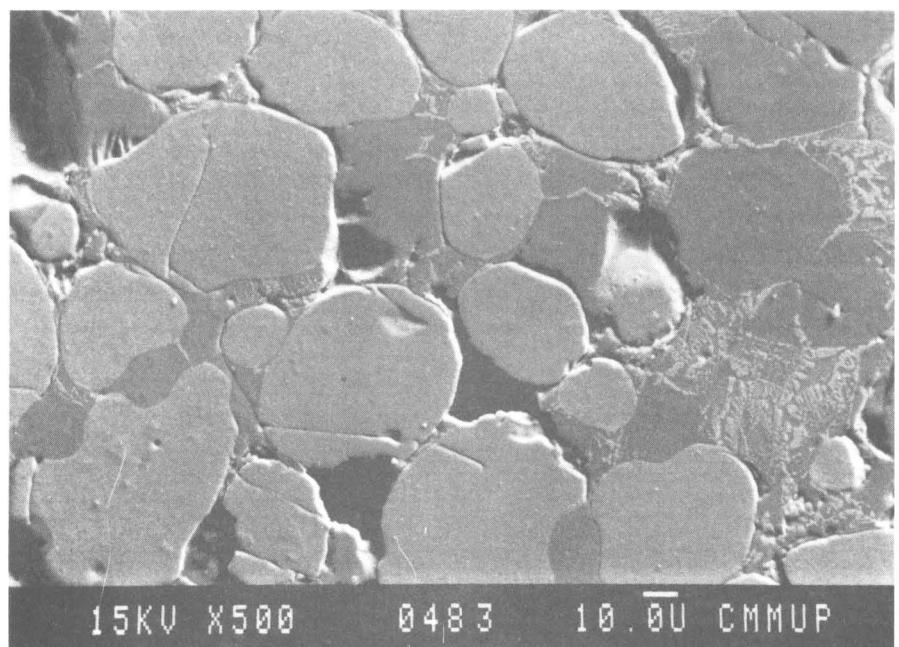
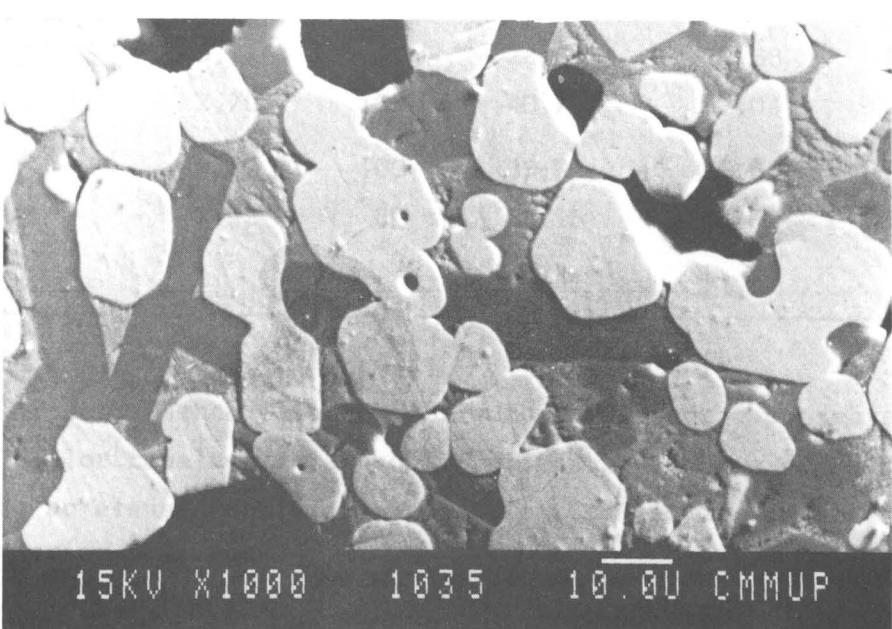
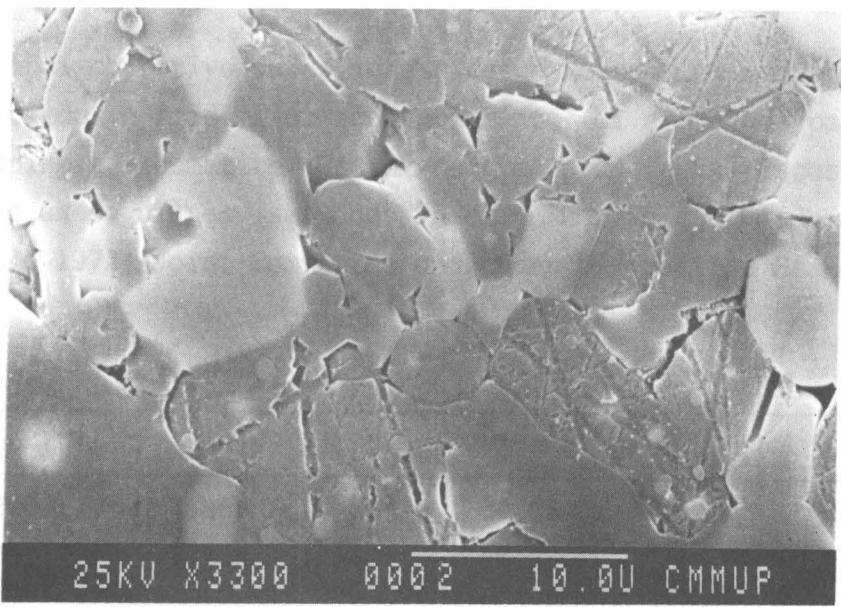
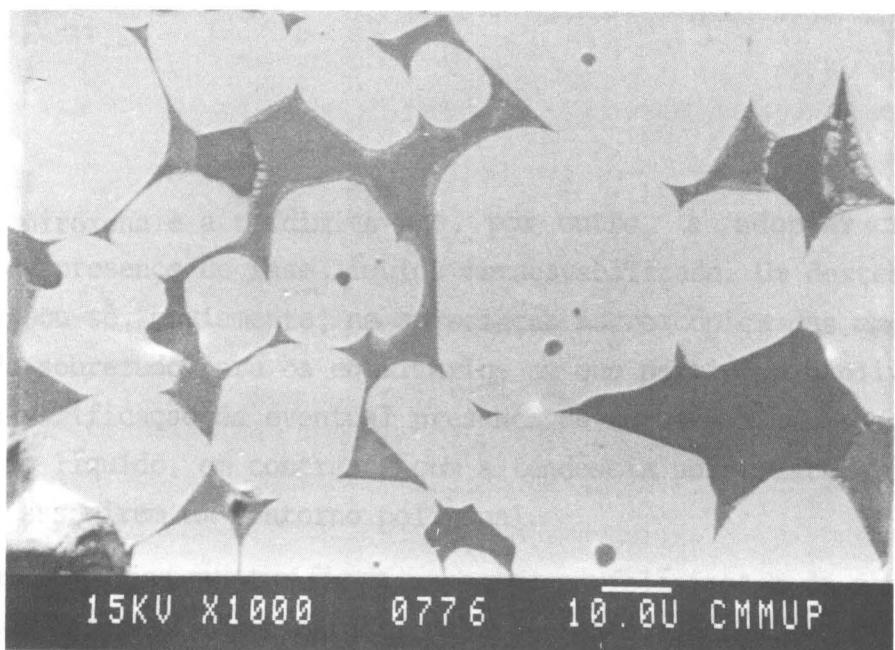


Figura 5.2 - Fotomicrografias obtidas em microscopia de varrimento
(na página seguinte):

- (1) Mistura 10/11/79 a 1370°C. Espinela (clara), tridimitite (escura) e líquido (microcristalizado).
- (2) Mistura 30/30/35/5 a 1400°C. Espinela (clara), olivina (cinza, atacada) e piroxena (cinza, não atacada).
- (3) Mistura 30/16/54 a 1370°C. Espinela (clara), piroxena (cinza) e tridimitite (escura).



a olivina, a piroxena e a tridimita - e, por outro, a adoptar critérios indicadores da presença de fase líquida metaestabilizada. Um destes critérios baseou-se, obviamente, na apreciação macroscópica das amostras; outro, válido sobretudo para os equilíbrios em que participa a olivina, consistiu na verificação da eventual presença de ângulos diedros agudos, atribuíveis ao líquido, em contraste com a tendência dos cristais de olivina para assumirem um contorno poligonal.

Fotomicrografias que tipificam aspectos morfológicos e de contraste das diferentes fases são apresentadas nas Figuras 5.1 e 5.2.

5.4. DIFRACTOMETRIA DE RAIOS X

O principal objectivo da aplicação deste método foi a identificação de silicatos sólidos e tridimita; acessoriamente foi empregado para detecção de espinela e hematite. Usaram-se como principais riscas identificativas as seguintes (segundo "Index - inorganic - Powder Diffraction File 1972", Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Pennsylvania):

Fase	Plano (hkl)	$d(\text{\AA})^0$	I/I_0	$2\theta(\text{FeK}\alpha)$	$2\theta(\text{CuK}\alpha)$	Ficha nº
Espinela	(220)	2,969	35	38,08	30,07	17-465
	(311)	2,532	100	44,98	35,42	
Hematite	(012)	3,66	25	30,6	24,23	13-534
	(104)	2,69	100	42,2	33,28	
Olivina	(021)	3,916	40	28,6	22,68	7-159
	(130)	2,791	100	40,7	32,04	
Piroxena		3,20	100	35,24	27,86	2-520
		2,89	80	39,16	30,92	
Tridimita				27,5*	21,8*	

* Valor angular normalmente lido nos difractogramas, correspondente a $d = 4,075 \text{ \AA}$. O valor tabelado mais próximo (ficha 18-1170) é de $4,10 \text{ \AA}$ ($I/I_0 = 100$). Devido ao elevado politipismo da tridimita são de admitir apreciáveis desvios de riscas.

Verificou-se que as variações de composição não produzem significativas deslocações de riscas; este pequeno efeito no valor dos parâmetros reticulares é notório na espinela, a despeito da grande variação observada no teor relativo dos sesquióxidos nesta fase.

Inicialmente foi usada uma ampola com anti-cátodo de Fe com o fim de evitar a fluorescência do ferro presente nas misturas, que eleva o fundo e mascara as riscas dos silicatos e da tridimite. Mais tarde foi possível usar um difractómetro equipado com um cristal curvo de grafite para monocromatização da radiação emergente, o que permitiu trabalhar com uma ampola com anti-cátodo de Cu que, para além de poder utilizar uma maior potência de excitação, emite uma radiação $K\alpha$ de menor comprimento de onda baixando, naturalmente, o limite de detecção. As condições operatórias em ambos os casos foram as seguintes:

	Ampola de Fe	Ampola de Cu
Radiação	$K\alpha$	$K\alpha$
Tensão de excitação (V)	30	40
Corrente de ampola (mA)	20	24
Filtro	Mn	Ni
Taxa de contagem (s^{-1})	10^3	10^3
Constante de tempo	4	2
Ganho	128	64
Nível inferior (%)	20	15
Taxa de varrimento ($\text{min}^{-1}, 2\theta^\circ$)	1	1
Domínio $2\theta^\circ$ de exploração	20-46	16-36
Colimação ($^0\text{-mm}^{-1}$)	1-0,2-1	4-0,2-4

5.5. MICRO-ANÁLISE POR EXCITAÇÃO ELECTRÓNICA DE RAIOS X

Esta técnica foi empregada para análise elementar de fases num espectrómetro de dispersão de energia (EDS) a associado a um microscópio de varrimento trabalhando, para o efeito, com uma tensão de excitação de 15 kV. As amostras foram previamente revestidas com um filme de carbono de espessura inferior a 200 Å e analisadas para determinação de ferro, crômio, magnésio e silício nas várias fases, utilizando as riscas $K\alpha$ destes

elementos, para o que se tomou como padrões amostras metálicas de Fe, Cr, Mg e Si. O teor de oxigénio foi calculado por diferença e o respectivo valor usado para o cômputo das percentagens de óxidos, corrigidas para os factores de número atómico, absorção e fluorescência e normalizadas. Preferiu-se o modo de varrimento em área ao de feixe estacionário por minimizar o efeito de heterogeneidades locais além de produzir, por razões não esclarecidas, uma corrente mais estável durante a contagem; a área de varrimento foi em qualquer caso muito menor que a do grão analisado e as ampliações usadas foram elevadas, o que permite considerar o desvio angular do feixe suficientemente pequeno para satisfazer a condição de perpendicularidade do feixe electrónico em relação à superfície da amostra.

A determinação das composições da piroxena e do líquido apresentou dificuldades, resultantes, no primeiro caso, do efeito de matriz associado à pequena dimensão dos cristais e, no segundo, da heterogeneidade provocada pela micro-cristalização do líquido (a ausência de reprodutibilidade das micro-análises em áreas de líquido decomposto foi relatada por Biggar |1977| para o sistema CaO-MgO-SiO₂-Cr₂O₃-Fe-O₂). As heterogeneidades resultantes da precipitação fina de espinela nos grãos de periclase permitem análises reprodutíveis pelo modo de varrimento.

Na generalidade dos casos fizeram-se dez contagens por fase em grãos diferentes de cada amostra. Nem sempre foi possível cumprir esta norma, designadamente em relação à piroxena, por escassez de áreas representativas, não afectadas pelo efeito de matriz; também foram desprezados resultados que apresentassem grandes afastamentos do intervalo de variância correspondente a um conjunto coerente de contagens. Verificou-se existir um desvio padrão da ordem de $\pm 0,5\%$ que parece ser inerente ao método.

5.6. CERAMOGRAFIA QUANTITATIVA

Este método foi aplicado com âmbito restrito para determinação da percentagem de espinela em três amostras (ver Secção 6.3.5). As amostras foram revestidas, por emissão, com um depósito de ouro de 200 Å de espessura e fotografadas num microscópio de varrimento com ampliação adequada a uma contagem fácil e representativa: sendo a contagem feita por trama, procurou-se que a área média dos grãos fosse bastante maior que a da quadricula e impôs-se, simultaneamente, que a área do maior grão

fosse inferior a 1/40 da área da fotografia. Fotografaram-se 10 áreas diferentes por amostra e sobre as fotografias foi aplicada uma transparência com uma rede de 5400 quadrículas, fazendo-se a contagem separada do número de quadrículas ocupadas pela espinela e pelos poros da microestrutura; o número total de quadrículas ocupadas por sólido foi superior a 4000 por fotografia, com exceção de dois casos em que foi superior a 3000.

6. DISCUSSÃO DAS RELAÇÕES DE EQUILÍBRIO INVESTIGADAS

6.1. SISTEMA $MgO-SiO_2$ -''FeO''- Fe_2O_3 AO AR

6.1.1 Ceramografia e difracção de raios X

Os resultados experimentais relativos às secções quase-isopléticas a 5 e 10% SiO_2 , estudadas por ceramografia e difracção de raios X entre 1300 e $1700^{\circ}C$, encontram-se nas Tabelas 6.1 e 6.2 e são apresentados graficamente nas Figuras 6.1 a 6.4, em projecção no plano temperatura- $MgO-Fe_2O_3$ eq. como descrito na Secção 3. Na Secção 5 foram relatadas as dificuldades encontradas na determinação de algumas das linhas fronteiras dos diagramas, assim como os critérios usados para uma aproximação a essa determinação. As linhas a traço interrompido indicam a estimativa obtida pela aplicação desses critérios às observações experimentais. As secções experimentais a 5 e 10% SiO_2 definem equilíbrios invariantes a $1650 \pm 5^{\circ}C$ ($Pc+Sp+Ol+L$), $1470 \pm 5^{\circ}C$ ($Sp+Tr+L$)*, $1390 \pm 5^{\circ}C$ ($Sp+Sx+Tr$)*, $1390 \pm 5^{\circ}C$ ($Sp+Ol+Px+L$) e $1365 \pm 5^{\circ}C$ ($Sp+Px+Tr+L$).

Em relação ao sistema SiO_2 - óxido de ferro ao ar, a temperatura invariante encontrada para o equilíbrio $Sp+Tr+L$ é $15^{\circ}C$ mais elevada que a de $1455^{\circ}C$ proposta por Phillips e Muan [1959], enquanto que o valor de $1390^{\circ}C$ para a temperatura de equilíbrio $Sp+Sx+Tr$ coincide com o apresentado por estes autores e corresponde, como se esperaria em face da insolubilidade da sílica no óxido de ferro, à temperatura conhecida para a transição hematite-magnetite.

A temperatura determinada para o equilíbrio invariante $Sp+Ol+Px+L$ é também $15^{\circ}C$ superior à sugerida por Speidel e Osborn [1967]. No presente trabalho esta temperatura foi determinada com base na presença ou ausência de piroxena nos difractogramas e, sendo assim, erros inerentes ao limite de detecção do método difractográfico deveriam provocar desvios por defeito e não por excesso. Não se devem excluir, no entanto, duas causas de erro,

* Conforme diagrama pseudo-binário SiO_2 - óxido de ferro ao ar.

Tabela 6.1 - Secção a 5% SiO₂ no sistema MgO-SiO₂-"FeO"-Fe₂O₃ ao ar.
Identificação microestrutural por ceramografia e DRX.

Composição *	Equilibração (°C)	(h)	Ceramografia	DRX	Ref. Amostra
05-65-30	1687	4	Pc+O1		69
	1401	10	Pc+O1		506
	1401	19	Pc+O1		559
	1381	15	Pc+Sp(v)+O1		677
05-60-35	1441	4,5	Pc+O1		682
	1431	3,5	Pc+O1		680
	1420	4	Pc+Sp(v)+O1		620
05-55-40	1700	1	Pc+O1+L		1168
	1690	1	Pc+O1		1164
	1670	6	Pc+O1		59
	1646	0,7	Pc+O1		46
	1626	2,5	Pc+O1		52
	1600	2,5	Pc+O1		49
	1480	14	Pc+O1		861
	1470	15	Pc+Sp(v)+O1		863
	1457	5	Pc+Sp(v)+O1		622
	1440	4	Pc+Sp+O1		512
	1420	5	Pc+Sp+O1		511
	1400	22	Pc+Sp+O1		29
05-53-42	1490	72	Pc+Sp+O1		930
	1481	4	Pc+Sp+O1		931

* Nesta e nas restantes tabelas a composição das misturas é indicada na sequência % SiO₂-% MgO-% Fe₂O₃ eq.-% Cr₂O₃.

Tabela 6.1 - Continuação

Composição	Equilibração (°C)	Ceramografia	DRX	Ref. Amostra
05-50-45	1698	3	Pc+O1+L	84
	1690	2,5	Pc+O1+L	
	1687	1	Pc+O1(t)+L	
	1686	2	Pc+O1+L(v)	
	1680	1	Pc+O1+(L)	
	1677	5	Pc+O1+(L)	
	1667	3	Pc+O1	
	1626	2,5	Pc+O1	
	1600	2,5	Pc+O1	
	1578	17	Pc+O1	
	1514	12	Pc+Sp(v)+O1	
	1501	3	Pc+Sp+O1	
	1478	10	Pc+Sp+O1	
	1400	24	Pc+Sp+O1	28
05-47-48	1698	2,5	Pc+L	85
	1686	1,5	Pc+(O1)+L	75
	1677	5	Pc+O1+L	73
	1665	3	Pc+O1	88
	1550	3,5	Pc+Sp+O1	927
	1541	3,5	Pc+Sp+O1	928
05-45-50	1700	4	Pc+L	1170
	1698	3	Pc+L	86
	1690	3	Pc+L	1166
	1686	2,5	Pc+(O1)+L	77
	1680	3	Pc+O1+L	1161
	1677	5	Pc+O1+L(t)	64
	1677	3	Pc+(O1)+L	95
	1672	2	Pc+O1+L	932
	1670	1	Pc+O1+(L)	1154

Tabela 6.1 - Continuação

Composição	Equilíbrio (°C)	Ceramografia (h)	DRX	Ref. Amostra
05-45-50	1661	2	Pc+O1	933
	1648	2	Pc+O1	93
	1626	2,5	Pc+O1	54
	1600	2,5	Pc+O1	51
	1577	20	Pc+O1	557
	1569	2,5	Pc+Sp(t)+O1	624
	1559	3	Pc+Sp+O1	516
	1540	3	Pc+Sp+O1	515
	1400	24	Pc+Sp+O1	27
05-44-51	1680	4	Pc+O1+L	208
	1670	2	Pc+O1(t)+L	205
	1660	3	Pc+O1+(L)	201
	1650	3	Pc+O1	193
	1640	2,5	Pc+O1	187
	1620	3,5	Pc+O1	174
	1600	3,5	Pc+O1	254
	1589	3	Pc+O1	856
	1680	2,5	Pc+L	209
05-43-52	1670	3	Pc+O1+(L)	206
	1660	3	Pc+O1+(L)	202
	1650	3	Pc+O1	194
	1640	2,5	Pc+O1	188
	1630	3	Pc+O1	181
	1620	3,5	Pc+O1	175
	1600	3,5	Pc+O1	255
	1589	3	Pc+Sp(t)+O1	857
	1580	2	Pc+Sp+O1	912

Tabela 6.1 - Continuação

Composição	Equilibração (°C)	Ceramografia	DRX	Ref. Amostra
05-42-53	1698	3	Pc+L	87
	1687	4	Pc+L	81
	1677	3	Pc+[O1]+L	80
	1667	3	Pc+O1+L	79
	1650	2,5	Pc+O1	171
	1650	2,5	Pc+O1	906
	1640	3	Pc+O1	168
	1630	3	Pc+O1	165
	1620	2	Pc+O1	164
	1608	3	Pc+O1	852
05-41-54	1600	3,5	Pc+O1	256
	1680	3	Pc+L	210
	1670	3	Pc+L	207
	1640	3	Pc+O1	189
	1630	2,5	Pc+O1	182
	1620	2,5	Pc+O1	176
	1608	3	Pc+[Sp]+O1	853
	1600	3,5	Pc+O1	257
05-40-55	1600	3	Pc+O1	913
	1686	3	Pc+L	78
	1680	3	Pc+L	1162
	1677	5	Pc+L	58
	1670	1	Pc+L	1155
	1662	3	Pc+[O1]+L	137
	1660	3	Pc+O1+L	1149
	1652	1	Pc+O1	1052
	1641	2	Pc+O1	145
	1630	3	Pc+O1	217
	1620		Pc+O1	143

Tabela 6.1 - Continuação

Composição	Equilibração (°C)	Ceramografia	DRX	Ref. Amostra
05-40-55	1611	2	Pc+Sp+O1	558
	1599	6	Pc+Sp+O1	57
	1400	24	Pc+Sp+O1	26
05-39-56	1660	2,5	Pc+L	238
	1650	3	Pc+O1	916
	1640	2,5	Pc+O1	222
	1634	5	Pc+O1	848
	1630	3	Pc+O1	218
	1619	1,5	Pc+Sp(v)+O1	914
	1610	3	Pc+Sp+O1	246
	1600	3	Pc+Sp+O1	242
05-38-57	1660	2	Pc+L	239
	1650	2,5	Pc+O1	234
	1640	2,5	Pc+O1	223
	1634	5	Pc+O1	849
	1628	12	Pc+Sp+O1	851
	1620	3	Pc+Sp+O1	251
	1610	3	Pc+Sp+O1	247
	1600	3	Pc+Sp+O1	243
05-37-58	1660	2	Pc+L	240
	1660	3	Pc+O1+L(ab)	1150
	1652	1	Pc+O1+L	1053
	1630	3	Pc+Sp+L	226
	1620	3	Pc+Sp+L	252
	1610	3	Pc+Sp+L	248
	1600	3	Pc+Sp+L	244

Tabela 6.1 - Continuação

Composição	Equilíbrio (°C)	Equilíbrio (h)	Ceramografia	DRX	Ref. Amostra
05-36-59	1660	4	Pc+L		241
	1650	2,5	Pc+O1+L		236
	1640	3	Pc+Sp+O1		258
	1620	3	Pc+Sp+O1		253
	1610	3	Pc+Sp+O1		249
	1600	3	Pc+Sp+O1		245
05-35-60	1670	6	Pc+L		61
	1669	4	Pc+L		133
	1662	5	Pc+L		132
	1652	2	Pc+L		1054
	1650	3	Pc+[O1]+L		131
	1630	2,5	Pc+Sp+O1		228
	1600	2	Pc+Sp+O1		5
	1600	11	Pc+Sp+O1		8
	1500	4	Pc+Sp+O1		9
	1400	22	Pc+Sp+O1		17
05-34-61	1650	2	Pc+L		291
	1640	2	Pc+Sp+O1		260
05-33-62	1670	1	Pc+L		1156
	1660	1	Pc+L		1151
	1652	1	Pc+Sp+L		1055
	1650	2	Pc+Sp+L		290
	1640	2,5	Pc+Sp+O1		286
05-32-63	1660	3	Pc+Sp+L		292
05-31-64	1670	2	Pc+L		1157
	1660	1	Pc+Sp+L		1152
	1652	1,5	Pc+Sp+L		1056
	1650	2	Pc+Sp+O1+L		288

Tabela 6.1 - Continuação

Composição	Equilibração (°C)	(h)	Ceramografia	DRX	Ref. Amostra
05-30-65	1681	3	Pc+L		141
	1670	1,5	Pc+L		1158
	1660	1	Pc+Sp+L		1153
	1652	1	Pc+Sp+L		1057
	1650	3	Pc+Sp+L		136
	1641	2	Pc+Sp+O1		146
	1630	3	Pc+Sp+O1		152
	1620		Pc+Sp+O1		144
	1620	3	Pc+Sp+O1		148
	1600	2	Pc+Sp+O1		4
	1500	13	Pc+Sp+O1		10
	1400	22	Pc+Sp+O1		18
05-28-67	1302	24	Pc(t)+Sp+O1		1020
05-27-68	1302	24	Pc(t)+Sp+O1		1021
05-26-69	1302	14	Sp+O1		934
	1251	24	Sp+O1		949
05-25-70	1690	1	Pc+Sp+L		1167
	1680	1,5	Pc+Sp+L		1163
	1677	2,5	Pc+Sp+L		55
	1670	1,5	Pc+Sp+L		1159
	1651	3	Pc+Sp+L		159
	1640	4	Pc+Sp+O1		155
	1640	3	Pc+Sp+O1		197
	1630	3	Pc+Sp+O1		153
	1620	3	Pc+Sp+O1		149
	1600	2	Pc+Sp+O1		3
	1500	13	Pc+Sp+O1		11
	1450	4	Pc(v)+Sp+O1		684

Tabela 6.1 - Continuação

Composição	Equilibração (°C)	Ceramografia	DRX	Ref. Amostra
05-25-70	1400	22	Pc+Sp+O1	19
	1300	7		727
	1250	16		724
05-24-71	1650	3	Pc+Sp+L	198
	1640	1,5	Pc+Sp+O1	1058
	1630	2,5	Pc+Sp+O1	183
	1620	3	Pc+Sp+O1	177
	1548	18	Pc+Sp+O1	858
	1498	5,5	Pc+Sp+O1	859
	1450	4	Pc(v)+Sp+O1	685
	1401	10	Sp+O1	507
05-23-72	1650	3	Pc+Sp+L	199
	1640	1	Pc+Sp+O1	1059
	1620	3	Pc+Sp+O1	178
	1598	3,5	Pc+Sp+O1	854
	1550	6	Sp+O1	755
	1502	11	Sp+O1	739
	1451	15	Sp+O1	770
	1401	10	Sp+O1	508
05-22-73	1300	7		728
	1660	3	Pc+Sp+L	173
	1650	2,5	Pc+Sp+L	172
	1640	2	Sp+O1	1060
	1630	3	Pc+Sp+O1	166
	1598	3,5	Sp+O1	855
	1550	6	Sp+O1	756
	1502	11	Sp+O1	740
	1401	10	Sp+O1	509

Tabela 6.1 - Continuação

Composição	Equilibração (°C)	Equilibração (h)	Ceramografia	DRX	Ref. Amostra
05-21-74	1660	3	Pc+Sp+L		204
	1650	3	Pc+Sp+L		200
	1640	5	Sp+O1+(L)		191
	1640	3	Sp+O1+L		1061
	1630	3	Sp+O1		186
	1620	3	Sp+O1		179
	1550	6	Sp+O1		757
	1401	10	Sp+O1		510
05-20-75	1681	4,5	Pc+Sp+L		142
	1670	4,5	Pc+Sp+L		140
	1651	3,5	Sp+L		160
	1640	3,5	Sp+L		156
	1630	3	Sp+(O1)+L		154
	1620	4	Sp+(O1)+L		150
	1600	2	Sp+O1		2
	1500	13	Sp+O1		12
	1400	22	Sp+O1		20
05-19-76	1630	2	Sp+(O1)+L		920
	1605	4	Sp+(O1)+(L)		625
	1500	2,5	Sp+O1+(L)		447
	1448	4	Sp+O1		609
	1400	18	Sp+O1		451
	1361	5	Sp+O1		595
	1330	5	Sp+O1		587
	1299	16	Sp+O1		490
	1250	24		Sp+O1	715
	1200	24		Sp+O1	783

Tabela 6.1 - Continuação

Composição	Equilibração (°C)	(h)	Ceramografia	DRX	Ref. Amostra
05-18-77	1640	4	Sp+L		170
	1630	3	Sp+L		167
	1620	3	Sp+L		163
	1601	2	Sp+(O1)+(L)		626
	1500	3	Sp+O1+(L)		448
	1449	11	Sp+O1+(L)		517
	1400	18	Sp+O1		452
	1400	3	Sp+O1		573
	1360	24	Sp+O1		365
	1351	5		Sp+O1	745
	1350	14	Sp+O1		361
	1330	5	Sp+O1		588
	1299	16	Sp+O1		491
05-17-78	1253	24		Sp+O1	1019
	1200	24		Sp+O1	784
	1605	1,5	Sp+(O1)+L		627
	1549	2	Sp+(O1)+(L)		617
	1500	3	Sp+O1+(L)		449
	1449	3	Sp+O1+(L)		518
	1400	18	Sp+O1		453
	1361	5	Sp+O1		596
	1330	5	Sp+O1		589
	1330	11		Sp+O1	793
	1300	30		Sp+O1	704
	1299	16	Sp+O1		492
	1250	23		Sp+O1+(Px)	716
	1200	24	Sp+S1		433
	1200	24		Sp+(Px)	785

Tabela 6.1 - Continuação

Composição	Equilíbrio (°C)	(h)	Ceramografia	DRX	Ref. Amostra
05-16-79	1580	1	Sp+L		921
	1554	15	Sp+(O1)+L		618
	1500	3	Sp+O1+(L)		450
	1449	3	Sp+O1+(L)		519
	1400	18	Sp+O1+(L)		454
	1400	3	Sp+O1		574
	1361	5	Sp+O1		597
	1351	5	Sp+O1	Sp+O1	746
	1330	4,5	Sp+O1		590
	1330	11		Sp+O1	794
	1300	24		Sp+Px	705
	1299	16	Sp+S1		493
	1200	24		Sp+Px	786
05-15-80	1640	3	Sp+L		157
	1620	4	Sp+L		151
	1600	2	Sp+L		1
	1600	2	Sp+L		6
	1600	11	Sp+L		7
	1552	15	Sp+L		871
	1549	15	Sp+L		619
	1501	2	Sp+(O1)+L		922
	1449	3	Sp+O1+L		520
	1400	18	Sp+O1+(L)		455
	1370	25		Sp+(Px)	842
	1360	24	Sp+S1		366
	1350	14	Sp+S1		362
	1350	72		Sp+(O1)+(Px)	838
	1330	4,5	Sp+S1		591
1330	24			Sp+Px	818
	1300	15		Sp+Px	706
	1298	24	Sp+S1		374

Tabela 6.1 - Continuação

Composição	Equilibração (°C)	(h)	Ceramografia	DRX	Ref. Amostra
05-14-81	1499	4	Sp+L		616
	1449	3	Sp+Ol+L		521
	1401	3	Sp+Ol+L		599
	1370	25		Sp+(Px)	843
	1351	5	Sp+S1	Sp+Px	747
	1330	4,5	Sp+S1		592
	1300	10		Sp+Px	707
	1299	16	Sp+S1		494
	1202	24	Sp+Sx+S1		484
05-13-82	1449	3	Sp+(L)		522
	1401	3	Sp+Ol+(L)		600
	1380	24	Sp+Px+(L)		812
	1370	24		Sp+(Px)	847
	1360	36		Sp+Px	809
	1350	40		Sp+Px	806
	1330	12	Sp+S1		593
	1330	11		Sp+Px	795
	1300	21		Sp+Px	708
	1299	16	Sp+S1		495
	1250	17		Sp+Px+(Tr)	717
	1202	24	Sp+Sx+S1		485
05-12-83	1449	9	Sp+(L)		523
	1401	3	Sp+(L)		601
	1380	33		Sp+Px	813
	1371	3,5	Sp+S1+(L)		748
	1360	36		Sp+Px	810
	1350	24	Sp+S1	Sp+Px	722
	1330	12		Sp+Px	796
	1310	24		Sp+Px+Tr	820

Tabela 6.1 - Continuação

Composição	Equilíbrio (°C)	Ceramografia	DRX	Ref. Amostra
05-12-83	1300	24	Sp+(Px)+Tr	709
	1299	10		496
	1270	24		815
	1250	24		718
	1200	24		434
05-11,5-83,5	1382	5	Sp+L	935
	1372	4	Sp+L	936
05-11-84	1401	12	Sp+L	602
	1382	14	Sp+L	877
	1371	3,5	Sp+L	749
	1361	3,5	Sp+Sl+Tr+(L)	938
	1360	36	Sp	811
	1350	40	Sp+Px	807
	1340	24	Sp+Tr	821
	1330	12	Sp+Px+Tr	797
	1320	36	Sp+Tr	817
	1310	24	Sp+Tr	816
	1300	9	Sp+Tr	710
	1299	10	Sp+Sl	497
	1250	26	Sp+Sl	719
05-10-85	1500	4	Sp+L	14
	1449	3	Sp+L	524
	1401	12	Sp+L	603
	1400	30	Sp+L	44
	1380	2	Sp+Tr(v)+L	939
	1368	25	Sp+Tr+(L)	369
	1360	25	Sp+Tr	367
	1360	32	Sp+Tr	840
	1350	24	Sp+Tr	363
	1350	24	Sp+Tr	721

Tabela 6.1 - Continuação

Composição	Equilibração (°C)	(h)	Ceramografia	DRX	Ref. Amostra
05-10-85	1298	24	Sp+Tr		375
	1250	16	Sp+Tr		720
	1200	24	Sp+Sx+Tr		435
05-09-86	1449	3	Sp+L		525
	1401	12	Sp+L		604
	1391	4	Sp+Tr+L		940
	1382	11	Sp+Tr+L		879
	1300	24		Sp+Tr	568
	1300		Sp+Tr		569
05-08-87	1449	10	Sp+L		526
	1401	3	Sp+Tr(v)+L		605
	1300	10		Sp+Tr	713
	1299	12	Sp+Tr		501
05-07-88	1449	3	Sp+L		527
	1422	4	Sp+L		875
	1401		Sp+Tr+(L)		606
	1299	10	Sp+Sx+Tr		499
05-06-89	1449	3	Sp+L		528
	1422	5	Sp+Tr+L		876
	1401	3	Sp+Tr+(L)		607
	1330	24	Sp+Tr		804
	1309	5	Sp+Sx(v)+Tr		578
	1300	10	Sp+Sx+Tr		500
	1300		Sp+Sx+Tr		570
05-05-90	1500	4	Sp+L		15
	1449	4	Sp+L		529
	1441	4,5	Sp+L		866

Tabela 6.1 - Continuação

Composição	Equilibração (°C)	(h)	Ceramografia	DRX	Ref. Amostra
05-05-90	1402	15	Sp+Tr+(L)		441
	1360	25	Sp+Tr		368
	1350	24	Sp+Tr		364
	1330	24	Sp+Tr		805
	1309	5	Sp+Sx+Tr		579
	1300	24	Sp+Sx+Tr		376
	1300	20	Sp+Sx+Tr	Sp+Sx	390
	1200	24	Sp+Sx+Tr		430
05-04-91	1449	2	Sp+L		530
	1441	4,5	Sp+Tr+L		867
	1402	15	Sp+Tr		442
	1350	40	Sp+Tr		808
	1332	24	Sp+Sx(t)+Tr		883
	1309	5	Sp+Sx+Tr		580
	1202	24	Sp+Sx+Tr		486
05-03-92	1449	10	Sp+Tr+L		531
	1440	6	Sp+Tr+L		924
	1402	15	Sp+Tr		443
	1371	3,5	Sp+Tr		750
	1352	11	Sp+Tr		881
	1330	12	Sp+Sx+Tr		584
	1309	5	Sp+Sx+Tr		581
	1202	24	Sp+Sx+Tr		487
05-02-93	1480	12	Sp+L		613
	1468	4	Sp+L		611
	1463	12	Sp+L		610
	1449	2,5	Sp+Tr+L		532
	1402	15	Sp+Tr		444
	1371	13	Sp+Sx(v)+Tr		751

Tabela 6.1 - Continuação

Composição	Equilíbrio [°C]	Tempo [h]	Ceramografia	DRX	Ref. Amostra
05-02-93	1330	12	Sp+Sx+Tr		594
	1299	12	Sp+Sx+Tr		502
	1222	20	Sp+Sx+Tr		571
	1202	24	Sp(tI)+Sx+Tr		488
05-01-94	1484	5	Sp+L		614
	1472	3,5	Sp+L		612
	1449	2,5	Sp+Tr+L		533
	1402	15	Sp+Tr		445
	1382	11	Sp+Tr		880
	1330	12	Sp+Sx+Tr		585
	1299	12	Sp+Sx+Tr		503
	1263	70	Sp+Sx+Tr		576
	1242	24	Sp+Sx+Tr		575
	1222	20	Sp+Sx+Tr		572
05-0,5-94,5	1202	24	Sx+Tr		489
	1302	15	Sp+Sx+Tr		941
	1252	36	Sp+Sx+Tr		950
05-00-95	1488	1,3	Sp+L		392
	1480	12	Sp+L		615
	1470	15	Sp+L		923
	1462	3	Sp+Tr+L		393
	1454	1,5	Sp+Tr		391
	1444	3	Sp+Tr		608
	1424	4	Sp+Tr		621
	1402	15	Sp+Tr		446
	1400	24	Sp+Tr		834
	1390	12	Sp+Sx+Tr		836
	1381	6	Sx+Tr		505
	1380	10	Sx		814
	1361	3,5	Sx		598

Tabela 6.1 - Continuação

Composição	Equilibração (°C)	Ceramografia	DRX	Ref. Amostra
05-00-95	1360	7	Sx+Tr	504
	1330	12	Sx+Tr	586
	1320	4	Sx+Tr	583
	1309	5	Sx+Tr	582
	1300	24	Sx+Tr	577
	1200	24	Sx+Tr	435

Tabela 6.2 - Secção a 10% SiO₂ no sistema MgO-SiO₂-"FeO"-Fe₂O₃ ao ar.
 Identificação microestrutural por ceramografia, DRX e
 micro-análise (MA).

Composição	Equilíbrio (°C)	Equilíbrio (h)	Ceramografia	DRX/MA	Ref. Amostra
10-60-30	1441	4,5	Pc+O1		683
	1431	3,5	Pc+O1		681
	1420	4	Pc+Sp(v)+O1		679
	1405	4	Pc+Sp+O1		651
10-55-35	1405	4	Pc+Sp+O1		652
	1398	5	Pc+Sp+O1		482
10-50-40	1700	2	Pc+O1+L(v)		479
	1686	3	Pc+O1+(L)		97
	1665	4	Pc+O1		90
	1645	3	Pc+O1		100
	1595	4	Pc+O1		102
	1552	3	Pc+O1		673
	1530	15	Pc+Sp(v)+O1		671
	1400	2,5	Pc+Sp+O1		425
10-49-41	1701	2,5	Pc+O1+L(v)		483
10-48-42	1701	2	Pc+L		675
	1680	3	Pc+O1+L		117
	1670	3	Pc+O1		115
	1660	3,5	Pc+O1		107
	1653	2,5	Pc+O1		105
	1636	3	Pc+O1		104
	1552	3	Pc+Sp(t)+O1		674
	1400	2,5	Pc+Sp+O1		426
10-47-43	1705	3	Pc+L		676

Tabela 6.2 - Continuação

Composição	Equilibração (°C)	Ceramografia (h)	DRX/MA	Ref. Amostra
10-46-44	1670	3	Pc+(01)+(L)	116
	1660	3,5	Pc+01	108
	1653	2,5	Pc+01	106
	1620	3	Pc+01	268
	1610	2,5	Pc+01	264
	1600	2,5	Pc+01	261
	1400	3	Pc+Sp+01	427
10-45-45	1700	2	Pc+L	480
	1680	1,5	Pc+01+L(t)	424
	1589	1,5	Pc+Sp(v)+01	475
10-44-46	1700	2	Pc+L	481
	1685	6	Pc+(01)+L	129
	1660		Pc+01	109
	1630	2,5	Pc+01	274
	1630	17	Pc+01	844
	1620	3	Pc+01	269
	1610	2,5	Pc+01	265
	1600	2,5	Pc+01	262
10-43-47	1594	2,5	Pc+Sp(v)+01	378
	1670	5	Pc+01	355
	1660	3	Pc+01	350
	1630	17	Pc+01	845
	1615	2	Pc+01	476
10-42-48	1600	1,5	Pc+Sp+01	302
	1685		Pc+L	124
	1677	3	Pc+(01)+L	94
	1675	3,5	Pc+L	120
	1670	2	Pc+01+L(v)	422

Tabela 6.2 - Continuação

Composição	Equilibração (°C)	Ceramografia	DRX/MA	Ref. Amostra
10-42-48	1667	3	Pc+O1+(L)	96
	1660	1,5	Pc+O1	351
	1656	3	Pc+O1	91
	1656	3,5	Pc+O1	99
	1648	2	Pc+O1	92
	1640	2,5	Pc+O1	282
	1630	2,5	Pc+O1	275
	1626	3	Pc+O1	477
	1620	3	Pc+O1	270
	1610	2,5	Pc+Sp+O1	266
10-41-49	1600	2,5	Pc+Sp+O1	263
	1680	3	Pc+O1+L	360
	1660	2,5	Pc+O1	352
	1650	2	Pc+O1	333
	1640	2	Pc+O1	478
	1630	2	Pc+Sp+O1	388
10-40-50	1620	3	Pc+Sp+O1	305
	1686	3	Pc+L	98
	1680		Pc+(O1)+L	361
	1665	4	Pc+O1+L	89
	1662	1,5	Pc+O1+L(v)	412
	1650	2,5	Pc+O1	334
	1645	3	Pc+O1	101
	1642	1,5	Pc+Sp(t)+O1	402
	1630	2	Pc+Sp+O1	389
	1620	3	Pc+Sp+O1	271
	1610	2,5	Pc+Sp+O1	267
	1595	4	Pc+Sp+O1	103

Tabela 6.2 - Continuação

Composição	Equilíbrio (°C)	Tempo (h)	Ceramografia	DRX/MA	Ref. Amostra
10-39-51	1680	3	Pc+L		423
	1670	2	Pc+O1+L		356
	1662	1,5	Pc+O1+L(v)		413
	1650	4	Pc+O1		335
	1640	4	Pc+Sp+O1		328
10-38-52	1670	2	Pc+O1+L		357
	1660		Pc+(O1)+L		110
	1650	1,3	Pc+O1+L(t)		407
	1620	3	Pc+Sp+O1		272
10-37-53	1670	1,5	Pc+O1+L		358
	1650	3	Pc+O1+L		408
	1640	3	Pc+Sp+O1		322
	1630	1,5	Pc+Sp+O1		311
10-36-54	1670	1,5	Pc+L		359
	1660		Pc+(O1)+L		111
	1650	1,5	Pc+Sp+O1+L		409
	1630	2,5	Pc+Sp+O1		278
	1620	3	Pc+Sp+O1		273
10-35-55	1660	2	Pc+O1+L		353
	1650	2	Pc+Sp+O1		336
10-34-56	1662	1,5	Pc+L		414
	1660		Pc+L		112
	1650	2	Pc+O1+L		337
	1640	2,5	Pc+Sp+O1		294
	1630	2,5	Pc+Sp+O1		279

Tabela 6.2 - Continuação

Composição	Equilíbrio (°C)	Ceramografia (h)	DRX/MA	Ref. Amostra
10-33-57	1650	2	Pc+Sp+O1+L	338
	1640	3	Pc+Sp+O1	327
10-32-58	1650	1,5	Pc+(O1)+L	410
	1630	2,5	Pc+Sp+O1	280
10-31-59	1650	1,5	Pc+Sp+O1+L	411
10-30-60	1660	3	Pc+L	354
	1650	2	Pc+Sp+O1+L	339
	1640	2	Pc+Sp+O1	296
	1630	2,5	Pc+Sp+O1	281
	1400	26	Pc+Sp+O1	21
	1300	62	(Pc)+Sp+O1	32
10-29-61	1662	2	Pc+Sp+L	415
	1650	2	Pc+Sp+O1+L	340
	1640	5	Pc+Sp+O1	315
	1630	2	Pc+Sp+O1	306
	1618	4,5	Pc+Sp+O1	379
	1600	2,5	Pc+Sp+O1	298
	1400	3	Pc+Sp+O1	428
	1300	20	Sp+O1	730
10-28-62	1662	2	Pc+Sp+L	416
	1650	1,3	Pc+Sp+O1+L	341
	1640	4	Pc+Sp+O1	320
	1618	4,5	Pc+Sp+O1	380
	1600	2,5	Pc(t)+Sp+O1	299
	1548	2	Pc(v)+Sp+O1	468
	1496	3	(Pc)+Sp+O1	462
	1399	3,5	Sp+O1	458
	1300	20	Sp+O1	731

Tabela 6.2 - Continuação

Composição	Equilibração (°C)	Ceramografia (h)	DRX/MA	Ref. Amostra
10-27-63	1650	1,5	Pc(v)+Sp+01	342
	1642	1,5	Pc(v)+Sp+01	403
	1640	2	Sp+01	317
	1640	2	Pc(v)+Sp+01	1062
	1633	1,5	Pc(v)+Sp+01	395
	1630	2	Sp+(01)	308
	1618	4,5	Pc(t)+Sp+01	381
	1600	2,5	Pc(t)+Sp+01	300
	1548	2	Pc(t)+Sp+01	469
	1496	3	Sp+01	463
10-26-64	1399	3,5	Sp+01	459
	1650	1,5	Pc+Sp+01+L	343
	1642	2	Pc(v)+Sp+01	404
	1642	3	Sp+01	1063
	1640	4	Pc(t)+Sp+01	321
	1633	1,5	Pt(v)+Sp+01	396
	1630	2	Sp+01	309
	1618	4,5	Pc(t)+Sp+01	382
	1600	2,5	Sp+01	301
10-25-65	1548	2	Sp+01	470
	1660	1,5	Pc+Sp+L	417
	1650	1	Pc(v)+Sp+01+L	344
	1642	1,5	Pc(v)+Sp+01	405
	1640	3,5	Pc(v)+Sp+(01)	130
	1633	2,5	Sp+01	397
	1630	1,5	Sp+01	310
	1618	2	Sp+01	383
	1600	1,5	Sp+01	303
	1505	2	Sp+01	670

Tabela 6.2 - Continuação

Composição	Equilíbrio (°C)	Ceramografia	DRX/MA	Ref. Amostra
10-25-65	1451	6	Sp+O1	560
	1400	26	Sp+O1	22
	1300	62	Sp+O1	33
	1200	24	Sp+O1	789
10-24-66	1660	1,5	Pc+Sp+L	418
	1650	1,5	Sp+O1+L	345
	1642	1,3	Sp+O1+L(v)	406
	1642	1	Sp+O1+L	1064
	1640	2	Sp+O1	319
	1633	2,5	Sp+O1	398
	1618	2	Sp+O1	384
	1601	2	Sp+O1+(L)	628
	1599	4	Sp+O1+(L)	553
	1553	3	Sp+O1+(L)	631
	1507	12	Sp+O1	635
	1300	6,5	Sp+O1	732
10-23-67	1660	2,5	Pc+Sp+L	419
	1650	1,5	Sp+O1+L	346
	1640	2	Sp+O1+L	323
	1618	2	Sp+O1+(L)	385
	1599	4	Sp+O1+(L)	554
	1551	4	Sp+O1+(L)	551
	1500	3	Sp+O1+(L)	549
	1450	12	Sp+O1+(L)	546
	1400	12	Sp+O1	563
	1300	6,5	Sp+O1	733
10-22-68	1660	1,5	Sp+L	420
	1650	1,5	Sp+L	347
	1640	3	Sp+(O1)+L	324

Tabela 6.2 - Continuação

Composição	Equilíbrio (°C)	Tempo de Equilíbrio (h)	Ceramografia	DRX/MA	Ref. Amostra
10-22-68	1633	1,5	Sp+O1+L		400
	1618	2	Sp+O1+(L)		386
	1605	12	Sp+O1+L		629
	1599	4	Sp+O1+(L)		555
	1551	4	Sp+O1+(L)		552
	1500	3	Sp+O1+(L)		550
	1450	12	Sp+O1+(L)		547
	1370	1,5	Sp+O1		737
	1331	6		Sp+O1	736
	1300	14		Sp+O1+(Px)	734
10-21-69	1660	1,5	Sp+L		421
	1640	1,5	Sp+(O1)+L		325
	1633	1,5	Sp+O1+L		401
	1619	2	Sp+(O1)+L		387
	1602	2	Sp+O1+L(v)		429
	1548	3	Sp+O1+(L)		471
	1497	2	Sp+O1+(L)		464
	1450	12	Sp+O1+L		548
	1398	2	Sp+O1		460
	1370	18		Sp+O1	964
	1350	20		Sp+O1	917
	1329	19		Sp+O1+Px	758
	1300	14		Sp+O1+(Px)	734
10-20-70	1650	2,5	Sp+L		349
	1640	2	Sp+L		326
	1600	2	Sp+(O1)+L		329
	1548	2	Sp+O1+L		472
	1501	2	Sp+O1+(L)		465
	1450	2	Sp+O1+(L)		461
	1390	5		Sp+O1	963

Tabela 6.2 - Continuação

Composição	Equilibração (°C)	Ceramografia (h)	DRX/MA	Ref. Amostra	
10-20-70	1385	4,5	Sp+Ol	961	
	1380	5	Sp+Ol	960	
	1371	13	Sp+Sl	753	
	1370	12	Sp+Ol+Px	959	
	1329	19	Sp+Sl	Sp+Ol+(Px)	759
	1300	22	Sp+Sl	Sp+Ol+Px	687
10-19-71	1600	2	Sp+(Ol)+L	330	
	1548	2	Sp+Ol+L	473	
	1501	3	Sp+Ol+(L)	466	
	1456	3	Sp+Ol+(L)	456	
	1371	13	Sp+Sl	754	
	1300	11	Sp+Sl	Sp+Ol+Px	688
10-18-72	1552	3	Sp+Ol+L	872	
	1548	3	Sp+Ol+L	474	
	1501	2	Sp+Ol+L	467	
	1451	3,5	Sp+Ol+(L)	457	
	1400	24	Sp+Ol	835	
	1390	12	Sp+Ol	832	
	1380	12	Sp+Ol+(Px)	830	
	1370	13	Sp+(Ol)+(Px)	828	
	1360	12	Sp+Ol+Px	826	
	1350	11	Sp+(Ol)+(Px)	822	
	1330	7,5	Sp+Ol+Px	790	
	1300	11	Sp+Sl	Sp+(Ol)+Px	689
10-17-73	1600	2	Sp+(Ol)+L	332	
	1552	3	Sp+Ol+L	873	
	1370	7	Sp+(Ol)+Px	958	
	1330	7,5	Sp+Px	791	
	1300	5	Sp+Sl	Sp+Px	690

Tabela 6.2 - Continuação

Composição	Equilíbrio (°C)	Equilíbrio (h)	Ceramografia	DRX/MA	Ref. Amostra
10-16-74	1552	3	Sp+O1+L		874
	1549	2,5	Sp+(O1)+L		632
	1430	6,5		Sp+O1	965
	1330	7,5		Sp+Px	792
	1300	7	Sp+S1		691
	1300	24		Sp+Px	780
10-15-75	1553		Sp+L		633
	1502	3	Sp+L		636
	1451	20	Sp+O1+L		640
	1430	15		Sp+(O1)	966
	1400	26	Sp+(O1)+L	O1(ma)	24
	1400	65		Sp	25
	1372	7	Sp+S1		772
	1350	20		Sp+Px	918
	1330	12		Sp+Px	798
	1300	5	Sp+S1		654
	1300			Sp+Px	692
10-14-76	1549	3	Sp+L		634
	1506	2,5	Sp+L		637
	1455	4	Sp+L		641
	1430	5	Sp+L	Sp+(Px)	967
	1400	12		Sp+Px	564
	1372	7	Sp+S1+L		773
	1350	12	Sp+S1		653
	1350			Sp+Px	919
	1330	11		Sp+Px+Tr	799
	1300	5	Sp+S1		655
	1300	6		Sp+Px+Tr	693

Tabela 6.2 - Continuação

Composição	Equilibração (°C)	Ceramografia	DRX/MA	Ref. Amostra	
10-13-77	1502	3	Sp+L	638	
	1451	12	Sp+L	642	
	1430	6	Sp	910	
	1401	3	Sp+L	535	
	1390	15	Sp+L	911	
	1380	12	L(macro)	Sp+(Px)	831
	1372	7	Sp+Sl+L		774
	1370	13	Sp+Px		829
	1360	12	Sp+Px+Tr		827
	1350	4	Sp+Sl+Tr		764
	1350	11	Sp+Px+Tr		823
	1300	5	Sp+Sl+Tr		656
	1300	4	Sp+Px+Tr		694
10-12-78	1372	24	Sp+Tr+L	775	
	1360	32	Sp+Sl+Tr+(L)		841
	1359	15	Sp+Tr		1003
	1350	4	Sp+Sl+Tr		765
	1302	4	Sp+Sl+Tr		657
	1300	4	Sp+Px+Tr		695
10-11-79	1401	3	Sp+L	537	
	1390	12	Sp+L	833	
	1382	4,5	Sp+Tr+L		943
	1372	24	Sp+Tr+L		776
	1371	12	Sp+Tr		1031
	1365	4	Sp+(Px)+Tr+L		942
	1362	3	Sp+(Px)+Tr+(L)		944
	1361	9	Sp+Tr		1029
	1350	12	Sp+(Px)+Tr		824
	1330	24	Sp+Px+Tr		819

Tabela 6.2 - Continuação

Composição	Equilibração (°C)	(h)	Ceramografia	DRX/MA	Ref. Amostra
10-11-79	1300	10		Sp+Tr	696
10-10-80	1400	22	Sp+L		31
	1390	12	Sp+Tr+L		837
	1368	25	Sp+S1		370
	1360	25	Sp+S1		371
	1350	12		Sp+(Px)+Tr	825
	1330	11		Sp+Tr	800
	1302	4	Sp+S1+Tr		659
	1300	5		Sp+Tr	697
10-09-81	1401	3	Sp+Tr+L		538
	1372	24	Sp+Tr+L		777
	1352	22		Sp+Tr	882
	1350	4	Sp+S1		766
	1350	6		Sp+Tr+(Px)	957
	1350	12		Sp+Tr+(Px)	1022
	1330	10	Sp+Tr		760
	1330	11		Sp+Tr	801
	1306	5	Sp+Tr		660
10-08-82	1425	3	Sp+L		647
	1401	3	Sp+Tr+L		539
	1351	17		Sp+Tr	1023
	1306	5	Sp+Tr		661
10-07-83	1421	10	Sp+Tr+L		648
	1401	4	Sp+Tr+L		540
	1306	5	Sp+Tr		662
	1290	30	Sp+Sx(v)+Tr		962

Tabela 6.2 - Continuação

Composição	Equilibração (°C)	Equilibração (h)	Ceramografia	DRX/MA	Ref. Amostra
10-06-84	1425	3	Sp+Tr+L		649
	1401	12	Sp+Tr+(L)		541
	1330	10	Sp+Tr		761
	1310	12	Sp+Sx(vl)+Tr		945
	1302	10	Sp+Sx+Tr		663
	1300	4	Sp+Sx+Tr		698
10-05-85	1421	4,5	Sp+Tr+L		650
	1381	7	Sp+(Tr)		373
	1360	25	Sp+(Tr)		372
	1350	24	Sp+(Tr)		723
	1330	10	Sp+(Tr)		762
	1320	15	Sp+Sx(tl)+Tr		954
	1300	10		Sp+Sx+Tr	699
10-04-86	1447	12	Sp+Tr+L		643
	1401	2,5	Sp+(Tr)		542
	1350	4	Sp+(Tr)		767
	1330	10	Sp+(Tr)		763
	1320	10	Sp+Sx+Tr		951
	1302	10	Sp+Sx+Tr		665
	1300	30		Sp+Sx+Tr	700
10-03-87	1443	3,5	Sp+Tr+L		644
	1401	3	Sp+(Tr)		543
	1372	12	Sp+(Tr)		778
	1350	4	Sp+(Tr)		768
	1340	13	Sp+Sx+Tr		952
	1330	8	Sp+Sx+Tr		953
	1306	3,5	Sp+Sx+Tr		666

Tabela 6.2 - Continuação

Composição	Equilibração (°C)	Ceramografia (h)	DRX/MA	Ref. Amostra
10-02-88	1447	3,5	Sp+(Tr)+L	645
	1401	3	Sp+(Tr)	544
	1372	48	Sp+(Tr)	779
	1360	5	Sp+Sx+Tr	948
	1350	72	Sp+Sx+Tr	839
	1306	3,5	Sp+Sx+Tr	667
10-01-89	1443	4	Sp+(Tr)	646
	1401	3	Sp+(Tr)	545
	1400	12	Sp+Tr	562
	1380	3	Sp+Tr	946
	1370	3,5	Sp+Sx+Tr	947
	1306	3,5	Sp+Sx+Tr	668
10-0,5-89,5	1350	10	Sp+Sx+Tr	955
	1300	14	Sp(v)+Sx+Tr	956
10-00-90	1401	24	Sp+Tr	1051
	1393	11	Sp+Sx(v)+Tr	1050
	1381	12	Sp+Sx+Tr	1045
	1302	3,5	Sx+Tr	669

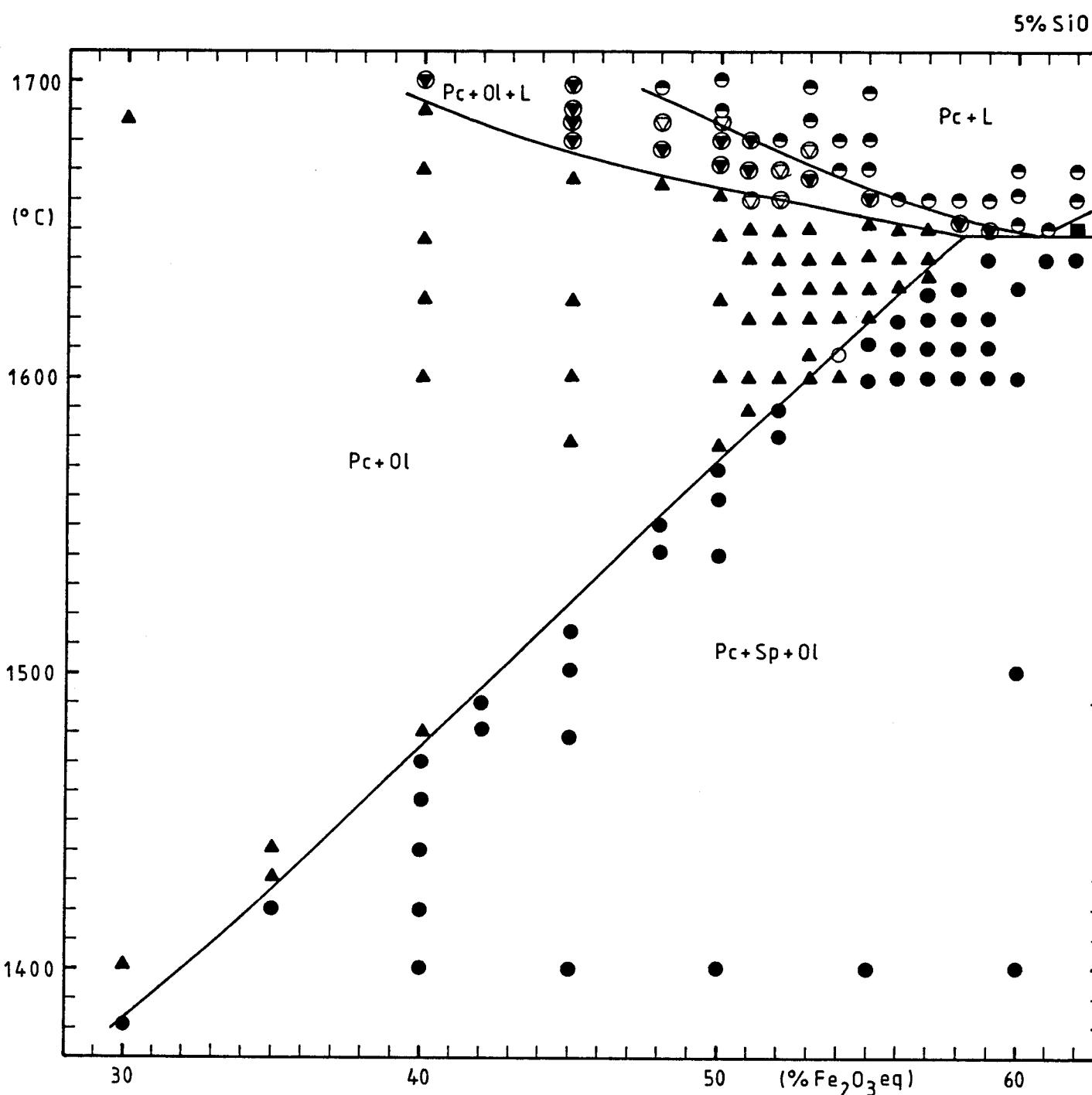


Figura 6.1 - Sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ao ar. Resultados microestruturais na secção a 5% SiO_2 , para o intervalo 30-60% Fe_2O_3 eq.

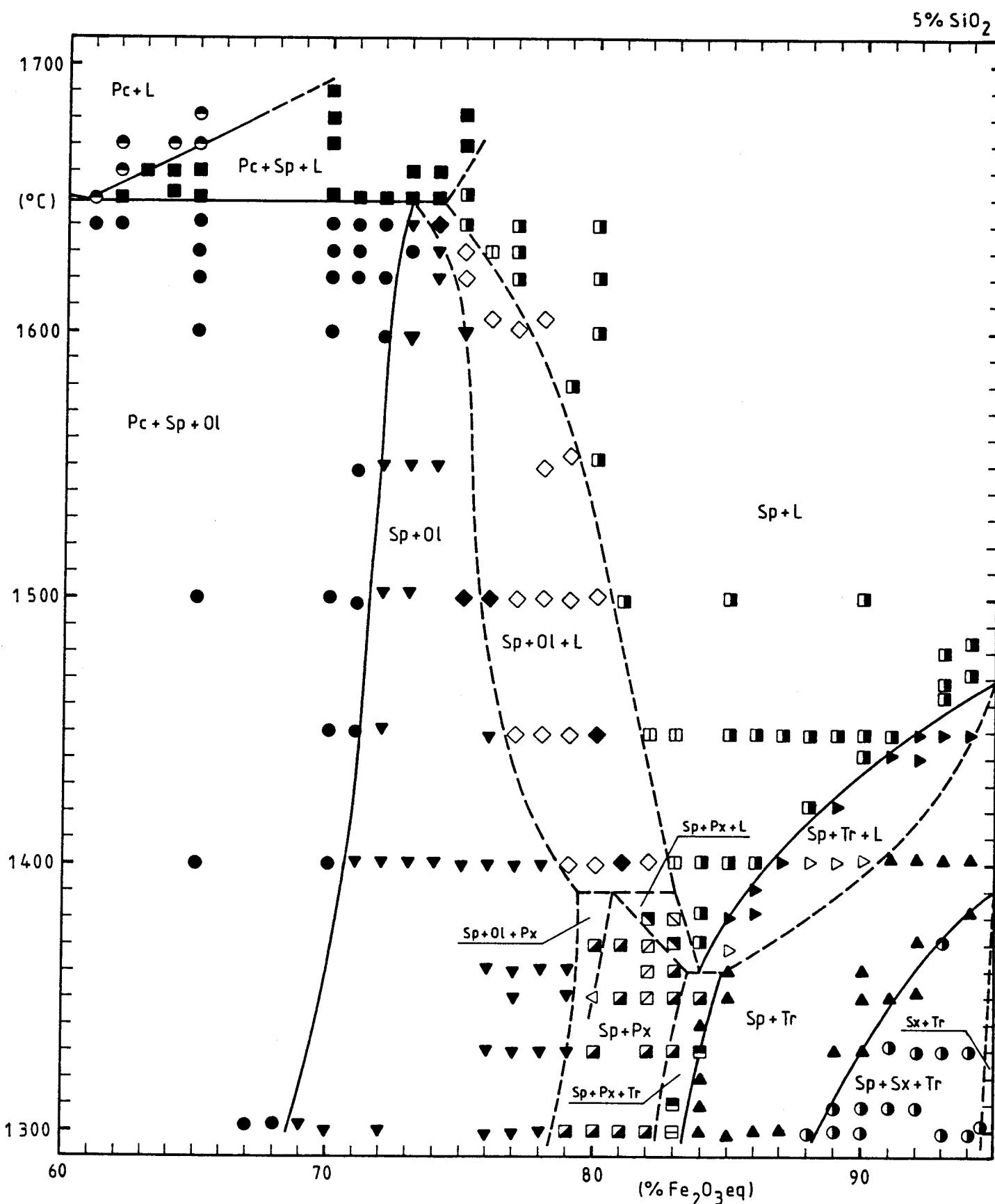


Figura 6.2 - Sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ao ar. Resultados microestruturais na secção a 5% SiO_2 , para o intervalo 60-95% Fe_2O_3 eq.

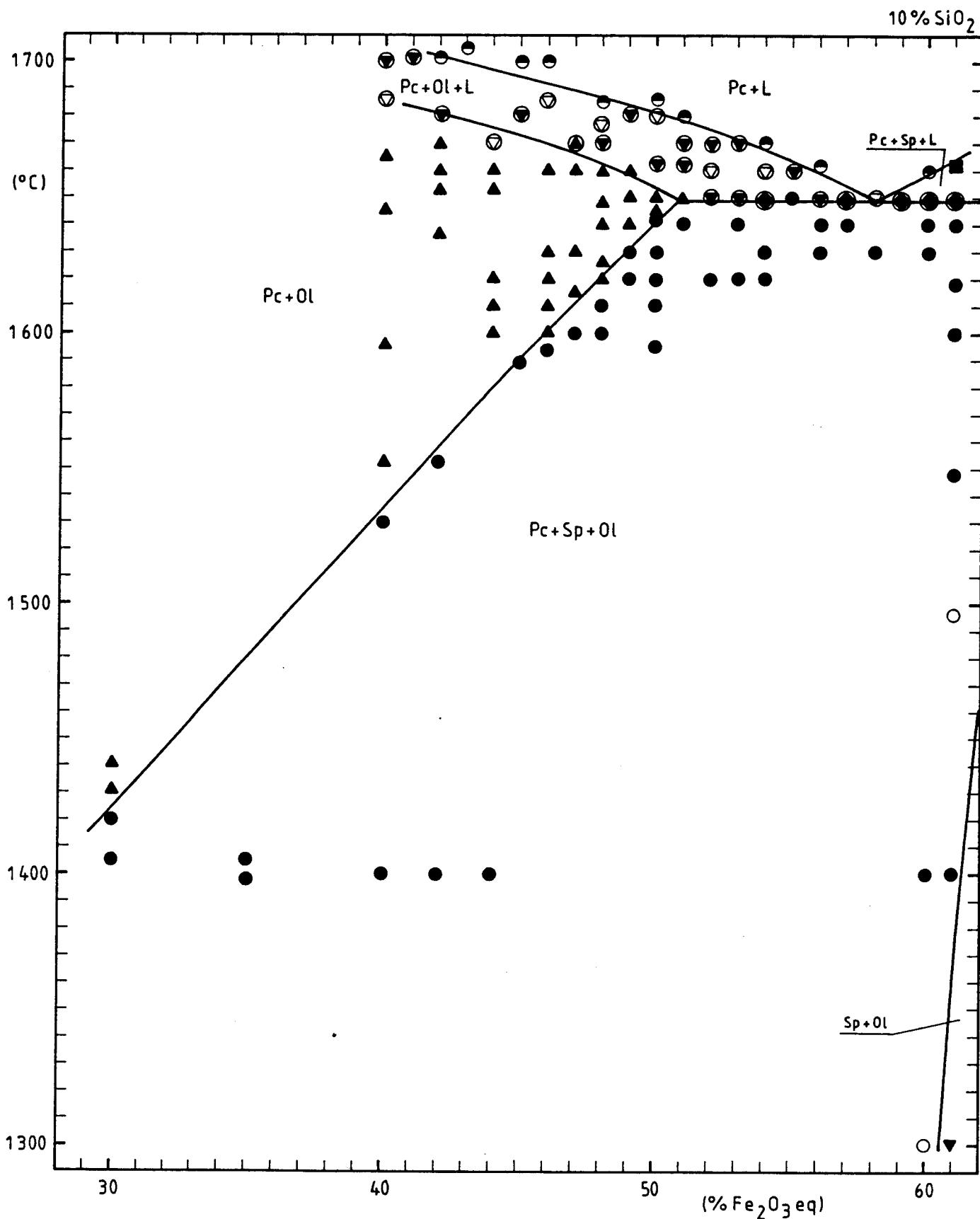


Figura 6.3 - Sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ao ar. Resultados microestruturais na secção a 10% SiO_2 , para o intervalo 30-60% Fe_2O_3 eq.

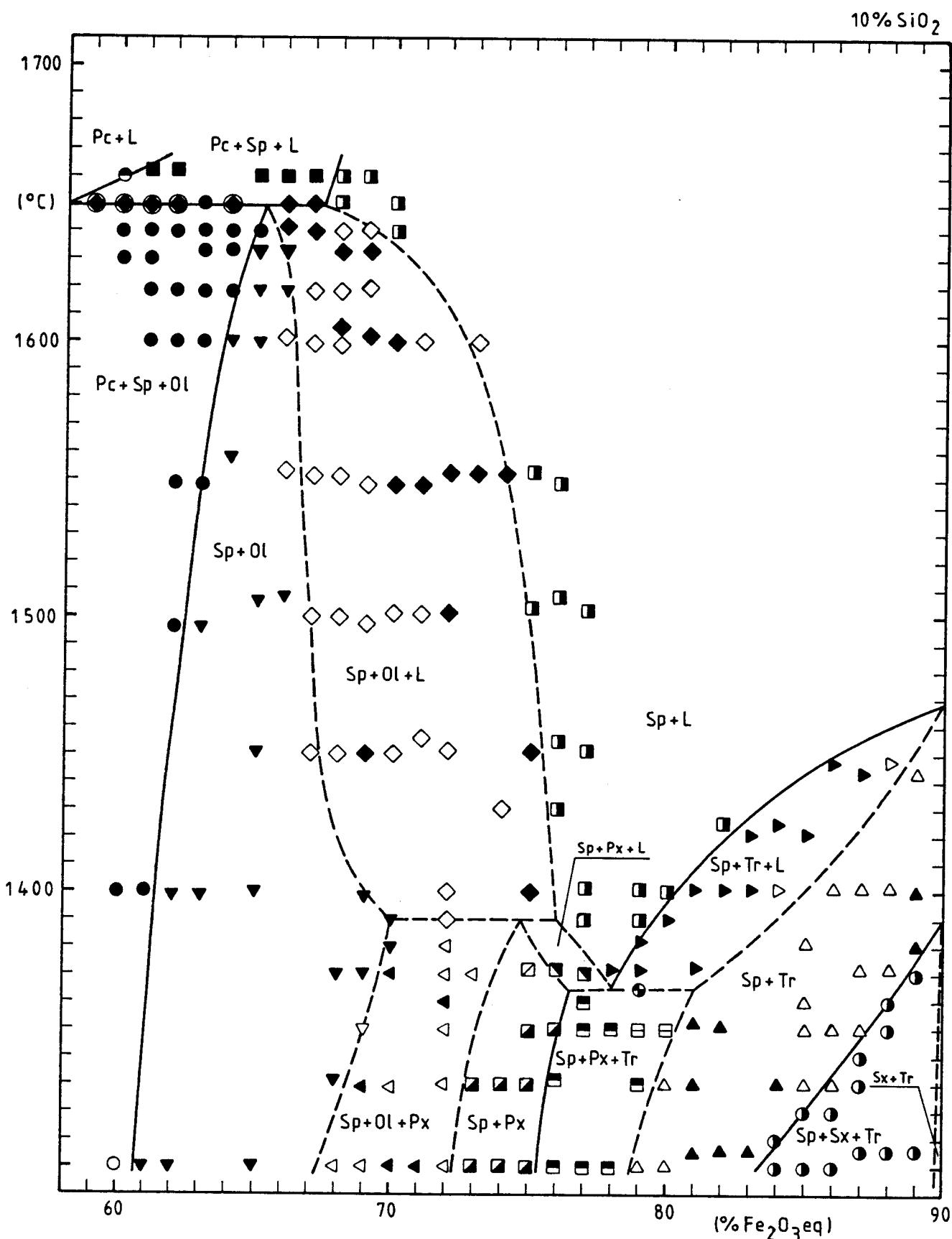


Figura 6.4 - Sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{"FeO"}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ao ar. Resultados microestruturais na secção a 10% SiO_2 , para o intervalo 60-90% Fe_2O_3 eq.

provenientes da deficiente metaestabilização de amostras tratadas a temperaturas ligeiramente inferiores a 1390°C: a micro-cristalização de líquido durante o arrefecimento, eventualmente susceptível de produzir riscas de piroxena nos difractogramas e a possibilidade de transformações nas próprias fases sólidas presentes às temperaturas de tratamento.

A temperatura de equilíbrio invariante $Pc+Sp+O1+L$ é 30°C inferior à sugerida por Muan e Osborn [1956], mas a principal discordância em relação às conclusões destes investigadores reside na natureza do equilíbrio invariante. A superfície *liquidus* de Muan e Osborn confere a este equilíbrio o carácter eutético (tipo 1)*, conforme descrito na Secção 4.5.1, que, a ser válido, e dada a necessidade de um máximo na curva *liquidus* para o equilíbrio $Sp+O1+L$, implica a existência dos equilíbrios $Sp+O1$ e $Sp+O1+L$ acima da temperatura invariante (Figura 4.15). Na presente investigação não foram encontradas microestruturas deste tipo acima da temperatura invariante, o que, apontando para um equilíbrio do tipo 3, levou ao estudo das secções a 15 e 20% SiO_2 na vizinhança deste equilíbrio, com o intuito de confirmar os resultados anteriormente obtidos.

Os resultados experimentais referentes às secções a 15 e 20% SiO_2 (Tabelas 6.3 e 6.4, Figuras 6.5 e 6.6) não só confirmam a inexistência dos equilíbrios $Sp+O1$ e $Sp+O1+L$ acima de 1650°C como mostram ainda, na secção a 20% SiO_2 , uma região $Pc+O1+L$ coexistindo ao longo de uma extensa fronteira com a região $Sp+O1+L$, para além de um exemplo, ainda que único, de uma microestrutura constituída por olivina e líquido à temperatura invariante, correspondente a uma mistura cuja composição cai fora do intervalo correspondente ao equilíbrio invariante, do lado das composições ricas em Fe_2O_3 . Estes resultados excluem definitivamente a possibilidade de um equilíbrio eutético e indicam ser do tipo 3 o equilíbrio a 1650°C.

A transposição dos resultados de 1650°C, das Figuras 6.1 a 6.6 para o plano composicional $MgO-SiO_2-Fe_2O_3$ eq., de modo a definir o tetraedro de compatibilidade (projectado) $Pc+Sp+O1+L$ (Figura 6.7) evidencia a conclusão anterior. Para a definição do tetraedro considerou-se

* Ver Apêndice 6.4.1 para a definição dos tipos de equilíbrio invariante.

Tabela 6.3 - Secção a 15% SiO₂ no sistema MgO-SiO₂-"FeO"-Fe₂O₃ ao ar. Identificação microestrutural.

Composição	Equilíbrio (°C)	Equilíbrio (h)	Ceramografia	Ref. Amostra
15-32-53	1660	1	Pc+L	1294
	1649	1	Pc+L	1290
15-31-54	1659	1	Pc+L	1291
	1650	1	Pc+Sp(v)+L	1265
	1639	1	Sp+Ol	1262
15-30-55	1660	1	Pc+L	1269
	1650	1	Sp+Ol+L	1266
	1639	1	Sp+Ol+(L)	1263
15-29-56	1668	1	Pc+L	1273
	1660	1	Pc+Sp+L	1270
	1650	1	Sp+Ol+L	1267
	1639	1	Sp+Ol+(L)	1264
15-28-57	1678	1	Pc+L	1277
	1668	1	Pc+L	1274
	1649	1	Sp+Ol+L	1268
15-27-58	1678	1	Pc+L	1278
	1668	1	Pc+L	1275
	1660	1	Pc+Sp+L	1272
	1649	1	Sp+Ol+L	1295
15-26-59	1681	1	L	1279
	1668	1	Pc+Sp+L	1276
	1659	1	Pc+Sp+L	1292
	1649	1	Sp+L	1296
15-25-60	1681	1	L	1280
	1661	1	Sp+L	1293
	1649	1	Sp+L	1297

Tabela 6.4 - Secção a 20% SiO₂ no sistema MgO-SiO₂-"FeO"-Fe₂O₃ ao ar. Identificação microestrutural.

Composição	Equilíbrio (°C)	Equilíbrio (h)	Ceramografia	Ref. Amostra
20-52-28	1601	1,5	Pc+O1	1181
20-51-29	1601	1,5	Pc+O1	1182
20-50-30	1601	1,5	Pc+O1	1183
20-49-31	1601	1	Pc+Sp(v)+O1	1184
20-48-32	1628	1	Pc+O1	1125
	1602	1	Pc+Sp+O1	994
20-47-33	1628	1	Pc+O1	1126
	1602	2	Pc+Sp+O1	996
20-46-34	1632	1,5	Pc+Sp+O1	1085
20-45-35	1632	1,5	Pc+Sp+O1	1086
20-44-36	1650	1	Pc+O1	894
	1647	2	Pc+(Sp)+O1	1132
	1640	3	Pc+Sp+O1	884
	1630	4	Pc+Sp+O1	968
20-43-37	1650	1	Pc+O1+L(v)	895
	1640	3	Pc+Sp+O1	885
	1630	4	Pc+Sp+O1	969
20-42-38	1650	4	Pc+O1+L(v)	897
	1642	1	Pc+Sp+O1	1193
	1640	3	Pc+Sp+O1	886
20-41-39	1650	2,5	Pc+O1+L(v)	898

Tabela 6.4 - Continuação

Composição	Equilíbrio (°C)	h)	Ceramografia	Ref. Amostra
20-40-40	1650	1,5	Pc+O1+L	899
	1640	1	Pc+Sp+O1	888
20-39-41	1640	2,5	Pc+Sp+O1	1087
20-38-42	1644	1	Pc+Sp+O1	1134
	1640	2,5	Pc+Sp+O1	1088
	1619	1	Pc(v)+Sp+O1	1123
20-37-43	1646	1	Sp+O1	1093
	1640	2,5	Pc(v)+Sp+O1	1089
	1630	2	Pc(v)+Sp+O1	1189
	1619	1	Pc(t)+Sp+O1	1124
20-36-44	1660	1	Pc+O1+L	1009
	1650	1	Pc+O1+L	900
	1646	1	Sp+O1+L	1094
	1640	1,5	Sp+O1	1004
	1640	1	Sp+O1	1090
	1630	2	Sp+O1	1190
	1620	4,5	Sp+O1	997
20-35-45	1660	3	Pc+O1+L	977
	1660	1	Pc+O1+L	1010
	1650	2	Pc+O1+L	901
	1646	1	Sp+O1+L	1137
	1642	5	Sp+O1+(L)	1196
	1640	1,5	Sp+O1+(L)	1005
	1640	3	Sp+O1+(L)	1091
	1639	1	Sp+O1	975
	1635	1,5	Sp+O1+(L)	1191

Tabela 6.4 - Continuação

Composição	Equilíbrio (°C)	Ceramografia (h)	Ref. Amostra
20-35-45	1626	1	Sp+O1+(L) 1187
	1619	1	Sp+O1 999
20-34-46	1660	5	Pc+O1+L(ab) 979
	1660	1	Pc+O1+L 1011
	1650	2	Sp+O1+L 902
	1646	1	Sp+O1+L 1096
	1640	1,5	Sp+O1+L 1006
	1640	2	Sp+O1+L 1092
	1635	1	Sp+O1+L 1192
	1630	5	Sp+O1+(L) 970
	1626	1	Sp+O1+(L) 1188
	1619	2	Sp+O1+(L) 1000
20-33-47	1660	4,5	Pc+O1+L 980
	1660	1	Pc+O1+L 1014
	1650	3,5	Pc+O1+L 903
	1640	1,5	Sp+O1 892
	1640	2	Sp+O1+L 1007
	1630	5	Sp+O1+(L) 971
	1619	1	Sp+O1+(L) 1001
20-32-48	1660	3	Pc+O1+L 982
	1660	1	Pc+O1+L 1015
	1650	1	(Pc)+Sp+O1+L 904
	1640	4,5	Sp+O1+L 893
	1640	1	Sp+O1+L 1008
	1630	20	Sp+O1+L 972
	1619	2	Sp+O1+L 1002
20-31-49	1655	1	Pc(v)+L 1205
	1650	1	Pc+Sp+O1+L 1144

Tabela 6.4 - Continuação

Composição	Equilíbrio (°C)	Equilíbrio (h)	Ceramografia	Ref. Amostra
20-31-49	1639	2,5	Sp+O1+L(ab)	1139
	1630	2	Sp+O1+L	1127
	1600	1	Sp+O1+L	1117
20-30-50	1655	1	L	1206
	1650	1	(O1)+L	1145
	1650	1	Sp+L	1201
	1645	1	Sp+O1+L(ab)	1197
	1639	1	Sp+O1+L(ab)	1140
	1632	1	Sp+O1+L(ab)	1128
	1600	1	Sp+O1+L	1118
20-29-51	1650	1	L	1146
	1650	1	Sp+O1+L(ab)	1202
	1645	1	Sp+O1+L(ab)	1198
	1639	1	Sp+O1+L(ab)	1141
	1628	1,5	Sp+O1+L	1129
	1600	2,5	Sp+O1+L	1119
20-28-52	1650	1	Sp(v)+L	1147
	1650	1	L	1203
	1645	2	Sp(v)+L	1199
	1639	1	Sp+O1+L(ab)	1142
	1631	1	Sp+O1+L	1130
	1600	2	Sp+O1+L	1120
	1650	1	L	1148
20-27-53	1650	1,5	L	1204
	1645	1	Sp(v)+L	1200
	1639	1,5	Sp+L	1143
	1630	2,5	Sp+L	1131
	1600	1	Sp+O1+L	1121

Tabela 6.4 - Continuação

Composição	Equilíbrio (°C)	Ceramografia (h)	Ref. Amostra
20-26-54	1600	1	Sp+Ol+L 1122
20-25-55	1601	2,5	Sp+Ol+L 1185
20-24-56	1601	2,5	Sp+Ol+L 1186

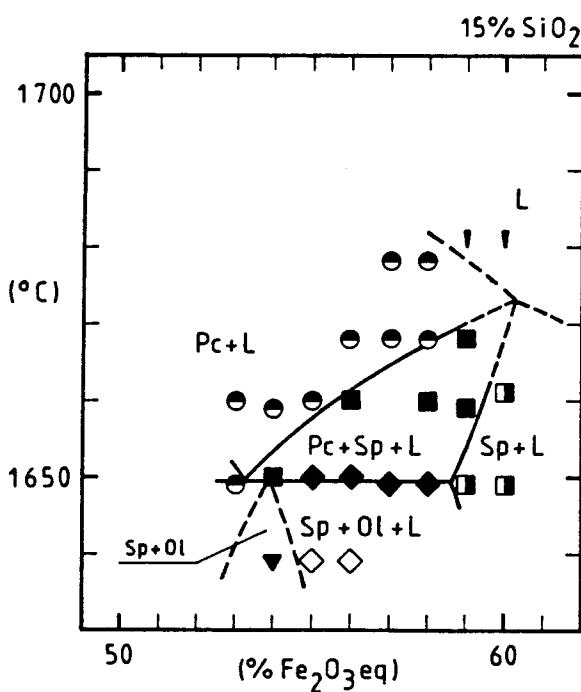


Figura 6.5 - Sistema MgO-SiO₂-“FeO”-Fe₂O₃ ao ar. Resultados microestruturais na secção a 15% SiO₂.

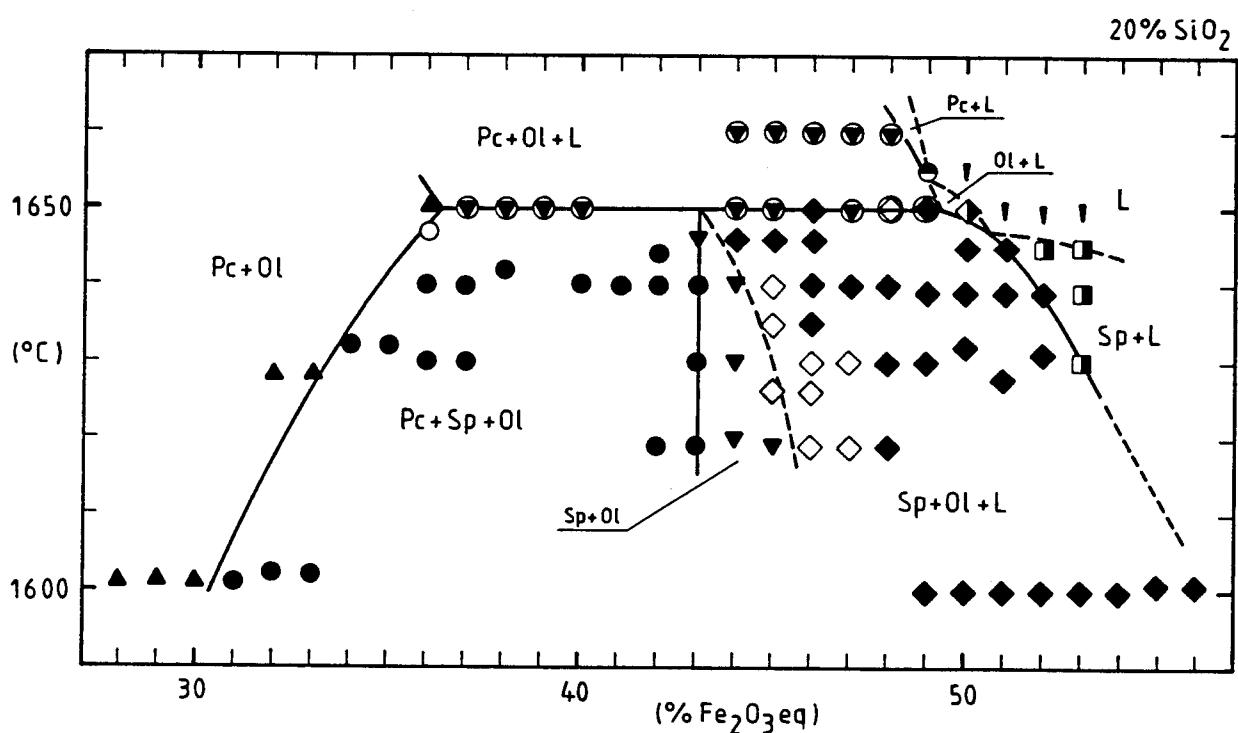


Figura 6.6 - Sistema MgO-SiO₂-“FeO”-Fe₂O₃ ao ar. Resultados microestruturais na secção a 20% SiO₂.

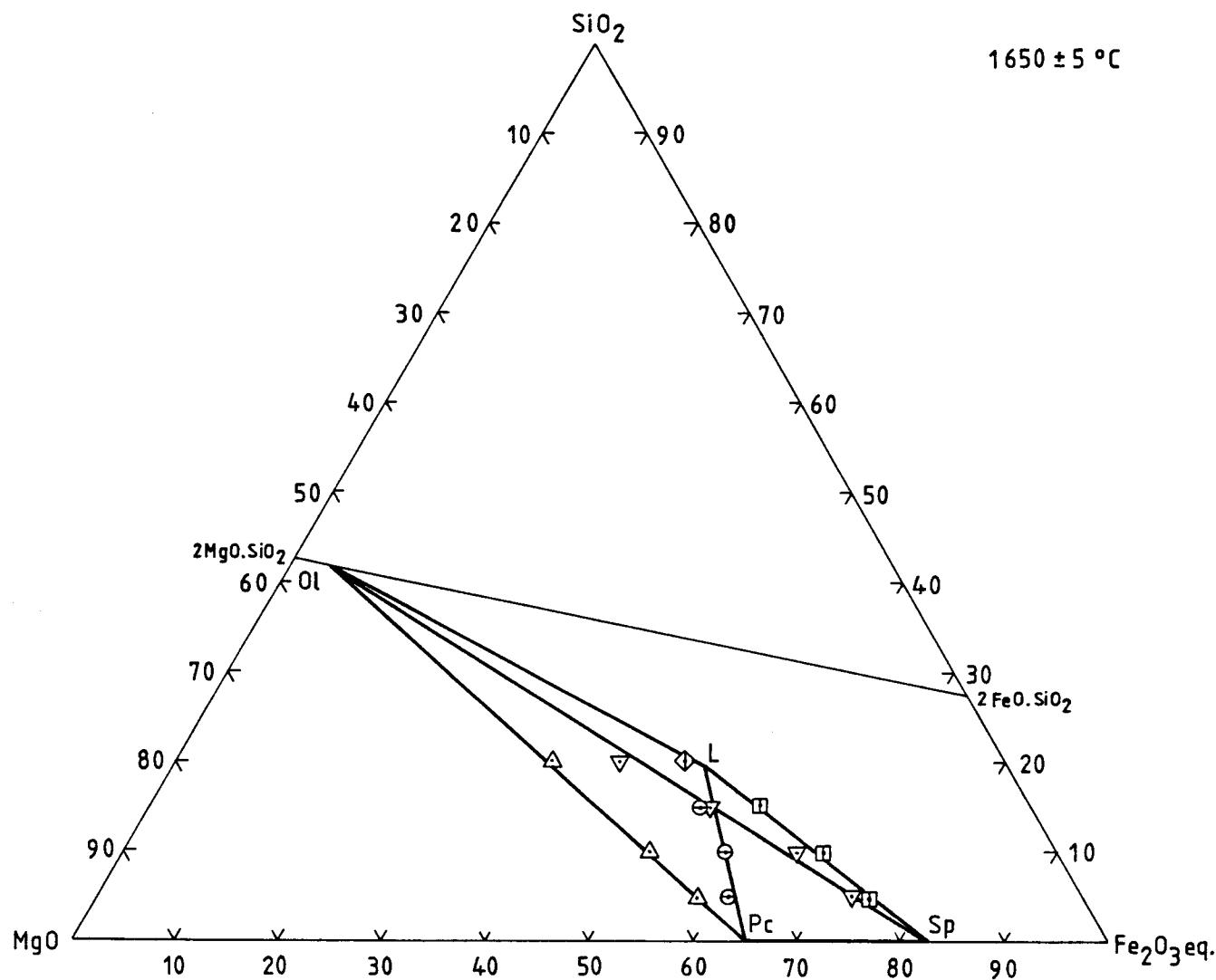


Figura 6.7 - Sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{"FeO"}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ao ar. Tetraedro de compatibilidade (projectado) para o equilíbrio invariante a 1650°C , com base nos resultados ceramográficos e de DRX.

nula a solubilidade da sílica na periclase e na espinela e colocou-se a composição da olivina sobre a linha ideal de composições forsterite-faialite. Verifica-se ser razoavelmente boa a coerência interna do conjunto de resultados experimentais, notando-se, em particular, tal como indicado pelas Figuras 6.5 e 6.6, que as linhas de compatibilidade $Pc-L$ e $Sp-Ol$ se cruzam num ponto que corresponde aproximadamente a 15% SiO_2 e que o teor em SiO_2 do líquido em equilíbrio invariante é vizinho de 20% (notar a pequena extensão da região $Ol+L$ na secção a 20% SiO_2 Figura 6.6).

As secções a 30 e 50% SiO_2 foram estudadas com o objectivo de definir melhor as relações de compatibilidade nos equilíbrios invariantes a 1390 e 1365^0C (Tabelas 6.5 e 6.6 e Figuras 6.8 e 6.9). Para estes teores de sílica mais elevados verificou-se uma maior dificuldade de metaestabilização dos espécimes, reflectida na observação de microestruturas constituídas por espinela, piroxena, tridimito e líquido num intervalo de temperaturas; esta presença de tridimito ou piroxena em amostras que, em princípio, não deveriam apresentar uma ou outra destas fases foi mais extensa na secção a 50% SiO_2 e provocou uma maior incerteza na determinação desta secção. Em ambos os casos a extrapolação das fronteiras determinadas a temperatura mais elevada forneceu o critério para a delimitação das regiões à temperatura de equilíbrio eutético, experimentalmente definida pelas secções a 5 e 10% SiO_2 (1365 ± 5^0).

As projecções dos tetraedros de compatibilidade para os equilíbrios invariantes $Sp+Ol+Px+L$ a 1390^0C (Figura 6.10) e $Sp+Px+Tr+L$ a 1365^0C (Figura 6.11) foram determinadas tendo em conta os resultados experimentais obtidos para as várias secções, admitindo solubilidade nula da sílica na espinela e da magnésia e do óxido de ferro na sílica, bem como composições da olivina e da piroxena situadas sobre a linha estequiométrica das respectivas soluções sólidas.

6.1.2. Micro-análise

As composições das fases presentes nos vários equilíbrios univariantes, obtidas por micro-análise, estão listadas na Tabela 6.7. Por razões microestruturais mencionadas na Secção 5 os desvios padrão obtidos para a composição da fase líquida foram em geral grandes, o que levou a considerar as análises desta fase como meras indicações semi-quantitativas. As Figuras 6.12 a 6.19 traduzem graficamente as projecções, sobre o plano

Tabela 6.5 - Secção a 30% SiO₂ no sistema MgO-SiO₂-FeO-Fe₂O₃ ao ar.
 Identificação microestrutural por ceramografia, DRX e
 micro-análise (MA).

Composição	Equilíbrio (°C)	Equilíbrio (h)	Ceramografia	DRX/MA	Ref. Amostra
30-42-28	1390	12	Sp+Ol		1105
	1380	12	Sp+Ol	Sp+Ol	990
	1369	15	Sp+Ol	Sp+Ol	989
	1360	16	Sp+Ol	Sp+Ol	978
30-41-29	1390	12	Sp+Ol+(L)		1106
	1383	12	Sp+Ol+Px	Sp+Ol+Px	1076
	1370	12	Sp+Ol+Px	Sp+Ol+Px	991
	1361	14	Sp+Ol+(Px)	Sp+Ol+Px	981
30-40-30	1390	12	Sp+Ol+(L)		1107
	1383	12	Sp+Ol+Px	Sp+Ol+Px	1077
	1370	10		Sp+Ol+Px	992
	1360	18		Sp+Ol+Px	983
30-39-31	1360	12		Sp+Ol+Px	984
30-27-43	1395	16	Sp+Ol+(L)		1111
	1390	12	Sp+Ol+(L)		1108
	1383	12	Sp+Ol+Px		1078
	1372	12	Sp+Ol+Px		1072
	1362	12	Sp+Ol+Px	Sp+Ol+Px	1065
30-26-44	1383	12	Sp+Ol+Px		1079
	1372	12	Sp+Ol+Px		1073
	1362	12	Sp+Ol+Px	Sp+Ol+Px	1066
30-25-45	1383	12	Sp+Ol+Px		1080
	1372	12	Sp+Px	Sp+(Ol)+Px	1069
	1360	12	Sp+Px	Sp+Px	986

Tabela 6.5 - Continuação

Composição	Equilíbrio (°C)	Ceramografia (h)	DRX/MA	Ref. Amostra
30-24-46	1383	12	Sp+Px	1081
	1372	12	Sp+Px	1070
	1366	12	Sp+Px	1097
	1360	20	Sp+Px	987
30-23-47	1383	12	Sp+S1+L	1082
	1375	12	Sp+S1+(L)	1102
	1372	12	Sp+Px	1071
	1366	12	Sp+Px	1098
	1360	20	Sp+Px+Tr	988
30-22-48	1375	10	Sp+S1+L	1176
	1370	12	Sp+S1+L	1174
	1366	12	Sp+Px	1099
30-21-49	1370	12	Sp+S1+L	1175
	1366	7	Sp+S1+L	1173
30-18-52	1395	7	Sp+S1+L	1112
	1390	12	Sp+S1+L	1109
	1381	12	Sp+S1+L(ab)	1046
	1375	10	Sp+S1+L	1177
	1371	13	Sp+S1+Tr+L(ab)	1032
	1370	12	Sp+S1+Tr+L	1208
	1361	24	Sp+S1+Tr+(L)	1012
	1395	17	Sp+L	1113
30-17-53	1390	20	Sp+L	1110
	1381	12	Sp+S1+L(ab)	1047
	1375	12	Sp+S1+Tr+L	1103
	1375	12	Sp+S1+Tr+L	1212
	1370	11	Sp+S1+Tr+L	1034

Tabela 6.5 - Continuação

Composição	Equilíbrio (°C)	Tempo (h)	Caramografia	DRX/MA	Ref. Amostra
30-17-53	1370	12	Sp+Sl+Tr+L		1209
	1361	16	Sp+Sl+Tr+(L)	Sp+Px+Tr	1013
30-16-54	1390	12	Sp+L		1114
	1381	12	Sp+Tr+L	Sp+Px+Tr	1048
	1376	12	Sp+Sl+Tr+L		1213
	1375	10	Sp+Sl+Tr+L		1179
	1371	12	Sp+Sl+Tr+L	Sp+Px+Tr	1035
	1370	12	Sp+Sl+Tr+L		1210
	1361	19		Sp+Px+Tr	1016
30-15-55	1389	14	Sp+L		1115
	1381	14		Sp+Px	1049
	1380	12	Sp+Tr+L		1215
	1375	10	Sp+Sl+Tr+L		1180
	1375	12	Sp+Sl+Tr+L		1214
	1370	24	Sp+Sl+Tr+L	Sp+Px+Tr	1036
	1370	12	Sp+Sl+Tr+L		1211
	1361	12	Sp+Sl+Tr+(L)	Sp+Px+Tr	1017
30-14-56	1390	12	Sp+Tr+L		1216
30-09-61	1366	12	Sp+Tr+L		1100
	1361	12	Sp+Tr+L		1171
	1360	12	Sp+Sl+Tr+L		1207
30-08-62	1375	12	Sp+Tr+L		1104
	1366	12	Sp+Tr+L		1101
	1361	12	Sp+Tr		1172
30-07-63	1383	12	Sp+Tr+L(t)		1083
	1372	12	Sp+Tr		1074
	1362	12	Sp+Tr	Sp+(Px)+Tr	1067

Tabela 6.5 - Continuação

Composição	Equileração (°C)	Ceramografia	DRX/MA	Ref. Amostra
30-06-64	1383	12	Sp+Tr	1084
	1372	12	Sp+Tr	1075
	1362	12	Sp+Tr Sp+(Px)+Tr	1068

Tabela 6.6 - Secção a 50% SiO₂ no sistema MgO-SiO₂-"FeO"-Fe₂O₃ ao ar.
Identificação microestrutural por ceramografia e DRX.

Composição	Equilíbrio (°C)	Equilíbrio (h)	Ceramografia	DRX	Ref. Amostra
50-30-20	1385	6	Sp+Sl+L		1249
	1380	6	Sp+Sl+L		1239
50-29-21	1385	6	Sp+Sl+L		1250
	1380	6	Sp+Sl+L		1240
	1375	6	Sp+Sl+L(ab)		1228
50-28-22	1395	3	Sp+Sl+L	Sp+Px	1301
	1385	12	Sp+Sl+L		1251
	1380	12	Sp+Sl+L		1241
	1375	12	Sp+Sl+Tr+L		1229
	1370	12	Sp+Sl+Tr+L		1217
50-27-23	1395	3	Sl+L	Sp+Px	1302
	1380	6	Sp+Sl+L		1242
	1375	5,5	Sp+Sl+L		1230
	1370	6	Sp+Sl+Tr+L		1218
50-26-24	1395	4	Sl+L	Sp+Px	1303
	1390	6	Sp(t)+Sl+L		1281
	1380	6	Sp+Sl+L		1243
	1375	6	Sp+Sl+Tr+L		1231
	1370	6	Sp+Sl+Tr+L		1219
50-25-25	1390	10	Sl+L		1282
	1380	12	Sp+Sl+L		1259
	1380	6	Sp(t)+Sl+L		1284
	1375	12	Sp+Sl+Tr+L(ab)		1232
	1370	12	Sp+Sl+Tr+L		1220

Tabela 6.6 - Continuação

Composição	Equilibração (°C)	(h)	Ceramografia	DRX	Ref. Amostra
50-24-26	1390	5	S1+L		1283
	1380	6	(Sp)+S1+L		1258
	1380	11	Sp+S1+Tr+L		1285
	1370	6	Sp+S1+Tr(v)+L		1221
50-23-27	1380	5	S1+L		1286
50-22-28	1380	4	Sp+S1+Tr+L		1287
50-19-31	1385	10	S1+Tr+L		1300
	1380	24	Sp+S1+Tr+L		1288
	1380	6	S1+Tr+L		1298
50-18-32	1386	4	Tr+L		1304
	1380	24	Sp+S1+Tr+L		1289
	1380	7	Sp+S1+Tr+L		1299
50-17-33	1385	12	Tr+L		1305
	1380	6	(Sp)+Tr+L		1260
	1370	6	Sp+S1+Tr(ab)+L		1222
50-16-34	1385	12	Tr+L		1306
	1380	6	Sp+(S1)+Tr+L		1261
	1375	6	Sp+S1+Tr+L(v)		1233
	1370	12	Sp+S1+Tr+L		1223
50-15-35	1380	12	Sp+Tr+L		1244
	1375	6	Sp+S1+Tr+L		1234
	1370	6	Sp+S1+Tr+L		1224
50-14-36	1380	5	Sp+S1+Tr+L		1245
	1375	12	Sp+S1+Tr+L		1235
	1370	6	Sp+S1+Tr+L		1225

Tabela 6.6 - Continuação

Composição	Equilibração (°C)	DRX	Ref. Amostra
	(h)	Ceramografia	
50-13-37	1380	6	Sp+Tr+L 1246
	1375	6	Sp+S1+Tr(ab)+L 1236
	1370	1	Sp+S1+Tr+L 1226
50-12-38	1380	6	Sp+Tr+L 1247
	1375	6	Sp+S1+Tr+L 1237
	1370	12	Sp+S1+Tr+L(v) 1227
50-11-39	1380	12	Sp+Tr+L 1248
	1375	12	Sp+(S1)+Tr+(L) 1238

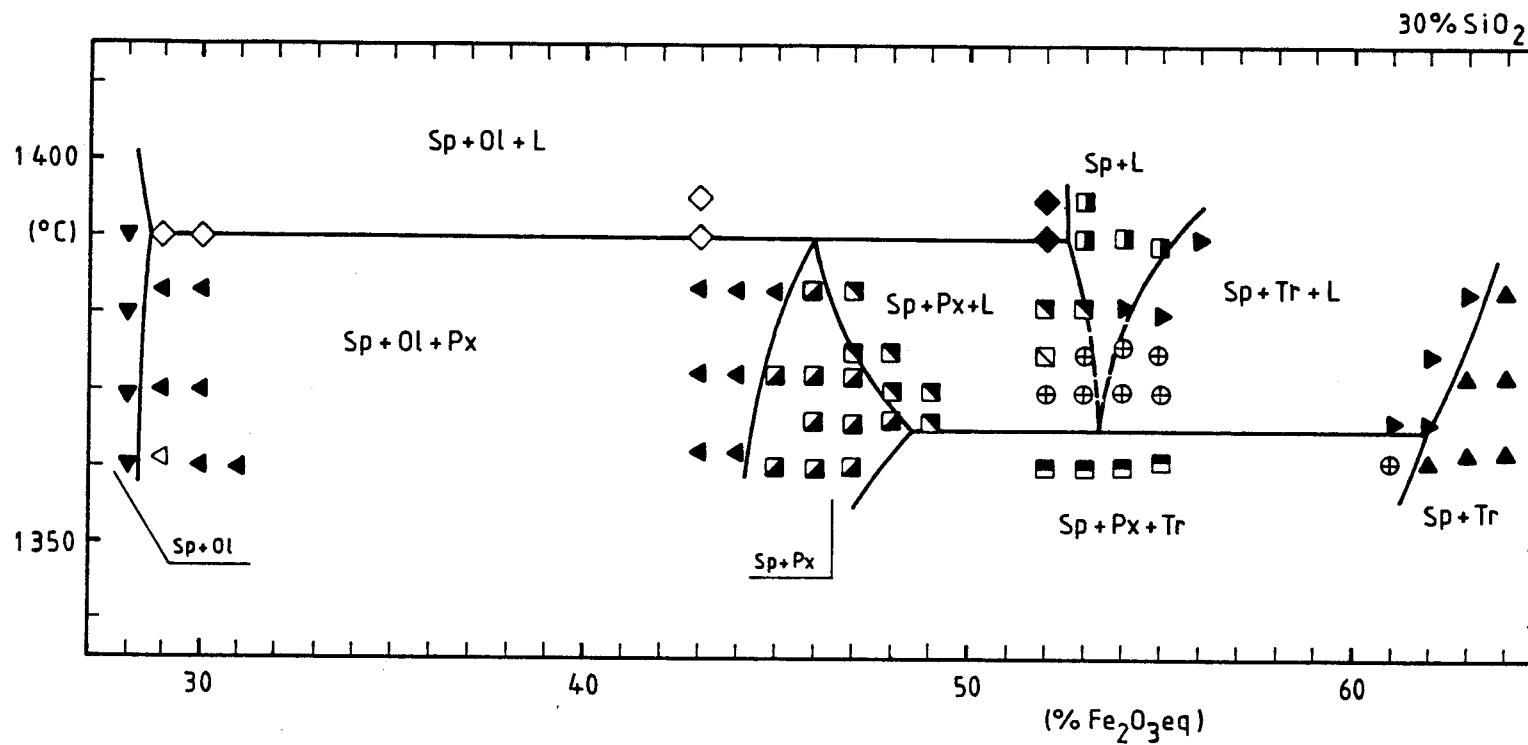


Figure 6.8 - Sistema MgO-SiO₂-''FeO''-Fe₂O₃ ao ar. Resultados microestruturais na secção a 30% SiO₂.

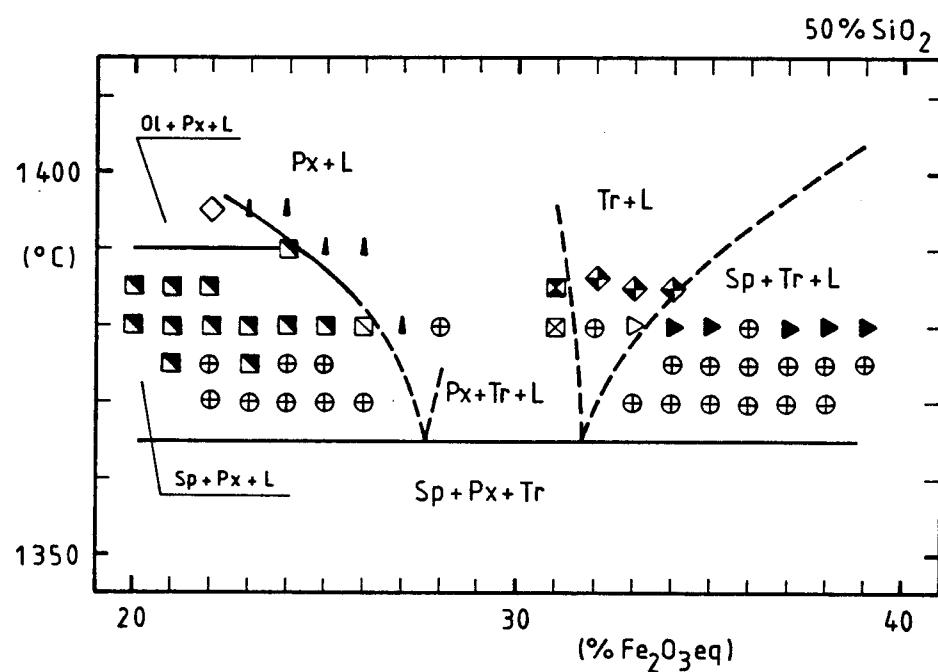


Figure 6.9 - Sistema MgO-SiO₂-''FeO''-Fe₂O₃ ao ar. Resultados microestruturais na secção a 50% SiO₂.

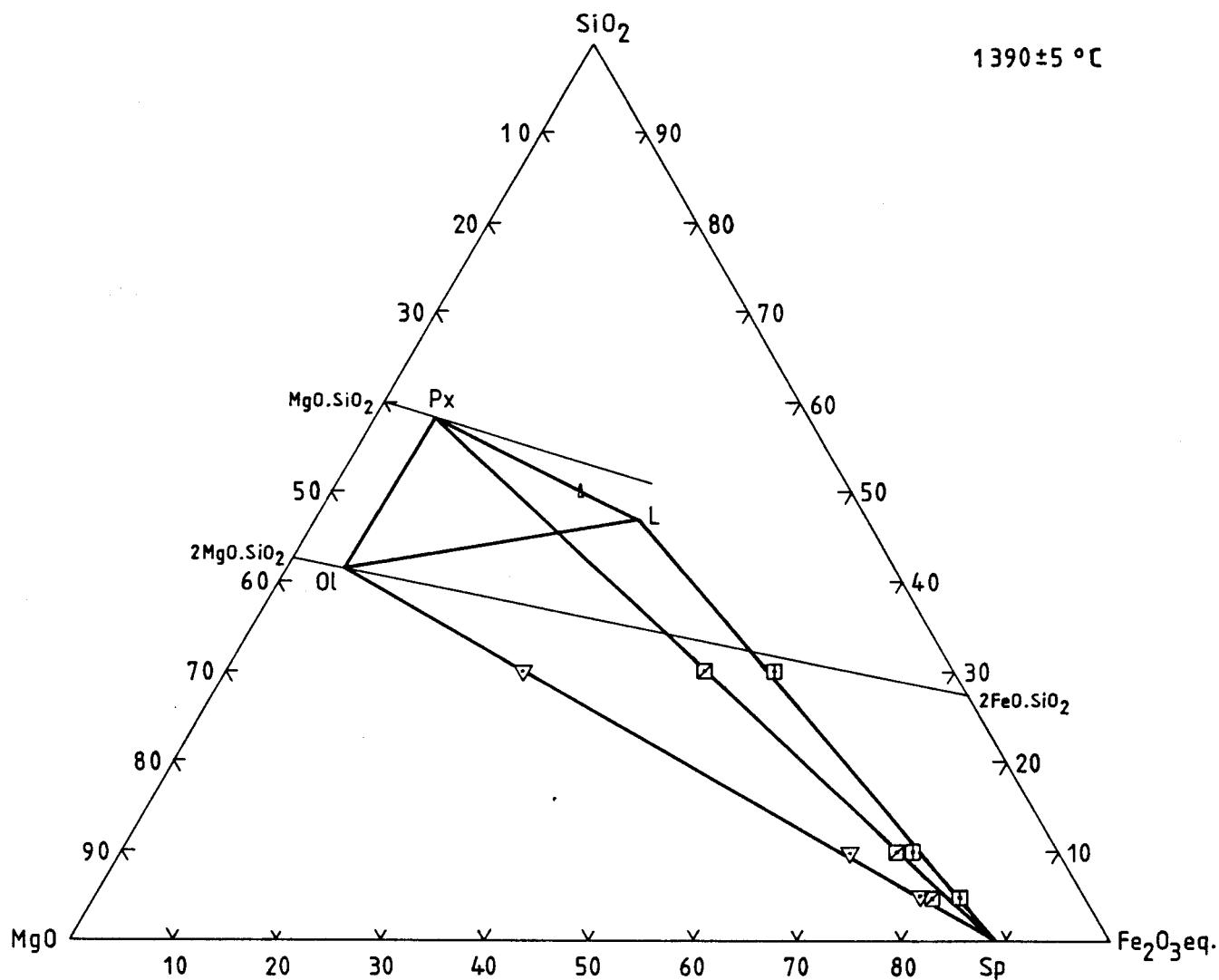


Figura 6.10 - Sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{"FeO"}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ao ar. Tetraedro de compatibilidade (projectado) para o equilíbrio invariante a 1390°C , com base nos resultados ceramográficos e de DRX.

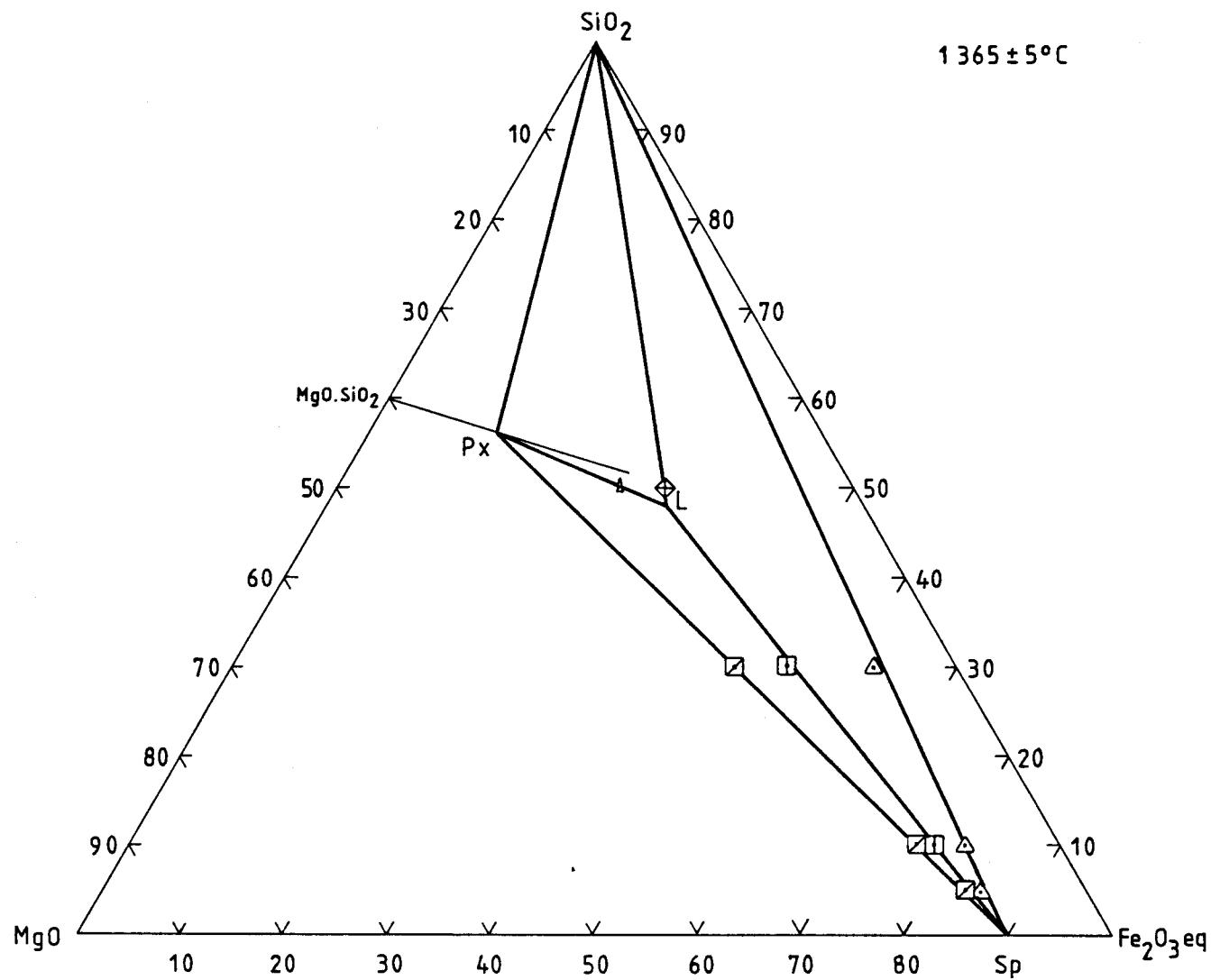


Figura 6.11 - Sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{"FeO"}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ao ar. Tetraedro de compatibilidade (projectado) para o equilíbrio invariante a 1365°C , com base nos resultados ceramográficos e de DRX.

Tabela 6.7 - Resultados de micro-análise no sistema $MgO-SiO_2$ -" FeO "- Fe_2O_3
ao ar.

Temp. ($^{\circ}C$)	Fase	% MgO	% SiO ₂	% Fe ₂ O ₃ eq	Nº Contagens	Ref. Amostra
Equilíbrio periclase + olivina + líquido:						
1701	Pc	51,29±0,67	0,98±0,25	47,67±0,62	10	483
	O1	55,25±0,33	41,13±0,62	3,57±0,52	10	
	L	32,46±4,38	22,05±1,7	45,44±6,04	2	
1680	Pc	40,94±0,86	1,12±0,18	57,89±0,93	10	360
	O1	54,37±0,54	41,07±0,49	4,50±0,91	10	
	L	36,15±2,89	24,26±1,89	39,53±4,43	5	
1662	Pc	38,95±0,82	1,08±0,22	59,91±0,82	10	413
	O1	54,33±0,54	41,21±0,41	4,40±0,34	10	
	L	n.a.	n.a.	n.a.		
Equilíbrio periclase + espinela + líquido:						
1681	Pc	33,03±0,43	0,97±0,13	65,94±0,4	10	142
	Sp	17,77±0,41	0,37±0,27	81,81±0,49	10	
	L	24,28±0,91	15,45±2,03	60,25±2,89	5	
1660	Pc	35,32±0,35	1,04±0,21	63,57±0,32	10	417
	Sp	16,72±0,64	0,51±0,21	82,72±0,66	10	
	L	28,90±0,64	20,10±0,86	50,93±1,27	5	
Equilíbrio espinela + olivina + líquido:						
1639	Sp	17,33±0,62	0,50±0,23	82,11±0,57	10	1140
	O1	53,85±0,26	41,97±0,42	4,26±0,43	10	
	L	26,76±1,61	23,19±0,63	50,00±2,25	2	
1600	Sp	15,35±0,49	0,54±0,19	84,05±0,42	10	329
	O1	52,53±0,74	40,89±0,46	6,56±1,05	9	
	L	n.a.	n.a.	n.a.		

Tabela 6.7 - Continuação

Temp. (°C)	Fase	% MgO	% SiO ₂	% Fe ₂ O ₃ eq	Nº Contagens	Ref. Amostra
Equilíbrio espinela + olivina + líquido:						
1551	Sp	14,34±0,52	0,45±0,37	85,16±0,51	10	551
	O1	52,70±0,42	41,17±0,41	6,07±0,30	10	
	L	n.a.	n.a.	n.a.		
1501	Sp	12,74±0,34	0,68±0,39	86,56±0,65	8	465
	O1	51,33±0,51	40,50±0,81	8,12±0,96	10	
	L	n.a.	n.a.	n.a.		
1450	Sp	11,94±0,69	0,46±0,16	87,55±0,53	10	548
	O1	51,15±0,56	40,83±0,33	7,97±0,81	10	
	L	n.a.	n.a.	n.a.		
1400	Sp	11,51±0,46	0,52±0,29	87,91±0,44	10	24
	O1	51,12±0,3	41,00±0,49	7,83±0,45	10	
	L	19,40±2,72	44,65±1,12	35,90±3,59	5	
Equilíbrio periclase + espinela + olivina + líquido:						
1650	Pc	35,13±0,74	1,02±0,18	63,79±0,70	10	339
	Sp	16,61±0,72	0,4 ±0,18	82,98±0,69	9	
	O1	54,28±0,43	41,18±0,45	4,48±0,36	10	
	L	33,20±6,81	23,29±1,87	43,35±6,29	5	
Equilíbrio periclase + espinela + olivina:						
1600	Pc	41,41±1,01	1,21±0,13	57,36±0,98	8	298
	Sp	17,61±0,48	0,42±0,18	81,91±0,41	10	
	O1	54,65±0,44	41,28±0,41	4,01±0,34	10	
1548	Pc	47,99±0,84	0,94±0,29	51,05±0,63	10	858
	Sp	18,71±0,52	0,35±0,22	80,89±0,57	10	
	O1	54,79±0,55	41,40±0,65	3,7 ±0,34	10	

Tabela 6.7 - Continuação

Temp. (°C)	Fase	% MgO	% SiO ₂	% Fe ₂ O ₃ eq	Nº Contagens	Ref. Amostra
Equilíbrio periclase + espinela + olivina:						
1500	Pc	53,08±0,85	0,73±0,15	46,13±0,78	10	9
	Sp	18,70±0,75	0,38±0,26	80,86±0,57	10	
	O1	55,79±0,45	41,36±0,62	2,79±0,31	10	
1400	Pc	63,30±0,63	2,12±0,67	34,52±1,07	10	427
	Sp	20,23±0,57	0,33±0,19	79,39±0,48	10	
	O1	55,6 ±0,80	41,09±1,07	3,42±1,85	9	
Equilíbrio espinela + piroxena + líquido:						
1383	Sp	11,12±0,58	0,39±0,24	88,41±0,44	10	1082
	Px	36,36±0,18	57,69±0,29	5,90±0,25	10	
	L	14,21±2,17	47,74±3,36	41,50±5,02	5	
Equilíbrio espinela + olivina + piroxena:						
1383	Sp	11,41±0,90	0,45±0,22	88,09±0,81	9	1078
	O1	51,25±1,01	40,18±1,37	8,56±2,19	9	
	Px	36,70±0,55	57,68±0,58	5,56±0,28	10	
1362	Sp	12,29±0,52	0,28±0,26	87,37±0,44	10	1065
	O1	51,85±0,79	40,89±0,51	7,25±0,94	10	
	Px	36,68±0,71	57,88±0,68	5,43±0,63	8	
1300	Sp	13,09±0,43	0,70±0,63	86,15±0,86	10	687
	O1	52,18±1,04	41,42±0,71	6,38±0,74	9	
	Px	36,62	56,85	6,51	1	

Tabela 6.7 - Continuação

Temp. (°C)	Fase	% MgO	% SiO ₂	% Fe ₂ O ₃ eq	Nº Contagens	Ref. Amostra
Equilíbrio espinela + tridimitite + líquido:						
1440	Sp	3,19±0,38	0,36±0,2	96,39±0,19	10	643
	Tr	0,16±0,21	97,91±0,2	1,87±0,22	5	
	L	6,40±0,87	35,52±2,31	58,02±2,96	4	
1400	Sp	7,63±0,12	0,34±0,24	91,97±0,09	10	539
	Tr	0,00±0,00	97,80±0,49	2,16±0,51	5	
	L	13,05±1,20	54,04±4,32	32,86±4,14	4	
1370	Sp	10,61±0,48	0,59±0,40	88,75±0,62	10	776
	Tr	0,00±0,00	98,29±0,2	1,67±0,32	5	
	L	23,97±1,51	55,89±0,89	20,08±1,10	4	
Equilíbrio espinela + piroxena + tridimitite + líquido:						
1370	Sp	10,01±0,55	0,50±0,09	89,44±0,45	10	1035
	Px	35,69±0,57	57,79±0,69	6,46±0,45	10	
	Tr	0,09±0,18	97,91±0,78	1,96±0,94	5	
	L	20,36±2,44	49,58±0,98	30,01±3,18	4	
Equilíbrio espinela + piroxena + tridimitite:						
1350	Sp	10,53±0,44	0,57±0,33	88,85±0,44	10	764
	Px	34,67±1,02	58,06±1,22	7,25±0,69	8	
	Tr	0,12±0,18	97,05±0,49	2,77±0,31	3	
1300	Sp	10,62±0,24	0,40±0,32	88,93±0,27	10	655
	Px	34,82±0,98	55,83±2,16	9,33±2,19	9	
	Tr	1,12±1,58	92,72±2,32	6,11±1,58	3	

Tabela 6.7 - Continuação

Temp. (°C)	Fase	% MgO	% SiO ₂	% Fe ₂ O ₃ eq	Nº Contagens	Ref. Amostra
Equilíbrio espinela + sesquióxido + tridimito						
1370	Sp	n.a.	n.a.	n.a.	*	947
	Sx	0,30±0,60	0,42±0,18	99,23±0,6	5	
	Tr	0,07±0,15	97,64±0,98	2,25±0,11	5	
1306	Sp	n.a.	n.a.	n.a.	*	668
	Sx	0,15±0,31	0,46±0,15	99,34±0,99	5	
	Tr	0,00±0,00	96,04±1,15	3,92±1,27	5	
1202	Sp	13,79±0,65	0,58±0,2	85,58±0,68	10	486
	Sx	0,25±0,38	0,35±0,20	99,35±0,3	10	
	Tr				**	

* Análise não efectuada por dificuldade de identificação da fase

** Acentuado efeito de matriz resultante do pequeno tamanho de grão da fase.

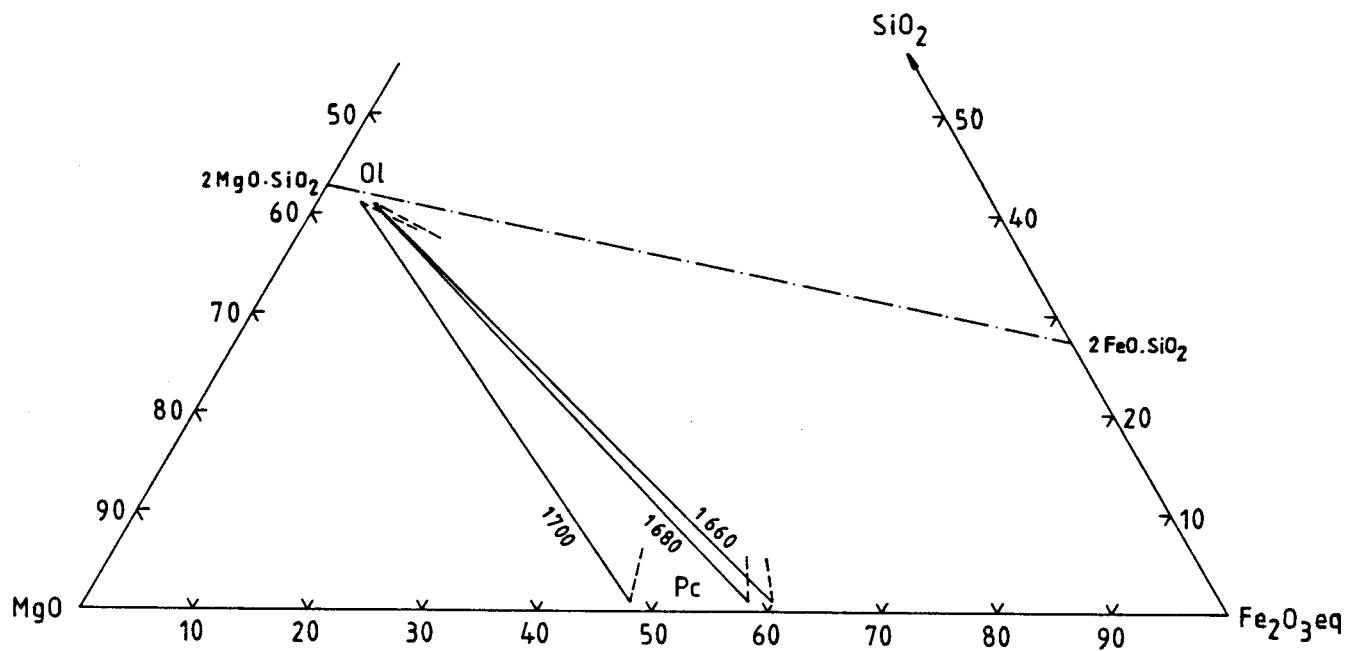


Figura 6.12 - Sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{"FeO"}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ao ar. Resultados de micro-análise para o equilíbrio $\text{Pc}+\text{Ol}+\text{L}$, entre 1660 e 1700°C.

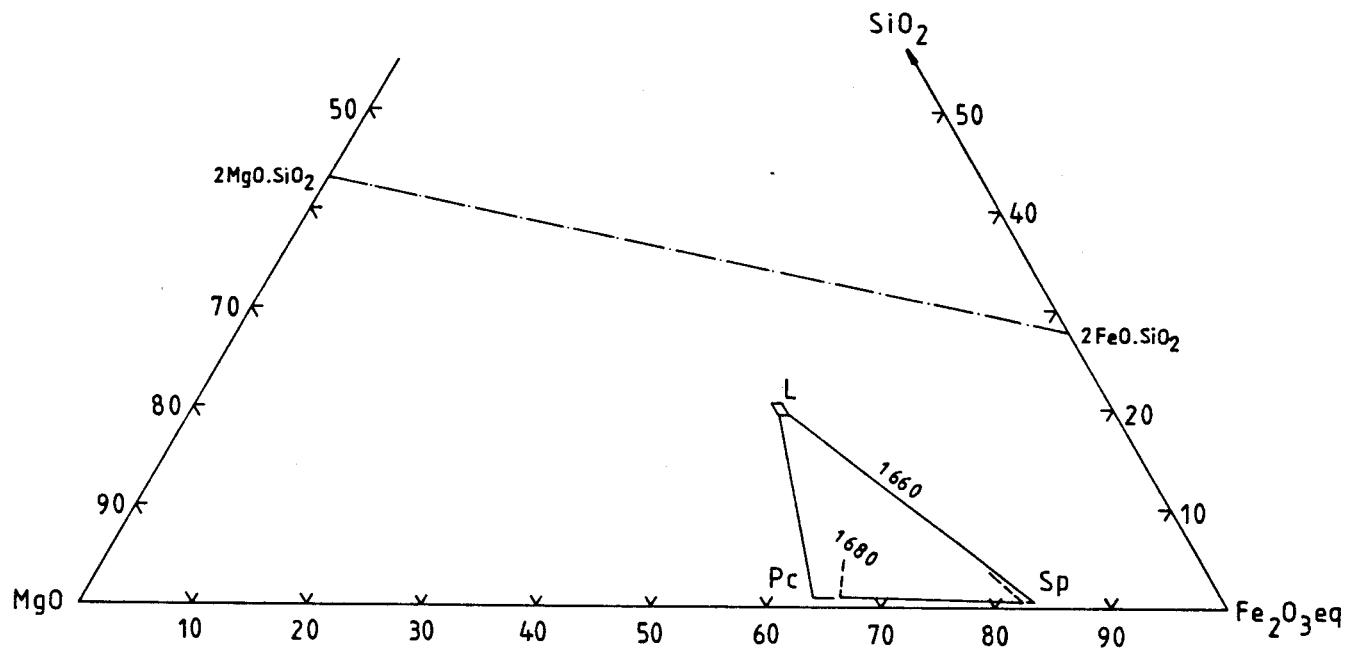


Figura 6.13 - Sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{"FeO"}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ao ar. Resultados de micro-análise para o equilíbrio $\text{Pc}+\text{Sp}+\text{L}$ a 1660 e 1680°C.

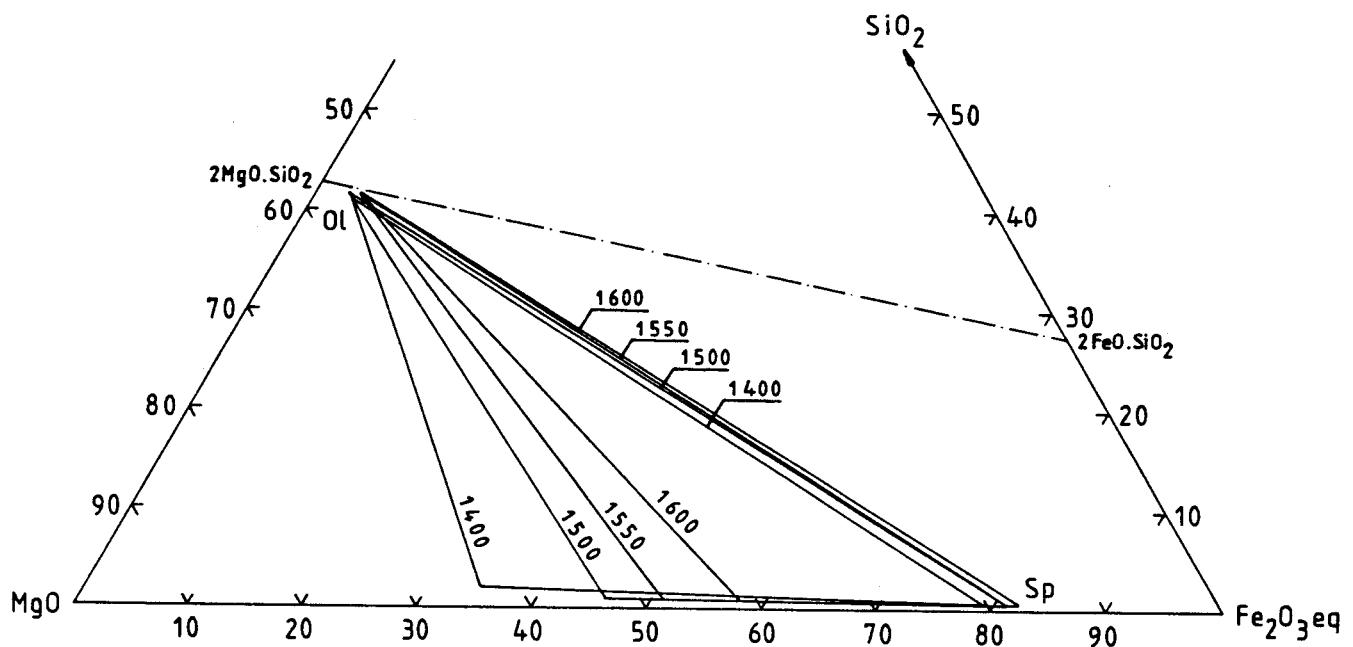


Figura 6.14 - Sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{"FeO"}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ao ar. Resultados de micro-análise para o equilíbrio $\text{Pc}+\text{Sp}+\text{Ol}$, entre 1400 e 1600°C.

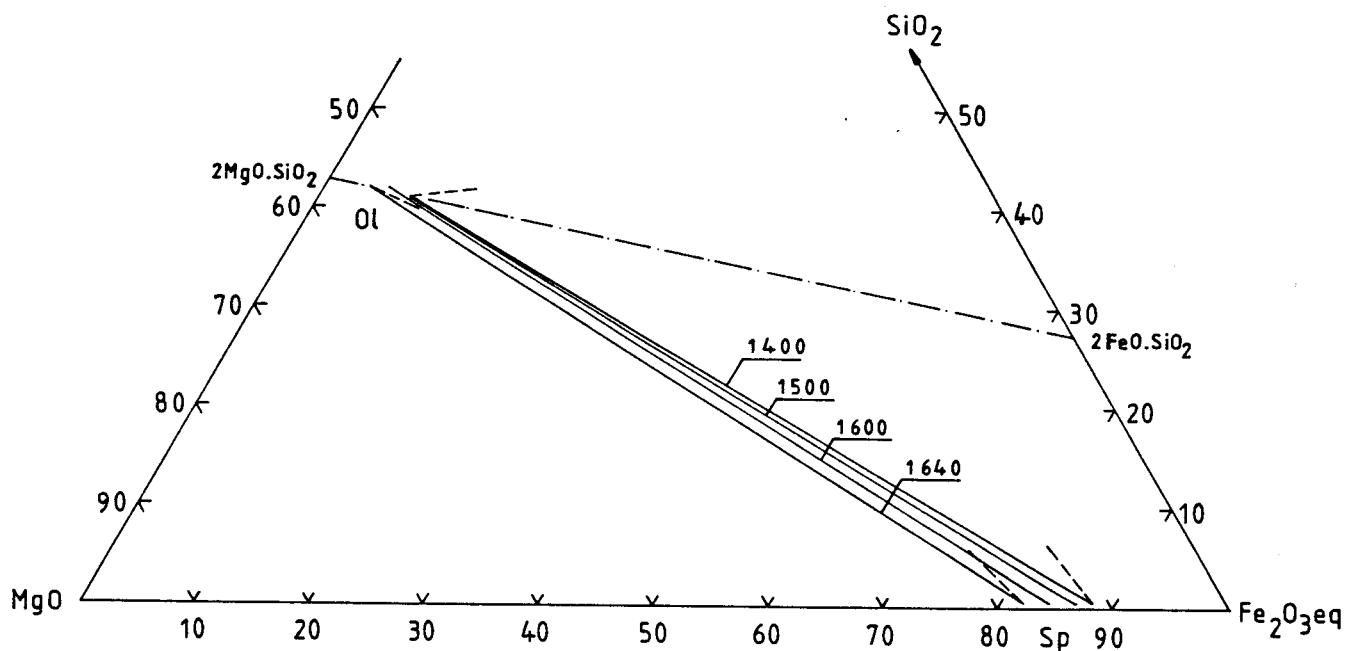


Figura 6.15 - Sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{"FeO"}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ao ar. Resultados de micro-análise para o equilíbrio $\text{Sp}+\text{Ol}+\text{L}$, entre 1400 e 1640°C.

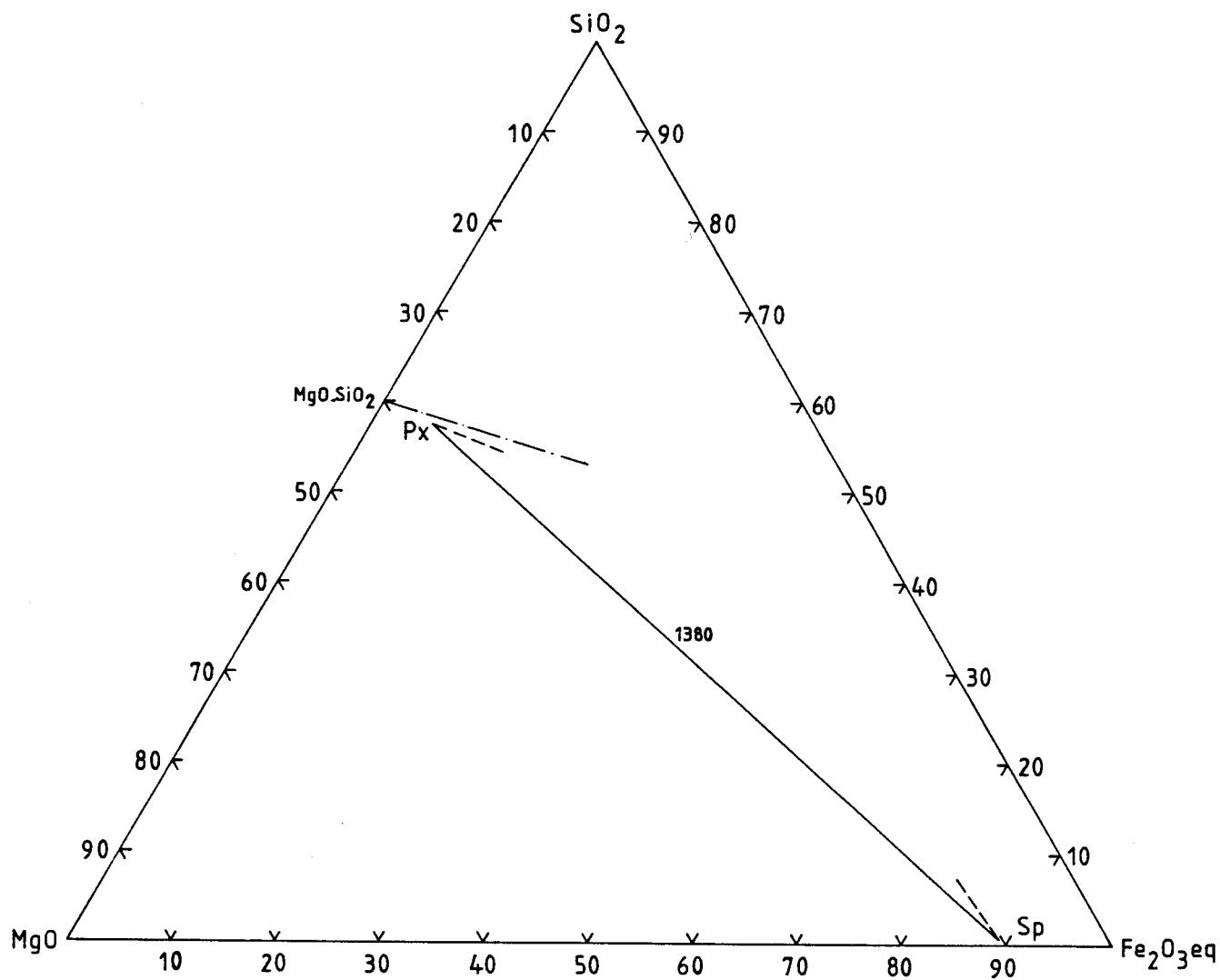


Figura 6.16 - Sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{"FeO"}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ao ar. Resultados de micro-análise para o equilíbrio $\text{Sp}+\text{Px}+\text{L}$ a 1380°C .

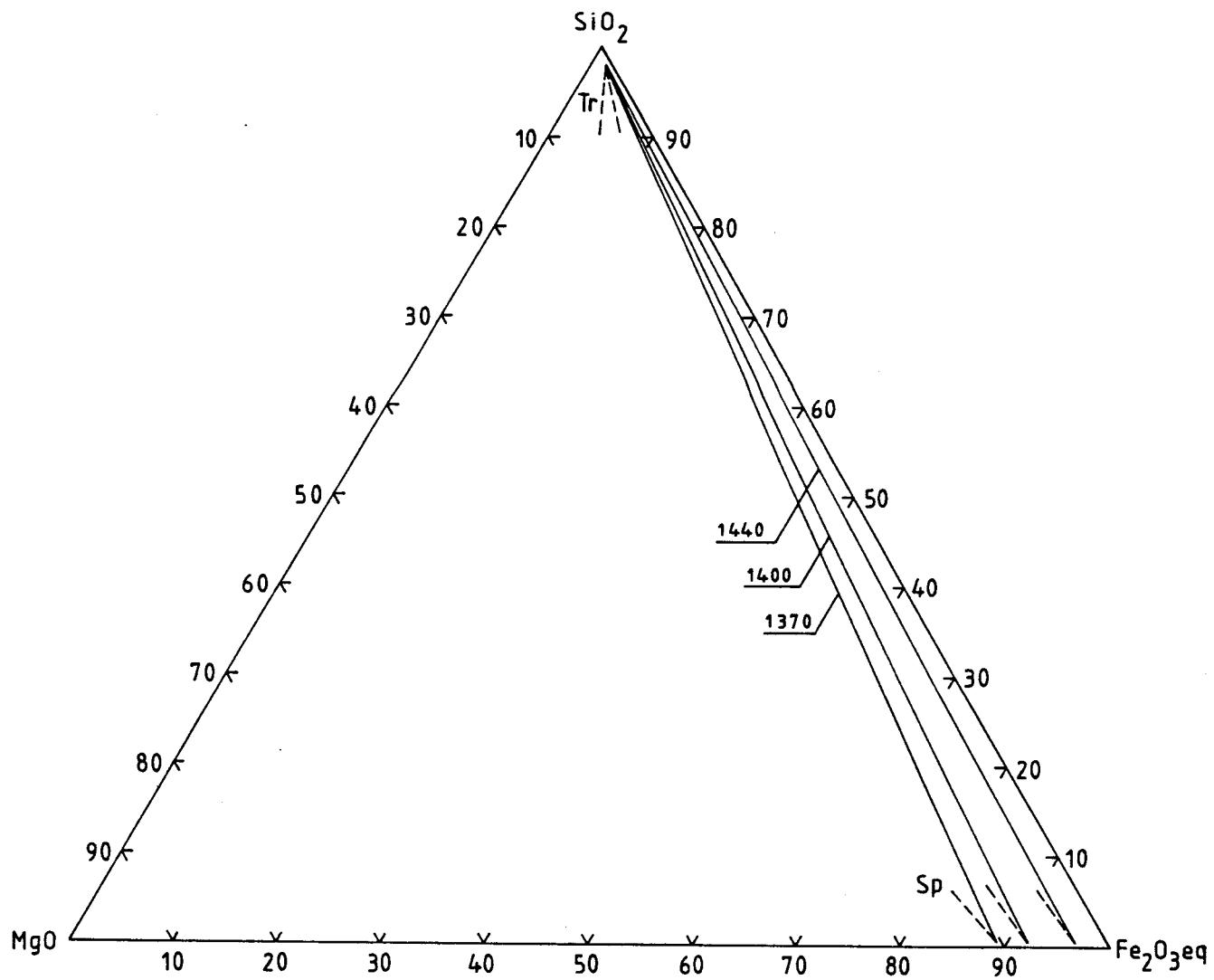


Figura 6.17 - Sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{"FeO"}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ao ar. Resultados de micro-análise para o equilíbrio $\text{Sp}+\text{Tr}+\text{L}$ entre 1370 e 1440 $^{\circ}\text{C}$.

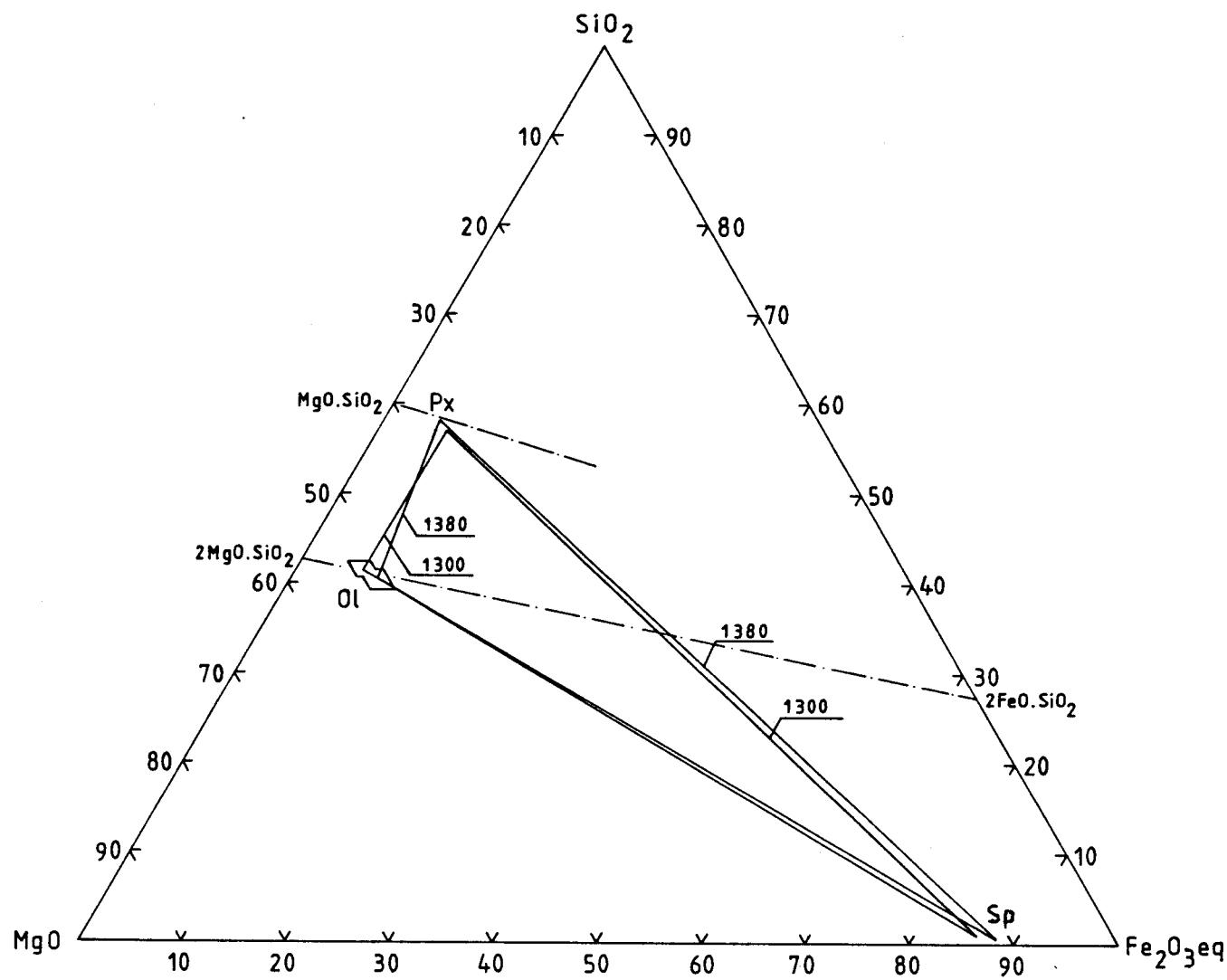


Figura 6.18 - Sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{"FeO"}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ao ar. Resultados de micro-análise para o equilíbrio $\text{Sp}+\text{Ol}+\text{Px}$, a 1300 e 1380°C.

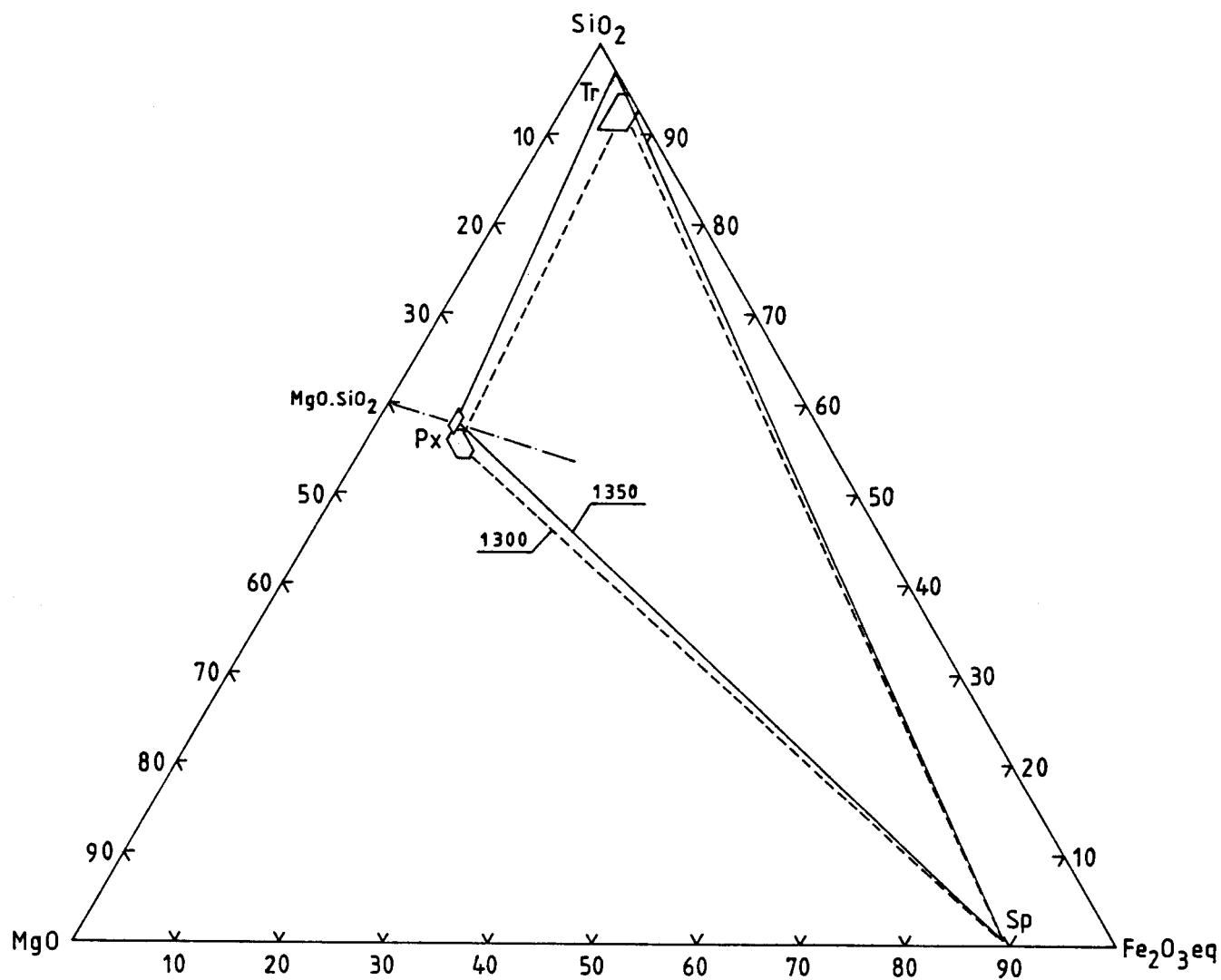


Figura 6.19 - Sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ao ar. Resultados de micro-análise para o equilíbrio $\text{Sp}+\text{Px}+\text{Tr}$ a 1300 e 1350°C.

$\text{MgO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ eq., das relações de compatibilidade para os vários equilíbrios univariantes em função da temperatura, com exceção do equilíbrio Sp+Sx+Tr , para o qual se obtiveram resultados escassos. Nestas projecções representaram-se por quadriláteros as incertezas das análises, sendo esses quadriláteros as intersecções dos três intervalos de desvio padrão para os teores de MgO , SiO_2 e Fe_2O_3 eq. Omitiram-se os quadriláteros sempre que os desvios padrão não excederam substancialmente o valor de 0,5%, que se verificou ser inerente ao método de análise. As composições da fase líquida não foram representadas.

Estes resultados confirmam a baixa solubilidade da sílica nas fases ferro-magnesianas, tipicamente de 0,5% na espinela e 1% na periclase, embora a análise desta última para o equilíbrio com espinela e olivina a 1400°C forneça um valor de cerca de 2%. Verifica-se também que a olivina e a piroxena apresentam composições muito próximas da estequiometria (com tendência para um ligeiro excesso da razão MgO/SiO_2) e que o seu conteúdo em ferro é pequeno e relativamente insensível à temperatura e ao tipo de equilíbrio. Nos equilíbrios em que participam simultaneamente a olivina e a periclase confirma-se a tendência, descrita na Secção 4.4 a propósito do sistema $\text{MgO-SiO}_2\text{-"FeO"}$, para uma razão magnésia/óxido de ferro maior na olivina que na periclase (Figuras 6.12 e 6.14); contudo, ao contrário do que acontece naquele sistema, variações apreciáveis na composição da periclase não afectam significativamente a composição da olivina. A escassez e dispersão dos resultados referentes aos equilíbrios em que a olivina coexiste com a piroxena não permite inferir uma tendência quanto aos valores relativos da fracção $\text{MgO/Fe}_2\text{O}_3$ eq. nestas duas fases; provavelmente, estes valores serão bastantes próximos (Figura 6.18). A concentração de MgO na espinela varia entre 11,5 e 21,5%*, enquanto que a periclase apresenta, como seria de esperar, uma acentuada capacidade para dissolver óxido de ferro, o qual pode tornar-se dominante em relação à magnésia.

De acordo com o diagrama $\text{MgO-FeO-Fe}_2\text{O}_3$ [Willsee e White, 1967], representado na Figura 4.5, é previsível que no sistema presentemente em estudo e às temperaturas usadas a periclase apresente uma concentração apreciável de ferro trivalente e que a razão de concentrações $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ na espinela, tal como na periclase, seja função da temperatura. Na ausência de resultados fornecidos por métodos adicionais (termogravimetria, magnetometria) procurou-se determinar por cálculo, a partir dos resultados

* Este valor representa um ligeiro excesso de MgO na magnesioferrite estequiométrica, análogo ao encontrado por Willsee e White [1967] para o sistema $\text{MgO-FeO-Fe}_2\text{O}_3$.

de micro-análise (com o oxigénio fornecido por diferença) o teor de Fe^{2+} e Fe^{3+} nestas fases. Os resultados obtidos foram, na sua maioria, incoerentes; uma análise matemática de erro mostra que a razão $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ calculada é fortemente influenciada por desvios, ainda que pequenos em valor relativo, dos resultados de micro-análise pelo que a irracionalidade dos valores calculados não é inesperada. Deste modo, sem pôr em causa a validade dos valores fornecidos pela micro-análise, foi abandonada a intenção de descrever completamente o sistema no espaço composicional, optando-se em definitivo pela representação projectada deste espaço (segundo as LRO) no plano $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$.

A incerteza inerente às micro-análises do "líquido" empresta pouco significado à sua representação gráfica, que foi omitida, com excepção da referente ao equilíbrio $\text{Pc}+\text{Sp}+\text{Ol}$ a 1660°C , cujo quadrilátero de incerteza é pequeno (Figura 6.13). Não obstante, a observação da Tabela 6.7 mostra que a evolução da composição do líquido com a temperatura, para cada tipo de equilíbrio, segue, regra geral, a tendência que seria de esperar pelo exame das linhas *liquidus* univariantes de Muan e Osborn [1956] (Figura 4.10); a porção da linha *liquidus* para o equilíbrio $\text{Sp}+\text{Ol}+\text{L}$ na vizinhança de 1650°C está fora do âmbito, necessariamente geral, destas conclusões e será considerada mais adiante.

As análises da tridimita indicam uma virtual insolubilidade do óxido de magnésio e uma leve solubilidade de Fe_2O_3 (2 a 4%, com um valor isolado de cerca de 6% mas associado a uma maior incerteza de análise). Os resultados obtidos para a hematite sugerem que a magnésia e a sílica são praticamente insolúveis neste sesquióxido.

A evolução das composições da periclase e da espinela com a temperatura, nos vários equilíbrios univariantes em que intervêm, é indicada nas Figuras 6.20 e 6.21, podendo admitir-se, para a maioria dos equilíbrios, leis lineares de variação. Dada a baixa solubilidade da sílica nestas fases, as composições em magnésia e sesquióxido de ferro equivalente variam quase-simetricamente em relação à linha de 50%. A composição da periclase mostra uma forte sensibilidade à temperatura, especialmente no equilíbrio $\text{Pc}+\text{Ol}+\text{L}$; no entanto, tal efeito pode ser composicional e não uma consequência directa da temperatura, em resultado de a manutenção deste equilíbrio a temperaturas crescentes – conforme pode observar-se pelas Figuras 6.1 e 6.3 e pelas Figuras 6.26 a 6.30 – implicar um rápido acréscimo da razão

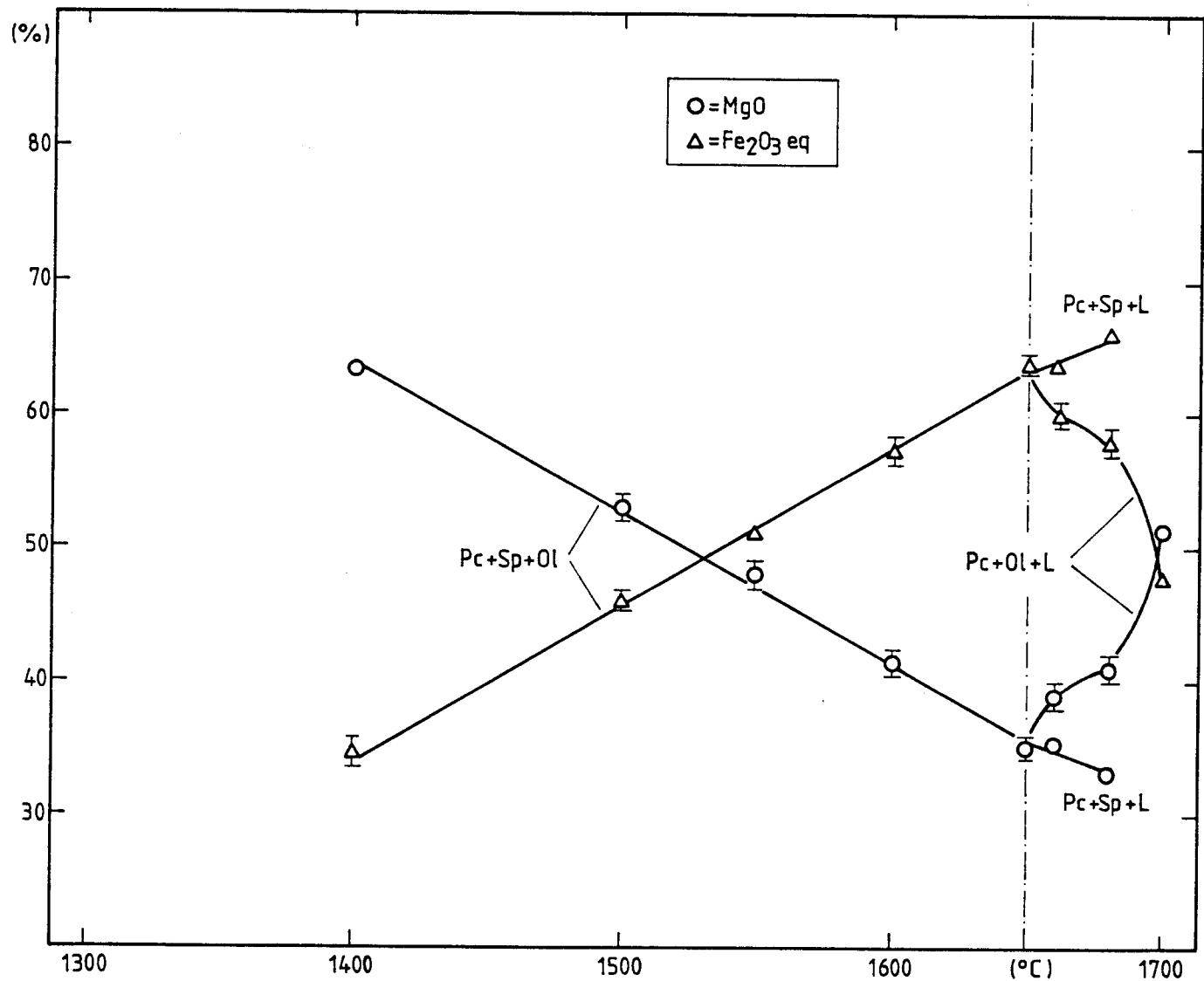


Figura 6.20 - Sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{"FeO"}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ao ar. Composição da periclase, em função da temperatura, para os equilíbrios univariantes. O teor de SiO_2 é da ordem de 1% em todo o intervalo de temperatura. As barras indicam os desvios padrao.

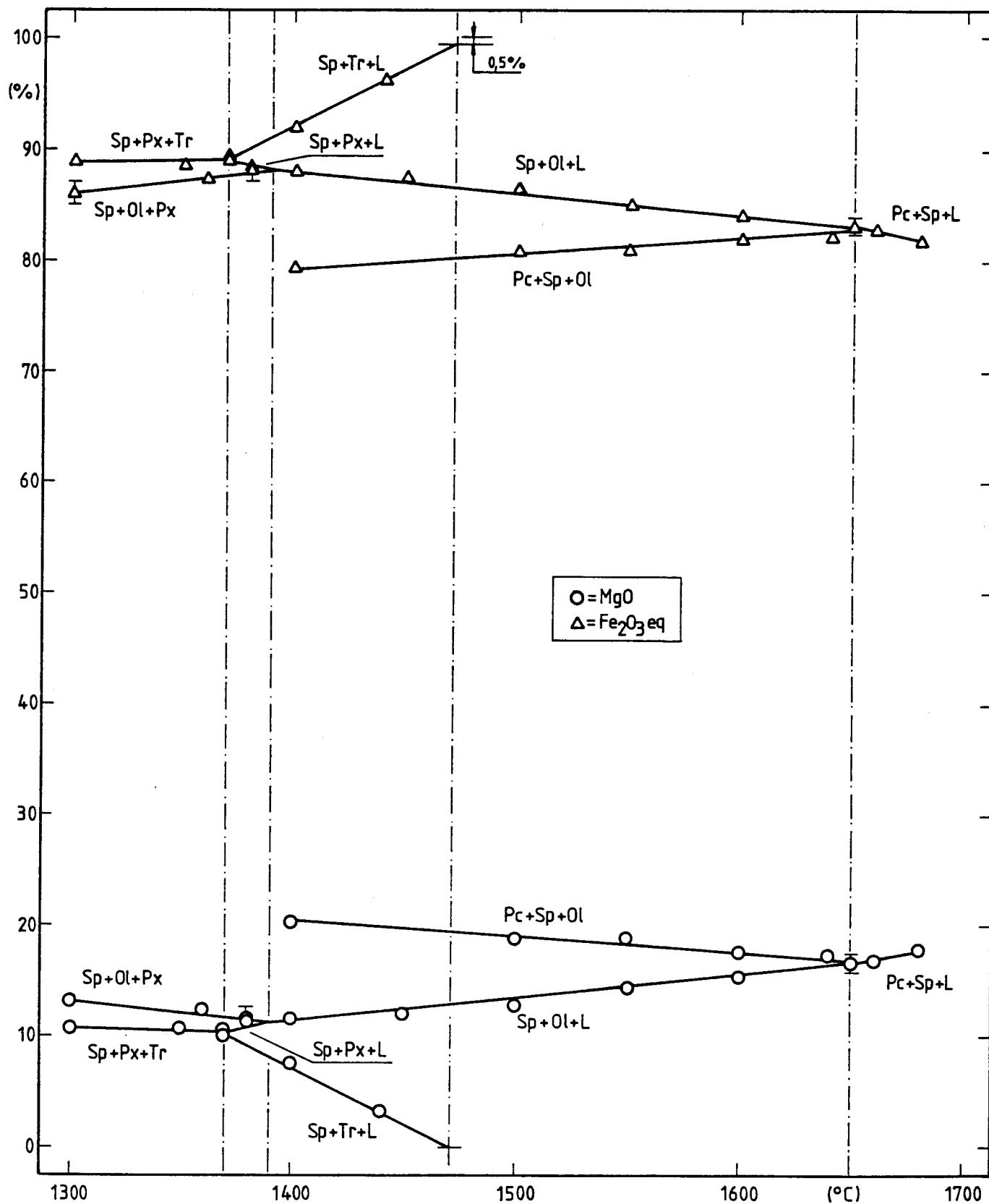


Figura 6.21 - Sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ao ar. Composição da espinela, em função da temperatura para os equilíbrios univariantes. O teor de SiO_2 é de cerca de 0,5% em todo o intervalo de temperatura.

magnésia/óxido de ferro na mistura*. Efeito análogo poderá verificar-se nos equilíbrios $Pc+Sp+Ol$ e $Pc+Sp+L$, os quais são representados por regiões que se desenvolvem no sentido das maiores razões de concentração Fe_2O_3 eq./ MgO na mistura à medida que a temperatura aumenta, em consonância com a tendência de variação desta razão na periclase, evidenciada na Figura 6.20.

A composição da espinela varia pouco com a temperatura (Figura 6.21), embora essa variação seja mais acentuada no equilíbrio $Sp+Tr+L$. Esta mais rápida variação pode reflectir ainda um efeito composicional, uma vez que a correspondente região de equilíbrio se estende através do diagrama no sentido das maiores concentrações de óxido de ferro e das temperaturas crescentes, de modo concordante com a evolução de composição da espinela; ao contrário, as regiões em que se verifica uma menor variação da composição da espinela com a temperatura apresentam-se nas secções isopléticas com um desenvolvimento mais vertical.

O tetraedro de compatibilidade a $1650^{\circ}C$, projectado no plano $MgO-SiO_2-Fe_2O_3$ eq., está representado na Figura 6.22. O seu traçado é baseado nas composições das fases sólidas presentes em equilíbrio a esta temperatura, fornecidas pela Tabela 6.7, e na composição da fase líquida em equilíbrio com a periclase e a espinela a $1660^{\circ}C$ (Figura 6.13) uma vez que a composição do líquido obtida para o equilíbrio a $1650^{\circ}C$ está afectada de um elevado grau de incerteza, ao contrário do que acontece para o equilíbrio $Pc+Sp+L$ a $1660^{\circ}C$. As composições da espinela, periclase e olivina estão em boa concordância com as indicadas nas Figuras 6.12 ($1660^{\circ}C$), 6.13 ($1660^{\circ}C$) e 6.15 ($1640^{\circ}C$). A coerência entre as composições das fases em equilíbrio a $1650^{\circ}C$, fornecidas por micro-análise (Figura 6.22) e ceramografia (Figura 6.13), é bastante boa e apoia as conclusões sobre a natureza deste equilíbrio expostas na Secção 6.1.1. A composição ponderal aqui proposta para a fase líquida a $1650^{\circ}C$ é de 19,5% SiO_2 - 29,5% MgO - 51% Fe_2O_3 eq. e deve ser confrontada com a obtida por Muan e Osborn [1956] e indicada na Secção 4.5.1 (13% SiO_2 - 41% MgO - 46% Fe_3O_4 , o que corresponde a 12,8% SiO_2 - 40,4% MgO - 46,8% Fe_2O_3 eq.).

* Mostrar-se-à adiante (Secção 6.2.2) que um efeito deste tipo ocorre com a fase espinela no sistema $MgO-SiO_2$ -" FeO "- Fe_2O_3 - Cr_2O_3 .

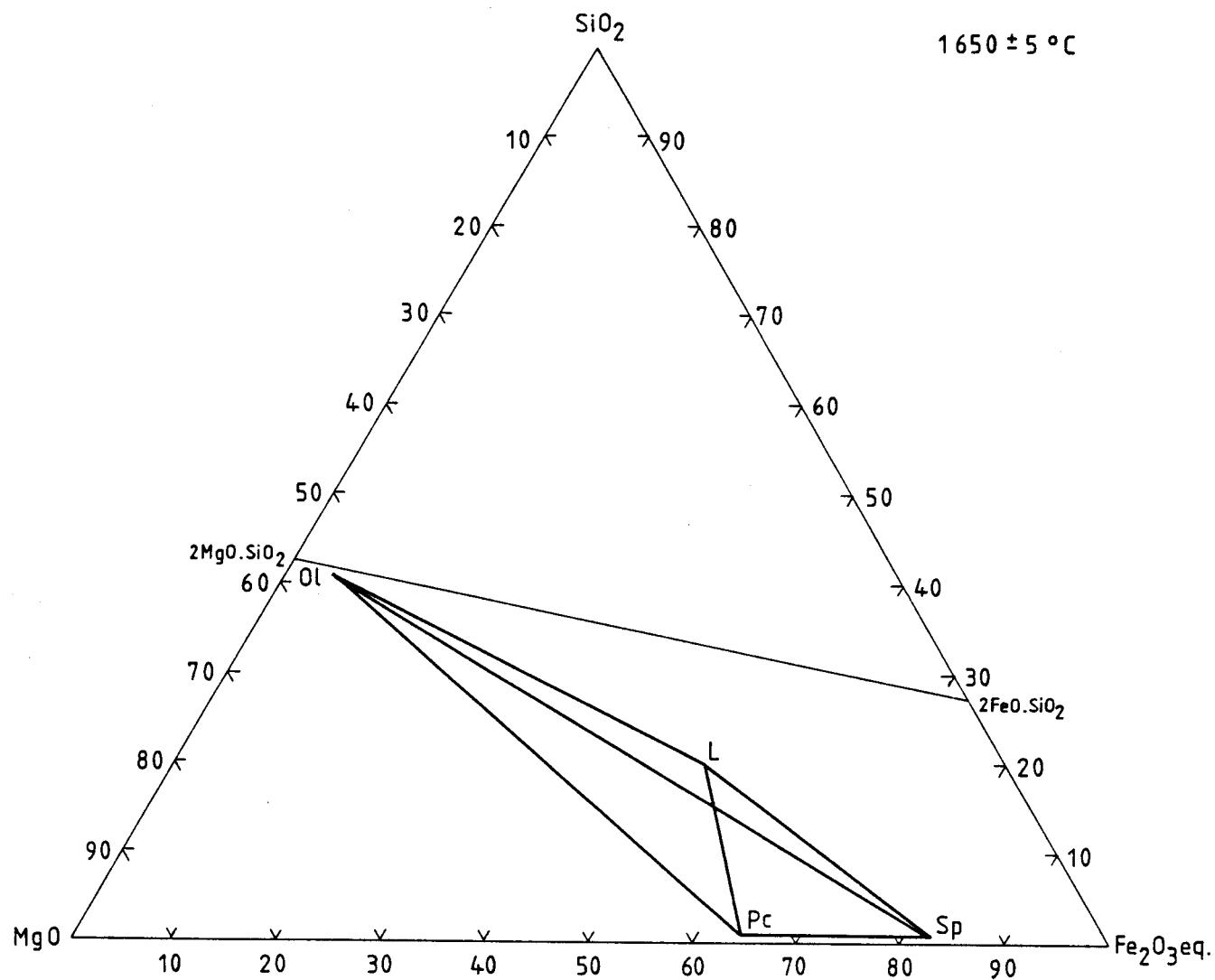


Figura 6.22 - Sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ao ar. Tetraedro de compatibilidade (projectado) à temperatura invariante 1650°C , baseado nos resultados de micro-análise.

A Figura 6.23 apresenta o tetraedro de compatibilidade projectado correspondente ao equilíbrio invariante $Sp+Ol+Px+L$ a $1390^{\circ}C$, baseado nas composições de espinela e da olivina para o equilíbrio $Sp+Ol+L$ a $1400^{\circ}C$ (Figura 6.15), nas composições da espinela e da piroxena, em equilíbrio com líquido, a $1380^{\circ}C$ (Figura 6.16), nas composições da espinela, olivina e piroxena em equilíbrio a $1380^{\circ}C$ (Figura 6.18) e na composição do líquido no equilíbrio invariante fornecida pela via ceramográfica (Figura 6.10) na falta de micro-análise representativas para esta fase. A micro-análise indica um teor de óxido de ferro na olivina algo mais elevado que o previsto pelo método ceramográfico e a possibilidade, já evidenciada em vários tipos de equilíbrio (Figuras 6.12 e 6.14), para um ligeiro défice de sílica na olivina e na piroxena (Figuras 6.16, 6.18 e 6.19); a solubilidade da sílica na espinela é bastante baixa. A comparação das Figuras 6.23 e 6.10 mostra uma boa concordância entre os resultados previstos pelos diferentes métodos experimentais.

Os resultados de micro-análise para as fases sólidas de uma microestrutura constituída por espinela, piroxena, tridimito e líquido e resultante de equilibração a $1370^{\circ}C$ (Tabela 6.7; amostra com 30% SiO_2 , portanto, susceptível de apresentar dificuldades na metaestabilização, como já referido) estão em boa concordância com os obtidos a $1370^{\circ}C$ para uma microestrutura de espinela, tridimito e líquido (Figura 6.17) e bastante próximos dos encontrados a $1350^{\circ}C$ para o equilíbrio $Sp+Px+Tr$ (Figura 6.19). O tetraedro de compatibilidade à temperatura invariante de $1365^{\circ}C$, respeitante ao equilíbrio $Sp+Px+Tr+L$ (Figura 6.24) foi determinado com base nestes resultados, tendo-se considerado para o equilíbrio a composição anteriormente prevista na Figura 6.11 por extração de dados ceramográficos. Em relação a esta última figura, as relações de compatibilidade indicadas na Figura 6.24 mostram uma pequena solubilidade do ferro na tridimito (embora com um intervalo de incerteza não desprezável), não se podendo tirar conclusões quanto à presença de magnésio em teor significativo (dado o intervalo de incerteza atingir 0% MgO). Mostram ainda uma acentuada divergência quanto à concentração de óxido de ferro na piroxena e, mais uma vez, a possibilidade de um ligeiro defeito de sílica nesta fase.

A comparação das Figuras 6.23 e 6.24 com a Figura 4.12 mostra existir para ambos os equilíbrios invariantes uma concordância, dentro de

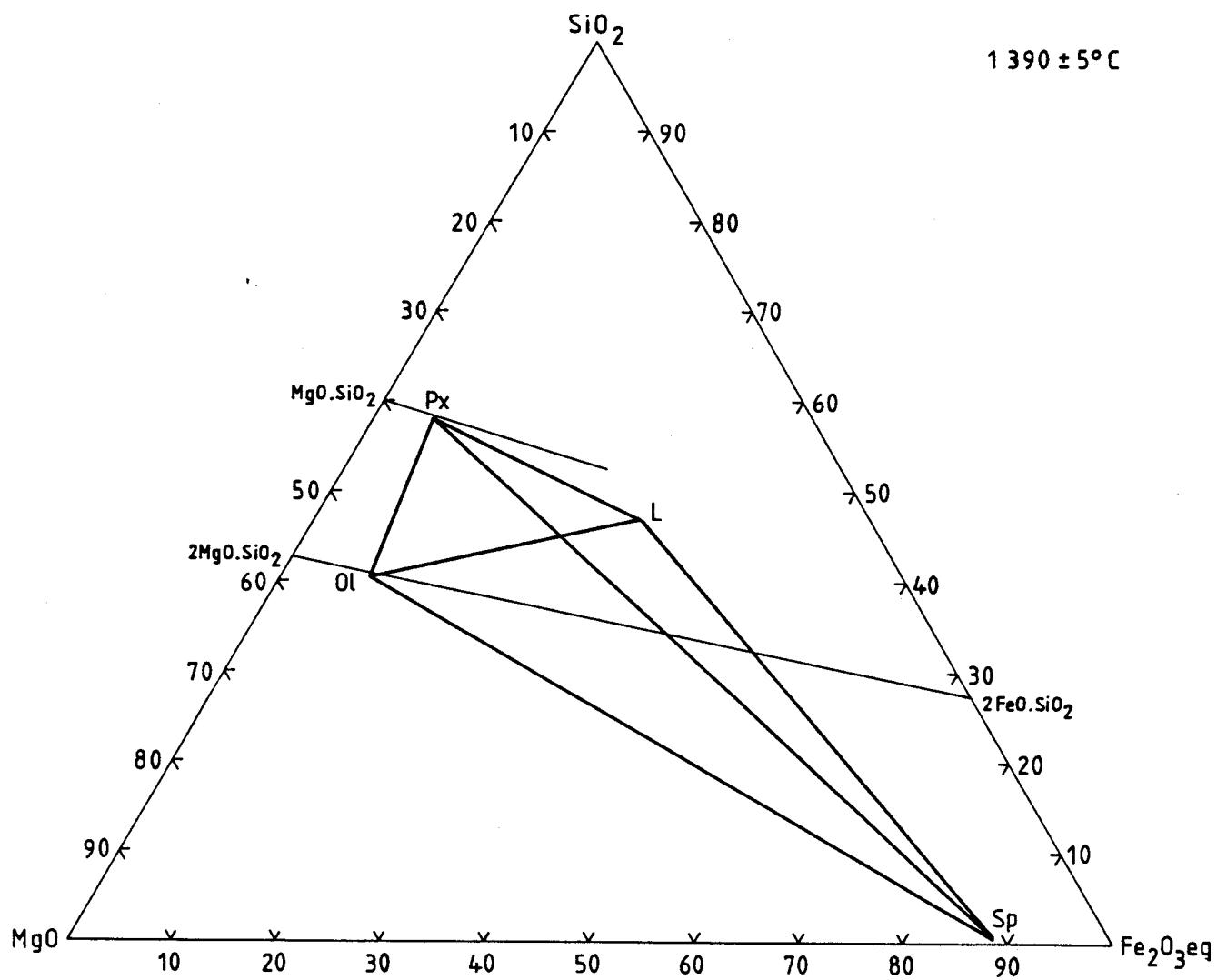


Figura 6.23 - Sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ao ar. Tetraedro de compatibilidade (projectado) à temperatura invariante de 1390°C . Composições das fases sólidas baseadas nos resultados de micro-análise; composição de L segundo a Figura 6.10.

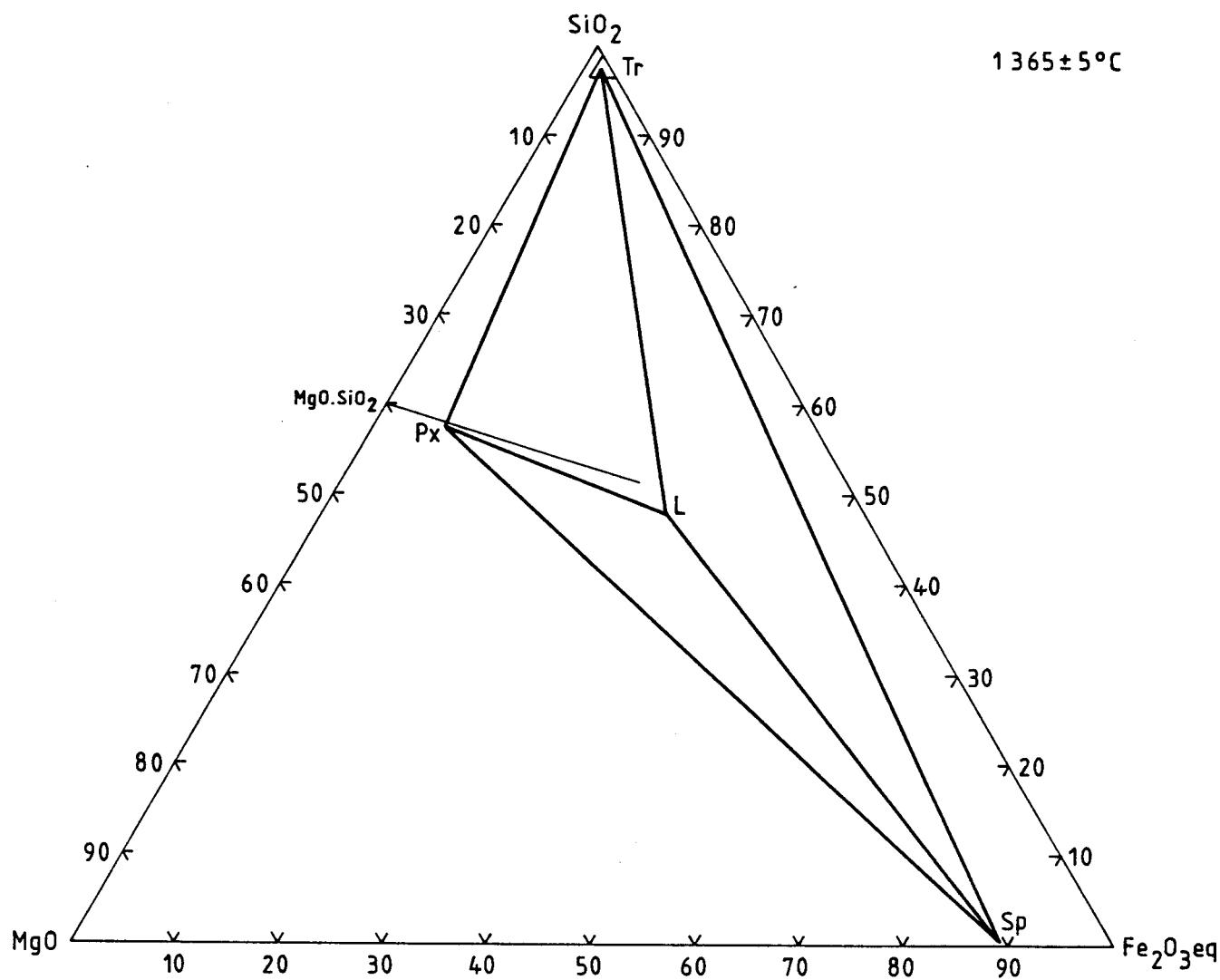


Figura 6.24 - Sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{"FeO"}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ao ar. Tetraedro de compatibilidade (projectado) à temperatura invariante de 1365°C . Composições das fases sólidas baseadas nos resultados de micro-análise; composição de L segundo a Figura 6.11

limites aceitáveis, entre os valores encontrados neste trabalho para as composições das fases sólidas e os propostos por Speidel e Osborn [1967]. Tal não se verifica para a composição da fase líquida. A discussão desta e de outras diferenças entre anteriores resultados e os obtidos presentemente será retomada na Secção seguinte.

6.1.3. Discussão geral

Na Figura 6.25 estão representadas as superfícies projectadas *liquidus* e *solidus* para o sistema $MgO-SiO_2$ -" FeO "- Fe_2O_3 ao ar, determinadas a partir dos resultados obtidos na presente investigação; da superfície *liquidus*, apenas o domínio abrangido neste trabalho está representado, excluindo-se, portanto, a delimitação da região de solidificação primária da cristobalite e da zona de imiscibilidade líquida. As isobáricas *liquidus* univariantes foram estimadas tomando como referências as composições invariantes no sistema $MgO-SiO_2$ (ver Figura 4.10), no sistema MgO -" FeO "- Fe_2O_3 ao ar (Figura 4.6) e no sistema SiO_2 -" FeO "- Fe_2O_3 ao ar (Figura 4.10), além das composições invariantes determinadas neste trabalho para os equilíbrios de quatro fases condensadas. Admitiu-se curvaturas para as linhas *liquidus* análogas às apresentadas no diagrama de Muan e Osborn [1965] (Figura 4.10). As temperaturas indicadas para o *liquidus* no sistema quaternário e no ternário SiO_2 -" FeO "- Fe_2O_3 são as encontradas no presente trabalho. As discrepâncias entre a superfície *liquidus* de Muan e Osborn e a agora proposta ressaltam da comparação das Figuras 4.10 e 6.25, designadamente no que respeita à temperatura e ao tipo de equilíbrio invariante $Pc+Sp+Ol+L+(gás)$, à composição do líquido neste equilíbrio, à posição e ao declive (em relação à temperatura) da linha *liquidus* de equilíbrio $Sp+Ol+L+(gás)$, à temperatura e à composição do líquido no equilíbrio $Sp+Ol+Px+L+(gás)$ e à composição do líquido no equilíbrio $Sp+Px+Tr+L+(gás)$. Para o traçado da isobárica *solidus* projectada foram consideradas as composições das fases sólidas obtidas por micro-análise, de preferência às obtidas por extrapolação de resultados ceramográficos. As temperaturas *solidus* para os equilíbrios trifásicos assim como os intervalos de temperatura *solidus* para os equilíbrios bifásicos estão indicados entre parêntesis.

Nas Figuras 6.26 a 6.31 estão representadas as secções isopléticas a 5, 10, 15, 20, 30, e 50% SiO_2 (com omissão das regiões $Sp+Sx+Tr$) de acordo

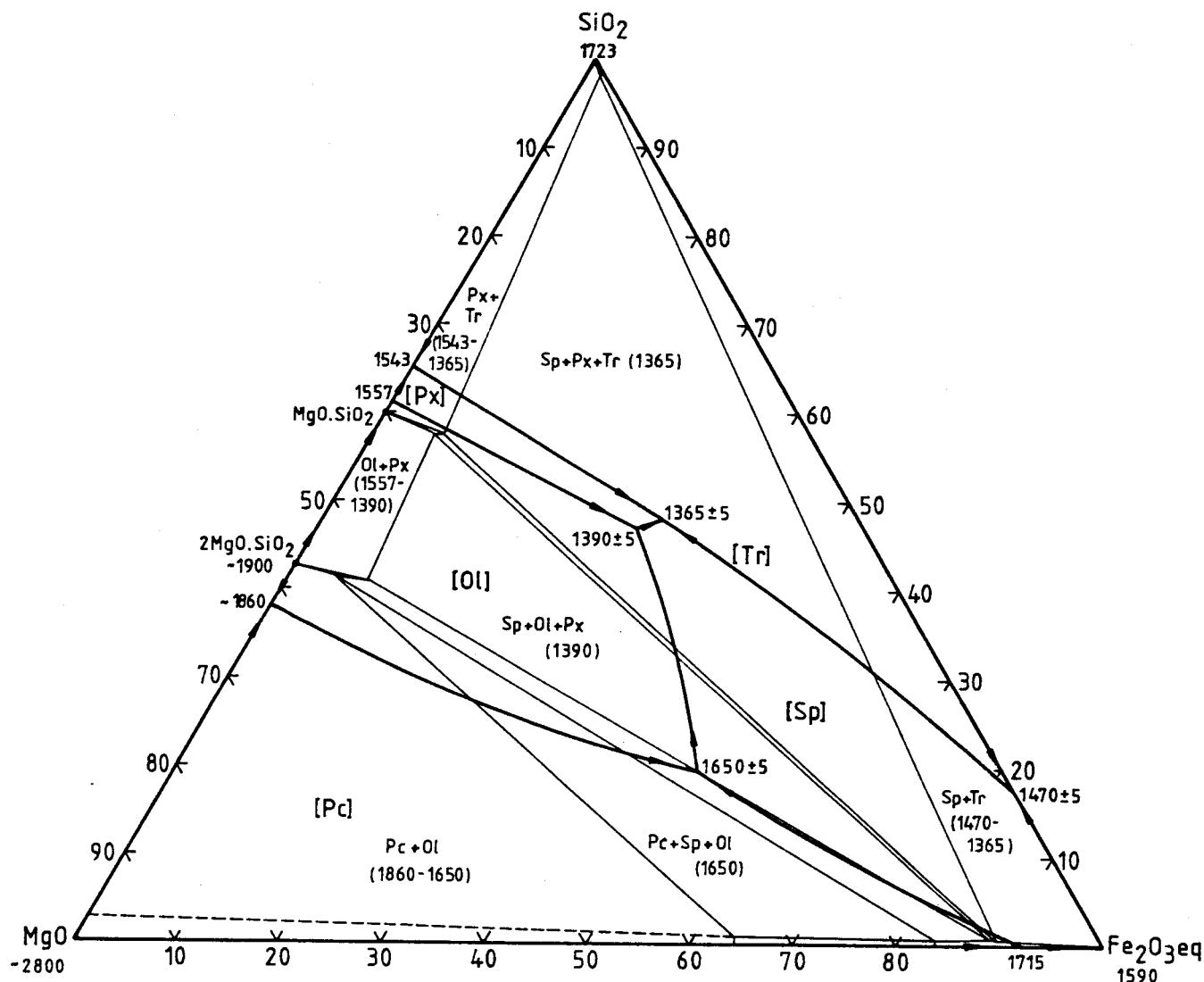


Figura 6.25 - Sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{"FeO"}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ar ar. Linhas univariantes *liquidus* (traço grosso), projectadas no plano $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$, com indicação das temperaturas dos equilíbrios invariantes e das regiões de solidificação primária. Superfície *solidus* (traço fino), projectada no mesmo plano, com indicação dos domínios de compatibilidade e das temperaturas de estabilidade correspondentes. Para comodidade de leitura não se referenciaram os domínios mais restritos. Diagrama baseado nos presentes resultados experimentais e em algumas características da superfície *liquidus* de Muan e Osborn [1956].

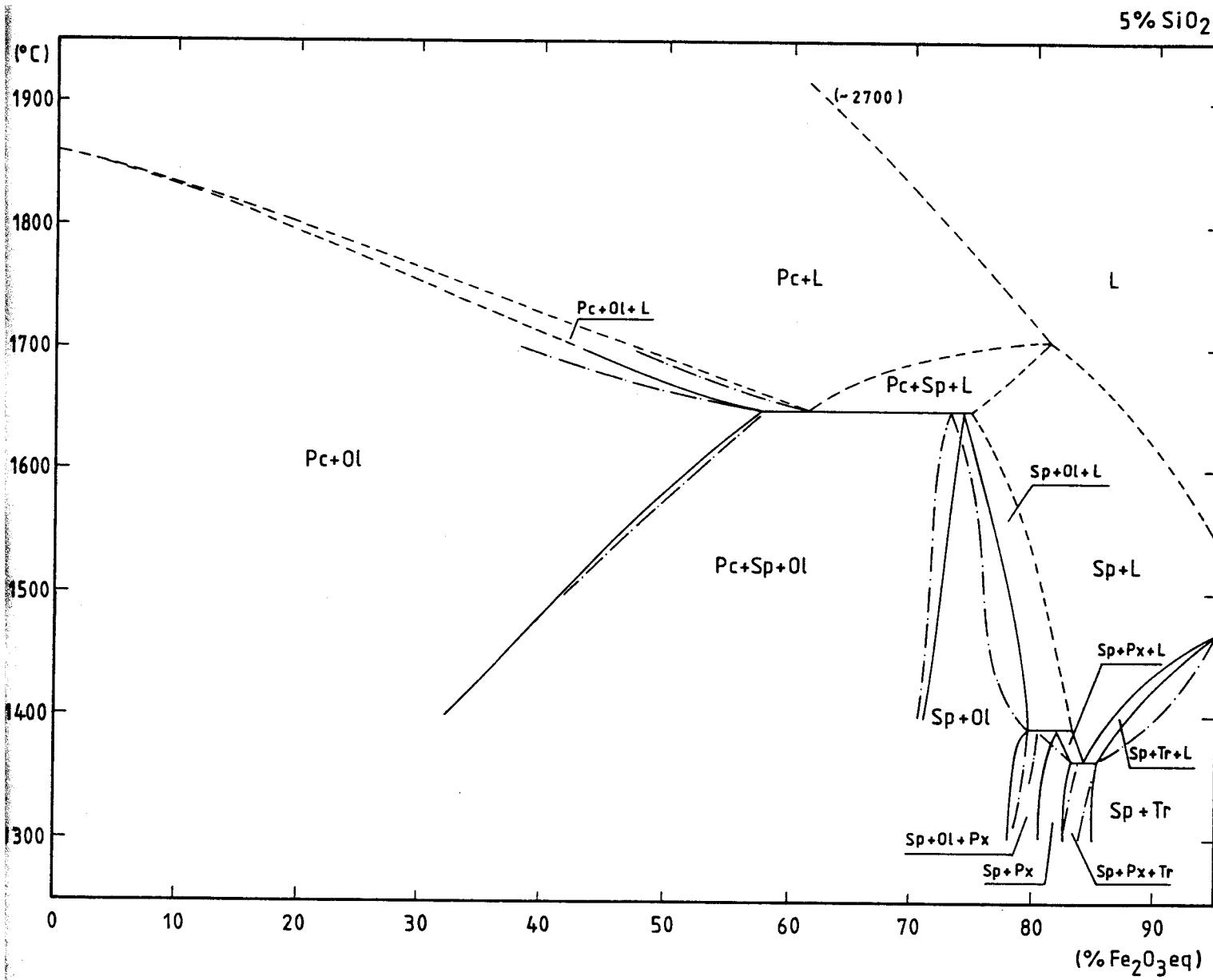


Figura 6.26 - Sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{"FeO"}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ao ar. Secção a 5% SiO_2 (projectada), baseada nos presentes resultados experimentais. Nesta figura e seguintes, as linhas discordantes a traço-ponto são limites de regiões obtidos por ceramografia e as linhas a traço interrompido indicam incerteza experimental ou estimativas para completar qualitativamente a descrição da secção.

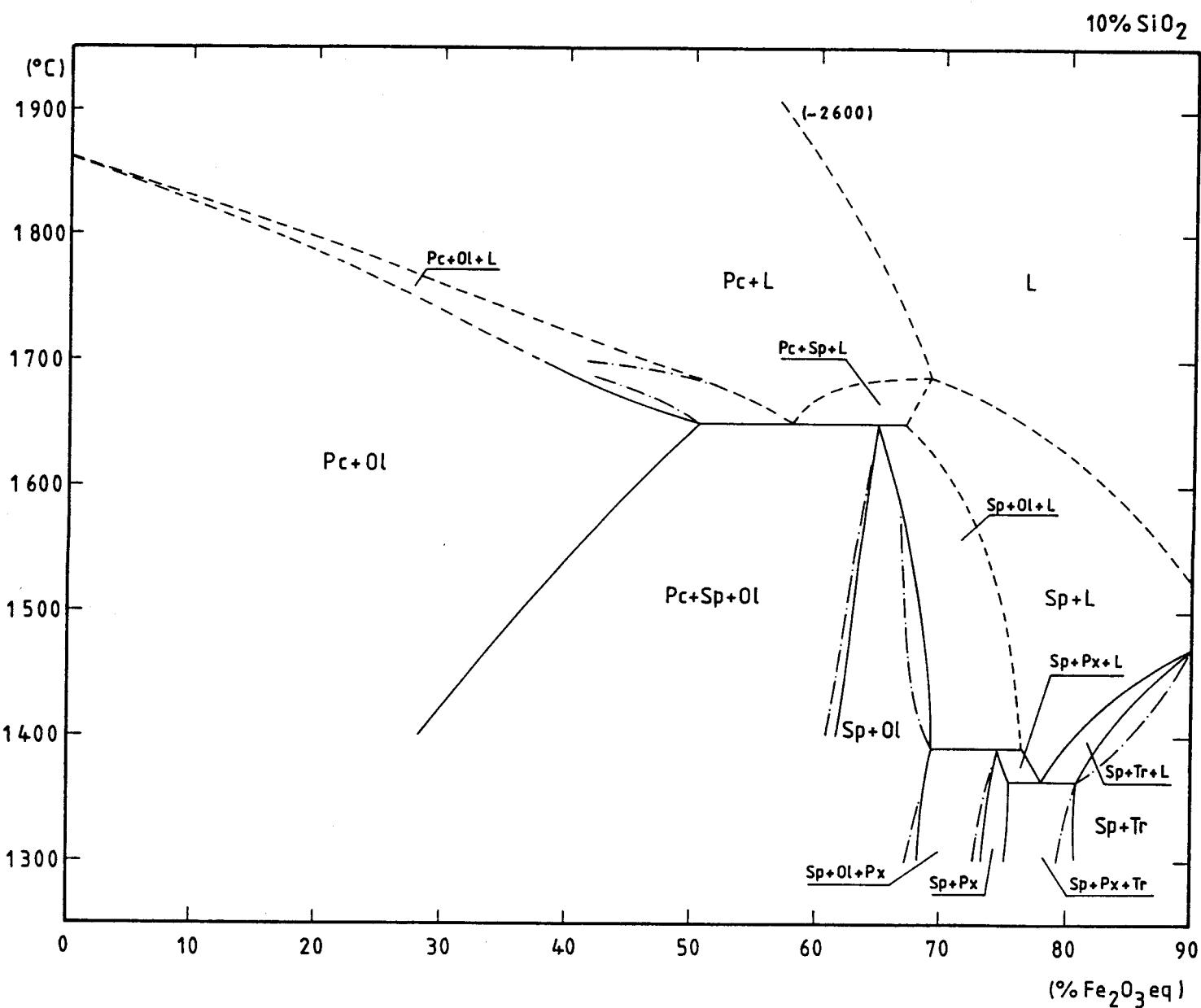


Figura 6.27 - Sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ao ar. Secção a 10% SiO_2 (projectada), baseada nos resultados experimentais.

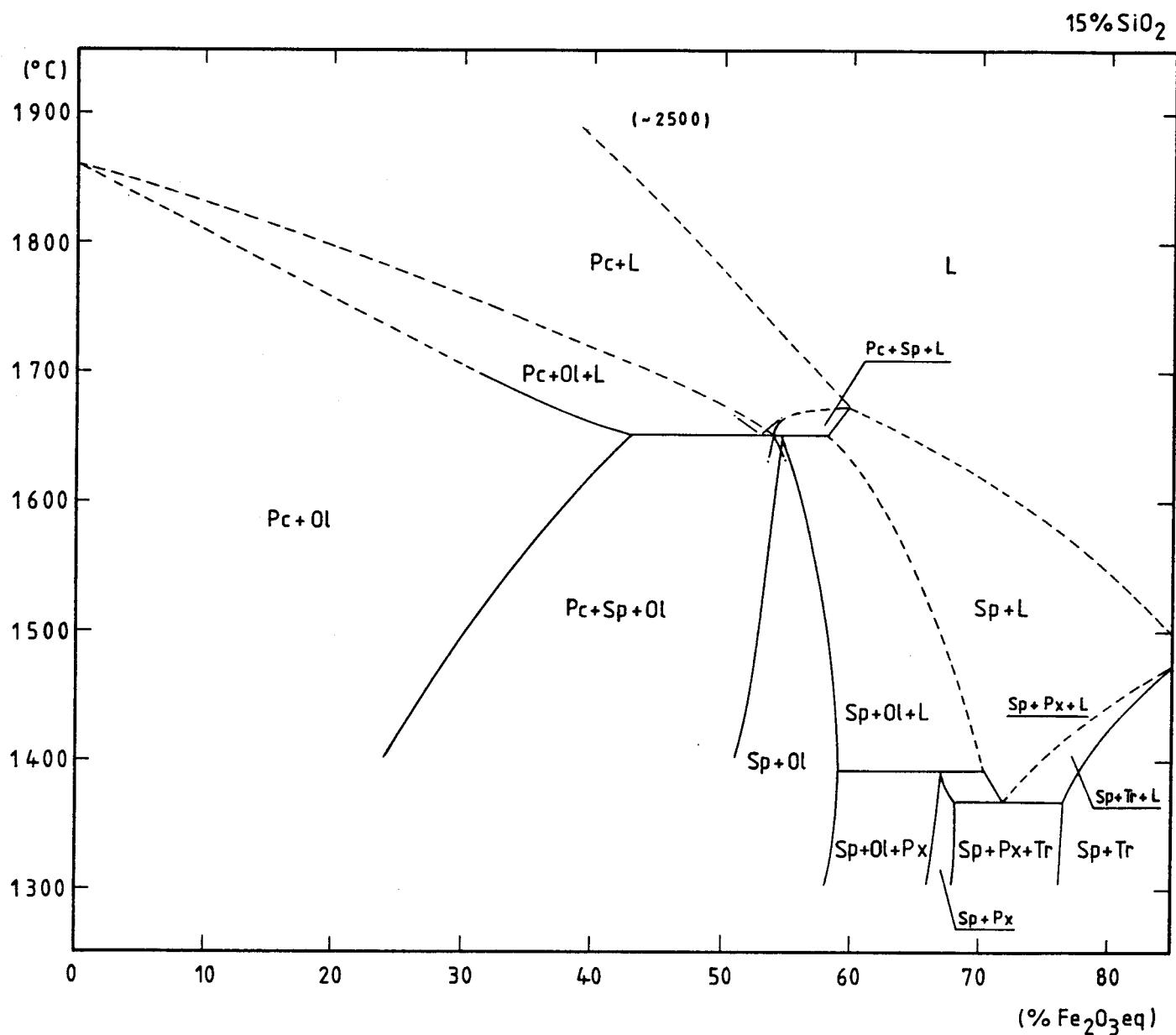


Figura 6.28 - Sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ao ar. Secção a 15% SiO_2 (projectada), baseada nos resultados experimentais.

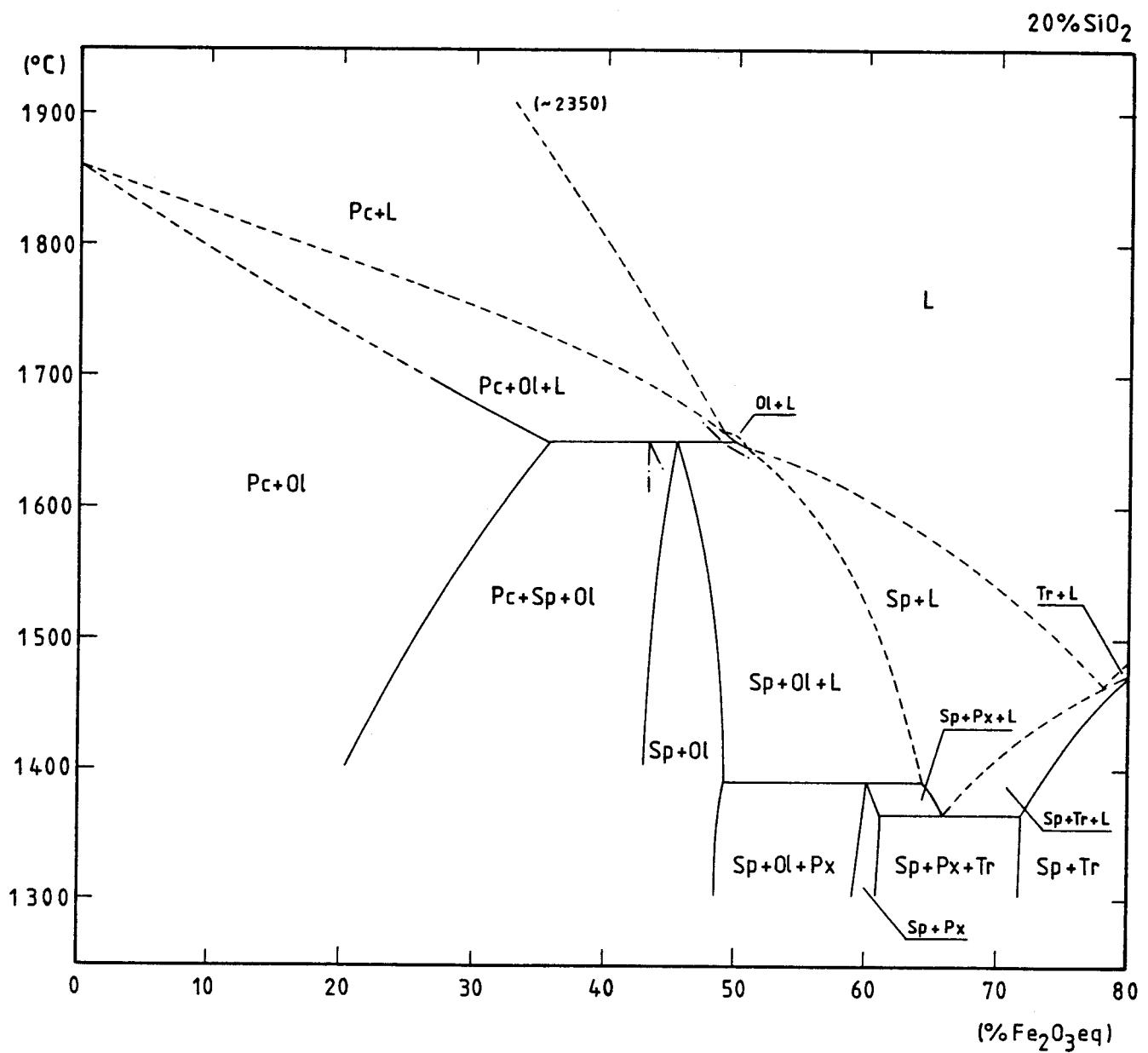


Figura 6.29 - Sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{"FeO"}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ao ar. Secção a $20\% \text{SiO}_2$ (projectada), baseada nos resultados experimentais.

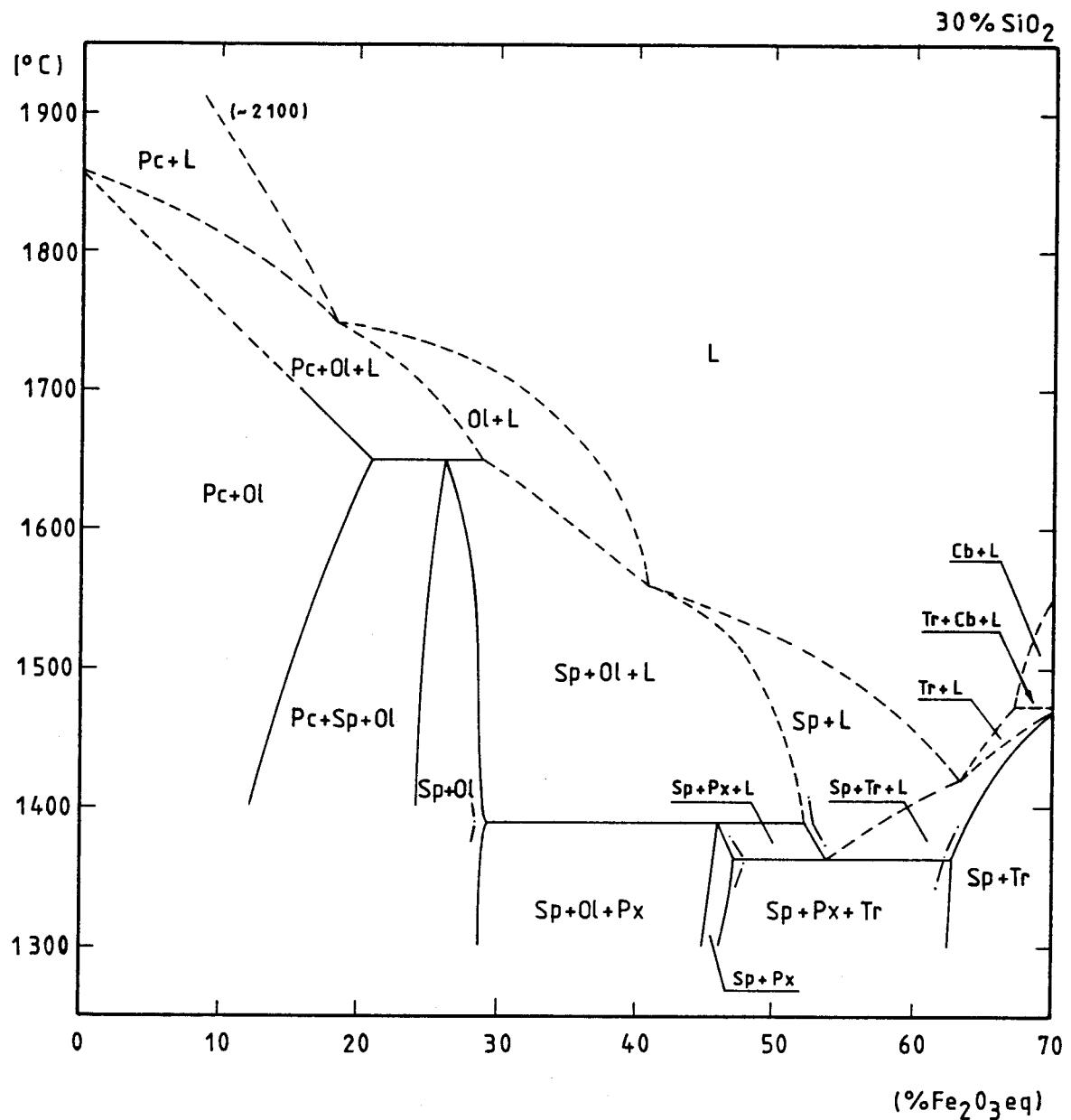


Figura 6.30 - Sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ao ar. Secção a 30% SiO_2 (projectada), baseada nos resultados experimentais.

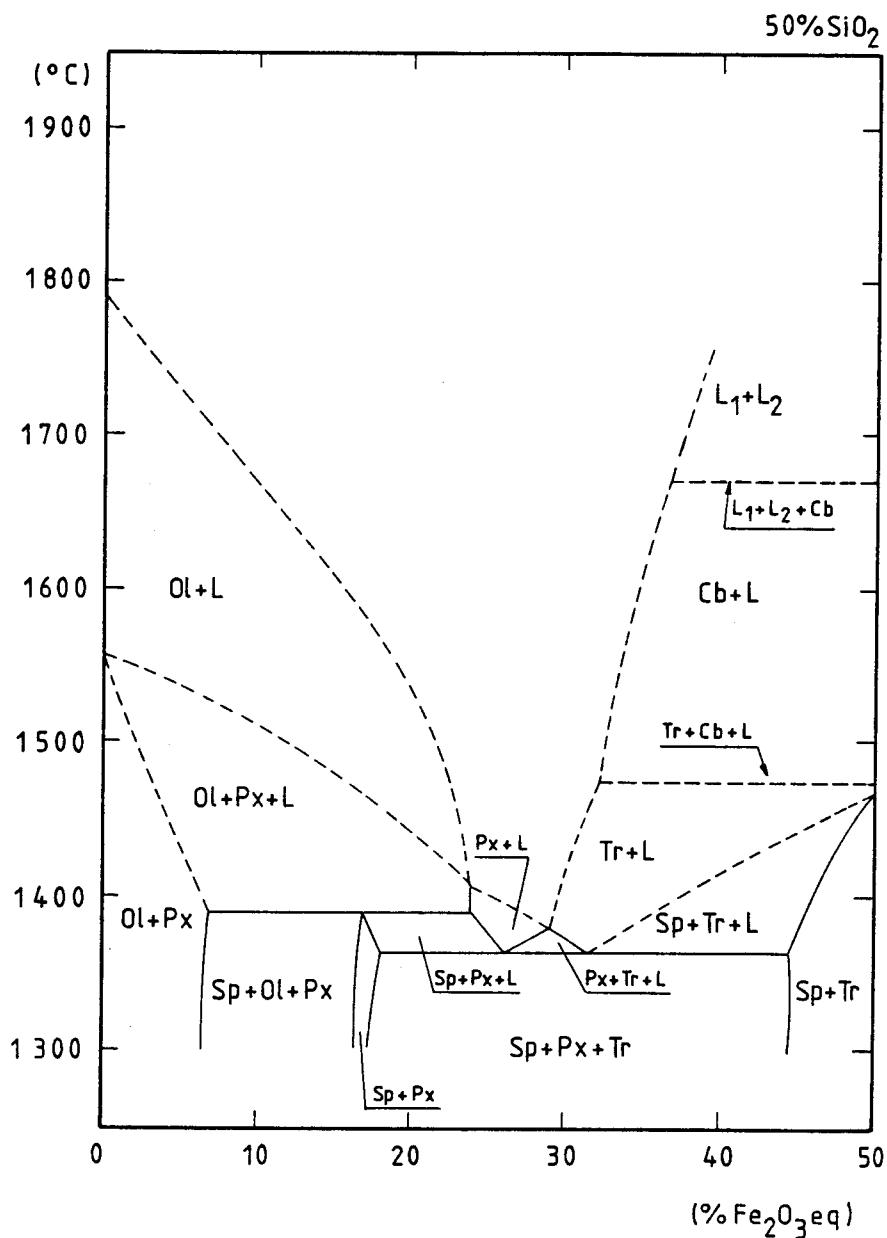


Figura 6.31 - Sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{"FeO"}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ao ar. Secção a 50% SiO_2 (projectada), baseada nos resultados experimentais.

com a Tabela 6.8. Os limites das regiões correspondentes a equilíbrios envolvendo apenas fases sólidas foram determinados a partir dos resultados experimentais de micro-análise retirados das Figuras 6.12 a 6.19. As fronteiras das restantes regiões são as determinadas por ceramografia (nos casos em que tais resultados existem) ou estimadas a partir da extensão dessas regiões às temperaturas invariantes. A ilustração das fronteiras *liquidus* fez-se de acordo com a Figura 6.25, com temperaturas estimadas quer a partir das isotérmicas de Muan e Osborn [1965] para as elevadas concentrações de MgO e para a região de precipitação primária da tridimitite, quer por ajustamento sucessivo durante o traçado das isotérmicas que adiante será mencionado. As linhas estimadas são representadas a traço interrompido, enquanto que as linhas resultantes dos dados ceramográficos, quando não coincidentes com as definidas por análise, são representadas a traço-ponto. A comparação dos resultados obtidos pelos dois métodos experimentais é sobretudo possível nas secções a 5 e 10% SiO₂, para as quais a ceramografia foi mais extensamente aplicada. Verifica-se uma boa concordância na definição da fronteira P_c+O₁-P_c+Sp+O₁, enquanto que as restantes fronteiras descritas pelos dois métodos apresentam diferenças sensíveis, sobretudo na secção a 5% SiO₂. Esses desvios são naturais nas fronteiras dificilmente definíveis por microscopia óptica, devido aos problemas associados com a interpretação de microestruturas, e naquelas outras definidas por difracção de raios X, em resultado do relativamente elevado limite de detecção do método; contudo, no caso da fronteira P_c+Sp+O₁-Sp+O₁ a 5% SiO₂, os desvios não são atribuíveis a uma fonte de erro específica. O exame das secções a 15 e 20% SiO₂ evidencia um certo carácter sistemático no deslocamento da região Sp+O₁ determinada ceramograficamente, no sentido das maiores concentrações de MgO, em relação à mesma região determinada por micro-análise.

As secções quase-isopléticas em sílica foram usadas em conjugação com a Figura 6.25 para fazer a estimativa dos cortes isotérmicos no diagrama, a 1300, 1400, 1500, 1600 e 1700°C (Figuras 6.32 a 6.36) e das isotérmicas *liquidus* do sistema (Figura 6.37). Nos cortes isotérmicos foram tidos em conta o acréscimo de concentração de SiO₂ na periclase à medida que a temperatura aumenta acima de aproximadamente 1500°C [Schlaudt e Roy, 1965] e também as relações no sistema MgO-'FeO'-Fe₂O₃ ao ar [Phillips e outros, 1961; Willsee e White, 1967]. Nota-se que, no estreito intervalo

Tabela 6.8 - Sistema MgO - SiO_2 -" FeO "- Fe_2O_3 ao ar. Limites compositionais das regiões de equilíbrio trifásico e tetrafásico, em função da temperatura, para secções isopléticas entre 5 e 50% SiO_2 , com indicação das regiões limítrofes correspondentes.

Secção (% SiO_2)	Equilíbrio	Temp. (°C)	Limites comps. (% Fe_2O_3 eq.)	Regiões limítrofes
5	$Pc+Sp+O1$	1400	32,2-71	$Pc+O1-Sp+O1$
		1500	41,8-72,4	$Pc+O1-Sp+O1$
		1550	46,2-72,9	$Pc+O1-Sp+O1$
		1600	52 -73,5	$Pc+O1-Sp+O1$
	$Pc+O1+L$	1660	54,3	$Pc+O1$
		1700	43,2	$Pc+O1$
	$Pc+Sp+L$	1660	61	$Pc+L$
	$Sp+O1+L$	1400	79,5	$Sp+O1$
		1500	78	$Sp+O1$
		1600	75,5	$Sp+O1$
		1640	73,8	$Sp+O1$
	$Sp+O1+Px$	1300	78 -80,4	$Sp+O1-Sp+Px$
		1380	79 -81,6	$Sp+O1-Sp+Px$
	$Sp+Px+L$	1380	82	$Sp+Px$
	$Pc+Sp+O1+L$	1650	58	$Pc+O1$
			74	$Sp+O1$
			61	$Pc+O1$
			75	$Sp+L$
	$Sp+Px+Tr$	1300	82,5-85	$Sp+Px-Sp+Tr$
		1350	82,5-85	$Sp+Px-Sp+Tr$

Tabela 6.8 - Continuação

Secção (% SiO ₂)	Equilíbrio	Temp. (°C)	Limites comps. (% Fe ₂ O ₃ eq.)	Regiões limítrofes
5	Sp+Tr+L	1370	84,8	Sp+Tr
		1400	87,6	Sp+Tr
		1440	91,8	Sp+Tr
	Sp+Px+Tr+L	1365	83	Sp+Px
			84	Sp+L
			85,5	Sp+Tr
10	Pc+Sp+L	~1700	~81	L
	Pc+Sp+Ol	~1680	~69	L
		1400	28,2-61,6	Pc+Ol-Sp+Ol
		1500	36,4-63	Pc+Ol-Sp+Ol
		1550	40,4-63	Pc+Ol-Sp+Ol
		1600	45,5-64	Pc+Ol-Sp+Ol
	Pc+Ol+L	1700	37,8	Pc+Ol
		1660	47,5	Pc+Ol
	Pc+Sp+L	1660	57,6-67,4	Pc+L-Sp+L
	Sp+Ol+L	1400	69,5	Sp+Ol
		1500	68,2	Sp+Ol
		1600	66	Sp+Ol
		1640	64,5	Sp+Ol
	Sp+Ol+Px	1300	68,2-73,2	Sp+Ol-Sp+Px
		1380	69 -74,5	Sp+Ol-Sp+Px
	Sp+Px+L	1380	74,7	Sp+Px

Tabela 6.8 - Continuação

Secção (% SiO ₂)	Equilíbrio	Temp. (°C)	Limites comps. (% Fe ₂ O ₃ eq.)	Regiões limítrofes
10	Pc+Sp+Ol+L	1650	50,5	Pc+Ol
			64,8	Sp+Ol
			57,8	Pc+L
			66,8	Sp+L
	Sp+Ol+Px+L	1390	69	Sp+Ol
			74,5	Sp+Px
			76,7	Sp+L
	Sp+Px+Tr	1300	75,1-80,6	Sp+Px-Sp+Tr
		1350	75,5-80,8	Sp+Px-Sp+Tr
	Sp+Tr+L	1370	80,2	Sp+Tr
		1400	83	Sp+Tr
		1440	86,8	Sp+Tr
	Sp+Px+Tr+L	1365	75,5	Sp+Px
			78	Sp+L
			80,8	Sp+Tr
15	Pc+Sp+L	1670	~60	L
	Pc+Ol+Sp	1400	24,2-52,2	Pc+Ol-Sp+Ol
		1500	31 -53,2	Pc+Ol-Sp+Ol
		1550	34,5-53,2	Pc+Ol-Sp+Ol
		1600	38,9-54,4	Pc+Ol-Sp+Ol
	Pc+Ol+L	1660	40,5	Pc+Ol
		1700	32,2	Pc+Ol
	Pc+Sp+L	1660	54,2	Pc+L
			59,3	Sp+L

Tabela 6.8 - Continuação

Secção (% SiO ₂)	Equilíbrio	Temp. (°C)	Limites comps. (% Fe ₂ O ₃ eq.)	Regiões limítrofes
15	Sp+Ol+L	1400	59,2	Sp+Ol
		1500	58,3	Sp+Ol
		1600	56,4	Sp+Ol
		1640	55	Sp+Ol
	Sp+Ol+Px	1300	58,2-66,1	Sp+Ol-Sp+Px
		1380	59 -67,2	Sp+Ol-Sp+Px
	Sp+Px+L	1380	67,4	Sp+Px
	Pc+Sp+Ol+L	1650	43	Pc+Ol
			55,1	Sp+Ol
			54,2	Pc+L
			58,5	Sp+L
	Sp+Ol+Px+L	1390	59	Sp+Ol
			67,3	Sp+Px
			70,5	Sp+L
	Sp+Px+Pr	1300	68 -76	Sp+Px-Sp+Tr
		1350	68,2-76,2	Sp+Px-Sp+Tr
	Sp+Tr+L	1370	75,8	Sp+Tr
		1400	78,2	Sp+Tr
		1440	82	Sp+Tr
	Sp+Px+Tr+L	1365	68,2	Sp+Px
			72	Sp+L
			76,3	Sp+Tr
20	Pc+Sp+Ol	1400	20,2-43	Pc+Ol-Sp+Ol
		1500	25,6-43,8	Pc+Ol-Sp+Ol
		1550	28,8-43,8	Pc+Ol-Sp+Ol
		1600	32,2-44,9	Pc+Ol-Sp+Ol

Tabela 6.8 - Continuação

Secção (% SiO ₂)	Equilíbrio	Temp. (°C)	Limites comps. (% Fe ₂ O ₃ eq.)	Regiões limitrofes
20	Pc+O1+L	1650	~49	L
		1660	33,8	Pc+O1
		1700	26,7	Pc+O1
	Sp+O1+L	1400	49,2	Sp+O1
		1500	48,5	Sp+O1
		1600	46,9	Sp+O1
		1640	45,5	Sp+O1
		1650	~51	L
	Sp+O1+Px	1300	48,5-59	Sp+O1-Sp+Px
		1380	49 -60	Sp+O1-Sp+Px
	Sp+Px+L	1380	60,1	Sp+Px
	Pc+Sp+O1+L	1650	35,8	Pc+O1
			45,5	Sp+O1
			50	O1+L
	Sp+O1+Px+L	1390	49,1	Sp+O1
			60,1	Sp+Px
			64,4	Sp+L
	Sp+Px+Tr	1300	60,8-71,6	Sp+Px-Sp+Tr
		1350	61,2-71,8	Sp+Px-Sp+Tr
	Sp+Tr+L	1370	71,2	Sp+Tr
		1400	73,7	Sp+Tr
		1440	77,1	Sp+Tr
		~1460	~78	L
	Sp+Px+Tr+L	1365	61	Sp+Px
			66	Sp+L
			71,8	Sp+Tr

Tabela 6.8 - Continuação

Secção (% SiO ₂)	Equilíbrio	Temp. (°C)	Limites comps. (% Fe ₂ O ₃ eq.)	Regiões limítrofes
30	Tr+Cb+L	~1470	67	L
	Pc+Sp+O1	1400	12,2-24,2	Pc+O1-Sp+O1
		1500	15 -24,8	Pc+O1-Sp+O1
		1550	17,1-24,8	Pc+O1-Sp+O1
		1600	19 -25,9	Pc+O1-Sp+O1
	Pc+O1+L	1660	20	Pc+O1
		1700	15,7	Pc+O1
		~1750	~18,5	L
	Sp+O1+L	1400	29	Sp+O1
		1500	28,8	Sp+O1
		1550	~44	L
		1600	28	Sp+O1
		1640	26,8	Sp+O1
	Sp+O1+Px	1300	28,8-44,9	Sp+O1-Sp+Px
		1380	29 -45,6	Sp+O1-Sp+Px
	Sp+Px+L	1380	45,6	Sp+Px
	Pc+Sp+O1+L	1650	21	Pc+O1
			26,3	Sp+O1
			29	O1+L
	Sp+O1+Px+L	1390	29,2	Sp+O1
			45,8	Sp+Px
			52,2	Sp+L
	Sp+Px+Tr	1300	46,1-62,4	Sp+Px-Sp+Tr
		1350	47 -62,8	Sp+Px-Sp+Tr

Tabela 6.8 - Continuação

Secção (% SiO ₂)	Equilíbrio	Temp. (°C)	Limites comps. (% Fe ₂ O ₃ eq.)	Regiões limitrofes
30	Sp+Tr+L	1370	62,2	Sp+Tr
		1400	64,3	Sp+Tr
		~1420	~63,5	L
		1440	67,3	Sp+Tr
	Sp+Px+Tr+L	1365	47	Sp+Px
			53,8	Sp+L
			62,7	Sp+Tr
	Ol+Px+L	~1400	~24	L
		~1380	~29	L
		1470	~32	L
50	Sp+Ol+Px	1300	~ 6,5-16,3	Ol+Px-Sp+Px
		1380	~ 6,8-16,8	Ol+Px-Sp+Px
	Sp+Px+L	1380	16,8	Sp+Px
	Sp+Ol+Px+L	1390	6,8	Ol+Px
			16,9	Sp+Px
			24	Px+L
	Sp+Px+Tr	1300	17,1-44,4	Sp+Px-Sp+Tr
		1350	18,8-45	Sp+Px-Sp+Tr
	Sp+Tr+L	1370	44,4	Sp+Tr
		1400	45,9	Sp+Tr
		1440	48	Sp+Tr

Tabela 6.8 - Continuação

Secção (% SiO ₂)	Equilíbrio	Temp. (°C)	Limites comps. (% Fe ₂ O ₃ eq.)	Regiões limítrofes
50	Sp+Px+Tr+L	1365	17,7	Sp+Px
			26,1	Px+L
			31,5	Tr+L
			44,6	Sp+Tr
	L ₁ +L ₂ +Cb	~1680	~37	L ₁ +L ₂
		~1790	00,0	L

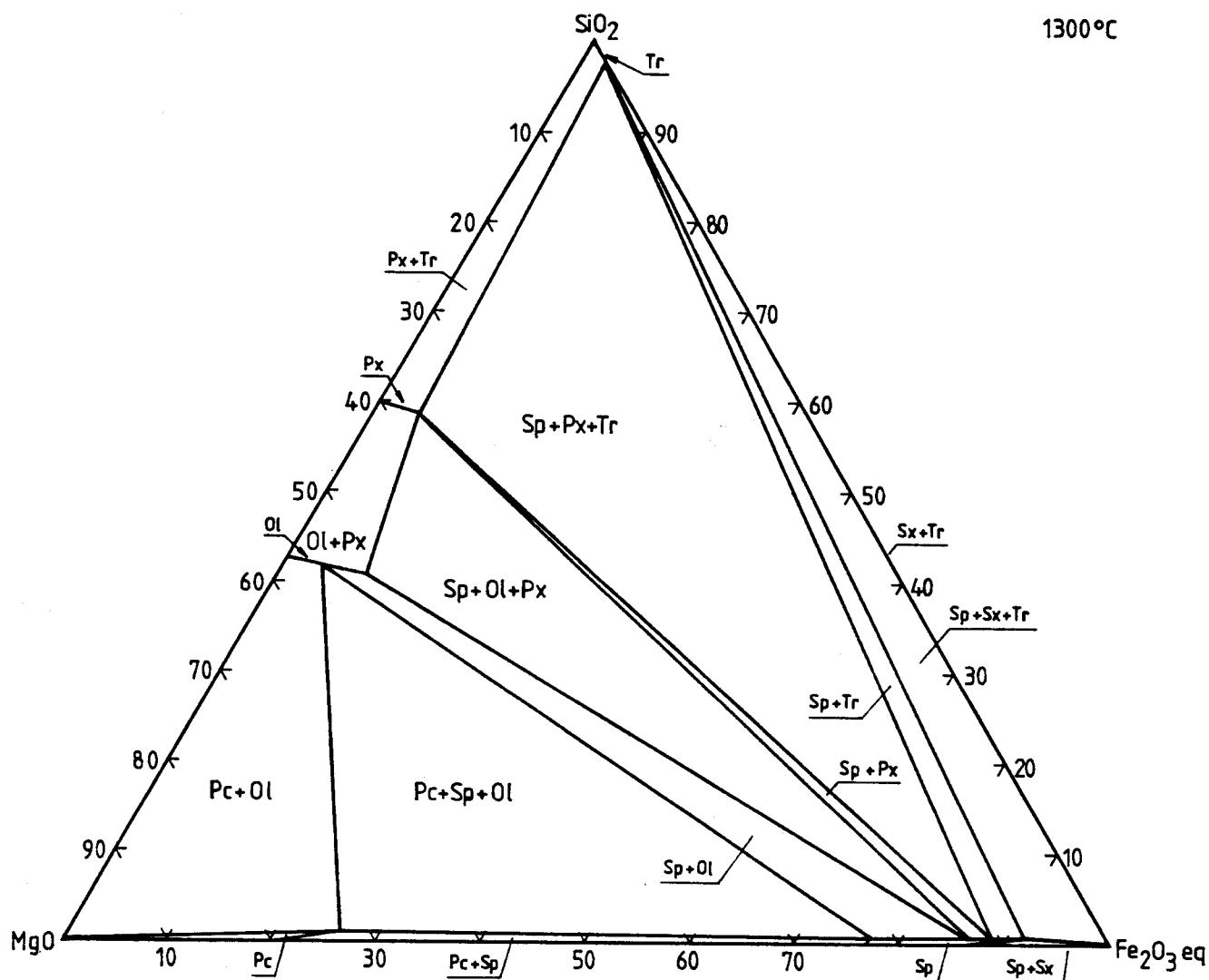


Figura 6.32 - Sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{"FeO"}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ao ar. Isotérmica de 1300°C , de acordo com os resultados do presente trabalho (Figuras 6.25 a 6.31).

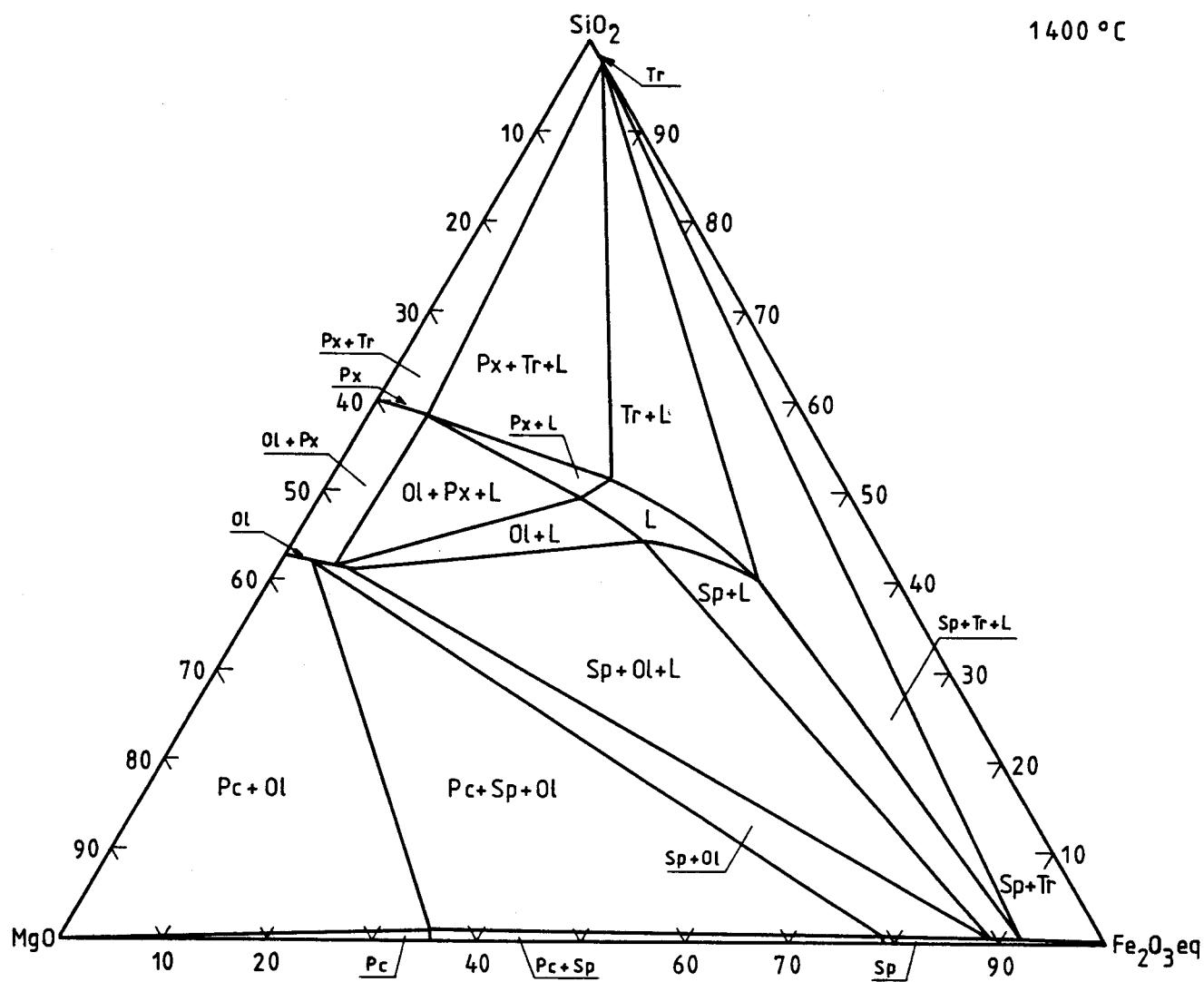


Figura 6.33 - Sistema MgO-SiO₂-''FeO''-Fe₂O₃ ao ar. Isotérmica de 1400°C.

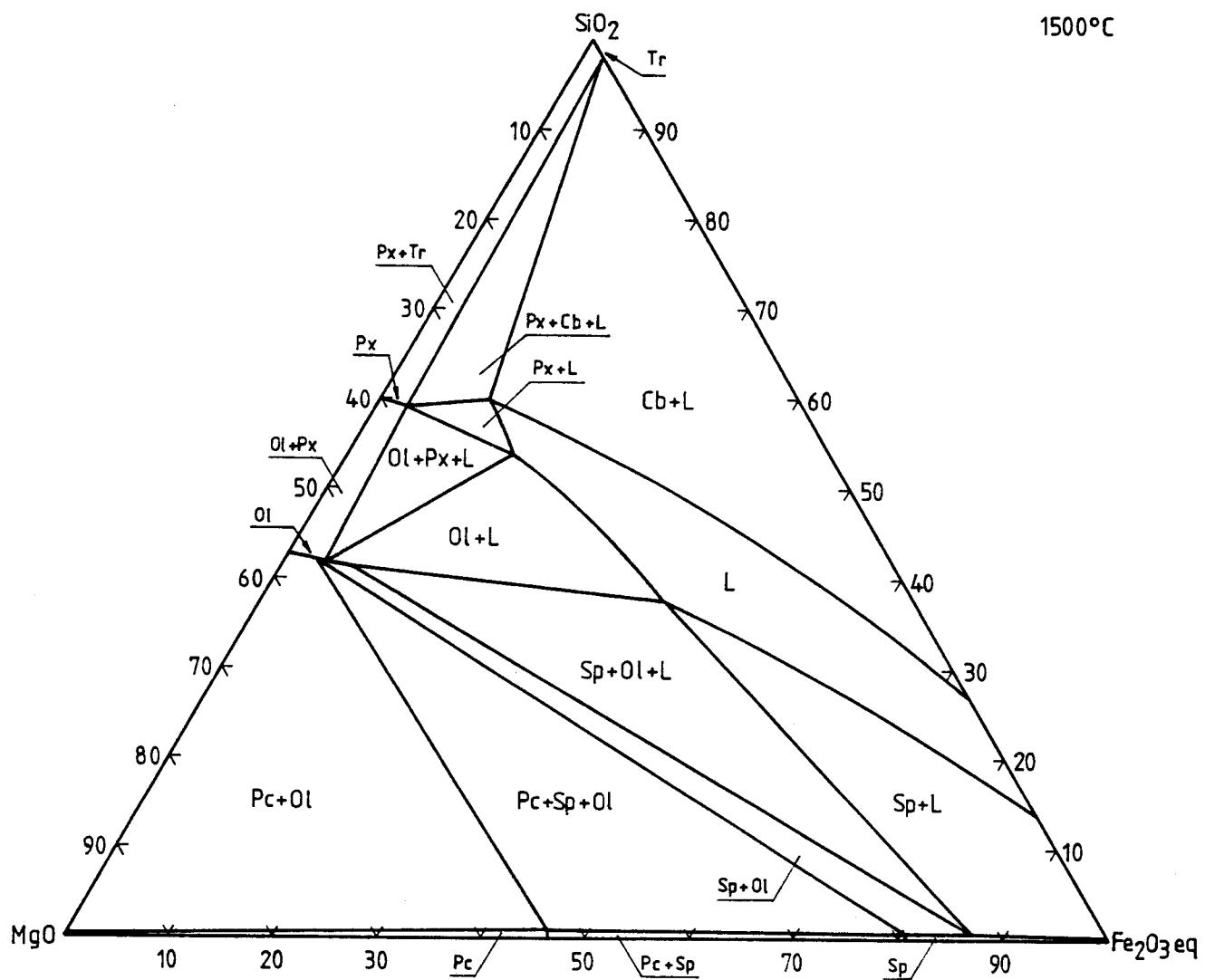


Figura 6.34 - Sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{"FeO"}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ao ar. Isotérmica de 1500°C .

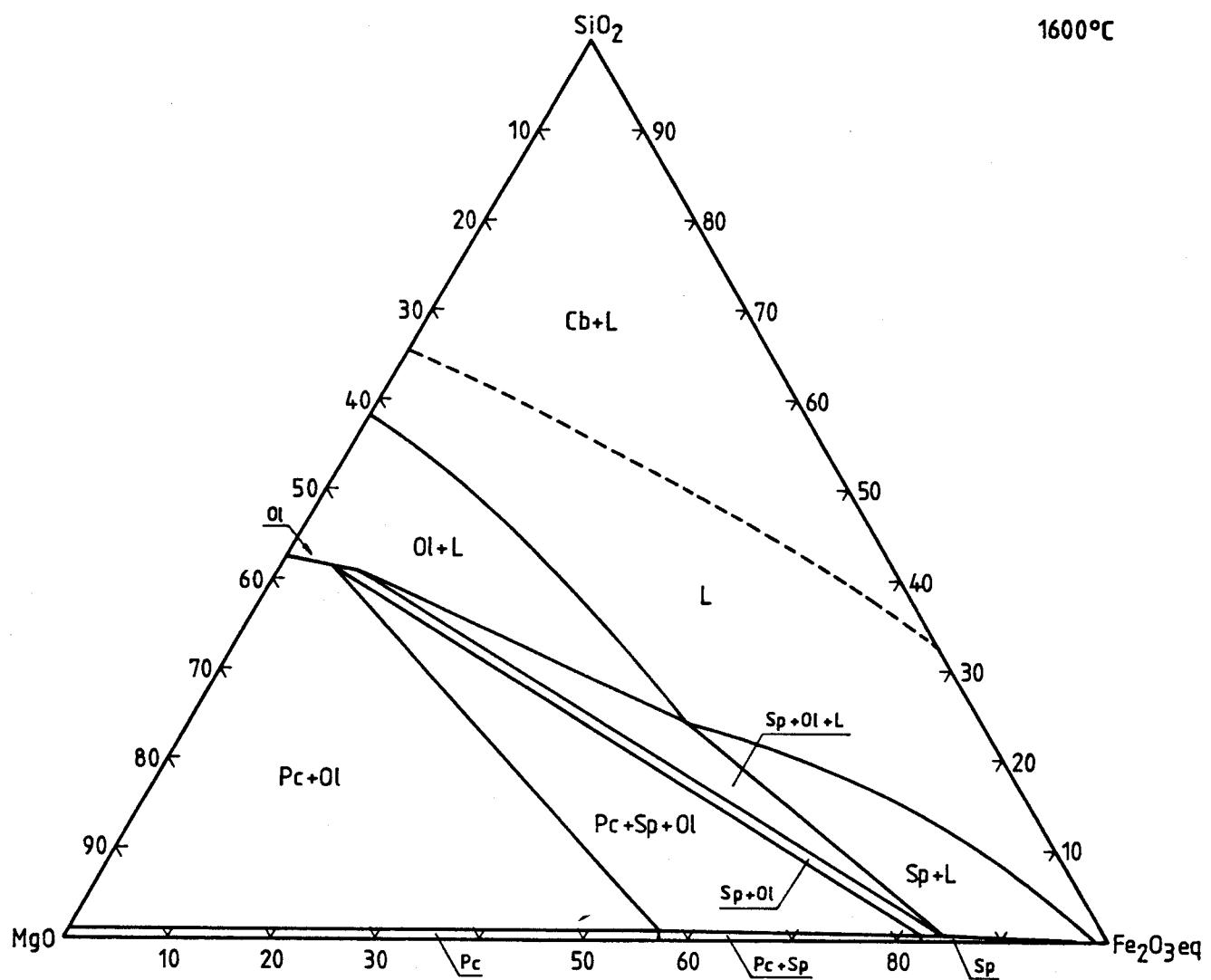


Figura 6.35 - Sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{"FeO"}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ao ar. Isotérmica de 1600°C .

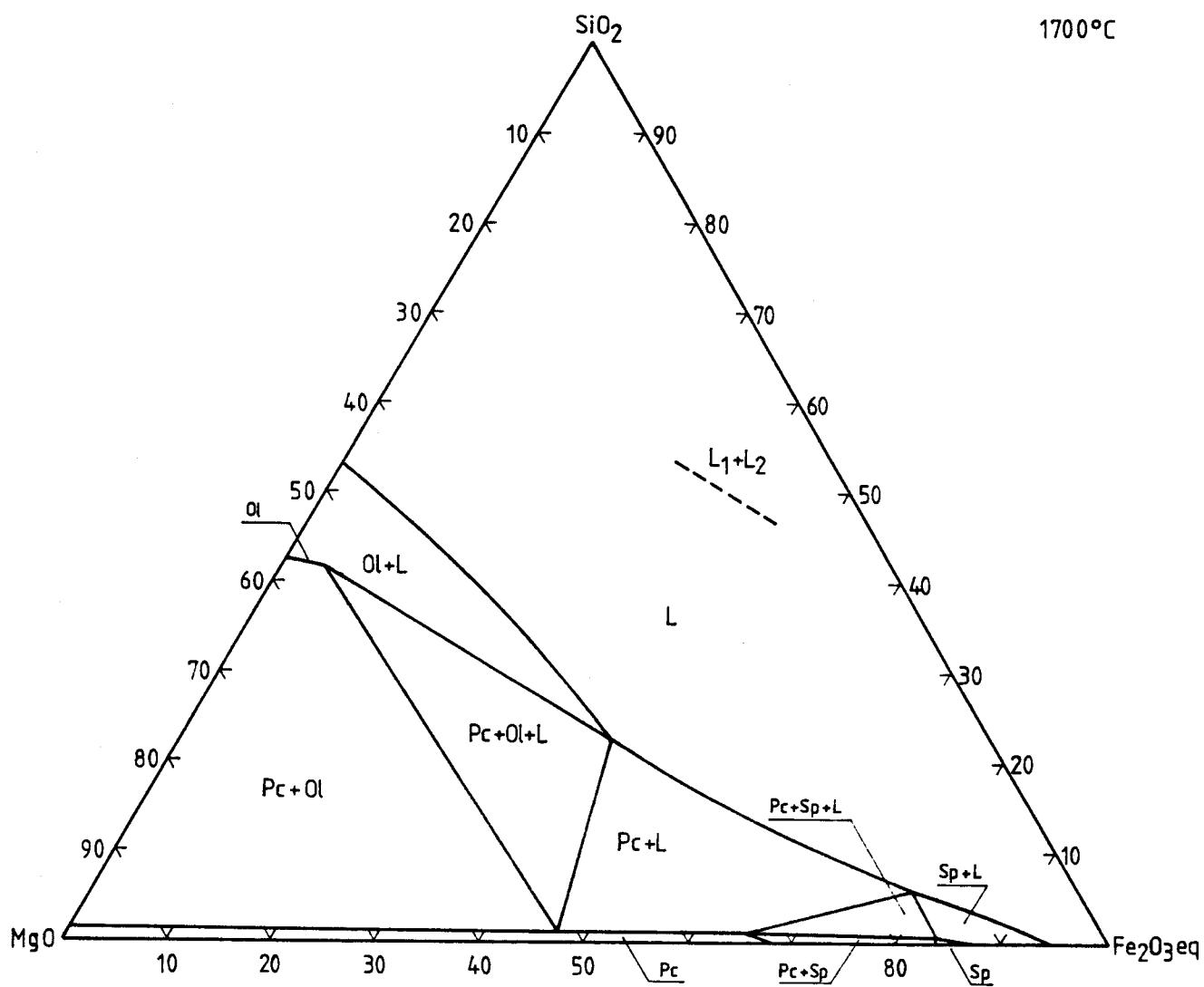


Figura 6.36 - Sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{"FeO"}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ao ar. Isotérmica de 1700°C .

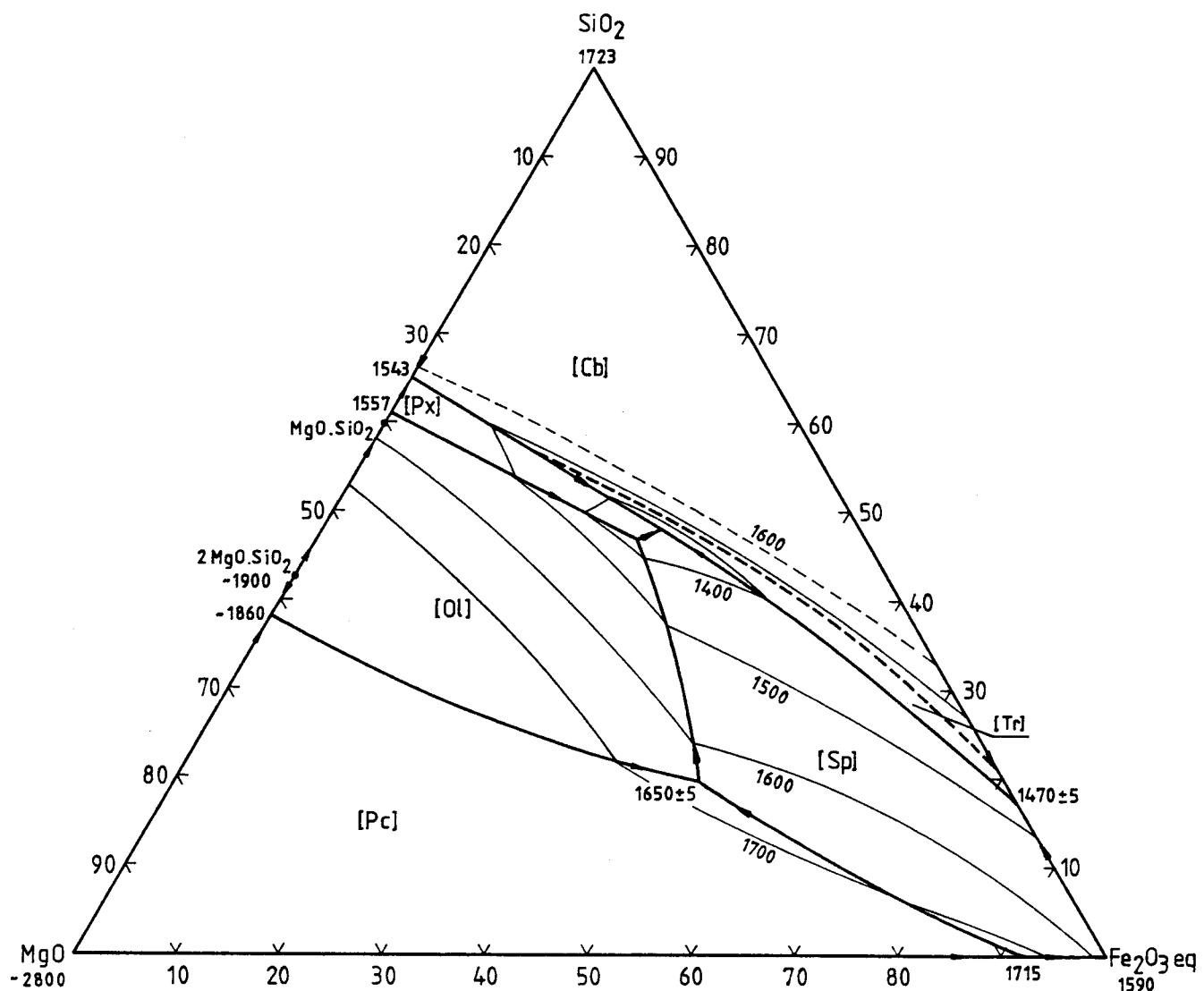


Figura 6.37 - Sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{"FeO"}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ao ar. Superfície *liquidus* e isotérmicas, construídas de acordo com as Figuras 6.25 e 6.32 a 6.36. A traço interrompido, linha *liquidus* univariante e isotérmica de 1600°C segundo Muan e Osborn |1956|.

de solubilidade da sílica na periclase e na espinela, foi necessário deflectir os limites de solubilidade do óxido de ferro na espinela e na periclase e da magnésia na espinela (no sentido dos maiores valores da razão $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{eq}/\text{MgO}$ à medida que o teor de sílica aumenta) de modo a fazê-los coincidir, no sistema MgO-óxido de ferro, com os obtidos por investigações anteriores [Phillips e outros, 1961; Willshee e White, 1967]. Esta deflexão, provocada por pequenas concentrações de sílica, é notória a baixas temperaturas (1300°C). Uma indicação de que este efeito pode verificar-se na espinela é fornecida pelos resultados de micro análise da presente investigação (Figuras 6.33 a 6.35 e 6.51 a 6.53) para o equilíbrio Sp+Ol+L, que mostram, às mais baixas temperaturas, um forte aumento da razão $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{eq.}/\text{MgO}$ na espinela saturada com sílica.

Da Figura 6.37 é evidente o decréscimo monotônico das temperaturas *liquidus* de equilíbrio Sp+Ol+L, que é implicado pelo tipo de equilíbrio a 1650°C . Esta característica contraria a evolução anteriormente proposta [Muan e Osborn, 1956] que previa um máximo relativo na respectiva linha *liquidus* univariante, na vizinhança da composição do líquido em equilíbrio a 1650°C . É interessante notar que máximos análogos têm sido propostos para sistemas $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{R}_2\text{O}_3$ ($\text{R}=\text{Al}, \text{Cr}$) [Muan, 1965] em que os catiões dos sesquióxidos são essencialmente insolúveis na olivina (forsterite), contrariamente ao que acontece com o ferro.

A Tabela 6.9 sumaria os aspectos mais relevantes dos equilíbrios invariantes no sistema, tal como resultam da presente investigação.

6.1.4. Conclusões

Pelo exposto nas secções precedentes, os resultados da presente investigação no sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{"FeO"}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ao ar permitem chegar às seguintes conclusões mais importantes:

- a) O equilíbrio periclase + espinela + olivina + líquido + (gás), que ocorre à temperatura de $1650 \pm 5^\circ\text{C}$, é do tipo 3 e não do tipo 1 (eutético) como anteriormente fora estabelecido [Muan e Osborn, 1956]. Esta conclusão, adiantada por Correia e White [1984] com base em resultados ceramográficos, foi confirmada por micro-análise.

Tabela 6.9 - Equilíbrios invariantes no sistema MgO - SiO_2 -" FeO "- Fe_2O_3 ao ar,
 Tipos e temperaturas de equilíbrio e composições das fases
 segundo esta investigação e, entre parêntesis, segundo Muan e
 Osborn [1956] e Speidel e Osborn [1967].

Tipo	temp. ($^{\circ}C$)	Fase	%MgO	% SiO_2		% Fe_2O_3 eq.	
3 (1)	1650±5 (1680)	Pc	35,1	1,0		63,8	
		Sp	16,6	0,4		83	
		O1	54,3	41,2		4,5	
		L	29,5 (40)	19,5 (13)	51	(47)	
3 (3)	1390±5 (1375)	Sp	11,4 (13,5)	0,5	(~0)	88,1	(86,5)
		O1	51,2 (50)	40,5	(41)	8,3	(9)
		Px	36,5 (37)	57,7	(58)	5,8	(5)
		L	22 (18)	47	(40)	31	(42)
1 (1)	1365±5 (1365)	Sp	10,0 (12,5)	0,5	(~0)	89,5	(87,5)
		Px	35,7 (37)	57,8	(57,5)	6,5	(5,5)
		Tr	0,1 (~0)	97,9 (~100)	2	(~0)	
		L	19,3 (16)	47,7 (44)	33	(40)	

- b) As temperaturas *liquidus* de equilíbrio univariante espinela + olivina + líquido decrescem monotonicamente, desde 1650°C, à medida que o teor de sílica nas misturas aumenta. Esta característica da linha *liquidus* é consequência do tipo de equilíbrio a 1650°C e contraria a evolução

anteriormente proposta [Muan e Osborn, 1956].

- c) As composições da fase líquida nos equilíbrios invariantes são apreciavelmente diferentes das encontradas por Muan e Osborn [1956] e Speidel e Osborn [1967].
- d) A razão $MgO/(Fe_2O_3\text{ eq.})$ na periclase em equilíbrio univariante apresenta uma larga variação (0,48 a 1,80 às temperaturas investigadas) enquanto que, na espinela, essa variação é menor (0 a 0,27).
- e) A olivina e a piroxena têm composições muito aproximadas da estequiometria no que respeita à razão sílica/(óxido de ferro + magnésia). O teor de óxido de ferro é baixo e varia num pequeno intervalo (2,8 a 8,6% $Fe_2O_3\text{ eq.}$ para a olivina; 5,4 a 9,3% para a piroxena).
- f) A tridimitite não dissolve magnésio mas é susceptível de apresentar uma contaminação de ferro não desprezável (superior a 2% de $Fe_2O_3\text{ eq.}$).
- g) O silício e o magnésio são praticamente insolúveis na hematite.
- h) Adições simultâneas de sílica e óxido de ferro à magnésia promovem um abaixamento nas temperaturas *liquidus* de precipitação primária da periclase e restringem o domínio composicional de estabilidade desta fase, favorecendo a formação de espinela e silicatos.
- i) Contrariamente aos sistemas $Mg-SiO_2-Al_2O_3$ e $MgO-SiO_2-Cr_2O_3$ [Muan, 1965] a espinela do sistema em estudo solubiliza no líquido a temperaturas relativamente baixas, pelo que o efeito de ligação de espinela nas microestruturas constituídas por espinela, periclase e líquido não assume neste sistema a importância que tem naqueles.
- j) A cada teor de SiO_2 corresponde uma composição crítica de óxido de ferro para a qual a periclase deixa de ser estável a temperaturas sub-invariantes. Esta instabilização é acompanhada por um acentuado decréscimo das temperaturas *solidus*.

6.2. SISTEMA $MgO-SiO_2$ -" FeO "- Fe_2O_3 - Cr_2O_3 AO AR

6.2.1. Ceramografia e difracção de raios X.

O estudo deste sistema foi limitado à vizinhança do equilíbrio univariante $Sp+Ol+Px+L$. Escolheu-se para o efeito a secção a 30% SiO_2 por esta apresentar, no sistema sem Cr_2O_3 , um extenso intervalo de valores da

razão MgO/Fe₂O₃ eq. para as misturas que exibem aquele equilíbrio (Figura 6.8) e permitir assim, em princípio, uma maior flexibilidade composicional, de modo a que o mesmo equilíbrio seja verificado na presença de óxido de crómio.

Os resultados relativos às secções a 30% SiO₂ e a 5, 10, 20 e 30% Cr₂O₃, listados nas Tabelas 6.10 a 6.13, estão representados nas Figuras 6.38 a 6.41, em projecção no plano temperatura - % MgO - % Fe₂O₃ eq. Verifica-se que o acréscimo na concentração de Cr₂O₃ nas misturas desloca os equilíbrios no sentido das temperaturas mais elevadas e dos maiores teores de MgO e ainda que, apesar da incerteza na determinação das fronteiras das regiões, parece estreitar a gama de concentrações que apresentam o equilíbrio das quatro fases condensadas.

Na Figura 6.42 apresenta-se a previsão dos domínios compostionais para as regiões Sp+Ol+Px e Sp+Px, às temperaturas *solidus*, para o corte a 30% SiO₂ no sistema (traço fino). Tal previsão baseia-se na secção a 30% SiO₂ do diagrama MgO-SiO₂-óxido de ferro ao ar (Figura 6.30) e no corte expectável a 30% SiO₂ na superfície *solidus* do sistema MgO-SiO₂-Cr₂O₃ (ver Figura 4.16 ou 4.17). Na mesma Figura 6.42 as regiões expectáveis são comparadas com a estimativa obtida a partir dos resultados experimentais, de acordo com a Tabela 6.14, extraída das Figuras 6.38 a 6.41. A Figura 6.42 apresenta ainda as isotérmicas de 1400, 1450 e 1500°C estimadas com base nos dados tabelados; da Figura 4.16 se conclui que a isotérmica *solidus* de 1550°C na região Sp+Ol+Px coincidirá com a base do triângulo compostional. A estimativa experimental indica que a concentração de MgO varia pouco ao longo das fronteiras da região Sp+Ol+Px, o que está de acordo com o comportamento expectável; no entanto, as fronteiras experimentais estão deslocadas em relação às previstas, no sentido das menores concentrações de MgO. Este desvio é admissível para a fronteira Sp+Ol+Px - Sp+Px se se considerar que o intervalo de composições das misturas ensaiadas é de 5% Fe₂O₃, pelo que correcções dentro deste intervalo podem fazer coincidir a linha experimental com a previsível. No caso da fronteira Sp+Ol - Sp+Ol+Px os desvios podem resultar de erros experimentais e/ou da não rectilinearidade da fronteira, contrariamente ao suposto. Erros experimentais estão eventualmente associados ao método difractométrico, usado para definir o início de formação de piroxena; no entanto os desvios são demasiadamente acentuados, sobretudo para os maiores teores de Cr₂O₃, para que possam ser exclusivamente provocados por este factor. Os resultados experimentais

Tabela 6.10 - Secção a 30% SiO₂ - 5% Cr₂O₃ no sistema MgO-SiO₂- "FeO"-Fe₂O₃-Cr₂O₃ ao ar. Identificação microestrutural por ceramografia, DRX e micro-análise.

Composição	Equilibração (°C)	Ceramografia	DRX/MA	Ref. Amostra
30-40-25-05	1430	3,5	Sp+Ol+(Px)	K174
	1420	3	Sp+Ol	K173
	1410	3	Sp+Ol	K172
	1400	3	Sp+Ol	K171
	1390	3	Sp+Ol	K161
30-38-27-05	1440	7	Sp+Ol	K204
	1400	12	Sp+Ol+Px	K203
30-35-30-05	1600	1	Sp+Sl+L	Ol(ma) K218
	1540	1,5	Sp+Sl+L	Ol(ma) K217
	1471	5	Sp+Sl+L; Ol	Sp+Ol+L(ma) K 26
	1460	12	Sp+Sl+L; Ol	K 25
	1451	9	Sp+Sl+L; Ol	K 24
	1440	12	Sp+Sl+L; Ol	K 23
	1430	4	Sp+Sl+L; Ol	K 22
	1430	4	Sp+Ol	K 35
	1419	12	Sp+Ol+Px+L	K 49
	1410	10	Sp+Ol+Px+L	SP+Ol+Px K 33
	1404	7	Sp+Ol+Px+L(v)	K 81
	1405	4	Sp+Ol+Px	K164
	1399	5	Sp+Ol+Px+(L)	K 32
	1395	5	Sp+Ol+Px+(L)	K 51
	1391	12	Sp+Ol+Px	Sp+Ol+Px K 11
	1371	12	Sp+Ol+Px	Sp+Ol+Px K 10
	1352	20	Sp+Ol+Px	K 9

Tabela 6.10 - Continuação

Composição		Equilibração (°C)		Ceramografia	DRX/MA	Ref. Amostra
30-30-35-05	1439	5		Sp+O1+L	Sp+O1	K 39
	1430	4		Sp+(Px)+L		K 21
	1430	12		Sp+O1+L	Sp+O1	K 36
	1425	6			Sp+O1+Px	K 50
	1425	4		Sp+O1+(Px)+L	Sp+O1	K 78
	1425	12			Sp+O1+Px(v)	K101
	1421	12		Sp+O1+Px+L		K 20
	1421	12			Sp+O1+Px	K 27
	1410	12		Sp+O1+Px+L		K 19
	1405	12		Sp+O1+Px+L		K 52
	1404	3,5			Sp+O1+Px	K166
	1401	12		Sp+O1+Px		K 14
	1380	14		Sp+O1+Px		K 13
	1362	10		Sp+O1+Px		K 12
30-25-40-05	1439	10		Sp+O1+L	Sp+O1	K 38
	1430	10		Sp+O1+L	Sp+O1	K 37
	1425	3		Sp+O1+L	Sp+O1	K 79
	1425	3			Sp+O1+Px	K168
	1421	6		Sp+O1(t)+Px+L	Sp+Px	K 28
	1410	4		Sp+O1+(Px)+L		K 34
	1404	5		Sp+O1(v)+Px+L		K 82
	1404	3,5			Sp+(O1)+Px	K167
	1400	12		Sp+O1(v)+Px+(L)	Sp+Px	K 30
	1390	9		Sp+Px		K 31
	1379	12		Sp+Px		K 45
	1370	12		Sp+Px		K 44
	1360	12		Sp+Px		K 43
	1350	12		Sp+Px		K 42

Tabela 6.10 - Continuação

Composição	Equilibração (°C)	Ceramografia	DRX/MA	Ref. Amostra
30-20-45-05	1439	4	Sp+Ol(v)+L	K 40
	1430	4	Sp+Ol(v)+L	K 41
	1425	4	Sp+Ol(v)+L	K136
	1425	10	Sp+Px	K175
	1421	6	Sp+Px(v)+L	Sp+Px K 29
	1420	3	Sp+Px	K163
	1411	12	Sp+Px+L	K 18
	1405	12	Sp+Px+L	K 17
	1399	12	Sp+Px+L	K 15
	1396	12	Sp+Px+Tr(v)+L	K 16

Tabela 6.11 - Secção a 30% SiO₂- 10% Cr₂O₃ no sistema MgO-SiO₂- "FeO"-
-Fe₂O₃-Cr₂O₃ ao ar. Identificação microestrutural por
ceramografia e DRX.

Composição	Equilíbrio (°C)	Equilíbrio (h)	Ceramografia	DRX	Ref. Amostra
30-40-20-10	1450	3		Sp+Ol	K178
	1440	3		Sp+Ol	K177
	1430	2,5		Sp+Ol	K162
30-35-25-10	1600	1	Sp+Ol+L		K219
	1540	2	Sp+Ol+L	Sp+Ol	K122
	1530	2	Sp+Ol+L	Sp+Ol	K156
	1520	2	Sp+Ol+Px+L		K111
	1520	2,5	L(macro)	Sp+Ol	K126
	1490	9	Sp+Ol+Px+L		K 94
	1490	2		Sp+Ol	K107
	1470	3	Sp+Ol+(Px)+L		K 77
	1470	12		Sp+Ol	K 80
	1450	12	Sp+Ol+(Px)+L	Sp+Ol	K 59
	1445	6	Sp+Ol+(Px)+L		K 84
	1445	3		Sp+Ol	K135
	1444	10		Sp+Ol+Px	K165
	1440	3	Sp+Ol+Px+(L)	Sp+Ol+Px	K 58
30-30-30-10	1430	3	Sp+Ol+Px		K 55
	1420	12	Sp+Ol+Px		K 54
	1560	1,5	Sp+Ol+L	Sp+Ol	K146
	1540	2	Sp+Ol+L	Sp+Ol	K123
	1520	2	Sp+Ol+L		K112
30-30-30-10	1520	2	L(macro)	Sp+Ol	K127
	1480	4	Sp+Ol+(Px)+L		K 92
	1480	2,5		Sp+Ol	K106
	1460	6	Sp+Ol+(Px)+L	Sp+Ol	K 53
	1455	10	L(macro)	Sp+Ol+(Px)	K170

Tabela 6.11 - Continuação

Composição	Equilíbrio (°C)	Ceramografia (h)	DRX	Ref. Amostra
30-30-30-10	1450	12	Sp+Ol+Px+L	K 48
	1445	3	Sp+Ol+L	K 85
	1445	3	L(macro)	Sp+Ol+Px K169
	1440	12	Sp+Ol+Px+(L)	K 47
	1440	6		Sp+Ol+Px K157
	1430	12	Sp+Ol+Px	K 46
30-25-35-10	1540	2	Sp+Ol+L	Sp+Ol K124
	1530	1,5	Sp+Ol+(Px)+L	Sp+Ol K144
	1520	2	Sp+Sl+L	K113
	1520	2	L(macro)	Sp+Ol K128
	1510	1,5	Sp+Ol+L	Sp+Ol K141
	1470	11	Sp+Ol+(Px)+L	K 89
	1470	3		Sp+Ol K105
	1460	3,5	L(macro)	Sp+Ol K183
	1450	3	L(macro)	Sp+Ol+(Px) K181
	1440	10	Sp+Ol+Px+L	K 76
	1435	12	Sp+Ol+Px+L	K 83
	1435	2,5		Sp+Ol+Px K182
	1430	3	Sp+Ol(t)+Px+(L)	Sp+Px K 56
	1420	3	Sp+Px	Sp+Px K 57
30-20-40-10	1455	4	Sp+L	K151
	1450	3	Sp+L	K104
	1450	3	Sp+L	K150
	1445	4	Sp+L	K149
	1440	12	L(macro)	Sp+(Ol)+Px K158
	1435	10	L(macro)	Sp+Px K180
	1430	3,5	Sp+Px+L	K103
	1430	6	L(macro)	Sp+Px K159

Tabela 6.12 - Secção a 30% SiO_2 - 20% Cr_2O_3 no sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ -" FeO "-
 Fe_2O_3 - Cr_2O_3 ao ar. Identificação microestrutural por
ceramografia e DRX.

Composição	Equilíbrio (°C)	Equilíbrio (h)	Ceramografia	DRX	Ref. Amostra
30-40-10-20	1509	2		Sp+Ol	K198
	1500	3		Sp+Ol	K197
	1490	1,5		Sp+Ol	K196
	1480	2		Sp+Ol+Px	K195
	1470	2,5		Sp+Ol+Px	K194
30-35-15-20	1600	1	Sp+Ol+L	Sp+Ol	K147
	1580	2	Sp+Ol+(Px)+L	Sp+Ol	K131
	1550	2	Sp+Ol+(Px)+L		K115
	1550	1,5		Sp+Ol	K130
	1510	3	Sp+Ol+(Px)+L		K 96
	1510	2		Sp+Ol	K109
	1500	2		Sp+Ol+(Px)	K186
	1490	2,5		Sp+Ol+Px	K185
	1480	3	Sp+Ol+Px+(L)	Sp+(Ol)+Px	K 75
	1470	3	Sp+Ol+Px		K 87
	1470	3		Sp+Ol+Px	K184
	1460	4	Sp+Ol+Px		K 62
30-30-20-20	1450	4	Sp+Ol+Px		K 60
	1550	2	Sp+Sl+L		K116
	1529	2	Sp+(Ol)+L	Sp+(Px)	K121
	1520	3	L(macro)	Sp+Ol	K209
	1510	2,5	Sp+(Ol)+L	Sp+(Ol)	K120
	1510	3	L(macro)	Sp+Ol	K188
	1500	2,5	Sp+Ol+(Px)+L	Sp+Ol+Px	K140
	1500	2	L(macro)	Sp+Ol	K208
	1490	4	Sp+Px+L		K 95
	1490	2	L(macro)	Sp+Ol	K187

Tabela 6.12 - Continuação

Composição	Equilibração (°C)	(h)	Ceramografia	DRX	Ref. Amostra
30-30-20-20	1480	3	L(macro)	Sp+Ol+Px	K207
	1460	5	Sp+Px+L	Sp+Px	K 64
	1460	4,5		Sp+Ol+Px	K206
	1450	12	Sp+Px		K 86
	1440	12		Sp+Ol+Px	K205
30-25-25-20	1550	2	Sp+L		K117
	1530	2	Sp+L	Sp	K125
	1520	1,5	Sp+(Sl)+L	Sp+(Ol)+Px	K143
	1520	2	L(macro)	Sp+Ol+Px	K193
	1510	3	Sp+Ol+(Px)+L		K 98
	1510	2		Sp+(Ol)+(Px)	K110
	1510	2	L(macro)	Sp+Ol+Px	K192
	1500	2	L(macro)	Sp+Ol+Px	K191
	1490	2,5	Sp+Sl+L	Sp+Ol+Px	K190
	1480	3	Sp+Sl+L	Sp+Ol+Px	K189
	1470	3	Sp+Px		K 90
	1460	3	Sp+Ol+Px	Sp+Ol+Px	K 73
	1450	6	Sp+Ol+Px		K 70
	1440	4	Sp+Ol+Px		K 68
	1430	5	Sp+Ol+Px		K 66
30-20-30-20	1500	3	Sp+L		K153
	1480	2,5	L(macro)	Sp+(Ol)Px	K210
	1460	2,5	Sp+(Tr,v)+L		K152
	1460	3	L(macro)	Sp+Px+(Tr)	K160
	1460	3	L(macro)	Sp+(Ol)+Px	K212
	1440	4		Sp+(Ol)+Px	K211

Tabela 6.13 - Secção a 30% SiO₂- 30% Cr₂O₃ no sistema MgO-SiO₂- "FeO"-
-Fe₂O₃-Cr₂O₃ ao ar. Identificação microestrutural por
ceramografia e DRX.

Composição	Equilíbrio (°C)	Equilíbrio (h)	Ceramografia	DRX	Ref. Amostra
30-35-05-30	1620	1	Sp+Ol+L	Sp+Ol	K134
	1610	1	Sp+Ol+(Px)+L	Sp+Ol	K148
	1600	1	Sp+Ol+(Px)+L(v)		K118
	1600	1		Sp+Ol	K133
	1590	1	Sp+S1+L	Sp+Ol	K216
	1580	1	Sp+S1+L	Sp+Ol	K215
	1570	1,5	Sp+S1+L	Sp+Ol	K214
	1560	1,5	Sp+S1+L	Sp+Ol	K213
	1550	1,5	Sp+Px+(L)		K138
	1530	5	Sp+Ol(v)+Px		K 99
	1480	3	Sp+Ol+Px		K 91
	1460	12	Sp+Ol+Px		K 63
	1450	4	Sp+Ol+(Px)	Sp+(Ol)+Px	K 61
30-30-10-30	1600	1	Sp+(S1)+(L)		K119
	1580	1,5	Sp+(Ol)+L	Sp+Ol	K132
	1550	1	Sp+Ol+L	Sp+Ol	K145
	1530	3	Sp+Ol+(Px)+L		K137
	1530	3	L(macro)	Sp+Ol+Px	K202
	1520	3,5		Sp+Px+Tr	K200
	1509	3	Sp+Ol(v)+Px		K 97
	1470	3	Sp+(Ol)+Px		K 88
	1460	4	Sp+(Ol)+Px	Sp+Px	K 65
30-25-15-30	1580	2	Sp+Ol+(Px)+L	Sp+Ol	K131
	1550	2	Sp+Ol+(Px)+L		K115
	1550	1,5		Sp+Ol	K130
	1530	12	Sp+L		K100
	1520	2,5	Sp+S1		K114

Tabela 6.13 - Continuação

Composição	Equilibração (°C)	Ceramografia	DRX	Ref. Amostra
	(h)			
30-25-15-30	1520	2	Sp+Px	K129
	1520	2 L(macro)	Sp+Px	K201
	1510	4 Sp+S1+L	Sp+Px	K142
	1500	2,5 Sp+S1	Sp+Px	K139
	1490	2 Sp+S1		K108
	1480	3 Sp+Px		K 93
	1470	3 Sp+(O1)+Px	Sp+Px	K 74
	1450	10 Sp+O1+Px		K 71
	1440	3 Sp+O1(v)+Px		K 69
	1430	9 Sp+O1(v)+Px		K 67
30-20-20-30	1540	4 Sp+(Px)+L		K155
	1500	3 Sp+(Px)+L		K154
	1500	4	Sp+Px+Tr	K199

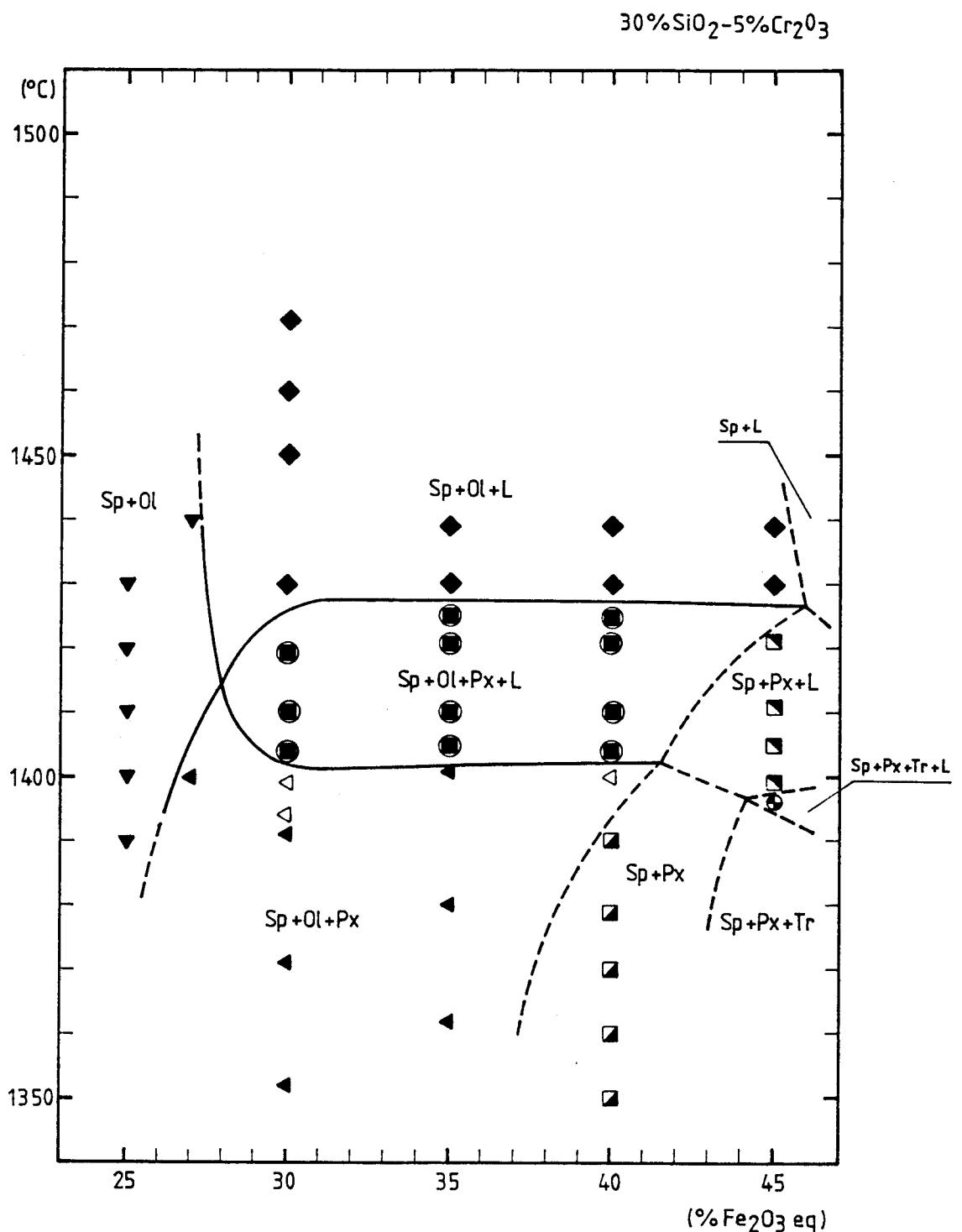


Figura 6.38 - Sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{"FeO"}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ ao ar. Resultados microestruturais para a secção a 30% SiO_2 - 5% Cr_2O_3 , na vizinhança do equilíbrio $\text{Sp}+\text{Ol}+\text{Px}+\text{L}$.

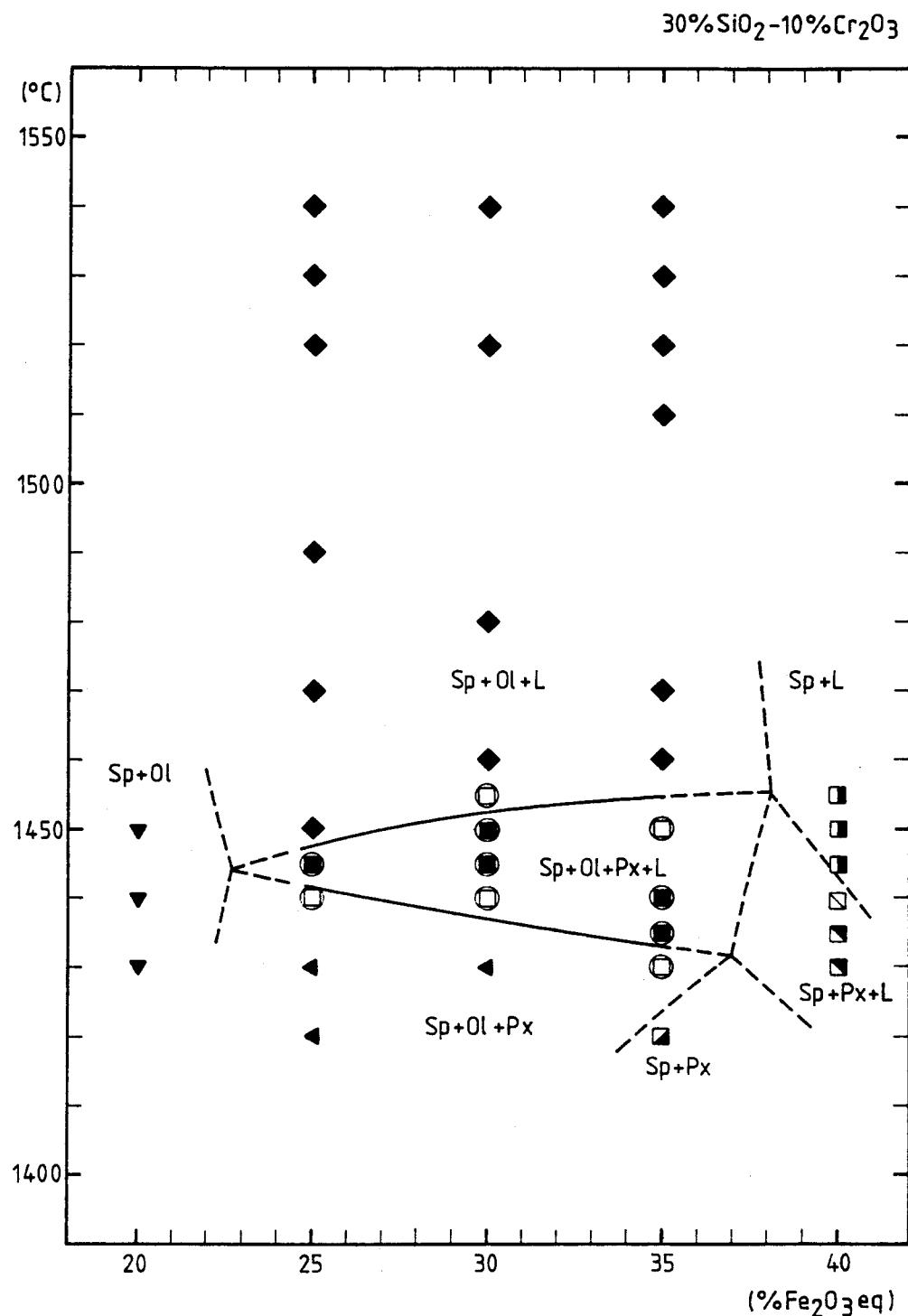


Figura 6.39 - Sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{"FeO"}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ ao ar. Resultados microestruturais para a secção a 30% SiO_2 - 10% Cr_2O_3 .

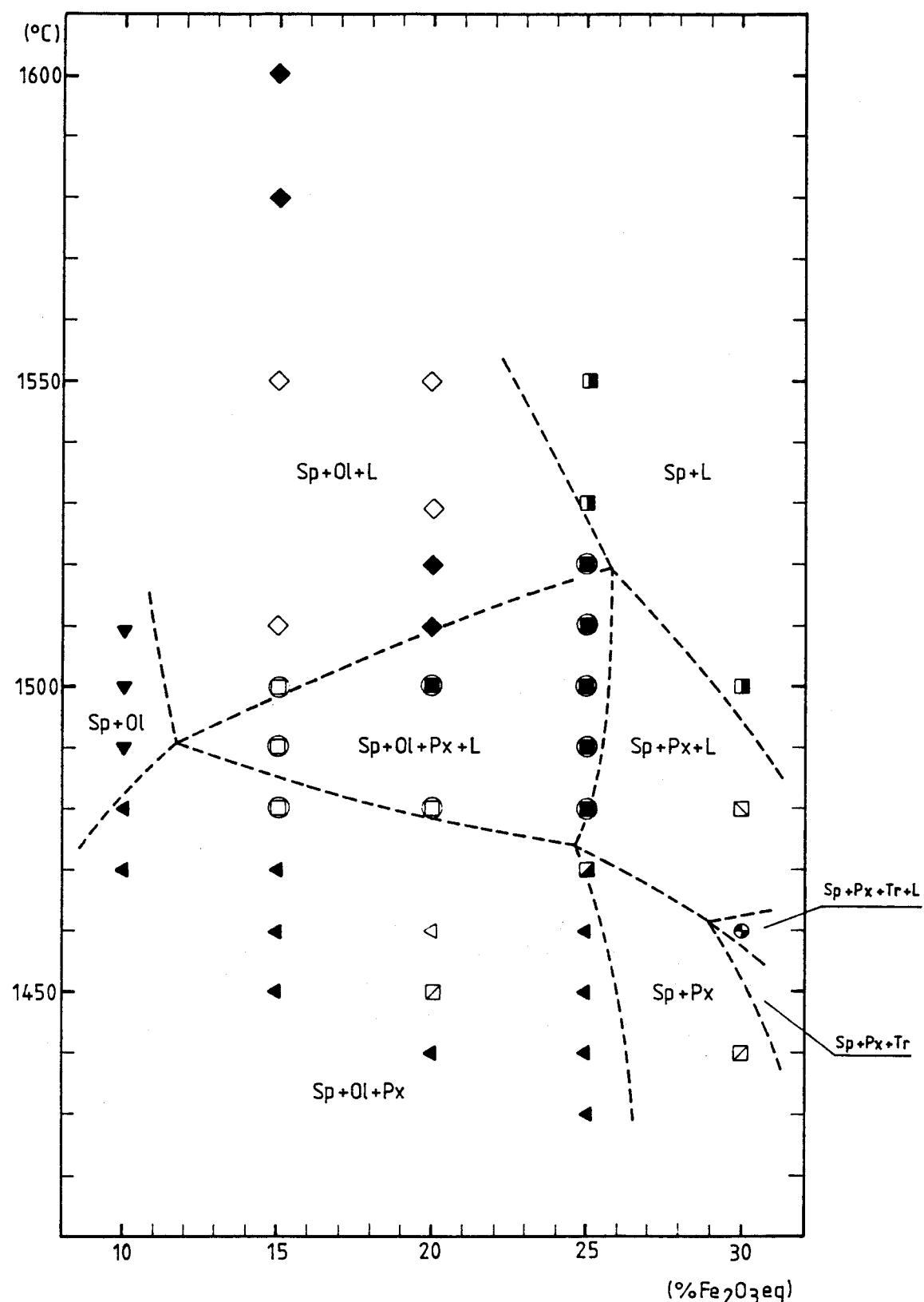
30%SiO₂-20%Cr₂O₃

Figura 6.40 - Sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{"FeO"}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ ao ar. Resultados microestruturais para a secção a 30% SiO_2 - 20% Cr_2O_3 .

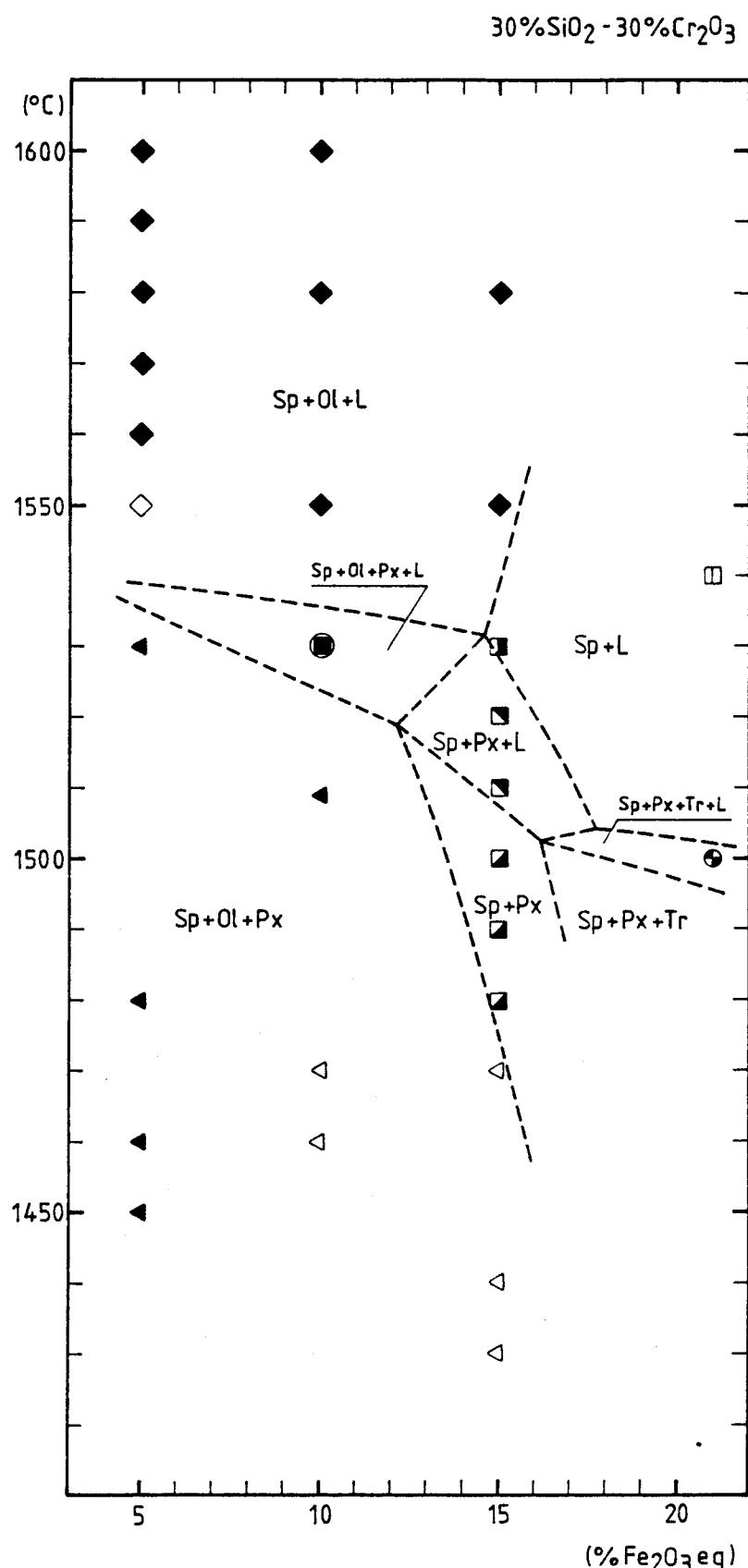


Figura 6.41 - Sistema MgO-SiO₂-''FeO''-Fe₂O₃-Cr₂O₃ ao ar. Resultados microestruturais para a secção a 30% SiO₂- 30% Cr₂O₃.

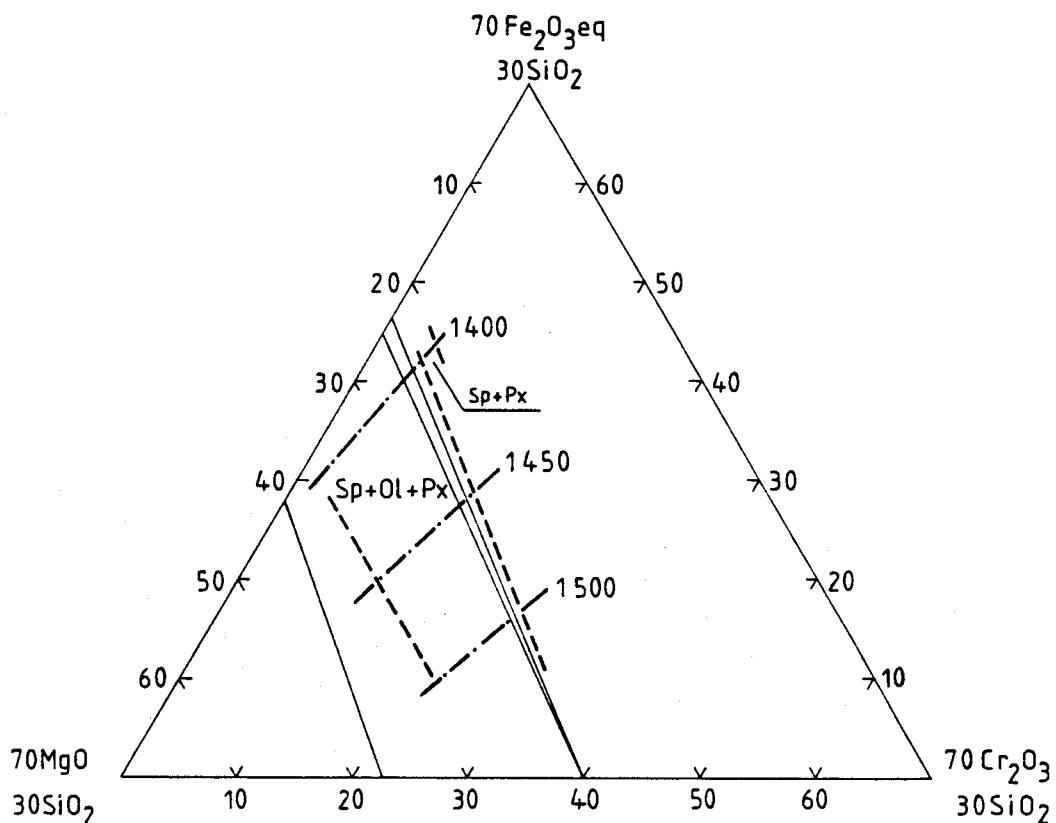


Figura 6.42 - Secção a 30% SiO_2 no sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{"FeO"}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ ao ar. Estimativas, às temperaturas *solidus*,

- do domínio experimental $\text{Sp}+\text{Ol}+\text{Px}$ (traço grosso interrompido) entre 5 e 30% Cr_2O_3 e das isotérmicas de 1400, 1450 e 1500°C (traço-ponto), a partir das Figuras 6.38 a 6.41;
- do domínio experimental $\text{Sp}+\text{Px}$ para 5% Cr_2O_3 , a partir da Figura 6.38.

Representados a traço fino os domínios expectáveis correspondentes.

Tabela 6.14 - Secção a 30% SiO₂ no sistema MgO-SiO₂-''FeO''-Fe₂O₃-Cr₂O₃ ao ar.
 Limites compositionais experimentais das regiões Sp+Ol+Px e
 Sp+Px às temperaturas *solidus*.

Fronteira	Temp. (°C)	%Cr ₂ O ₃	%MgO	%Fe ₂ O ₃ eq.
Sp+Ol-Sp+Ol+Px	1415	5	37	28
	1445	10	37	23
	1490	20	38	12
	(1540)	30	>35	<5
Sp+Ol+Px-Sp+Px	1400	5	23,5	41,5
	1430	10	23	37
	1475	20	25	25
	1520	30	28	12
Sp+Px-Sp+Px+Tr	1395	5	21	44

ajustar-se-iam melhor a uma fronteira curva com a convexidade voltada para a região Sp+Ol+Px.

De modo análogo é possível chegar a uma estimativa da região Sp+Ol+L na secção a 30% SiO₂, às temperaturas a que tem início a precipitação de piroxena. Esta região confina com as regiões Sp+Ol, para os maiores teores de MgO, e Sp+L para os maiores teores de sesquióxido (equivalente). A fronteira expectável Sp+Ol-Sp+Ol+L coincide, evidentemente, com a fronteira *solidus* Sp+Ol-Sp+Ol+Px da Figura 6.42, enquanto que a fronteira Sp+Ol+L-Sp+L é estimada da maneira seguinte: a secção a 30% SiO₂ no diagrama MgO-SiO₂-''FeO''-Fe₂O₃ (Figura 6.30) fornece os limites sobre a linha (70MgO, 30SiO₂) - (70 Fe₂O₃ eq, 30SiO₂), enquanto que a secção a 30% SiO₂ no diagrama MgO-SiO₂-Cr₂O₃ fornece os limites sobre a linha (70MgO, 30SiO₂) - (70 Cr₂O₃, 30SiO₂), que são os pontos A e C da Figura 4.16. A comparação entre os limites previsíveis e os experimentais para a região Sp+Ol+L às temperaturas de saturação com piroxena é feita na Figura 6.43; a fronteira experimental Sp+Ol+L-Sp+L é definida pelas composições e temperaturas extraídas das Figuras 6.38 a 6.41 e listadas na Tabela 6.15. A Figura 6.43 mostra uma boa concordância entre a fronteira prevista e a determinada experimentalmente. Pelas razões já

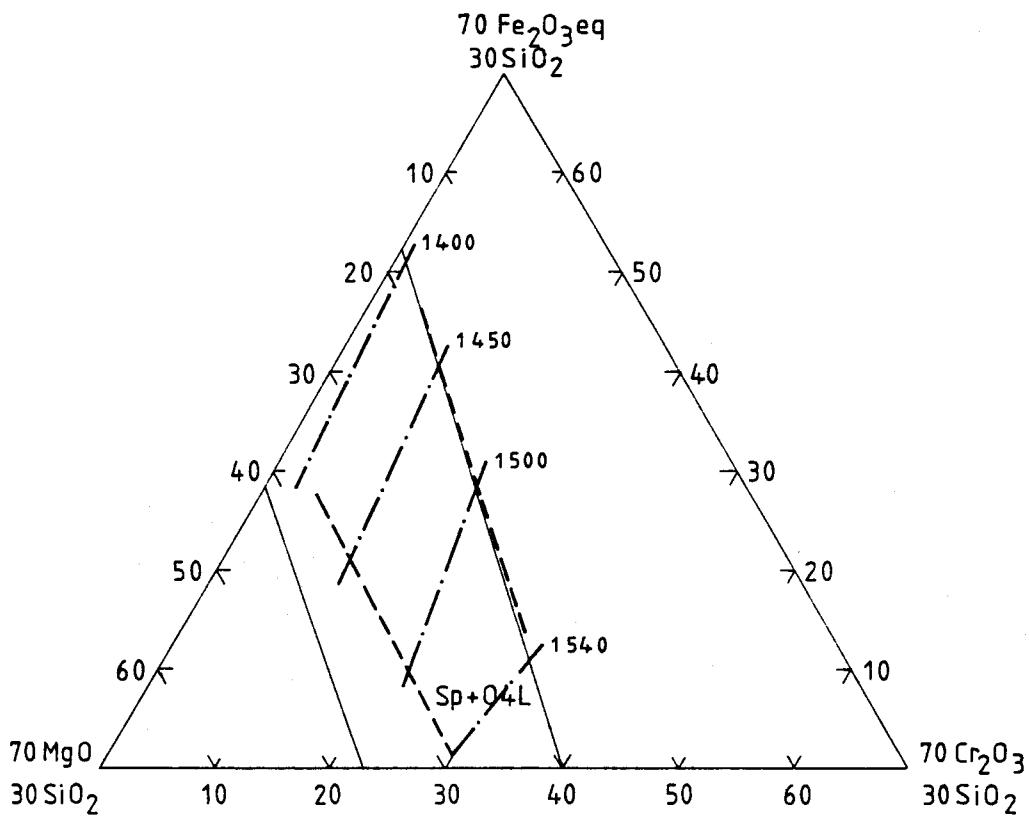


Figura 6.43 - Secção a 30% SiO₂ no sistema MgO-SiO₂-''FeO''-Fe₂O₃-Cr₂O₃ ao ar. Estimativa da região experimental Sp+Ol+L às temperaturas de início de precipitação da piroxena por arrefecimento, com indicação das isotérmicas experimentais estimadas.

Tabela 6.15 - Secção a 30% SiO₂ no sistema MgO-SiO₂-FeO-Fe₂O₃-Cr₂O₃ ao ar.
Fronteira experimental Sp+Ol+L-Sp+L às temperaturas de saturação com piroxena.

Temp. (°C)	% Cr ₂ O ₃	% MgO	% Fe ₂ O ₃ eq.
1430	5	19	46
1455	10	22	38
1520	20	24	26
1535	30	25	15

referidas a propósito da Figura 6.42, a discordância entre as fronteiras Sp+Ol-Sp+Ol+L é acentuada.

6.2.2. Micro-análise

Os resultados de micro-análise para os equilíbrios Sp+Ol+L e Sp+Ol+Px+L em misturas com 30% SiO₂ e 25 a 35% MgO (o que corresponde a razões SiO₂/MgO entre 0,86 e 1,2) estão listados na Tabela 6.16 em função da composição das misturas, da temperatura e do tipo de equilíbrio. Nas Figuras 6.44 a 6.46 estão representadas as composições da espinela naqueles equilíbrios, em função da temperatura e usando como parâmetro a razão Fe₂O₃ eq./Cr₂O₃ nas misturas. Verifica-se que, para cada valor desta razão, as composições da espinela no equilíbrio Sp+Ol+Px+L ocorrem no alinhamento das composições respeitantes ao equilíbrio Sp+Ol+L e que, além disso, é fraca a dependência da composição em relação à temperatura. Os teores de magnésia e do total equivalente de sesquióxidos (Figura 6.44) variam quase -simetricamente, como resultado da muito baixa solubilidade da sílica na espinela e apresentam uma fraca dependência em relação à razão Fe₂O₃ eq./Cr₂O₃ nas misturas; a concentração de MgO aumenta ligeiramente com a razão Cr₂O₃/Fe₂O₃ eq. nas misturas enquanto que a concentração de (Fe₂O₃ eq+Cr₂O₃) diminui. Quando os teores de sesquióxido são considerados independentemente (Figuras 6.45 e 6.46) nota-se uma acentuada dependência da razão Fe₂O₃ eq./Cr₂O₃ nas misturas, traduzida num forte aumento da razão Cr₂O₃/Fe₂O₃ eq. na espinela com a mesma razão nas misturas. Conclui-se deste modo que, embora a temperatura defina univocamente a composição das fases no equilíbrio Sp+

Tabela 6.16 - Resultados de micro-análise no sistema
 $\text{MgO-SiO}_2\text{-"FeO"-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ao ar.

Comp. Mistura	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Fase	% MgO	% SiO ₂	% Fe ₂ O ₃ eq	% Cr ₂ O ₃	Nº Conts.	Ref
Equilíbrio espinela + olivina + líquido:								
30-35-30-05	1600	Sp	15,95±0,56	0,34±0,28	64,14±0,32	19,50±0,33	10	K21
		O1	52,72±0,89	41,23±0,46	5,92±0,87	0,1 ±0,15	9	
		L	10,30±0,68	51,75±1,60	37,46±2,13	0,42±0,01	3	
	1540	Sp	14,80±0,74	0,58±0,3	67,91±0,75	16,64±0,55	10	K21
		O1	51,74±0,71	41,44±0,65	6,5 ±0,58	0,31±0,21	9	
		L	14,48±2,11	41,13±1,44	43,52±0,52	0,80±0,83	3	
	1471	Sp	13,84±0,98	0,38±0,24	69,94±0,7	15,76±0,36	10	K 2
		O1	51,64±0,52	41,26±0,62	6,93±0,5	0,11±0,16	10	
		L	10,11±1,42	48,10±1,3	41,25±0,91	0,47±0,03	3	
30-30-30-10	1560	Sp	16,04±0,64	0,36±0,24	52,64±0,36	30,88±0,46	10	K14
		O1	52,09±0,31	41,35±0,41	5,98±0,45	0,51±0,2	10	
		L	22,34±3,46	43,93±1,1	32,82±2,63	0,83±0,25	3	
	1540	Sp	14,83±0,67	0,53±0,2	54,60±0,55	29,95±0,54	10	K12
		O1	52,45±0,68	40,63±0,81	6,30±0,76	0,55±0,32	10	
		L	22,44±4,04	44,83±0,94	31,82±3,12	0,84±0,13	3	
30-25-25-10	1600	Sp	16,68±0,43	0,44±0,23	49,21±0,54	33,60±0,54	10	K21
		O1	52,8 ±0,59	41,57±0,57	5,19±0,48	0,42±0,32	9	
		L	18,81±1,06	43,99±3,48	36,30±2,77	0,89±0,36	2	
	1540	Sp	16,23±0,7	0,58±0,27	52,03±0,52	31,09±0,47	10	K12
		O1	52,27±0,58	41,45±0,5	5,80±0,27	0,40±0,22	10	
		L	17,29±0,11	48,33±0,82	33,29±1	1,01±0,06	3	
	1470	Sp	15,42±0,71	0,36±0,32	54,33±0,65	29,81±0,48	10	K 77
		O1	52,33±0,64	41,25±0,77	5,78±0,39	0,62±0,25	9	
		L	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		

Tabela 6.16 - Continuação

Comp. Mistura	Temp. (°C)	Fase	% MgO	% SiO ₂	% Fe ₂ O ₃ eq	% Cr ₂ O ₃	Nº Conts.	Ref
Equilíbrio espinela + olivina + líquido								
30-35-15-20	1600	Sp	18,89±0,49	0,69±0,53	26,04±0,52	54,30±0,6	10	K14
		O1	53,51±0,43	41,38±0,62	3,79±0,33	1,25±0,67	10	
		L	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		
	1550	Sp	18,06±0,54	0,61±0,21	27,83±0,45	53,42±0,53	10	K11
		O1	53,50±0,7	41,53±0,71	3,82±0,48	1,08±0,61	10	
		L	20,16±6,71	51,25±2,20	25,04±5,16	3,50±3,54		
30-30-10-30	1550	Sp	19,3 ±0,6	0,59±0,33	13,97±0,67	66,12±0,76	9	K149
		O1	53,12±1,13	42,70±1,15	2,33±0,26	1,83±0,84	9	
		L	26,57±2,34	57,42±2,64	13,36±4,42	2,58±1,13	3	
30-35-05-30	1620	Sp	20,28±0,46	0,67±0,17	7,72±0,47	70,55±0,42	10	K134
		O1	54,77±0,82	42,52±0,72	1,16±0,17	1,48±0,35	10	
		L	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		
	1590	Sp	20,76±0,64	0,85±0,37	7,94±0,58	70,44±0,58	9	K215
		O1	54,91±0,44	42,23±0,68	1,33±0,21	1,45±0,49	10	
		L	35,08±1,09	60,01±1,20	3,21±0,94	1,62±0,64	5	
	1580	Sp	21,07±1,02	0,75±0,53	7,54±0,45	70,62±1,34	9	K215
		O1	54,71±0,55	42,04±0,50	1,50±0,2	1,68±0,82	10	
		L	35,05	58,59	3,60	2,70	1	
	1570	Sp	20,87±0,38	0,56±0,36	7,47±0,26	71,01±0,36	10	K214
		O1	54,80±0,82	42,46±0,72	1,23±0,2	1,43±0,96	10	
		L	35,96±1,51	57,73±2,31	4,11±1,07	2,12±0,49	4	
	1560	Sp	20,44±0,63	0,76±0,35	8,30±0,4	70,43±0,77	10	K213
		O1	54,23±0,43	42,47±0,64	1,52±0,25	1,71±0,67	10	
		L	38,21±2,37	57,23±1,89	2,79±0,71	1,69±0,86	5	

Tabela 6.16 - Continuação

Comp. Mistura	Temp. (°C)	Fase	% MgO	% SiO ₂	% Fe ₂ O ₃ eq	% Cr ₂ O ₃	Nº Conts.	Ref
Equilíbrio espinela + olivina + piroxena + líquido:								
30-25-40-05	1421	Sp	12,71±0,44	0,40±0,24	76,05±0,53	10,76±0,29	10	K 2
		O1	51,43	40,02	8,12	0,42	1	
		Px	36,50±0,37	58,11±0,29	5,13±0,33	0,18±0,19	10	
		L	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		
30-35-30-05	1410	Sp	14,06±0,86	0,41±0,30	70,31±0,42	15,15±0,38	10	K 3
		O1	50,75±1,52	41,91±1,13	7,08±0,60	0,18±0,16	10	
		Px	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		
		L	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		
30-25-35-10	1440	Sp	14,46±0,81	0,40±0,27	61,98±0,5	23,09±0,48	10	K 7
		O1	50,82±0,25	41,73±0,97	6,84±0,57	0,60±0,39	4	
		Px	36,63±0,95	57,47±0,87	5,32±1,33	0,56±0,24	9	
		L	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		
30-30-30-10	1450	Sp	14,57±0,54	0,39±0,15	59,53±0,42	25,43±0,28	10	K 4
		O1	51,97±0,57	40,76±0,69	6,64±0,56	0,55±0,51	10	
		Px	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		
		L	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		
30-25-25-20	1480	Sp	17,25±0,57	0,52±0,22	36,87±0,59	45,36±0,70	10	K189
		O1	51,92±0,58	41,94±0,76	5,04±0,43	1,05±0,59	9	
		Px	31,55±1,23	54,49±1,54	12,04±1,79	1,89±0,76	9	
		L	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		
30-30-10-30	1530	Sp	20,01±0,70	0,83±0,74	14,63±0,59	64,46±0,39	10	K137
		O1	54,02±0,94	42,39±0,68	2,36±0,34	1,21±0,15	8	
		Px	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		
		L	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		

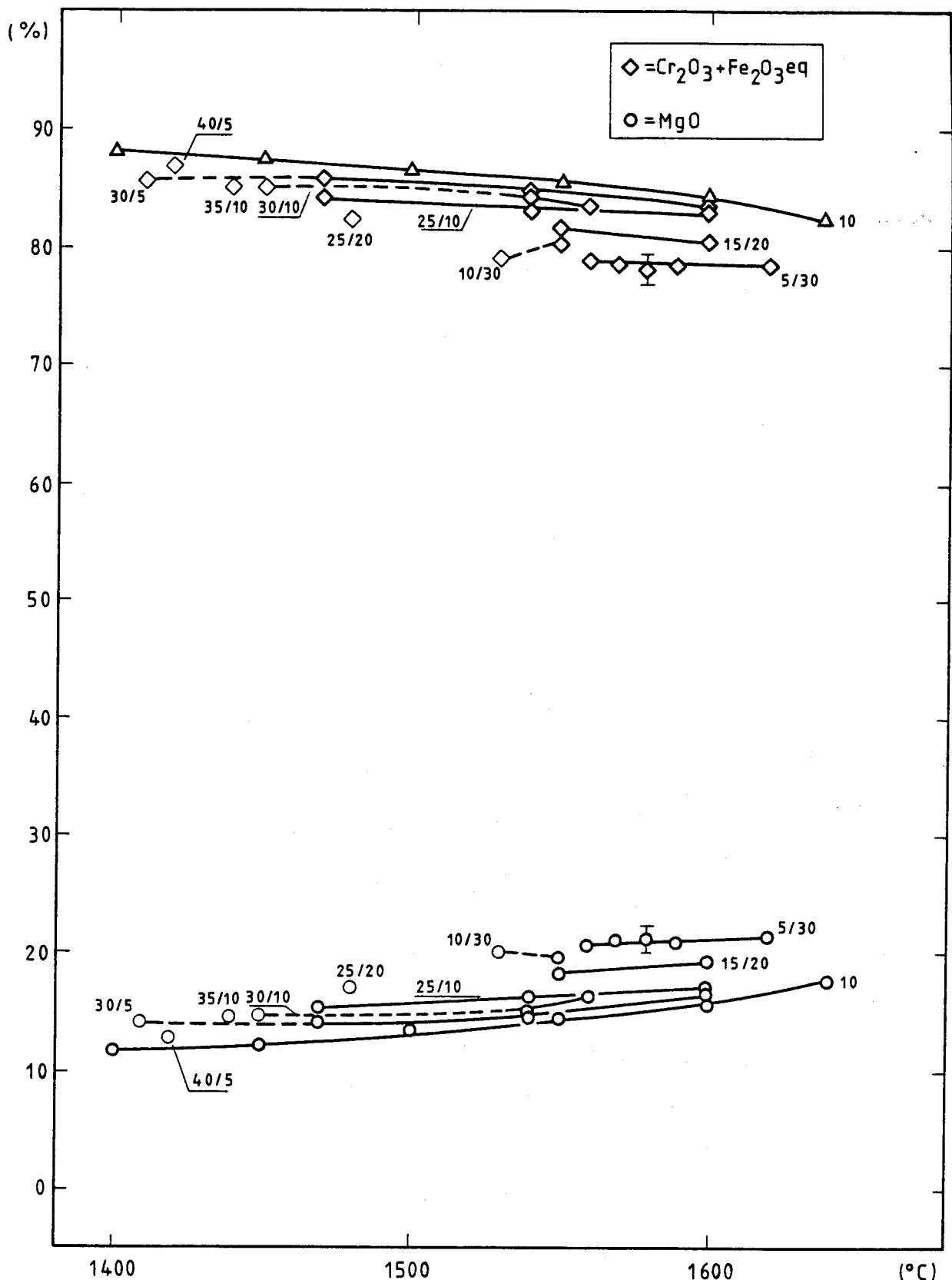


Figura 6.44 - Secção a 30% SiO_2 no sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{"FeO"}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ ao ar. Composição da espinela (em MgO e total equivalente de sesquióxidos) em função da temperatura, para os equilíbrios $\text{Sp}+\text{Ol}+\text{L}$ (símbolos a traço grosso) e $\text{Sp}+\text{Ol}+\text{Px}+\text{L}$ (símbolos a traço fino). Razão SiO_2/MgO nas misturas entre 0,86 e 1,20; junto a cada curva é indicada a razão $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{eq.}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ na mistura (/0 significa mistura sem Cr_2O_3 , Figura 6.21).

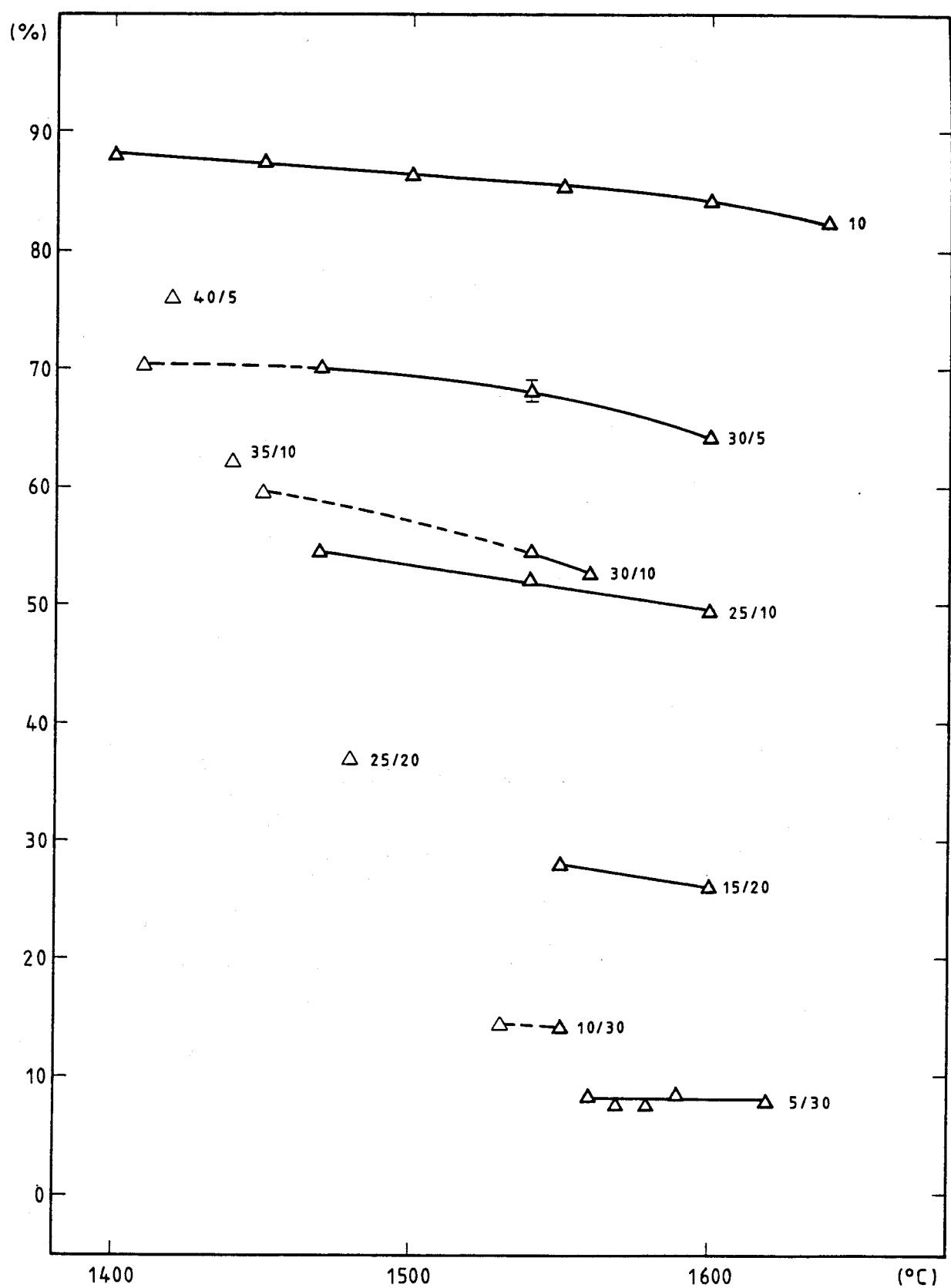


Figura 6.45 - Secção a 30% SiO_2 no sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{"FeO"}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ ao ar. Composição da espinela em $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{eq}$, em função da temperatura, para os equilíbrios $\text{Sp}+\text{Ol}+\text{L}$ e $\text{Sp}+\text{Ol}+\text{Px}+\text{L}$.

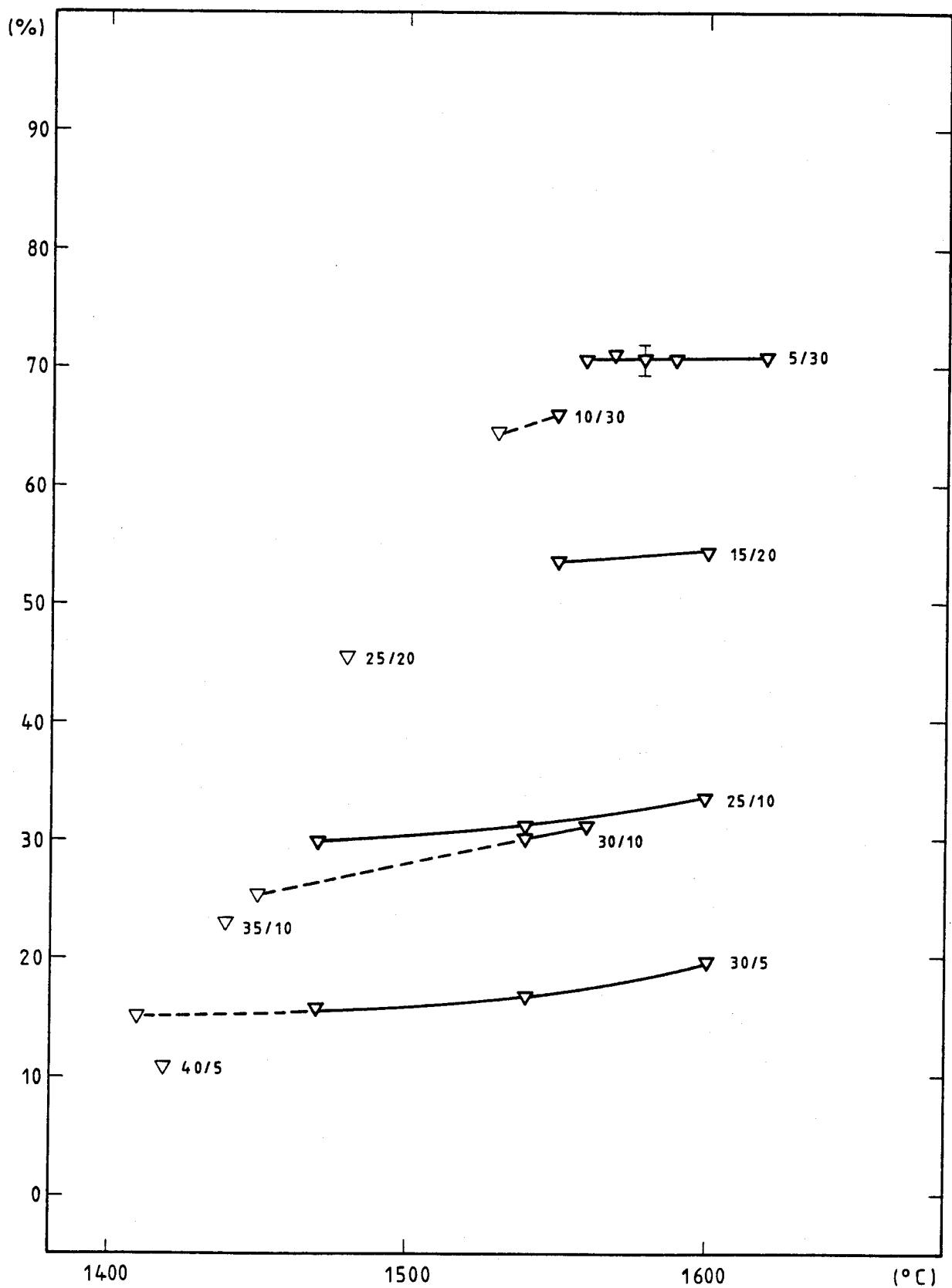


Figura 6.46 - Secção a 30% SiO₂ no sistema MgO-SiO₂-''FeO''-Fe₂O₃-Cr₂O₃ ao ar. Composição da espinela em Cr₂O₃, em função da temperatura, para os equilíbrios Sp+Ol+L e Sp+Ol+Px+L.

+Ol+Px+L , uma representação da composição da espinela apenas em função da temperatura mascara a dependência intrínseca em relação à composição da mistura: temperaturas de equilíbrio Sp+Ol+Px+L mais elevadas exigem, como se conclui das Figuras 6.38 a 6.41, razões $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ eq. mais elevadas nas misturas, sendo este o factor determinante na composição da espinela.

A variação da composição da espinela com a temperatura contraria em alguns aspectos o que poderia concluir-se numa primeira aproximação ao problema. De facto, e considerando, para simplificar, constantes as concentrações de Cr_2O_3 e Fe_2O_3 eq. na mistura, um acréscimo de temperatura aumentará em geral a razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ no sistema e, assim, se a composição da espinela reflectisse directamente a variação na razão dos iões ferroso/férrico no sistema seria de esperar uma diminuição do teor de MgO na espinela (por substituição de Mg^{2+} por Fe^{2+}) e um acréscimo do teor de Cr_2O_3 (por substituição de Fe^{3+} por Cr^{3+}); ora os resultados experimentais mostram que, de facto, o teor de Cr_2O_3 na espinela aumenta com a temperatura, mas que o teor de MgO também aumenta, enquanto o de Fe_2O_3 eq. diminui. Isto parece indicar que as outras fases desempenham um papel importante na repartição dos óxidos à medida que a temperatura varia. Os resultados de micro-análise obtidos para a olivina (Tabela 6.16) indicam que o seu teor em Fe_2O_3 eq. mostra uma certa tendência, fraca e mal definida, para diminuir quando a temperatura aumenta (para composição de mistura constante) pelo que não será provavelmente responsável por estes desvios; os poucos resultados experimentais obtidos para a piroxena em equilíbrio com a espinela e olivina (ou tridimito) no sistema sem Cr_2O_3 parecem indicar uma variação muito pequena, com a temperatura, da solubilidade do óxido de ferro no meta-silicato. É possível que o líquido seja capaz de dissolver quantidades apreciáveis de Fe^{2+} à medida que a temperatura aumenta, retirando-o à espinela, e eventualmente fornecer a esta algum Mg^{2+} , o que explicaria os resultados experimentais obtidos; no entanto a dispersão dos resultados de micro-análise do líquido não permite uma confirmação desta hipótese. Em relação ao óxido de crómio, a sua insolubilidade no líquido e nos silicatos sólidos [Curtis, 1963; White, 1970 a] faz com que um acréscimo de temperatura se reflecta directamente no teor deste óxido na espinela, tal como seria de prever.

De acordo com os resultados presentes a razão $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ eq. na espinela aumenta com a temperatura, para uma razão constante dos sesquióxidos

na mistura, uma vez que o teor de Cr_2O_3 na espinela aumenta com a temperatura (Figura 6.46) enquanto que o de Fe_2O_3 eq. diminui (Figura 6.45). A mesma tendência para a variação da razão de sesquióxidos na espinela (e também na periclase) foi verificada em vários equilíbrios envolvendo espinela, periclase e líquido (na presença ou ausência de olivina) |Biggar, 1977; Segadães, 1982|.

O exame da Tabela 6.16 evidencia que a razão $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ eq. é a única razão de concentrações nas misturas que influencia sistematicamente a composição da espinela, sendo portanto natural uma representação gráfica da composição desta fase em função daquela razão, o que se fez nas Figuras 6.47 e 6.48 (com indicação da temperatura correspondente a cada análise), usando, por comodidade, uma escala logarítmica para a razão de concentração; as curvas a traço interrompido em cada uma das figuras (e também nas duas seguintes) pretendem descrever apenas uma tendência e não sugerir qualquer lei de variação.

Pela Figura 6.47 se verifica que a concentração de MgO na espinela cresce lentamente com a razão $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ eq. nas misturas, ao mesmo tempo que a concentração total equivalente de sesquióxidos decresce de modo quase-simétrico. A influência da temperatura, variável entre 1410 e 1620°C, é, como atrás mencionado, pequena, mas sistemática, enquanto que o tipo de equilíbrio não introduz qualquer alteração à tendência geral. As concentrações são coerentemente extrapoláveis para os valores já obtidos, no intervalo de temperaturas de 1400-1640°C, no sistema sem Cr_2O_3 . A Tabela 6.17 ilustra o efeito da temperatura e da razão $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ eq. nas misturas na concentração de MgO e na razão de sesquióxidos na espinela, mostrando simultaneamente que os teores de SiO_2 e de MgO nas misturas não afectam apreciavelmente essa concentração. O acréscimo do teor de MgO na espinela com a razão $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ eq. da mistura mostra que a razão $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ na espinela também aumenta, o que é de esperar devido ao efeito estabilizador do óxido de crómio no ião Fe^{3+} : de facto, o estudo do sistema "FeO"- Fe_2O_3 - Cr_2O_3 por termogravimetria |Richards e White, 1954| mostrou que a conversão da solução sólida de sesquióxido, $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$, em espinela, - $\text{FeO} \cdot (\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$, ocorre a temperaturas crescentes à medida que a razão Cr_2O_3 /óxido de ferro nas misturas aumenta.

A acentuada variação das concentrações de Fe_2O_3 eq. e de Cr_2O_3 na

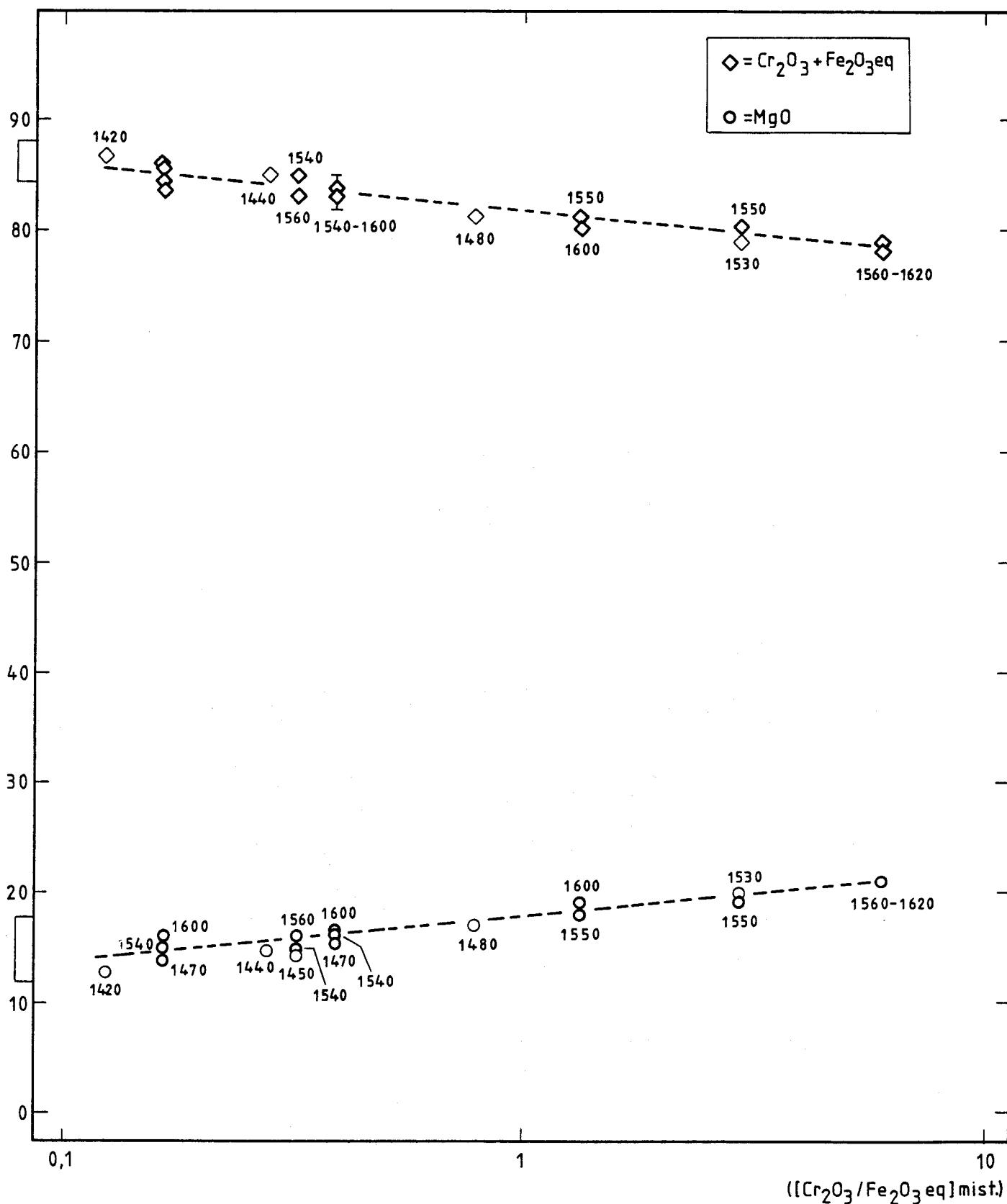


Figura 6.47 - Secção a 30% SiO₂ no sistema MgO-SiO₂-''FeO''-Fe₂O₃-Cr₂O₃ ao ar. Composição da espinela (em MgO e total equivalente de sesquióxidos) entre 1410 e 1620°C, em função da razão Cr₂O₃/Fe₂O₃eq. na mistura, para os equilíbrios Sp+Ol+L e Sp+Ol+Px+L. Temperaturas indicadas junto aos símbolos. Referenciados, no eixo das ordenadas, os intervalos de composição obtidos, para os mesmos equilíbrios, entre 1400 e 1640°C, no sistema sem Cr₂O₃ (Figura 6.21).

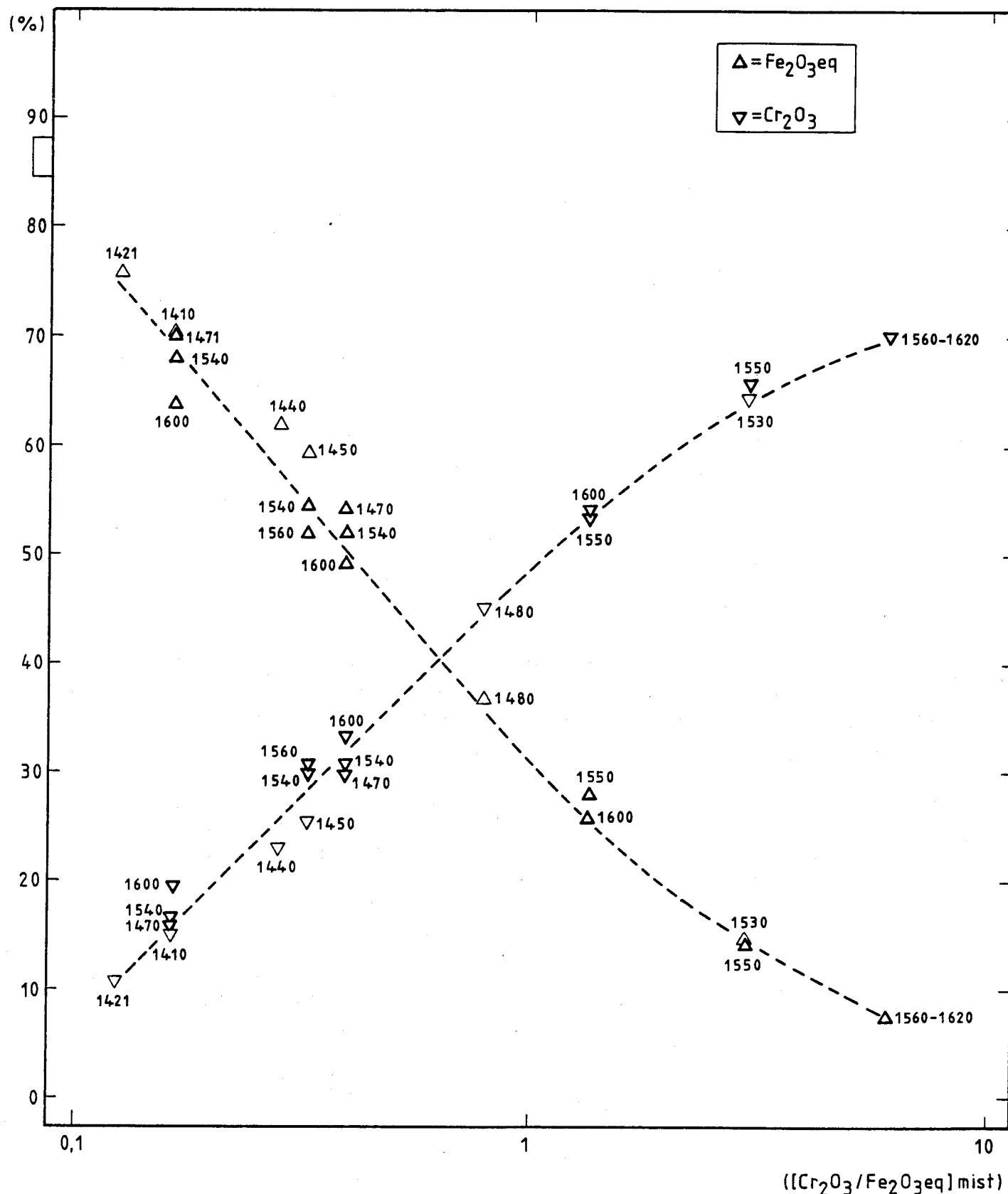


Figura 6.48 - Secção a 30% SiO₂ no sistema MgO-SiO₂-''FeO''-Fe₂O₃-Cr₂O₃ ao ar. Composição da espinela (em Fe₂O₃eq. e Cr₂O₃) entre 1410 e 1620°C, em função da razão Cr₂O₃/Fe₂O₃eq. na mistura, para os equilíbrios Sp+Ol+L e Sp+Ol+Px+L.

Tabela 6.17 - Secção a 30% SiO₂ no sistema MgO-SiO₂-FeO-Fe₂O₃-Cr₂O₃ ao ar.
Concentração de MgO e razão de sesquióxidos na espinela para o equilíbrio Sp+01+L.

(°C)	% MgO	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{MgO}}$	$\frac{\text{Cr}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3\text{ eq}}$	%MgO	$\frac{\text{Cr}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3\text{ eq}}$	$\frac{(\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{ eq})\text{Sp}}{(\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{ eq})\text{mist.}}$
	mist.	mist.	mist.	Sp	Sp	
1540	35	0,857	0,167	14,80	0,245	1,467
1540	30	1	0,333	14,83	0,549	1,647
1540	25	1,2	0,4	16,23	0,596	1,49
1550	35	0,857	1,333	18,06	1,92	1,44
1550	30	1	3	19,3	4,733	1,578
1560	35	0,857	6	20,44	8,486	1,414
1600	35	0,857	0,167	15,95	0,304	1,820
1600	25	1,2	0,4	16,68	0,683	1,708
1600	35	0,857	1,333	18,89	2,085	1,564
1590	35	0,857	6	20,76	8,872	1,479

espinela com a razão de sesquióxidos (equivalentes) nas misturas é evidente a partir da Figura 6.48. Neste caso as pequenas variações que se observam para a mesma razão ($\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$) nas misturas têm a ver não só com a temperatura mas também, ao contrário do que acontece com a variação do teor de MgO na espinela, aparentemente com as concentrações de SiO₂ e MgO nas misturas. De facto a Tabela 6.17 mostra que, a uma dada temperatura, embora a razão de sesquióxidos na espinela seja sobretudo determinada pela mesma razão nas misturas, existem flutuações na variação relativa desta razão na espinela e nas misturas: esta variação (última coluna) é monotónica com a variação da razão dos sesquióxidos nas misturas, mas verifica-se uma tendência para quebrar tal comportamento quando varia a razão SiO₂/MgO e o teor de MgO, não sendo possível, com os dados disponíveis, atribuir o efeito a um ou a outro destes dois parâmetros*.

* Nenhuma outra concentração ou razão de concentrações nas misturas que se possa definir tem efeito sistemático na variação relativa da razão dos sesquióxidos na espinela e nas misturas.

A composição da olivina nos equilíbrios Sp+Ol+L e Sp+Ol+Px+L é pouco influenciada pela composição das misturas. Em particular, o efeito da razão $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ eq. da mistura é pouco acentuado (Figura 6.49) e reflecte-se sobretudo na razão $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ eq. na olivina, que aumenta com aquela, principalmente como reflexo do decréscimo da concentração de Fe_2O_3 eq. A temperatura, o tipo de equilíbrio e as variações compositionais a $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ eq. constante nas misturas não afectam a composição da olivina. Os teores de SiO_2 e MgO e o teor de Fe_2O_3 eq. para baixas concentrações de Cr_2O_3 nas misturas estão de acordo com os encontrados para o sistema sem Cr_2O_3 . O facto mais notável relativamente à composição da olivina é a insolubilidade do crómio, característica dos silicatos, que faz com que a olivina em equilíbrio nas misturas ricas em Cr_2O_3 , devido ao seu baixo teor em ferro, tenha uma composição bastante próxima da da forsterite.

A variação da composição do líquido com a razão $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ eq. nas misturas para o equilíbrio Sp+Ol+L apresenta-se na Figura 6.50, devendo as curvas indicadoras de tendência serem consideradas como semi-quantitativas face aos elevados desvios padrão fornecidos pelas análises. São evidentes analogias com a olivina: o crescimento pouco acentuado dos teores de SiO_2 e MgO com a razão $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ eq. nas misturas, o abaixamento, bastante mais pronunciado que na olivina, da concentração de Fe_2O_3 eq. (ela também bastante mais elevada que a da olivina) e a quase-insolubilidade do crómio. Mais uma vez, em resultado da incerteza associada às análises, não é possível descrever possíveis influências de outros parâmetros, nomeadamente a temperatura, na composição do líquido. A baixa solubilidade de Cr_2O_3 no líquido está em concordância com resultados anteriores que apontam para uma entalpia de mistura positiva [Richardson e outros, 1985]; em equilíbrios periclase-líquido (para saturação com espinela) Baptista e White [1979] estimaram em 23 kJ.mole^{-1} a entalpia de transferência de Cr_2O_3 da periclase para o líquido. Esta comportamento resulta da acentuada preferência de Cr^{3+} pelas fases óxido, devido à elevada libertação de energia associada com o desdobramento dos orbitais d do ião num campo ligante octaédrico, em contraste com a sua fraca solubilidade nos silicatos, em que a electronegatividade dos ligandos oxigénio está enfraquecida [White, 1970 b].

A pequena quantidade de resultados analíticos disponíveis para a piroxena no equilíbrio Sp+Ol+Px+L, devida à dificuldade de encontrar zonas desta fase suficientemente extensas para evitar efeitos de matriz, não

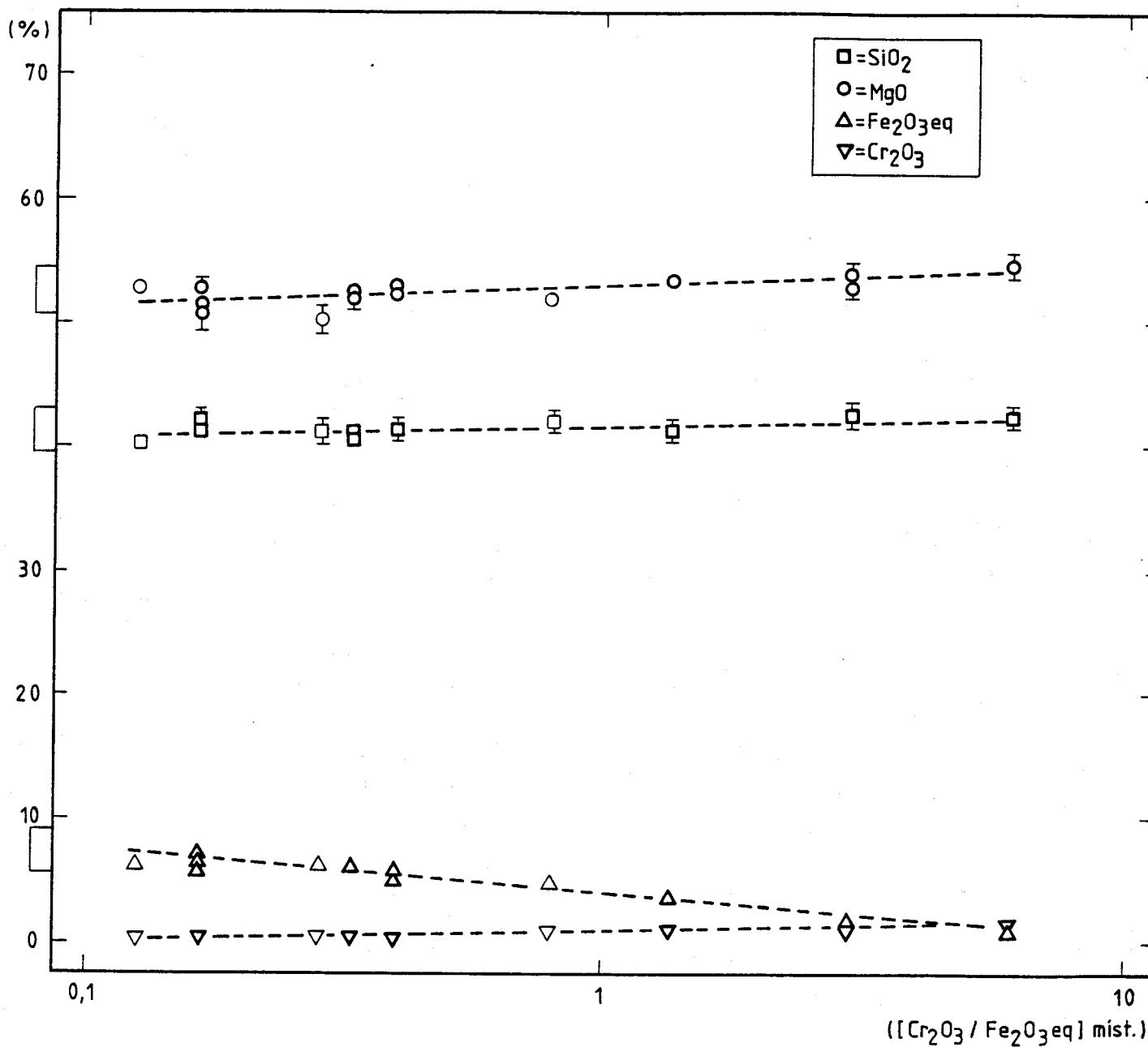


Figura 6.49 - Secção a 30% SiO₂ no sistema MgO-SiO₂-''FeO''-Fe₂O₃-Cr₂O₃ ao ar. Composição da olivina entre 1410 e 1620°C, em função da razão Cr₂O₃/Fe₂O₃ eq. na mistura, para os equilíbrios Sp+Ol+L e Sp+Ol+Px+L. Razão SiO₂/MgO nas misturas: 0,86 - 1,20.

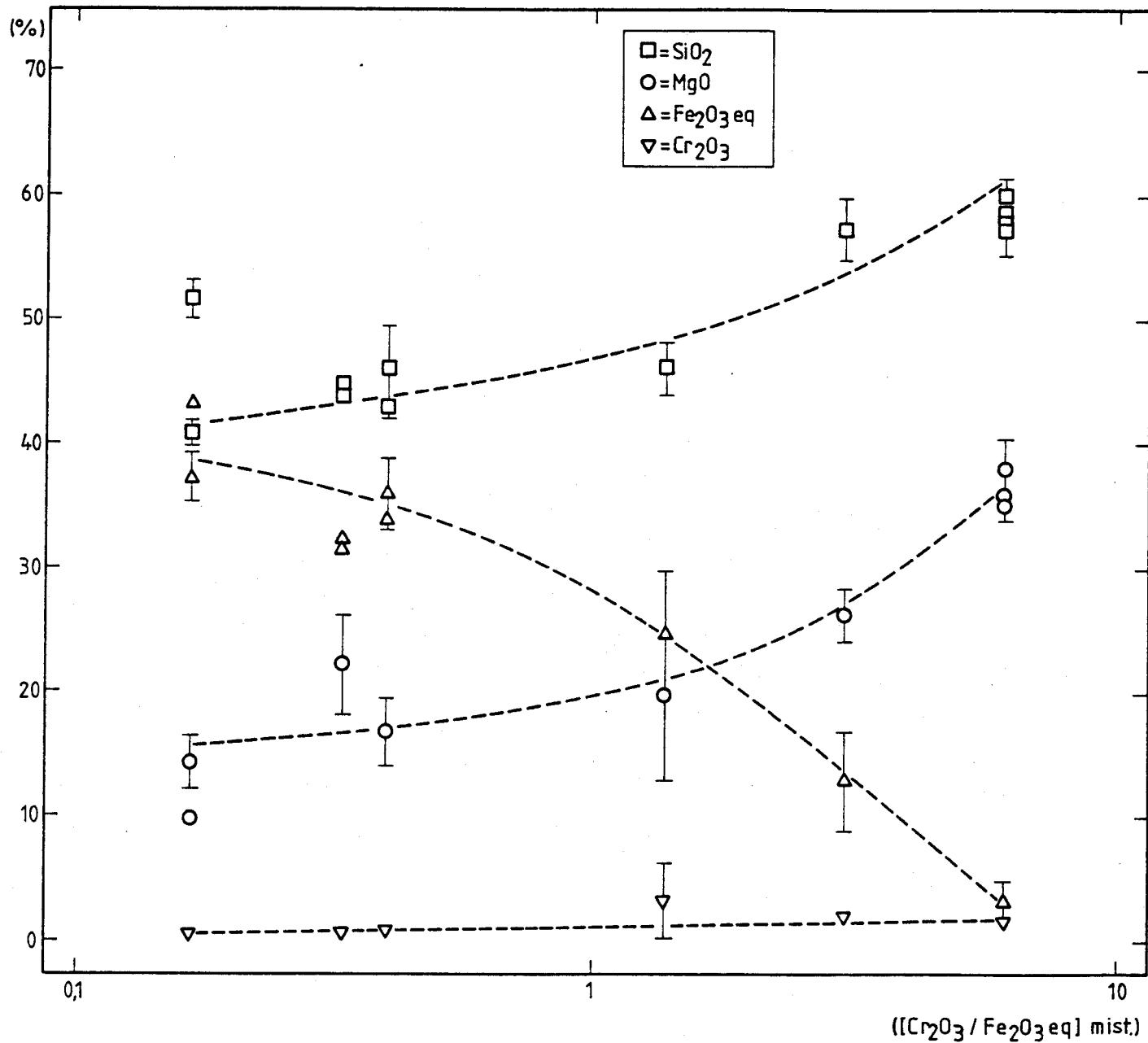


Figura 6.50 - Secção a 30% SiO₂ no sistema MgO-SiO₂-''FeO''-Fe₂O₃-Cr₂O₃ ao ar. Composição do líquido entre 1470 e 1600°C, em função da razão Cr₂O₃/Fe₂O₃eq. na mistura, para o equilíbrio Sp+Ol+L. Razão SiO₂/MgO nas misturas: 0,86 - 1.

permite tirar conclusões quantitativas seguras. No entanto a Tabela 6.16 indica uma solubilidade baixa de Cr_2O_3 , com tendência para aumentar com a razão $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ eq. nas misturas e uma solubilidade de Fe_2O_3 eq. análoga à encontrada no sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ -" FeO "- Fe_2O_3 , eventualmente com tendência para crescer com aquela razão.

Nas Figuras 6.51 a 6.53 foram representados os triângulos de compatibilidade espinela-olivina-líquido para os dois tipos de equilíbrio estudados, em função da razão $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ eq. nas misturas, a temperaturas entre 1470 e 1600°C. As composições da espinela, que apresentam alguma dispersão como resultado da variação de temperatura, foram retiradas directamente da Tabela 6.16, enquanto que as da olivina e do líquido, em que não é possível destrinçar, por motivos diferentes e já mencionados, a influência da temperatura, foram lidas nas Figuras 6.49 e 6.50 (consequentemente, em qualquer das Figuras 6.51 a 6.53 as composições de cada uma destas duas fases são as mesmas para a mesma razão $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ eq. nas misturas). Para facilitar a representação tridimensional as composições foram ajustadas de modo a desprezar a solubilidade de SiO_2 na espinela e a de Cr_2O_3 na olivina e no líquido, do que resulta estarem os pontos Sp no plano $\text{MgO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ e os pontos O1 e L no plano $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$. As composições do líquido são consideradas como semi-quantitativas e, consequentemente, as linhas de compatibilidade Sp-O1 são as únicas com carácter quantitativo; estas linhas são comparadas com a linha Sp-O1 para o equilíbrio Sp+O1+L no sistema sem Cr_2O_3 , à mesma temperatura. Foram também representadas as áreas correspondentes às regiões de espinela, para as mesmas temperaturas, por estimativas feitas a partir dos pseudo-binários $\text{MgO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ eq. ao ar [Willishee e White, 1967] e $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ eq. ao ar [Muan e Somiya, 1960 a] e do binário $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ [Alper e outros, 1964; Chesters, 1973], admitindo fronteiras rectilíneas. Dada a quase-insolubilidade de SiO_2 na espinela, presume-se serem estas representações muito aproximadas dos volumes composticionais da espinela, às várias temperaturas, no sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ -" FeO "- $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ ao ar.

As Figuras 6.51 a 6.53 fornecem uma descrição simultânea da variação das composições das fases no equilíbrio Sp+O1+L no sistema com 30% SiO_2 . É notória a deslocação dos triângulos de compatibilidade, do plano $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ - Fe_2O_3 eq. em direcção ao plano $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$, à medida que a razão $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ eq. nas misturas aumenta. Este mesmo efeito se verifica, embora em

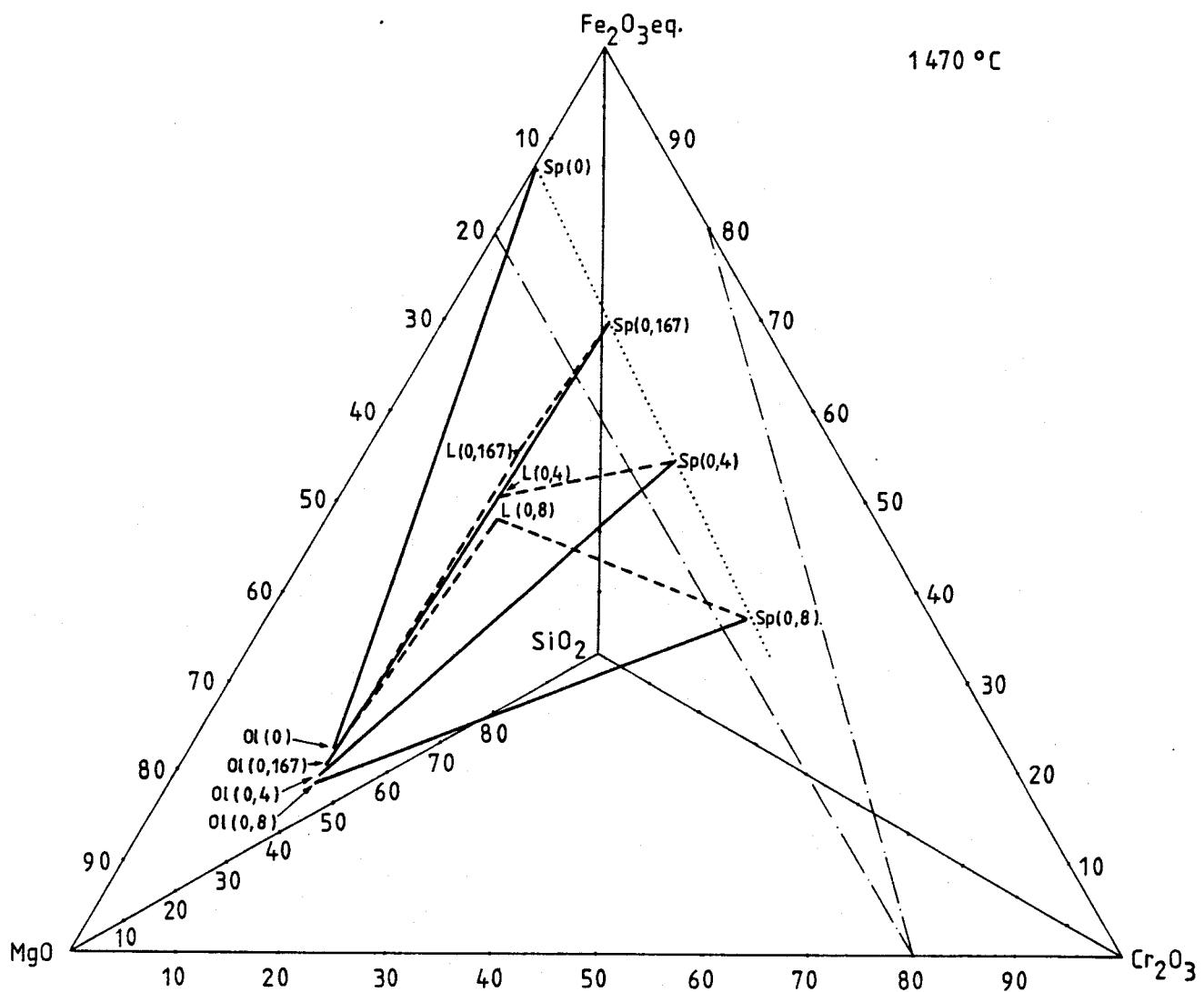


Figura 6.51 - Secção a 30% SiO_2 no sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{"FeO"}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ ao ar. Triângulos de compatibilidade $\text{Sp}-\text{Ol}-\text{L}$ a 1470°C , em função da razão $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{ eq.}$ nas misturas. A traço-ponto: região monofásica da espinela a 1470°C (estimada).

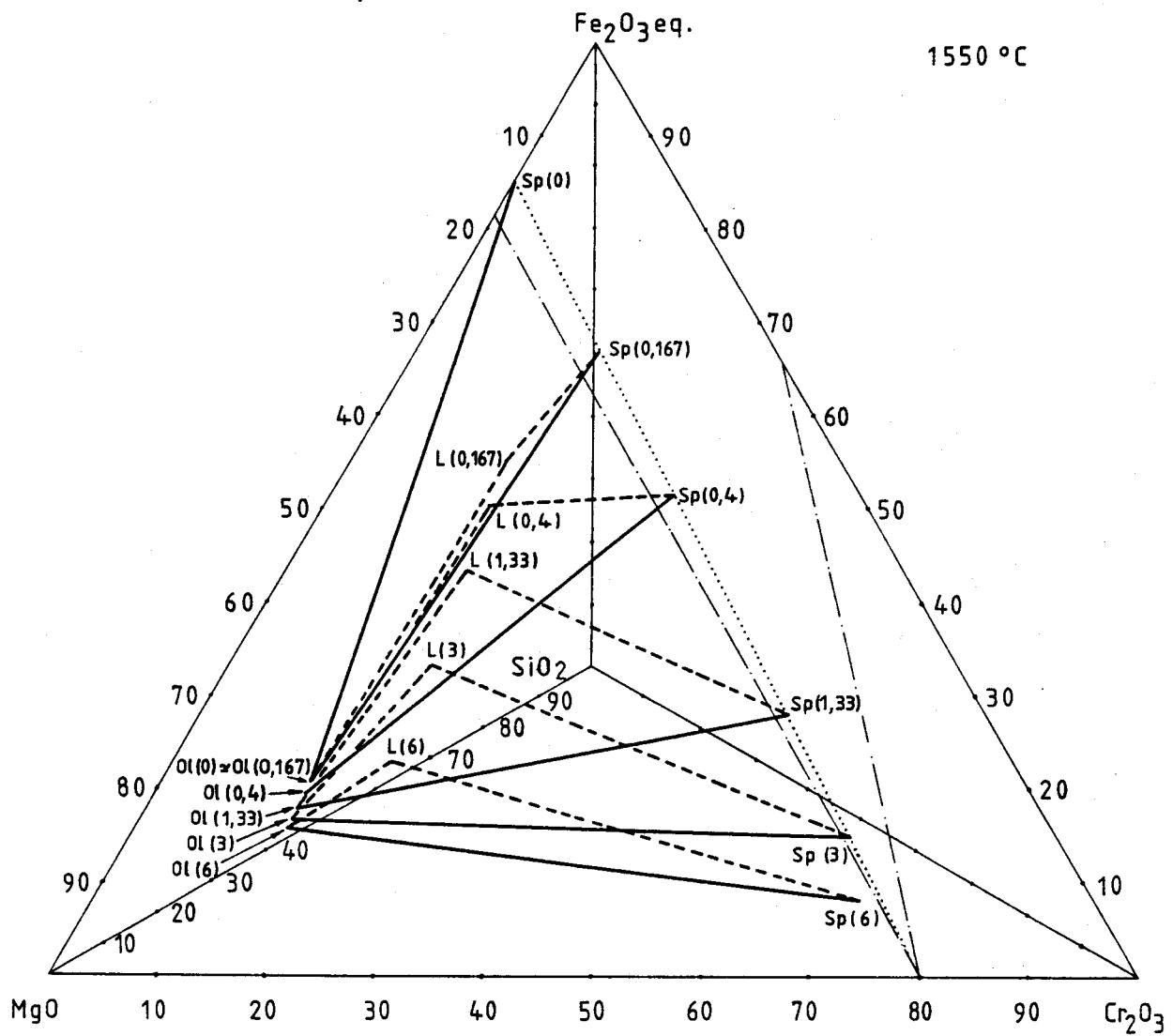


Figura 6.52 - Secção a 30% SiO_2 no sistema $\text{MgO}-\text{SiO}^{\text{eq}}-\text{FeO}^{\text{eq}}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ ao ar.
Triângulos de compatibilidade $\text{Sp}-\text{Ol}-\text{L}$ a 1550°C , em função da razão $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{ eq.}$ nas misturas.

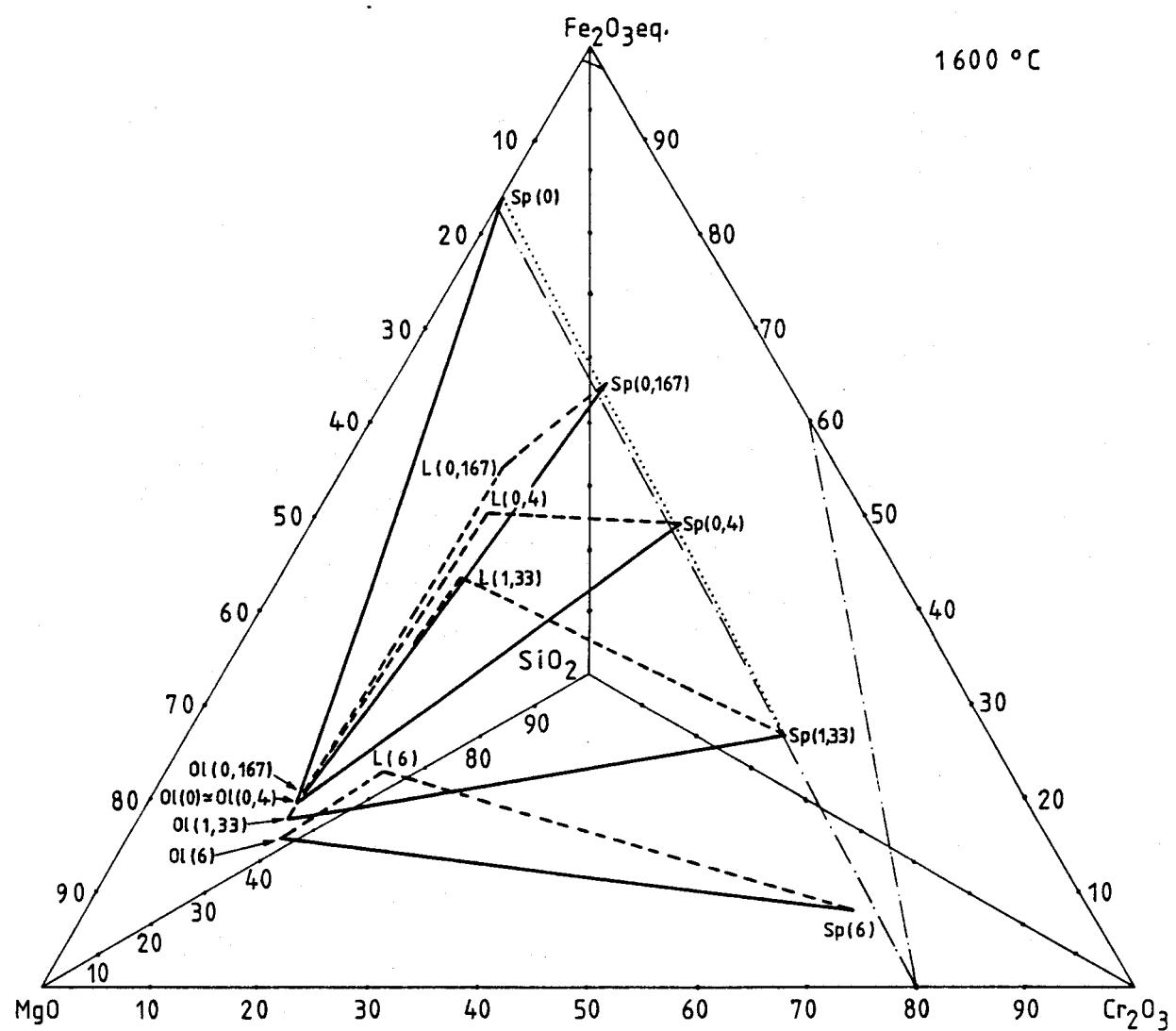


Figura 6.53 - Secção a 30% SiO_2 no sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{"FeO"}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ ao ar. Triângulos de compatibilidade Sp-01-L a 1600°C , em função da razão $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{eq.}$ nas misturas.

muito menor escala, para a mesma razão $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ eq. nas misturas, quando a temperatura aumenta. As composições da espinela neste equilíbrio tendem a alinhar-se linearmente segundo o segmento que une a composição da picrocromite (magnésio-cromite) à composição da magnesioferrite no corte a 30% SiO_2 no sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{"FeO"}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ao ar; à medida que a temperatura aumenta, a linha composicional da espinela em equilíbrio com a olivina e líquido aproxima-se da linha composicional estimada para o limite de solubilidade da periclase na espinela no sistema $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ao ar, à semelhança do que ocorre, para o mesmo equilíbrio, no sistema sem Cr_2O_3 (Figuras 6.32 a 6.35). Para a razão $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ eq. nas misturas igual a 6 ocorrem desvios a estas tendências que colocam a composição da espinela fora da região prevista; a razão para isto poderá residir em erros de análise ou num efeito da concentração, ainda que muito baixa, de SiO_2 nos teores de MgO e de sesquióxidos equivalentes na espinela, tal como parece acontecer para razões $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ eq. inferiores a 6 às temperaturas mais baixas, não sendo ainda de excluir que a fronteira $\text{Sp}-\text{Sp+Pc}$ no sistema $\text{MgO}-\text{"FeO"}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ ao ar apresente uma convexidade, em relação ao vértice MgO , na vizinhança do binário $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$, analogamente ao que acontece no sistema $\text{MgO}-\text{"FeO"}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ao ar na vizinhança do pseudo-binário $\text{MgO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Figura 4.5).

6.2.3. Discussão geral

A investigação no sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{"FeO"}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ ao ar restringiu-se à vizinhança do equilíbrio Sp+Ol+Px+L pelo que não é possível apresentar, como se fez para o sistema na ausência de crómio, uma discussão alargada a todos os domínios do diagrama de fases que interessam ao estudo das interacções dos refractários básicos com escórias ferro-siliciosas, na ausência de cal e de alumina. Na discussão da interacção refractário-escória, a abordar na Secção 6.3, procurar-se-á compensar esta limitação com o recurso a estimativas baseadas no conhecimento dos diagramas ternário e pseudo-ternários límitrofes. Na presente Secção far-se-á apenas uma súmula dos aspectos mais importantes que decorrem do estudo experimental efectuado.

Notar-se-á em primeiro lugar a discordância dos dados ceramográficos e de DRX com a localização prevista para a fronteira Sp+Ol-Sp+Ol+Px (ou Sp+Ol+L) (evidenciada nas Figuras 6.42 ou 6.43 para as temperaturas *solidus*) e cujas causas prováveis já foram discutidas. Em princípio é possível

cotejar os resultados ceramográficos e de DRX com os de micro-análise, para aferição dos resultados experimentais. Para cada par de valores (temperatura; razão $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ eq. nas misturas) é possível definir, para aqueles equilíbrios trifásicos, uma linha de compatibilidade Sp-O1 – que é muito pouco sensível a outros parâmetros – tal como as representadas nas Figuras 6.51 a 6.53. A intersecção das linhas assim definidas com o plano a 30% SiO_2 fornece pontos das fronteiras Sp+O1-Sp+O1+Px (ou Sp+O1+L). Trata-se de um problema de geometria analítica no espaço tridimensional, que exige uma transformação de coordenadas de modo a serem aplicadas as equações do espaço cartesiano e cuja resolução não foi tentada neste trabalho.

Em segundo lugar, observar-se-á que na interpretação dos resultados de micro-análise se atribuiu o papel de variáveis independentes à temperatura e à razão $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ eq. nas misturas. Esta escolha, que ficou a dever-se à influência sistemática que estes parâmetros parecem ter nos resultados, não significa, em rigor, que sejam eles apenas a determinar as composições das fases em presença. De facto, tratando-se de um sistema não condensado a cinco componentes a pressão total e a pressão parcial de oxigénio constantes, as composições das fases nos equilíbrios envolvendo três ou menos fases condensadas são, a cada temperatura, e na impossibilidade prática de fixar a composição de qualquer das fases, dependentes da composição da mistura, a qual por sua vez é definida por três valores independentes (dois, se se considerar que foram apenas estudadas misturas a teor de sílica constante) que podem representar concentrações ou razões de concentrações. O que parece verificar-se a uma dada temperatura é que apenas um dos parâmetros compositionais (razão $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ eq.) tem papel relevante na determinação das relações de compatibilidade, no sentido em que alterações noutros parâmetros provocam variações pequenas (em relação aos erros de análise) nas composições das fases.

Os resultados experimentais apresentados mostram que as adições de Cr_2O_3 , a teor de SiO_2 constante, promovem uma subida acentuada nas temperaturas *solidus* na vizinhança da região Sp+O1+Px+L (Figuras 6.38 a 6.42). Da Figura 6.42 é imediata a conclusão de que este efeito corresponde a um acréscimo da razão $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ eq. nas misturas e, consequentemente, de acordo com a Figura 6.48, a um acréscimo da razão $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ eq. na espinela. Parece lícito esperar, por outro lado, que o acréscimo da razão $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ eq. na espinela conduza a uma maior refratariedade desta fase,

deslocando as regiões Sp+L e Sp+silicato(s)+L no sentido das temperaturas crescentes. A justificação geral para esta conclusão reside no comportamento dos sistemas envolvendo espinela primária, $(Mg,Fe)O \cdot (Fe,Cr)_2O_3$, e silicato(s) [White, 1970 b] que evidenciaram um deslocamento da superfície *liquidus* no sentido das temperaturas crescentes à medida que a razão Cr_2O_3/Fe_2O_3 eq. na espinela aumenta; o deslocamento das regiões Sp+(silicatos)+L para temperaturas superiores arrastará, por sua vez, o aumento das temperaturas de equilíbrio tetrafásico, podendo assim inferir-se que o acréscimo da razão Cr_2O_3/Fe_2O_3 eq. nas misturas produz uma subida generalizada das temperaturas *solidus* e *liquidus* do sistema.

6.2.4. Conclusões

O estudo da secção a 30%SiO₂, ao ar, no sistema MgO-SiO₂-''FeO''-Fe₂O₃-Cr₂O₃, a temperaturas entre 1400 e 1600°C, na vizinhança do equilíbrio espinela + olivina + piroxena + líquido (+gás), permite estabelecer as conclusões seguintes:

- a) O principal factor determinante da composição da espinela nos equilíbrios espinela + olivina + piroxena + líquido é a razão Cr_2O_3/Fe_2O_3 eq. no sistema. Valores crescentes desta provocam um acentuado aumento da razão Cr_2O_3/Fe_2O_3 eq. na espinela e um crescimento moderado da concentração de MgO. A razão Cr_2O_3/Fe_2O_3 eq. na espinela é superior à do sistema.
- b) Para um determinado valor de Cr_2O_3/Fe_2O_3 eq. no sistema a razão Cr_2O_3/Fe_2O_3 eq. na espinela aumenta com a temperatura, analogamente ao verificado em equilíbrios periclase + espinela + líquido no sistema em presença de CaO [Segadães, 1982].
- c) Variações compostionais a valores constantes da temperatura e razão de sesquióxidos (equivalentes) no sistema promovem ligeiras variações na razão Cr_2O_3/Fe_2O_3 eq. da espinela e não têm efeito aparente sobre o teor de magnésia desta fase.
- d) As composições da espinela e da olivina não são significativamente afectadas pelo tipo de equilíbrio (espinela + olivina + líquido ou espinela + olivina + piroxena + líquido).
- e) O crómio é praticamente insolúvel na olivina e no líquido. A influência da razão Cr_2O_3/Fe_2O_3 eq. do sistema nas composições da olivina e do

líquido é moderada, sobretudo no silicato sólido; o seu efeito mais importante é o de, aumentando, fazer aumentar a razão $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ eq. nos silicatos por decréscimo da concentração de Fe_2O_3 eq. nestes, que é mais acentuado no líquido. A temperatura não influencia apreciavelmente a composição da olivina.

- f) Adições de Cr_2O_3 ao sistema fazem subir as temperaturas dos vários equilíbrios e deslocam as regiões correspondentes no sentido dos menores teores de Fe_2O_3 eq. Isto implica que o aumento da refratariedade no sistema deva ser conseguido à custa da substituição de óxido de ferro por óxido de crómio.

6.3. APLICAÇÃO À CORROSAO DE REFRACTÁRIOS MAGNESÍTICOS E MAGNÉSIO-CROMÍTICOS POR ESCÓRIAS FERRO-SILICIOSAS.

6.3.1. Características da interacção refractário-escória (revisão).

O desgaste dos refractários básicos pelas escórias ferro-siliciosas é fundamentalmente uma consequência do ataque químico, desempenhando a erosão mecânica um papel secundário [Harris e Frechette, 1969]. O grau de interacção química depende não apenas da natureza química, neste caso antagónica, do refractário e da escória como ainda das características microestruturais do refractário e das características físicas do refractário, da escória e das intershuperfícies escória-refractário [Subrahmanyam, 1975]. Assim, a temperatura de fusão do refractário, quantidade e tamanho de grão das fases cristalinas, quantidade e viscosidade das fases vítreas, porosidade e distribuição dos tamanhos de poro, para além da viscosidade da escória, energias livres de intershuperfície escória-fases do refractário e tensão superficial da escória (decorrente do valor da energia livre de intershuperfície escória-poro) influenciam quer a estabilidade mecânica intrínseca do refractário quer a molhabilidade do refractário pela escória (fornecida pelo valor do ângulo de contacto) e, através desta, a taxa de ataque químico. A optimização destas características físicas e microestruturais pressupõe maiores quantidades de fases cristalinas de elevadas temperaturas de fusão, menores quantidades e maiores viscosidades da fase vítreia do refractário, menores porosidades e dimensões médias de poro, distribuição mais uniforme de dimensões de poro, elevadas energias de intershuperfície escória-refractário e escória-poro.

Na fase de conversão as escórias ferro-siliciosas contêm, para além do fluxo (SiO_2) e dos óxidos da ganga (fundamentalmente óxido de ferro), sulfuretos metálicos, óxidos dos metais a serem extraídos e também algum metal líquido. Na pirometalurgia do cobre o metal e o seu óxido podem desempenhar uma função desagregadora do refratário por um processo essencialmente físico. A impregnação do cobre e do óxido de cobre em poros e fissuras é susceptível de produzir desagregação (escamação) por ciclagem térmica, em virtude da maior condutibilidade térmica e maiores coeficientes de dilatação destes materiais em relação ao tijolo [Harris e Frechette, 1969]. Neste processo o óxido cuproso desempenha um papel importante, não só porque, ao contrário do cobre, molha os refratários, contaminando-os, como, por via desta mesma contaminação, aumenta a molhabilidade dos refratários pelo cobre [Kuz'min, 1973]. A presença de alumínio, óxido de crómio e, em maiores quantidades, de óxido de ferro no refratário é vantajosa, deste ponto de vista, porque tende a inibir a penetração intergranular dos óxidos de cobre líquidos na magnésia [Pressley e White, 1979]. A molhabilidade da espinela pela escória líquida é diminuída pelo aumento do teor de óxido de crómio na espinela e do teor de sílica na escória [Klyucharov e outros, 1974].

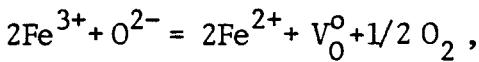
Verifica-se que os refratários magnésio-cromíticos apresentam maior resistência que os magnesíticos ao ataque pela escória. O estudo dos sistemas $\text{CuO}-\text{Cu}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{R}_2\text{O}_3$ ($\text{R}=\text{Al}, \text{Cr}$) ao ar [Pressley e White, 1979] no domínio $\text{Pc}+\text{Sp}+\text{L}$ mostrou que a natureza do refratário não desempenha papel importante na sua resistência química ao óxido de cobre. De facto, a temperatura de formação de líquido (-1140°C) e a solubilidade da periclase neste não dependem da natureza de R nem sequer da sua presença no sistema; por outro lado, as solubilidades das espinelas (de magnésio-alumínio e magnésio-cobre) no líquido são praticamente idênticas à da periclase (-1%). Estes autores concluem assim que a maior resistência dos refratários magnésio-cromíticos em serviço deve estar relacionada com uma maior resistência ao ataque químico pela fracção ferro-siliciosa da escória.

Esta maior resistência é conferida não só pelo tipo de refratário, como referido, mas também pela própria composição da espinela nos refratários magnésio-cromíticos. Pressley e White [1979] notaram, com base em diagramas publicados dos sistemas $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$, que ao longo da linha espinela-sílica não só a temperatura de início de

formação do líquido é maior no sistema com a espinela de crómio como a quantidade de sesquióxido no líquido saturado com espinela é bastante menor, concluindo que a espinela de crómio apresenta uma maior resistência ao ataque químico. Verificaram também, em testes laboratoriais, que durante a exposição de refractários magnesíticos e cromo-magnesíticos a escórias de convertidores de cobre e de níquel, a temperaturas entre 1400 e 1650°C, a periclase é atacada preferencialmente, convertendo-se num orto-silicato (olivina) e, subsequentemente, se a quantidade de sílica na escória for suficientemente elevada, num meta-silicato (piroxena); além disso, a espinela magnésio-aluminosa é atacada preferencialmente à espinela magnésio-cromítica. Estas observações são confirmadas por outras investigações, podendo as características gerais da interacção química dos refractários magnesíticos e magnésio-cromíticos com as escórias ferro-siliciosas resumir-se como segue:

- a) Solubilização da periclase com precipitação de olivina e espinela na zona atacada |Kuznetsov e outros, 1975; Soboleva e outros, 1975; Bron e outros, 1976; Pressley e White, 1979; Sattarova e Antonov, 1979; Pressley e White, 1981; Zhong e Zhang, 1981| e eventualmente precipitação de piroxena |Bron e outros, 1976; Pressley e White, 1979, 1981|. A olivina pode formar-se por dois mecanismos simultâneos: dissolução de Mgo na escória com formação do silicato insolúvel, e incorporação de óxido de ferro da escória na forsterite constituinte do tijolo (no caso de este ser magnésio-cromítico) |Sattarova e Antonov, 1979|. Em tijolos magnésio-cromíticos o ataque da periclase é preferencial em relação ao da espinela |Pressley e White, 1979, 1981|. Do ponto de vista químico o ataque da periclase resulta da insaturação da escória em relação à magnésia e é acompanhado por incorporação de óxido de ferro da escória na periclase, tal como se pode observar em periclasses remanescentes |Kuznetsov e outros, 1975; Soboleva e outros, 1975|; no entanto, o processo de dissolução é dominante e pode conduzir ao desaparecimento da periclase na zona de ataque |Pressley e White, 1981|. A espinela formada como consequência do processo de ataque da periclase tem, naturalmente, um elevado teor de óxido de ferro, pelo que a sua composição se aproxima da da magnesioferrite |Sattarova e Antonov, 1979|, e eventualmente da da magnetite, na proximidade da face quente dos tijolos. De resto, a formação de magnetite na face quente é propositamente promovida por proteger o refractário |Fadeev e outros, 1981; Pressley e White, 1981|.

b) Ataque da espinela inicialmente presente nos tijolos pela escória, que se traduz na introdução de ferro (da escória) na espinela e dissolução de MgO desta fase no líquido [Bron e outros, 1976; Pressley e White, 1981; Kuznetsov e outros, 1975]. Esta troca de óxido de magnésio por óxido de ferro na espinela parece corresponder, num balanço final, de acordo com cálculos efectuados a partir de resultados de micro-análise [Pressley e White, 1981], à troca de catiões divalentes (Mg^{2+} e Fe^{2+}), embora durante o processo não seja de excluir uma conversão de Fe^{3+} em Fe^{2+} no seio da própria espinela,



o que produziria a porosidade na espinela atacada verificada por estes autores; de acordo com as investigações de Klyucharov e outros [1974] em espinelas de Al_2O_3 e Cr_2O_3 , um maior teor deste sesquióxido parece promover uma maior solubilidade do óxido de ferro na espinela. Concomitantemente com o processo anterior ocorre uma dissolução de parte da espinela, uma vez que, além do MgO, os sesquióxidos também são solúveis na escória em maior ou menor grau [Bron e outros, 1976]. Este processo de dissolução parece ser relativamente complexo, com indícios de interacção dos vários óxidos: embora a espinela magnésio-aluminosa, isolada, seja previsivelmente mais solúvel que a magnesiocromite [Pressley e White, 1979] e a solubilidade das espinelas na escória aumente com a razão $(Fe_2O_3 + Al_2O_3)/Cr_2O_3$ na espinela [Klyucharov e outros, 1974; Kuznetsov e outros, 1975; Pressley e White, 1981], a razão dos sesquióxidos nas espinelas com vários catiões trivalentes, $(Mg, Fe)O \cdot (Al, Fe, Cr)_2O_3$, parece não sofrer alteração durante o ataque [Kuznetsov e outros, 1975; Pressley e White, 1981]. A composição da escória desempenha um papel importante no ataque da espinela, verificando-se de um modo geral que a solubilização desta aumenta com a razão sílica/óxido de ferro na escória [Kuznetsov, 1975; Pressley e White, 1981].

c) A observação dos refractários após ataque permite definir três camadas: o tijolo não atacado, a camada atacada e a camada de escória solidificada junto à face quente. A composição química média de cota (ou composição zonal) ao longo da zona atacada apresenta, com a aproximação da face quente, um decréscimo acentuado na concentração de

MgO, um decréscimo na concentração de Cr_2O_3 e uma quase constância na concentração de Al_2O_3 , enquanto que o óxido de ferro e a sílica aumentam, aproximando-se da composição da escória [Bron e outros, 1976; Kuz'min e outros, 1977; Sattarova e Antonov, 1979, Zhong e Zhang, 1981]. Este tipo de evolução da composição zonal é de esperar em face do exposto em a) e b); o decréscimo na concentração de Cr_2O_3 não é incompatível com a aparente invariabilidade da razão dos sesquióxidos na espinela referida em b), podendo resultar de um efeito de diluição pela escória.

- d) A evolução da composição mineralógica na zona atacada traduz-se por um decréscimo na quantidade de periclase no sentido da face quente, um acréscimo da quantidade de olivina e uma quase-constância da quantidade total de espinela (espinela pré-existente atacada e espinela rica em ferro formada durante o ataque da periclase) [Kuz'min e outros, 1977]. A zona de escória solidificada é constituída por magnetite numa matriz vítreia (que também existe na zona atacada) [Zhong e Zhang, 1981].
- e) Do ponto de vista do ataque químico pelas escórias ferro-siliciosas os tijolos magnésio-cromíticos são mais resistentes que os magnesíticos, e, entre aqueles, a resistência aumenta com o teor de óxido de crómio na espinela, o que decorre directamente do exposto acima. Também sob este aspecto os refractários electro-fundidos são mais resistentes que os sinterizados devido à maior dificuldade de penetração da escória, provocada pela menor porosidade [Kuz'min e outros, 1977]; verifica-se, de facto, que a espessura da zona atacada dos refractários electro-fundidos é bastante menor em condições idênticas de serviço [Zhong e Zhang, 1981].

6.3.2. Considerações gerais

Nas secções seguintes tentar-se-á descrever o ataque químico de refractários básicos – cuja microestrutura é constituída por periclase, espinela e silicatos – por escórias ferro-siliciosas, com base em considerações sobre o sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$ -óxido de ferro. Trata-se pois, em primeiro lugar, de tomar como ponto de partida situações de equilíbrio termodinâmico – aliás previsivelmente verificadas, com razoável aproximação, às temperaturas de trabalho – e, em segundo, de ignorar a presença de alumina e de outros óxidos que normalmente acompanham os constituintes do

sistema estudado. Os diagramas de equilíbrio usados como suporte da discussão dizem respeito ao sistema em contacto com o ar e esta restrição deve ser tida em conta ao extrapolar as conclusões obtidas para as condições de trabalho; não obstante, considera-se instrutivo comparar os dados experimentais obtidos ao ar – ou simples estimativas baseadas em diagramas conhecidos – com dados de outros investigadores, presumivelmente correspondentes a pressões parciais de oxigénio diferentes.

Havendo que precisar, desde logo, o que se entende por *grau de interacção* especificar-se-á, como é natural, que o grau de interacção, ou a *severidade* de ataque do refractário, aumenta com a fracção de líquido presente na camada atacada e com a continuidade desta fase líquida na(s) microestruturas(s) da camada. A determinação da severidade de ataque leva necessariamente em consideração a composição global de cada cota (ou zona) da camada afectada do refractário e a localização desta composição no diagrama de equilíbrio correspondente às condições, designadamente a temperatura, em que a interacção tem lugar. Surge aqui uma primeira dificuldade quando se pretende calcular *a priori* a composição zonal a partir da composição inicial e da quantidade de escória que reage com a massa unitária do material da zona; só é possível fazer o cálculo se se admitir que não há migração preferencial de nenhum dos constituintes, o que significa que a variação da composição zonal resulta de um mero processo de diluição, pela escória, do material inicialmente presente. Supondo satisfeita esta condição, uma segunda dificuldade se levanta ao procurar-se uma referência que permita comparar interacções refractário-escória sob condições diversas: por exemplo, ao determinar o efeito da composição inicial no grau de ataque por uma escória de composição fixa, é natural escolher essa referência como sendo a massa de escória que reage com a massa unitária de refractário; no entanto, quando se torna necessário comparar os efeitos de escórias de diferentes composições sobre uma dada composição de refractário, aquela referência já não é inequívoca.

O ataque químico de um refractário por uma escória pode envolver vários tipos de comportamento que serão agrupados, por conveniência, em quatro categorias: a) formação de novas fases sólidas por reacção de constituintes do refractário e da escória; b) modificação da composição de uma fase sólida pré-existente no refractário; c) formação de uma fase líquida adicional, miscível ou não com a escória; d) dissolução, na

escória, de fases sólidas pré-existentes, instáveis nas condições prevalecentes na camada atacada. Esta última categoria de interacção é particularmente destrutiva se a fase instável formar uma matriz contínua na microestrutura do refractário. Nas considerações que seguem atender-se-á aos três tipos de efeito que um determinado constituinte do sistema pode ter sobre a refratariedade de um material: a) variação da temperatura *solidus*; b) solubilização de fases sólidas na fase líquida (isto é, instabilização de fases sólidas), ou, inversamente, precipitação de novas fases sólidas na presença de líquido; c) variação das percentagens das fases presentes numa dada microestrutura.

6.3.3. Descrição do processo de corrosão química.

As Figuras 6.32 a 6.37 fornecem a descrição do ataque de tijolos magnesíticos por escórias ferro-siliciosas. A primeira fase de ataque consiste na precipitação de olivina, em coexistência com uma periclase contendo óxido de ferro em solução; este processo resulta da insolubilidade da sílica na periclase e da capacidade desta fase em trocar Mg^{2+} por Fe^{2+} (e também por algum Fe^{3+}). Numa etapa mais adiantada o limite de solubilidade do óxido de ferro na periclase é atingido e inicia-se a precipitação da espinela. A formação de olivina e de espinela prossegue até ao esgotamento da periclase. A fase seguinte é dependente da temperatura de trabalho: a temperaturas mais baixas, inferiores a $1390^{\circ}C$ ao ar, formar-se-á piroxena, em equilíbrio com a espinela e a olivina e, eventualmente, após desaparecimento da olivina, precipitará tridimito; a temperaturas mais elevadas aparecerá o primeiro líquido na zona atacada (Figuras 6.33 a 6.35) e, consoante a composição da escória, o ataque prosseguirá com dissolução da olivina (escórias mais ferrosas) ou da espinela (escórias mais siliciosas). A temperaturas muito elevadas (Figura 6.36) a espinela não chega a precipitar da mistura de periclase e olivina, formando-se desde logo a fase líquida, com solubilização, ou não, da olivina consoante o tipo de escória. Em qualquer caso, ao ar e a temperaturas da ordem de $1500^{\circ}C$ ou superiores a solubilização completa da frente de ataque ocorrerá em fase suficientemente adiantada de interacção.

Desta descrição é possível extrair as seguintes conclusões:

- Um refractário magnesítico em contacto com uma escória ferro-siliciosa

pode ser usado, a pressões parciais de oxigénio próximas de 0,21 atm, até 1365°C sem precauções especiais, uma vez que não há formação de fase líquida.

- b) A temperaturas intermédias (1365 a -1450°C) a escolha da composição da escória é importante porque pode evitar uma completa solubilização do refractário.
- c) A temperaturas mais elevadas a corrosão do refractário produz a sua dissolução completa em fase suficientemente avançada, qualquer que seja o tipo de escória usado.

Para pressões parciais de oxigénio inferiores a 0,21 atm os intervalos em que estas conclusões são aplicáveis serão correspondentemente deslocados para menores valores de temperatura.

O ataque dos refractários magnésio-cromíticos, ao ar, por escórias ferro-siliciosas descrever-se-ia, em princípio, com base em secções isotérmicas do sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ - " FeO "- Fe_2O_3 - Cr_2O_3 , as quais são tridimensionais. A dificuldade deste tipo de representação é resolvida recorrendo a secções isotérmicas - isopléticas (em sílica). Em resultado da escassez dos resultados experimentais obtidos para este sistema na presente investigação, essas secções foram estimadas a 1300 e 1600°C , a partir das Figuras 4.17, 4.18, 4.22, 6.32 e 6.35 e do conhecimento de que o diagrama isotérmico a 1300°C para o sistema SiO_2 -" FeO "- Fe_2O_3 - Cr_2O_3 ao ar apresenta apenas a região Sx+Tr (Secção 4.8). Os cortes isopléticos a 5, 10, 20 e 30% SiO_2 estão representados nas Figuras 6.54 a 6.61. Uma composição como a representada por O (60 MgO -10 Cr_2O_3 -25 Fe_2O_3 -5 SiO_2 , Figuras 6.54 a 6.58), ao ser atacada por uma escória ferro-siliciosa evoluirá, no interior do tetraedro, segundo uma linha do plano correspondente à razão ponderal $\text{MgO}/\text{Cr}_2\text{O}_3 = 6$, em direcção ao ponto da aresta Fe_2O_3 - SiO_2 que corresponde à composição da escória; à medida que o ataque prossegue, a composição do produto vai sendo deslocada para as secções de maior concentração de SiO_2 , aproximando-se simultaneamente do vértice rico em Fe_2O_3 . As Figuras 6.54 a 6.61 mostram a sequência do ataque à composição O por uma escória faialítica (27 SiO_2 -73 Fe_2O_3 eq.), usando as equações indicadas na Secção 6.4.2; as massas de escória que reagem com a massa unitária de composição inicial O são 0,215 para se atingir A, 1,135 para B e 7,696 para C. A 1300°C a evolução microestrutural é Pc+Sp+O1 (ponto

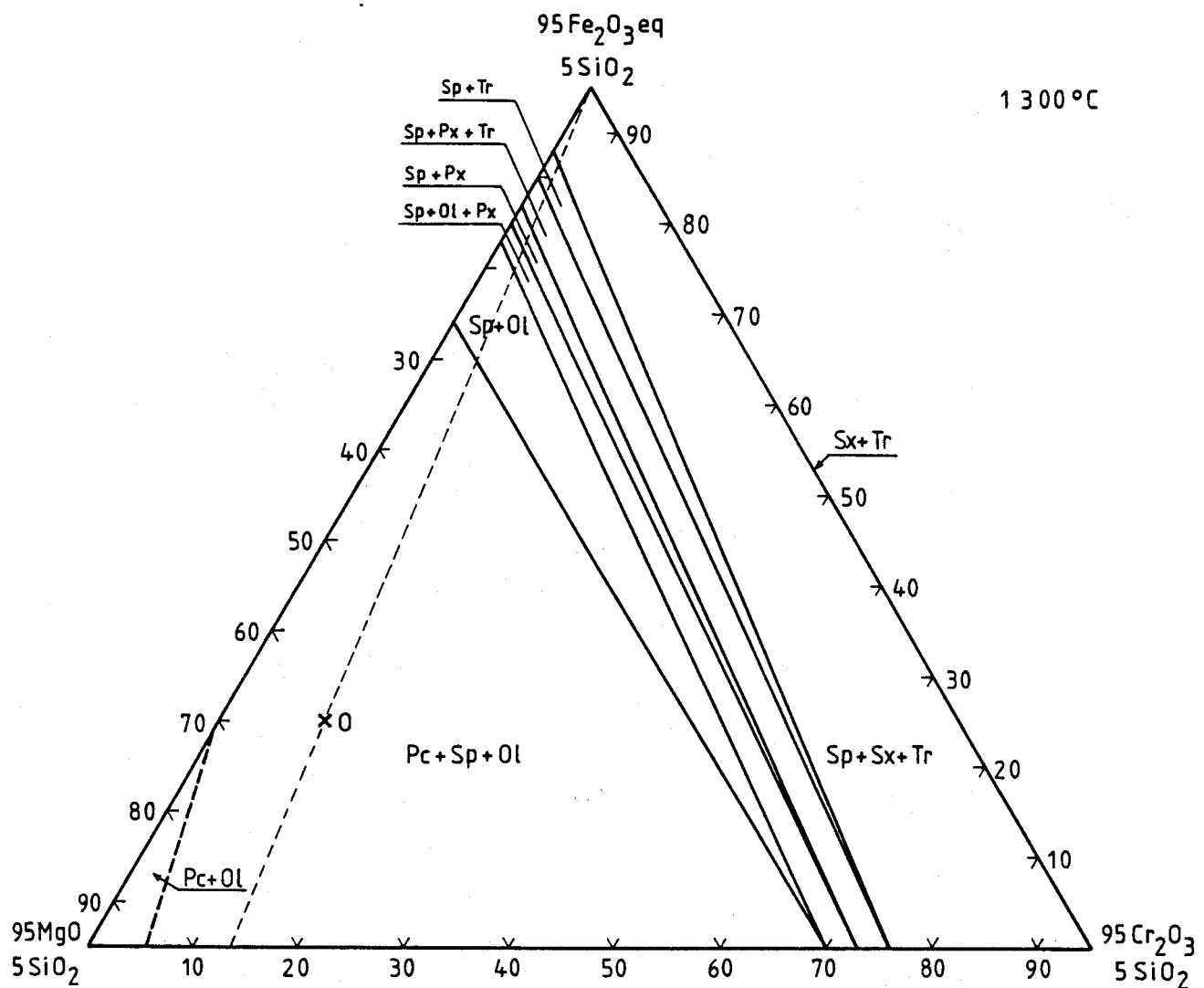


Figura 6.54 - Secção a $5\% \text{SiO}_2$, 1300°C , no sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{"FeO"}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ ao ar, estimada. A linha a traço fino interrompido é o traço do plano a razão $\text{MgO}/\text{Cr}_2\text{O}_3=6$ (ver texto).

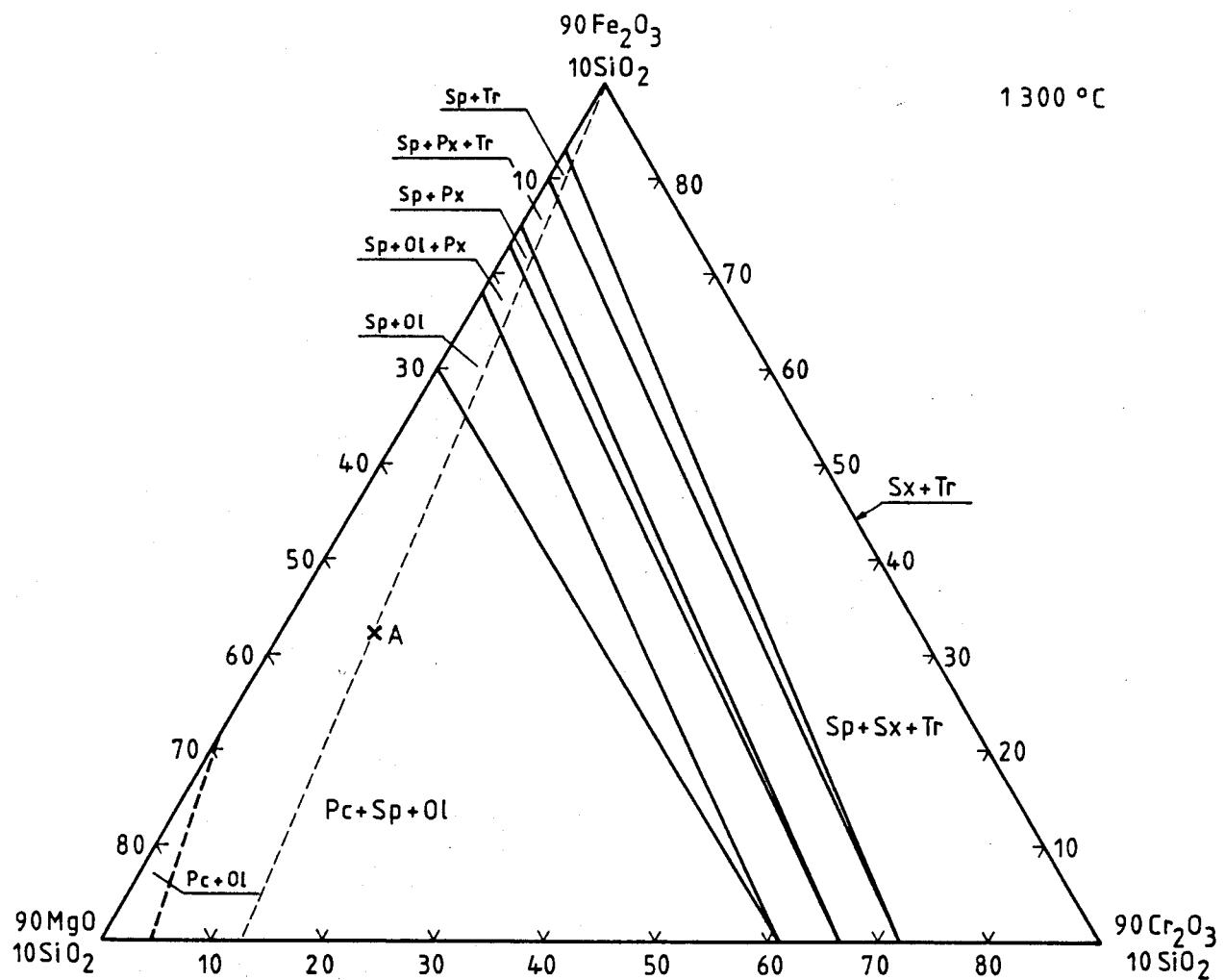


Figura 6.55 - Secção a 10% SiO_2 , 1300°C , no sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{"FeO"}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ ao ar, estimada.

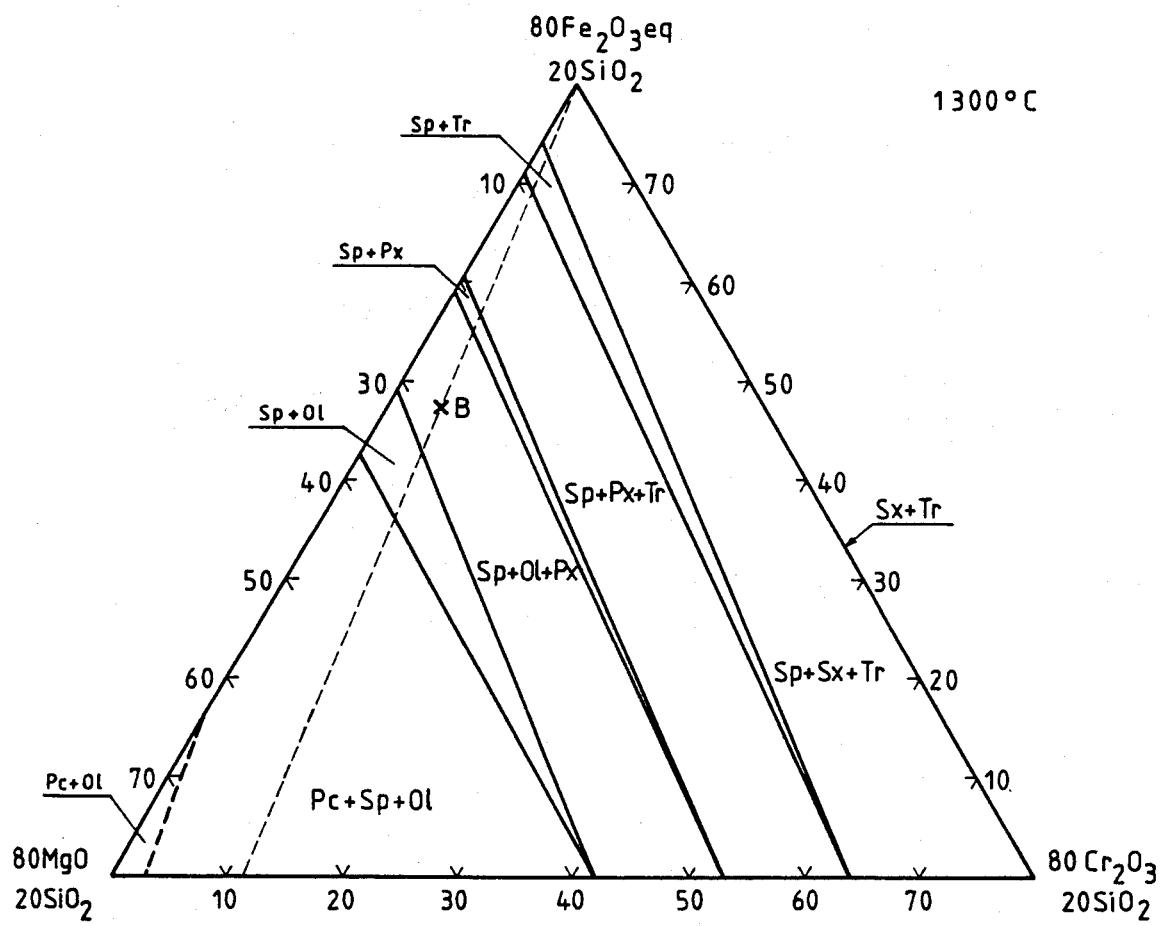


Figura 6.56 - Secção a 20% SiO_2 , 1300°C , no sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{"FeO"}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ ao ar, estimada.

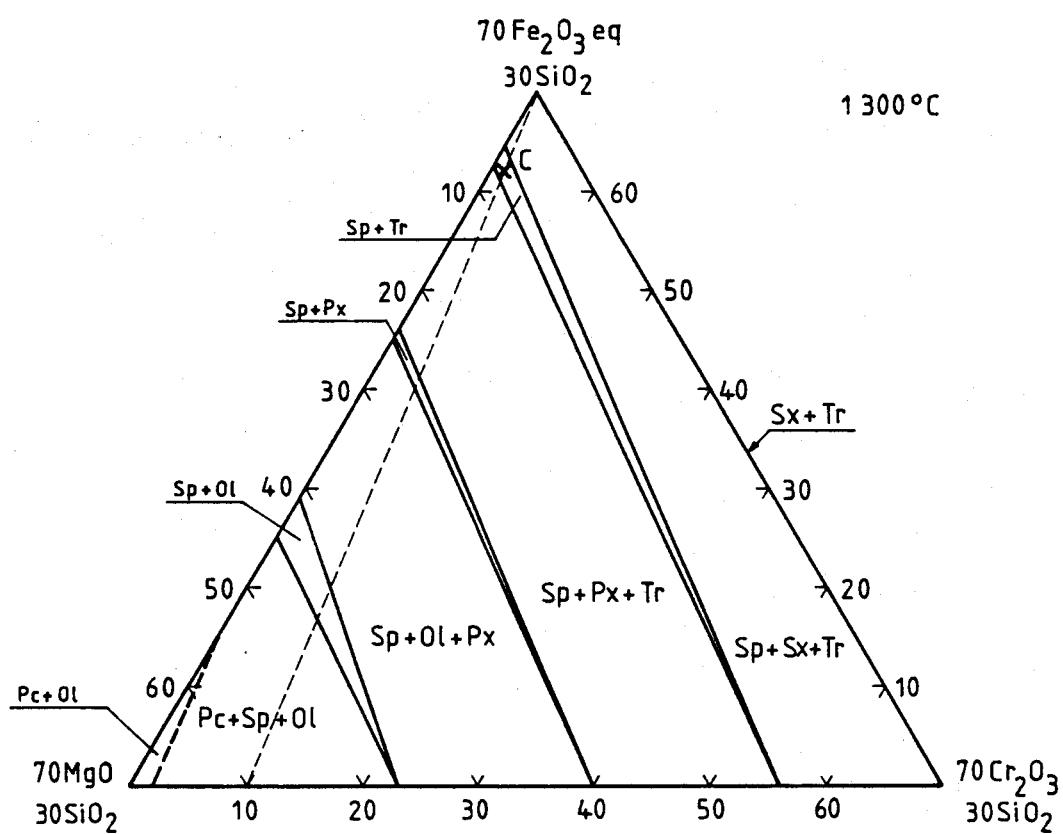


Figura 6.57 - Secção a $30\% \text{SiO}_2$, 1300°C , no sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{"FeO"}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ ao ar, estimada.

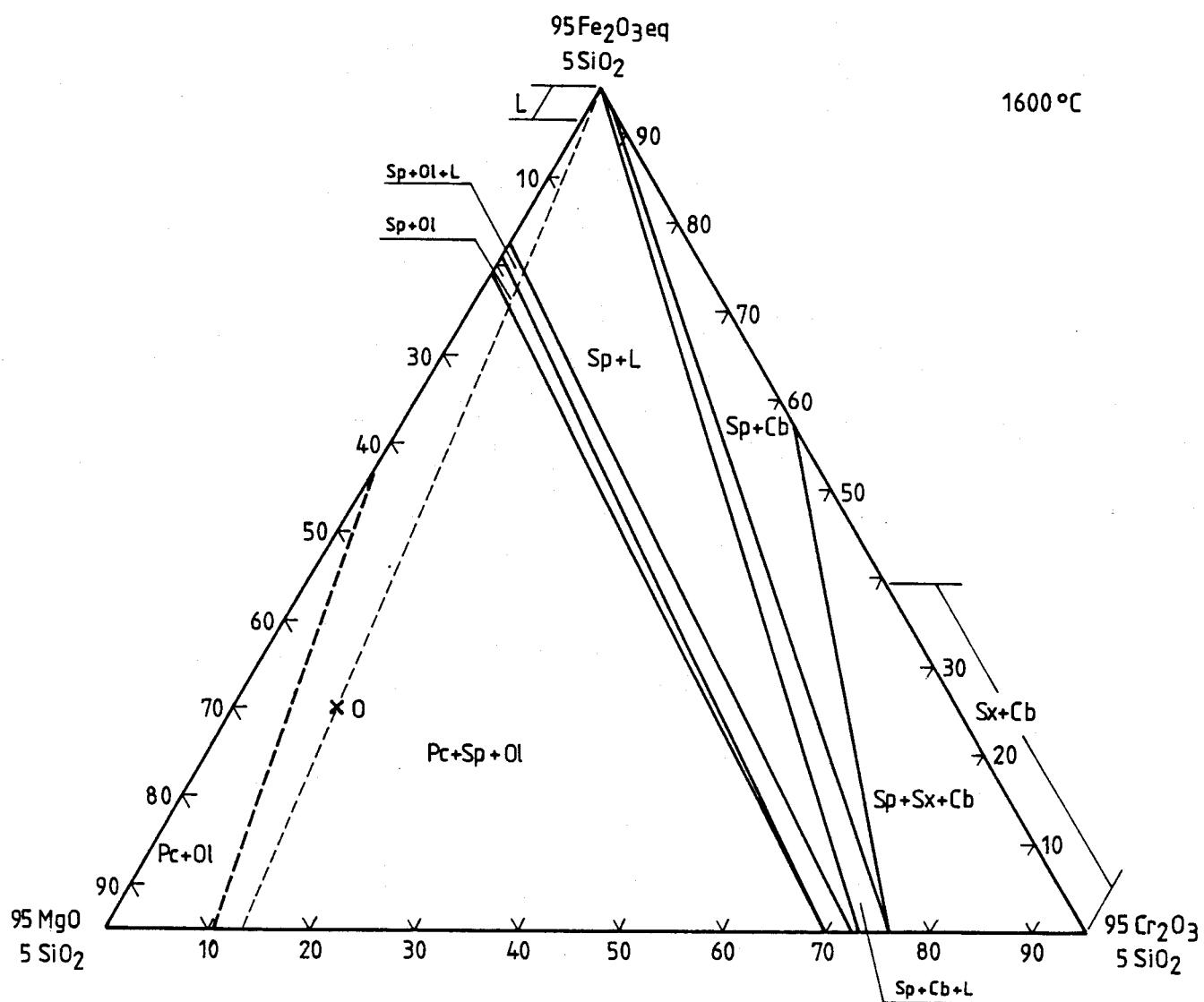


Figura 6.58 - Secção a 5% SiO_2 , 1600°C , no sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{"FeO"}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ ao ar, estimada.

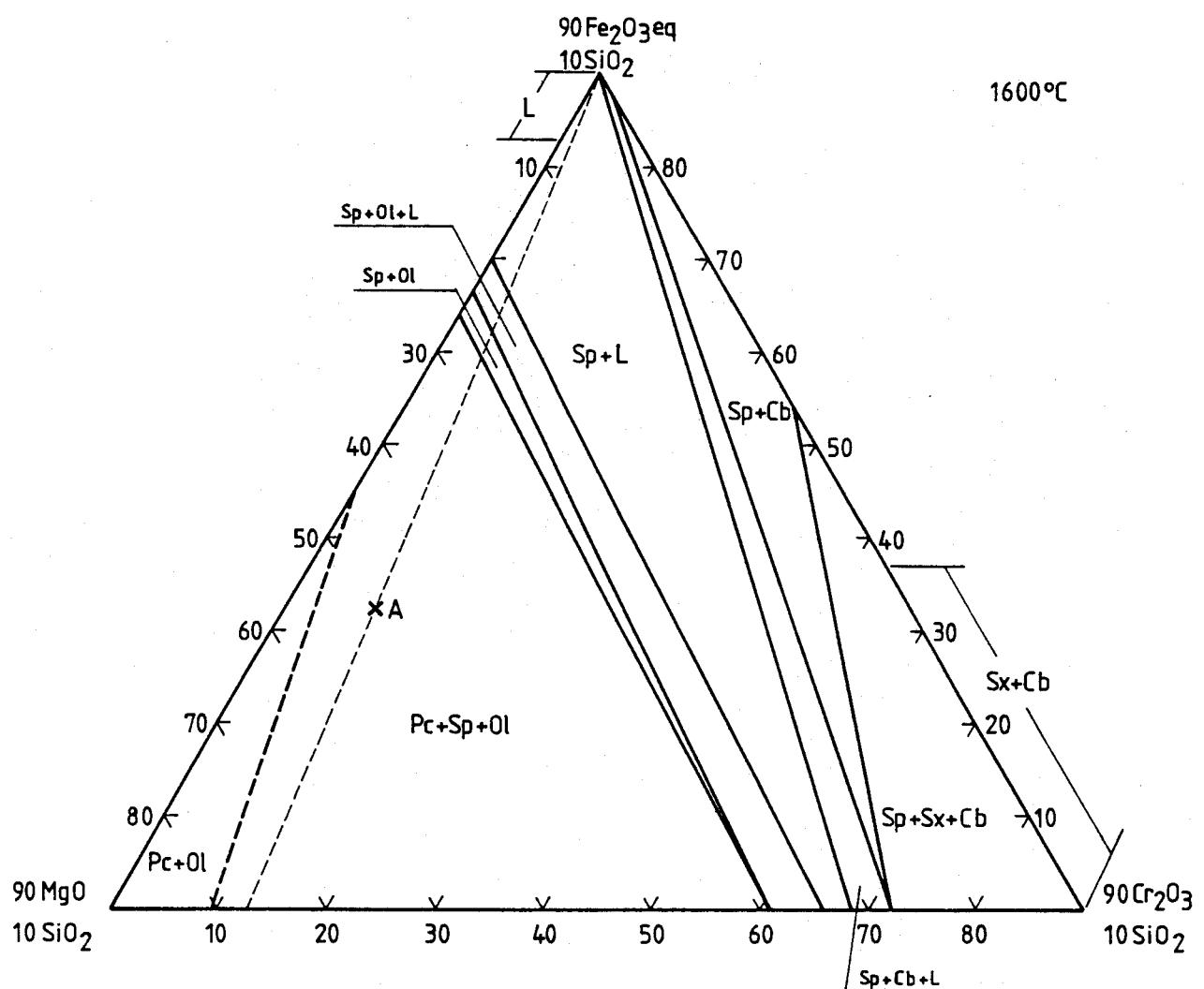


Figura 6.59 - Secção a 10% SiO₂, 1600°C, no sistema MgO-SiO₂-“FeO”-Fe₂O₃-Cr₂O₃ ao ar, estimada.

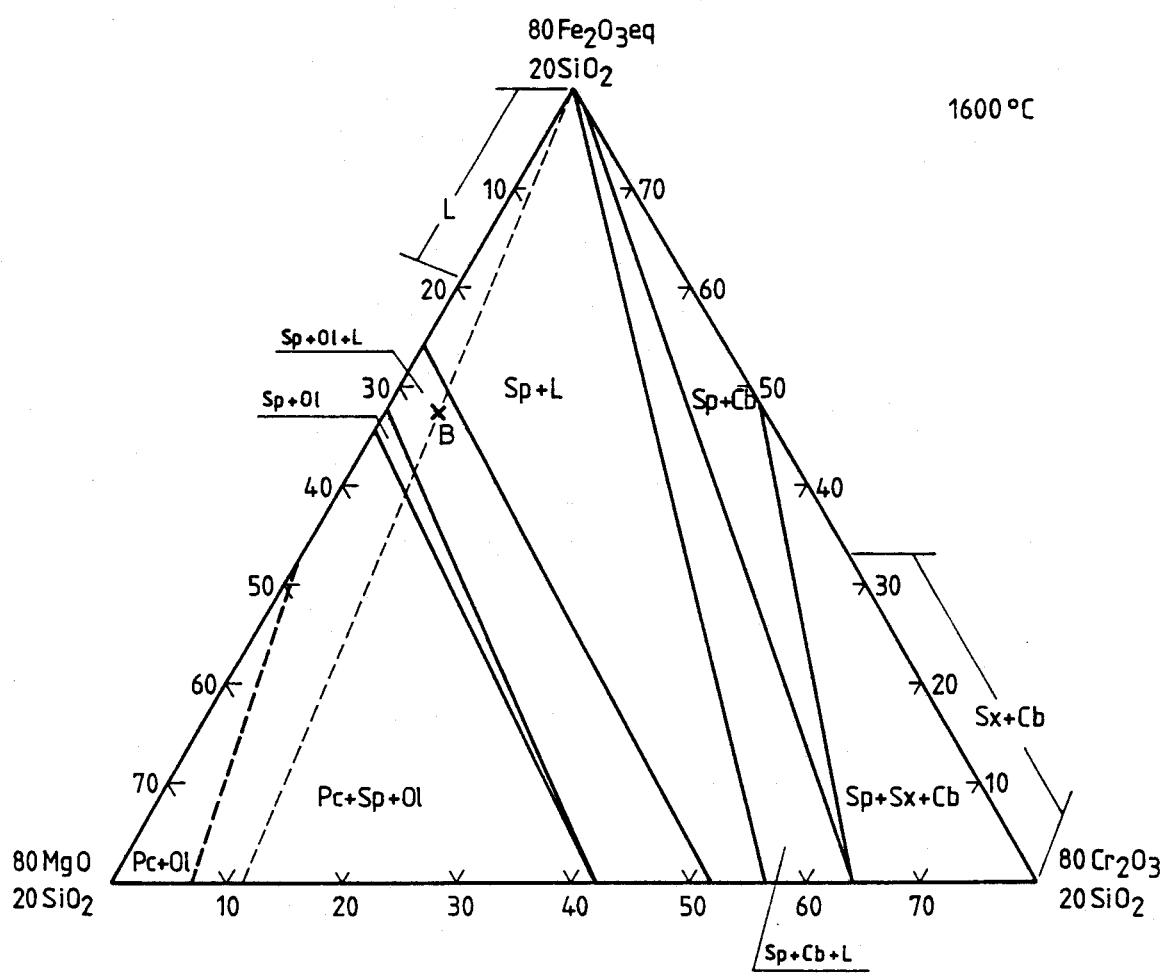


Figura 6.60 - Secção a 20% SiO_2 , 1600°C , no sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{"FeO"}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ ao ar, estimada.

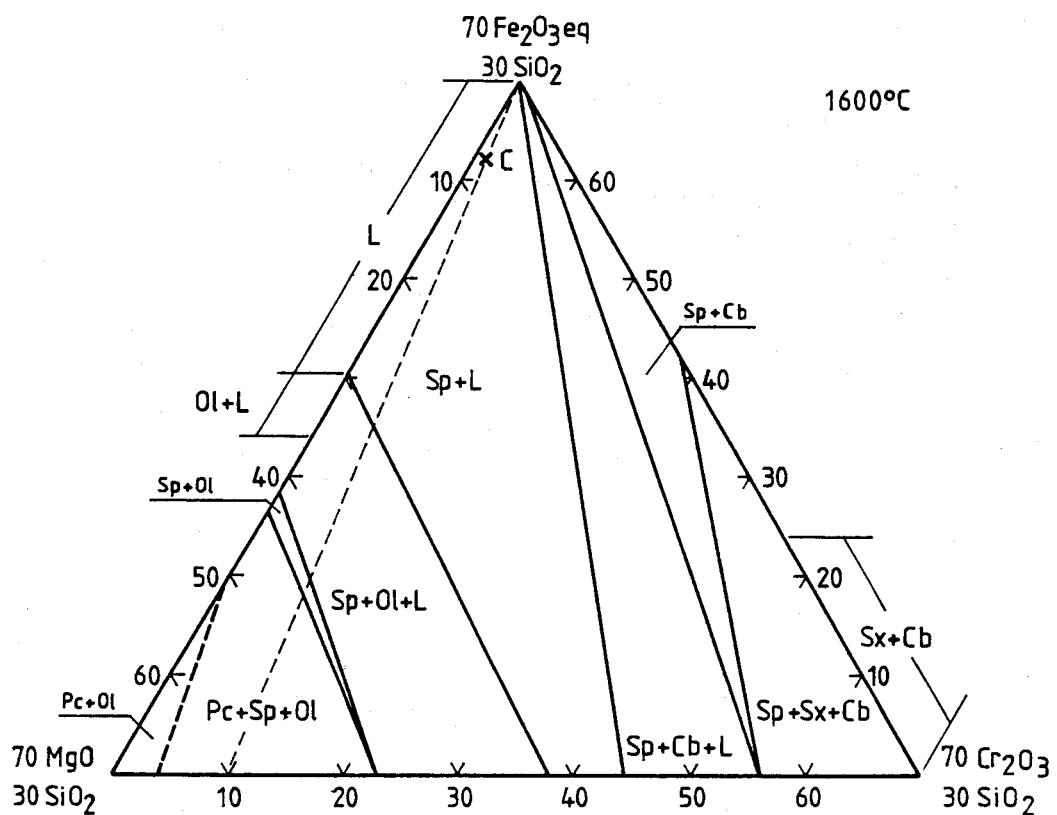


Figura 6.61 - Secção a 30% SiO₂, 1600°C, no sistema MgO-SiO₂-''FeO''-Fe₂O₃-Cr₂O₃ ao ar, estimada.

$O \rightarrow Sp+O1 \rightarrow Sp+O1+Px$ (ponto B) $\rightarrow Sp+Px \rightarrow Sp+Px+Tr \rightarrow Sp+Tr$ (ponto C), enquanto que a $1600^{\circ}C$ é $Pc+Sp+O1$ (O) $\rightarrow Sp+O1 \rightarrow Sp+O1+L$ (B) $\rightarrow Sp+L$ (C).

A comparação das Figuras 6.32 com 6.54 a 6.57 e de 6.35 com 6.58 a 6.61 permite concluir que, do ponto de vista microestrutural, o ataque dos refractários magnesíticos e magnésio-cromíticos se processa de modo semelhante a baixa temperatura; a alta temperatura, contudo, a espinela dos refractários magnésio-cromíticos (que é remanescente e não formada pela interacção com a escória como nos magnesíticos) persiste em fases avançadas da interacção, não ocorrendo a solubilização completa. Como se observa nas secções mencionadas, tanto o óxido de ferro (da escória) como o óxido de crómio (do refractário) promovem a formação de espinela, quer por precipitação na camada atacada (óxido de ferro) quer por introdução desta fase na constituição inicial do refractário (óxido de crómio); no entanto o papel destes óxidos na refratariedade é diverso: no sistema limítrofe $MgO-SiO_2$ -''FeO''- Fe_2O_3 ao ar, a formação de fase líquida na camada atacada, após dissolução da periclase, tem início a $1390^{\circ}C$ e, à medida que a temperatura aumenta, as regiões contendo líquido estendem-se gradualmente através do tetraedro composicional $MgO-SiO_2-Fe_2O_3-Cr_2O_3$, no sentido das composições ricas em Cr_2O_3 , de modo que, entre 1390 e $1550^{\circ}C$ (temperatura de formação do primeiro líquido em equilíbrio com a espinela e a olivina no sistema $MgO-SiO_2-Cr_2O_3$, Figura 4.16) existe um domínio completamente sólido para os maiores teores de Cr_2O_3 * e, consequentemente, neste intervalo de temperatura o óxido de crómio desempenha, em relação ao óxido de ferro, a função de promotor de refratariedade.

6.3.4. Influência da composição do refractário na corrosão da periclase.

O efeito dos diferentes óxidos presentes no refractário atacado sobre a natureza e quantidade das fases que coexistem na microestrutura (nomeadamente líquido) pode descrever-se comodamente pela consideração das secções isotérmicas-isopléticas referidas anteriormente. Os resultados experimentais obtidos na presente investigação para os sistemas $MgO-SiO_2$ -

* Esta descrição pressupõe o crescimento monotônico das temperaturas *solidus* com a razão Cr_2O_3/Fe_2O_3 eq. no sistema, o que é natural face à inexistência de fases intermédias.

"FeO"- Fe_2O_3 - Cr_2O_3 e os cortes isopléticos em sílica neste último sistema mostram que a sílica e o óxido de ferro se comportam como fundentes, no sentido em que:

- a) A temperatura constante (e suficientemente elevada) o acréscimo na concentração de um destes óxidos promove a formação de líquido (Figuras 6.26 a 6.31, 6.38 a 6.41 e 6.54 a 6.61).
- b) O acréscimo das razões de concentração SiO_2/MgO ou $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{eq}/\text{MgO}$ provoca um decréscimo geral nas temperaturas *solidus* (Figuras 6.26 a 6.31 e 6.38 e 6.41).

Nas secções isopléticas em SiO_2 no sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ -'"FeO"- Fe_2O_3 (Figuras 6.26 a 6.31) é notória a existência de uma composição crítica, (C_1) em óxido de ferro, a partir da qual a periclase se torna instável a temperaturas sub-invariantes e outra composição (C_2) a partir da qual a temperatura *solidus* decresce rapidamente; as Figuras 6.38 a 6.41 sugerem o mesmo tipo de comportamento para o sistema na presença de Cr_2O_3 , o que é confirmado pelas estimativas das Figuras 6.54 a 6.61. No processo de ataque do refractário, o enriquecimento da zona de ataque em SiO_2 e óxido de ferro, por penetração da escória, conduzirá eventualmente, uma vez atingida esta gama crítica de composição, à completa solubilização da periclase e à eventual precipitação de piroxena (esta a temperaturas suficientemente baixas). A relação entre a composição zonal do refractário atacado e a corrosão da periclase pode estabelecer-se a partir da consideração da Tabela 6.18, que fornece as composições críticas correspondentes à solubilização total desta fase às temperaturas de 1300 e 1600°C. Conclui-se desta tabela que:

- a) Para um dado teor de SiO_2 , a razão $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{eq.}/\text{MgO}$ necessária para eliminar a periclase diminui à medida que a concentração de Cr_2O_3 aumenta, tal como previsto pelos resultados deste trabalho (Figuras 6.38 a 6.41).
- b) Para um dado teor de Cr_2O_3 , a razão $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{eq.}/\text{MgO}$ necessária para eliminar a periclase diminui à medida que a concentração de SiO_2 aumenta.
- c) A temperatura tem uma pequena influência nas composições-limite para a solubilização da periclase.

Consequentemente, é de esperar que o óxido de crómio funcione como inibidor da corrosão da periclase apenas pelo acréscimo que provoca nas temperaturas

Tabela 6.18 - Sistema $MgO-SiO_2$ - "FeO" - $Fe_2O_3-Cr_2O_3$ ao ar. Posição da fronteira $Pc+Sp+Ol-Sp+Ol$ a $1300^{\circ}C$ (a partir das Figuras 6.54 a 6.57) e a $1600^{\circ}C$ (a partir das Figuras 6.58 a 6.61)

Temp. ($^{\circ}C$)	% SiO_2	% MgO	% Fe_2O_3 eq.	% Cr_2O_3
1300	5	26	69	0
	5	26	64	5
	5	26	59	10
	5	26	49	20
	10	30	60	0
	10	30	55	5
	10	30	50	10
	10	29	41	20
	20	38	42	0
	20	38	37	5
	20	38	32	10
	20	38	22	20
	30	45	25	0
	30	46	19	5
	30	46	14	10
	30	48	2	20
1600	5	22	73	0
	5	22	68	5
	5	22	63	10
	5	22	53	20
	10	26	64	0
	10	27	58	5
	10	27	53	10
	10	28	42	20
	20	35	45	0
	20	36	39	5
	20	36	34	10
	20	37	23	20
	30	43	27	0
	30	45	20	5
	30	45	15	10
	30	47	3	20

solidus. Este efeito é importante, uma vez que a solubilização da periclase tem consequências danosas quando a temperatura for suficientemente elevada para que se forme fase líquida na zona. Deve notar-se, contudo, que a temperaturas superiores a 1540°C, qualquer que seja o teor de Cr₂O₃ na zona, a fase líquida estará presente nas secções a teor de sílica constante, atravessando toda a secção, de modo análogo ao representado nas Figuras 6.58 a 6.64. Consequentemente, 1540°C será a temperatura máxima *solidus* que poderá ser conseguida – para qualquer grau de ataque – por adições de Cr₂O₃, o que significa, de acordo com a Figura 6.41, que um teor de Cr₂O₃ na zona superior a cerca de 30% não terá efeito significativo na temperatura *solidus*. Quer isto dizer que a inibição da corrosão da periclase pela escória à custa do enriquecimento do refractário em Cr₂O₃ tem um limite a partir do qual as adições de Cr₂O₃ – pelo efeito atrás referido sobre a concentração de Fe₂O₃ eq. necessária para eliminar a periclase, conjugado com a impossibilidade de aumentar a temperatura *solidus* – terão consequências negativas, promovendo de facto uma corrosão mais intensa daquela fase; esta acção só poderá ser contrabalançada se as adições de Cr₂O₃ provocarem a formação de maiores percentagens de fases sólidas (designadamente espinela*) em equilíbrio com o líquido, efeito que será discutido na secção seguinte.

6.3.5. Influência da composição do refractário cromo-magnesítico na corrosão da espinela.

Apesar de o óxido de crómio promover a formação de fase líquida, para um dado teor de sílica, a menores valores da razão Fe₂O₃ eq./MgO, é conhecido que os refractários magnésio-cromíticos são mais resistentes ao ataque de escórias ferro-siliciosas que os magnesíticos (Secção 6.3.1). Nas Secções 6.3.3 e 6.3.4 foram considerados dois efeitos ligados à presença de óxido de crómio no sistema que podem explicar este comportamento: subida das temperaturas *solidus* e permanência da espinela em fases avançadas do ataque. Na Secção 6.3.4 foi sugerido ainda um outro efeito que consistiria num

* Dado que Cr₂O₃ é virtualmente insolúvel nos silicatos é possível que o seu teor no sistema não influencie a quantidade relativa destas fases.

acréscimo da fracção de sólidos na microestrutura. Seria, pois, interessante fazer uma estimativa do efeito do teor de Cr_2O_3 na proporção relativa das fases sólidas e de líquido às temperaturas a que este se forma.

As proporções das fases presentes numa microestrutura podem determinar-se directamente, por métodos ceramográficos, ou indirectamente, por cálculo, uma vez conhecidas as composições das fases. A dificuldade em distinguir ceramograficamente os silicatos sólidos, entre si, e do líquido presente às temperaturas de equilíbrio, torna o método directo de difícil aplicação, salvo no que respeita à quantificação da fracção espacial da espinela. O método indirecto envolve a resolução dum sistema de equações, cada uma das quais descreve o balanço mássico para um dado óxido.

$$\sum_i x_i \Omega_{ji} = 0_j \quad (6.1)$$

em que x_i = fracção ponderal da fase i

Ω_{ji} = percentagem ponderal do óxido j na fase i

Ω_j = percentagem ponderal do óxido j na mistura.

As fracções volumétricas das fases podem calcular-se em seguida, uma vez conhecidas ou estimadas as suas massas específicas. No caso presente a composição dos silicatos sólidos não varia significativamente com a da mistura (ver Figura 6.49 para a olivina e Tabela 6.16 para a piroxena). A razão $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ eq. da espinela varia acentuadamente com a da mistura (Figura 6.48); porém, como Cr^{3+} e Fe^{3+} têm raios iónicos e números de massa atómica próximos, não é de esperar uma acentuada variação na massa específica da espinela*. Contudo, na fase líquida, à medida que a razão $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ eq. na mistura aumenta, a concentração de óxido de ferro diminui e a de sílica e de magnésia aumentam, sendo de esperar – a menos factores estruturais – um decréscimo da densidade do líquido à medida que a razão

* Devido ao efeito estabilizador de Cr^{3+} sobre a razão $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ na espinela, conforme Secção 6.2.2., e ao maior raio do ião Fe^{2+} ($0,76 \text{ \AA}$) é de esperar também que um aumento da razão $\text{Cr}^{3+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ provoque um aumento de compacidade da "sub-rede" do óxido de ferro, o qual será contrariado pela maior concentração de Cr^{3+} , de menor número de massa atómica.

$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ eq. aumenta; isto deve ser levado em conta na discussão que segue, a qual envolve fracções ponderais.

A manipulação do sistema (6.1) é algo trabalhosa e as soluções são bastante sensíveis aos erros experimentais; no entanto, pode obter-se uma solução aproximada para a fracção de espinela nos equilíbrios $\text{Sp}+\text{Ol}+\text{L}$ e $\text{Sp}+\text{Ol}+\text{Px}+\text{L}$ se se considerar que o teor de Cr_2O_3 nos silicatos é virtualmente nulo. Nestas condições, a fracção ponderal de espinela (s) é, de (6.1),

$$s \approx \frac{(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{\text{mistura}}}{(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{\text{espinela}}} \quad (6.2)$$

A aplicação da Equação 6.2 a resultados de micro-análise relativos ao equilíbrio $\text{Sp}+\text{Ol}+\text{L}$ a $1590-1600^\circ\text{C}$, em misturas com 30% SiO_2 - 35% MgO , listados na Tabela 6.16, produz os valores ponderais de s da tabela seguinte, que são confrontados com valores da fracção espacial obtidos por ceramografia (ver Secção 5.6):

Ref.	% Cr_2O_3	% Cr_2O_3	s	s	$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ eq.	$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ eq.
Amostra	mist.	espinela	(6.2)	(ceramogr.)	mist.	espinela
K218	5	19,5	0,26	$0,23 \pm 0,03$	0,167	0,304
K147	20	54,3	0,37	$0,32 \pm 0,06$	1,33	2,085
K216	30	70,4	0,43	$0,33 \pm 0,03$	6	9,139

Conquanto os resultados ceramográficos devam ser encarados com precaução, devido à pequena amostragem para cada composição, as tendências de variação de s obtidas pelos dois métodos não são incompatíveis. Valores de s calculados via Equação 6.2, para outras temperaturas e composições de misturas, mostram a mesma tendência, isto é, à medida que a razão $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ eq. na mistura – e consequentemente na espinela – aumenta, a fracção ponderal de espinela na microestrutura aumenta. Esta conclusão é semelhante à obtida por El-Shahat e White [1964], a partir do estudo da superfície *liquidus* do sistema $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ao ar, de que, a temperatura constante, a solubilidade da espinela no líquido, no limite de saturação deste com espinela, diminui quando a razão $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ eq. na espinela – e portanto na mistura – aumenta, do que resulta que a quantidade

de líquido formado na região Sp+L deste sistema, a uma dada temperatura e para uma dada fracção espinela/silicato dicálcio na mistura, diminui com o aumento de $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ eq. na mistura.

Os resultados obtidos parecem ser consistentes com a observação de Pressley e White [1981] de que o ataque dos grãos de cromite de tijolos cromo-magnesíticos por escórias ferro-siliciosas aumenta com a diminuição da razão $\text{Cr}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ na cromite. Deste modo é possível que, pelo menos no que respeita à espinela, o aumento da razão $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ eq. no refractário, mantendo constante o teor de MgO, produza, para um determinado tipo de microestrutura, uma maior resistência ao ataque da escória por permitir uma maior fracção de espinela estável nas condições existentes na zona.

6.3.6. Influência da razão (óxido de ferro/sílica) da escória na severidade de ataque.

Nesta Secção aplicar-se-ão as equações referidas na Secção 6.4.2 e que são válidas apenas quando o processo de ataque se traduz numa diluição, tal como já mencionado em 6.3.2. Os resultados obtidos por Bron e outros [1976], Kuz'min e outros [1977], Sattarova e Antonov [1979] e Zhong e Zhang [1981] (Secção 6.3.1) que indicam uma variação da concentração zonal dos vários óxidos monotónica com a distância à face quente, sugerem que um comportamento próximo deste tipo poderá estar presente na interacção dos refractários magnesíticos e cromo-magnesíticos com escórias ferro-siliciosas. Sem pretender que aquelas equações sejam estritamente aplicáveis à interacção em causa, procurar-se-á, de acordo com a precedente justificativa, determinar a influência do tipo de escória na severidade de ataque de um refractário magnésio-cromítico, para uma dada quantidade de reacção q (definida como a massa de escória reagindo com a massa unitária de refractário); tal como discutido em 6.3.2, o uso do parâmetro q para comparar efeitos de escórias de diferente composição oferece alguma ambiguidade mas é, não obstante, aqui utilizado.

Como exemplo, as equações da Secção 6.4.2 são usadas para determinar a evolução da composição zonal de um refractário magnésio-cromítico a 1600°C e para $q=1$. A composição inicial da zona é 60 MgO-10 Cr_2O_3 -25 Fe_2O_3 eq.-5 SiO_2 . Por conveniência aplicou-se a Equação 6.8 de modo a obter teores finais em SiO_2 de 10,20 e 30% e a poder representar as composições zonais

nas secções já ilustradas nas Figuras 6.58 a 6.61. A lista seguinte indica as composições zonais a diferentes valores de R (razão $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{eq.}/\text{SiO}_2$ na escória) e as microestruturas previstas de acordo com aquelas figuras:

R	Composição Zonal				Microestrutura
	%MgO	% Cr_2O_3	% $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{eq.}$	% SiO_2	
5,67	30	5	55	10	Pc+Sp+O1
1,86	30	5	45	20	Sp+O1+L
0,82	30	5	35	30	Sp+L

Conclui-se que, para a mesma quantidade de reacção q , a severidade de ataque (tal como determinada pela microestrutura) aumenta à medida que R diminui, isto é, à medida que se acentua o carácter silicioso da escória; este aumento de severidade é evidenciado sequencialmente pelo desaparecimento da periclase, com formação de olivina, e pela dissolução desta.

O comportamento encontrado por Pressley e White [1981] em refractários magnesio-cromíticos, que se traduz por uma dissolução mais extensiva dos grãos de espinela à medida que o teor de sílica na escória aumenta, não pode ser directamente explicado pelo argumento precedente nem pelas equações em que ele se baseia, uma vez que tem a ver com a percentagem da fase espinela e não com a sua estabilidade (presença ou ausência na microestrutura). Tal comportamento já é comprehensível se a progressiva penetração nas regiões Sp+O1+L e Sp+L – provocada, para o mesmo grau de interacção q , pelo decréscimo de R – conduzir a uma menor percentagem da fase espinela; de acordo com a lista anterior é de esperar que assim aconteça, uma vez que, à medida que R diminui a composição zonal nos óxidos constituintes da espinela mantém-se ou diminui (caso do óxido de ferro) enquanto que a de sílica, constituinte principal, juntamente com a magnésia, do líquido e da olivina, aumenta. Deve notar-se que não há contradição entre o comportamento agora descrito – correspondente a um ataque com variação do teor zonal de sílica e da própria microestrutura da zona – e o discutido na Secção 6.3.5, em que a percentagem de espinela aumenta com a razão $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{eq.}$ na zona para um teor constante de SiO_2 e uma dada microestrutura.

6.3.7. Interacção de refractários magnesíticos e escórias ferro-siliciosas contendo óxido de crómio.

Nas suas observações de camadas atacadas em refractários magnesíticos expostos a uma escória de fusão de *mattes* de níquel, contendo sílica (42,6%), óxido de ferro (31,2% Fe_2O_3 eq.) e magnésia (18,4%) como constituintes principais e 1,5% de óxido de crómio dissolvido, Pressley e White [1981] verificaram a substituição total da periclase por olivina (que se forma como fase predominante), espinela e piroxena (fases menores). As composições dos silicatos e da espinela estão indicadas nas Figuras 6.62 e 6.63. As composições da olivina e da piroxena estão bastante próximas da gama estequiométrica das soluções sólidas respectivas mas os teores de Fe_2O_3 eq. são mais elevados que os encontrados na presente investigação, enquanto que a razão $\text{MgO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ eq. decresce acentuadamente com a aproximação da face quente; as concentrações de Cr_2O_3 são pequenas em ambos os silicatos (tipicamente inferiores a 1%). Na espinela, designada por secundária, a concentração de Cr_2O_3 – proveniente em exclusivo da escória – e a razão $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ eq. apresentam variações do mesmo tipo ao longo da camada atacada; o teor de MgO decresce em direcção à face quente, enquanto o teor de SiO_2 é baixo e constante (0,5%).

Uma tentativa de interpretação deste comportamento à luz dos resultados da presente investigação deverá considerar a possível influência da pressão parcial de oxigénio, uma vez que é provável que as condições de utilização dos refractários analisados por Pressley e White respeitem a pressões parciais de oxigénio inferiores a 0,21 atm. Independentemente desta, outra fonte de incerteza reside na ignorância das transformações ocorridas durante o arrefecimento que precedeu a análise dos refractários. O efeito da pressão parcial de oxigénio na composição da espinela deverá traduzir-se essencialmente por modificações na razão $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Uma vez que a razão molar $(\text{MgO}+\text{FeO})/(\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3)$ na espinela se aproxima da unidade, um decréscimo de $p\text{O}_2$, ao aumentar o teor de FeO relativamente ao de Fe_2O_3 , produzirá um decréscimo do teor de MgO e/ou acréscimo do teor de Cr_2O_3 na espinela. Consequentemente, a tendência para a concentração de Cr_2O_3 na espinela à medida que a razão $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ eq. na mistura aumenta, encontrada no presente trabalho, não deverá ser alterada pelo valor de $p\text{O}_2$. No que respeita aos silicatos, um decréscimo de $p\text{O}_2$, aumentando a razão

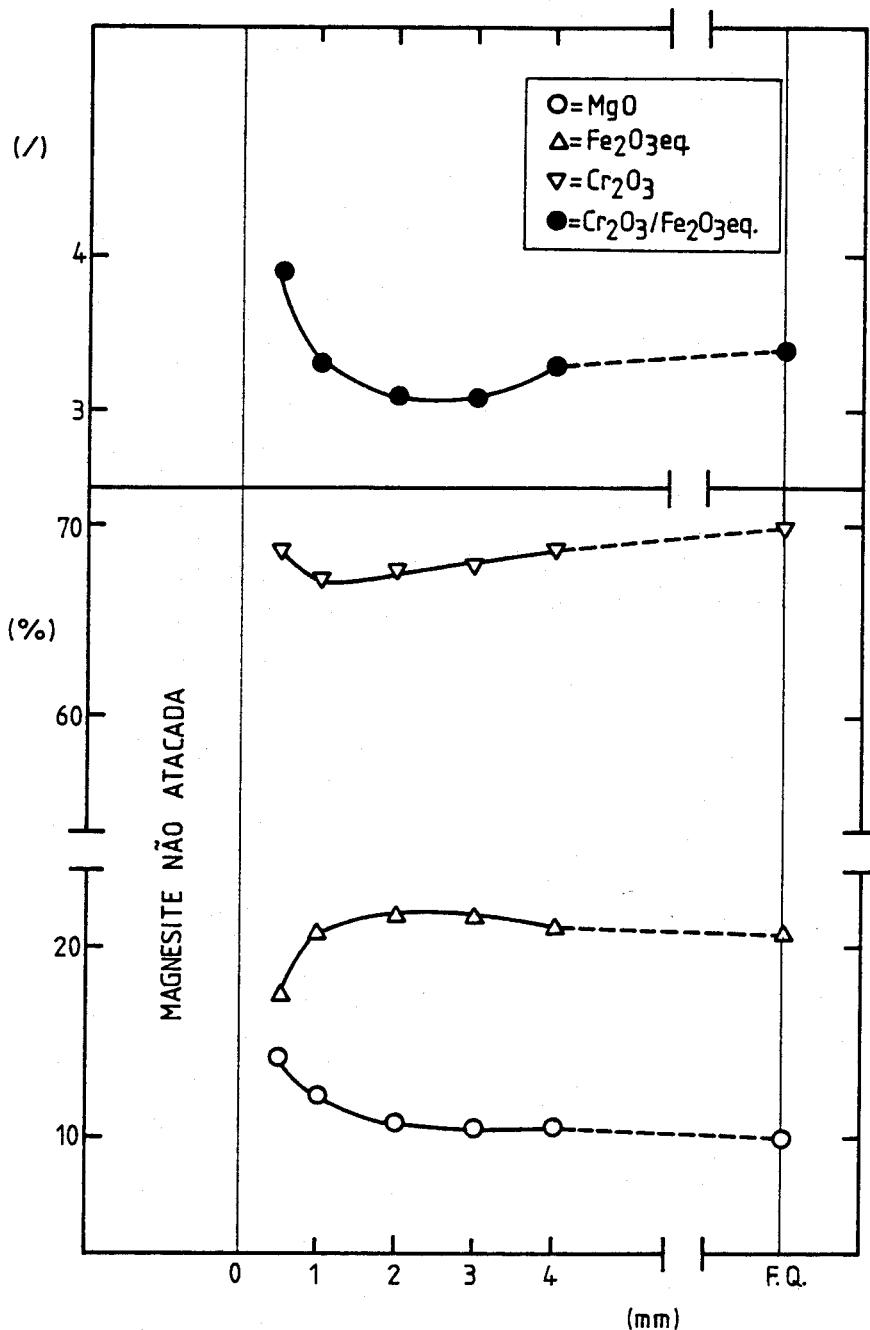


Figura 6.62 - Composição da espinela precipitada na camada atacada de refratários magnesíticos em contacto com escórias magnésio-ferro-siliciosas contendo óxido de crómio (19,6 MgO - 45,5 SiO₂ - 33,3 Fe₂O₃ eq - 1,5 Cr₂O₃): Representação gráfica dos resultados de micro-análise de Pressley e White [1981], com normalização a 100% (F.Q.=face quente).

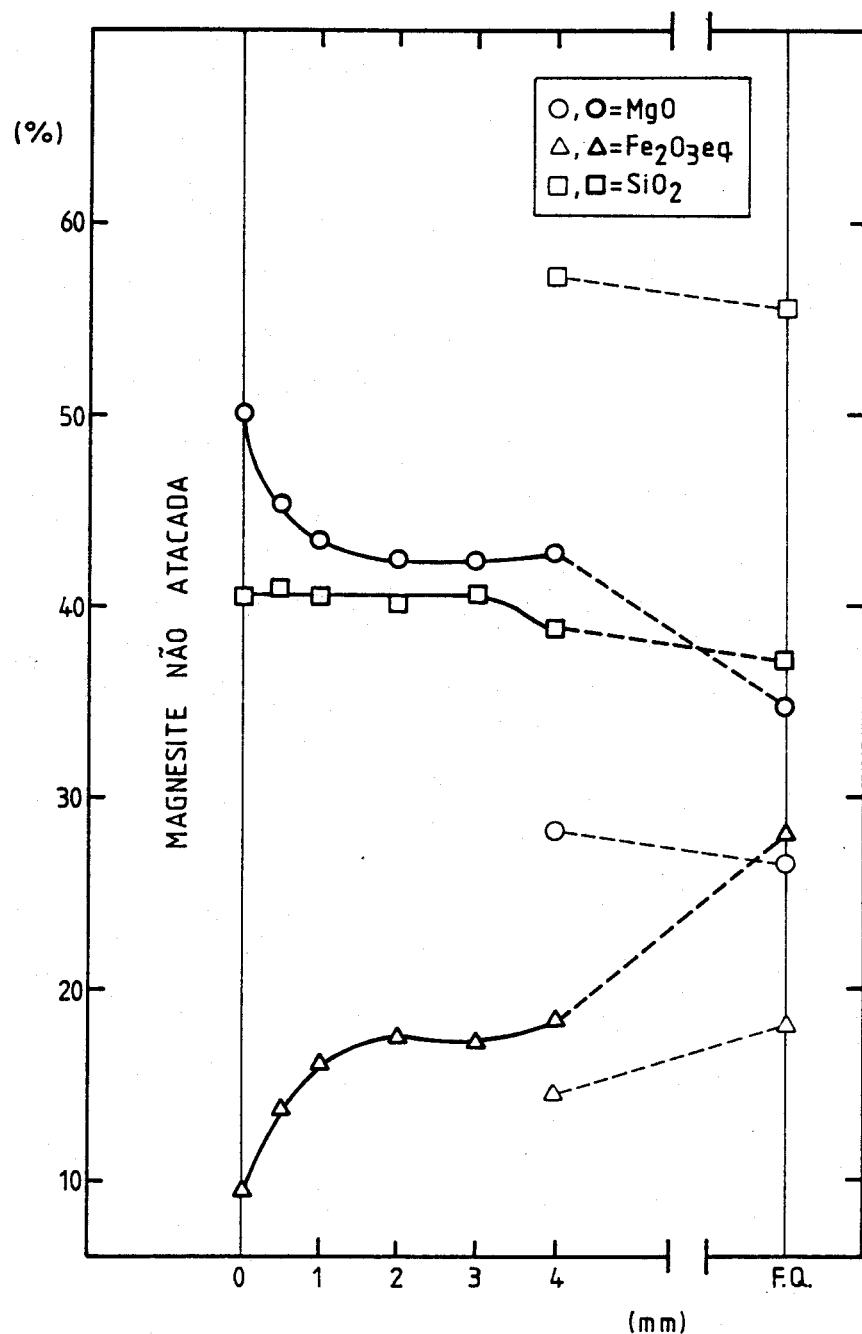


Figura 6.63 - Composição da olivina (traço grosso) e da piroxena (traço fino) precipitadas na camada atacada a que se refere a Figura 6.62.

$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ nas misturas, promoverá uma maior disponibilidade de FeO no sistema; dado que Mg^{2+} e Fe^{2+} são mutuamente substituíveis nos silicatos, esperar-se-á a formação de olivina e piroxena mais ricas em ferro.

O efeito da concentração de SiO_2 no sistema sobre as composições das fases deve ser conhecido quando se pretende interpretar relações compositionais com base em dados experimentais obtidos apenas em secções a 30% SiO_2 . De facto, verificou-se no trabalho presente que, embora a sílica seja virtualmente insolúvel na espinela, adições deste óxido ao sistema $\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ao ar (Figuras 4.5 e 4.6), para além de introduzirem novos equilíbrios, modificam a razão $\text{MgO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ eq. na espinela, sobretudo a baixa temperatura, o mesmo se passando, presumivelmente, no sistema $\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ (Figuras 6.51 a 6.53). Admitir-se-á, contudo, que as tendências gerais observadas para a composição da espinela nas secções $\text{MgO}-30\% \text{SiO}_2-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ se verificam para teores de sílica variáveis no sistema.

Uma primeira observação, de carácter geral, a fazer aos resultados compositionais de Pressley e White [1981] é a de que o menor teor de MgO na espinela e o maior teor de Fe_2O_3 eq. nos silicatos, relativamente aos encontrados na presente investigação, podem, de acordo com as considerações anteriores, explicar-se pela existência, nas condições de trabalho impostas aos refractários magnesíticos durante o ataque pela escória, de pressões parciais de oxigénio inferiores à do ar.

Em segundo lugar, espera-se que a aproximação da face quente, com o correspondente acréscimo de temperatura e consequentemente da razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ no sistema, produza efeitos compositionais nas fases presentes na camada atacada análogos aos resultados de um abaixamento da pressão parcial de oxigénio; no entanto, parecem existir factores adicionais que tornam mais complexa a interpretação daqueles efeitos. À primeira vista, o decréscimo da concentração de MgO com a aproximação da face quente (Figura 6.62), tal como o correspondente decréscimo de MgO e o acréscimo de Fe_2O_3 eq. nos silicatos, são concordantes com a substituição progressiva de Mg^{2+} por Fe^{2+} (na espinela e silicatos) expectável a partir do acréscimo da razão iônica ferroso/férrico com a temperatura. No entanto, já a evolução da concentração de Cr_2O_3 na espinela só é compatível com o acréscimo de temperatura (e a consequente substituição de Fe^{3+} por Cr^{3+}) nas zonas mais

próximas da face quente; como referido na Secção 6.2.2, os resultados da presente investigação indicam que a composição da espinela, para uma mistura de composição constante, não reflecte directamente o valor daquela razão iônica no sistema, encarando-se a possibilidade de uma redistribuição de ferro entre esta fase e o líquido que mascare o efeito da temperatura. O exame da Figura 6.62 mostra que um efeito composicional de zona pode determinar a evolução encontrada por aqueles autores para a composição da espinela: a razão $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ eq. na espinela e consequentemente – de acordo com a presente investigação – a razão $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ eq. na zona varia ao longo da camada atacada de modo compatível, à luz dos presentes resultados experimentais. (Figura 6.48), com a evolução encontrada por Pressley e White para as concentrações de Fe_2O_3 eq. e de Cr_2O_3 na espinela. Parece assim que a variação da composição da espinela em função da distância à face quente é predominantemente determinada por uma variação de composição zonal – eventualmente decorrente de condições de não equilíbrio ou de efeitos de segregação – desempenhando a temperatura neste contexto o papel secundário que lhe é atribuído pelos resultados experimentais presentes (Figuras 6.44 a 6.46). No que respeita à composição da olivina é de esperar uma maior insensibilidade à composição zonal (Figura 6.49) pelo que o peso relativo do efeito da temperatura será maior neste caso. Nota-se, aliás, que as variações dos teores de MgO e Fe_2O_3 eq. na olivina, (Figura 6.63), essencialmente monotónicas, são acentuadas, contrariamente aos resultados encontrados no presente trabalho, o que pode indicar um aumento de sensibilidade da composição da olivina à temperatura para pressões parciais de oxigénio inferiores a 0,21 atm.

Uma outra característica dos resultados de Pressley e White [1981] é a elevada razão ponderal $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ eq. na espinela formada durante o ataque (3,5 em média). À luz dos resultados do presente trabalho a existência de uma espinela de elevada razão $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ eq. em equilíbrio com olivina e líquido – na presença ou ausência de piroxena – implica uma mistura de elevada razão $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ eq. ; sendo a espinela precipitada por interacção de uma magnesite virtualmente isenta de Cr_2O_3 com uma escória de baixa concentração neste óxido, terá de existir um mecanismo responsável pela formação de uma camada rica em Cr_2O_3 na frente de ataque. A Figura 6.48 mostra que, para 30% SiO_2 na mistura e para os níveis de concentração encontrados por Pressley e White (68-69% Cr_2O_3 e 17-21% Fe_2O_3 eq.) a

espinela, ao ar, precipitaria de uma mistura com uma razão $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ eq. aproximadamente igual a 3; as Figuras 6.49 e 6.50 mostram que, quer a olivina quer o líquido, em equilíbrio com a espinela, apresentariam concentrações muito baixas de Cr_2O_3 e razões $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ eq. próximas de 1 (olivina) ou inferiores (líquido). Uma explicação para a formação de uma frente de ataque com uma elevada razão $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ eq. pode ser fornecida pelos trabalhos de Biggar [1977] e Segadães [1982] que mostram que a periclase em equilíbrio com líquido (olivina e/ou espinela podem também estar presentes) no sistema $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$, ao ar ou a baixas pressões parciais de oxigénio, dissolve apreciáveis quantidades de óxidos de crómio e de ferro, mantendo uma razão $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ eq. maior que 1 no limite de solubilidade; por outro lado, o líquido em equilíbrio com a periclase dissolve algum óxido de ferro mas muito pouco óxido de crómio (de acordo com os presentes resultados, Figura 6.50). A título de exemplo, no sistema $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ ao ar e para o equilíbrio $\text{Pc}+\text{Sp}^+ + \text{L}$ a 1500°C , em misturas com uma razão $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ eq. igual a 1,54 [Segadães, 1982] o coeficiente de partição (sesquióxido na periclase/sesquióxido no líquido) é de cerca de 10 para Cr_2O_3 e inferior a 2 para Fe_2O_3 eq. (incidentalmente, a espinela em equilíbrio com estas duas fases, também rica em Cr_2O_3 , apresenta uma razão $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ eq. ≈ 2). Parece, deste modo, que a magnesite em contacto com uma escória ferro-siliciosa contendo óxido de crómio em solução – necessariamente em pequena concentração – actue como solvente preferencial deste óxido, promovendo uma redistribuição dos óxidos de crómio e de ferro entre si e o líquido. Contudo, a periclase irá dissolver-se no líquido, que lhe retira o seu constituinte principal, MgO . Se a taxa de migração de Cr_2O_3 para a intersuperfície periclase-líquido, a fim de ser incorporado na periclase remanescente, for maior que, ou comparável à taxa de solubilidade da periclase na escória, haverá lugar à formação de uma camada rica em crómio naquela intersuperfície. A pequena capacidade do líquido, e da olivina entretanto formada, para dissolver o excesso de crómio promoverá a precipitação de uma espinela rica em Cr_2O_3 .

6.3.8. Condições gerais para minimizar a corrosão.

As condições para minimizar a corrosão de refractários magnesíticos e magnésio-cromíticos por escórias ferro-silicicas podem retirar-se das conclusões gerais que derivam da discussão precedente. Estes baseiam-se no

estudo do sistema $MgO-SiO_2$ -''FeO''- $Fe_2O_3-Cr_2O_3$ ao ar, pelo que a sua generalização para as condições normais de trabalho carece de confirmação experimental a diferentes pressões parciais de oxigénio. De qualquer modo, parece lícito projectar as seguintes conclusões:

- a) As adições de óxido de crómio aumentam a refractariedade, sem restrições, a temperaturas de trabalho inferiores a $1540^{\circ}C$, devido ao efeito deste óxido nas temperaturas *solidus* do sistema. Aquela temperatura corresponde à formação do primeiro líquido no sistema $MgO-SiO_2-Cr_2O_3$ e não depende, em termos práticos, da pressão parcial de oxigénio. Acima de $1540^{\circ}C$ a fase líquida está presente em regiões de compatibilidade que atravessam o espaço composicional e o efeito mencionado deixa de se fazer sentir.
- b) Adições de cromite à magnesite melhoram a refractariedade a temperaturas mais elevadas por substituição parcial da periclase, solúvel na escória, por espinela termodinamicamente estável. Para um dado teor de crómio no refractário, é vantajoso usar cromite com uma elevada razão óxido de crómio / óxido de ferro, de modo a atingir as regiões contendo líquido para graus de reacção mais avançados (as secções a teor de sílica constante fornecem uma representação gráfica que fundamenta esta conclusão). Também uma maior razão óxido de crómio/óxido de ferro tende a produzir maiores fracções de fases sólidas, nomeadamente espinela, quando uma fase líquida se forma na camada atacada.
- c) Do ponto de vista estritamente termodinâmico, adições de grandes quantidades de óxido de crómio à periclase não são provavelmente convenientes para o trabalho a temperaturas elevadas por promoverem o aparecimento de líquido para baixos graus de reacção, embora, para um determinado grau de reacção, a proporção desta fase possa ser comparativamente reduzida.
- d) A utilização de escórias com razões óxido de ferro/sílica mais elevadas parece ser benéfica a temperaturas elevadas, às quais há formação de líquido na camada atacada.

No âmbito estrito das relações de compatibilidade no sistema a temperaturas elevadas, as conclusões precedentes apontam para a necessidade de se procurar um compromisso relativamente à composição do refractário de modo a, por um lado, substituir a matriz magnesítica por uma espinela de elevada razão óxido de crómio/óxido de ferro e, por outro, manter a fracção

de espinela na microestrutura – vale dizer, a percentagem de óxido de crómio no sistema – suficientemente baixa de modo a permitir, para a camada atacada, um tempo de residência na região periclase + olivina + espinela o maior possível, evitando, deste modo, o aparecimento de líquido na camada atacada; um terceiro factor que pode afectar este compromisso respeita à influência que o teor de óxido de crómio ou a razão óxido de crómio/óxido de ferro possam ter na proporção relativa de sólidos e de líquido. No mesmo âmbito e para temperaturas de trabalho inferiores a cerca de 1500°C as adições de crómia serão sempre benéficas.

6.4. APÊNDICES

6.4.1. Definição dos tipos de equilíbrio invariante adoptada no presente trabalho.

Rhines [1956] apresenta classificações dos tipos de equilíbrio invariante em sistemas condensados binários, ternários e quaternários, as quais assumem um carácter parcialmente arbitrário que ressalta quando se comparam as classificações propostas para os sistemas ternários e quaternários. Por outro lado, as classificações não foram generalizadas aos sistemas contendo espécies inertes, em particular aos sistemas abertos.

Com o objectivo de caracterizar os tipos de reacção invariante de modo inequívoco e geral, aproveitando os conceitos subjacentes às classificações de Rhines, adoptaram-se como critérios definidores dos tipos de equilíbrio as variações, antes e após a reacção, do número de fases em equilíbrio no sistema e do número de figuras de compatibilidade formadas pelas fases intervenientes na reacção. Definiram-se, assim, quatro tipos de equilíbrio invariante (à temperatura T_i):

Tipo 1 - Uma das fases presentes no sistema a $T > T_i$ desaparece na reacção. Na classificação de Rhines recebe a designação de equilíbrio de classe I, ou eutético, para todos os sistemas.

Tipo 2 - É o inverso geométrico do tipo 1: a $T < T_i$ está presente uma fase que não existia a $T > T_i$. Na classificação de Rhines tem o nome

de equilíbrio peritético (sistemas binários condensados), de classe III (sistemas ternários condensados) ou de classe IV (sistemas quaternários condensados).

Tipo 3 - Não há formação nem desaparecimento de fases durante a reacção, mas o número de figuras de compatibilidade a $T > T_i$ é maior ou igual ao existente a $T < T_i$. É designado por Rhines como equilíbrio de classe II.

Tipo 4 - Não há formação nem desaparecimento de fases durante a reacção e o número de figuras de compatibilidade a $T > T_i$ é inferior ao existente a $T < T_i$. Segundo Rhines é o equilíbrio de classe III (sistemas quaternários condensados).

Dos critérios usados para esta classificação decorre que o tipo de equilíbrio invariante não pode, em geral, ser definido pelo simples exame de secções isoladas do sistema ou pela orientação relativa das linhas univariantes, que descrevem as composições de uma fase comum (como as linhas *liquidus*) ao encontrarem-se no ponto invariante que define a composição dessa fase durante a reacção; é necessário o conhecimento das figuras de compatibilidade a temperaturas acima e abaixo da temperatura invariante.

6.4.2. Composição zonal na camada atacada de um refractário magnésio-cromítico devida a um processo de diluição por escórias ferrosiliciosas.

Definir-se-á um parâmetro R para descrever a composição da escória:

$$R = (\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{eq.} / \text{SiO}_2)_{\text{escória}} \quad (6.3)$$

O parâmetro escolhido para aferidor do grau de interacção é a massa de escória q que reage com a massa unitária de refractário. A composição zonal pode exprimir-se em função da composição inicial do refractário, de R e de q . Conforme referido em 6.3.2, a escolha do parâmetro q como quantificador do grau de interacção pressupõe que a composição zonal resulta de um processo de diluição, não havendo migração preferencial de constituintes.

Sendo $M = \% \text{MgO}$ na zona

$$F = \% \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{eq.} \quad " \quad "$$

$$K = \% \text{Cr}_2\text{O}_3 \quad " \quad "$$

$$S = \% \text{SiO}_2 \quad " \quad "$$

$$\begin{aligned}
 M_O &= \% \text{MgO} \text{ inicial no refractário} \\
 F_O &= \% \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{eq. } " " " \\
 K_O &= \% \text{Cr}_2\text{O}_3 " " " \\
 S_O &= \% \text{SiO}_2 " " "
 \end{aligned}$$

um balanço mássico conduz às expressões:

$$M = M_O / (1+q) \quad (6.4)$$

$$K = K_O / (1+q) \quad (6.5)$$

$$F = |F_O(1+R)+100Rq| / |(1+q)(1+R)| \quad (6.6)$$

$$S = |S_O(1+R)+100q| / |(1+q)(1+R)| \quad (6.7)$$

As Equações 6.4 a 6.7 permitem calcular a influência do grau de reacção na composição zonal para um dado tipo de escória (q variável, R constante) e a influência do tipo de escória na composição zonal para um dado grau de reacção (q constante, R variável). Para a representação da composição zonal, no decurso da reacção, em planos isopléticos em SiO_2 é conveniente exprimir R e q em função um do outro e da concentração de sílica:

$$R = |100q - S(1+q) + S_O| / |S(1+q) - S_O| \quad (6.8)$$

$$q = |(S - S_O)(1+R)| / |100 - S(1+R)| \quad (6.9)$$

A análise das expressões anteriores conduz às seguintes conclusões, algumas das quais óbvias *a priori*.

- a) Durante a reacção de um refractário com um determinado tipo de escória as concentrações de MgO e Cr_2O_3 na zona diminuem. As concentrações de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{eq.}$ e de SiO_2 podem, individualmente, crescer, decrescer ou manter-se, dependendo do tipo de escória (isto é, do valor particular de R); contudo não podem decrescer ou ser constantes simultaneamente: pelo menos uma delas aumentará. Para composições normais do refractário e da escória (isto é, para refractários com teores iniciais de sílica e óxido de ferro pouco elevados e escórias não demasiadamente ferrosas ou siliciosas), os teores de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{eq.}$ e de SiO_2 aumentarão. As diferenças de composição e, consequentemente, de microestrutura zonal correspondentes a diferentes composições iniciais de refractário, atenuam-se à medida que a reacção prossegue, segundo a equação seguinte, aplicável a qualquer óxido:

$$X' - X = \frac{1}{1+q} (X'_O - X_O) \quad (6.10)$$

- b) Para uma determinada quantidade de reacção o tipo de escória não influencia os teores de MgO e Cr_2O_3 na zona. À medida que R aumenta, a quantidade de Fe_2O_3 eq. na zona aumenta, enquanto que a de SiO_2 diminui simetricamente.
- c) Para pequenos graus de reacção o teor de Fe_2O_3 eq. na zona é mais afectado pelo valor de q que pelo de R , enquanto que para os graus avançados de reacção se verifica o inverso. O teor de SiO_2 é muito mais afectado pelo valor de q que pelo de R . Estas conclusões são válidas para R não muito pequeno (não muito inferior à unidade) e q não excessivamente grande (não superior a 100).
- d) A composição zonal varia ao longo do plano a razão MgO/Cr_2O_3 constante ($M/K = M_O/K_O$), no interior do tetraedro $SiO_2-MgO-Cr_2O_3-Fe_2O_3$, em direcção à aresta $Fe_2O_3-SiO_2$.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO

O traçado dum quadro completo no que respeita à interacção de escórias ferro-siliciosas com refractários magnesíticos e cromo-magnesíticos, por um lado e o estudo dos sistemas envolvidos do ponto de vista das relações de equilíbrio, por outro, sugere a continuação do presente trabalho nas direcções seguintes:

- a) Estudo do sistema $MgO-SiO_2-FeO-Fe_2O_3-Cr_2O_3$ ao ar, entre 1300 e 1700°C, a partir da determinação de secções a teor de sílica constante (0-50%) para concentrações de magnésia que promovam a estabilização da periclase e teores de óxido de crómio entre 0 e 30%, ou eventualmente superiores.
- b) Determinação da influência de adições de alumina ao sistema anterior, usando secções isopléticas em sílica e crómia.
- c) Investigação do efeito da pressão parcial de oxigénio, inferior a 0,21 atm., nas relações de equilíbrio dos sistemas $MgO-SiO_2-FeO-R_2O_3$ ($R = Fe, Cr, Al$).
- d) Estudo da influência, nas relações de equilíbrio, de pequenas adições de cal ao sistema anterior.
- e) Complementação das técnicas de ceramografia, difracção de raios X e micro-análise, por termogravimetria ou magnetometria, para determinação dos efeitos da temperatura e da pressão parcial de oxigénio na razão Fe_2O_3/FeO dos sistemas.

8. BIBLIOGRAFIA

- Alper, A.; Mc Nally, R.; Doman, R.; Keihn, F.:
J. Am. Ceram. Soc. (1964) **47** |1| 30
(citado por Levin e outros |1964|, Fig. 262).
- Baptista, J.; White, J.:
Trans. J. Br. Ceram. Soc. (1979) **78** 122.
- Baptista, J.; White, J.:
Trans. J. Br. Ceram. Soc. (1982) **81** 21.
- Biggar, G.:
J. Mater. Sci. (1977) **12** 2223.
- Billot, F.:
Silic. Ind. (1983) **48** |7-8| 147.
- Binns, D.:
Trans. J. Br. Ceram. Soc. (1878) **77** |1| 1.
- Bowen, N.; Andersen, O.:
Am. J. Sci. (1914) **37** |4| 488
(citado por Levin e outros |1964| Fig. 266).
- Bowen, N.; Schairer, J.:
Am. J. Sci., 5th. Ser. (1932) **24** 200
(citado por Levin e outros |1964| Fig. 80)
- Bowen, N.; Schairer, J.:
Am. J. Sci. (1935) **29** 153
(citado por Levin e outros |1964| Fig. 63).
- Bron, V.; Perepelitsyn, V.; Usmanov, M.; Stepanova, I.; Mityushov, N.; Bugaev, N.; Mesentsev, E.; Simonov, V.:
Refractories (1976) **17** |11| 658.
- Bunting, E.:
J. Research, Nat. Bur. Stand. (1930) **5** |2| 325, RP 203
(citado por Levin e outros |1964| Fig. 332).
- Bunting, E.:
J. Research, Nat. Bur. Stand. (1931) **6** |6| 947, RP 317
(citado por Levin e outros |1964| Fig. 332).

Chesters, J.:

"Refractories - Production and Properties" (1973) 20, Iron and Steel Inst.

Correia, R.:

Rev. Soc. Port. Ceram. Vid. (1983) 2 |4| 151.

Correia, R.; White, J.:

Rev. Soc. Port. Ceram. Vid. (1984) 3 |4| 203.

Curtis, C.:

Geochim. Cosmochim. Acta (1963) 28 329

(citado por White |1970|).

Darken, L.; Gurry, R.:

"Physical Chemistry of Metals" (1953) 290, Mc Graw-Hill - Kogakusha.

Denbigh, K.:

"The Principles of Chemical Equilibrium" (1968) 188, Cambridge Univ. Press.

Dewendra, J.; Wilson, C.; Brett, N.:

Trans. J. Br. Ceram. Soc. (1982) 81 185.

Dewendra, J.; Wilson, C.; Brett, N.:

Trans. J. Br. Ceram. Soc. (1983) 82 64.

El-Shahat, R.; White, J.:

Trans. Br. Ceram. Soc. (1964) 63 313.

(citado por White |1970 b, 1977|).

(a) El-Shahat, R.; White, J.:

Trans. Br. Ceram. Soc. (1966) 65 309.

(citado por White |1977|).

(b) El-Shahat, R.; White, J.:

Trans. Br. Ceram. Soc. (1966) 65 407.

Fadeev, O.; Kashcheev, I.; Khudiakov, F.; Mokeev, Y.; Kuz'minykh, A.; Berzilov, N.; Kudnyavtseva, T.:

Refractories (1981) 22 |5| 269.

Gonçalves, G.:

"The Compatibility Relationships of Periclase in Basic Refractories at High Temperatures" (1973), Ph.Thesis, University of Sheffield.

- (a) Greig, J.:
Am. J. Sci. (1927) **13** |5| 1
(citado por Levin e outros |1964|, Fig. 266).
- (b) Greig, J.:
Am. J. Sci. (1927) **13** |5| 133
(citado por Levin e outros |1964|, Fig. 266).
- Hansen, M.; Anderko, K.:
"Constitution of Binary Alloys" (1958) 687, *Mc Graw-Hill*.
- Harris, J.; Frechette, V.:
J. Can. Ceram. Soc. (1969) **38** 15.
- Hatfield, T.; Richmond, C.; Ford, W.; White, J.:
Trans. Br. Ceram. Soc. (1970) **69** 53.
- Hayhurst, A.; Laming, J.:
Refract. J. (1963) |3| 80.
- Henney, J.; Jones, J.:
Trans. Br. Ceram. Soc. (1969) **68** 201.
- Hodson, P.; Padgett, G.:
Glass (1979) **56** |7| 251.
- Johnson, R.; Muan, A.:
J. Am. Ceram. Soc. (1965) **48** |7| 361
(citado por Levin e outros |1969| Fig. 2154).
- Katsura, T.; Kimura, S.:
Bull. Chem. Soc. Japan (1965) **38** |10| 1664.
(citado por Speidel |1967|).
- Keith, M.:
J. Am. Ceram. Soc. (1954) **37** |10| 490
(citado por Levin e outros |1964| Figs. 332 e 715).
- Klyucharov, Y.; Kuznetsov, Y.; Suvorov, S.:
Refractories (1974) |7| 443.
- Kraner, H.:
"The Use of Phase Diagrams in the Development and Use of Refractories"
em *"Phase Diagrams: Materials Science and Technology Vol 6-II"* (1970)
67, Alper, A. (ed.), Academic Press.

Kuz'min, L.:

Refractories (1973) |12| 763.

Kuz'min, L.; Perepelitsyn, V.; Mityushov, N.; Timofeev, A.; Panfilov, R.; Postnikova, S.; Mesentsev, E.; Simonov, K.; Frolov, I.; Chernyavskaya, V.; Volozhnev, G.:

Refractories (1977) 18 |6| 346.

Kuznetsov, Y.; Suvorov, S.; Melnikov, A.:

Refractories (1975) 16 |3| 163.

Laming, J.:

"Sintered and Chemically Bonded MgO-Chrome Ore Refractories", em "High Temperature Oxides, Part I" (1970) 143, Alper, A. (ed.), Academic Press.

Laming, J.:

Refract. J. (1971) 47 |6| 6.

Levin, E.; Robbins, C.; Mc Murdie, H.:

"Phase Diagrams for Ceramists" (1964), Am. Ceram. Soc.

Levin, E.; Robbins, C.; Mc Murdie, H.:

"Phase Diagrams for Ceramists - 1969 Supplement", Am. Ceram. Soc.

Levin, E.; Mc Murdie, H.:

"Phase Diagrams for Ceramists - 1975 Supplement", Am. Ceram. Soc.

Lindsley, D.:

Carnegie Inst. Washington Yearbook (1964-65) 64 149

(citado por Levin e outros |1969| Fig. 2166).

Migeon, H.; Leveque, R.; Jeannot, F.; Gleitzer, C.:

Trans. J. Br. Ceram. Soc. (1981) 80 128.

Muan, A.:

Trans. A.I.M.E. - J. Metals (1955) 203 965.

Muan, A.:

"The Effect of Oxygen Pressure on Phase Relations in Oxide Systems", em "Phase Diagrams: Materials Science and Technology, Vol. 6-II" (1970), Alper, A. (ed.), Academic Press.

- Muan, A.; Osborn, E.:
J. Am. Ceram. Soc. (1956) 39 |4| 121.
- Muan, A.; Osborn, E.:
"Phase Equilibria Among Oxides in Steelmaking" (1965), Addison Wesley.
- (a) Muan, A.; Somiya, S.:
J. Am. Ceram. Soc. (1960) 43 |4| 207
(citado por Levin e outros |1964| Fig. 58).
- (b) Muan, A.; Somiya, S.:
J. Am. Ceram. Soc. (1960) 43 |10| 538
(citado por Levin e outros |1964| Figs. 760-762).
- Nafziger, R.; Muan, A.:
Am. Mineral. (1967) 52 1364.
- Oleinikov, N.; Saksonov, Y.; Tret'yakov, Y.:
Russ. J. Inorg. Mater. (1965) 1 |2| 230
(citado por Levin e outros |1969| Fig. 2155).
- Paladino, A.:
J. Am. Ceram. Soc. (1960) 43 |4| 187
(citado por Levin e outros |1969| Figs. 65-68).
- Patrick, R.:
"Rebonded Fused MgO - Chrome Ore Grain Refractories", em "High Temperature Oxides, Part I" (1970) 191, Alper, A. (ed.), Academic Press.
- Phillips, B.; Muan, A.:
J. Am. Ceram. Soc. (1959) 42 |9| 415
(citado por Levin e outros |1964| Fig. 87).
- Phillips, B.; Muan, A.:
J. Am. Ceram. Soc. (1962) 45 |12| 590
(citado por Levin e outros |1969| Figs. 2152, 2153).
- Phillips, B.; Somiya, S.; Muan, A.:
J. Am. Ceram. Soc. (1961) 44 |4| 167
(citado por Levin e outros |1964| Fig. 64).
- Pressley, H.; White, J.:
Trans. J. Br. Ceram. Soc. (1979) 78 |1| 4.

- Pressley, H.; White, J.:
Interceram (1981) 30 (Special Issue: Proc. 23d. Intern. Coll. Refractories, Aachen, 1980) 280.
- Reijnen, P.:
Philips Res. Rep. (1968) 23 |2| 154
(citado por Levin e Mc Murdie |1975| Fig. 4206)
- Rhines, F.:
"Phase Diagrams in Metallurgy" (1956), Mc Graw-Hill.
- (a) Richards, R.; White, J.:
Trans. Br. Ceram. Soc. (1954) 53 233.
- (b) Richards, R.; White, J.:
Trans. Br. Ceram. Soc. (1954) 54 422.
- Robertson, R.; Smith, P.; White, J.:
Ironmaking and Steelmaking (1985) 12 |3| 124.
- Rojo, R.:
"The Effect of Solid Solution on the Compatibility Relationships of Magnesiowustite in the System CaO-MgO-Fe₂O₃-SiO₂ in Air at High Temperatures" (1974), M.Sc. Thesis, University of Sheffield.
(citado por White |1977|).
- Sattarova, A.; Antonov, G.:
Refractories (1979) 20 |5| 304.
- Schlaudt, C.; Roy, D.:
J. Am. Ceram. Soc. (1965) 48 |5| 250
- Segadães, A.:
"The Solubility Limits of Mixed Spinel Phases and Their Bearing on the Phase Relationships in the System MgO-Al₂O₃-Cr₂O₃-Fe₂O₃-CaO.SiO₂" (1982), Ph.D. Thesis, University of Sheffield.
- Smith, P.; Liddle, J.; White, J.:
Br. Ceram. Trans. J. (1985) 84 62.
- Soboleva, T.; Naumova, M.; Mechev, V.; Shamro, E.:
Refractories (1975) 16 |4| 222.
- Solacolu, S.:
Ber. Deut. Keram. Gesell. (1960) 37 |6| 266
(citado por White |1970 b|).

- Speidel, D.:
J. Am. Ceram. Soc. (1967) 50 |5| 243.
- Speidel, D.; Osborn, E.:
Am. Mineral. (1967) 52 1139.
- Spencer, D.:
Refract. J. (1979) |3| 12.
- Subrahmanyam, A.:
Trans. Ind. Ceram. Soc.-Ind. (1975) 34 |3| 43.
- Tarboton, W.; White, J.:
Trans. Br. Ceram. Soc. (1974) 73 77.
- Taylor, M.; Ford, W.; White, J.:
Trans. Br. Ceram. Soc. (1971) 70 51
(citado por White |1976|).
- White, J.:
"Applications of Phase Diagrams" (1968), Alper, A. (ed.), Academic Press
(citado por White |1970 b|).
- (a) White, J.:
"The Relationship of Phase Diagrams to Constitution and Microstructure in Ceramic and Ceramic - Metal Systems" em "Phase Diagrams: Materials Science and Technology Vol. 6-II" (1970) 27, Alper, A. (ed.), Academic Press.
- (b) White, J.:
"Magnesia-Based Refractories" em "High Temperature Oxides - Part I" (1970) 77, Alper, A. (ed.), Academic Press.
- White, J.:
"Recent Applications of Phase Diagrams to Problems in the Field of Refractory Materials" em "Phase Diagrams: Materials Science and Technology, Vol. 6-IV" (1976) 233, Alper, A. (ed.), Academic Press.
- White, J.:
Refract. J. (1977) 52 |1| 13.
- White, J.:
Proc. Br. Ceram. Soc. (1979) |28| 195.

Wilhelmi, K.:

Acta Chem. Scand. (1968) 22 |8| 2567

(citado por Levin e Mc Murdie |1975| Fig. 4152).

Willsee, J.:

"An Investigation of Ferrous/Ferric Equilibria in the Systems MgO - FeO - Fe_2O_3 , FeO - Fe_2O_3 - Al_2O_3 and FeO - Fe_2O_3 - Cr_2O_3 up to $1750^{\circ}C$ in Air" (1968), Ph.D. Thesis, University of Sheffield.

Willsee, J.; White, J.:

Trans. Br. Ceram. Soc. (1967) 66 |11| 54.

Willsee, J.; White, J.:

Trans. Br. Ceram. Soc. (1968) 67 |7| 271.

Woodhouse, D.; White, J.:

Trans. Br. Ceram. Soc. (1955) 54 339

(citado por Levin e outros |1964| Fig. 69).

Zhong, X.; Zhang, L.:

Interceram (1981) 30 (Special Issue: Proc. 23d. Intern. Coll. Refractories, Aachen, 1980) 337.

— UA/SD —
N.º 61434
Data 24 ABR. 1981
Coto PAC - 83