

MODELAGEM TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL DE ESCÓRIAS CONTENDO TiO_2 ATRAVÉS DO MODELO QUASE-QUÍMICO MODIFICADO DE KAPOOR-FROHBERG-GAYE: SISTEMAS QUASE-BINÁRIOS Al_2O_3 - TiO_2 E FeO-TiO_2 ¹

Rogério Navarro Correia de Siqueira²

Roberto Ribeiro de Aveliz³

André Luiz Vasconcellos da Costa e Silva⁴

Resumo

O presente trabalho consiste em uma compilação de parte dos resultados apresentados recentemente por Navarro⁽¹⁾ e possui como objetivo central a descrição quantitativa da energia de Gibbs da fase escória mediante a utilização do modelo de Kapoor-Frohberg-Gaye.^(2,3) Pseudobinários específicos foram selecionados (Al_2O_3 - TiO_2 , MnO-TiO_2 , MgO-TiO_2 e FeO-TiO_2), para os quais dados experimentais consistentes foram publicados recentemente. O modelo de Kapoor-Frohberg-Gaye permite a descrição quantitativa da linha liquidus e atividades químicas na escória, em particular para os sistemas Al_2O_3 - TiO_2 e FeO-TiO_2 descritos no presente artigo.

Palavras-chave: Escória; TiO_2 ; Modelo quase-químico modificado; Termodinâmica computacional.

COMPUTATIONAL THERMODYNAMIC MODELING OF SLAGS CONTAINING TiO_2 BY THE KAPOOR-FROHBERG-GAYE MODIFIED QUASI-CHEMICAL MODEL: Al_2O_3 - TiO_2 AND FeO-TiO_2 QUASI-BINARY SYSTEMS

Abstract

The present work is a compilation of part of the results published recently by Navarro.⁽¹⁾ The main objective is to quantitatively describe the slag phase by using the Kapoor-Frohberg-Gaye model.⁽²⁾ Pseudobinary TiO_2 containing systems were selected, which were already investigated in the literature. In this context, the following systems were studied: Al_2O_3 - TiO_2 , MnO-TiO_2 , MgO-TiO_2 and FeO-TiO_2 . In all cases, the Kapoor-Frohberg-Gaye model enables a satisfactory description of the thermodynamic behavior of the slag. In the present article, only the results for the FeO-TiO_2 and Al_2O_3 - TiO_2 systems are presented.

Palavras-chave: Slag; TiO_2 ; Modified quasi-chemical model; Computational thermodynamics

¹ Contribuição técnica apresentada no 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

² Engenheiro químico, aluno de doutorado da Pontifícia Universidade Católica do estado do Rio de Janeiro, PUC-RJ.

³ Membro da ABM, Engenheiro Metalúrgico, PhD., Professor da Pontifícia Universidade Católica do estado do Rio de Janeiro, PUC-RJ.

⁴ Membro da ABM, Engenheiro Metalúrgico, PhD., Diretor Técnico do IBQN, Professor da EEIMVR-UFF.

1 INTRODUÇÃO

A modelagem termodinâmica da fase escória apresenta grande importância para a indústria da produção de aço no que diz respeito aos cálculos de equilíbrio envolvendo a escória, um banho metálico, e uma fase gasosa.⁽⁴⁾ Outra aplicação, de acordo com Beneduce⁽⁵⁾ diz respeito à possibilidade de previsão da precipitação de inclusões, responsáveis por modificações indesejáveis na microestrutura do aço produzido.

O desenvolvimento de aços cada vez mais avançados requer, de um lado, um controle mais eficiente das condições de refino, fazendo com que haja a necessidade de cálculos de equilíbrio mais robustos, e, de outro lado, a necessidade de se modelar escórias quimicamente mais complexas, ou seja, com uma diversidade crescente de cátions e ânions.⁽²⁾

O desenvolvimento de modelos termodinâmicos aplicados à escória alcançou seu ápice com o surgimento das propostas de Kapoor-Frohberg-Gaye^(2,3) e de Pelton.⁽⁶⁾ Ambos são capazes de descrever escórias ácidas e básicas, com um número qualquer de óxidos. O modelo de Kapoor-Frohberg-Gaye^(2,3) vai mais além, pois permite descrever escórias contendo ânions diversos. Resultados promissores já foram publicados relativos ao cálculo dos limites de solubilidade dos elementos S e F.⁽²⁾

Embora modelos robustos se encontrem disponíveis, a implementação destes modelos requer, segundo Hillert, o desenvolvimento de bancos de dados.⁽⁷⁾ Estes bancos devem ser confiáveis, permitir extrapolações seguras e, por conseguinte, cálculos de equilíbrio mais consistentes com a realidade. Adicionalmente, em função da necessidade de se modelar escórias com complexidade química crescente, deve haver um esforço conjunto da comunidade científica no sentido de se gerar um banco de dados flexível o suficiente, para descrever desde a escória mais simples (ex. sistemas pseudobinários) até a escória mais complexa.

Alguns bancos de dados comerciais aplicados a escórias já se encontram disponíveis. O modelo de Kapoor-Frohberg-Gaye,^(2,3) por exemplo, deu origem ao banco IRSID, atualmente disponível junto ao programa Thermocalc. Este banco, apesar de ter sido a força motriz inicial para a descrição de propriedades de escórias em regimes interessantes para a indústria, necessita ser revisto e expandido, de forma a se tornar, no futuro, mais confiável e abrangente.⁽⁵⁾

O presente trabalho apresenta como objetivo principal a modelagem de escórias contendo TiO_2 , óxido importante dentro do estudo das inclusões em soldas e aços.⁽⁵⁾ Neste contexto, serão apresentados resultados obtidos para os seguintes pseudobinários: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ e FeO-TiO_2 . Além destes sistemas os pseudobinários MgO-TiO_2 e MnO-TiO_2 também foram modelados,⁽¹⁾ mas, por motivos de espaço, estes resultados não serão aqui publicados.

Escórias contendo TiO_2 foram igualmente modeladas por Mayer⁽⁸⁾ No entanto, os resultados obtidos não foram apresentados de maneira didática o suficiente para serem discutidos e compreendidos. Erickson⁽⁹⁾ em contrapartida, apresenta resultados muito claros, resultantes do estudo de diferentes pseudobinários contendo TiO_2 , contemplando-se, neste contexto, os seguintes sistemas: MgO-TiO_2 , MnO-TiO_2 , FeO-TiO_2 , $\text{Na}_2\text{O-TiO}_2$, $\text{K}_2\text{O-TiO}_2$ e $\text{TiO}_2\text{-Ti}_2\text{O}_3$. Ele empregou, nos seus cálculos, o modelo de Pelton.⁽⁶⁾ Os resultados obtidos por Erickson (9) podem ser comparados com os obtidos no presente trabalho, onde se utilizou o modelo de Kapoor-Frohberg-Gaye^(2,3) implementado junto ao programa Thermocalc.

2 MODELAGEM E METODOLOGIA

Os modelos de Pelton⁽⁶⁾ e Kapoor-Frohberg-Gaye^(2,3) são muito parecidos no que diz respeito ao cenário físico-químico contemplado. Neste cenário, duas redes são imaginadas, uma catiônica e outra aniônica. A ordem local pode ser descrita através da possibilidade de formação de células assimétricas, contendo um ânion central e dois cátions primeiros vizinhos de naturezas distintas. Considerando o preenchimento da rede aniônica, exclusivamente pelas espécies O^{2-} , a formação de uma célula assimétrica pode ser descrita pela seguinte equação:



A energia de Gibbs molar de formação de um célula M_i-O-M_j (W_{ij}) pode ser calculada através do conhecimento da variação de energia de Gibbs da reação (1) (A_{ij}), da seguinte forma:

$$2W_{ij} = v_j W_{ii} + v_i W_{jj} + A_{ij} \quad (2)$$

O parâmetro A_{ij} foi otimizado com dados termodinâmicos. Já os parâmetros W_{ii} e W_{jj} foram igualados, respectivamente, às energias de Gibbs molares dos óxidos líquidos puros $(M_i)_{u_i} O_{v_i}$ e $(M_j)_{u_j} O_{v_j}$.

Além da reação de formação de células assimétricas é necessário considerar a existência de interações entre células. Para reduzir o número de parâmetros estimados, Gaye (5) propõe a utilização da seguinte regra:

$$E_{ii,jk} = E_{ii,ik} + E_{ii,ij} \quad (3)$$

Onde i , j e k representam cátions genéricos, o cátion i apresentando a maior valência. Em (3) o par de índices ii representa a célula M_i-O-M_i . Os parâmetros $E_{ii,ik}$ serão representados de maneira simplificada como E_{ik} .

Para sistemas onde ocorram fortes interações (ex. $CaO-SiO_2$, $MgO-SiO_2$) deve-se considerar a possibilidade de E_{ik} variar com a composição. Nestes casos, a forma (4) é recomendada.⁽³⁾

$$E_{ik} = C_i + D_i X_i \quad (4)$$

Onde X_i representa a fração molar do cátion de maior valência, e os coeficientes, C_i e D_i , representam parâmetros reais a serem otimizados.

Os cálculos termodinâmicos desenvolvidos não se limitaram à descrição de atividades químicas da escória e à linha liquidus (coexistência escória – óxido cristalino). Procurou-se descrever quantitativamente o diagrama de fases completo do pseudobinário, ou seja, qualquer reação para a qual dados termodinâmicos consistentes existam. Todos os óxidos pertencentes ao diagrama de fases foram considerados estequiométricos. As energias de Gibbs dos óxidos cristalinos puros (“end members” do diagrama) e óxidos mistos foram modeladas de acordo com o banco de dados SUB94.

Nenhuma modificação foi introduzida no que diz respeito à energia de Gibbs dos óxidos puros, no entanto, no caso dos óxidos mistos, re-otimizações se fizeram necessárias, seguindo a forma (6).

$$G_i^\circ = G_i^\circ(\text{SUB94}) + \alpha_i + \beta_i T \quad (6)$$

Os parâmetros contidos nas equações (2), (4) e (6) foram otimizados em conjunto através do módulo PARROT, mediante a construção de arquivos de experimentos contendo todas as informações extraídas da literatura para cada um dos pseudobinários.

3 RESULTADOS

3.1 Al₂O₃-TiO₂

O diagrama de fases calculado pode ser contemplado na Figura 1. Os parâmetros energéticos otimizados são apresentados na Tabela 1.

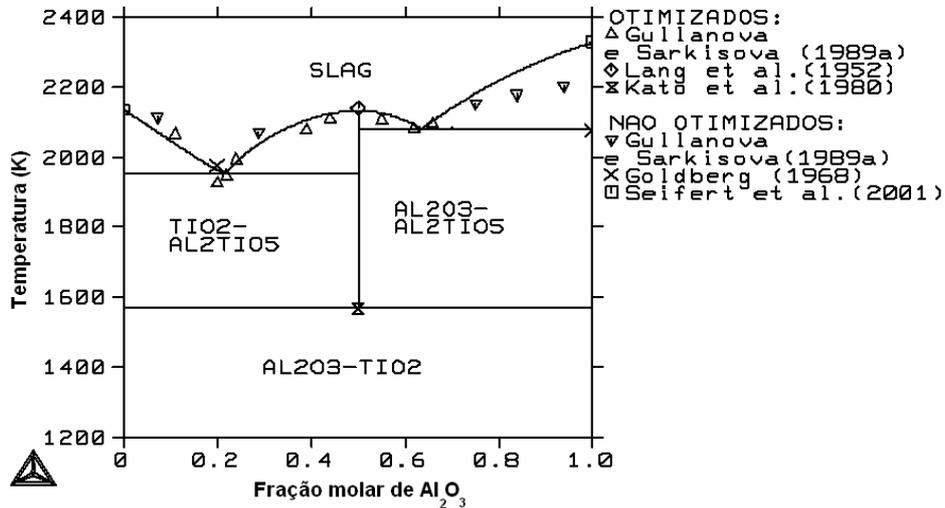


Figura 1. Diagrama de fases calculado para o sistema Al₂O₃-TiO₂.

Tabela 1. Parâmetros otimizados para o sistema Al₂O₃-TiO₂.

Variável	Valor otimizado	Significado termodinâmico
V ₁₀	58293.239 J/mol	$G_{m,Al_2TiO_5}^o = G_{m,Al_2TiO_5}^o (SUB94) + V_{10} + (V_{11})T$
V ₁₁	-34.770 J/(mol.K)	
V ₂₀	-53780.577 J/mol	
V ₂₂	11799.900 J/mol	$E_{Al,Ti} = V_{22} + (V_{24})X_{TiO_2}^{escória}$
V ₂₄	-9090.610 J/mol	

3.2 Sistema FeO-TiO₂

O diagrama de fases calculado pode ser contemplado na Figura 2. As atividades químicas calculadas podem são apresentadas na Figura 3. Os parâmetros otimizados foram inseridos na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros otimizados para o sistema FeO-TiO₂.

Variável	Valor otimizado	Significado termodinâmico
V ₁₀	-4626.287 J/mol	$G_m^o(T, FeTi_2O_5, s) = G_m^o(SUB94) + V_{10}$
V ₁₂	-4881.536 J/mol	
V ₁₄	-18120.529 J/mol	
V ₂₀	-32352.778 J/mol	$G_m^o(T, Fe_2TiO_4, s) = G_m^o(SUB94) + V_{14}$
V ₂₂	-579.694 J/mol	$A_{Fe,Ti} = V_{20}$
V ₂₄	-20125.675 J/mol	$E_{Fe,Ti} = V_{22} + V_{24}X_{TiO_2}^{escória}$

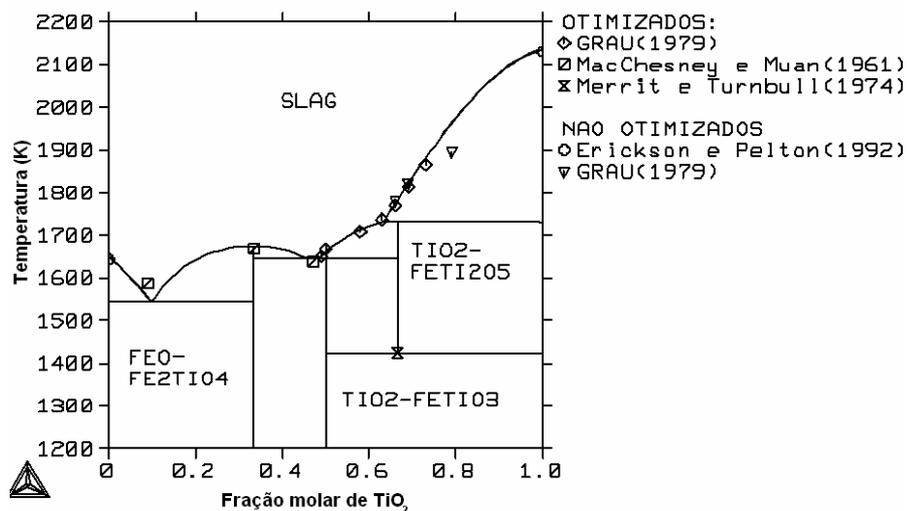


Figura 2. Diagrama de fases calculado para o sistema FeO-TiO₂.

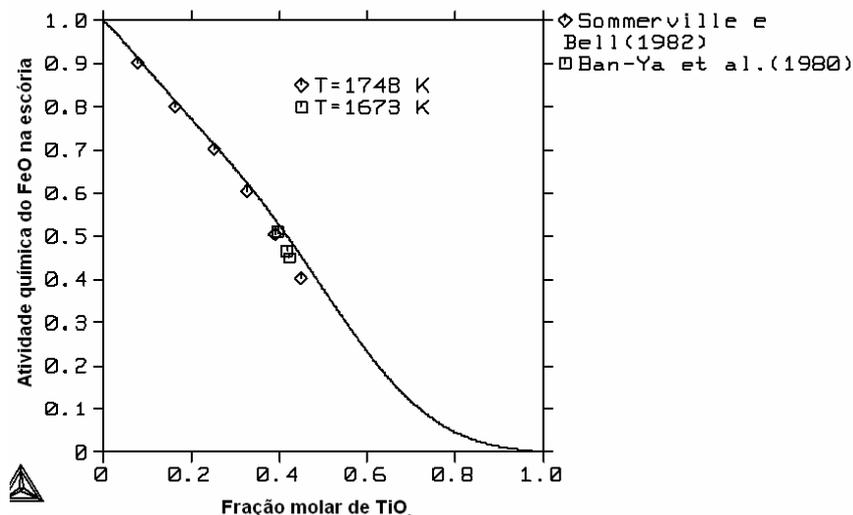


Figura 3. Atividades químicas calculadas a 1748 K para o sistema FeO-TiO₂.

4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 Al₂O₃-TiO₂

O diagrama de fases calculado para o sistema Al₂O₃-TiO₂ (Figura 1) permite uma descrição quantitativa de todas as reações invariantes (Tabela 3) e dos dados da linha liquidus de Gulamova⁽¹⁰⁾ para a região rica em TiO₂, utilizados por Seifert.⁽¹¹⁾ Na região rica em Al₂O₃, os dados de Gulamova⁽¹⁰⁾ exibem uma tendência inconsistente com os demais dados experimentais, explicando o desvio observado para esta faixa composicional. O diagrama de fases calculado por Seifert⁽¹¹⁾ apresenta qualidade equivalente ao diagrama calculado no presente trabalho, como pode ser concluído com base nos dados da Tabela 3.

Tabela 3. Reações invariantes do sistema Al_2O_3 - TiO_2 .

Reação invariante	Referência	Valores experimentais	Seifert (9)	Presente trabalho
$\text{escória} = \text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{TiO}_5$	Gulamova (10)	$T = 1926 \text{ K}; X_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{escória}} = 0.2$	$T = 1952 \text{ K};$ $X_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{escória}} = 0.22$	$T = 1951 \text{ K};$ $X_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{escória}} = 0.215$
$\text{escória} = \text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{TiO}_5$	Goldberg (12)	$T = 1975 \text{ K}; X_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{escória}} = 0.2$		
$\text{escória} = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{TiO}_5$	Gulamova (10)	$T = 2079 \text{ K};$ $X_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{escória}} = 0.62$	$T = 2086 \text{ K};$ $X_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{escória}} = 0.631$	$T = 2081 \text{ K};$ $X_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{escória}} = 0.635$
$\text{escória} = \text{Al}_2\text{TiO}_5$	Lang (13)	$T = 2139 \text{ K}$	$T = 2127 \text{ K}$	$T = 2133 \text{ K}$
$\text{Al}_2\text{TiO}_5 = \text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	Kato (14)	$T = 1566 \text{ K}$	$T = 1573 \text{ K}$	$T = 1567 \text{ K}$

A temperatura de fusão do TiO_2 calculada através do SUB94 se apresenta consideravelmente acima de diversos valores obtidos da literatura (Tabela 4). Por este motivo, fixou-se a entalpia de fusão como sendo igual ao valor reportado por Chase,⁽¹²⁾ recalculando-se a entropia de fusão de tal maneira que a temperatura de fusão resultante se tornasse idêntica ao valor reportado por Seifert.⁽¹¹⁾

Tabela 4. Temperatura de fusão do TiO_2 .

Referência	Temperatura de fusão (K)
Chase (15)	2130 (20)
Barin (16)	2130
Barin (17)	2143
Plooy (18)	2114 (15)
Seifert (10)	2136
Thermocalc (SUB94)	2185
Modelos para a energia de Gibbs do TiO_2 líquido	
Presente trabalho	$F13207T + 66944 - 31.338 T$
SUB94	$F13207T + 68000 - 31.121 T$

A qualidade do diagrama apresentado na Figura (1) apenas pôde ser alcançada, admitindo-se a possibilidade de reotimização da energia de Gibbs do óxido misto Al_2TiO_5 . Em Seifert⁽¹¹⁾ admite-se a possibilidade de tratar este óxido como não estequiométrico, propondo-se um novo modelo de energia de Gibbs para o mesmo. Um possível diagrama foi apresentado, apesar de não existirem dados experimentais até o presente momento que o suportem. De qualquer forma, Seifert et al.⁽¹¹⁾ levantam a possibilidade de uma nova descrição energética para a fase Al_2TiO_5 . A perturbação da energia de Gibbs deste composto, de acordo com os parâmetros apresentados na Tabela 1, se apresenta, em termos relativos, como sendo igual ou inferior a 1% para a faixa de temperatura na qual distribuem-se os dados utilizados na presente otimização. Semelhante desvio pode ser encontrado ao se compararem os dados disponíveis em Barin.^(13,14)

4.2. FeO-TiO₂

Todas as reações invariantes reportadas por Erickson⁽⁹⁾ (Tabela 5) foram quantitativamente calculadas, com excessão do eutético *escória* = FeO + Fe₂TiO₄. O diagrama de fases calculado por Erickson⁽⁹⁾ apresenta qualidade equivalente ao calculado no presente trabalho, como atestam os dados da Tabela 5.

Tabela 5. Reações invariantes do sistema FeO-TiO₂.

Reação invariante	Referência	Valores experimentais	Erickson e Pelton (7)	Presente trabalho
<i>escória</i> = FeO + Fe ₂ TiO ₄	MacChesney (19)	$T = 1587 \text{ K}$ $X_{\text{TiO}_2}^{\text{escória}} = 0.09$	$T = 1585 \text{ K}$ $X_{\text{TiO}_2}^{\text{escória}} = 0.14$	$T = 1545 \text{ K}$ $X_{\text{TiO}_2}^{\text{escória}} = 0.098$
<i>escória</i> = Fe ₂ TiO ₄	MacChesney (19)	$T = 1670 \text{ K}$	$T = 1668 \text{ K}$	$T = 1675 \text{ K}$
<i>escória</i> = Fe ₂ TiO ₄ + FeTiO ₃	MacChesney (19)	$T = 1638 \text{ K}$ $X_{\text{TiO}_2}^{\text{escória}} = 0.47$	$T = 1646 \text{ K}$ $X_{\text{TiO}_2}^{\text{escória}} = 0.44$	$T = 1645 \text{ K}$ $X_{\text{TiO}_2}^{\text{escória}} = 0.46$
FeTiO ₃ = <i>escória</i> + FeTi ₂ O ₅	Grau (20)	$T = 1651 \text{ K}$ $X_{\text{TiO}_2}^{\text{escória}} = 0.49$	$T = 1650 \text{ K}$	$T = 1648 \text{ K}$ $X_{\text{TiO}_2}^{\text{escória}} = 0.49$
FeTi ₂ O ₅ = <i>escória</i> + TiO ₂	Grau (20)	$T = 1737 \text{ K}$ $X_{\text{TiO}_2}^{\text{escória}} = 0.63$	$T = 1728 \text{ K}$ $X_{\text{TiO}_2}^{\text{escória}} = 0.64$	$T = 1731 \text{ K}$ $X_{\text{TiO}_2}^{\text{escória}} = 0.63$
FeTi ₂ O ₅ = TiO ₂ + FeTiO ₃	Merrit (21)	$T = 1423 \text{ K}$	$T = 1423 \text{ K}$	$T = 1422 \text{ K}$

A fase FeTi₂O₅ não se encontra modelada no banco de dados SUB94. Por este motivo, e, diante da escassez de dados calorimétricos confiáveis, optou-se por utilizar o modelo de energia de Gibbs reportado por Erickson,⁽⁹⁾ o qual apresenta sua origem no método de estimação da capacidade térmica à pressão constante proposto por Berman.⁽¹⁸⁾ Embora se tenha empregado um modelo de energia de Gibbs estimado, foi possível calcular quantitativamente todas as reações invariantes, das quais o óxido FeTi₂O₅ participa, inclusive a reação de decomposição eutetóide determinada por Merrit.⁽¹⁹⁾ A qualidade dos cálculos depende diretamente da reotimização do modelo de energia de Gibbs estimado (ver parâmetros da Tabela 2). As energias de Gibbs dos demais óxidos mistos presentes foram igualmente reotimizadas. Em todos os casos, a perturbação energética introduzida é da ordem de 0.1% para a faixa de temperatura de 298 K a 6000 K. A comparação dos dados de energia de Gibbs reportados por Barin^(13,14) para o composto FeTiO₃ resulta em um desvio relativo médio da ordem de 0.1% para faixa de temperatura entre 298 K e 1743 K.

A composição da *escória* no equilíbrio FeTiO₃ = *escória* + FeTi₂O₅ reportada por Erickson⁽⁹⁾ é inconsistente, e, por este motivo não foi inserida na Tabela 6. Em relação ao eutético *escória* = FeO + Fe₂TiO₄ modelado por Erickson,⁽⁹⁾ enquanto a temperatura calculada se apresenta 2 K abaixo do valor experimental, a composição calculada se encontra 0.05 acima (desvio relativo de magnitude igual a 56%). Uma situação oposta ocorre no presente trabalho. Enquanto o valor de temperatura calculado se encontra 42 K abaixo do valor experimental, a composição se apresenta 0.008 acima (desvio relativo de magnitude igual a 9%).

Os autores acreditam que o desvio na temperatura pode ser eliminado, considerando além da espécie Fe⁺² a presença de Fe⁺³. Neste caso, o sistema seria constituído pelos seguintes óxidos: FeO, Fe₂O₃, TiO₂. Esta proposta é fundamentada nos seguintes argumentos. Os dados experimentais e a implementação do modelo

de Kapoor-Frohberg-Gaye^(3,4) junto ao programa Thermocalc são confiáveis. A única hipótese simplificadora a ser relaxada diz respeito aos estados de oxidação presentes para cada um dos elementos. O Ti pode ser encontrado na forma Ti^{+3} ,⁽⁹⁾ no entanto, a fração molar de cátions associados a este elemento é pouco significativa em comparação à fração molar de cátions do elemento Fe, para a faixa composicional onde ocorre a reação invariante de interesse. O cátion Fe^{+3} pode ser encontrado em quantidades significativas no equilíbrio com uma atmosfera contendo O_2 .⁽²⁰⁾

As atividades químicas determinadas a 1643 K por Ban-Ya⁽²¹⁾ e a 1748 K por Sommerville⁽²²⁾ puderam ser quantitativamente calculadas. O gráfico da Figura 3 foi calculado fixando-se a temperatura em 1748 K. Como a curva calculada permite descrever ambos os conjuntos de dados, pode-se comprovar computacionalmente que as atividades químicas deste sistema não apresentam grande sensibilidade térmica.

5 CONCLUSÕES

O modelo de Kapoor-Frohberg-Gaye^(3,4) é capaz de fornecer uma descrição consistente da energia de Gibbs de mistura da escória nos pseudobinários $FeO-TiO_2$ e $Al_2O_3-TiO_2$. No caso do sistema $FeO-TiO_2$, este modelo apresenta capacidade descritiva equivalente ao modelo de Pelton.⁽⁶⁾

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES pelo apoio financeiro. Roberto Ribeiro de Avillez também agradece ao CNPq e FAPERJ.

REFERÊNCIAS

- 1 Navarro, R. **Modelagem termodinâmica de escórias contendo TiO₂**: modelo quase-químico modificado de Kapoor-Frohberg-Gaye. Dissertação de mestrado, Departamento de Ciência dos materiais e metalurgia, Rio de Janeiro, 2005.
- 2 GAYE, H. et al. **Statistical Thermodynamics model of slags**: applications to systems containing S, F, P₂O₅ and Cr₂O₃. 4th international conference on molten slags and fluxes, Sendai, p.103-108, 1992.
- 3 GAYE, H.; WELFRINGER, J. **Modeling the thermodynamic properties of complex metallurgical slags**. 2nd International symposium on metallurgical slags and fluxes, Lake Tahoe, Nevada, p.357-375, 1984.
- 4 Rosenqvist, T. **Principles of extractive Metallurgy**. New York: MacGraw-Hill, 1983.
- 5 BEDEDUCE NETO, F.; COSTA E SILVA, A.; AVILLEZ, R.R. **Análise termodinâmica de sistemas contendo óxidos de titânio visando a predição de inclusões não metálicas em aços**, 59^o congresso Internacional de Metalurgia e Materiais da ABM, São Paulo, 2004.
- 6 PELTON, A.; BLANDER, M. Thermodynamic analysis of ordered liquids by a modified quasi-chemical approach: application to silicate slags, **Met. Trans.**, vol. 17B, p. 295-304, 1986.
- 7 HILLERT, M. Prediction of iron-based phase-diagrams. **Hardenability concepts with Applications to steel**, AIME, p. 1-27, 1978.
- 8 MEYER F. R.; LEHMANN, J. E; GAYE, H. Thermodynamic analysis of inclusions in Ti-deoxidized steels. **Scandinavian Journal of Metallurgy**, vol. 29, p. 206-212, 2000.
- 9 ERICKSON, G.; PELTON, A. Critical evaluation and optimization of the thermodynamics properties and phase diagrams of the MnO-TiO₂, MgO-TiO₂, FeO-TiO₂, Ti₂O₃-TiO₂, Na₂O-TiO₂ and K₂O-TiO₂ systems. **Metall. Trans.**, vol. 24B, p. 795-805, 1992.
- 10 GULAMOVA, D.; SARKISOVA, M. K., **Russian Metallurgy (Engl. Transl.)**, p. 671-676, 1989.
- 11 SEIFERT, H. J.; KUSSMAUL, A.; ALDINGER, F. Phase equilibria and diffusion paths in the Ti-Al-O-N system, **J. Alloys and Compounds**, vol. 317-318, p. 19-25, 2001.
- 12 CHASE, M. W., et al. **JANAF thermochemical Tables, J. phys. chem. ref. data**, 3rd ed., vol. 14, no.1, 1985.
- 13 BARIN, I. Thermochemical data of pure substances, Weinheim: VCH, 1989.
- 14 BARIN, I.; KNACKE, O.; KUBASCHEWSKI, O. **Thermochemical properties of inorganic substances**. Berlin: Springer-Verlag, 1977.
- 15 PLOOY, H.; PISTORIUS, P. C. Melting point determination of TiO₂-rich slag. **Meas. Sci. Technol.**, vol. 9, p. 1728-1736, 1998.
- 16 MACCHESNEY, J. B.; MUAN, A., **Am. Mineral.**, vol. 46, p. 572-582, 1961.
- 17 GRAU, A. E., **Can. Metall. Quater.**, vol. 18, p. 313-322, 1979.
- 18 BERMAN, R. G.; BROWN, T. H., **Contrib. Mineral. Petrol.**, vol. 89, p. 168-183, 1985.
- 19 MERRIT, R. R.; TURNBULL, A. G., **J. Solid State Chem.**, vol. 10, p. 252-259, 1974.
- 20 RICHARDSON, F. D.; DAVIES, M. W. The non-stoichiometry of manganous oxide, **Trans. Farad. Soc.**, vol. 55, p. 604-610, 1959.
- 21 BAN-YA, S.; CHIBA, A.; HIKOSAKA, A., **Tetsu-to-Hagané**, vol. 66, p. 1484-1493, 1980.
- 22 SOMMERVILLE, I. D.; BELL, H. B., **Can. Metall. Q.**, vol. 21, p. 145-155, 1982.

BIBLIOGRAFIA

- 1 GOLDBERG, D., **Rev. Int. Hautes Temper. et Refract.**, vol. 5, p. 181-194, 1968.
- 2 LANG, S. M.; FILLIMORE, C. L.; MAXWELL, L. H., **J. Res. Natl. Bureau Standards**, vol. 48, p. 298-312, 1952.
- 3 KATO, E.; DAIMON, K.; TAKAHASHI, T., **J. Am. Ceram. Soc.**, vol. 63, p. 355-356, 1952.