

MODELAGEM TERMODINÂMICA DE FASES COM SOLUBILIDADE UTILIZANDO O *COMPOUND ENERGY MODEL*¹

Alexandre Bellegard Farina²

Resumo

Neste trabalho é apresentada a modelagem termodinâmica de fases que apresentam solubilidade utilizando o modelo de composto energético (*Compound Energy Model*). A descrição termodinâmica de fases com solubilidade simples e com dupla solubilidade é discutida através da modelagem de uma fase fictícia do tipo $(A,B)_u(A,B)_v$, mostrando as relações entre as frações molares dos elementos com as frações de sítios e as energias livres da fase. A modelagem termodinâmica de fases com solubilidade simples é facilitada devido à correlação direta entre os dados experimentais e as frações de sítios. A modelagem termodinâmica de fases com dupla solubilidade necessita de maior quantidade de dados visto que a correlação entre os dados experimentais e as frações de sítios não é direta, produzindo inconsistências termodinâmicas quando estes dados não são adicionados aos dados da otimização.

Palavras-chave: Modelagem termodinâmica; Modelo composto energético; Solubilidade.

THERMODYNAMIC MODELLING OF PHASES WITH SOLUBILITY USING THE COMPOUND ENERGY MODEL

Abstract

In this work is presented the thermodynamic modeling of phases that present solubility using the compound energy model. The thermodynamic description of phases with simple solubility and double solubility is discussed through the modeling of a fictitious phase of $(A,B)_u(A,B)_v$ type, showing the relations between the molar fraction of phases with the site fractions and the free energies of the phase. The thermodynamic modeling of phases with simple solubility is easier due to the direct correlation between the experimental data and the site fractions. The thermodynamic modeling of phases with double solubility needs a higher number of data points because the correlation between the experimental data and the site fractions are not direct, producing thermodynamic inconsistencies when these data are not added to the optimization process.

Key words: Thermodynamic modeling; Compound energy model; Solubility.

¹ Contribuição técnica ao 67^o Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Mestre em Engenharia Metalúrgica, membro da ABM, Engenheiro Pesquisador da Villares Metals S. A., e-mail: alexandre.farina@villaresmetals.com.br.

1 INTRODUÇÃO

A termodinâmica computacional tem evoluído de modo a incorporar cada vez mais dados físicos e termoquímicos às fases e sistemas já descritos, bem como incluir sistemas e fases ainda não avaliadas. Nesta evolução verifica-se a inclusão de dados referentes às propriedades magnéticas, intervalos de solubilidade, volumes molares, densidades, etc. Para que estes novos dados sejam incorporados é necessária a realização dos ajustes matemáticos destes dados às funções de energia livre referentes a cada uma destas propriedades, sendo atrelado a cada função de energia livre um modelo físico para sua descrição.

A otimização da função de energia livre de uma fase é composta, em geral, por cinco etapas:

- (i) obtenção experimental e da literatura de dados físicos e termoquímicos;
- (ii) avaliação qualitativa/quantitativa destes dados;
- (iii) definição da descrição termodinâmica da fase;
- (iv) ajuste dos dados termoquímicos às funções de energia livre; e
- (v) avaliação do ajuste realizado confrontando-o com os dados experimentais.⁽¹⁾

Durante as etapas (i) e (ii), deseja-se avaliar os dados físicos e termoquímicos quanto à sua precisão e aplicabilidade a modelagem de determinada propriedade da fase. Nestas etapas os erros experimentais, as impurezas presentes, os equipamentos utilizados no procedimento experimental proporcionam uma estimativa do erro percentual ou absoluto que deve ser aplicado a cada dado experimental.⁽²⁾

Na etapa (iii), a fase é descrita segundo sua estrutura cristalina, intervalo de solubilidade, afinidade química entre os elementos, entre outras variáveis. Desta avaliação é realizada a escolha de um modelo termodinâmico para a descrição da fase como o modelo de composto energético (Compound Energy Model - CEM),⁽³⁾ o modelo iônico,^(4,5) o modelo de Kapoor-Frohberg-Gaye,⁽⁶⁾ entre outros. Nesta etapa também se avalia o desvio da idealidade da fase de modo a determinar se a fase se apresenta como solução ideal,⁽⁷⁾ regular⁽⁸⁾ ou sub-regular.^(9,10) Caso a fase apresente desvio da idealidade e o modelo escolhido tenha sido o CEM ou o modelo iônico, podem ser adotados diversos modelos matemáticos para a expansão da função de energia livre de excesso da fase como o modelo de Redlich-Kister,⁽¹¹⁾ Muggiannu,⁽¹²⁾ Toop⁽¹³⁾ entre outros. O resultado desta etapa é um arquivo *setup* da otimização descrevendo os modelos termodinâmicos empregados em cada fase, os parâmetros termodinâmicos de cada fase, as funções de energia livre dos elementos puros, massas atômicas, entalpias e entropias de referência além de alguns dos principais comandos da otimização. Além do arquivo *setup* da otimização nesta etapa também é construído o arquivo com os dados experimentais, reunidos e avaliados nas etapas (i) e (ii), o qual considera todos os equilíbrios entre as fases do sistema e as propriedades termoquímicas de cada fase. Este arquivo deve ser necessariamente compatível com o arquivo *setup* da otimização, ou seja, os modelos termodinâmicos empregados na descrição das fases deve ser capaz de descrever os pontos experimentais.

Na etapa (iv), de posse do arquivos *setup* e de dados experimentais da otimização obtidos na etapa (iii), inicia-se o ajuste dos pontos experimentais aos parâmetros das fases. Este ajuste é realizado com auxílio de programas como o PARROT[®] contido no pacote ThermoCalc^{®(1)} ou outro similar.

Na etapa (v) avalia-se a qualidade da otimização por meio do emprego dos parâmetros obtidos na etapa (iv) para calcular os dados experimentais utilizados. Avaliando-se a diferença entre os dados otimizados e calculados avalia-se a qualidade da otimização.

Durante o processo de otimização acima descrito, tem-se verificado dificuldades na otimização da solubilidade de fases que apresentam dupla solubilidade, como por exemplo a fase Co_5Sm do sistema Co-Sm ⁽¹⁴⁾ e a fase intermediária $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}$ do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$,^(15,16) quando otimizadas com o CEM ou com modelo iônico. Estas dificuldades estão relacionadas com instabilidades matemáticas do CEM e do modelo iônico quando aplicados à descrição de compostos do tipo $(A, B)_u(A, B)_v$.

Na Figura 1 é apresentado o diagrama de fases do sistema Co-Sm onde observa-se que a fase Co_5Sm apresenta dupla solubilidade (Co e Sm) enquanto a fase $\text{Co}_{17}\text{Sm}_2$ apresenta somente solubilidade de Sm.

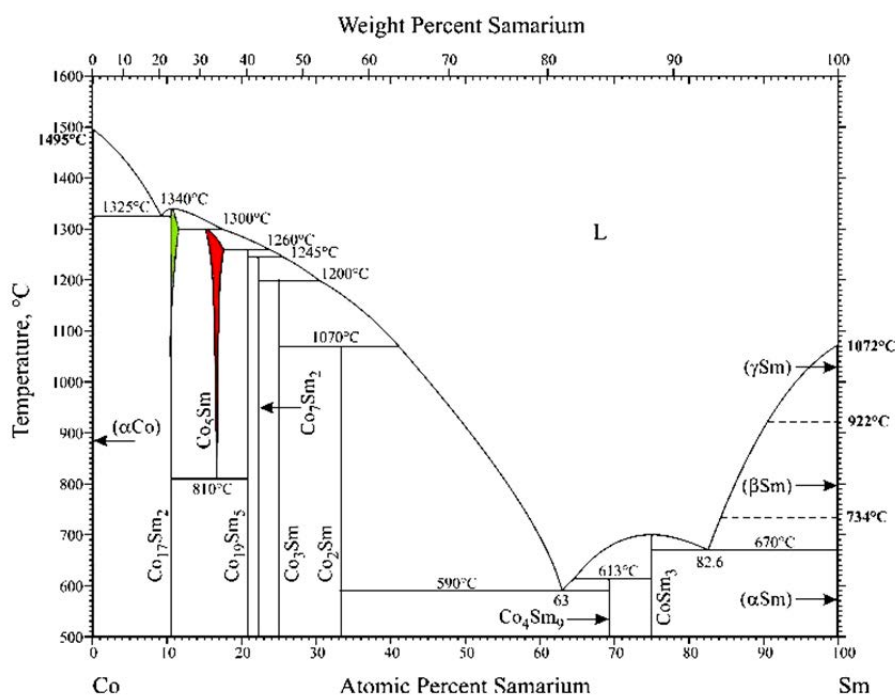


Figura 1: Diagrama de fases do sistema Co-Sm .⁽¹⁴⁾ Fase $\text{Co}_{17}\text{Sm}_2$ marcada em verde e fase Co_5Sm marcada em vermelho.

Este trabalho objetiva mostrar a fonte destas instabilidades e como é possível contorná-las utilizando-se dados físicos.

2 MODELAGEM DE UM COMPOSTO $(A, B)_u(A, B)_v$ COM O CEM

Segundo o CEM^(3,17) uma fase ϕ definida por $(A, B)_u(A, B)_v$ apresenta as relações constitutivas indicadas na Equação 1, onde y_i' é a fração de sítios do elemento i no primeiro sub-reticulado, y_i'' é a fração de sítios do elemento i no segundo sub-reticulado, X_i é a fração molar do elemento i .

$$y'_A + y'_B = 1 \quad e \quad y''_A + y''_B = 1$$

$$X_A = \frac{u \cdot y'_A + v \cdot y''_A}{u + v} \quad e \quad X_B = \frac{u \cdot y'_B + v \cdot y''_B}{u + v} \quad \text{Equação 1}$$

A energia livre total (${}^\phi G^{Total}$) da fase ϕ é composta por até cinco parcelas: energia livre de referência (${}^\phi G^{REF}$), energia livre de mistura ideal (${}^\phi G^{MIX}$), energia livre de excesso (${}^\phi G^{EX}$), energia livre magnética e energia livre de ordenação. A formulação da energia livre total da fase, desprezando os termos de energia livre magnética e de ordenação é apresentada na Equação 2, onde os parâmetros ${}^0G_{i,j}^\phi$ representam a energia livre de formação dos compostos $i_u j_v$ e os parâmetros ${}^nL_{i,j,k,l}^\phi$ representam os parâmetros da energia livre de excesso de ordem n para a interação dos elementos i, j, k e l .

$${}^\phi G^{Total} = {}^\phi G^{REF} + {}^\phi G^{MIX} + {}^\phi G^{EX}$$

$${}^\phi G^{REF} = y'_A y''_A {}^0G_{A:A}^\phi + y'_A y''_B {}^0G_{A:B}^\phi + y'_B y''_A {}^0G_{B:A}^\phi + y'_B y''_B {}^0G_{B:B}^\phi$$

$${}^\phi G^{MIX} = RT[u(y'_A \ln y'_A + y'_B \ln y'_B) + v(y''_A \ln y''_A + y''_B \ln y''_B)]$$

$${}^\phi G^{EX} = y'_A y'_B y''_A \sum_{i=0}^{i=n} {}^iL_{A,B:A}^\phi (y'_A - y'_B)^i + y'_A y'_B y''_B \sum_{i=0}^{i=n} {}^iL_{A,B:B}^\phi (y'_A - y'_B)^i \quad \text{Equação 2}$$

$$+ y'_A y''_A y''_B \sum_{i=0}^{i=n} {}^iL_{A:A,B}^\phi (y''_A - y''_B)^i + y'_B y''_A y''_B \sum_{i=0}^{i=n} {}^iL_{B:A,B}^\phi (y''_A - y''_B)^i$$

$$+ y'_A y'_B y''_A y''_B {}^0L_{A,B:A,B}^\phi$$

3 AVALIAÇÃO DO MODELO TERMODINÂMICO DE UMA FASE ϕ

A seguir serão apresentados os cálculos da comparação de uma fase ϕ assumida em duas condições:

- como uma fase com solubilidade simples $(A)_u (A, B)_v$; e
- como uma fase com dupla solubilidade $(A, B)_u (A, B)_v$.

Em todos os casos que serão apresentados, por simplicidade, será assumida que a estequiometria da fase é de 3:1. A temperatura e os parâmetros das funções de energia livre de referência e de excesso foram assumidos arbitrariamente. Na Equação 3 são apresentados todos os parâmetros empregados nos cálculos. Observa-se que para os modelos de solubilidade simples alguns dos parâmetros da Equação 3 não são utilizados.

$${}^0G_{A:A}^\phi = -10000 + 200T \quad [J/mol] \quad {}^0G_{A:B}^\phi = -40000 + 35T \quad [J/mol]$$

$${}^0G_{B:A}^\phi = -7000 + 70T \quad [J/mol] \quad {}^0G_{B:B}^\phi = -70000 + 100T \quad [J/mol]$$

$${}^0L_{A,B:A}^\phi = -750000 \quad [J/mol] \quad {}^0L_{A,B:B}^\phi = -40000 \quad [J/mol]$$

$${}^0L_{A:A,B}^\phi = -30000 \quad [J/mol] \quad {}^0L_{B:A,B}^\phi = +800000 \quad [J/mol] \quad \text{Equação 3}$$

$${}^0L_{A,B:A,B}^\phi = -400000 \quad [J/mol]$$

$$T = 600K \quad u = 3 \quad v = 1$$

3.1 Fase ϕ com modelo estequiométrico: $(A)_u(A, B)_v$,

Substituindo os valores das constantes u e v na Equação 1 para a fase $\phi = (A)_3(A, B)_1$ e aplicando-se as relações constitutivas apresentadas nesta equação, verifica-se que cada fração molar é descrita por um único par de frações de sítios no primeiro e no segundo sub-reticulado, ou seja, a fração molar é dada por $X_A = 0.75 + 0.25 \cdot y''_A$ assim como apresentado na Figura 2.

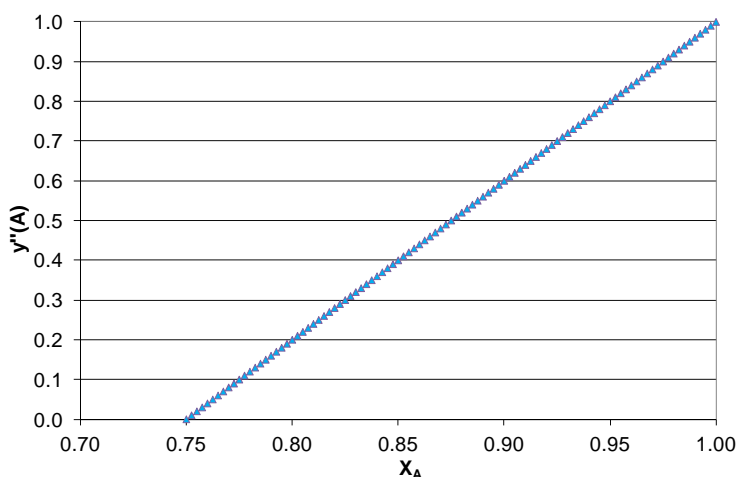


Figura 2: Avaliação da fração molar do elemento A (X_A) em função da variação das frações de sítios do elemento A no segundo (y''_A) sub-reticulado para fase $\phi = (A)_3(A, B)_1$.

Substituindo-se os valores da Equação 3 para o cálculo das energias livres de referência, de mistura ideal e de excesso apresentadas na Equação 1, são obtidos os gráficos das energias livres da fase em função da fração molar do elemento A, apresentado nas Figuras de 3 a 6.

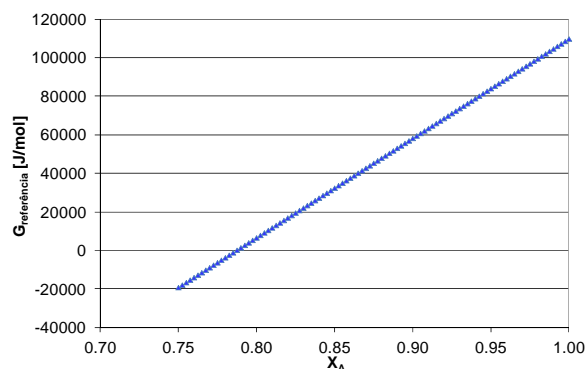


Figura 3: Diagrama de energia livre de referência da fase $\phi = (A)_3(A, B)_1$ calculado com os parâmetros da Equação 3.

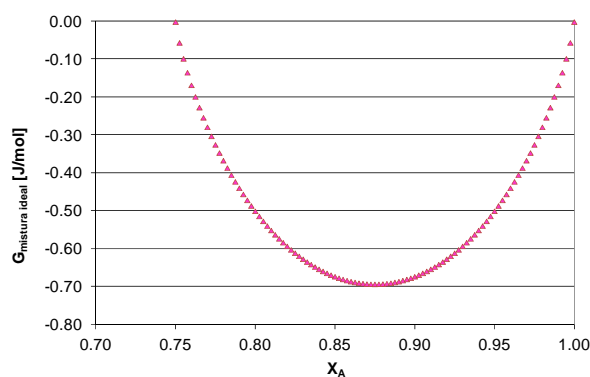


Figura 4: Diagrama de energia livre de mistura ideal da fase $\phi = (A)_3(A, B)_1$ calculado com os parâmetros da Equação 3.

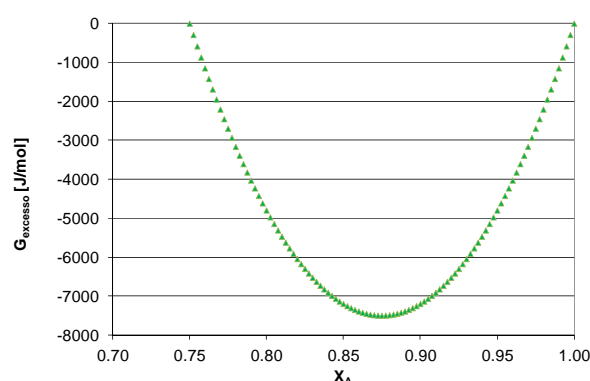


Figura 5: Diagrama de energia livre de excesso da fase $\phi = (A)_3(A, B)_1$ calculado com os parâmetros da Equação 3.

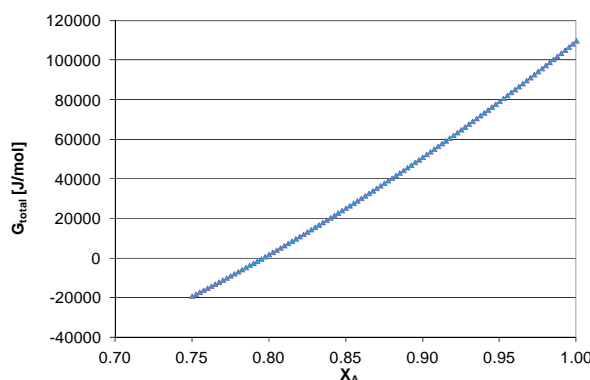


Figura 6: Diagrama de energia livre total da fase $\phi = (A)_3(A, B)_1$ calculado com os parâmetros da Equação 3.

Das Figuras 3 a 6 observa-se que todas as parcelas de energia livre da fase $\phi = (A)_3(A, B)_1$ apresentam apenas um único valor de energia para cada fração molar do sistema sendo esta fase descrita de forma simples e consistente.

3.2 Fase ϕ com modelo estequiométrico: $(A, B)_u(A, B)_v$

Realizando o mesmo procedimento adotado para a fase ϕ com modelo de solubilidade simples $(A)_3(A, B)_1$, foi realizado o cálculo para a fase ϕ com modelo de

dupla solubilidade $(A, B)_3(A, B)_1$. Ao se substituir os valores das constantes u e v da Equação 1 e se aplicar as relações constitutivas apresentadas nesta equação, verifica-se que para uma mesma fração molar, existem infinitos conjuntos de pares de frações de sítios (y'_A, y''_A) que satisfazem a uma mesma fração molar, assim como apresentado na Figura 7.

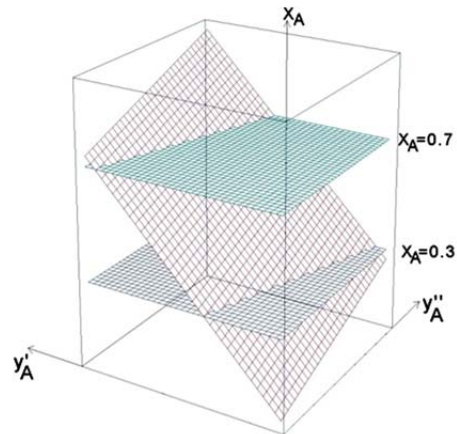


Figura 7: Avaliação da fração molar do elemento A (X_A) em função da variação das frações de sítios do elemento A no primeiro (y'_A) e no segundo (y''_A) sub-reticulados para fase $\phi = (A, B)_3(A, B)_1$. Plano vermelho representa as frações de sítios em ambos sub-reticulados que são permitidas pela estequiometria da fase. Plano azul representa $X_A = 0.3$ e plano verde representa $X_A = 0.7$.

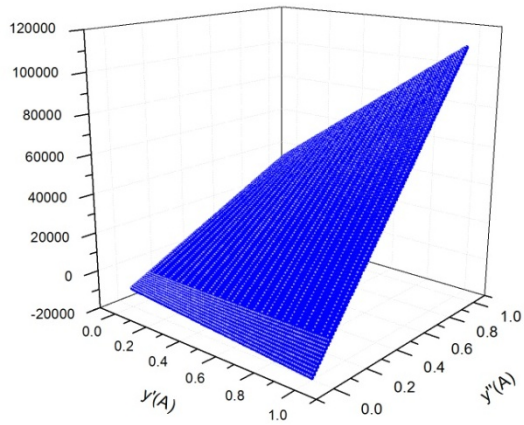
Na Figura 7 verifica-se que os planos de fração molar constante para $X_A = 0.3$ (azul) e $X_A = 0.7$ (verde) interceptam o plano da fração molar em função das frações de sítios do elemento A no primeiro e no segundo sub-reticulado (vermelho), indicando a existência de infinitos conjuntos de frações de sítios no primeiro e no segundo sub-reticulado que atendem a mesma composição química da fase. Matematicamente a descrição da fração molar do elemento A na fase ϕ com dupla solubilidade obedece às relações da Equação 4.

$$y'_A + y'_B = 1 \rightarrow 0 \leq y'_A \leq 1$$

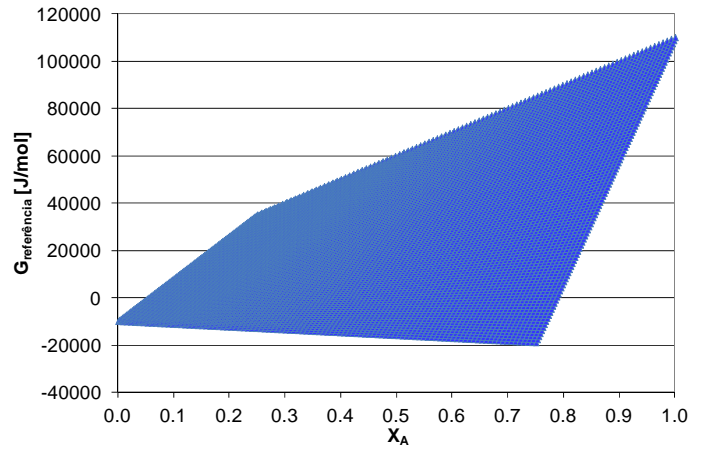
$$y''_A + y''_B = 1 \rightarrow 0 \leq y''_A \leq 1 \text{ Equação 4}$$

$$X_A = 0.75 \cdot y'_A + 0.25 \cdot y''_A$$

Com os dados da Equação 3 foram calculadas as energias livres de referência (ϕG^{REF}), de mistura ideal (ϕG^{MIX}), de excesso (ϕG^{EX}) e total (ϕG^{Total}) da fase ϕ . Estas energias são apresentadas nas Figuras de 8 a 11 na forma de (a) um gráfico 3D com a energia livre em função das frações de sítios do elemento A nos dois sub-reticulados (y'_A e y''_A) e (b) de um gráfico com a energia livre em função da fração molar do elemento A (X_A).

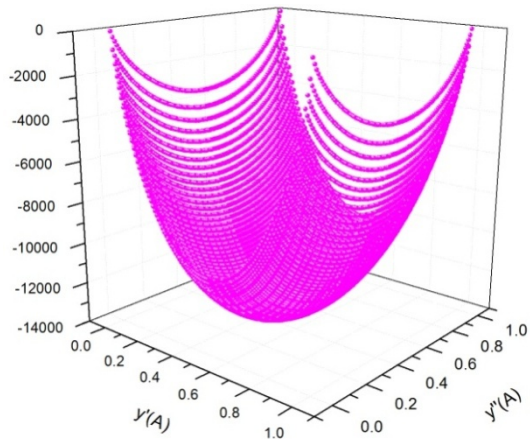


(a)

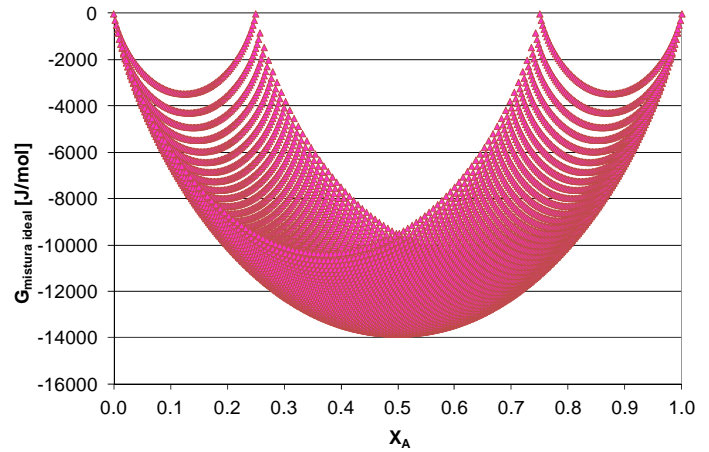


(b)

Figura 8: Diagramas de energia livre de referência da fase ϕ calculados com os parâmetros da Equação 3 (a) Energia livre de referência em função das frações de sítios (b) Energia livre de referência em função da fração molar.



(a)



(b)

Figura 9: Diagramas de energia livre de mistura ideal da fase ϕ calculados com os parâmetros da Equação 3 (a) Energia livre de mistura ideal em função das frações de sítios (b) Energia livre de mistura ideal em função da fração molar.

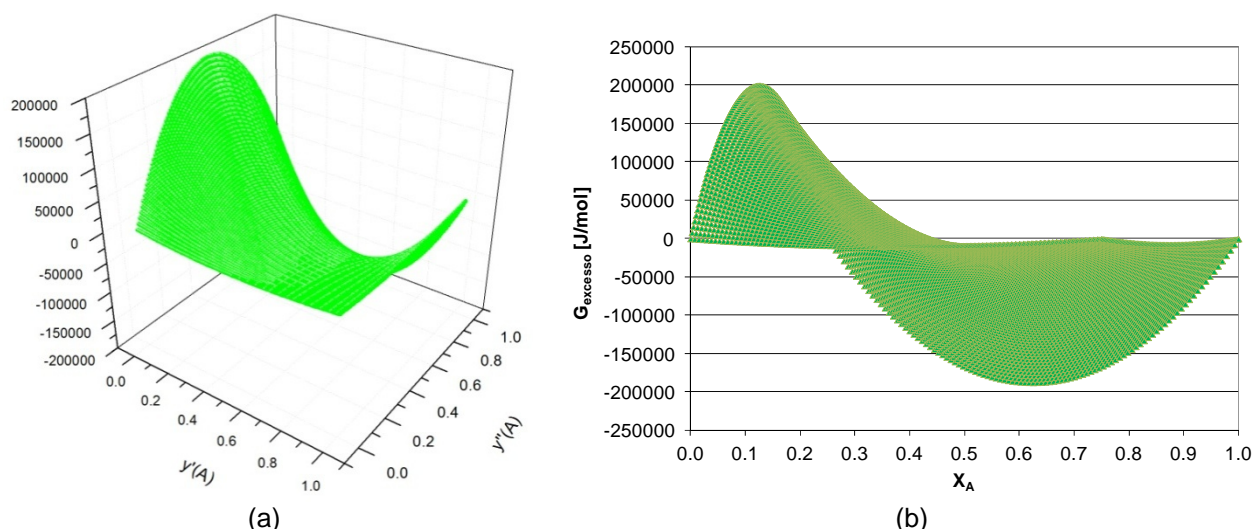


Figura 10: Diagramas de energia livre de excesso da fase ϕ calculados com os parâmetros da Equação 3 (a) Energia livre de excesso em função das frações de sítios (b) Energia livre de excesso em função da fração molar.

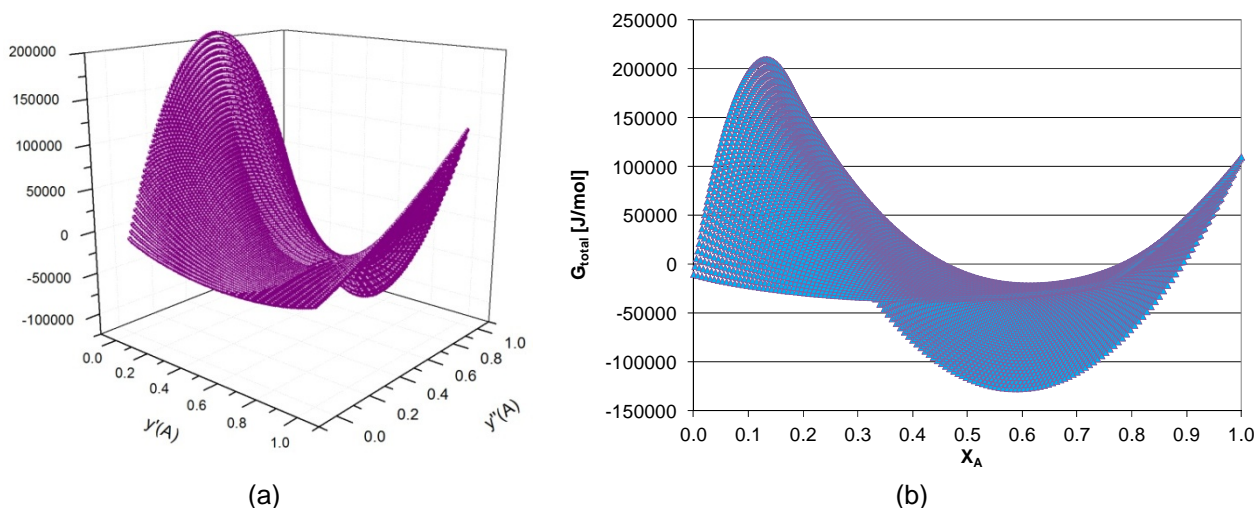


Figura 11: Diagramas de energia livre de excesso total da fase ϕ calculados com os parâmetros da Equação 3 (a) Energia livre total da fase ϕ em função das frações de sítios (b) Energia livre total da fase ϕ em função da fração molar.

Nas Figuras de 8 a 11 observa-se que os gráficos de energia livre em função da fração de sítios em cada sub-reticulado (a) apresentam superfícies de energia livre. Já os gráficos de energia livre em função da fração molar (b) apresentam uma área demarcada ao longo de toda o espectro da fração molar do elemento A indicando que uma mesma fração molar apresenta infinitos valores para a energia livre compreendidos na área demarcada.

4 DISCUSSÃO

Comparando-se as Figuras 2 e 7, observa-se que a extensão da solubilidade da fase com modelo de solubilidade simples é limitada a somente um dos lados do diagrama de fases, isto é, o modelo de solubilidade simples permite que a solubilidade seja tratada da composição estequiométrica até $X_A = 0$ ou até $X_A = 1$.

No caso do modelo de dupla solubilidade a fase apresenta um intervalo de solubilidade entre $X_A=0$ e $X_A=1$, independente de qual seja a composição estequiométrica, abrangendo todo o intervalo de composições do sistema. Devido a estas grandes extensões permitidas por ambos os modelos a descrição das antiestructuras destas fases apresenta-se como principal variável da otimização, visto que em geral, a fase já se encontra descrita na literatura como composto estequiométrico.^(5,15) A descrição termodinâmica das antiestructuras, ou compostos energéticos, possibilita que a fase apresente estabilidade somente na região que esta apresenta solubilidade, sendo instável nas demais regiões do sistema.

Comparando-se as curvas de energia livre das fases modeladas com modelo de solução simples (Figuras 3 a 6) e de dupla solubilidade (Figuras 8 a 11), observa-se que as fases modeladas com solubilidade simples apresentam uma descrição extremamente simples para as curvas de energia livre apresentando uma única energia livre permitida pelo modelo para cada fração molar do sistema. Já a fase modelada com dupla solubilidade apresenta uma infinidade de valores de energia livre para cada composição química do sistema. Esta multiplicidade de valores de energia livre faz do CEM e do modelo lônico modelos completos e interessantes para descrição das fases visto que eles permitem a avaliação de estruturas metaestáveis de uma fase, entretanto a implementação do modelo de dupla solubilidade em uma fase torna-se uma tarefa complexa e que demanda uma enorme quantidade de dados termoquímicos e físicos, visto que o número de variáveis de otimização é no mínimo igual ao número de compostos energéticos, se desprezadas as influências da temperatura e de desvios da idealidade.

Ao se iniciar o processo de otimização de um dado sistema os dados termoquímicos das fases se apresentam associados somente com a fração molar dos sistema, em geral, em grande quantidade para a fase com a composição estequiométrica e em menor quantidade para a descrição da solubilidade desta. Ao se consolidar estes dados para iniciar a otimização, a montagem do arquivo *setup* e de dados experimentais do sistema não sofre influência quando a fase apresenta solubilidade simples, visto que este modelo de solubilidade considera uma única energia livre para cada fração molar, obtendo-se correlação direta com os dados experimentais.

No entanto, no caso de uma fase com dupla solubilidade a correlação entre os dados experimentais e a descrição destes no arquivo de dados experimentais da otimização deixa de ser direta e passa a necessitar de uma maior quantidade de dados para que esteja completa, de forma a evitar a produção de inconsistências termodinâmicas bem como a falta de convergência na otimização. A falta de convergência na otimização é gerada pela infinidade de pares de frações de sítios que uma mesma fração molar permite, fazendo com que o programa de otimização não encontre a correta combinação de frações de sítios para uma determinada fração molar que está diretamente associada ao dado experimental. Como consequência, o programa de otimização devolve variáveis otimizadas que são fortemente associadas com os valores iniciais destas e que não representam valores termodinamicamente consistentes. Assim a otimização de uma fase com dupla solubilidade onde não foram considerados como dados experimentais as frações de sítios associadas com as frações molares é fortemente dependente do valor inicial das variáveis, obtendo resultados diferentes para cada conjunto de variáveis iniciais adotado.

Uma das formas de se evitar a geração de inconsistências termodinâmicas é a adição de dados referentes às estruturas cristalinas que apresentem maior

probabilidade de estarem em equilíbrio para cada um dos pares de frações de sítios que descrevem uma mesma fração molar. Estes dados podem ser obtidos através de modelagem por métodos *ab-initio* ou mesmo através de determinação experimental, como métodos de difração de raios-X utilizando radiação síncrotron e de difração de elétrons.

5 CONCLUSÃO

A modelagem termodinâmica de fases que apresentam solubilidade simples é facilitada pela correlação direta entre a fração molar e os dados experimentais.

A modelagem termodinâmica de fases que apresentam dupla solubilidade possui grande complexidade devido ao modelo termodinâmico permitir que uma mesma fração molar apresente infinitas combinações de frações de sítios e, conseqüentemente, o dado experimental não apresenta correlação direta com a fração de sítios da fase. Para que a otimização da dupla solubilidade da fase seja termodinamicamente consistente é necessária a adição de dados físicos associados com a estrutura cristalina da fase os quais podem ser obtidos por meio de difração ou de cálculos *ab-initio* e que devem ser correlacionadas com os dados experimentais para possibilitar a convergência do processo de otimização.

REFERÊNCIAS

- 1 ThermoCalc. ThermoCalc. *ThermoCalc*. [En ligne] Maio 2007. <http://www.thermocalc.se>.
- 2 Ferro, R, Cacciamani, G et Borzone, G. Remarks about data reliability in experimental and computational alloy design. *Intermetallics*. 2003, Vol. 11, pp. 1081-1094.
- 3 Hillert, M, Jansson, B et Sundman, B. Application of the Compound Energy Model to Oxide Systems. *Z. Metallkde*. 1988, Vol. 79, 2, pp. 81-87.
- 4 Hillert, M et Staffanson, L.I. The Regular Solution Model for Stoichiometric Phases and Ionic Melts. *Acta Metallurgica Scandinavica*. 1970, Vol. 24, pp. 3618-3926.
- 5 Hallstedt, B. Thermodynamic assessment of the system MgO-Al₂O₃. *Journal of the American Ceramic Society*. 1992, Vol. 75, 6, pp. 1497-1507.
- 6 Kapoor, M. L et Frohberg, M. G. Theoretical Treatment of Activities in Silicate Melts. *Symposium on Chemical Metallurgy on Iron and Steels*. 1971, pp. 17-22.
- 7 Guggenheim, E.A. *Thermodynamics of Alloys*. "Mixtures". New York : Oxford At The Clarendon Press, 1997. pp. 170-219. 0 444 86951-4.
- 8 Hildebrand, J. H. Solubility XII, Regular Solutions. *J. Am. Chem. Soc.* 1929, Vol. 51, pp. 51-66.
- 9 Hardy, H. K. A sub-regular solution model and its application to some binary metallic systems. *Acta Metall.* 1953, Vol. 1, 2, pp. 202-209.
- 10 Hillert, M. *Phase Equilibria, Phase Diagram and Phase Transformation – Their Thermodynamic Basis*. s.l. : Cambridge University Press,, 1998.
- 11 Redlich, O., Kister, A. T. Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the classification of solutions. *Ind. Eng. Chem.* 1948, Vol. 40, 2, pp. 345-348.
- 12 Muggiannu, Y.-M., Gambino, M., Bros, J.-P. Enthalpies de formation des alliages liquides Bi-St-Ga a 723K. Choix d'une représentation analytique des grandeurs intégrales et partiales de mélange. *J. Chim. Phis.* 1975, Vol. 72, 1, pp. 83-88.

- 13 Toop, G. W. Predicting Ternary Activities Using Binary Data. *Trans. Of the Metall. Soc. of AIME*. May 1965, Vol. 223, pp. 850-855.
- 14 Farina, A. B, Beneduce, F et Campos, M. F. Modelamento termodinâmico do sistema binario Co-Sm. *Anais do 61° Congresso Anual da ABM*. 2006, pp. 1371-1379.
- 15 Farina, A. B, et al. Modelagem termodinâmica do sistema Al₂O₃-MnO utilizando-se o modelo iônico. *Anais do 62° Congresso Anual da ABM*. 2007, pp. 1466-1477.
- 16 Farina, A.B et Beneduce Neto, F. *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. 2009, Vol. 33, pp. 711-718.
- 17 Hillert, M. Janson, B. Sundman, B. Agren, J. A two-sublattice model for solutions with different tendency for ionization. *Metall. Trans. A*. 1985, Vol. 16A, pp. 261-266.