

# MODELAGEM TERMODINÂMICA DE ESCÓRIAS CONTENDO Ti: SISTEMAS $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ E $\text{FeO-TiO}_2$

Rogério Navarro Correia de Siqueira<sup>1</sup>Roberto Ribeiro de Avillez<sup>2</sup>André Luiz Vasconcellos da Costa e Silva<sup>3</sup>

## Resumo

No presente trabalho, é modelado o comportamento termodinâmico dos pseudo-binários  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  e  $\text{FeO-TiO}_2$ . É empregada abordagem CALPHAD, sendo a fase escória descrita pelo modelo de Kapoor-Frohberg-Gaye e os óxidos sólidos tratados como estequiométricos. Todos os cálculos foram desenvolvidos com o programa Thermocalc. A energia de Gibbs dos óxidos duplos é corrigida e a energia de Gibbs do rutilo líquido ( $\text{TiO}_2$ ) modificada de forma a obter uma melhor concordância com dados da literatura. Tanto para o sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ , quanto para o sistema  $\text{FeO-TiO}_2$  os cálculos termodinâmicos concordam em nível quantitativo com os dados experimentais disponíveis até o presente momento.

**Palavras-chave:** Termodinâmica computacional; Modelo de Kapoor-Frohberg-Gaye; Escórias; Dióxido de titânio.

## THERMODYNAMIC MODELING OF Ti CONTAINING SLAGS: SYSTEMS $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ AND $\text{FeO-TiO}_2$

### Abstract

In the present work the thermodynamic behavior of the pseudo-binaries  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  and  $\text{FeO-TiO}_2$  is assessed. The CALPHAD approach is employed, the slag phase being described by the Kapoor-Frohberg-Gaye model and all solid oxides considered stoichiometric. All calculations were conducted with the Thermocalc software. The Gibbs energy of the mixed oxides received corrections and the Gibbs energy of liquid rutile was modified for a better agreement with published data. For both systems the calculations agreed quantitatively with the experimental information available until the present date.

**Key words:** Computational thermodynamics; Slag; Kapoor-Frohberg-Gaye model; Titanium dioxide.

## I INTRODUÇÃO

A termodinâmica computacional consiste em uma ferramenta de grande valia para a indústria da aciaria, pois viabiliza a previsão do conjunto de fases presentes em equilíbrio no aço proveniente do refino secundário.<sup>(1)</sup> A implementação de algoritmos de cálculo de equilíbrio permite que a influência de parâmetros como a temperatura da panela ou a composição inicial da fase escória e também do banho metálico sobre o estado de equilíbrio final seja diretamente computada. A determinação destes parâmetros é de grande importância, pois reduz os custos de otimização do refino secundário visando produção de um aço de melhor qualidade.

Os sistemas de interesse para a indústria de produção de aço são normalmente bastante complexos, pois envolvem um grande número de elementos, os quais podem se distribuir em diversas fases (fase gasosa, escória, solução ferrítica, carbetos, nitretos, compostos intermetálicos, óxidos e sulfetos). A abordagem Calphad<sup>(1,2)</sup> tem se mostrado bastante útil na investigação do comportamento termodinâmico de sistemas neste nível de complexidade. Para sua implementação é fundamental dispor de

um banco de dados contendo as energias de Gibbs de todas as fases possíveis, e de algoritmos de cálculo de equilíbrio e otimização paramétrica robustos, uma vez que os sistemas de equações apresentam expressiva não linearidade.

Atualmente, diversos pacotes computacionais se encontram disponíveis, e trabalham com algoritmos significativamente robustos. O programa Thermocalc, por exemplo, emprega o algoritmo de Levenberg,<sup>(3)</sup> que apresenta considerável estabilidade e capacidade de convergência. Em relação aos bancos de dados, considerável progresso foi alcançado na construção de modelos para a energia de Gibbs, dentre os mais importantes estão o formalismo da energia composta (*compound-energy-formalism*),<sup>(4)</sup> modelo matemático aplicado a fases com mais de uma sub-rede (soluções sólidas, líquidos metálicos e cristais com desordem) e o modelo de Kapoor-Frohberg-Gaye<sup>(5)</sup> para a descrição da fase

<sup>1</sup> Engenheiro químico, Aluno de doutorado da Pontifícia Universidade Católica do Estado do Rio de Janeiro, PUC-RJ.

<sup>2</sup> Membro da ABM, Engenheiro Metalúrgico, PhD., Professor da Pontifícia Universidade Católica do Estado do Rio de Janeiro, PUC-RJ.

<sup>3</sup> Membro da ABM, Engenheiro Metalúrgico, PhD., Diretor Técnico do IBQN, Professor da EEIMVR-UFF.

escória, representando uma extensão do modelo quase-químico de Guggenheim<sup>(6)</sup> para sistemas com duas sub-redes e forte ordenamento local.

No que diz respeito à modelagem de soluções metálicas (líquidas ou sólidas) e fases metálicas ordenadas (carbeto, nitreto e intermetálicos) bancos de dados como o SSUB3, disponível através do programa Thermocalc ou programas similares, conseguem cobrir grande parte das necessidades computacionais. Em relação à escória, no entanto, considerável progresso se faz necessário, principalmente pela dificuldade de se obter dados experimentais confiáveis em alguns sistemas. O banco de dados IRSID, também disponível no Thermocalc, foi desenvolvido para atender regimes de interesse da indústria, e deve ser expandido, principalmente pela necessidade de se incluírem cátions, antes não importantes. O Ti (IV), por exemplo, permite uma melhoria na capacidade de absorção de S pela escória e também a precipitação de inclusões menos refratárias (ex. MnTiO<sub>3</sub>).<sup>(2)</sup> Neste contexto se insere o presente trabalho, sendo parte do esforço no intuito de se construir um banco de dados para escórias contendo óxidos de titânio com aplicabilidade em problemas de aciaria. Como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e FeO constituem dois óxidos usualmente presentes na fase escória, os sistemas FeO-TiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> apresentam especial importância.

## 2 METODOLOGIA

A metodologia Calphad consiste, fundamentalmente, em duas etapas. Na primeira, etapa de otimização, todas as informações termodinâmicas pertinentes ao sistema (dados termodinâmicos e de diagramas de fases) são utilizadas na determinação dos parâmetros que permitem o cálculo das energias de Gibbs das fases de interesse: óxidos duplos (ex. Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>, FeTiO<sub>3</sub>) e escória. No presente trabalho, as energias de Gibbs dos óxidos de referência (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO e TiO<sub>2</sub>) não foram alteradas durante a etapa de otimização. Na segunda etapa, são construídos diagramas termodinâmicos, em que os cálculos são comparados com as informações experimentais utilizadas no ajuste dos parâmetros, e ou obtidas em condições distintas das associadas aos equilíbrios considerados na etapa de otimização. Esses últimos dados são importantes, pois permitem avaliar a capacidade de extrapolação do banco de dados construído.

### 2.1 Modelos para Óxidos Duplos e Óxidos de Referência

Os modelos de energia de Gibbs para os óxidos duplos e de referência foram, na medida do possível, extraídos do banco de dados SSUB3. Estes decorrem da integração de uma função polinomial para a dependência da capacidade térmica padrão à pressão constante (C<sub>p</sub><sup>o</sup>) em relação à temperatura:

$$C_p^o = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad (1)$$

Em que A, B, C, e D representam constantes reais e T representa a temperatura absoluta. Recentemente, Berman<sup>(7)</sup> propôs uma forma polinomial relativamente distinta de (1), e aplicada com sucesso na descrição da capacidade térmica de diferentes óxidos:

$$C_p^o = A + BT^{-1/2} + CT^{-2} + DT^{-3} \quad (2)$$

De acordo com Berman,<sup>(7)</sup> B e C devem ser negativos.

Para o cálculo da energia de Gibbs da escória deve-se computar a energia de Gibbs dos óxidos de referência líquidos. Estas são descritas da seguinte forma:

$$G^o(L) = G^o(S) + \Delta H_f - T\Delta S_f \quad (3)$$

em que  $\Delta H_f$  e  $\Delta S_f$  representam respectivamente a entalpia e entropia de fusão,  $G^o(L)$  representa a energia de Gibbs do óxido no estado líquido e  $G^o(S)$  sua energia de Gibbs no estado sólido.

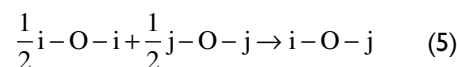
No caso dos óxidos duplos pode ser necessária a inclusão de correções na seguinte forma:

$$G^o = G^o(SSUB3) + A + BT \quad (4)$$

### 2.2 Modelo para a Fase Escória

A fase escória foi modelada pelo formalismo introduzido pioneiramente para sistemas pseudoternários por Kapoor<sup>(8)</sup> e, posteriormente, estendido para um número qualquer de óxidos.<sup>(5,9)</sup> A solução é descrita como duas sub-redes incompressíveis, uma catiônica e outra aniônica. As propriedades termodinâmicas da solução são expressas como função do número de células no equilíbrio, sendo uma célula constituída por um ânion central e dois cátions segundos vizinhos.

Considere uma rede contendo C cátions e apenas ânions O<sup>2-</sup>. Dados dois cátions distintos i e j, a reação de formação de uma célula i-O-j (O representando um ânion O<sup>2-</sup>) pode ser representada pela seguinte equação:



A variação de energia de Gibbs molar associada à totalidade de reações do tipo (4) pode ser calculada da seguinte forma:

$$\Delta G_f^o = \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^C X_{ij} (v_j G_i^o(L) + v_i G_j^o(L) + \Delta G_{ij}^o) \quad (6)$$

em que  $\Delta G_{ij}^o$  representa a variação de energia de Gibbs da reação (5),  $G_i^o(L)$  representa a energia de Gibbs molar do óxido característico do cátion i no estado líquido,  $v_i$  representa o número de átomos de oxigênio por unidade de fórmula deste mesmo óxido, e  $X_{ij}$  representa a fração molar de células i-O-j.

A variação de energia de Gibbs associada às interações entre células ( $\Delta G_i^o$ ) pode ser calculada pela equação (7). Mediante o uso de regras simplificadoras,<sup>(9)</sup> são considerados apenas parâmetros binários ( $E_{ij}$ ):

$$\Delta G_i^o = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c (2X_{ii}X_{jj} + X_{ii}X_{ij})E_{ij} \quad (7)$$

em que o parâmetro  $E_{ij}$  representa a energia potencial de interação entre células i-O-i e i-O-j, sendo o cátion j de maior valência que o cátion i.

Para que seja alcançado um melhor ajuste dos dados experimentais, os parâmetros energéticos binários podem ser considerados funções lineares da composição:<sup>(5)</sup>

$$\Delta G_{ij}^o = \alpha_{ij} + \beta_{ij}X_j; E_{ij} = \gamma_{ij} + \delta_{ij}X_j \quad (8)$$

em que  $\alpha_{ij}$ ,  $\beta_{ij}$ ,  $\gamma_{ij}$ , e  $\delta_{ij}$  representam parâmetros reais e  $X_j$  representa a fração molar do cátion de maior valência.

### 3 RESULTADOS OBTIDOS

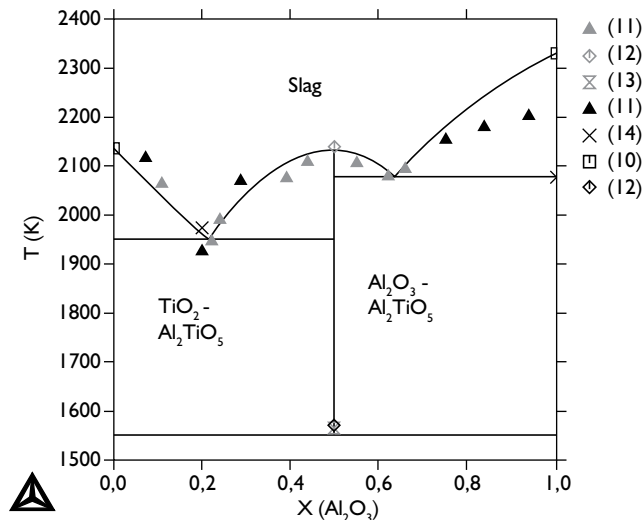
#### 3.1 Sistema $Al_2O_3$ - $TiO_2$

Seifert et al.<sup>(10)</sup> apresentam dados de diagrama de fases para o sistema  $Al_2O_3$ - $TiO_2$ .<sup>(11-14)</sup> O diagrama de fases calculado pode ser contemplado na Figura 1 e os parâmetros estimados, na Tabela 1. Apenas os pontos em vermelho foram utilizados na estimação dos parâmetros.

A temperatura do eutético Escória =  $TiO_2 + Al_2TiO_5$ , determinada independentemente por Goldberg<sup>(14)</sup> e Gullamova,<sup>(11)</sup>

**Tabela 1.** Parâmetros estimados para o sistema  $Al_2O_3$ - $TiO_2$ .

Slag
$\Delta G_{AlTi}^o = -55961,561(J/mol)$
$E_{AlTi} = +11984,956 - 9129,760 * X_{TiO_2} (J/mol)$
$Al_2TiO_5$
$G^o = F830T(SSUB3) + 56864,858 - 34.302 * T (J / mol)$



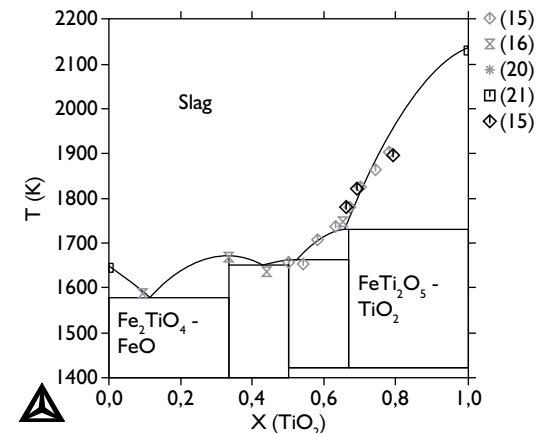
**Figura 1.** Diagrama de fases para o sistema  $Al_2O_3$ - $TiO_2$ .

difere em 50 K. Por este motivo considerou-se a média dos valores publicados por estes autores (1951 K).

#### 3.2 Sistema $FeO$ - $TiO_2$

Grau<sup>(15)</sup> obteve pontos da linha *liquidus* para frações molares de  $TiO_2$  iguais ou superiores a 0,5. Para frações molares inferiores a 0,5 MacChesney<sup>(16)</sup> determinou pontos invariantes. Sommerville<sup>(17)</sup> e Smith<sup>(18)</sup> mediram a atividade química do  $FeO$  a 1748 K, e Ban-Ya<sup>(19)</sup> a 1663 K. Merrit<sup>(20)</sup> determinou temperatura de decomposição eutetóide do óxido  $FeTi_2O_5$  usando uma célula eletroquímica. Erickson<sup>(21)</sup> modelou o sistema  $FeO$ - $TiO_2$ , incluindo-se os pontos de fusão dos óxidos de referência reportados por esses autores no diagrama de fases calculado (Figura 2). No banco SSUB3 não havia um modelo para a energia de Gibbs do óxido  $FeTi_2O_5$ . Por este motivo empregou-se o mesmo modelo sugerido por Erickson,<sup>(21)</sup> que decorre da equação de  $C_p$  de Bermann.<sup>(7)</sup>

Dados de atividade química foram confrontados com os cálculos a 1748 K na Figura 3. Nas Figuras 2 e 3 apenas os pontos em vermelho foram considerados na estimação dos parâmetros. Os parâmetros estimados foram incluídos na Tabela 2.



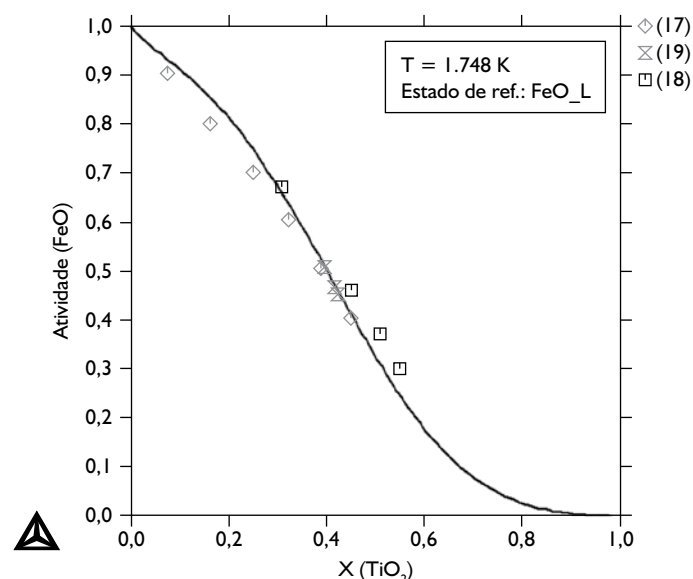
**Figura 2.** Diagrama de fases para o sistema  $FeO$ - $TiO_2$ .

### 4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

De acordo com os diagramas nas Figuras 1, 2 e 3, pode-se dizer que a totalidade dos dados experimentais empregados no ajuste dos parâmetros foram reproduzidos pelos cálculos termodinâmicos de maneira quantitativa. A energia de Gibbs do  $TiO_2$  líquido foi alterada de

**Tabela 2.** Parâmetros estimados para o sistema FeO-TiO<sub>2</sub>.

SLAG	FeTiO <sub>3</sub>
$\Delta G_{\text{FeTi}}^{\circ} = -27364,542 - 14693,527 * X_{\text{TiO}_2}$ (J/mol)	$G^{\circ} = F10039T(\text{SSUB3}) - 11980,267$ (J / mol)
$E_{\text{FeTi}} = -11635,510$ (J/mol)	
Fe <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	FeTi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
$G^{\circ} = F10139T(\text{SSUB3}) - 19864,797$ (J / mol)	$G^{\circ} = F1303T^{(21)} - 6224,03 - 3,871 * T$ (J / mol)



**Figura 3.** Atividade do FeO no sistema FeO-TiO<sub>2</sub>.

maneira a se poder calcular um valor de temperatura de fusão mais consistente com os dados disponíveis na literatura<sup>(22-24)</sup> (valor médio 2.131 K). A temperatura de fusão calculada através do modelo contido no banco SSUB3 apresenta um valor muito elevado (2.185 K). A correção proposta consiste em se empregar a entalpia de fusão do TiO<sub>2</sub> publicada por Chase<sup>(22)</sup> e calcular a entropia de fusão com base na temperatura de fusão publicada por Seifert<sup>(10)</sup> (2137 K), valor este segundo os autores decorrente do projeto SGTE.<sup>(25)</sup> O modelo final apresenta a seguinte forma:

$$G_{\text{TiO}_2}^{\circ} = G_{\text{TiO}_2}^{\circ}(\text{SSUB3}) + 66944 - 31.338T \quad (9)$$

As funções representativas das energias de todos os óxidos duplos foram corrigidas (Tabelas 1 e 2). Para o óxido FeTiO<sub>3</sub>, a correção entálpica introduzida (-11.980 J/mol) é consistente com dados para a entalpia de formação a 298 K.<sup>(23,26)</sup> Em relação ao óxido Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, nenhum dado de entalpia foi encontrado. Os presentes autores acreditam que a correção introduzida (-19.865 J/mol) seja consistente, uma vez que o comportamento térmico deste óxido ainda não foi extensivamente estudado. As correções introduzidas no caso do óxido FeTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> são bastante satisfatórias (-6.224 J/mol e -3,871 J/mol.K), considerando-se que o modelo de energia de Gibbs empregado foi construído através das equações de C<sub>p</sub> propostas por Berman<sup>(7)</sup> para os óxidos de referência FeO e TiO<sub>2</sub>.<sup>(21)</sup> As pequenas magnitudes das correções introduzidas servem de suporte à combinação linear das equações de C<sub>p</sub> propostas por Berman<sup>(7)</sup> para óxidos de referência, quando não se possui

nenhuma informação a respeito do comportamento térmico do óxido duplo de interesse, neste caso o FeTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Em relação ao Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> tanto a correção entálpica (+58.254 J/mol) quanto a correção entrópica (-34.753 J/mol.K) apresentam magnitudes inconsistentes com os máximos desvios experimentais esperados. Estas correções se devem ao fato de se ter considerado na etapa de otimização a reação de fusão congruente (2.133 K)<sup>(12)</sup> em conjunto com a reação de decomposição eutetóide (1.567 K).<sup>(13)</sup> Em um ajuste comparativo desconsiderou-se a reação de decomposição eutetóide na etapa de otimização. A energia de Gibbs do óxido Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> foi corrigida da seguinte forma:

$$G_{\text{Al}_2\text{TiO}_5}^{\circ} = G_{\text{Al}_2\text{TiO}_5}^{\circ}(\text{SSUB3}) - 27.446 \quad (10)$$

A correção entálpica introduzida neste caso é consistente com dados disponíveis de entalpia de formação.<sup>(23,26)</sup> Esses resultados indicam que o modelo de energia de Gibbs proveniente do SSUB3 para a fase Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> deve ser revisto. Espera-se que uma melhoria na descrição energética desta fase possibilite a inclusão no ajuste da temperatura eutetóide de Kato,<sup>(13)</sup> sem que correções entrópicas abusivas se façam necessárias.

Os parâmetros estimados para a fase escória (Tabelas 1 e 2) determinam que a atividade química do TiO<sub>2</sub> no sistema FeO-TiO<sub>2</sub> seja significativamente inferior ao valor associado à atividade do mesmo componente no sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> para uma extensa faixa de composições (Figura 4).

Nesta faixa, pode-se dizer que o TiO<sub>2</sub> líquido apresenta maior “afinidade” com o FeO líquido do que com o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> líquido. À medida que o sistema fica concentrado em TiO<sub>2</sub> existe uma faixa de composições onde a situação se inverte, e o TiO<sub>2</sub> se encontra em condição energética mais favorável (menor atividade química) quando na presença de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Na condição de maior estabilidade em presença de FeO, o TiO<sub>2</sub> líquido se comporta como se fosse constituído por cátions Ti<sup>+4</sup> e ânions O<sup>-2</sup>. À medida que a solução se torna mais concentrada, parte do titânio passa a se asso-

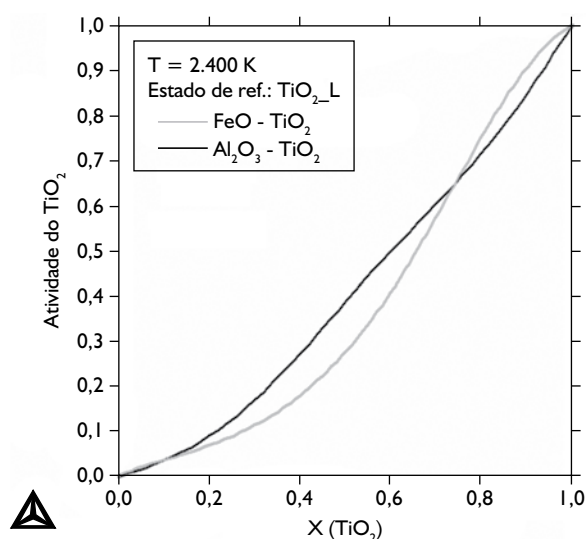


Figura 4. Atividade do  $\text{TiO}_2$  nos sistemas  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  e  $\text{FeO-TiO}_2$ .

ciar ao oxigênio formando ligações covalentes. Estas observações estão de acordo com o conhecido caráter anfótero (capacidade de se associar covalentemente ao oxigênio) associado do óxido de alumínio, somado ao fato de existirem condições em que o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reduz de maneira menos efetiva a basicidade da fase escória em comparação com o  $\text{TiO}_2$ ,<sup>(27)</sup> e também com a descrição quantitativa da atividade química do  $\text{TiO}_2$  no sistema  $\text{FeO-TiO}_2$  por um modelo tipo solução regular,<sup>(17)</sup> que descreve o  $\text{TiO}_2$  líquido como sendo constituído por  $\text{Ti}^{+4}$  e  $\text{O}^{2-}$ .

Em se tratando do sistema  $\text{FeO-TiO}_2$ , é fundamental controlar a atmosfera para que os estados de oxidação desejados possam ser observados. A diferença entre os resultados reportados por Grau<sup>(15)</sup> e MacChesney<sup>(16)</sup> para frações molares de  $\text{TiO}_2$  superiores a 0,6 podem ser explicados pela significativa presença de

$\text{Ti}^{+3}$  nos experimentos destes últimos autores. Os dados publicados por Grau<sup>(15)</sup> podem ser adequadamente reproduzidos assumindo-se que o titânio se encontra exclusivamente na forma +4.

Para frações molares inferiores a 0,6, e na região próxima a fusão congruente da fase  $\text{FeTiO}_3$ , os dados de Grau<sup>(15)</sup> e MacChesney<sup>(16)</sup> apresentam significativa concordância. Espera-se que para este regime e também para toda a faixa de composições até o  $\text{FeO}$  puro, os dados de MacChesney<sup>(16)</sup> sejam de fato representativos do comportamento de um pseudo-binário na forma  $\text{FeO-TiO}_2$ , estando livre de significativa contaminação por  $\text{Fe}^{+3}$  ou  $\text{Ti}^{+3}$ . Tal argumento é sustentado pelos cálculos desenvolvidos no presente trabalho, pois um ajuste quantitativo do diagrama na mencionada faixa de composições foi alcançado com o Ferro exclusivamente na forma +2 e o Titânio exclusivamente na forma +4.

Finalmente, convém comentar que o diagrama calculado no presente trabalho para o sistema  $\text{FeO-TiO}_2$  apresenta qualidade geral equivalente ao diagrama calculado por Erickson.<sup>(21)</sup> No entanto, Erickson<sup>(21)</sup> considera que o  $\text{FeTiO}_3$  se decompõe periteticamente, fato contrário às evidências experimentais disponíveis até o presente momento.<sup>(15,16)</sup>

#### Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES e ao CNPQ pelo apoio financeiro.

#### REFERÊNCIAS

- 1 COSTA E SILVA, A. Cálculos de equilíbrio em aciaria através da termodinâmica computacional. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 3, n. 1, p. 45-52, jul.-set. 2006.
- 2 COSTA E SILVA, A. Thermodynamic aspects of inclusion engineering in steels. **Rare Metals**, v. 25, n. 5, p. 1-8, 2006.
- 3 LEVENBERG, K. A method for the solution of certain problems in least squares. **Quarterly Applied Mathematics**, n. 2, p. 164 -168, 1944.
- 4 HILLERT, M. The compound energy model. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 320, n.1, p. 161-176, 2001.
- 5 GAYE, H., Lehmann, J., Matsumia, T., Yamada, Y. Statistical thermodynamic model of slags: applications to systems containing S, F,  $\text{P}_2\text{O}_5$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON MOLTEN SLAGS AND FLUXES, 4., Sendai. **Proceedings... ISIJ**, 1992. p.103 -108.
- 6 GUGGENHEIM, E. A. **Mixtures**. London: Oxford University Press, 1992.
- 7 BERMAN R. G.; BROWN, T. H. Heat Capacity of minerals in the system  $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-MgO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ : representation, estimation, and high temperature extrapolation. **Contributions to Mineralogy and Petrology**, v. 89, n.2-3, p. 169-183, 1985.
- 8 KAPOOR, M., L.; FROHBERG M., G. **Theoretical treatment of activities in silicate melts. Chemical metallurgy of iron and steel**. London: The Iron and Steel Institute, 1973. p. 17-22.
- 9 GAYE, H.; WELFRINGER, J. Modeling the thermodynamic properties of complex metallurgical slags. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON METALLURGICAL SLAGS AND FLUXES, 2. ed., 1984, Lake Tahoe, Nevada. **Proceedings... TMS-AIME**, 1984. p. 357-375.

- 10 SEIFERT, H. J.; KUSSMAUL, A.; ALDINGER, Phase equilibria and diffusion paths in the Ti-Al-O-N system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 317-318, p. 19-25, 2001.
- 11 GULAMOVA, D.; SARKISOVA, M. K. Reaction of Aluminium and Titanium oxides at high temperatures. **Inorganic Materials**, v. 25, n.5, p. 671-676, 1989.
- 12 LANG, S. M.; FILLIMORE, C. L.; MAXWELL, L. H. The system  $\text{BeO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  – phase relations and general physical properties of 3-component porcelains. **Journal of research of the National Bureau of standards**, v. 48, n. 4, p. 298-312, 1952.
- 13 KATO, E.; DAIMON, K.; TAKAHASHI, T. Decomposition temperature of  $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ . **Journal of the American Ceramic Society**, v. 63, n. 5-6, p. 355-356, 1980.
- 14 GOLDBERG, D. Contribution to the study of systems formed by Alumina and some oxides of trivalent and tetravalent metals specially Titanium oxide. **Revue Internationale des Hautes Temperatures et des Refractaires**, v. 5, n.3, p. 181-194, 1968.
- 15 GRAU, A. E. Liquidus Temperatures in the  $\text{TiO}_2$ -rich side of the  $\text{FeO-TiO}_2$  system. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 18, n. 3, p. 313-322, 1979.
- 16 MACCHESNEY, J. B.; MUAN, A. Phase equilibria at liquidus temperatures in the system  $\text{FeO} - \text{TiO}_2$  at low oxygen pressures. **The American Mineralogist**, v. 46, p. 572-582, 1961.
- 17 SOMMERVILLE, I. D.; BELL, H. B. The behavior of titania in metallurgical slags. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 21, n.2, p. 145-155, 1982.
- 18 SMITH, I. C., BELL, H. B. Thermodynamics of  $\text{FeO-MnO-TiO}_2$  melts saturated with iron at 1475°C. **Journal of the Institute of Mining and Metallurgy**, v. 6C, p. 55-59, 1971.
- 19 BAN-YA, S.; CHIBA, A.; HIKOSAKA, A. Thermodynamics of  $\text{FeO-MxOy}$  ( $\text{MxOy} =$  calcium oxide, silicon(IV) oxide, titanium(IV) oxide and aluminum oxide) binary melts in equilibrium with solid iron. **Tetsu-to-Hagané**, v. 66, n. 10, p. 1484-1493, 1980.
- 20 MERRIT, R. R.; TURNBULL, A. G. A solid state cell study of oxygen activity in the system  $\text{Fe-O-Ti}$ . **Journal of Solid State Chemistry**, v. 10, p. 252-259, 1974.
- 21 ERICKSON, G.; PELTON, A. Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties and phase diagrams of the  $\text{MnO-TiO}_2$ ,  $\text{MgO-TiO}_2$ ,  $\text{FeO-TiO}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O-TiO}_2$ , and  $\text{K}_2\text{O-TiO}_2$  systems. **Metallurgical transactions**, v. 24B, n. 5, p. 795-805, 1992.
- 22 CHASE, M. W., DAVIES, C. A., DOWNEY JUNIOR, J. R., MCDONALD, R.A.; SYVERUD, A. N.; VALENZUELA, E. A. **JANAF Thermochemical Tables, journal of physical and chemical reference data**. 3. ed. Washington: American Chemical Society, 1985.
- 23 BARIN, I.; KNACKE, O. Thermochemical properties of inorganic substances, Berlin: Springer-Verlag, 1973.
- 24 PLOOY, H.; PISTORIUS, P. C. Melting point determinations of  $\text{TiO}_2$ -rich slag. **Measurements Science Technology**, v. 9, p. 1728-1736, 1998.
- 25 HILLERT, M. **Thermodynamic modeling of phase diagrams – a call for increased generality**. Pennsylvania: AIME, 1986, p. 1-17.
- 26 KNACKE, O.; KUBASCHEWSKI, O.; HESSELMANN, K. **Thermochemical properties of inorganic substances**. Berlin: Springer - Verlag, 1991.
- 27 MILLS, K. C. **Basicity and optical basicity of slags**, in: Slag Atlas, 2. ed., Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Düsseldorf, 1995, p. 9-19.

Recebido em: 02/03/07

Aceito em: 17/06/07

Proveniente de: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 61., 2006, Rio de Janeiro. São Paulo: ABM, 2006.