

# ANÁLISE PRELIMINAR DA OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MNO UTILIZANDO DIFERENTES MODELOS TERMODINÂMICOS<sup>1</sup>

*Alexandre Bellegard Farina<sup>2</sup>*

*Flávio Beneduce Neto<sup>3</sup>*

*André Luiz Vasconcellos da Costa e Silva<sup>4</sup>*

*Roberto Ribeiro de Aveliz<sup>5</sup>*

## Resumo

A modelagem termodinâmica do sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO foi realizada utilizando-se três modelos termodinâmicos: CEM (Compound Energy Model), modelo iônico e modelo de Kapoor-Frohberg-Gaye (KFG). Foi estabelecida uma comparação entre os diversos enfoques de cada um destes modelos termodinâmicos avaliando-se suas limitações para a modelagem deste sistema óxido. Para estabelecer esta comparação foram realizadas otimizações, com auxílio do módulo PARROT do programa ThermoCalc<sup>(R)</sup> aliado aos dados termodinâmicos disponíveis na literatura. Foram empregados o CEM, o modelo iônico e o modelo de KFG para a descrição das fases do sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO de modo a explorar algumas combinações entre estes modelos, visto que o modelo de KFG descreve somente a fase líquida.

**Palavras-chave:** Modelagem termodinâmica; ThermoCalc; Otimização; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO.

## PRELIMINARY EVALUATION OF THE ASSESSMENT OF THE AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MNO SYSTEM USING DIFFERENTS THERMODYNAMICS MODELS

## Abstract

The thermodynamic modelling of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO system was done by the use of three thermodynamic models: Compound Energy Model (CEM), Kappoor-Frohberg-Gaye (KFG) Model and Ionic Model. A comparison between the different approaches of each model was done by the evaluation of the models limitations for the modelling of this oxide system. For the establishment of this comparison some optimizations were realised, with support of PARROT module from the ThermoCalc package and the use of thermodynamics data present at literature. The CEM, KFG model and ionic models were used to describe the phases of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO system with emphasis to explore some combinations between this models, because the KFG model describe only the liquid phase.

**Key words:** Thermodynamic modelling; ThermoCalc; Optimization; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO

---

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.

<sup>2</sup> Membro da ABM, Graduando em Eng. Metalúrgica EPUSP.

<sup>3</sup> Membro da ABM, Eng. Metalúrgico, Doutor, Prof. do Centro Universitário da FEI – UNIFEI, Pesquisador do IPT-LMMC

<sup>4</sup> Membro da ABM, Eng. Metalúrgico, PhD, Diretor Técnico do IBQN, Prof. da EEIMVR-UFF, Volta Redonda-RJ

<sup>5</sup> Membro da ABM, Eng. Metalúrgico, PhD, Prof. da PUC-Rio, Rio de Janeiro-RJ

## 1 INTRODUÇÃO

O estudo da termodinâmica dos sistemas óxidos é de suma importância para a avaliação das reações metal/escória bem como para a previsão de inclusões não-metálicas nos diferentes processos de fabricação dos aços. Um dos meios de se realizar os cálculos termodinâmicos é através do emprego da termodinâmica computacional. No entanto, para que a termodinâmica computacional seja uma ferramenta efetiva é necessário dispor de bancos de dados termodinâmicos que descrevam as propriedades termodinâmicas das fases em questão. A descrição termodinâmica das fases deve contemplar a variação da energia livre de Gibbs em função da composição química e da temperatura, e principalmente estar coerente com os dados termoquímicos disponíveis na literatura.<sup>[1-5]</sup>

Para a realizar a descrição termodinâmica das fases óxidas existem diversos modelos termodinâmicos dos quais três modelos se destacam em função de habilidades específicas para descrição das fases: o modelo iônico, o modelo de sub-reticulados (Compound Energy Model - CEM) e o modelo de Kappor-Frohberg-Gaye (KFG). Os modelos CEM e iônico se destacam por possibilitarem a descrição de fases líquidas e sólidas, enquanto que o modelo de KFG descreve apenas a fase líquida. Diversas otimizações são apresentadas na literatura para sistemas óxidos. Estas otimizações contemplam características específicas de cada modelo, entretanto não se verifica um trabalho que contemple a análise das diferenças entre os enfoques e limitações dos modelos CEM, iônico e KFG na otimização de sistemas óxidos.

Este trabalho visa portanto realizar a comparação dos modelos CEM, KFG e iônico através do emprego destes na otimização do sistema pseudobinário  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ . A otimização foi realizada com uso de dados termoquímicos disponíveis na literatura e incluindo também a descrição da solubilidade das fases sólidas.

## 2 DADOS EXPERIMENTAIS DO SISTEMA $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$

O sistema pseudo-binário  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ <sup>[6]</sup> é composto pelas fases: líquida (SLAG), alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), MnO e pela fase intermediária  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{.MnO}$ . Na tabela 1 apresentam-se as transformações invariantes deste sistema. Verifica-se na literatura que todas as fases sólidas deste sistema apresentam solubilidade.<sup>[6-8]</sup>

**Tabela 1:** Transformações invariantes do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ <sup>[6]</sup>

Transformação Invariante	X( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	T(°C)
Fusão ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{SLAG}$ )	1.000	2053
Eutético ( $\text{SLAG} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3\text{.MnO}$ )	0.667	1765
Fusão Congruente ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{.MnO} \rightarrow \text{SLAG}$ )	0.500	1835
Eutético ( $\text{SLAG} \rightarrow \text{MnO} + \text{Al}_2\text{O}_3\text{.MnO}$ )	0.220	1535
Fusão ( $\text{MnO} \rightarrow \text{SLAG}$ )	0.000	1844

## 3 MODELOS TERMODINÂMICOS

A modelagem do sistema pseudobinário  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$  foi dividida em três conjuntos de otimizações. Na otimização OPT KFG, foi utilizado o modelo de KFG no líquido (SLAG) e o modelo CEM nas fases sólidas. Na otimização OPT CEM foi utilizado somente o CEM para descrição de todas as fases. Na otimização OPT ION foi utilizado somente o modelo iônico para descrever todas as fases. A seguir apresentam-se os modelos termodinâmicos utilizados.

## a) Modelo de Kappor-Frohberg-Gaye

A fase líquida (SLAG) quando modelada segundo o modelo de células de Kapoor-Frohberg-Gaye,<sup>[9]</sup> tem sua energia livre calculada com base na energia livre das espécies óxidas puras com adição da energia de interação entre células simétricas e assimétricas com relação ao átomo de oxigênio. Em uma solução pseudo-binária  $Al_2O_3 - MnO$ , definem-se as células  $Al-O-Al$  e  $Mn-O-Mn$  como células simétricas e a célula  $Al-O-Mn$  como célula assimétrica. Kapoor e Frohberg propuseram termos de energia associados à formação destas células:  $W_{AlAl}^0$ ,  $W_{AlMn}^0$  e  $W_{MnMn}^0$ <sup>[9]</sup>. Com base na termodinâmica estatística, foram definidas as frações de células do sistema como  $R_{AlAl}$ ,  $R_{AlMn}$  e  $R_{MnMn}$ , onde  $R_{AlAl} + R_{AlMn} + R_{MnMn} = 1$ , e por conseqüência a energia livre molar da fase é avaliada pela equação 1.

$${}^{SLAG}G = +W_{AlAl}^0 (3X_{Al_2O_3} - R_{AlMn}^O) + W_{AlMn}^0 R_{AlMn}^O + W_{MnMn}^0 (3X_{MnO} - R_{AlMn}^O) - RT \left[ \begin{array}{l} + X_{MnO} \ln \left( \frac{X_{MnO} (3X_{Al_2O_3})^{1/3} (X_{MnO} - R_{AlMn}^O)}{(3X_{Al_2O_3} + X_{MnO})^{7/3}} \right) \\ + X_{Al_2O_3} \ln \left( \frac{(3X_{Al_2O_3} + X_{MnO})^5 (3X_{Al_2O_3} - R_{AlMn}^O)^3}{(3X_{Al_2O_3})^8} \right) \\ - R_{AlMn}^O \ln \left( \frac{R_{AlMn}^O (3X_{Al_2O_3} - R_{AlMn}^O)}{(3X_{Al_2O_3} + X_{MnO})(X_{MnO} - R_{AlMn}^O)} \right) \end{array} \right] \quad \text{Equação 1}$$

O cálculo das frações de células é realizado segundo uma função de partição, a qual é dependente da energia de interação entre células ( $E_{AlAl}^0$ ,  $E_{AlMn}^0$  e  $E_{MnMn}^0$ ).

$$R_{AlMn}^O = \frac{\phi^2 (3X_{Al_2O_3} + X_{MnO}) + \sqrt{(\phi^2 3X_{Al_2O_3} - \phi^2 X_{MnO}) - 12\phi^2 X_{Al_2O_3} X_{MnO}}}{2(\phi^2 - 1)},$$

$$R_{AlAl}^O = 3X_{Al_2O_3} - R_{AlMn}^O \quad e \quad R_{MnMn}^O = X_{MnO} - R_{AlMn}^O$$

$$\text{Onde: } \phi = \left[ \frac{1}{RT(3X_{Al_2O_3} + X_{MnO})} \right]^2 (3X_{Al_2O_3} E_{AlAl}^O + X_{MnO} E_{AlMn}^O) \cdot \quad \text{Equação 2}$$

$$(3X_{Al_2O_3} E_{AlMn}^O + X_{MnO} E_{MnMn}^O) \exp\left(\frac{-W_{AlMn}^O}{RT}\right)$$

O modelo termodinâmico acima apresentado foi posteriormente modificado por Gaye, o qual o expandiu para avaliação de sistemas poli-aniónicos e poli-catiônicos.<sup>[9]</sup>

## b) Modelo de sub-reticulados (Compound Energy Model)

O modelo de sub-reticulados, ou “Compound Energy Model”,<sup>[10]</sup> baseia-se no conceito de composto energético. Um composto energético pode ser definido como um composto formado pela união de dois ou mais elementos, em dois ou mais sub-reticulados, formando um composto (real ou fictício) ao qual se agrega uma energia livre de Gibbs. Assim torna-se necessária a definição de sub-reticulado como um

conjunto de locais de uma cela, ou conjunto de celas, de uma estrutura cristalina com uma dada simetria. Para descrever-se uma fase é necessário que sejam descritos os elementos desta fase em cada sub-reticulado bem como o número de sítios que cada sub-reticulado apresenta.

Uma expansão do CEM que pode ser realizada para o estudo de sistemas óxidos consiste em utilizar ao invés dos elementos nos sub-reticulados, adotar a definição de espécies óxidas nos sub-reticulados. Com esta substituição pode-se fugir da necessidade do balanceamento de cargas elétricas como será apresentado no modelo iônico.

As fases líquida,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MnO}$  foram descritas por um sub-reticulado com número de sítios unitário:  $(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{MnO})_1$ . O cálculo da energia livre de Gibbs destas fases foi realizado através da equação 3.

$${}^\Phi G = y_{\text{Al}_2\text{O}_3} {}^0 G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^\Phi + y_{\text{MnO}} {}^0 G_{\text{MnO}}^\Phi + RT \sum_{i=\text{Al}_2\text{O}_3, \text{MnO}} y_i \ln y_i + y_{\text{Al}_2\text{O}_3} y_{\text{MnO}} \sum_{i=0}^2 {}^i L_{\text{Al}_2\text{O}_3, \text{MnO}}^\Phi (y_{\text{Al}_2\text{O}_3} - y_{\text{MnO}})^i \quad \text{Equação 3}$$

O espinélio foi descrito por dois sub-reticulados segundo:  $(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{MnO})_1 (\text{MnO})_1$ . O cálculo da energia livre do espinélio foi realizado segundo a equação 4. Segundo esta descrição, a solubilidade de  $\text{MnO}$  no espinélio é contemplada.

$${}^\Phi G = \sum_{i,j=\text{Al}_2\text{O}_3, \text{MnO}} y'_i y''_j {}^0 G_{i;j}^\Phi + RT (y'_{\text{Al}_2\text{O}_3} \ln y'_{\text{Al}_2\text{O}_3} + y'_{\text{MnO}} \ln y'_{\text{MnO}} + y''_{\text{MnO}} \ln y''_{\text{MnO}}) + y'_{\text{Al}_2\text{O}_3} y'_{\text{MnO}} y''_{\text{MnO}} \sum_{i=0}^2 {}^i L_{\text{Al}_2\text{O}_3, \text{MnO}; \text{MnO}}^\Phi (y'_{\text{Al}_2\text{O}_3} - y'_{\text{MnO}})^i \quad \text{Equação 4}$$

### c) Modelo iônico

O modelo iônico é muito próximo do ponto de vista do cálculo da energia livre de Gibbs e da descrição termodinâmica das fases, do formalismo proposto pelo CEM.<sup>[10-12]</sup> O conceito de sub-reticulados é utilizado porém contendo ao invés de espécies neutras, cátions e ânions. O modelo iônico também adiciona uma equação restritiva ao cálculo, a equação de eletro-neutralidade, de modo que um composto somente será calculado caso este seja eletricamente neutro. A condição de eletro-neutralidade para uma fase descrita segundo  $(\text{A}^{+a}, \text{B}^{+b})_i (\text{C}^{-c}, \text{D}^{-d})_j$  é apresentada na equação 5.

$$i(a y'_A + b y'_B) - j(c y'_C + d y'_D) = 0 \quad \text{Equação 5}$$

A fase  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foi modelada segundo  $(\text{Al}^{3+}, \text{Mn}^{2+})_2 (\text{O}^{2-}, \text{Va})_3$ , a fase  $\text{MnO}$  segundo  $(\text{Al}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Va})_1 (\text{O}^{2-})_1$ , o espinélio segundo  $(\text{Al}^{3+}, \text{Mn}^{2+})_2 (\text{Al}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Va})_1 (\text{O}^{2-})_4$ , onde Va são lacunas.<sup>[13]</sup> A energia livre de Gibbs das fases  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MnO}$  é calculada segundo a equação 6 e a energia livre do espinélio segundo a equação 7.

$${}^\Phi G = \sum_{i,j} y'_i y''_j {}^0 G_{i;j}^\Phi + RT \left( \sum_i y'_i \ln y'_i + \sum_j y''_j \ln y''_j \right) + y'_{\text{Al}} y'_{\text{Mn}} y''_{\text{O}} \sum_{k=0}^2 {}^k L_{\text{Al}, \text{Mn}; \text{O}}^\Phi (y'_{\text{Al}} - y'_{\text{Mn}})^k \quad \text{Equação 6}$$

$${}^\Phi G = \sum_{i,j} y'_i y''_j y'''_o {}^0 G_{i;j;o}^\Phi + RT \left( \sum_i y'_i \ln y'_i + \sum_j y''_j \ln y''_j \right) \quad \text{Equação 7}$$

A fase líquida foi modelada segundo  $(Al^{3+}, Mn^{2+})_P(AlO_2^-, O^{2-})_Q$ . P e Q são coeficientes variáveis com as cargas elétricas dos íons na fase líquida e com a composição do sistema sendo calculados pela equação 8. A energia livre da fase líquida é calculada pela equação 9.

$$P = y_{AlO} + 2y_O \quad e \quad Q = 3y_{Al} + 2y_{Mn} \quad \text{Equação 8}$$

$$\begin{aligned} {}^\Phi G = & \sum_{i,j} y'_i y''_j {}^0 G_{i,j}^\Phi + RT \left( P \sum_i y'_i \ln y'_i + Q \sum_j y''_j \ln y''_j \right) \\ & + y'_{Al} y'_{Mn} y''_O \sum_{k=0}^2 {}^k L_{Al,Mn,O}^\Phi (y'_{Al} - y'_{Mn})^k \end{aligned} \quad \text{Equação 9}$$

#### 4 PROCEDIMENTO DE OTIMIZAÇÃO

Para a otimização do sistema pseudobinário  $Al_2O_3$ -MnO, foram empregados dados de atividade química<sup>[7,8]</sup> (34 pontos), transformações invariantes<sup>[6]</sup> (3 pontos) e dados da curva liquidus<sup>[6]</sup> (15 pontos obtidos graficamente). A escolha dos dados experimentais seguiu o procedimento proposto por Ferro et al.<sup>[14]</sup>

A descrição termodinâmica das fases sólidas  $Al_2O_3$ , MnO e  $Al_2O_3$ .MnO estequiométricas foi obtida do banco de dados termodinâmicos SSUB3<sup>[15]</sup>. Do banco de dados SSUB3<sup>[15]</sup> também foi obtida a descrição do MnO líquido. Mao et al.<sup>[16]</sup> otimizaram recentemente os sistemas  $Al_2O_3$ -CaO e  $Al_2O_3$ -MgO, e propuseram uma nova equação para a descrição da fase  $Al_2O_3$  líquida, a qual foi utilizada neste trabalho, bem como a adição do íon  $AlO_2^-$  na fase líquida modelada pelo modelo iônico. Segundo Mao et al, a adição deste íon em sistemas pseudoternários e superiores contendo sílica promove o desaparecimento de um gap de imiscibilidade artificial proveniente do parâmetro de interação  ${}^0 G_{Al^{3+},O^{2-}}^{SLAG}$ .

Verificou-se em trabalhos anteriores<sup>[2-5]</sup>, que a fase  $Al_2O_3$ -MnO não apresenta descrição compatível com os dados termoquímicos deste sistema, verificando-se então, a necessidade de uma correção na parcela entálpica da energia livre desta fase de modo a possibilitar a convergência dos cálculos de otimização.

A otimização foi realizada com auxílio do programa PARROT, incluído no pacote ThermoCalc. Após a otimização, os dados experimentais foram comparados com os calculados, e a qualidade da otimização foi avaliada através do emprego do erro quadrático médio da otimização, dado calculado pelo programa PARROT.

#### 5 RESULTADOS

Nas Tabelas 2 a 4 apresentam-se respectivamente os parâmetros termodinâmicos otimizados nas otimizações OPT KFG, OPT CEM e OPT ION para a descrição do sistema pseudobinário  $Al_2O_3$ -MnO. As funções *F781T*, *F12566*, *F752T* e *MNOL* foram obtidas do banco de dados SSUB3.<sup>[15]</sup> A função *AL2O3L* foi obtida de Mao et al.<sup>[16]</sup>

**Tabela 2:** Parâmetros termodinâmicos otimizados na OPT KFG (J/mol)

${}^0G_{Al_2O_3}^{Al_2O_3} = F781T$	${}^0L_{Al_2O_3,MnO:Al_2O_3}^{SPINEL} = 4341.8515$
${}^0G_{MnO}^{Al_2O_3} = F12566T + 5000$	${}^0G_{MnO:Al_2O_3}^{SPINEL} = F752T - 44721.026$
${}^0G_{MnO}^{MnO} = F12566T$	${}^0G_{Al_2O_3:Al_2O_3}^{SPINEL} = 2 \cdot F781T + 109485.99 - 42.171420 \cdot T$
${}^0L_{Al_2O_3,MnO:Al_2O_3}^{SPINEL} = 22667.2$	${}^0E_{AlMn}^{SLAG} = -12413.6606 + 5951.5839 \cdot X_{Al_2O_3}$
${}^0G_{Al_2O_3}^{MnO} = F781T + 3000$	${}^0W_{AlMn}^{SLAG} = AL_2O_3L + 3 \cdot MNOL - 47741.5822 - 32530.7770 \cdot X_{Al_2O_3}$
${}^0L_{Al_2O_3,MnO}^{MnO} = -5500$	${}^0W_{AlAl}^{SLAG} = AL_2O_3L$
${}^0W_{MnMn}^{SLAG} = MNOL$	

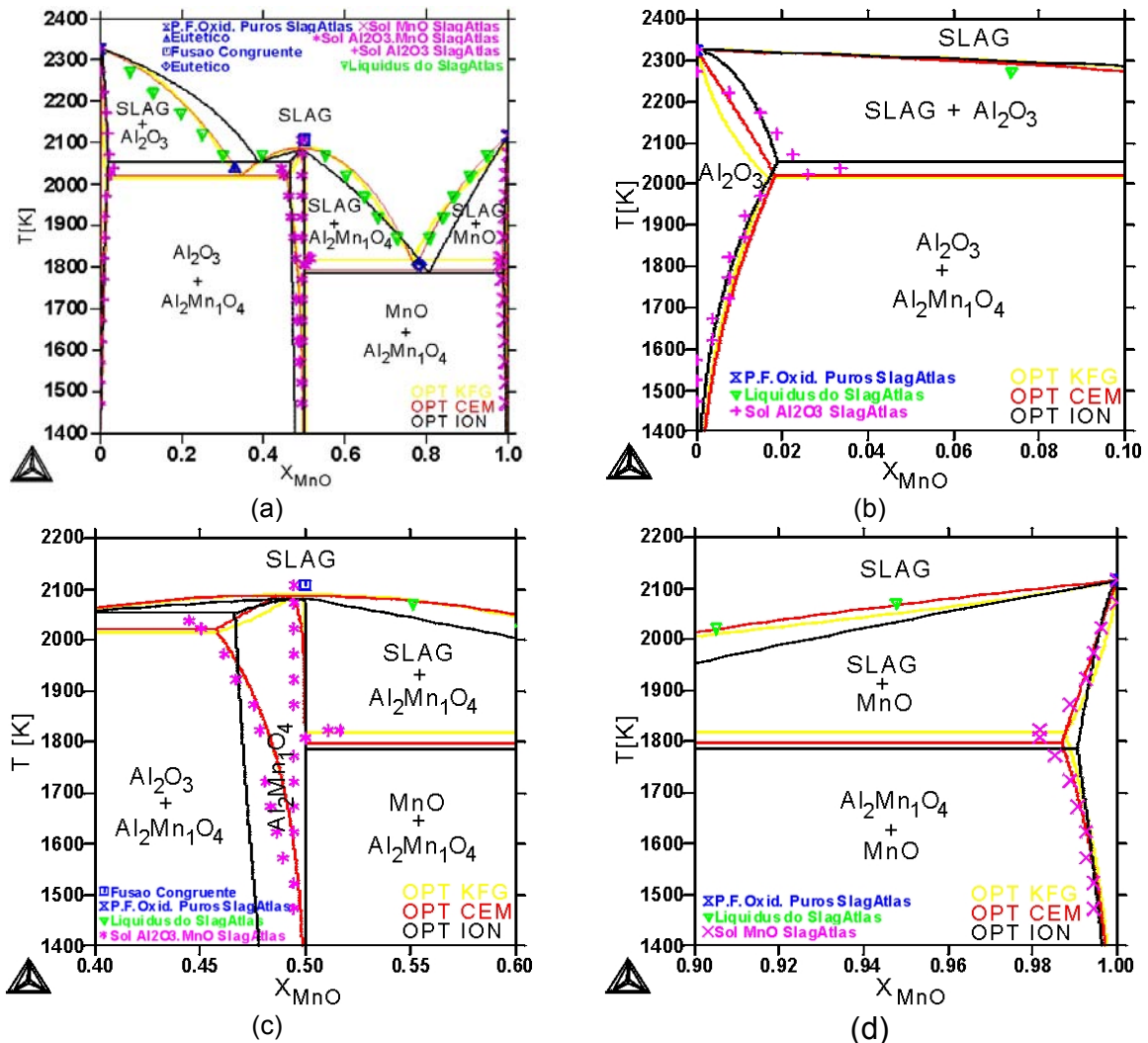
**Tabela 3:** Parâmetros termodinâmicos otimizados na OPT CEM (J/mol)

${}^0G_{Al_2O_3}^{Al_2O_3} = F781T$	${}^0G_{Al_2O_3:Al_2O_3}^{SPINEL} = 2 \cdot F781T + 109485.986 - 42.17142 \cdot T$
${}^0G_{Al_2O_3}^{MnO} = F781T + 25000$	${}^0L_{Al_2O_3,MnO}^{SLAG} = -197463.62 + 69.8763210 \cdot T$
${}^0G_{MnO}^{MnO} = F12566T$	${}^0G_{MnO}^{Al_2O_3} = F12566T + 29000 - 0.5 \cdot T$
${}^0G_{Al_2O_3}^{SLAG} = AL_2O_3L$	${}^1L_{MnO}^{SLAG} = -8079.61110 + 1.10194590 \cdot T$
${}^0G_{MnO}^{SLAG} = MNOL$	${}^1L_{Al_2O_3:Al_2O_3}^{SPINEL} = +4341.85149$
${}^0G_{MnO:Al_2O_3}^{SPINEL} = F752T - 15500$	${}^0L_{Al_2O_3,MnO:Al_2O_3}^{SPINEL} = +22667.1998$

**Tabela 4:** Parâmetros termodinâmicos otimizados na OPT ION (J/mol)

${}^0G_{Al^{3+}:O^{2-}}^{Al_2O_3} = +F781T$	${}^0G_{Al^{3+}:Va}^{Al_2O_3} = F781T + 6 \cdot F12566T + 74.80864 \cdot T - 10000$
${}^0G_{Mn^{2+}:O^{2-}}^{Al_2O_3} = 0$	${}^0G_{Mn^{2+}:Va}^{Al_2O_3} = +6F12566 \cdot T + 47.62173 \cdot T + 900000$
${}^0G_{Mn^{2+}:O^{2-}}^{MnO} = +F12566T$	${}^0G_{Al^{3+}:O^{2-}}^{MnO} = +0.5 \cdot F781T + 23.81537 \cdot T + 16528.089$
${}^0G_{Va:O^{2-}}^{MnO} = 0$	${}^0G_{Mn^{2+}:AlO_2}^{SLAG} = AL_2O_3L + MNOL - 129803.18$
${}^0L_{Al^{3+},Mn^{2+}:O^{2-}}^{Al_2O_3} = -37571.055$	${}^0G_{Mn^{2+},Mn^{2+}:O^{2-}}^{SPINEL} = +3 \cdot F752T + 47.63073 \cdot T + 5035.5258$
${}^0L_{Al^{3+},Mn^{2+}:O^{2-}}^{MnO} = -30000$	${}^0G_{Mn^{2+}:Va:O^{2-}}^{SPINEL} = +4 \cdot F781T + 2 \cdot F752T + 104.015 \cdot T$
${}^0G_{Al^{3+}:AlO_2}^{SLAG} = 2 \cdot AL_2O_3L$ <sup>[16]</sup>	${}^0G_{Al^{3+}:Va:O^{2-}}^{SPINEL} = +4 \cdot F781T + 46.588775 \cdot T + 50144.999$
${}^0G_{Al^{3+}:O^{2-}}^{SLAG} = AL_2O_3L + 900000$ <sup>[16]</sup>	${}^0G_{Mn^{2+}:Al^{3+}:O^{2-}}^{SPINEL} = +2 \cdot F752T + 23.05272 \cdot T + 13042531$
${}^0G_{Mn^{2+}:O^{2-}}^{SLAG} = 2 \cdot MNOL$	${}^0G_{Al^{3+},Mn^{2+}:O^{2-}}^{SPINEL} = +F752T - 144840.22 + 23.521018 \cdot T$
${}^1L_{Al^{3+},Mn^{2+}:O^{2-}}^{SLAG} = +22586093$	${}^0L_{Al^{3+},Mn^{2+}:O^{2-}}^{SLAG} = +13529429 + 16127.049 \cdot T$
${}^0G_{Al^{3+}:Al^{3+}:O^{2-}}^{SPINEL} = 0$	

Utilizando os dados das Tabelas 2 a 4 foram calculados os diagramas de equilíbrio pseudobinário para o sistema  $Al_2O_3$ -MnO e o diagrama de atividade química do MnO com referência ao  $MnO_{(s)}$  para temperatura de 1923K, os quais apresentam-se respectivamente nas Figuras 1 e 2.

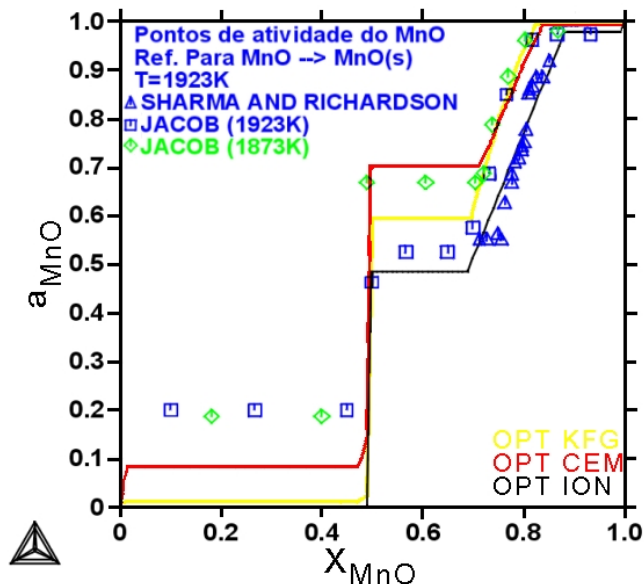


**Figura 1:** Diagrama de equilíbrio pseudobinário calculado com as otimizações OPT KFG, OPT CEM e OPT ION. (a) Diagrama de equilíbrio completo. (b) Avaliação da solubilidade na fase  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (c) Avaliação da solubilidade no espinélio e (d) Avaliação da solubilidade na fase MnO.

Da Figura 1(a) verifica-se que as três otimizações realizadas são coerentes com os dados termoquímicos empregados apresentando valores próximos para as transformações invariantes, sendo a OPT CEM a que se apresentou mais próxima dos dados experimentais utilizados. Em relação a solubilidade das fases  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e MnO, Figura 1(b) e 1(d), as três otimizações se mostraram satisfatórias.

Na fase  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Figura 1(b), verifica-se que com a variação dos modelos termodinâmicos, a curvatura da solvus se alterou. Esta curvatura está diretamente relacionada com a convergência dos cálculos de otimização, os quais são função do número de variáveis necessárias à otimização da fase. A OPT KFG e OPT CEM utilizaram o CEM para a fase  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , no entanto a curvatura de ambas as otimizações é diferente. Esta diferença é explicada pela complexidade dos cálculos para a otimização da fase SLAG na OPT KFG em relação à OPT CEM. Esta afirmação no entanto não é condizente com a solubilidade da fase MnO, Figura 1(d), onde verifica-se a mesma curvatura para a solvus. Neste caso, verifica-se que como a fase MnO tem uma energia livre muito inferior a energia livre da  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , pequenas adições de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  estabilizam a energia livre da fase MnO com relação à solubilidade, e portanto elevam a convergência da otimização.

A otimização do espinélio foi realizada empregando-se os modelos iônico e CEM. Nas otimizações com o CEM (OPT KFG e OPT CEM), a convergência dos cálculos foi maior que na otimização com o modelo iônico. Esta diferença é explicada pelo grande número de parâmetros e variáveis necessários para a otimização com o modelo iônico. Observa-se na Figura 1(c) que os limites de solubilidade do espinélio que melhor aproximam os dados experimentais foram obtidos nas otimizações com o CEM.



**Figura 2:** Diagrama de atividade química a 1923K para o MnO com referência ao MnO(s), calculado das otimizações OPT KFG, OPT CEM e OPT ION.

Do diagrama de atividade, Figura 2, verifica-se que a descrição termodinâmica proporcionada pelo líquido iônico contempla melhor os dados de atividade química que a descrição segundo o CEM e o modelo de KFG. Este fato está relacionado com a avaliação do líquido como uma solução eletricamente neutra porém com ampla gama de possibilidades de interações entre íons. No modelo de KFG, o líquido é descrito como uma solução celular na qual somente três tipos de interação entre células são possíveis, e no CEM somente um tipo de interação entre espécies é possível.

Do diagrama da Figura 2, observa-se que as atividades dos campos bifásicos MnO/SLAG e  $Al_2Mn_1O_4$ /SLAG foram melhor avaliadas pelo modelo iônico. Esta avaliação decorre do melhor ajuste do líquido pelo modelo iônico bem como das possibilidades de interação entre os íons nas fases sólidas.

Observa-se também que nenhuma das otimizações obteve sucesso na avaliação da atividade química no campo bifásico  $Al_2O_3/Al_2Mn_1O_4$ , sendo que a avaliação da atividade neste campo ainda está sendo realizada.

## 6 SUMÁRIO

Das otimizações realizadas, verificou-se que o modelo termodinâmico mais eficaz para descrição dos sistema óxidos é o modelo iônico, dada a sua capacidade de avaliação de um maior número de interações entre íons (espécies). No entanto este modelo necessita de um grande número de parâmetros termodinâmicos, o que acarreta na redução da convergência e no aumento do tempo de cálculo.

Verificou-se que o CEM é capaz de descrever coerentemente solubilidade das fases óxidas, no entanto a avaliação da atividade química não foi satisfatória. Dada a pouca interação entre espécies, este modelo apresenta um pequeno número de parâmetros termodinâmicos à serem otimizados, fato que pode ser uma vantagem ou uma grande desvantagem em função da complexidade do sistema óxido a ser modelado.



O modelo de KFG traz uma visão um tanto quanto restrita da interação entre células no líquido. Este modelo é muito útil para a determinação das transformações invariantes, mais traz algumas dificuldades na avaliação das atividades químicas em sistemas que apresentam solubilidade nas fases sólidas. Outro ponto limitante para a aplicação deste modelo está relação entre as energias livres dos end-members. Caso a diferença seja grande, a convergência do cálculo é reduzida. Pode-se verificar este fato através da manipulação das equações 1 e 2.

Segundo o ponto de vista da otimização, pode-se classificar o modelo iônico como o mais completo complexo à otimização seguido do modelo de KFG e do CEM. A utilização destes modelos pode ser escolhida em função do número de dados experimentais disponíveis para a otimização do sistema óxido, sendo que quanto mais dados mais complexo pode ser o modelo escolhido.

## REFERÊNCIAS

- 1 COSTA E SILVA, A.; P.R. MEI, *Steels and Specialty Alloys (in Portuguese)*. 2 ed. 1988, Sumaré, Brasil: Eletrometal. 528.
- 2 BENEDUCE, F.; COSTA E SILVA, A.L.V.; AVILLETZ, R. In: 59º Congresso Internacional de Metalurgia e Materiais da ABM, Julho de 2004, São Paulo SP
- 3 COSTA E SILVA, A.L.V.; AVILLETZ, R., BENEDUCE, F. In: Calphad XXXII, La Malbaie, Canada, 2003
- 4 COSTA E SILVA, A.L.V.; AVILLETZ, R., BENEDUCE, F. R. In: Calphad XXXIII, Krakow, Poland, 2004
- 5 FARINA, A. B.; BENEDUCE, F.; COSTA E SILVA, A.L.V.; AVILLETZ, R. In: 61º Congr. de Metalurgia e Materiais da ABM, Julho de 2006, Rio de Janeiro - RJ
- 6 SLAG ATLAS. Ed. STAHL-EISEN, 2<sup>nd</sup> ed, pp. 45-46, Düsseldorf, 1995.
- 7 JACOB, K. T. Can. Metal. Quaterly, v.20, n.1, pp. 89-92 (1981).
- 8 SHARMA, R. A.; RICHARDSON, F. D.. Trans. of the metall. Soc of AIME. V.233 pp 1586-1592 (1965)
- 9 GAYE, H.; J. WELFRINGER. in *Second International Symposium on Metallurgical Slags and Fluxes*. 1984. Lake Tahoe, Nevada: TMS-AIME., pp. 357-371.
- 10 SAUNDERS, N. MIODOWINIK, A. P. CALPHAD – Calculation of Phase Diagrams – A Comprehensive Guide. Pergamon Press, 1998, pp. 91-127.
- 11 HILLERT, M.; JANSSON, B.; SUNDMAN, B.; AGREN, J.: Metal Trans A, v.16A, 1985, pp. 261-266.
- 12 BARRY, T.I.; DINSDALE, A.; GISBY, J.A.; HALLSTEDT, B.; HILLERT, M.; JANSSON, B.; JONSSON, S.; SUNDMAN, B.; TAYLOR, J.R.; J. Phase Equilibria, N;5, v.13, 1992, pp. 459-475.
- 13 FARINA, A. B.; BENEDUCE, F.; COSTA E SILVA, A.L.V.; AVILLETZ, R. Artigo à ser apresentado no 62º Congresso Internacional de Metalurgia e Materiais da ABM, Julho de 2007, Vitória – ES.
- 14 FERRO, R. CACCIAMANI, G., BORZONE, G., Intermetallics n.11, 2003, pp. 1081-1094.
- 15 SSUB3. STGE Substances database of 2001. Version 3.
- 16 MAO, H.; SELLEBY, M.; SUNDMAN, B.; Calphad n.28, 2004, pp. 307-312.