

DESENVOLVIMENTO DE TRÊS BANCOS DE DADOS TERMODINÂMICOS PARA A DESCRIÇÃO DE SOLUÇÕES LÍQUIDAS DILUÍDAS À BASE DE Cu, Co E Ni¹

Alexandre Bellegard Farina²
Flávio Beneduce Neto³

Resumo

Para realização de cálculos termodinâmicos de reações metal/escória, a determinação das atividades químicas dos elementos dissolvidos no metal líquido é de suma importância. Com as inovações tecnológicas verifica-se a inclusão de mais elementos nos cálculos, incentivando cada vez mais o uso termodinâmica computacional. Para os sistemas à base de Fe, a base de dados termodinâmicos SLAG_DATABASE do IRSID apresenta a fase FE:LIQUID para a descrição do Fe líquido. No entanto não se verifica a descrição dos líquidos à base de Cu, Co e Ni nesta base de dados. Neste trabalho propõe-se três bancos de dados termodinâmicos para a descrição dos líquidos à base de Cu, Co e Ni, os quais foram determinados com base na transformação das relações do formalismo de Wagner para o modelo CEM (Compound Energy Model), utilizando dados termoquímicos disponíveis na literatura. A validade dos bancos de dados foi testada através de comparação com dados termodinâmicos disponíveis na literatura.

Palavras-chave: Modelagem termodinâmica; Thermocalc; Otimização.

DEVELOPMENT OF THREE THERMODYNAMIC DATABASES FOR DESCRIPTION OF LIQUID DILUTE SOLUTIONS BASED ON Cu, Co AND Ni

Abstract

For the thermodynamic calculus of slag/metals reactions, the determination of the chemical activities of the dissolved elements is essential. With the technologic innovations, it is verified the inclusion of a lot of elements in calculus that implies in the use of computational thermodynamics. For the Fe-based system, the thermodynamic database SLAG_DATABASE from IRSID presents the FE_LIQUID phase for the Fe liquid description. However, the descriptions of Cu-based, Co-based and Ni-based liquids are not present in this database. In this work three database are proposed to describe these three liquids solutions. These databases were determined based on the transformations of Wagner's formalisms relations to the Compound Energy Model (CEM), and using the thermo-chemical data available in the literature. The validity of the thermodynamics databases were verified comparing to the thermo-chemical data available at literature.

Key words: Thermodynamic modelling; ThermoCalc; Optimization

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

² Membro da ABM, Graduando em Eng. Metalúrgica EPUSP.

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

1 INTRODUÇÃO

O estudo das soluções diluídas de metais é um campo importante para pesquisa no campo da metalurgia extrativa. Verifica-se que a maioria dos processos de refino dos metais ocorre no campo líquido, visando-se a retirada das impurezas para obtenção do metal puro ou a redução dos teores destas quando se deseja obter ligas.

Através de cálculos de equilíbrios químicos pode-se demonstrar que a obtenção de uma solução totalmente pura é impossível. Estes cálculos mostram que quando se adiciona um componente a uma solução esta se torna mais estável do ponto de vista químico em face à redução da energia livre de Gibbs da solução em relação ao metal puro. Deste modo, pode-se inferir que todos os metais de pureza comercial são soluções diluídas.

Utilizando-se a termodinâmica pode-se estudar o comportamento químico das soluções diluídas. Com esta ferramenta podem ser previstos os equilíbrios, composições, solubilidades, enfim as propriedades desejadas da solução. Com o advento do computador e seus mais recentes aprimoramentos, e hoje com a termodinâmica computacional, pode-se realizar cálculos em sistemas multicomponentes com relativa facilidade. No entanto, para que sejam possíveis estes cálculos, bancos de dados termodinâmicos devem ser desenvolvidos e continuamente atualizados.

O grupo francês de pesquisa IRSID (L'Institut de Recherche Sidérurgique), atualmente incorporado ao grupo ARCELOR, desenvolveu um banco de dados termodinâmicos para soluções diluídas à base de ferro e soluções óxidas, o banco de dados SLAG. Este banco de dados tem se mostrado particularmente útil ao cálculo de equilíbrios de reações de refino de aços, permitindo cálculos de equilíbrios em sistemas multicomponentes em especial de reações metal/escória.

Verifica-se que o banco de dados SLAG pode ser dividido em duas frentes independentes de estudo: o estudo das fases óxidas (líquidas e sólidas) e o estudo da fase líquida do metal base, com seus solutos em porcentagens da ordem de 1% (soluções diluídas). Esta propriedade deste banco de dados permite sua utilização em cálculos de equilíbrios de outros sistemas além dos sistemas à base de ferro, desde que sejam incluídas as fases relacionadas às soluções diluídas dos metais de interesse e as respectivas fases óxidas.

Neste trabalho foram desenvolvidos três bancos de dados termodinâmicos referentes às soluções diluídas à base de cobalto, cobre e níquel. O desenvolvimento destes bancos de dados baseou-se nos dados termodinâmicos das compilações de Sigworth e Elliott, assim como feito pelo IRSID para soluções à base de ferro, aliando-se ao uso da metodologia CALPHAD, visando a aplicação destes bancos de dados termodinâmicos no programa ThermoCalc[®].

2 MODELAGEM TERMODINÂMICA

Em 1952, Carl Wagner^[1] propôs uma classificação para as soluções. Esta classificação se baseia em dois critérios: (i) na posição da solução no diagrama de equilíbrio de fases; e (ii) no estado de ordenação da solução. Segundo o critério (i), as soluções são classificadas em: soluções terminais ou soluções intermediárias. Soluções terminais são aquelas obtidas através da adição de componentes à um elemento puro sem que ocorra a precipitação ou a mudança de estado físico-químico da solução. Soluções intermediárias são aquelas que apresentam precipitados ou apresentam estequiometria definida, podendo ou não possuir um intervalo de solubilidade de um ou mais componentes adicionados. Quando se utiliza o critério (ii), as soluções são divididas em: soluções líquidas, soluções sólidas ordenadas, soluções sólidas desordenadas e soluções intersticiais. Soluções líquidas são caracterizadas pela ausência de ordem à

longa distância, podendo entretanto, apresentar ordem à curta distância. Soluções sólidas desordenadas caracterizam-se pela presença de uma estrutura cristalina definida (CCC, CFC, HC, etc.) com a distribuição aleatória dos átomos nas posições da cela cristalina. Soluções sólidas ordenadas são equivalentes às soluções sólidas desordenadas, exceto pela não aleatoriedade da distribuição dos átomos na cela cristalina. Soluções sólidas intersticiais são equivalentes as soluções sólidas desordenadas, porém, o soluto não ocupa as posições do reticulado, mas ocupa os interstícios tetraédricos e octaédricos da estrutura cristalina.^[2-15]

Considerando uma solução qualquer, pode-se defini-la segundo os dois critérios, obtendo deste modo uma descrição mais precisa para a solução. As soluções líquidas diluídas podem, então, ser classificadas como soluções terminais líquidas. Para se descrever uma solução terminal diluída pode-se utilizar diversos modelos termodinâmicos tais como os modelos de soluções ideais e não ideais, o modelo de Wagner para soluções terminais, o modelo de sub-reticulados ou *Compound Energy Model* ou o modelo de Hillert para as soluções terminais.^[2-15]

A descrição das soluções líquidas não iônicas ou orgânicas, em geral utiliza as leis de Henry e de Raoult. O uso destas leis advém da facilidade e da conveniência da descrição das propriedades das soluções através das atividades químicas destas. Para soluções não diluídas, o uso da lei de Raoult se mostra mais eficaz, visto que as soluções abrangem qualquer intervalo de composição do sistema considerado. Porém quando se trata de soluções diluídas em geral se utiliza a lei de Henry, a qual proporciona algumas simplificações nos cálculos.

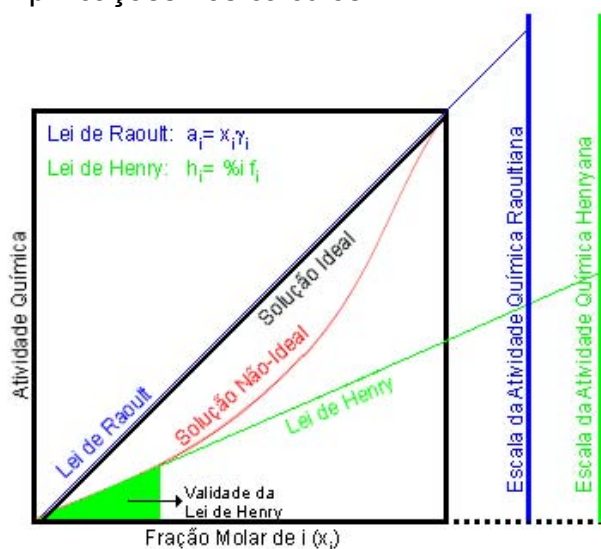


Figura 4: Relação entre a Lei de Henry e a Lei de Raoult

coeficiente de atividade henryana (f_i) tende a ser uma constante, dado ao seu pequeno intervalo de abrangência, enquanto que o coeficiente de atividade raoultiana (γ_i) tende a ser função da composição para soluções e atinge valor unitário em soluções ideais. Quanto à dependência da temperatura, ambos os coeficientes são funções da temperatura, não ocorrendo simplificações a respeito.

Para a modelagem da energia livre de Gibbs de uma dada solução pode-se dividir a energia livre da fase em três parcelas: a energia livre de referência, a energia livre de

Na Figura 1, verifica-se que a lei de Henry abrange um pequeno intervalo de composição da solução, indicado pela área marcada em verde. Esta área traduz o intervalo no qual o soluto se comporta com propriedades próximas as do solvente, permitindo o estabelecimento de uma função linear para descrição deste intervalo. Esta função é obtida através da derivada da curva de atividade química em relação a composição no ponto $x_i = 0$, seguindo portanto a definição da lei de Henry*.

No entanto, o uso da lei de Henry embora proporcione simplificações aos cálculos, produz pequenos desvios em alguns tipos de soluções, visto que o

* Definição da lei de Henry: Estado de referência da atividade de soluções diluídas, cuja função matemática é obtida ao se derivar a curva de atividade química no estado raoultiano em relação a composição no ponto

$$x_i = 0. \quad \frac{\partial a_i}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i}(x_i \cdot \gamma_i) \rightarrow \text{Mudança da base molar para mássica} \rightarrow h_i = \%i \cdot f_i$$

mistura ideal e a energia livre de excesso. A energia livre de referência em adição a energia livre de mistura ideal proporcionam o cálculo da energia livre de Gibbs de uma solução ideal. Como as soluções não ideais caracterizam-se por não possuírem entalpia/entropia de mistura nula, a energia livre de excesso contabiliza esse desvio da idealidade da solução.

Wagner propôs, em 1952,^[1] uma expansão em série de potências de Taylor, dos coeficientes de atividade raoultiana para o cálculo da energia livre de excesso das soluções terminais, como apresentado na equação 1.

$$G_{\text{excesso}} = RT \sum_i \ln(\gamma_i) \quad \text{onde} \quad \ln(\gamma_i)_{x_1, x_3, x_4, \dots} = \ln({}^0\gamma_i) + \left[x_i \frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial x_i} + x_3 \frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial x_3} + x_4 \frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial x_4} + \dots \right] \quad \text{Equação 1}$$

$$+ \left[\frac{1}{2} x_i^2 \frac{\partial^2 \ln(\gamma_i)}{\partial x_i^2} + x_i x_3 \frac{\partial^2 \ln(\gamma_i)}{\partial x_i \partial x_3} + \dots \right] + \dots$$

Definindo os coeficientes ε_i^i e ε_i^j através da equação 2, desconsiderando as derivadas de ordem superior da equação 1 e substituindo nesta estes coeficientes, obtém-se a descrição do coeficiente de atividade raoultiana de um soluto qualquer em uma solução terminal, equação 3, onde ${}^0\gamma_i$ é a atividade raoultiana do elemento i à diluição infinita [Erro! Indicador não definido].

$$\varepsilon_i^i = \lim_{X_{\text{solvente}} \rightarrow 1} \frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial x_i} \quad \varepsilon_i^j = \lim_{X_{\text{solvente}} \rightarrow 1} \frac{\partial \ln(\gamma_j)}{\partial x_i} \quad \text{Equação 2}$$

$$\ln(\gamma_i)_{x_1, x_3, x_4, \dots} = \ln({}^0\gamma_i) + (x_i \varepsilon_i^i + x_3 \varepsilon_i^3 + x_4 \varepsilon_i^4 + \dots) \quad \text{Equação 3}$$

Unindo-se as equações 1 e 3, obtém-se a energia livre de excesso da solução. Aplicando-se a definição de energia livre de uma solução, obtém-se a equação 4 para descrição da energia livre molar da solução, onde “1” é o solvente da solução. Expandindo a equação 4 pode-se verificar facilmente que este modelo considera $\varepsilon_i^j = \varepsilon_j^i$ para quaisquer i e j . Esta equação para a descrição da energia livre é conhecida como o formalismo de Wagner.

$$G_m = G_{\text{ref}} + G_{\text{mist_id}} + G_{\text{ex}} = \sum_{i=1}^n x_i {}^0G_i + R * T * \sum_{i=1}^n x_i \ln(x_i) + RT \sum_{i \neq 1}^n \left[\ln({}^0\gamma_i) + \sum_{j=i}^n x_j \varepsilon_i^j \right] \quad \text{Equação 4}$$

Embora o formalismo de Wagner utilize os coeficientes ε_i^i e ε_i^j na literatura usualmente encontram-se os coeficientes e_i^i e e_i^j . A relação entre estes coeficientes, proposta por Lupis e Elliott, em 1965, baseia-se em um balanço de massa. As relações de transformação são apresentadas na equação 5.^[16-18]

$$\varepsilon_i^i = 230 \frac{M_i}{M_1} e_i^i + \frac{M_1 - M_i}{M_1} \quad e \quad \varepsilon_i^j = 230 \frac{M_j}{M_1} e_i^j + \frac{M_1 - M_j}{M_1} \quad \text{Equação 5}$$

Darken propôs em 1967 um modelo semelhante ao formalismo de Wagner, denominado *Formalismo Quadrático*, para realizar a descrição de sistemas multicomponentes em soluções terminais. O formalismo quadrático ampliou a abrangência dos tipos e das concentrações possíveis para os solutos em relação as soluções tratadas pelo formalismo de Wagner.^[20-22]

Hillert^[23] propôs em 1986 uma modificação ao modelo de solução terminal proposto por Darken. O formalismo de Hillert utiliza a equação 4, porém adiciona a esta equação uma alteração na referência dos elementos, o que é feito através da adição de um parâmetro denominado M_i , o qual conduz os elementos da referência 0G_i para a referência hipotética ${}^0G_i + M_i$.

Esta alteração da referência dos elementos faz com que o formalismo proposto por Wagner (base do trabalho de Darken) seja coerente em parte do intervalo de composições do sistema, assim como feito por Darken.

Hillert adicionou a alteração do referencial ao solvente, gerando um modelo próximo ao modelo de sub-reticulados (Compound Energy Model), quando se define uma solução no modelo de sub-reticulados com um sub-reticulado e número de sítios unitário. Esta alteração produz a equação 6 para a descrição da energia livre da solução, onde M_i é o parâmetro de alteração do estado de referência do elemento i , y_i é a fração de sítios do elemento i no sub-reticulado e ${}^{\nu}L_{i,j}$ representa o coeficiente de interação entre os elementos i e j de ordem ν .

$$\text{líquido } G_m = \text{líquido } G^{\text{referência}} + \text{líquido } G^{\text{mistura}} + \text{líquido } G^{\text{excesso}}$$

$$\text{líquido } G^{\text{referência}} = y_{\text{solvente}} {}^0G_{\text{solvente}} + \sum_i y_i ({}^0G_i + M_i) = x_{\text{solvente}} {}^0G_{\text{solvente}} + \sum_i x_i ({}^0G_i + M_i) \quad \text{Equação 6}$$

$$\text{líquido } G^{\text{mistura}} = RT \sum_i y_i \ln(y_i) = RT \sum_i x_i \ln(x_i)$$

$$\text{líquido } G^{\text{excesso}} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j>i} y_i y_j {}^0L_{i,j} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j>i} x_i x_j {}^0L_{i,j}$$

Quando compara-se a equação 6 com a equação 4, verificam-se algumas equivalências entre os parâmetros da equação 6 e os coeficientes do formalismo de Wagner, equação 7, onde o parâmetro ${}^0L_{i,j}$ representa o parâmetro de interação entre a espécie i e o solvente (1), e ${}^0\gamma_i$ representa o coeficiente de atividade raoultiana do elemento i a diluição infinita.

$${}^0L_{1i} = \frac{-\varepsilon_i^i}{2} RT \quad {}^0L_{1kj} = \frac{\varepsilon_k^j - (\varepsilon_j^j + \varepsilon_k^k)}{2} RT \quad M_i = \left(\ln({}^0\gamma_i) + \frac{\varepsilon_i^i}{2} \right) RT \quad \text{Equação 7}$$

3 APLICAÇÃO ÀS SOLUÇÕES DILUÍDAS À BASE DE Co, Cu E Ni

Da equação 6 verifica-se que para obter-se a descrição da energia livre de uma fase é necessário obter-se os parâmetros de energia livre de referência e de excesso. Os parâmetros de energia livre de referência foram extraídos do banco de dados SSUB^[Erro! Indicador não definido.], porém é necessária a adição de um termo de mudança do estado de referência para que o estado de referência seja o estado hipotético M_i . Para realizar esta mudança de estado de referência são necessários os dados de atividade raoultiana a diluição infinita (${}^0\gamma_i$) e os coeficientes ε_i^j para cada elemento, como apresentado na equação 7. Aplicando-se a equação 5, verifica-se que para obter os coeficientes ε_i^j pode-se também empregar os coeficientes e_i^j .

Nos anos de 1974 e 1976, G.K. Sigworth e J. F. Elliott, publicaram artigos tabulando os valores dos coeficientes e_i^j e das atividades raoultianas à diluição infinita (${}^0\gamma_i$) para soluções à base de cobalto^[26], cobre^[27], ferro^[28] e níquel^[29].

Baseado na equação 5 pode-se converter os dados dos coeficientes e_i^j para os coeficientes ε_i^j , para cada um dos solutos destas soluções. Estes cálculos baseiam-se em simples balanços de massas os quais foram alvo de três publicações na década de 1960, dos autores Lupis e Elliott, havendo divergências sobre este cálculo^[16,17,18].

O cálculo dos parâmetros de energia livre de referência e de excesso é realizado em três etapas: (a) obtenção dos coeficientes ε_i^j a partir dos coeficientes e_i^j (equações 5 e 7); (b) cálculo dos parâmetros M_i com os dados dos coeficientes e_i^j e ${}^0\gamma_i$, sendo estes parâmetros somados aos respectivos parâmetros de energia livre de referência (0G_i),

equação 7 e (c) cálculo dos parâmetros de energia livre de excesso a partir dos coeficientes ε_i^j , equação 7.

Tabela 1: Parâmetros M_i para soluções diluídas à base de Co, Cu e Ni ($M_i = A + BT$)

Elemento i	Sol. À base de Co		Sol. À base de Cu		Sol. À base de Ni	
	A [J]	B [J/K]	A [J]	B [J/K]	A [J]	B [J/K]
Ag	---	---	0.0000	-1.2664	---	---
Al	0.0000	-8.5288	0.0000	10.3566	0.0000	-33.4039
As	0.0000	-1.1279	---	---	0.0000	-1.1498
Au	0.0000	0.1898	0.0000	-1.3660	0.0000	3.8433
B	0.0000	3.3946	---	---	0.0000	-35.7743
Bi	---	---	-28300.46	8.6922	---	---
C	0.0000	19.1251	---	---	0.0000	-6.4313
Ca	---	---	0.0000	22.9290	0.0000	-0.3171
Ce	0.0000	-5.7267	---	---	0.0000	-5.7677
Co	---	---	0.0000	23.0367	0.0000	-6.6564
Cr	0.0000	-4.7893	0.0000	32.0281	0.0000	-0.3238
Cu	0.0000	-0.3254	---	---	0.0000	14.0039
Fe	0.0000	-1.4922	0.0000	0.8319	0.0000	3.5349
Ga	---	---	0.0000	0.8564	0.0000	-0.7813
Ge	0.0000	20.2826	0.0000	15.9615	0.0000	-17.9494
H	0.0000	59.0466	0.0000	68.7849	0.0000	55.4172
In	---	---	---	---	0.0000	-3.9759
Mg	---	---	0.0000	13.1677	0.0000	-7.0382
Mn	0.0000	0.2818	0.0000	19.7640	0.0000	0.2658
Mo	0.0000	-2.6105	---	---	0.0000	-2.6386
N	0.0000	73.7742	---	---	0.0000	84.1318
Nb	0.0000	-2.3965	---	---	---	---
Ni	0.0000	-5.2615	0.0000	6.9486	---	---
O	0.0000	-12.1308	-99666.76	19.8879	0.0000	-5.6009
P	0.0000	1.9723	---	---	0.0000	1.9633
Pb	0.0000	38.7089	0.0000	2.5503	0.0000	-7.7220
Pd	0.0000	5.4401	---	---	0.0000	-0.8857
Pt	---	---	0.0000	-33.5132	0.0000	-9.6611
Rh	0.0000	-3.1019	---	---	---	---
Ru	0.0000	-2.9724	---	---	---	---
S	0.0000	-8.6661	-86366.26	-23.2765	-759068.19	377.7490
Sb	---	---	0.0000	33.9784	0.0000	-4.4668
Se	---	---	---	---	0.0000	-1.4358
Si	0.0000	-28.0628	0.0000	-40.2171	0.0000	-39.8531
Sn	0.0000	-11.2340	0.0000	15.7990	0.0000	-20.5987
Ta	0.0000	-8.6071	---	---	---	---
Te	0.0000	-4.8439	0.0000	-32.6039	0.0000	-4.8812
Ti	0.0000	-57.5309	---	---	0.0000	-70.4770
Tl	---	---	0.0000	-16.0222	---	---
U	0.0000	-12.6337	---	---	---	---
V	0.0000	-24.6837	---	---	0.0000	-38.6169
W	0.0000	-6.0143	---	---	0.0000	11.2954
Zn	---	---	0.0000	0.6076	0.0000	-0.4746
Zr	---	---	---	---	0.0000	-81.8496

4 RESULTADOS

Na Tabela 1 apresentam-se os valores dos parâmetros M_i para a mudança do estado de referência. Por razões de simplificação na apresentação dos bancos de dados, os parâmetros de interação binários serão apresentados na forma gráfica, isto é, em diagramas de energia livre em função da temperatura. Na Figuras 2 a 4 apresentam-se

respectivamente os parâmetros de interação binários para as soluções diluídas à base de Co (${}^0L_{Co,i}^{CO_LIQUID}$), Cu (${}^0L_{Cu,i}^{CU_LIQUID}$) e Ni (${}^0L_{Ni,i}^{NI_LIQUID}$).

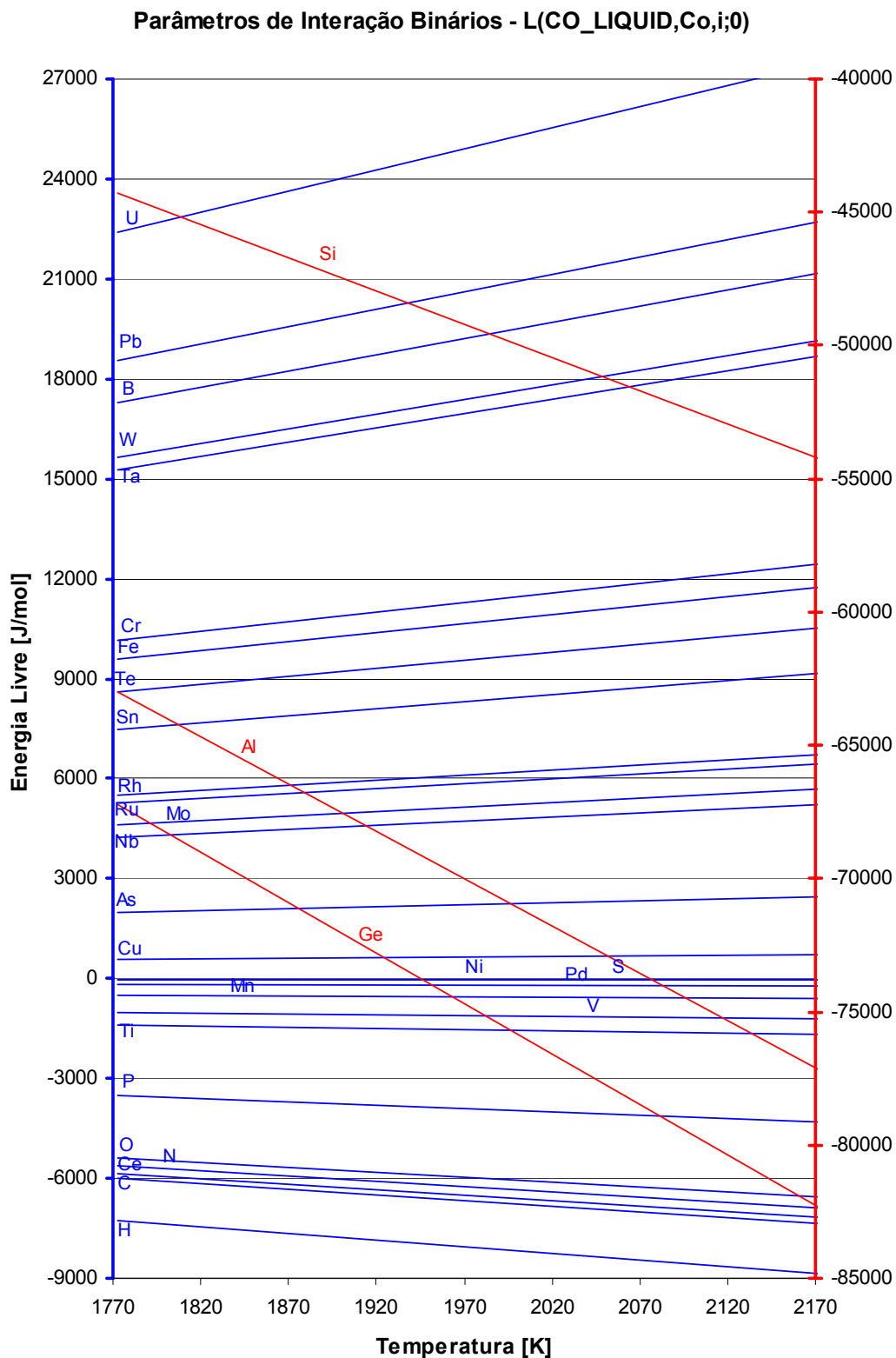


Figura 2: Parâmetros de interação binários para as soluções líquidas diluídas à base de Co (${}^0L_{Co,i}^{CO_LIQUID}$).

Parâmetros de Interação Binários - L(CU_LIQUID,Cu,i;0)

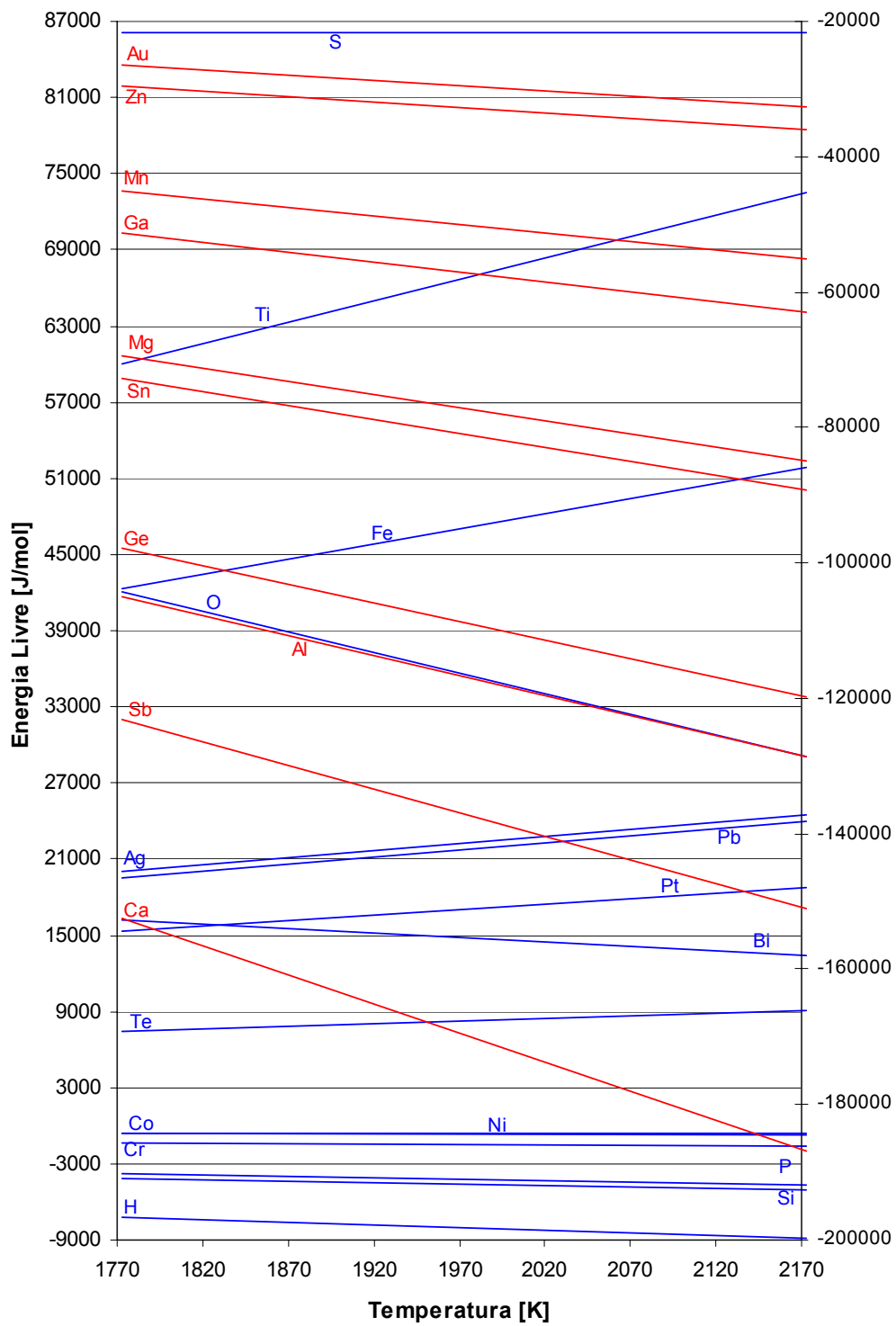


Figura 3: Parâmetros de interação binários para as soluções diluídas: à base de Cu (${}^0L_{Cu,i}^{CU_LIQUID}$)

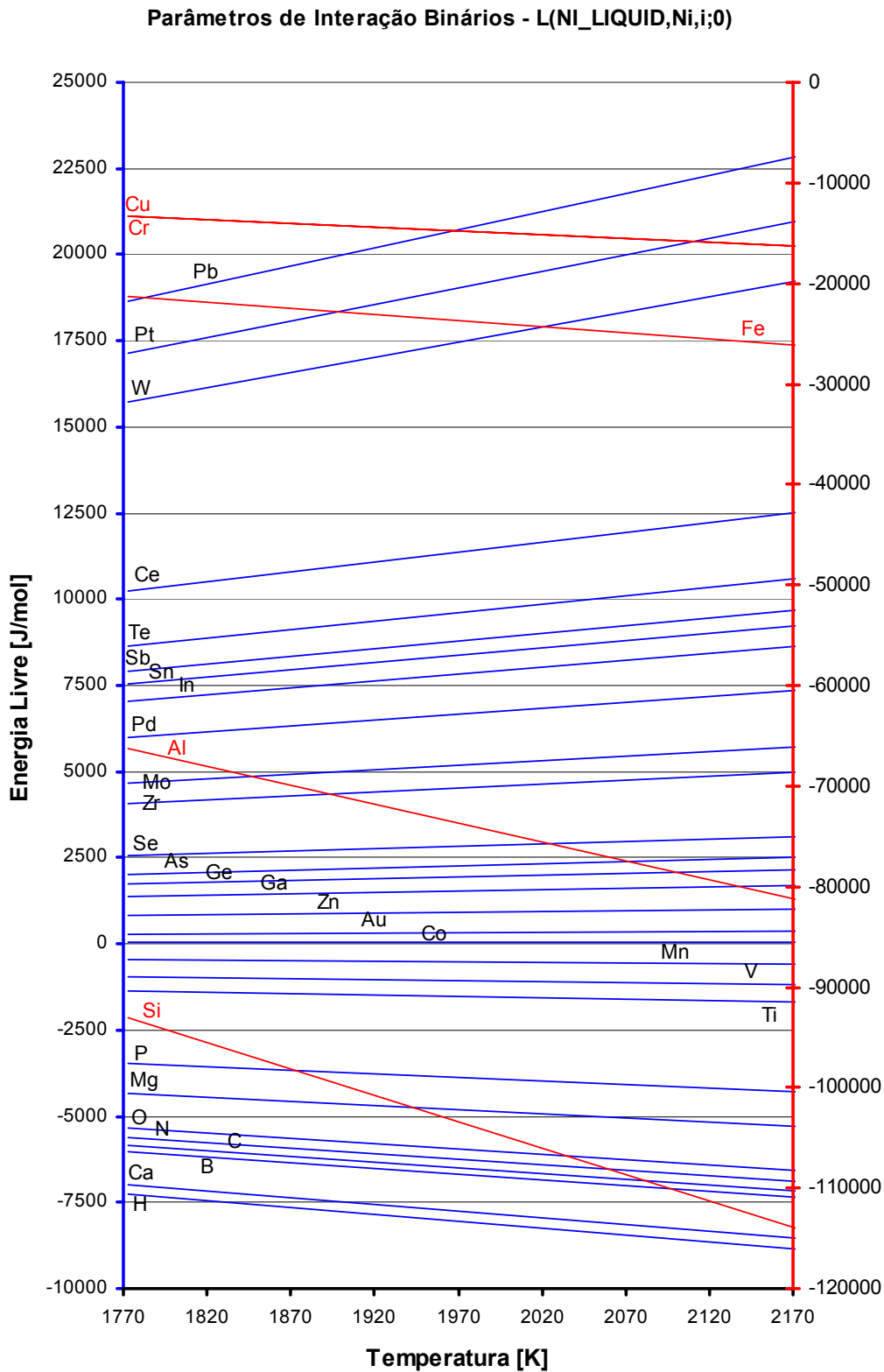


Figura 3: (a) Parâmetros de interação binários para as soluções diluídas à base de Ni (${}^0L_{Ni,i}^{NI_LIQUID}$).

5 VALIDAÇÃO DOS BANCOS DE DADOS

Utilizando os bancos de dados desenvolvidos, foram calculadas as atividades químicas raoultianas a diluição infinita e estas foram comparadas aos dados disponíveis na literatura, com o intuito de verificar a validade dos parâmetros dos sistemas binários.

Os cálculos da validação foram realizados com auxílio do programa ThermoCalc®. Como a diluição infinita significa fração molar nula e neste ponto não há convergência dos cálculos com o programa utilizado, adotou-se que a fração molar de soluto de 10^{-7} equivale a diluição infinita. As temperaturas de referência escolhidas foram de 1200°C para as atividades dos sistemas à base de Cu e de 1600°C para os sistemas à base de Co e de Ni. Nas Tabelas 2, 3 e 4 apresentam-se respectivamente as atividades químicas a diluição infinita para os sistemas a base de Cu, Co e Ni.

Tabela 2: Verificação das atividades químicas a diluição infinita para sistemas a base de Cu. (Diferença percentual em relação à literatura).

Elem. <i>i</i>	${}^0\gamma_i^{1200^\circ\text{C}}$ Calc.	${}^0\gamma_i^{1200^\circ\text{C}}$ Liter. ^[27]	Dif.%
Ag	3.2300	3.2300	0.0000
Al	0.0028	0.0028	0.0000
Au	0.1400	0.1400	0.0000
Bi	1.2500	1.2500	0.0000
Ca	0.0005	0.0005	0.0000
Fe	19.500	19.500	0.0000
Ga	0.0340	0.0340	0.0000
Ge	0.0090	0.0090	0.0000
H	2410.1	2394.2	-0.6641
Mg	0.0440	0.0440	0.0000
Mn	0.5100	0.5100	0.0000

Elem. <i>i</i>	${}^0\gamma_i^{1200^\circ\text{C}}$ Calc.	${}^0\gamma_i^{1200^\circ\text{C}}$ Liter. ^[27]	Dif.%
Ni	2.2200	2.2200	0.0000
O	0.2214	0.2199	-0.6821
Pb	5.2700	5.2700	0.0000
Pt	0.0500	0.0500	0.0000
S	0.0602	0.0600	-0.4157
Sb	0.0140	0.0140	0.0000
Si	0.0060	0.0060	0.0000
Sn	0.0480	0.0480	0.0000
Te	0.0328	0.0328	0.0000
Tl	8.5000	8.5000	0.0000
Zn	0.1460	0.1460	0.0000

Tabela 3: Verificação das atividades químicas a diluição infinita para sistemas a base de Co. (Diferença percentual em relação à literatura).

Elem. <i>i</i>	${}^0\gamma_i^{1600^\circ\text{C}}$ Calc.	${}^0\gamma_i^{1600^\circ\text{C}}$ Liter. ^[29]	Dif. %
Al	0.0050	0.0050	0.0000
Au	3.3000	3.3000	0.0000
C	6.7000	6.7000	0.0000
Cr	0.5300	0.5300	0.0000
Fe	1.6000	1.6000	0.0000
Ge	0.1200	0.1200	0.0000
H	745.500	742.623	-0.3874
Mn	1.0000	1.0000	0.0000
N	4906.70	4874.56	-0.6591
Ni	0.5300	0.5300	0.0000

Elem. <i>i</i>	${}^0\gamma_i^{1600^\circ\text{C}}$ Calc.	${}^0\gamma_i^{1600^\circ\text{C}}$ Liter. ^[29]	Dif. %
O	0.1626	0.1615	-0.6749
Pb	370.000	370.000	0.0000
Pd	1.9000	1.9000	0.0000
S	0.3539	0.3517	-0.6255
Si	0.0017	0.0017	0.0000
Sn	0.4300	0.4300	0.0000
Ti	0.0009	0.0009	0.0000
V	0.0480	0.0480	0.0000
W	1.4000	1.4000	0.0000

Tabela 4: Verificação das atividades químicas a diluição infinita para sistemas a base de Ni. (Diferença percentual em relação à literatura).

Elem. <i>i</i>	${}^0\gamma_i^{1600^\circ\text{C}}$ Calc.	${}^0\gamma_i^{1600^\circ\text{C}}$ Liter. ^[29]	Dif. %
Al	0.0002	0.00020	0.0000
Au	1.6200	1.62000	0.0000
B	0.0090	0.00900	0.0000
C	0.3100	0.31000	0.0000
Ca	0.6000	0.60000	0.0000
Co	0.4500	0.45000	0.0000
Cr	0.3900	0.39000	0.0000
Cu	2.1800	2.18000	0.0000
Fe	0.3600	0.36000	0.0000
Ge	0.1300	0.13000	0.0000
H	483.14	479.96	-0.6621
Mg	0.3200	0.32000	0.0000
Mn	1.0000	1.00000	0.0000

Elem. <i>i</i>	${}^0\gamma_i^{1600^\circ\text{C}}$ Calc.	${}^0\gamma_i^{1600^\circ\text{C}}$ Liter. ^[29]	Dif. %
Mo	1.0000	1.00000	0.0000
N	17061.0	16949.6	-0.6574
O	0.3568	0.35440	-0.6744
Pb	1.4000	1.40000	0.0000
Pd	1.3500	1.35000	0.0000
S	0.1676	0.16656	-0.6244
Si	0.00002	0.00002	0.0000
Sn	0.1400	0.14000	0.0000
Ti	0.0002	0.0002	0.0000
V	0.0090	0.0090	0.0000
W	11.300	11.300	0.0000
Zr	0.00007	0.00007	0.0000

Verificou-se que nos sistemas diluídos à base de cobalto, cobre e níquel ocorreram diferenças somente nas atividades químicas dos gases presentes no banco de dados (H, N, O e S) esta diferença é fruto do método de obtenção dos coeficientes de atividade química raoultianas utilizados no desenvolvimento do banco de dados. Estes elementos não apresentam dados imediatos de atividade química na literatura, isto é, estes dados foram calculados a partir das equações de energia livre de Gibbs apresentadas na literatura.

Uma outra explicação para esta diferença reside no erro associado à definição de gases no banco de dados através do emprego de modelos associados exclusivamente aos metais, ou seja, os gases descritos nestes bancos se comportam na solução metálica como metais. Porém como o erro associado é da ordem de 0.5% de diferença, entre os valores calculados com o banco e os gerados pela definição dos gases como metais, este modelo pode ser considerado como satisfatório.

6 SUMÁRIO

Foram desenvolvidos três bancos de dados para soluções diluídas à base de Co, Cu e Ni. Os bancos de dados foram confrontados com dados da literatura apresentando desvios da ordem de 0.5% somente para solutos gasosos, e portanto, se mostraram coerentes com a literatura^[26,27,29]. As diferenças encontradas estão relacionadas somente com o modelo termodinâmico empregado e podem ser resolvidas através da otimização dos parâmetros termodinâmicos destas espécies ou através da adição de parâmetros de segunda ordem à descrição destas espécies.

REFERÊNCIAS

- 1 WAGNER C. **Thermodynamics of Alloys**. Adison-Wesley Publishing Co. London, England, 1952.
- 2 SILVA, Y. N. **Caracterização Microestrutural e Validação de Banco de Dados Termodinâmico para Simulação de Propriedades de Ligas do Sistema Al-C-Cr-Ni**. Dissertação de Mestrado, EPUSP, junho de 2003
- 3 SAUNDERS, N. MIODOWINIK, A. P. **CALPHAD – Calculation of Phase Diagrams – A Comprehensive Guide**. Pergamon Press, 1998.
- 4 HILDEBRAND, J. H. **Solubility XII, Regular Solutions**. J. Am. Chem. Soc. V.51, pp. 51-66, 1929.
- 5 MARGULES. Sitzb. Wien. Akad., v.2, nº104, pp 1243 (1895)
- 6 SCATCHARD, G. **Equilibrium in non-electrolyte solutions in relation to the vapor pressures and densities of the components**. Chem. Revs., nº8, pp. 321-333 (1931).
- 7 GUGGENHEIM, E. A. **Thermodynamics – An Advanced Treatment for Chemists and Physicists**. Elsevier Science Publisher, 1966.
- 8 HARDY, H. K. **A sub-regular solution model and its application to some binary metallic systems**. Acta Metall., v.1, nº2, pp. 202-209 (1953)
- 9 REDLICH, O., KISTER, A. T. **Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the classification of solutions**. Ind. Eng. Chem., v.40, nº2, pp. 345-348 (1948).
- 10 DUPIN, N. **Contribution à L'évaluation Thermodynamique des Alliges Polyconstitués à Base de Nickel**. In: Thèse pour obtenir le titre de Docteur, l'Institut National Polytechnique de Grenoble, 30 Mars 1992.
- 11 HILLERT, M. **Phase Equilibria, Phase Diagram and Phase Transformation – Their Thermodynamic Basis**. Cambridge University Press, 1998.

- 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. Phys., v. 72, n°1, pp.83-88 (1975).
- 13 KOHLER, F. Monatsh. Chemie, v. 91, pp. 738, (1960).
- 14 TOOP, G. W. **Predicting Ternary Activities Using Binary Data.** Trans. Of the Metall. Soc. of AIME, v. 223, May 1965, pp. 850-855.
- 15 HILLERT, M. JANSON, B. SUNDMAN, B. AGREN, J. **A two-sublattice model for solutions with different tendency for ionization.** Metall. Trans. A, v.16A, pp 261-266, 1985.
- 16 LUPIS, C.H., ELLIOTT, J. F. **The relationship between the interaction coefficient ϵ and e .** Trans Metall Soc. AIME, v.233, pp. 257-258, 1965.
- 17 LUPIS, C.H., ELLIOTT, J. F. **Generalized interaction coefficients.** J. Iron and Steel Inst. July, 1965, pp. 739-740.
- 18 LUPIS, C.H., ELLIOTT, J. F. **Free energy, Entropy and Enthalpy Interactions Coefficients.** Trans Metall Soc. AIME, v.233, pp. 829-830, 1965.
- 19 DARKEN, L. S. **Thermodynamics of binary metallic solutions.** Trans Metall. Soc. AIME, v.237, pp. 80-89, 1967.
- 20 PINTO, E. C. O. D. **Determinação do coeficiente de atividade do cálcio em solução diluída no silício.** Tese de Doutorado EPUSP, 1995.
- 21 DARKEN, L. S.; GURRY, R. W. **Physical Chemistry of Metals.** Mc-Graw-Hill, London, 1953.
- 22 DARKEN, L. S. **Thermodynamics of ternary metallic solutions.** Trans Metall. Soc. AIME, v.237, pp. 90-96, 1967.
- 23 HILLERT, M. **A modified regular-solution model for terminal solutions.** Metall. Trans. A., v.17A, pp. 1978-1979, 1986.
- 24 **Banco de dados SSUB do programa ThermoCalc®, versão N, 1997.**
- 25 SIGWORTH, G.K., ELLIOTT, J. F. **The thermodynamics of dilute solutions of cobalt alloys.** Can. Metall. Quaterly, v.15, n.2 pp, 123-127, 1976.
- 26 SIGWORTH, G.K., ELLIOTT, J. F. **The thermodynamics of dilute solutions of cooper alloys.** Can. Metall. Quaterly, v.13, n.3 pp, 455-461, 1974.
- 27 SIGWORTH, G.K., ELLIOTT, J. F. **The thermodynamics of dilute solutions of iron alloys.** Metal Science, v.8, pp. 298-310, 1974.
- 28 SIGWORTH, G.K., ELLIOTT, J. F. **The thermodynamics of dilute solutions of nickel alloys.** The Metallurgical Soc. Of CIM, v. 1977, pp. 104-110, 1977.