

MODELAMENTO TERMODINÂMICO DO SISTEMA NiO-CaO USANDO O MODELO QUASE-QUÍMICO DE CÉLULAS DE KAPOOR-FROHBERG-GAYE*

Flávio Beneduce¹
Alexandre Bellegard Farina²

Resumo

O conhecimento das características termodinâmicas do sistema NiO-CaO é de fundamental importância no modelamento do equilíbrio metal-escória-refratário para a elaboração de ligas à base de níquel em fornos elétricos a arco assim como para o desenvolvimento de base de dados consistente para a extração de níquel de minérios lateríticos. O modelamento existente para a escória líquida, baseado no modelo quase-químico modificado por Pelton e Blander, não pode ser utilizado diretamente na base de dados SLAG usada pelo programa Thermo-Calc pois utiliza um outro modelo termodinâmico para a fase escória. O presente trabalho apresenta o modelamento do sistema NiO-CaO usando o modelo quase-químico de células de Kapoor-Frohberg-Gaye para a fase escória líquida. Os dados utilizados neste modelamento foram atividades das espécies químicas nas fases sólidas, composições *solvus* em várias temperaturas e parâmetros magnéticos da fase NiO. A otimização foi feita com o módulo PARROT[®] do programa Thermo-Calc[®]. Os resultados obtidos da otimização ajustaram-se bem aos dados experimentais apresentados na literatura. **Palavras-chave:** sistema CaO-NiO system, otimização termodinâmica, Kapoor-Frohberg-Gaye.

THERMODYNAMIC ASSESSMENT OF THE CaO-NiO SYSTEM USING THE QUASI-CHEMICAL CELL MODEL OF KAPOOR-FROHBERG-GAYE

Abstract

The knowledge of the thermodynamic features of the NiO-CaO system is of fundamental importance to the modelling of metal-slag-refractory equilibrium of Ni-based alloys melting process in electric arc furnaces as well as for development a self-consistent multi-component thermodynamic database for nickel extraction from laterite ores. The existing assessment for liquid slag, based on the quasichemical model modified by Pelton and Blander cannot be in the SLAG database used by Thermo-Calc software which is based on a different thermodynamic model to slag phase. The present work presents the modelling of CaO-NiO using the quasichemical cell model of Kapoor-Frohberg-Gaye for the liquid slag phase. The data utilized for this modelling were activities, *solvus* compositions as well as magnetic parameters of the phase NiO. The optimization was performed with the PARROT[®] module of Thermo-Calc[®] software. The results obtained, the phase diagram and the activities diagrams, are in good agreement with the literature data.

Keywords: CaO-NiO system, thermodynamic assessment, Kapoor-Frohberg-Gaye.

¹ Engenheiro Metalurgista, Doutor, Professor, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, São Paulo, Brasil.

² Engenheiro Metalurgista, Doutor, Engenheiro Pesquisador Sr., Centro de Pesquisa e Desenvolvimento, Villares Metals S/A, Sumaré, São Paulo, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Inovações e melhorias nas plantas industriais têm permitido que algumas ligas à base de níquel tradicionais (deformáveis), como por exemplo as ligas UNS N06625 (Inconel 625), UNS N07751 (Inconel X-750) e UNS N08825 (Incoloy 825), anteriormente, fundidas exclusivamente em fornos de indução à vácuo (VIM), passassem a ser fundidas em fornos elétricos à arco (EAF) ou fornos de indução ao ar. Estas inovações trouxeram grandes vantagens técnicas e econômicas à produção industrial de ligas de níquel. Entretanto, pouco é conhecido a respeito da interação metal/escória nestes sistemas já que, naturalmente, as escórias devem conter teores apreciáveis de NiO. Conseqüentemente, o conhecimento das características termodinâmicas dos sistemas contendo NiO é de fundamental importância para o modelamento de processo envolvendo a fase escória, incluindo aí o processo de refusão por eletro-escória (ESR), usual em ligas à base de Ni. Prostakova et al.[1] e Woo et al.[7] o processo pirometalúrgico de produção de Ni e FeNi a partir de minérios lateríticos. Apesar de o sistema NiO-CaO já ter sido modelado termodinamicamente por Prostakova et al.[1] utilizando, para a escória líquida, o modelo quase-químico modificado por Pelton [5-6], os dados não são compatíveis com o banco de dados SLAG, usado no Thermo-Calc[®] que utiliza, para a fase escória líquida, o modelo quase-químico de células de Kapoor-Frohberg-Gaye. O objetivo do presente trabalho é realizar a otimização termodinâmica do sistema NiO-CaO utilizando o modelo quase-químico de células de Kapoor-Frohberg-Gaye.

2 SISTEMA NiO-CaO

O diagrama de equilíbrio de fase do sistema pseudo-binário NiO-CaO é um sistema eutético simples. Tikkanen (citado por Smith et al.[4]) reportou um ponto eutético na temperatura de 1720°C e uma fração molar de CaO de 0,42. Smith et al.[4] determinou o invariante na mesma concentração de CaO porém na temperatura de 1695°C. Os limites de solubilidade no sólido foram determinadas por diversos pesquisadores [1,4,9] com divergências, como pode ser observado na **Tabela 1**.

As atividades dos componentes nas soluções sólidas foram obtidas por Raghavan [3] e Rog et al.[2]. Em ambos trabalhos é observado um forte desvio positivo da idealidade. Os dados de Rog et al. [2], como apontado por Prostakova et al. [1], sugerem limites de solubilidade no sólido muito maiores que os observados por outros autores [1,4], a ponto de não ter sido utilizado por Prostakova et al.[1] na sua otimização. A **Tabela 2** apresenta as atividades utilizadas a 1313K no presente trabalho incluindo os dados de Rog et al.[2].

Tabela 1. Limites de solubilidade no sólido do sistema NiO-CaO

T (°C)	%NiO _{CaO} (mol%)		%NiO _{NiO} (mol%)	%CaO _{NiO} (mol%)		Ref.
1100	0,8			2,5		[4]
1200	2,1		96,5			[1]
	1,2	2,0*		3,7	4,0*	
1300	2,2		4,95*	5,2		[4]
1346	2,6			7,4		
1352	6,6			6,7		[9]
1400	5,5		90,7			[1]
	3,6	8,3*		6,7	7,6*	
1410	7,9			8,7		
1420	8,2			9,0		
1423	8,3			9,1		[9]
1481	5,0			12,0		
	6,6			11,0		
1485	11,4*			10,2*		[4]
1500	5,8			9,3		[4]
1524	6,4			14,0		
1527	6,5			16,0		[9]
	5,4			14,0		
1600	8,4			12,6		[4]
	9,3		85,2			[1]
1695"	11,0			17,0		[4]

*Tikkanen (citado por Smith et al.[4])

Tabela 2. Atividade do CaO em função da fração molar de CaO a 1313K (ref. CaO sólido)

X _{CaO}	a _{CaO}	
	Raghavan[3]	Rog et al.[2]
0,015	0,746	
0,020		0,081
0,050	0,980	0,190
0,080		0,310
0,100	0,977	0,323
0,150		0,893
0,400		0,909
0,500	0,979	
0,620		0,911
0,800		0,909
0,890		0,908
0,900	0,975	
0,920		0,930
0,950		0,954
0,975	0,977	
0,980		0,982

3 MODELOS TERMODINÂMICOS UTILIZADOS

A fase líquida (SLAG) foi modelada segundo o modelo quase-químico de células de Kapoor-Frohberg-Gaye. Este modelo considera a existência de células compostas de cátions e ânions (oxigênio) que podem ser simétricas ($Ca-O-Ca$ e $Ni-O-Ni$) e assimétricas ($Ca-O-Ni$). Essas células estão aleatoriamente distribuídas na solução. As energias livres de formação das células simétricas são iguais às energias livres de formação dos óxidos líquidos puros. A energia livre da célula mista (assimétrica) e a interação entre as células simétricas, que podem ser dependentes

da composição, são parâmetros a serem otimizados. As energias associadas à formação das células simétricas são W_{NiNi}^0 e W_{CaCa}^0 e da assimétrica W_{NiCa}^0 . As frações de células do sistema como R_{NiNi} , R_{CaCa} e R_{NiCa} , onde $R_{NiNi} + R_{NiCa} + R_{CaCa} = 1$. A energia livre molar da fase é avaliada pela **Equação 1** [10].

$$\begin{aligned}
 {}^{SLAG}G = & +W_{NiNi}^0(cX_{NiO} - R_{NiCa}^0) + W_{NiCa}^0 R_{NiCa}^0 + W_{CaCa}^0(cX_{CaO} - R_{NiCa}^0) \\
 & - RT \left[\frac{a}{c}(cX_{NiO} + dX_{CaO}) \ln \left(\frac{cX_{NiO} + dX_{CaO}}{cX_{NiO}} \right) - dX_{CaO} \ln \left(\frac{dX_{CaO}}{cX_{NiO}} \right) \right] \\
 & - 2RT \left[cX_{NiO} \ln \left(\frac{cX_{NiO}}{cX_{NiO} + dX_{CaO}} \right) - dX_{CaO} \ln \left(\frac{dX_{CaO}}{cX_{NiO} + dX_{CaO}} \right) \right] \\
 & + RT \left[(cX_{NiO} - R_{NiCa}^0) \ln \left(\frac{cX_{NiO} - R_{NiCa}^0}{cX_{NiO} + dX_{CaO}} \right) + R_{NiCa}^0 \ln \left(\frac{R_{NiCa}^0}{cX_{NiO} + dX_{CaO}} \right) \right] \\
 & + (dX_{CaO} - R_{NiCa}^0) \ln \left(\frac{dX_{CaO} - R_{NiCa}^0}{cX_{NiO} + dX_{CaO}} \right)
 \end{aligned}
 \tag{Equação 1}$$

Os cálculos das frações de células são realizados segundo uma função de partição, a qual é dependente da energia de interação entre células (E_{NiNi}^0 , E_{NiCa}^0 e E_{CaCa}^0), são apresentados nas **Equações 2 e 3**.

$$R_{NiCa}^0 = \frac{\phi^2(cX_{NiO} + dX_{CaO}) + \sqrt{(\phi^2 cX_{NiO} - \phi^2 dX_{CaO}) - 4\phi^2 cX_{NiO} dX_{CaO}}}{2(\phi^2 - 1)}
 \tag{Equação 2}$$

$$R_{NiNi}^0 = cX_{NiO} - R_{NiCa}^0 \quad e \quad R_{CaCa}^0 = dX_{CaO} - R_{NiCa}^0
 \tag{Equação 3}$$

Onde

$$\phi = \left[\frac{1}{RT(cX_{NiO} + dX_{CaO})} \right]^2 (cX_{NiO} E_{NiNi}^0 + dX_{CaO} E_{NiCa}^0)(cX_{NiO} E_{NiCa}^0 + dX_{CaO} E_{CaCa}^0) \exp \left(\frac{-W_{NiCa}^0}{RT} \right)$$

O modelo termodinâmico acima apresentado foi posteriormente modificado por Gaye, o qual o expandiu para avaliação de sistemas poli-aniônicos e poli-catiônicos [11]. As soluções sólidas (NiO e CaO) foram descritas termodinamicamente pelo modelo da solução substitucional-regular [8] descritas pelas **Equações 4 a 9**. Assim:

$$G^{fase} = {}^{ref}G + {}^{id}G + {}^{exc}G + {}^{mag}G
 \tag{Equação 4}$$

$${}^{ref}G^{fase} = x_{NiO} {}^{ref}G_{NiO} + x_{CaO} {}^{ref}G_{CaO}
 \tag{Equação 5}$$

Onde: ${}^{ref}G_i = {}^{SER}G_i$

$${}^{id}G^{fase} = R \cdot T [x_{NiO} \cdot \ln x_{NiO} + x_{CaO} \cdot \ln x_{CaO}]
 \tag{Equação 6}$$

$${}^{exc}G^{fase} = x_{NiO} \cdot x_{CaO} \cdot L^{fase}
 \tag{Equação 7}$$

O parâmetro de interação é descrito por um polinômio de Redlich-Kister (**Equação 5**).

$$L^{fase} = {}^0L^{fase} + {}^1L^{fase}(x_{NiO} - x_{CaO}) + \dots + {}^vL^{fase}(x_{NiO} - x_{CaO})^v \quad \text{Equação 8}$$

$$\text{Onde: } {}^vL^{fase} = a + bT + \dots \quad \text{Equação 9}$$

A **Equação 10** apresenta o cálculo da contribuição do magnetismo à energia livre [8].

$${}^{mag}G^{NiO} = R.T.\phi(\tau) \cdot \ln(\beta_0 + 1) \quad \text{Equação 10}$$

O parâmetro τ é o quociente entre a temperatura absoluta do sistema e a temperatura de Curie da solução ($\tau = T/T_c$). A temperatura de Curie da solução (T_c), o $\phi(\tau)$ e o coeficiente β_0 (momento magnético médio) do NiO foram obtidas do trabalho de Prostakova et al.[1].

Os parâmetros termodinâmicos utilizados no presente trabalho estão relacionados na **Tabela 3**. Os parâmetros GS_NiO e GS_CaO (GHSER ou ${}^{SER}G_i$) foram obtidos dos dados do SGTE [12]. Os dados experimentais foram otimizados termodinamicamente usando a técnica do CALPHAD com a ajuda do módulo PARROT do Thermo-Calc®.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na **Tabela 3** são apresentados os parâmetros termodinâmicos das fases SLAG, NiO e CaO otimizados para o sistema NiO-CaO.

Tabela 3. Parâmetros termodinâmicos utilizados no presente trabalho (J/mol).

Fase	Parâmetro	Equação
SLAG (Líquido)	${}^0G_{NiO}^{SLAG}$	GS_NIO = 50662.4 - 22.719*T - GI_NIO
	${}^0G_{CaO}^{SLAG}$	GS_CAO = 80000-27.941*T - GI_CAO
	2. ${}^0W_{NiCa}$	+V10 + V11*T + GS_NIO + GS_CAO
	${}^0E_{NiCa}$	V20
	${}^1E_{NiCa}$	V21
CaO	${}^0G_{CaO}^{CaO}$	GI_CAO*
	${}^0G_{NiO}^{CaO}$	+V30 + V31*T
	${}^0L_{CaO,NiO}^{CaO}$	V40
NiO	${}^0G_{NiO}^{NiO}$	GS_NIO**
	${}^0G_{CaO}^{NiO}$	+V50 + V51*T
	${}^0L_{NiO,CaO}^{NiO}$	V60

* 298.15K < T < 1400K: $-648652.187 + 401548.94 * T^{-1} + 299.652412 * T - 49.5234976 * T * \ln(T) - 0.0282997392 * T^2 + 1.05894251E - 07 * T^3$
 1400K < T < 3200K: $-647266.711 + 295.317001 * T - 49.0716256 * T * \ln(T) - 0.0252542056 * T^2 + 2.97808752E - 08 * T^3$
 3200K < T < 4000K: $-667160.922 + 404.235137 * T - 62.76 * T * \ln(T)$
 ** 298.15K < T < 524K: $-255476.618 + 297.571533 * T - 0.0297487 * T^2 + 589150 * T^{**}(-1) - 14808350 * T^{-2} - 49.887 * T * \ln(T)$
 524K < T < 2230K: $-255476.618 + 297.571533 * T - 0.0297487 * T^2 + 589150 * T^{-1} - 14808350 * T^{-2} - 49.887 * T * \ln(T)$

Os resultados das variáveis otimizadas estão apresentados na **Tabela 4**.

Tabela 4. Variáveis otimizadas

Variável	J/mol	J/(K.mol)
V10	3166923	
V11		1531,1418
V20	-41230,22	
V21	15646,941	
V30	-88677,570	
V31		-161,13892
V40	17625,329	
V50	-513607,97	
V51		-143,10039
V60	22025,283	

Como pode ser observado na **Figura 1**, os dados experimentais de limites de solubilidade nas fases NiO e CaO de ficaram bem ajustados no diagrama de equilíbrio principalmente aos dados de Smith et al. [4]. As linhas liquidus e as solvus acima do patamar eutético puderam ser calculadas baseadas única e exclusivamente nos dados experimentais do ponto eutético, dos limites do patamar eutético e dos pontos de fusão das substâncias puras como no trabalho de Prostakova et al. [1]. De qualquer forma, uma avaliação experimental da linha liquidus é uma condição necessária para tornar a otimização mais confiável e robusta.

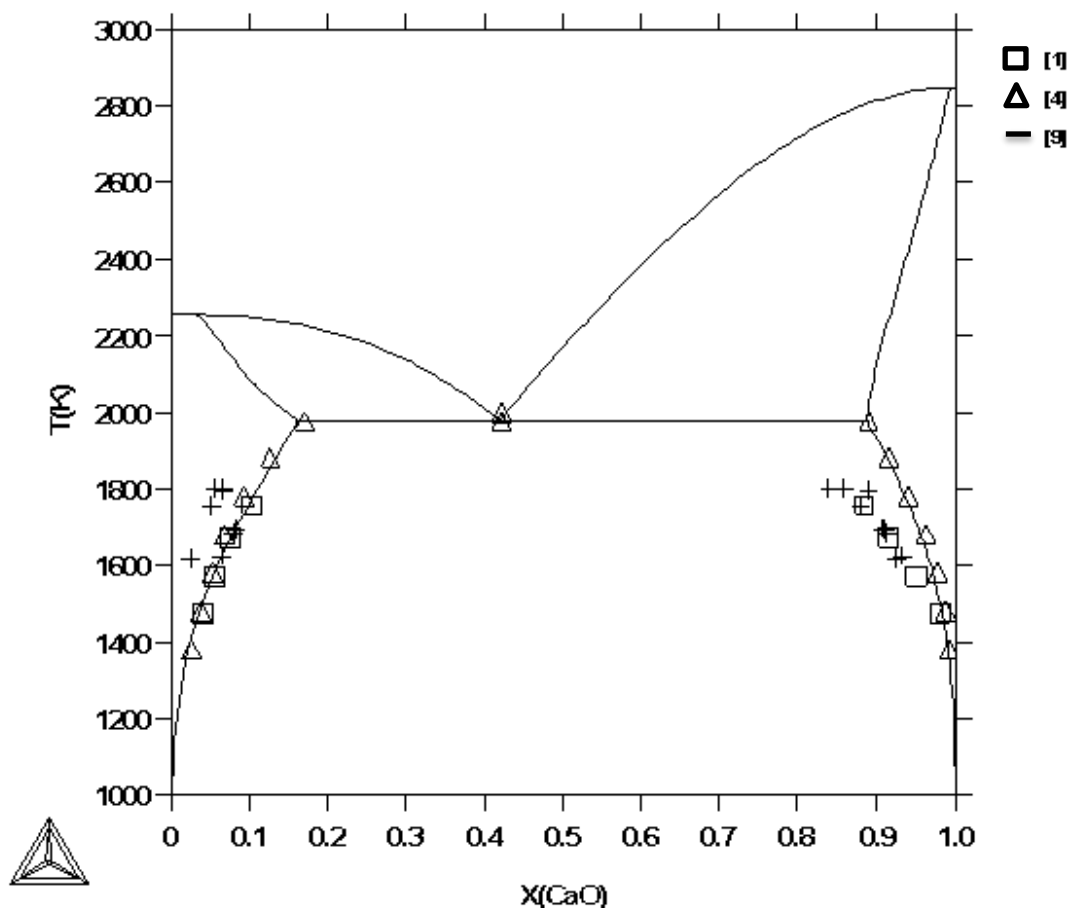


Figura 1. Diagrama de equilíbrio de fases NiO-CaO calculado.

A variação da atividade do CaO com a composição está apresentada na **Figura 2**. Nela observa-se o melhor ajuste da curva calculada com os dados de Raghavan [3]. Os dados de Rog et al. [2], mesmo tendo sido utilizados na presente otimização, não

se ajustaram à curva de atividade calculada e, conforme ressaltado por Prostakova et al. [1], impõem, aparentemente, um limite de solubilidade muito maior do que aquele apontado por Smith et al. [4].

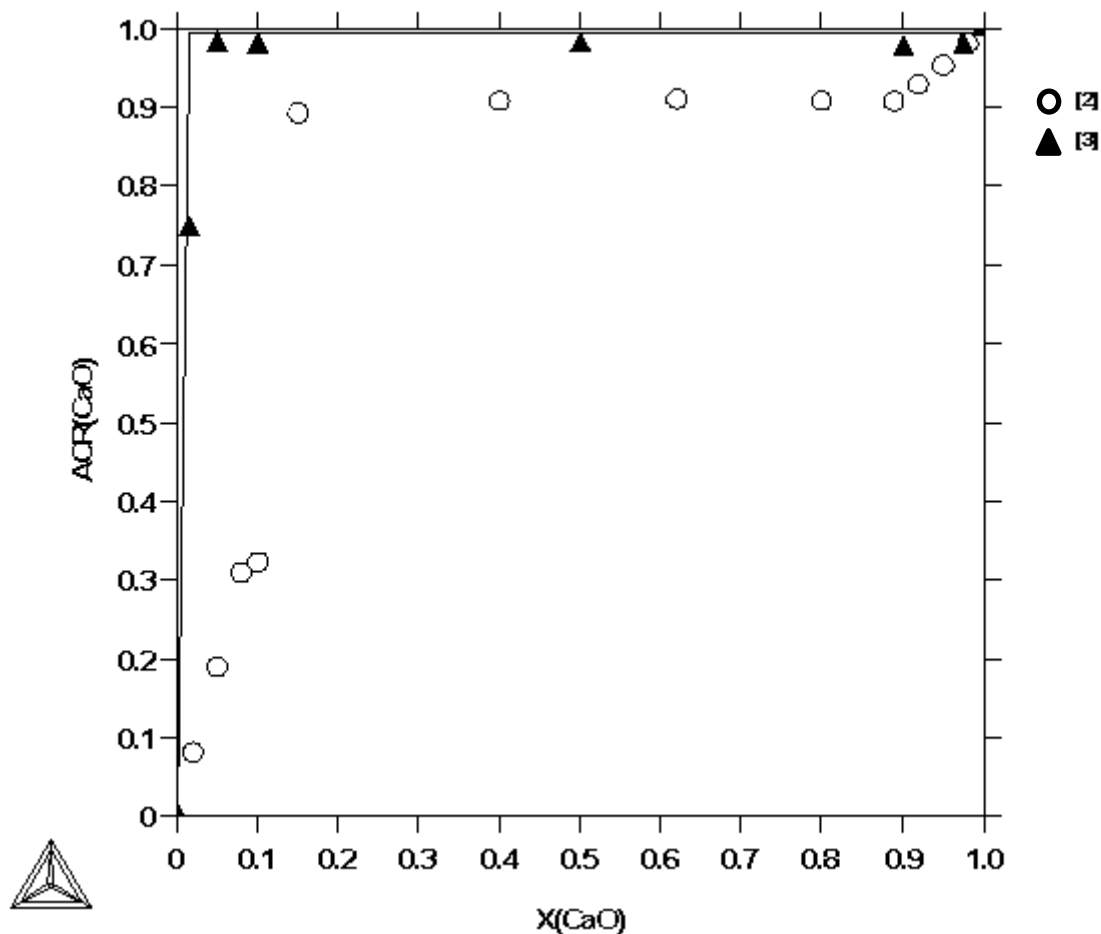


Figura 2. Variação da atividade do CaO com a composição (ref: CaO sólido) a 1313K calculada (linha) comparada com dados de literatura (pontos)

5 CONCLUSÕES

Foi possível realizar a otimização termodinâmica do líquido do sistema NiO-CaO utilizando o modelo quase-químico de células de Kapoor-Frohberg-Gaye e o sólidos pelo modelo substitucional-regular. Os dados calculados ajustaram-se adequadamente aos dados experimentais.

REFERÊNCIAS

1. Prostakova, V.; Chenb, J.; Jak, E.; Decterov, S. A. "Experimental study and thermodynamic optimization of the CaO–NiO, MgO–NiO and NiO–SiO₂ systems". CALPHAD. 2012; 37:1–10.
2. G. Rog, A. Kozłowska-Rog, M.M. Bucko, J. Chem. Thermodyn. 30 (1) (1998), p.43–47
3. S. Raghavan, J. Mater. Sci. Lett. 7 (4) (1988), p.402–404.
4. D.E. Smith, T.Y. Tien, L.H. Van Vlack, J. Am. Ceram. Soc. 52 (8) (1969), p.459–460.
5. A.D. Pelton, S.A. Decterov, G. Eriksson, C. Robelin, Y. Dessureault, Metall. Mater. Trans. B 31B (4) (2000) 651–659.
6. A.D. Pelton, P. Chartrand, Metall. Mater. Trans. A 32A (6) (2001) 1355–1360

7. Woo, D.-H.; Lee, H.-G. Jung, I.-H.. "Thermodynamic modeling of the NiO–SiO₂, MgO–NiO, CaO–NiO–SiO₂, MgO–NiO–SiO₂, CaO–MgO–NiO and CaO–MgO–NiO–SiO₂ systems". Journal of the European Ceramic Society. 2011; 31:43–59.
8. Lukas, H.L.; Fries, S.G.; Sundman, B.. Computational Thermodynamics: The Calphad Method. Cambridge University Press, 2007
9. M. Appel, J. A. Pask. Journal of The American Ceramic Society Vol. 54, No. 3, p.152-158
10. Kapoor, M. L.; Frohberg, M. G. Theoretical Treatment of Activities in Silicate Melts. Symposium on Chemical Metallurgy on Iron and Steels. 1971, pp. 17-22.
11. Gaye, H.; Welfringer, J. Second International Symposium on Metallurgical Slags and Fluxes. 1984. Lake Tahoe, Nevada: TMS-AIME., pp. 357-371.
12. DINSDALE, A.T.. SGTE data for pure elements, Calphad, v.15, p.317-425, 1991