

MODELO DE ENERGIA DE GIBBS PARA O ESPINÉLIO Al_2MnO_4 BASEADO NO FORMALISMO DA ENERGIA COMPOSTA¹

Roberto Ribeiro de Avillez²
Rogério Navarro Correia de Siqueira³
André da Costa e Silva⁴

Resumo

O pseudo-binário Al_2O_3 - MnO é de suma importância para a modelagem termodinâmica de escórias oriundas da fabricação de aços em fornos elétricos. Neste sistema, o composto Al_2MnO_4 consiste no único óxido duplo presente, sendo, desta forma, o conhecimento de sua energia de Gibbs crucial para a descrição, em nível quantitativo, do comportamento termodinâmico do referido sistema. De acordo com a proposta CALPHAD, onde as energias de Gibbs de todas as fases relevantes são otimizadas simultaneamente, erros incorporados no modelo de uma fase, podem se propagar, influenciando os valores dos parâmetros energéticos estimados para as demais fases presentes. Neste contexto, devido as elevadas temperaturas encontradas durante a formação da fase escória em fornos elétricos (tipicamente superiores a 1000°C), é esperado que o óxido em questão apresente desvios do comportamento estequiométrico, os quais podem ser tratados em nível teórico através do formalismo da energia dos compostos (*Compound Energy Modeling*). No entanto, o sucesso alcançado depende fortemente da qualidade dos modelos de energia de Gibbs empregados na descrição dos compostos limitantes, sendo o Al_2MnO_4 estequiométrico um deles. O trabalho tem por objetivo a utilização do formalismo da energia dos compostos na descrição da energia de Gibbs do óxido Al_2MnO_4 , empregando-se um modelo publicado recentemente para o cálculo da energia de sua forma estequiométrica. O modelo final foi utilizado na otimização dos dados termodinâmicos e de equilíbrio de fases existentes para o sistema Al_2O_3 - MnO. Os resultados obtidos corroboram a hipótese de que o Al_2MnO_4 se funde forma congruente. A inclusão de um modelo não estequiométrico determinou uma considerável melhoria na qualidade do ajuste, especialmente no que diz respeito aos pontos invariantes presentes no diagrama de fases do sistema em questão. Adicionalmente, o presente modelamento se mostra consistente com a possibilidade de existência de significativo excesso de alumínio na estrutura do óxido Al_2MnO_4 , quando este se encontra em equilíbrio com Al_2O_3 . Neste contexto, de acordo com os resultados obtidos, a concentração de Al^{+3} presente na estrutura da fase espinélio aumenta com a energia térmica disponível, de tal forma que à temperatura ambiente o óxido se comporta como estequiométrico.

Palavras-chave: Al_2MnO_4 ; Formalismo da energia dos compostos; Al_2O_3 -MnO; Metodologia Calphad.

GIBBS ENERGY MODEL FOR THE SPINEL Al_2MnO_4 BASED ON THE COMPOUND ENERGY FORMALISM Abstract

The pseudo-binary system Al_2O_3 -MnO is important for modeling the thermodynamic properties of slags originated during the steel making in electric arc furnaces. In this system, the compound Al_2MnO_4 is the only double oxide present, so that the knowledge of its Gibbs energy is vital for achieving a quantitative description of the thermodynamic behavior of the mentioned system. Based on the Calphad methodology, whereas the Gibbs energy of all relevant phases are optimized simultaneously, possible errors incorporated into the model of a specific phase can propagate and influence the energy parameters determined for the other phases considered. In this context, due to the significant temperatures achieved during the slag formation in electric steel industry (typically higher than 1000°C), it is expected that Al_2MnO_4 to evidence deviations from the stoichiometric behavior, which has been frequently modeled through the use of the compound energy formalism. However, the success achieved depends directly from the reliability of the Gibbs energy models applied for describing the stability of the end-member oxides, for example, stoichiometric Al_2MnO_4 . The paper proposes a Gibbs energy model for the spinel Al_2MnO_4 based on the compound energy formalism, but employing a recent developed function for describing the stoichiometric end-member. This model is then applied for the assessment of thermodynamic and phase diagram data available for the system Al_2O_3 - MnO. The results support the congruent melting of the spinel and predict that there is a possibility of stabilizing Al^{+3} in its structure when in equilibrium with Al_2O_3 . Such cationic disorder is a strong function of temperature. According to the present model, the equilibrium atomic fraction of Al^{+3} incorporated into the Al_2MnO_4 structure increases with temperature, so that at ambient temperature the stoichiometric behavior is expected.

Key-words: Al_2MnO_4 ; Compound energy formalism; Al_2O_3 -MnO; Calphad method.

¹ Contribuição técnica ao 68^o Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Engenheiro metalúrgico. PHD. Prof. Departamento de Engenharia de Materiais, PUC-Rio, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

³ Engenheiro químico. PHD. Prof. Departamento de Engenharia de Materiais, PUC-Rio, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

⁴ Engenheiro metalúrgico. PHD. Prof. do Departamento de Engenharia Metalúrgica, UFF-VR, Volta Redonda, RJ, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

No que diz respeito à modelagem do equilíbrio termodinâmico durante o refino secundário de aços produzidos em fornos elétricos, o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MnO}$ apresenta especial importância, uma vez que estes dois óxidos são constituintes frequentemente encontrados na escória oriunda do referido processo.⁽¹⁾ Não obstante sua importância para a indústria da aciaria elétrica, o diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MnO}$ tem sido alvo de grande controvérsia na comunidade científica. O único óxido duplo existente, o espinélio Al_2MnO_4 , apresenta um comportamento térmico associado por alguns autores a uma fusão do tipo congruente,^(2,3) porém para outros^(4,5) a uma decomposição peritética. Dentro do contexto da abordagem Calphad, Navarro⁽⁶⁾ demonstrou ser possível acomodar o modelo de energia de Gibbs oriundo na ocasião da base de dados SGTE⁽⁷⁾ na descrição dos dois tipos de comportamento mencionados, devendo-se, para tanto, incorporar significativos parâmetros de correção. Mais recentemente, Navarro⁽⁸⁾ demonstrou que mediante a substituição do referido modelo por uma função de energia de Gibbs fundamentada em novas medidas de capacidade calorífica à pressão constante e considerando o óxido Al_2MnO_4 como estequiométrico, apenas o cenário representado pela reação de fusão congruente pôde ser satisfeito. Na ocasião, embora a temperatura de fusão congruente calculada pelos autores (2124 K) seja muito próxima do valor experimental determinado por Jacob [3] (2114 K), desvios nos equilíbrios eutéticos calculados se fizeram evidentes – a isoterma eutética calculada no lado rico em MnO apresentou um valor 30 K abaixo do experimental, enquanto a composição do ponto eutético calculada na região rica em Al_2O_3 apresentou um valor 6% superior ao valor medido sugerido por Jacob.⁽³⁾ Baseando-se nos argumentos apresentados por Jacob,⁽³⁾ os autores sugeriram na ocasião que os desvios poderiam ser resultado da descrição da fase espinélio como estequiométrica. De fato, de acordo os dados de equilíbrio de fases publicados por Jacob,⁽³⁾ o óxido Al_2MnO_4 , deve apresentar desvios em relação ao comportamento estequiométrico para temperaturas superiores a 1873 K, exibindo, dependendo da temperatura ou composição consideradas, significativa deficiência de manganês em sua estrutura. Tal comportamento poderia ser perfeitamente descrito pelo formalismo da energia dos compostos,⁽⁹⁾ idealizado para a modelagem de propriedades termodinâmicas de fases com mais de uma sub-rede. Para tanto, é fundamental disponibilizar modelos confiáveis para a energia de Gibbs dos compostos limitantes estáveis, sendo, no caso da fase em questão, o Al_2MnO_4 o único existente.

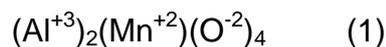
O presente trabalho tem por objetivo a proposição de um modelo para a energia de Gibbs do óxido Al_2MnO_4 em sua forma não estequiométrica, construído dentro das bases do formalismo da energia dos compostos. Neste contexto, a função de G proposta por Navarro⁽⁸⁾ será utilizada para descrever a energia do referido óxido na sua forma estequiométrica. O modelo final será então utilizado no ajuste dos dados termodinâmicos e de equilíbrio de fases existentes para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MnO}$, admitindo-se durante o ajuste apenas variações nos parâmetros da fase escória, energias dos compostos limitantes virtuais e parâmetros de interação na fase espinélio.

2 MODELAGEM TERMODINÂMICA

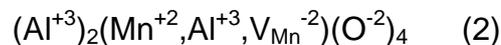
Neste tópico serão discutidas as principais características da abordagem utilizada na aplicação da proposta Calphad ao pseudo-binário $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MnO}$. Inicialmente a função representativa da energia de Gibbs do espinélio Al_2MnO_4 será descrita (tópico 2.1), a qual é seguida (tópico 2.2) pela apresentação da base de dados utilizada na obtenção dos resultados alcançados (tópico 3).

2.1 Energia de Gibbs do Al_2MnO_4 Não Estequiométrico

De acordo com os dados publicados por Jacob,⁽³⁾ o espinélio Al_2MnO_4 participa de dois equilíbrios eutéticos característicos do diagrama de fases do pseudo-binário $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MnO}$, um na região rica em Al_2O_3 e outro na região rica em MnO. De acordo com o referido autor, a fase espinélio deve apresentar um excesso de alumínio em sua estrutura para o equilíbrio da isoterma eutética na região rica em Al_2O_3 . Semelhante desvio foi detectado por Jacob⁽³⁾ para o equilíbrio envolvendo Al_2O_3 e Al_2MnO_4 a 1873 K e 1923 K na mesma região do diagrama. A fase espinélio na sua forma estequiométrica é definida por três sub-redes cristalinas, por isso sua descrição química pode ser dada de acordo com a Eq. (1).



Desvios do comportamento estequiométrico definidos pela existência de um excesso de alumínio podem ser gerados mediante a introdução de cátions de Al^{+3} na sub-rede característica do manganês (Eq. 2).



A introdução de cátions Al^{+3} requer a geração de vacâncias catiônicas de maneira que o princípio da eletroneutralidade possa ser localmente satisfeito. Tal fato pode ser alcançado, por exemplo, mediante a introdução de vacâncias de manganês (vacâncias catiônicas). A estrutura de defeitos no equilíbrio pode neste caso ser descrita através da Eq. (3).



Onde V_{Mn} representa uma vacância de Mn^{+2} . Desta forma, percebe-se que para cada vacância de Mn^{+2} gerada, dois cátions Al^{+3} devem ser introduzidos em posições antes ocupadas por cátions Mn^{+2} . O somatório de cargas se torna igual a zero e princípio de eletroneutralidade fica então satisfeito.

O efeito da presença de cátions Al^{+3} na sub-rede característica do manganês e a concomitante geração de vacâncias sobre as propriedades termodinâmicas da fase espinélio podem ser modelados através da construção de uma função de energia de Gibbs baseada no formalismo da energia dos compostos (*Compound Energy Formalism*). Nesta proposta, a energia de Gibbs de uma fase qualquer envolve essencialmente três termos, uma energia de referência (G^{ref}), um termo associado à variação de energia de Gibbs configuracional (mistura e distribuição dos cátions nas suas respectivas sub-redes - ΔG^{mid}) e um termo representativo da contribuição das interações entre cátions constituintes de uma mesma sub-rede, também denominado termo de excesso (G^{ex}).⁽⁹⁾

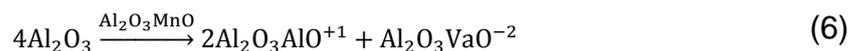
No presente trabalho, a contribuição configuracional é calculada assumindo-se uma distribuição aleatória dos cátions em cada sub-rede. Finalmente, para a modelagem do termo de excesso, consideraram-se as interações $Al^{+3} - Mn^{+2}$, $Al^{+3} - Va$ e $Mn^{+2} - Va$. Desta forma, a energia de Gibbs da fase espinélio pode então ser calculada de acordo com a Eq. (4).

$$G = G_{Al:Mn:O}^0 y_{Mn^{+2}} + G_{Al:Al:O}^0 y_{Al^{+3}} + G_{Al:Va:O}^0 y_{Va} + RT(y_{Al^{+3}} \ln y_{Al^{+3}} + y_{Va} \ln y_{Va} + y_{Mn^{+2}} \ln y_{Mn^{+2}}) + L_{Al,Mn}^0 y_{Al^{+3}} y_{Mn^{+2}} + L_{Al,Va}^0 y_{Al^{+3}} y_{Va} + L_{Mn,Va}^0 y_{Mn^{+2}} y_{Va} \quad (4)$$

Onde $G_{Al:Mn:O}^0$, $G_{Al:Al:O}^0 y_{Al^{+3}}$, e $G_{Al:Va:O}^0$ representam, respectivamente, as energias de Gibbs de formação dos compostos limitantes Al_2MnO_4 , $(Al_2AlO_4)^{+1}$, $(Al_2VaO_4)^{-2}$, e $L_{Al,Mn}^0$, $L_{Al,Va}^0$, e $L_{Mn,Va}^0$, respectivamente, os parâmetros energéticos característicos das interações $Al^{+3} - Mn^{+2}$, $Al^{+3} - Va$ e $Mn^{+2} - Va$. Para a descrição da energia de Gibbs do composto limitante Al_2MnO_4 será utilizada a função proposta por Navarro⁽⁸⁾ (Eq. 5). Por sua vez, as energias de Gibbs dos demais compostos limitantes não podem ser determinadas experimentalmente, uma vez que os mesmos se tratam de compostos virtuais (não estáveis). Tais parâmetros devem ser estimados juntamente com os parâmetros da fase escória durante a implementação da abordagem CALPHAD (tópico 3).

$$G_{Al:Mn:O}^0 = -2014360 + 2265.7T - 295.5T \ln T - 15731.2\sqrt{T} - \frac{8854450}{T} + \frac{625042000}{T^2} \quad (5)$$

A escassez de dados experimentais no que diz respeito aos equilíbrios onde um excesso de alumínio na estrutura da fase Al_2MnO_4 se faz presente serve de motivação para o estabelecimento de relações que venham a eliminar parâmetros do ajuste. No presente caso, tal fato pode ser alcançado mediante uma reformulação da Eq. (3) (Eq. 6), na qual se consideram os componentes do sistema (Al_2O_3 e MnO) ao invés das espécies presentes (Mn^{+2} , Al^{+3} e Va).



Convém observar que a Eq. (6) garante a preservação do número de sítios envolvidos, bem como se encontra em concordância com o princípio de eletroneutralidade. Esta equação possibilita estabelecer uma relação entre as energias de Gibbs dos compostos virtuais em questão ($Al_2AlO_4^{+1}$ e $Al_2VaO_4^{-2}$) e a energia de Gibbs do óxido Al_2O_3 , bem estabelecida nas bases de dados termodinâmicos (Eq. 7).

$$G_{Al_2O_3} = 0.5G_{Al_2AlO_4^{+1}} + 0.25G_{Al_2VaO_4^{-2}} + RT(0.5 \ln 0.5 + 0.25 \ln 0.25) \quad (7)$$

Em essência a Eq. (7) representa a condição de equilíbrio químico para a reação representada pela Eq. (6), considerando-se que a atividade química da alumina é igual à unidade e que as atividades químicas dos compostos virtuais são numericamente iguais às suas frações molares. Como, para quatro moles de Al_2O_3 , dois moles de $Al_2AlO_4^{+1}$ e um mol de $Al_2VaO_4^{-2}$ são produzidos, se todo o Al_2O_3 disponível no início for consumido durante o processo, as frações dos referidos compostos virtuais serão, ao final do mesmo, respectivamente iguais a 2/4 e 1/4, resultando no termo entrópico presente no lado direito da Eq. (6). Desta forma,

ajustando-se o valor da energia de Gibbs do composto $\text{Al}_2\text{AlO}_4^{+1}$ mediante o emprego da proposta Calphad, a energia de Gibbs do composto virtual remanescente pode ser calculada de acordo com a Eq. (8). Esta relação foi incorporada à macro construída para o ajuste dos dados experimentais considerados no presente trabalho (tópico 2.3).

$$G_{\text{Al}_2\text{VaO}_4^{-2}} = 4G_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 2G_{\text{Al}_2\text{AlO}_4^{+1}} + 23.0527T \quad (8)$$

2.2 Modelos para a Fase Escória, Al_2O_3 MnO

Além do óxido Al_2MnO_4 , a implementação da proposta Calphad requer modelos para os óxidos Al_2O_3 , MnO e para a fase escória. No caso das fases alumina (Al_2O_3) e manganosita (MnO), empregaram-se os mesmos modelos utilizados por Navarro,⁽⁸⁾ ambos oriundos da base de dados SGTE⁽⁹⁾ e que consideram os mencionados óxidos como estequiométricos. No caso da fase escória, o modelo de Kapoor-Frohberg-Gaye⁽¹⁰⁾ foi utilizado. Com base nos resultados publicados por Navarro,⁽⁸⁾ quatro parâmetros são considerados para a descrição da fase escória, dois associados à energia de formação de células assimétricas ($\text{Al}^{+3} - \text{O}^{-2} - \text{Mn}^{+2}$) e dois à diferença entre a energia de interação entre cátions Al^{+3} e Mn^{+2} em células assimétricas e a energia de interação nas células simétricas existentes ($\text{Al}^{+3}-\text{O}^{-2}-\text{Al}^{+3}$ e $\text{Mn}^{+2}-\text{O}^{-2}-\text{Mn}^{+2}$). Convém comentar, que durante o ajuste, os parâmetros publicados por Navarro⁽⁸⁾ para a fase escória foram considerados como valores iniciais.

2.3 Dados Termodinâmicos e de Diagrama de Fases Considerados

No presente trabalho empregou-se em essência o mesmo conjunto de dados termodinâmicos (atividades químicas medidas por Sharma e Richardson⁽¹¹⁾ em 1873 K e Jacob⁽³⁾ em 1873 K e 1923 K) e diagramas de fases⁽³⁾ utilizados por Navarro.⁽⁸⁾ No entanto, de maneira a incorporar o efeito do comportamento não estequiométrico do óxido Al_2MnO_4 sobre as condições de equilíbrio estabelecidas para o pseudo-binário $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MnO}$, os presentes autores optaram por incorporar no ajuste dados de patamares de isoatividade e frações molares de MnO na fase espinélio determinados por Jacob [3] em diferentes temperaturas. Adicionalmente, dada a importância da utilização de dados de atividade química para o ajuste de modelos de energia de Gibbs, os autores decidiram por incluir alguns patamares de isoatividade associados aos equilíbrios $\text{Al}_2\text{MnO}_4 - \text{Escória}$ e $\text{MnO} - \text{Escória}$, não incorporados por Navarro⁽⁸⁾ durante o acesso do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MnO}$ (Tabela 1).

Todos os dados mencionados são então otimizados mediante o emprego da metodologia Calphad, variando-se os parâmetros energéticos característicos da fase escória, as energias de Gibbs dos compostos limitantes virtuais presentes no modelo de referência proposto para o Al_2MnO_4 não estequiométrico ($\text{Al}_2\text{AlO}_4^{+1}$ e $\text{Al}_2\text{VaO}_4^{-4}$), bem como os parâmetros de interação presentes no modelo de energia de excesso para a mesma fase. Durante o ajuste, empregou-se o módulo Parrot e um algoritmo de minimização global, ambos disponíveis através do software Thermocalc - versão "S".

Tabela 1. Dados adicionais incorporados no ajuste

Equilíbrio	Dado experimental ⁽³⁾	Observações
$Al_2O_3 + Al_2MnO_4$	T = 1923 K, a(MnO)=0.20, x(Al_2MnO_4 , MnO)=0.47	Medida de atividade química
$Al_2O_3 + Al_2MnO_4$	T = 1873 K, a(MnO)=0.19, x(MnO, Al_2MnO_4)=0.48	Medida de atividade química
$Al_2O_3 + Al_2MnO_4$	T = 1923 K, x(Al_2MnO_4 , MnO) = 0.47	Linha Solidus
$Al_2O_3 + Al_2MnO_4$	T = 1873 K, x(Al_2MnO_4 , MnO) = 0.48	Linha Solidus
$Al_2O_3 + Al_2MnO_4 +$ Escória	T = 2030 K, x(Al_2MnO_4 , MnO)=0.46, x(Escória, MnO)=0.34	Eutético
$Al_2MnO_4 +$ Escória	T = 1923 K, a(MnO)=0.55, x(Escória, MnO)=0.68, x(Al_2MnO_4 , MnO)=0.50	Medida de atividade química
$Al_2MnO_4 +$ Escória	T = 1873 K, a(MnO)=0.68, x(Al_2MnO_4 , MnO)=0.50, x(Escória, MnO)=0.70	Medida de atividade química
MnO + Escória	T = 1923 K, a(MnO)=0.97, x(Escória, MnO)=0.83	Medida de atividade química
MnO + Escória	T = 1923 K, a(MnO)=0.97, x(Escória, MnO)=0.8	Medida de atividade química

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

De acordo com os resultados alcançados, pode-se perceber que a modificação proposta no presente trabalho para a representação das propriedades termodinâmicas da fase espinélio (Eq. 2, 3 e 6) permitiu que um satisfatório ajuste das propriedades do pseudo-binário Al_2O_3 -MnO, tanto no que diz respeito ao diagrama de fases (Figura 1b), quanto no que diz respeito às atividades químicas de MnO (Figura 2b). A título de comparação, os resultados publicados por Navarro⁽⁸⁾ foram inseridos nas respectivas figuras. Colocando-se o diagrama de fases em foco, percebe-se que o novo ajuste resultou em uma descrição mais próxima da informação experimental, tanto no que tange os pontos da linha líquidus quanto os equilíbrios invariantes presentes (eutéticos e fusão congruente). A temperatura de fusão congruente calculada com o presente ajuste, por exemplo, se mostra mais próxima do valor medido por Jacob.⁽³⁾ Da mesma forma, as temperaturas e composições dos pontos associados às isotermas eutéticas calculados apresentaram valores mais próximos dos publicados por Navarro et al.⁽⁸⁾ (Tabela 2). Adicionalmente, os pontos incluídos na região $Al_2O_3 - Al_2MnO_4$ (linha solidus do diagrama) puderam ser quantitativamente descritos na presente abordagem, sugerindo que a estrutura de defeitos sugerida para explicar os desvios do estado estequiométrico reportados por Jacob [3] apresenta coerência. De forma consistente

com o esperado e de acordo com os comentários do último autor, o mencionado fenômeno deve ser influenciado pela temperatura, sendo tão mais expressivo quanto maior for a temperatura de equilíbrio. De fato, para temperaturas inferiores a 1200 K, apenas um pequeno excesso de Al^{+3} é tolerado na estrutura do espinélio em questão.

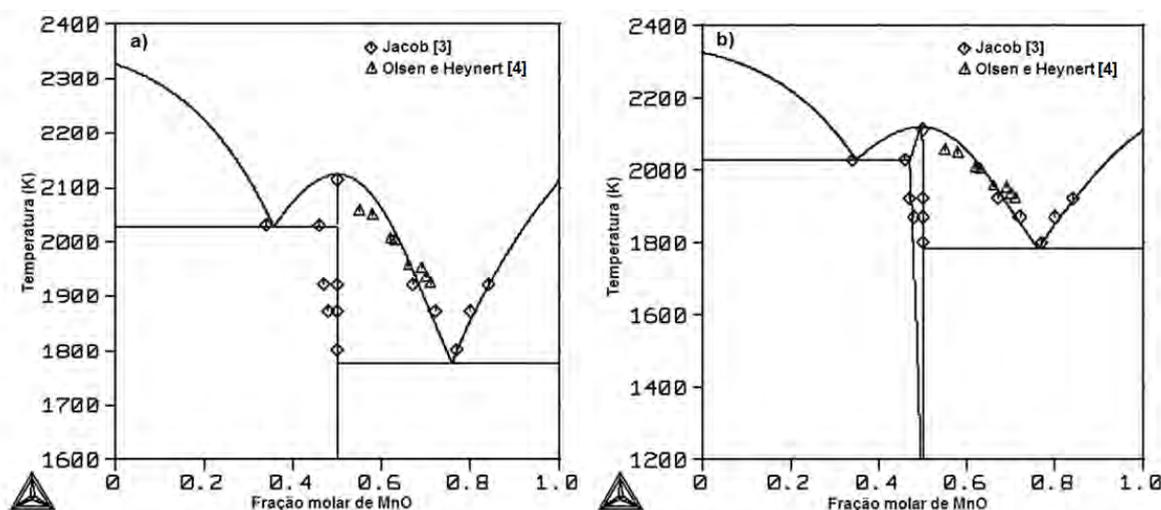


Figura 1. Diagrama para o sistema Al_2O_3 -MnO: a) Navarro;⁽⁸⁾ b) presente trabalho

Tabela 2. Pontos invariantes característicos do sistema Al_2O_3 - MnO

Ponto invariante	Dado experimental ⁽³⁾	Presente ajuste	Navarro ⁽⁸⁾
Al_2MnO_4 – Escória	T=2114 K, X(MnO,Al ₂ MnO ₄)= 0.5	T= 2121 K, X(MnO,Al ₂ MnO ₄)=0.5	T = 2124 K, X(MnO,Al ₂ MnO ₄)=0.5
Al_2MnO_4 - Al_2O_3 - escória	T=2030 K, x(MnO,Escória)=0.34, X(MnO,Al ₂ MnO ₄)=0.46	T=2030 K, x(MnO,Escória)=0.35, X(MnO,Al ₂ MnO ₄)=0.47	T= 2028 K, x(MnO,Escória)=0.36 x(MnO,Al ₂ MnO ₄)=0.5
Al_2MnO_4 - MnO - Escória	T=1802 K, x(MnO,Escória)=0.77, x(MnO,Al ₂ MnO ₄)=0.5	T= 1783 K, x(MnO,Escória)= 0.76 x(MnO,Al ₂ MnO ₄)=0.5	T=1778 K, x(MnO,Escória)=0.76 x(MnO,Al ₂ MnO ₄)=0.5

No que diz respeito aos dados de atividade química, se observa que o modelamento conduzido no presente trabalho resultou em valores de atividade química de MnO em concordância com os dados experimentais utilizados no ajuste (Figuras 2b). Convém observar a expressiva proximidade entre os patamares de isoatividade calculados para os equilíbrios Al_2MnO_4 - Escória e MnO - Escória e os valores publicados por Jacob.⁽³⁾ No que tange o equilíbrio Al_2O_3 - Al_2MnO_4 , observa-se que o patamar de isoatividade calculado se mostra uma ordem de grandeza inferior ao valor medido por Jacob.⁽³⁾ Convém comentar que o referido autor reportou desvios em relação ao comportamento estequiométrico para a fase alumina Al_2O_3 . Neste contexto, Jacob⁽³⁾ detectou a presença de manganês na estrutura deste composto. Semelhante possibilidade não foi explorada no presente trabalho.

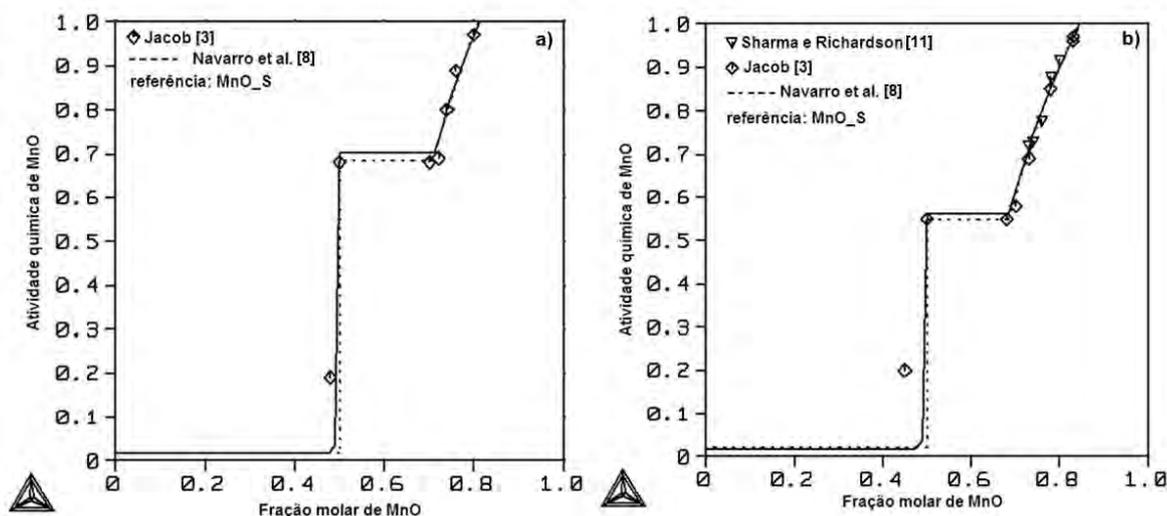


Figura 2. Atividade química de MnO: a) 1873 K, b) 1923 K

Ao se tratar a fase alumina como estequiométrica, a atividade MnO total na referida condição de equilíbrio deve ser igual a zero, uma vez que a fração de MnO presente nesta fase é nula. De fato, o valor calculado no presente trabalho se mostra inferior ao erro máximo assumido durante o ajuste dos dados (± 0.02), indicando, novamente, que a presente modelagem apresenta total consistência termodinâmica. Naturalmente, o mesmo comportamento é observado para a modelagem considerando-se o Al_2MnO_4 estequiométrico (Figura 2a).

Ainda no que diz respeito aos dados de atividade química, convém observar que ambas as modelagens apresentam resultados equivalentes. Isso era esperado, pois, de acordo com os dados publicados por Jacob,⁽³⁾ o desvio da condição estequiométrica não deveria apresentar influência sobre o comportamento termodinâmico para frações mássicas de MnO iguais ou superiores a 0.5. O desvio pouco significativo, porém, ligeiramente superior ao observado para o patamar Al_2MnO_4 -Escória encontrado na presente modelagem pode ser perfeitamente explicado pela natureza da metodologia Calphad. Como não existem muitos dados na região rica em Al_2O_3 , por exemplo, que permitissem incorporar desvios do comportamento estequiométrico para a fase alumina, pequenos erros incorporados nos parâmetros da fase espinélio são propagados, podendo-se perturbar ligeiramente o valor do patamar de isoatividade calculado.

Tabela 3. Parâmetros estimados

Fase	Navarro ⁽⁸⁾	Presente ajuste
Escória	$W_{\text{Al},\text{Mn}} = -31787.829 - 32036.833.x(\text{Al}^{+3})$ $E_{\text{Al},\text{Mn}} = -21255.084 + 20056.414.x(\text{Al}^{+3})$	$W_{\text{Al},\text{Mn}} = -25716.614 - 32537.930.x(\text{Al}^{+3})$ $E_{\text{Al},\text{Mn}} = -23109.454 + 20099.511.x(\text{Al}^{+3})$
Al_2MnO_4	Modelo estequiométrico	$G_{\text{Al}:\text{Al}:0}^0 = +41341.193$ $L_{\text{Al},\text{Mn}}^0 = +115553.056$ $L_{\text{Al},\text{Va}}^0 = +134483.354$ $L_{\text{Mn},\text{Va}}^0 = -118221.582$

Os parâmetros estimados no presente ajuste podem ser contemplados na Tabela 3. Na mesma tabela foram inseridos os parâmetros obtidos para a fase escória por Navarro.⁽⁸⁾ Observa-se que a energia de Gibbs molar do composto virtual

$\text{Al}_2\text{AlO}_4^{+1}$ apresenta um valor expressivamente positivo. Isso já era esperado pela natureza essencialmente metaestável do mesmo. Além disso, os parâmetros estimados para a fase escória apresentam valores bastante similares aos propostos por Navarro,⁽⁸⁾ ou seja, foi possível incorporar o efeito da existência de defeitos catiônicos na estrutura da fase espinélio sobre a energia de Gibbs da mesma, sem que a energia de Gibbs da fase escória fosse perturbada de forma apreciável durante o ajuste. Tal fato também dá suporte à confiabilidade do modelamento conduzido no presente trabalho.

4 CONCLUSÕES

No presente trabalho, o modelo de energia de Gibbs característico da fase espinélio Al_2MnO_4 foi modificado de maneira a se poder introduzir o efeito da existência de defeitos pontuais catiônicos (presença de cátions Al^{+3} na subrede característica do Mn^{+2}) sobre suas propriedades termodinâmicas. Para tanto, empregou-se o formalismo da energia dos compostos, utilizando-se o modelo publicado por Navarro⁽⁸⁾ para a energia de Gibbs do Al_2MnO_4 em sua forma estequiométrica, um dos compostos limitantes presentes.

O novo modelo foi então utilizado no ajuste das propriedades termodinâmicas e de equilíbrio de fases disponíveis para o sistema Al_2O_3 - MnO . Os resultados indicaram melhorias na descrição dos equilíbrios invariantes presentes no diagrama de fases do referido pseudo-binário em comparação aos dados publicados por Navarro⁽⁸⁾ (Figura 1a e 1b e Tabela 2). As atividades químicas de MnO utilizadas durante o ajuste também puderam ser quantitativamente descritas, sendo o resultado obtido no presente trabalho equivalente ao obtido por Navarro⁽⁸⁾ (Figuras 2a e 2b). O valor de atividade química de MnO publicado por Jacob⁽³⁾ para o equilíbrio Al_2O_3 - Al_2MnO_4 , não pôde ser modelado, uma vez que durante a presente implementação da metodologia CALPHAD a fase alumina foi modelada como sendo estequiométrica. Por conseguinte, a atividade química de MnO no referido equilíbrio deve ser obrigatoriamente igual a zero. Neste contexto, o significativo valor medido por Jacob⁽³⁾ ($a(\text{MnO}) = 0.2$), somente poderia ser descrito uma vez permitindo-se que cátions Mn^{+2} sejam incorporados à estrutura da fase Al_2O_3 .

O modelamento conduzido no presente trabalho, não apenas corrobora a existência da fusão congruente no que diz respeito ao comportamento térmico da fase espinélio, como também sugere a possibilidade de significativas concentrações de alumínio nesta fase quando em equilíbrio com o óxido Al_2O_3 . Neste contexto, de forma consistente com o sugerido por Jacob,⁽³⁾ elevando-se a temperatura, a concentração de defeitos aumenta, sugerindo que o referido fenômeno depende da energia térmica disponível, ou seja, está intrinsecamente ligado à mobilidade dos cátions no interior da estrutura cristalina característica do óxido Al_2MnO_4 .

Agradecimentos

Os autores agradecem à Faperj, Capes e CNPq pelo suporte financeiro à realização do trabalho aqui descrito.

REFERÊNCIAS

- 1 Costa e Silva, A. Thermodynamic aspects of inclusion engineering in steels. **Rare Metals**, v. 25, p. 1-8, 2006.
- 2 Novokhatskii et al. Diagram of phase equilibrium in MnO–Al₂O₃ (corundum) system. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 11, p. 231 - 232, 1966.
- 3 Jacob, K. T. Revision of thermodynamic data on MnO–Al₂O₃ melts. **Canadian Metallurgical Quarterly**, n. 20, p. 89-92, 1981.
- 4 Jung, In – Ho et al. Thermodynamic evaluation and optimization of the MnO–Al₂O₃ and MnO–Al₂O₃–SiO₂ systems and applications to inclusion engineering. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 35 p. 259-268, 2004.
- 5 Olsen, W., Heynert, G. Die Reaktionen zwischen Eisen—Mangan—Schmelzen und den Schmelzen ihrer Aluminate. **Archiv für das Eisenhüttenwesen** Verlag Stahleisen: Düsseldorf, p. 567-575, 1955.
- 6 Navarro, R. C. S. Modelagem termodinâmica de escórias contendo TiO₂: modelo químico modificado de Kapoor-Frohberg-Gaye. **Tese de Mestrado**, Departamento de Engenharia de Materiais, PUC-Rio, agosto, 2003.
- 7 Spencer P., Ansara, I. **SGTE casebook – thermodynamics at work**. Klaus Hack (Ed.), Materials modeling series, The Institute of Materials, UK: London, 1996.
- 8 Navarro, R. C. S. Estudo do sistema Al₂O₃ – MnO: propriedades termodinâmicas do óxido Al₂MnO₄. **Tese de doutorado**, Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Setembro de 2009.
- 9 Hillert, M. The compound energy formalism. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 320, p. 161 - 176, 2001.
- 10 GAYE, H.; WELFRINGER, J. Modeling the thermodynamic properties of complex metallurgical slags. **International symposium on metallurgical slags and fluxes**, Lake Tahoe, Nevada. Proceedings...TMS-AIME, p. 357 - 375, 1984.
- 11 Sharma, R. A., Richardson F. D. Activities of manganese oxide, sulfide capacities, and activity coefficients in aluminate and silicate melts. **Transactions of the metallurgical society AIME**, v. 233, p. 1586, 1965.