

OTIMIZAÇÃO DO TERNÁRIO Al_2O_3 -MNO- TiO_2 USANDO O MODELO QUASI-QUÍMICO MODIFICADO DE KAPOOR-FROHBERG-GAYE¹

Flávio Beneduce Neto²
Alexandre Bellegard Farina³
André Luiz Vasconcellos da Costa e Silva⁴
Roberto Ribeiro de Avillez⁵

Resumo

Foi feita a otimização do sistema pseudoternário Al_2O_3 -MnO- TiO_2 como continuação de trabalhos anteriores. A fase líquida foi modelada segundo a proposta de Gaye-Kapoor-Frohberg e foi realizada com auxílio do módulo PARROT do programa ThermoCalc[®], empregando dados experimentais da literatura. Os resultados obtidos mostraram-se, a princípio, satisfatórios quando comparados com os dados da literatura. Entretanto, várias correções ainda devem ser realizadas no futuro já que não foi possível ajustar convenientemente a superfície liquidus ternária e alguns invariantes importantes. O ajuste dos transformações invariantes pseudobinários através de uma otimização com dados pseudoternários mostrou-se vantajosa, obtendo-se um bom ajuste dos pontos de atividade pseudoternários e pseudobinários. Os dados termodinâmicos de Gaye et al., para o sistema Al_2O_3 -MnO, foram re-otimizados provendo uma maior coincidência com os dados atuais disponíveis na literatura.

Palavras-chave: Inclusões não metálicas; Thermocalc; Otimização

OPTIMIZATION OF THE TERNARY SYSTEM Al_2O_3 -MNO- TiO_2 USING THE MODIFIED QUASI-QUÍMICO MODEL OF KAPOOR-FROHBERG-GAYE

Abstract

An optimization of the ternary system Al_2O_3 -MnO- TiO_2 was carried out as an extension of previous work. The liquid phase was modeled according to the proposition of Gaye-Kapoor-Frohberg using the PARROT module of the ThermoCalc[®] software with experimental data from literature. The obtained results showed satisfactory when compared to the literature data. However some corrections must be done in the near future in order to adjust the ternary liquidus surface and some invariant points. The adjust of the binary invariant points with the ternary data has shown fruitful with good agreement of binary and ternary activity data. The thermodynamic data optimized by Gaye et al. for the system Al_2O_3 -MnO were re-optimized resulting in better adjustment with a more recent phase diagram data.

Key words: Non-metallic inclusions; Thermocalc; Optimization

¹ Contribuição ao 61º Congresso Internacional de Metalurgia e Materiais da ABM, 24-28 de Julho de 2006, Rio de Janeiro-RJ

² Membro da ABM, Eng. Metalúrgico, Doutor, Prof. do Centro Universitário da FEI – UNIFEI, Pesquisador do IPT-LMMC

³ Membro da ABM, Graduando em Eng. Metalúrgica EPUSP, Estagiário IPT-LMMC

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

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

1 INTRODUÇÃO

Inclusões não-metálicas são produtos inevitáveis na metalurgia dos aços. Estas inclusões têm efeito significativo sobre diversas propriedades dos aços, tais como resistência a fadiga, ductilidade, resistência à corrosão, entre outras.⁽¹⁾ Além disto, tem-se observado que inclusões não-metálicas podem alterar as transformações de fase dos aços, especialmente aquelas associadas à decomposição da austenita⁽²⁻⁴⁾ que pode ser aproveitado favoravelmente em vários tipos de metal depositado por solda na nucleação maciça de ferrita acicular e, eventualmente, na produção de produtos *near-net-shape*, com espessuras muito finas.

A termodinâmica computacional é uma ferramenta útil na obtenção do conhecimento de quais inclusões são precipitadas no aço, em função da composição química e da temperatura segundo conjunto de informações, como demonstrado anteriormente⁽⁵⁻⁷⁾. Para que a termodinâmica computacional possa ser uma ferramenta efetiva é necessário dispor de bancos de dados termodinâmicos que descrevam as propriedades termodinâmicas das fases em questão, em função da composição química e da temperatura.

Neste contexto, este trabalho visa a otimização do sistema pseudoternário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-TiO}_2$. A otimização foi realizada com auxílio do módulo PARROT do programa ThermoCalc[®], empregando dados experimentais da literatura.⁽⁸⁻¹⁶⁾

2 MODELOS TERMODINÂMICOS

A energia livre das fases dos sistemas abordados neste trabalho, foram modeladas segundo o modelo de sub-reticulados, referindo-se sempre os elementos ao seu estado padrão (SER). Os óxidos puros (Al_2O_3 , MnO e TiO_2) foram modelados como compostos puros, cuja equação de energia livre molar é dada pela equação 1.

$${}^\phi G_M = {}^0 G_\phi \quad \text{Equação 1}$$

As fases intermediárias foram modeladas como compostos estequiométricos, utilizando-se dois sub-reticulados com números de sítios equivalente aos coeficientes estequiométricos do composto, $(A)_a(B)_b$. A energia livre molar destes compostos é apresentada na equação 2.⁽¹⁷⁾

$${}^\phi G_M = {}^0 G_{A:B} \quad \text{Equação 2}$$

A fase líquida (SLAG) foi modelada segundo o modelo de células de Kapoor-Frohberg-Gaye.⁽¹⁸⁾ Segundo este modelo, a energia livre da fase líquida é calculada com base na energia livre das espécies óxidas puras e entre a interação de células definidas pela formação de estruturas simétricas ou assimétricas com relação ao átomo de oxigênio. Em uma solução pseudo-binária $AO-BO$, definem-se as células $A-O-A$ e $B-O-B$ como células simétricas e a célula $A-O-B$ como célula assimétrica. Kapoor e Frohberg propuseram termos de energia associados à formação destas células: W_{AA}^0 , W_{AB}^0 e W_{BB}^0 .⁽¹⁸⁾ Com base na termodinâmica estatística, foram definidas as frações de células do sistema como R_{AA} , R_{AB} e R_{BB} , onde $R_{AA} + R_{AB} + R_{BB} = 1$, e por conseqüência a energia livre molar da fase é avaliada pela equação 3.

$$\begin{aligned}
{}^{SLAG}G = & +W_{AA}^O(cX_{AO} - R_{AB}^O) + W_{AB}^O R_{AB}^O + W_{BB}^O(cX_{BO} - R_{AB}^O) \\
& - RT \left[\frac{a}{c} (cX_{AO} + dX_{BO}) \ln \left(\frac{cX_{AO} + dX_{BO}}{cX_{AO}} \right) - dX_{BO} \ln \left(\frac{dX_{BO}}{cX_{AO}} \right) \right] \\
& - 2RT \left[cX_{AO} \ln \left(\frac{cX_{AO}}{cX_{AO} + dX_{BO}} \right) - dX_{BO} \ln \left(\frac{dX_{BO}}{cX_{AO} + dX_{BO}} \right) \right] \\
& + RT \left[(cX_{AO} - R_{AB}^O) \ln \left(\frac{cX_{AO} - R_{AB}^O}{cX_{AO} + dX_{BO}} \right) + R_{AB}^O \ln \left(\frac{R_{AB}^O}{cX_{AO} + dX_{BO}} \right) \right] \\
& + (dX_{BO} - R_{AB}^O) \ln \left(\frac{dX_{BO} - R_{AB}^O}{cX_{AO} + dX_{BO}} \right)
\end{aligned}$$

Equação 3

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

$$R_{AB}^O = \frac{\phi^2(cX_{AO} + dX_{BO}) + \sqrt{(\phi^2 cX_{AO} - \phi^2 dX_{BO})^2 - 4\phi^2 cX_{AO} dX_{BO}}}{2(\phi^2 - 1)},$$

$$R_{AA}^O = cX_{AO} - R_{AB}^O \quad e \quad R_{BB}^O = dX_{BO} - R_{AB}^O$$

Equação 4

Onde: $\phi = \left[\frac{1}{RT(cX_{AO} + dX_{BO})} \right]^2 (cX_{AO} E_{AA}^O + dX_{BO} E_{AB}^O) (cX_{AO} E_{AB}^O + dX_{BO} E_{BB}^O) \exp \left(\frac{-W_{AB}^O}{RT} \right)$

O modelo termodinâmico acima apresentado foi posteriormente modificado por Gaye, o qual o expandiu para avaliação de sistemas poli-aniónicos e poli-catiônicos.⁽¹⁸⁾

3 DADOS EXPERIMENTAIS

Segundo Morita et al., o sistema pseudoternário Al_2O_3 -MnO-TiO₂, não apresenta fases pseudoternárias com exceção da fase líquida. Assim o estudo deste sistema pode ser simplificado aos sistemas pseudobinários que o constituem.⁽⁸⁾ Com base neste conceito, apresenta-se a seguir a descrição dos sistemas pseudobinários que constituem este sistema pseudoternário, isto é, os sistemas Al_2O_3 -MnO, Al_2O_3 -TiO₂ e MnO-TiO₂.

O sistema pseudo-binário Al_2O_3 -TiO₂⁽¹⁰⁾ é composto pelas fases: líquida (SLAG), alumina (Al_2O_3), rutilo (TiO₂) e pela fase intermediária $Al_2O_3 \cdot TiO_2$. O sistema pseudo-binário MnO-TiO₂⁽⁹⁾ é composto pelas fases: líquida (SLAG), MnO, Rutilo (TiO₂) e pelas fases intermediárias MnO-TiO₂ e 2MnO-TiO₂. O sistema pseudo-binário Al_2O_3 -MnO⁽¹⁵⁾ é composto pelas fases: líquida (SLAG), alumina (Al_2O_3), MnO e pela fase intermediária $Al_2O_3 \cdot MnO$. Na Tabela 1 apresentam-se as transformações invariantes de cada sistema pseudo-binário.

O sistema pseudobinário Al_2O_3 -MnO já foi otimizado por Gaye et al.,⁽¹⁸⁾ apresentando sua descrição completa no banco de dados SLAG. O cálculo do diagrama de equilíbrio pseudobinário deste sistema apresenta, entretanto, inconsistências com relação aos dados atuais apresentados na literatura.^(14,15) O patamar eutético do canto rico em Al_2O_3 e o ponto de fusão congruente da fase $Al_2O_3 \cdot MnO$ apresentam quase a mesma temperatura e composição, valores diferentes dos dados apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Transformações invariantes pseudobinárias do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-TiO}_2$ (resfriamento)

Invariante	X_i^*	T(°C)	Ref.	Sistema
Fusão ($\text{TiO}_2 \rightarrow \text{SLAG}$)	0.000	1841	22	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$
Eutético ($\text{SLAG} \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3.\text{TiO}_2$)	0.156	1700	10	
Fusão Congruente ($\text{Al}_2\text{O}_3.\text{TiO}_2 \rightarrow \text{SLAG}$)	0.500	1860	10	
Eutetóide ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3.\text{TiO}_2$)	0.500	1283	10	
Eutético ($\text{SLAG} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3.\text{TiO}_2$)	0.556	1843	22	
Fusão ($\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{SLAG}$)	1.000	2053	22	
Fusão ($\text{MnO} \rightarrow \text{SLAG}$)	0.000	1844	22	MnO-TiO_2
Eutético ($\text{SLAG} \rightarrow \text{MnO} + 2\text{MnO}.\text{TiO}_2$)	0.270	1410	9	
Fusão Congruente ($2\text{MnO}.\text{TiO}_2 \rightarrow \text{SLAG}$)	0.333	1420	9	
Eutético ($\text{SLAG} \rightarrow 2\text{MnO}.\text{TiO}_2 + \text{MnO}.\text{TiO}_2$)	0.420	1385	9	
Fusão Congruente ($\text{MnO}.\text{TiO}_2 \rightarrow \text{SLAG}$)	0.500	1410	9	
Eutético ($\text{SLAG} \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{MnO}.\text{TiO}_2$)	0.565	1370	9	
Fusão ($\text{TiO}_2 \rightarrow \text{SLAG}$)	1.000	1841	22	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$
Fusão ($\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{SLAG}$)	1.000	2053	22	
Eutético ($\text{SLAG} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3.\text{MnO}$)	0.667	1765	14	
Fusão Congruente ($\text{Al}_2\text{O}_3.\text{MnO} \rightarrow \text{SLAG}$)	0.500	1835	14	
Eutético ($\text{SLAG} \rightarrow \text{MnO} + \text{Al}_2\text{O}_3.\text{MnO}$)	0.220	1535	14	
Fusão ($\text{MnO} \rightarrow \text{SLAG}$)	0.000	1844	22	

*óxido de maior valência

Estes sistemas pseudobinários já foram otimizados anteriormente utilizando o mesmo modelo.^(5-7,19) Os sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ e MnO-TiO_2 , não apresentam descrição da fase líquida, do rutilo e dos compostos intermediários. Os dados termodinâmicos utilizados para os compostos intermediários são provenientes do SSUB. A descrição do rutilo foi recentemente modificada por Siqueira⁽¹⁹⁾ e será utilizada neste trabalho. Siqueira⁽¹⁹⁾ corrigiu o ponto de fusão do rutilo, atualizando a descrição já existente no banco de dados termodinâmicos SSUB3.^(19,20)

Para otimização do sistema pseudoternário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-TiO}_2$, foram empregados também dados de atividade química (pseudobinários e pseudoternários), transformações invariantes dos sistema pseudobinários e dados da superfície liquidus (experimentais e obtidos graficamente). Na Tabela 2 são apresentados os dados de modo qualitativo. A escolha dos dados experimentais seguiu o procedimento proposto por Ferro et al.⁽²¹⁾

Tabela 2. Dados empregados na otimização do sistema pseudoternário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-TiO}_2$

Invariantes	Sistema(s)	Nº	Qualidade	Ref.
Transf. invariantes	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$	3	Experimental	11
Transf. invariantes	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	4	Experimental	11
Transf. invariantes	MnO-TiO_2	5	Experimental	11
Liquidus	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	35	Experimental e Gráfica	11-13
Liquidus	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$	15	Gráfica	11
Liquidus	MnO-TiO_2	11	Experimental	11,14,15
Liquidus	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-TiO}_2$	41	Experimental	8
Atividade Química	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$	34	Experimental	16,17
Atividade Química	MnO-TiO_2	62	Experimental	18,19
Atividade Química	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-TiO}_2$	43	Experimental	8

4 PROCEDIMENTO DE OTIMIZAÇÃO

A descrição termodinâmica das fases foi obtida dos bancos de dados termodinâmicos SSUB3⁽²⁰⁾ e SLAG.⁽²⁴⁾ Quando existente no banco de dados termodinâmicos SLAG, a descrição da fase foi utilizada. Dada a inexistência da descrição do rutilo (TiO₂) e suas fases intermediárias (Al₂O₃.TiO₂, 2MnO.TiO₂ e MnO.TiO₂) do pseudoternário estudado no banco de dados SLAG, a descrição utilizada para estas fases foi obtida do banco de dados SSUB3.

Verificou-se em trabalhos anteriores,^(5,6,19) que as fases intermediárias não apresentam uma descrição compatível com os invariantes dos sistemas abordados. Deste modo optou-se por realizar uma correção na parcela entálpica da energia livre destas fases, possibilitando assim a convergência dos cálculos.

Em relação à fase intermediária Al₂O₃.TiO₂, faz-se necessária uma observação referente ao uso de duas variáveis em sua descrição. Esta fase possui um limite de estabilidade inferior denotado por um patamar eutetóide. Este limite inferior pode ser corrigido segundo dois métodos. O primeiro reside na otimização completa da função aplicando-se duas parcelas em sua correção. Estas parcelas devem consistir de uma parcela entálpica e uma parcela entrópica. O segundo método reside no uso de duas variáveis referentes à parcelas entálpicas, colocando-se uma variável antes da temperatura do patamar eutetóide e uma após a temperatura do patamar eutetóide, realizando assim uma partição na função de energia livre do composto intermediário. A principal diferença entre estes métodos relaciona-se à precisão dos dados experimentais empregados⁽⁵⁾. Quando se utiliza o primeiro método, supõe-se que os dados utilizados sejam precisos o suficiente para determinação da parcela entrópica. O segundo método necessita de uma precisão menor dos dados experimentais visto que é mais comum a medida da entalpia de um sistema à sua entropia, sendo este o método escolhido.

Verificou-se durante as otimizações que os parâmetros termodinâmicos obtidos por Gaye et al.⁽¹⁸⁾ para a descrição do sistema Al₂O₃-MnO não possibilitam a obtenção dos transformações invariantes do diagrama de equilíbrio pseudobinário da literatura.^(16,17) Eles obtiveram -7200 cal/mol e -3200 cal/mol para os parâmetros ${}^0W_{AlMn}^{SLAG}$ e ${}^0E_{Al_2O_3,MnO}^{SLAG}$, respectivamente. Deste modo, os valores dos parâmetros obtidos por Gaye et al.⁽¹⁸⁾ foram re-otimizados, colocando-se estes como variáveis iniciais⁽¹⁸⁾. Vale mencionar que os autores estavam preocupados com a otimização do líquido e a sua consistência com todo o banco de dados desenvolvido.

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

Na Tabela 3 são apresentados os parâmetros termodinâmicos otimizados para a descrição do sistema Al₂O₃-MnO-TiO₂. Uma lista dos demais parâmetros é apresentada no início da Tabela, sendo estes facilmente encontrados no banco de dados SLAG, e estes não sofreram modificações. Na Tabela 4 são apresentados os valores obtidos para as variáveis dos parâmetros otimizados.

Os compostos intermediários necessitaram de correções entálpicas para correção de suas temperaturas de fusão congruente. Com exceção do composto Al₂O₃.MnO, cuja descrição é proveniente do banco de dados SLAG, as correções efetuadas foram inferiores a 4500 cal/mol. Este valor representa uma correção inferior a 5% da energia livre do compostos. Verificou-se que a fase Al₂O₃.MnO a qual foi otimizada a partir da descrição de Gaye et al.,⁽¹⁸⁾ apresentou uma variação em relação ao parâmetro proposto

por Gaye et al. de 12437cal/mol. Este valor embora elevado, pode ser justificado em função do ponto de fusão congruente desta fase antes da otimização estar deslocado em cerca de 200°C.

Tabela 3. Parâmetros termodinâmicos para descrição do sistema Al₂O₃-MnO-TiO₂

Parâmetros Termodinâmicos (J/mol)				Ref
${}^0G_{Al_2O_3}^{Al_2O_3}$	${}^0G_{MnO}^{MnO}$	${}^0W_{Al_2O_3}^{SLAG}$	${}^0W_{MnO}^{SLAG}$	18
${}^0G_{TiO_2}^{TiO_2} - H_{Ti}^{298} - 2 \cdot H_{1/2 O_2}^{298} = -GI_{TiO_2}$		${}^0W_{TiO_2}^{SLAG} - 2 \cdot H_{Ti}^{298} - H_{1/2 O_2}^{298} = +GS_{TiO_2}$		Desenvolvidos neste trabalho
${}^0G_{Al_2O_3:MnO}^{Al_2O_3:MnO} - 2H_{Al}^{298} - 4 \cdot H_{1/2 O_2}^{298} - 2 \cdot H_{Mn}^{298} = -GI_{Al_2O_3} - GI_{MnO} + V_{10} \cdot CAL1 + 2.8 \cdot CAL1 \cdot T$				
${}^0G_{Al_2O_3:TiO_2}^{Al_2O_3:TiO_2} - 2H_{Al}^{298} - 5 \cdot H_{1/2 O_2}^{298} - H_{Ti}^{298} = +F830T + V_{30} \cdot CAL1 \quad 298.15K < T < 1556K$ $= +F830T + V_{31} \cdot CAL1 \quad 1556K < T < 6000K$				
${}^0G_{MnO:TiO_2}^{MnO:TiO_2} - H_{Mn}^{298} - 3 \cdot H_{1/2 O_2}^{298} - H_{Ti}^{298} = +F12584T + V_{20} \cdot CAL1^6$				
${}^0G_{2MnO:TiO_2}^{2MnO:TiO_2} - 2H_{Mn}^{298} - 4 \cdot H_{1/2 O_2}^{298} - H_{Ti}^{298} = +F12625T + V_{21} \cdot CAL1$				
${}^0W_{AlMn}^{SLAG} - 2 \cdot H_{Al}^{298} - 3 \cdot H_{Mn}^{298} - 6 \cdot H_{1/2 O_2}^{298} = +GS_{Al_2O_3} + 3 \cdot GS_{MnO} + V_{11} \cdot CAL1 + V_{12} \cdot CAL1 \cdot X_{Al_2O_3}$				
${}^0E_{Al_2O_3,MnO}^{SLAG} = +V_{13} \cdot CAL1 + V_{14} \cdot CAL1 \cdot X_{Al_2O_3}$				
${}^0W_{TiAl}^{SLAG} - 3 \cdot H_{Ti}^{298} - 4 \cdot H_{Al}^{298} - 12 \cdot H_{1/2 O_2}^{298} = +3 \cdot GS_{TiO_2} + 2 \cdot GS_{Al_2O_3} + V_{32} \cdot CAL1 + V_{33} \cdot CAL1 \cdot X_{TiO_2}$				
${}^0E_{TiO_2,Al_2O_3}^{SLAG} = +V_{34} \cdot CAL1 + V_{35} \cdot CAL1 \cdot X_{TiO_2}$				
${}^0W_{TiMn}^{SLAG} - H_{Ti}^{298} - 2 \cdot H_{Mn}^{298} - 4 \cdot H_{1/2 O_2}^{298} = +GS_{TiO_2} + 2 \cdot GS_{MnO} + V_{22} \cdot CAL1 + V_{23} \cdot CAL1 \cdot X_{TiO_2}$				
${}^0E_{TiO_2,MnO}^{SLAG} = +V_{24} \cdot CAL1 + V_{25} \cdot CAL1 \cdot X_{TiO_2}$				
$GS_{TiO_2} = -GI_{TiO_2} + 66944 - 31.338 \cdot T$				19

Tabela 4. Variáveis calculadas na otimização

Parâmetro	Variável	Valor (cal/mol)	Parâmetro	Variável	Valor (cal/mol)
${}^0G_{Al_2O_3:MnO}^{Al_2O_3:MnO}$	V_{10}	-23837	${}^0E_{TiO_2,MnO}^{SLAG}$	V_{24}	-5948
${}^0W_{AlMn}^{SLAG}$	V_{11}	+56309	${}^0E_{TiO_2,MnO}^{SLAG}$	V_{25}	-766
${}^0W_{AlMn}^{SLAG}$	V_{12}	-8607	${}^0G_{Al_2O_3:TiO_2}^{Al_2O_3:TiO_2}$	V_{30}	+8.8
${}^0E_{Al_2O_3,MnO}^{SLAG}$	V_{13}	-6931	${}^0G_{Al_2O_3:TiO_2}^{Al_2O_3:TiO_2}$	V_{31}	-4422
${}^0E_{Al_2O_3,MnO}^{SLAG}$	V_{14}	+5314	${}^0W_{TiAl}^{SLAG}$	V_{32}	-23837
${}^0G_{MnO:TiO_2}^{MnO:TiO_2}$	V_{20}	-438	${}^0W_{TiAl}^{SLAG}$	V_{33}	-1278
${}^0G_{2MnO:TiO_2}^{2MnO:TiO_2}$	V_{21}	+1750	${}^0E_{TiO_2,Al_2O_3}^{SLAG}$	V_{34}	-7541
${}^0W_{TiMn}^{SLAG}$	V_{22}	-11288	${}^0E_{TiO_2,Al_2O_3}^{SLAG}$	V_{35}	+4094
${}^0W_{TiMn}^{SLAG}$	V_{23}	+750			

No sistema Al₂O₃-MnO cujos parâmetros foram re-otimizados, os valores estão apresentados na Tabela 4. Gaye et al.,⁽¹⁸⁾ não consideraram as contribuições ligadas a composição para estes parâmetros, as quais foram também avaliadas neste trabalho.

Na Tabela 5 apresentam-se os valores obtidos para as transformações invariantes dos sistemas pseudo-binários, calculados com os dados das Tabelas 3 e 4. Verifica-se que com exceção de três eutéticos, os resultados são coerentes com a literatura com desvio em torno de 2%.

⁶ As funções F830T, F12584T e F12565T foram obtidas do SSUB3.⁽²⁰⁾

Tabela 5. Transformações invariantes pseudobinárias otimizados do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-TiO}_2$ (resfriamento)

Sistema	Reação	T (K)			X*		
		Exp.	Calc.	Dif. (%)	Exp.	Calc.	Dif. (%)
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	$\text{SLAG} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$	2116	2092	1.1	0.44	0.39	11.4
	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 \rightarrow \text{SLAG}$	2133	2121	0.6	0.50	0.50	0
	$\text{SLAG} \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$	1973	1967	0.3	0.84	0.77	8.3
	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$	1556	1553	0.2	0.50	0.50	0
MnO-TiO_2	$\text{SLAG} \rightarrow \text{MnO} + 2\text{MnO} \cdot \text{TiO}_2$	1683	1687	-0.3	0.27	0.3264	-20.9
	$2\text{MnO} \cdot \text{TiO}_2 \rightarrow \text{SLAG}$	1693	1687	0.4	0.33	0.3333	-1
	$2\text{MnO} \cdot \text{TiO}_2 + \text{MnO} \cdot \text{TiO}_2 \rightarrow \text{SLAG}$	1658	1663	-0.3	0.42	0.42	0
	$2\text{MnO} \cdot \text{TiO}_2 \rightarrow \text{SLAG}$	1683	1683	0	0.50	0.50	0
	$\text{SLAG} \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{MnO} \cdot \text{TiO}_2$	1643	1643	0	0.57	0.61	-7
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$	$\text{SLAG} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}$	2038	2004	1.7	0.67	0.66	1.5
	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO} \rightarrow \text{SLAG}$	2108	2093	0.7	0.50	0.50	0
	$\text{SLAG} \rightarrow \text{MnO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}$	1808	1829	-1.2	0.22	0.23	-4.5

*óxido de maior valência

Nas Figuras 1 e 2, apresentam-se os diagramas de equilíbrio de fases pseudobinário para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ e de atividade química a 1923K para o MnO com referência ao $\text{MnO}_{(s)}$. Verifica-se que as transformações invariantes calculadas estão consistentes com os pontos experimentais. Na Figura 2 observa-se que a otimização dos dados de atividade química não foram satisfatórios para concentrações inferiores a 50%at. de MnO.

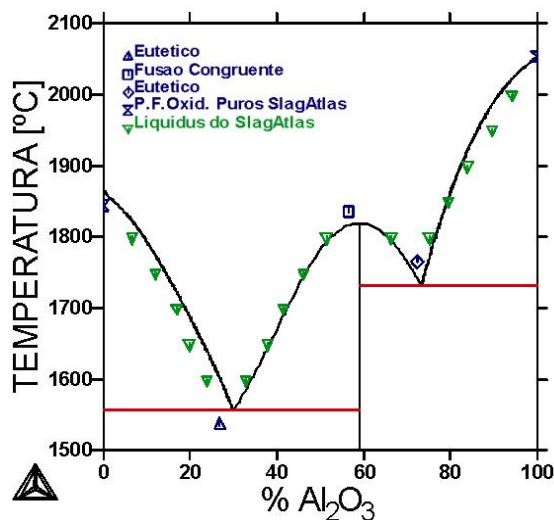


Figura 1. Diagrama pseudobinário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ calculado

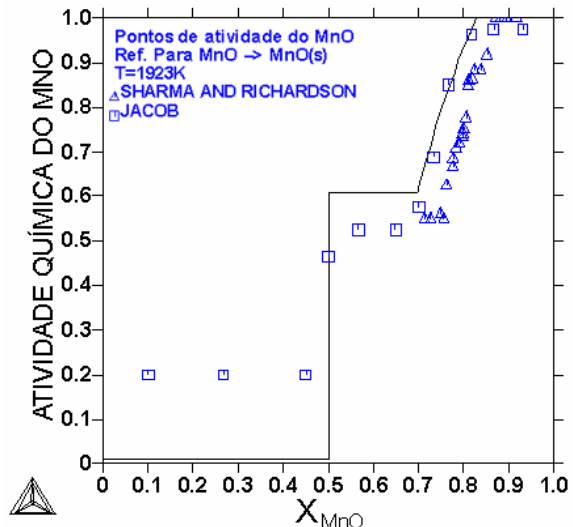


Figura 2. Diagrama calculado de atividade do MnO, a 1923K com referência ao $\text{MnO}_{(s)}$ do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$

Nas Figuras 3 e 4 apresentam-se os diagramas de fases pseudobinário para o sistema MnO-TiO_2 e de atividade química a 1800K para o MnO com referência ao $\text{MnO}_{(s)}$. Verifica-se que as transformações invariantes calculadas são coerentes com os pontos experimentais. No entanto observa-se que o ponto eutético relativo a reação $\text{SLAG} \rightarrow \text{MnO} + 2\text{MnO} \cdot \text{TiO}_2$ encontra-se deslocado em cerca de 5%at. Para efetuar-se a correção deste ponto eutético, pode-se adicionar um termo entrópico ao parâmetro de energia livre da fase $2\text{MnO} \cdot \text{TiO}_2$. No entanto a adição deste termo não é justificada em função dos poucos dados termoquímicos disponíveis na literatura para esta fase. Na Figura 4 verifica-se que o ajuste dos dados de atividade está coerente com a literatura.^(16,23)

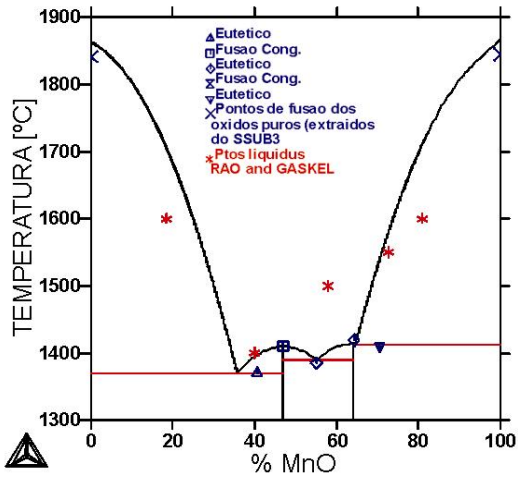


Figura 3. Diagrama pseudobinário MnO-TiO₂ calculado

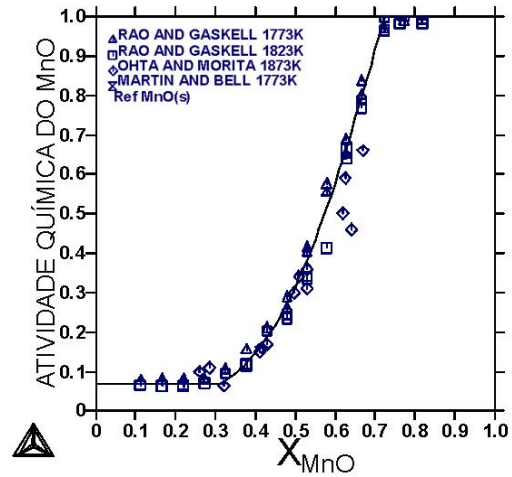


Figura 4. Diagrama de atividade do MnO calculado a 1800K com referência ao MnO_(s) (sistema MnO-TiO₂)

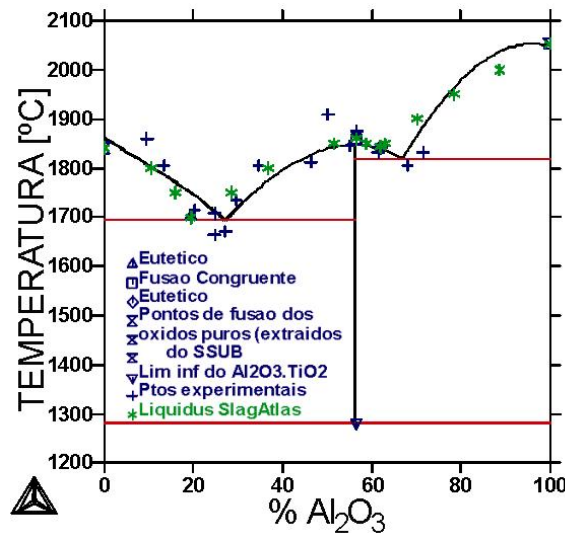


Figura 5. Diagrama de equilíbrio de fases pseudobinário calculado do sistema Al₂O₃-TiO₂

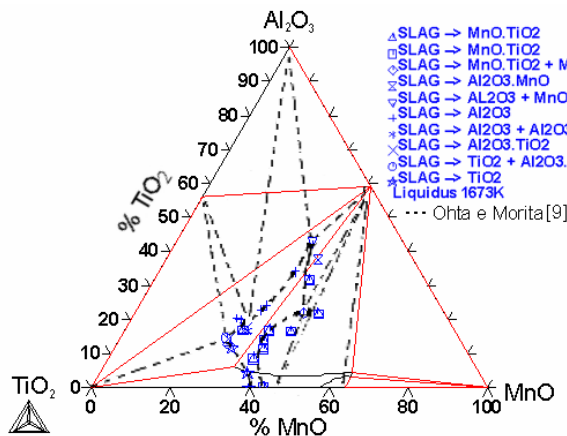


Figura 6. Isoterma de 1400°C calculada para o sistema Al₂O₃-MnO-TiO₂

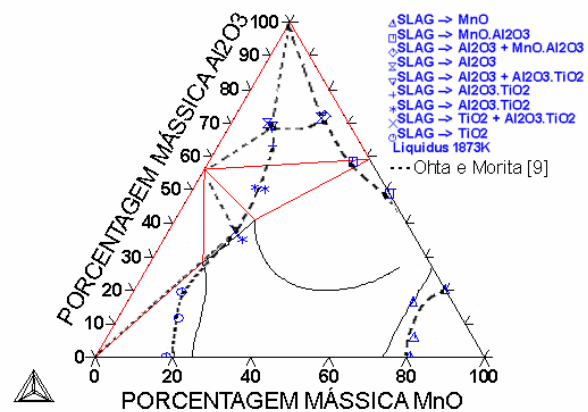


Figura 7. Isoterma de 1600°C calculada para o sistema Al₂O₃-MnO-TiO₂

A composição do ponto eutético do canto rico em Al₂O₃ do sistema Al₂O₃-TiO₂, apresentado na Figura 5 apresenta um erro de 11,4% em relação ao apresentado na literatura. Entretanto, não há um consenso da composição deste invariante na literatura⁽¹¹⁾ indicando que ele deve ser melhor estudado em trabalhos específicos.

Verifica-se nas Figuras 6 e 7 que o ajuste da liquidus pseudoternária não é coerente com os dados da literatura.⁽⁸⁾

No entanto, na Figura 8 verifica-se que o ajuste dos pontos de atividade pseudoternária está coerente com os dados da literatura.

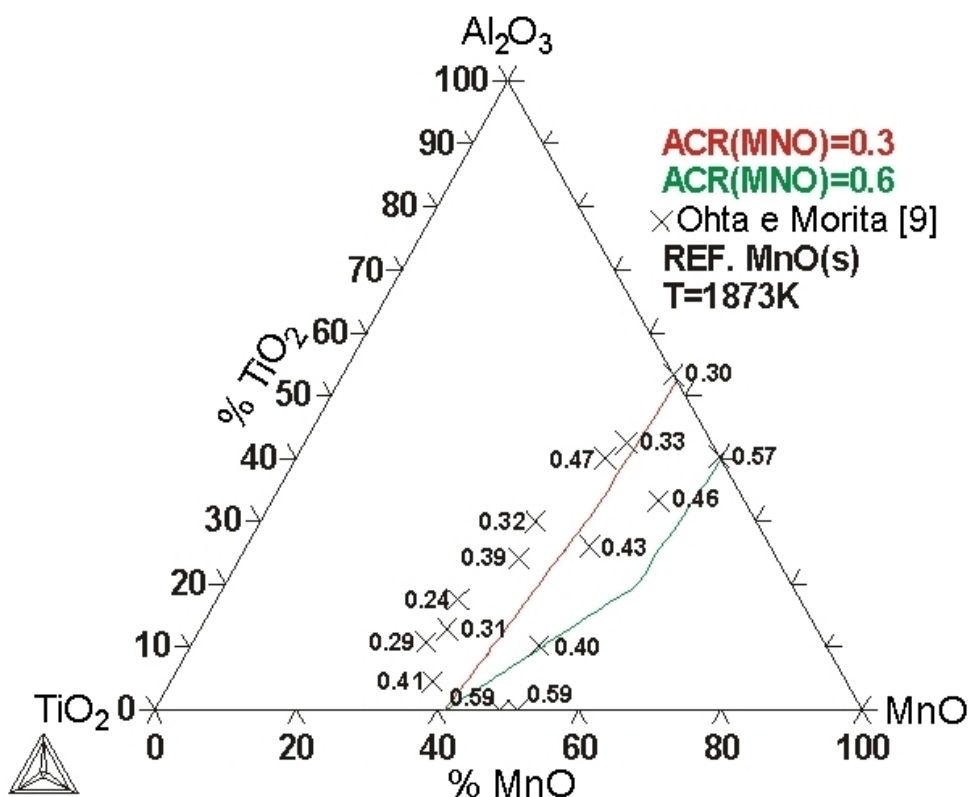


Figura 8. Curvas de isoatividade para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-TiO}_2$ a 1600°C com referência ao $\text{MnO}_{(s)}$

6 SUMÁRIO

Verificou-se que a otimização do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-TiO}_2$ está coerente com os dados da literatura exceto pela superfície liquidus ternária. O ajuste das transformações invariantes pseudobinários através de uma otimização com dados pseudoternários mostrou-se vantajosa, obtendo-se um bom ajuste dos pontos de atividade pseudoternários e pseudobinários.

As correções efetuadas nas descrições das fases provenientes do banco de dados SSUB3 mostraram-se coerentes e perfeitamente justificáveis. Os dados termodinâmicos de Gaye et al., para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$, foram atualizados, provendo uma maior coerência com os dados atuais disponíveis na literatura. A correção dos desvios verificados nos pontos eutéticos do sistema pseudobinário MnO-TiO_2 pode ser realizada facilmente através da adição de termos de correção entrópicos às descrições das fases MnO.TiO_2 e 2MnO.TiO_2 , como realizado por Siqueira⁽¹⁹⁾, no entanto, esta análise não apresenta consistência termodinâmica em função dos poucos dados termoquímicos disponíveis para estes compostos.

REFERÊNCIAS

- 1 COSTA E SILVA, A.; P.R. MEI, *Steels and Specialty Alloys (in Portuguese)*. 2 ed. 1988, Sumaré, Brasil: Eletrometal. 528.
- 2 GREGG, J.M.; H. BHADSHIA, *Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science*, 1994. 25(8): p. 1603-1611.
- 3 UESHIMA, Y.; H. YUYAMA; S. MIZOGUCHI; H. KAJIOKA, *Tetsu-to-Hagane*, 1989. 75(3): p. 501-508.
- 4 GOTO, H.; K. MIYAZAWA; H. HONMA, *ISIJ International*, 1996. 36(5): p. 537-542.
- 5 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
- 6 COSTA E SILVA, A.L.V.; AVILLETZ, R., BENEDUCE, F. In: *Calphad XXXII*, La Malbaie, Canada, 2003
- 7 COSTA E SILVA, A.L.V.; AVILLETZ, R., BENEDUCE, F. R. In: *Calphad XXXIII*, Krakow, Poland, 2004
- 8 OHTA, M.; MORITA, K. *ISIJ Int.* v.39 (1999), n.2, pp. 1231-1238.
- 9 LEUSMANN, D. N. *J. B. Miner Mh.*, 1979(6): p. 262-266.
- 10 LANG, S. M.; FILLMORE, C. L. MAXWELL, L. H. *J. of Res. Nat. Bur. Of Stan.* V. 48 n.4, pp. 298-312 (1952).
- 11 SEIFERT, H. J.; KUSSMAUL, A.; ALDINGER, F. J. *Alloys and Compounds*, v. 317-318 pp. 19-25 (2001).
- 12 GRIEVE, J. ET AL. *J. of the Royal Technology College (Glasgow)* v. 4 n.4 pp. 660-670 (1940).
- 13 MARTIN, E.; BELL, H. B.. *Department of Metallurgy, University of Strathclyde, Glasgow*, C193.
- 14 JACOB, K. T. *Can. Metal. Quaterly*, v.20, n.1, pp. 89-92 (1981).
- 15 SHARMA, R. A.; RICHARDSON, F. D.. *Trans. of the metall. Soc of AIME*. V.233 pp 1586-1592 (1965)
- 16 RAO, B.K.D.P.; GASKEL, D. R.. *Metall. Trans.* 12B, pp. 469-477, 1981.
- 17 SAUNDERS, N. MIODOWINIK, A. P. *CALPHAD – Calculation of Phase Diagrams – A Comprehensive Guide*. Pergamon Press, 1998, pp. 91-127.
- 18 GAYE, H.; J. WELFRINGER. in *Second International Symposium on Metallurgical Slags and Fluxes*. 1984. Lake Tahoe, Nevada: TMS-AIME., pp. 357-371.
- 19 SIQUEIRA, R.N.C. *Modelagem termodinâmica de escórias contendo TiO₂: Modelo quase químico modificado de Kapoor-Frohberg-Gaye*. Dissertação de Mestrado, PUC-RJ, Agosto de 2005.
- 20 SSUB3. *STGE Substances database of 2001. Version 3*.
- 21 FERRO, R. CACCIAMANI, G., BORZONE, G., *Intermetallics* n.11, 2003, pp. 1081-1094.
- 22 SLAG ATLAS. Ed. STAHL-EISEN, 2nd ed, pp. 45-46, Düsseldorf, 1995.
- 23 KARSUD, K. *Scand. J. of Metall.* V.13 (1984) pp. 265-268.
- 24 SLAG_DATABASE. *TC Fe-containing Slag Database. Version of 1997*