

# MODELAGEM TERMODINÂMICA DO SISTEMA MgO-NiO\*

Alexandre Bellegard Farina<sup>1</sup>  
Flávio Beneduce Neto<sup>2</sup>

## Resumo

O sistema MgO-NiO é um dos importantes sistemas para o entendimento das reações metal-escória na elaboração das ligas de à base níquel. As ligas à base de níquel usualmente apresentam adições de magnésio com o intuito de melhoria da plasticidade destas o que permite o seu processamento através de processos de conformação mecânica. Neste trabalho foi realizada a modelagem termodinâmica deste sistema utilizando o modelo de células de Kapoor-Frohberg-Gaye e o módulo PARROT<sup>®</sup> do pacote Thermo-Calc<sup>®</sup> com objetivo de complementar o banco de dados SLAG<sup>®</sup>. Como resultado foi obtido um conjunto de parâmetros termodinâmicos que descrevem as fases deste sistema.

**Palavras-chave:** Modelagem termodinâmica; MgO-NiO; Thermo-Calc<sup>®</sup>; Kapoor-Frohberg-Gaye.

## THERMODYNAMIC ASSESSMENT OF MgO-NiO SYSTEM

### Abstract

MgO-NiO system is one of the more important systems to understand metal-slag reactions during the elaboration process of Ni-based alloys. Ni-based alloys usually present additions of magnesium intended to improve the hot workability of these alloys and it allows their processing thru thermomechanical processing. This work presents the thermodynamic assessment of MgO-NiO system using Kapoor-Frohberg-Gaye model coupled with PARROT<sup>®</sup> module from Thermo-Calc<sup>®</sup> package. This model was used with objective to complement SLAG<sup>®</sup> thermodynamic database. As a result of the present work there were obtained the thermodynamic parameters to describe the phases of MgO-NiO system.

**Keywords:** Thermodynamic assessment, MgO-NiO; Thermo-Calc<sup>®</sup>, Kapoor-Frohberg-Gaye.

<sup>1</sup> Engenheiro Metalurgista, Doutor, Engenheiro Pesquisador Sr., Centro de Pesquisa e Desenvolvimento, Villares Metals S/A, Sumaré, São Paulo, Brasil.

<sup>2</sup> Engenheiro Metalurgista, Doutor, Professor, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, São Paulo, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

O sistema MgO-NiO é um sistema de grande importância para o entendimento das reações metal-escória nos processos de elaboração das ligas à base de níquel. No processo de elaboração destas ligas em fornos elétricos a arco, estas ligas são em geral fundidas em painéis com refratários a base de MgO, o que propicia a interação do níquel do banho metálico com o MgO do refratário. O processo de refusão por eletroescória (ESR) também apresenta, usualmente, escórias com adições de MgO. Adicionalmente no final do processo de elaboração de ligas à base de níquel ocorre, com frequência, a adição de magnésio metálico com intuito de melhoria da plasticidade e da vida em fluência destas ligas [1].

Para possibilitar a modelagem das reações metal escória é necessário dispor de bancos de dados termodinâmicos que contenham a descrição deste importante sistema. No entanto, um dos principais bancos de dados para modelagem destas reações, o banco de dados SLAG, não apresenta a descrição deste sistema, o que inviabiliza sua aplicação direta aos sistemas com elevados teores de níquel [2]. O presente trabalho objetiva a modelagem termodinâmica do sistema MgO-NiO através do emprego do modelo de Kapoor-Frohberg-Gaye, de forma a possibilitar a inclusão deste sistema no banco de dados SLAG. Ressalta-se que este sistema já foi otimizado na literatura em diversos trabalhos, no entanto, nenhum deles utilizando o modelo de células de Kapoor-Frohberg-Gaye [3-7].

## 2 SISTEMA MgO-NiO

O primeiro relato experimental sobre o sistema MgO-NiO foi realizado por Wartenberg e Prophet em 1932 [8]. Neste trabalho, os autores obtiveram através de microscopia de alta temperatura associada com pirômetro os únicos pontos experimentais das curvas *liquidus* e *solidus* deste sistema. Adicionalmente este trabalho indicou que este sistema é isomorfo, ou seja, há completa miscibilidade sem a formação ou aparecimento de espinélio ou de outras fases sólidas.

Em 1961, Hahn e Muan estudaram o sistema MgO-NiO através do método de equilíbrio com gás ( $H_2/CO_2$ ) com o intuito de verificar se este sistema apresenta algum desvio da idealidade, obtendo medidas experimentais de 18 pontos de atividade química nas temperaturas de 1100°C e 1300°C. Neste trabalho Hahn et Muan concluíram que a solução sólida MgO-NiO é ideal [9].

Em 1971, Evans e Muan avaliaram o sistema MgO-NiO através de ensaios de equilíbrio com níquel metálico e atmosfera controlada, obtendo 18 dados de atividade química do NiO na temperatura de 1400°C. Neste trabalho foi concluído que a solução sólida MgO-NiO apresenta um leve desvio negativo da idealidade [10].

Petot et al., em 1971, realizaram a medida experimental da atividade química através de ensaios de força eletromotriz obtendo 37 pontos de atividade do NiO em diferentes temperaturas (841°C e 1202°C) e composições do sistema MgO-NiO. Neste trabalho foi concluído que a solução sólida MgO-NiO é ideal considerando um erro experimental de  $\pm 0.1$  mV na medida da força eletromotriz [11].

Nüssler e Kubaschewsky estudaram, em 1980, o sistema MgO-NiO através do emprego de um calorímetro adiabático de alta temperatura. Neste trabalho eles os autores determinaram a entalpia de mistura do sistema em duas temperaturas (700°C e 1300°C) para quatro composições e consideraram um erro experimental de  $\pm 500$  J/mol em seus resultados. Estes resultados indicam que a solução sólida do

sistema MgO-NiO é quase ideal e apresenta entalpia de mistura próxima a zero em todas as medidas realizadas [12].

Davies e Navrotsky avaliaram a entalpia de mistura do sistema MgO-NiO através do emprego de calorimetria de solução em 6 composições a 986K. Os resultados apresentados por estes autores indicam que a solução sólida MgO-NiO não é ideal e que apresenta desvio negativo da idealidade. Os resultados apresentados indicam erro de aproximadamente 1500J/mol na medida da entalpia de mistura da solução. Todos os ensaios foram realizados abertos a atmosfera, isto é, com pressão parcial de oxigênio de 0.21atm [13].

Paulsson, em 1982, estudou as atividades químicas no sistema MgO-NiO através de medidas da força eletromotriz a 1100°C, obtendo 3 pontos experimentais de atividade do NiO. Em acordo seus resultados, a solução sólida do sistema MgO-NiO apresenta um comportamento quase ideal com ligeiro desvio positivo da idealidade. Neste trabalho foi considerado um erro experimental de  $\pm 0.5\mu\text{V}$  na medida da força eletromotriz [14].

Shirane et al., em 1987, realizaram a medida experimental da atividade do NiO no sistema MgO-NiO em 27 pontos nas temperaturas de 800°C, 900°C e 1000°C através de ensaios de força eletromotriz. Os resultados destes autores indicam que o sistema MgO-NiO apresenta desvio negativo da idealidade. O trabalho de Shirane et al. considerou um erro experimental de  $\pm 1\text{mV}$  na medida da força eletromotriz [15].

Menshikov et al estudaram, em 1991, o diagrama de fases magnético do sistema MgO-NiO, obtendo 9 dados experimentais da temperatura de transição magnética do sistema [16].

Kale estudou, em 1991, o sistema MgO-NiO através do emprego de medidas de força eletromotriz na temperatura de 1300°C. Neste trabalho foram obtidos 9 pontos de atividade que indicam que a solução sólida do sistema MgO-NiO apresenta um leve desvio negativo da idealidade, considerando um erro experimental de  $\pm 1\text{mV}$  na medida da força eletromotriz [17]. Kale calculou a entalpia de mistura do sistema MgO-NiO e indicou que os resultados por ele obtidos estão em acordo com os dados obtidos por Navrotsky [12], entretanto observa-se que a técnica por ele empregada, especialmente para evitar a oxidação do sistema considera a passagem do gás argônio através de leito de cobre metálico o que eventualmente possibilita teores maiores de oxigênio e conseqüentemente conduz a uma alteração da valência do  $\text{Ni}^{2+}$  a  $\text{Ni}^{3+}$ . Esta alteração possibilita a formação de espinélios do sistema  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ -MgO. Para confirmar esta possibilidade, Kale realizou ensaios de difração de raios-X nas amostras, observando que os parâmetros de rede obedecem à lei de Vegard. Entretanto, devido ao equipamento utilizado para os ensaios de difração de raios-X, por meio desta técnica não seria possível detectar alterações que implicam na formação deste espinélio em frações volumétricas inferiores a 3% devido à resolução do equipamento utilizado e pequena fração volumétrica das fases formadas.

Jakobsson et al. estudaram, em 1993, o sistema NiO-MgO através de ensaios de força eletromotriz no intervalo de 800°C até 1200°C, coletando 81 pontos de atividade química do NiO em diversas concentrações de NiO e temperaturas. Estes resultados indicam que a solução sólida do sistema MgO-NiO apresenta comportamento quase ideal e um erro experimental de  $\pm 0.3\text{mV}$  na medida da força eletromotriz [6]. Adicionalmente eles realizaram a otimização do sistema MgO-NiO através do emprego do modelo iônico para as fases líquida e sólida [22]. A fase sólida foi considerada como uma solução sub-subregular (3ª ordem), embora no

texto o sistema tenha sido considerado como ideal. A fase líquida foi considerada com uma solução ideal.

Kreidler e Park, em 1994, determinaram a atividade do NiO no sistema MgO-NiO através de medidas da força eletromotriz nas temperaturas de 882°C e 982°C para cinco diferentes composições químicas do sistema. Este trabalho considerou um erro experimental de  $\pm 2\text{mV}$  na medida da força eletromotriz, e seus resultados experimentais indicam um leve desvio positivo da idealidade [18].

Mukhopadhyay e Jacob, em 1995, realizaram a medida experimental da atividade do NiO no sistema MgO-NiO em 9 pontos na temperatura de 1100°C através de ensaios de força eletromotriz. Este trabalho indicou que a solução sólida do sistema MgO-NiO apresenta leve desvio negativo da idealidade. Foi obtida também uma estimativa do valor da entalpia de mistura. Segundo este trabalho a solução sólida NiO-MgO pode ser considerada como uma solução subregular devido a clara assimetria da entalpia de mistura com as propriedades. Este trabalho considerou um erro experimental de  $\pm 0.05\text{mV}$  na medida da força eletromotriz [7].

Woo et al. realizaram a otimização do sistema MgO-NiO através do emprego do modelo quase-químico modificado para as fases líquida e sólida [5]. A fase sólida foi modelada como solução subregular e a fase líquida como solução regular.

Prostakova et al., em 2012, estudaram o sistema MgO-NiO através do equilíbrio de misturas de NiO e MgO com níquel metálico em diferentes pressões de oxigênio controladas através da mistura de CO/CO<sub>2</sub> [4]. Neste trabalho foi realizada a otimização dos parâmetros termodinâmicos deste sistema através do emprego do modelo quase-químico modificado para as fases líquida e sólida como complemento ao trabalho de Woo et al. [5]. A fase líquida foi modelada como solução ideal e a fase sólida como solução subregular. Este trabalho também incluiu os dados da propriedade magnética do NiO puro.

Zinkevich et al., em 2005, realizaram a otimização do sistema Mg-Ni-O utilizando o modelo iônico. Nesta otimização as fases líquida e sólida foram consideradas como soluções ideais.

Na Tabela 1 são apresentadas os dados termoquímicos obtidos da literatura para otimização do sistema MgO-NiO.

**Tabela 1.** Dados termoquímicos utilizados na otimização do sistema MgO-NiO

Dado termoquímico	Quantidade Pontos Experimentais	Referências
Curva <i>liquidus</i>	3	[7]
Curva <i>solidus</i>	3	[7]
	750-850°C	[6, 11, 15]
	850-950°C	[6, 11, 15, 18]
Atividade	950-1050°C	[6, 15, 17, 18]
Química	1050-1150°C	[6, 7, 9, 11, 14]
do NiO	1150-1250°C	[6]
	1250-1350°C	[9]
	1350-1450°C	[10]
Entalpia de Mistura	38	[7, 12, 13, 17]
Temperatura Transição Magnética	11	[16]

Baseado nos dados acima apresentados, o sistema MgO-NiO é um sistema isomorfo que apresenta duas fases a fase líquida (SLAG) e a solução sólida (HALITE). No banco de dados SLAG® [2], as funções para descrição do MgO nos estados sólido e líquido já existe e foi mantida bem como a descrição do gás. Já a descrição do NiO nos estados sólido e líquido foi obtida do banco de dados SSUB3 [19].

### 3 MODELOS TERMODINÂMICOS

#### 3.1 Modelo de Kapoor-Frohberg-Gaye

A fase líquida (SLAG) foi modelada segundo o modelo de células de Kapoor-Frohberg-Gaye. 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  $W_{BB}^0$ . 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 consequência a energia livre molar da fase é avaliada pela Equação 1 [20].

$$\begin{aligned}
 {}^{SLAG}G = & +W_{AA}^0(cX_{AO} - R_{AB}^0) + W_{AB}^0R_{AB}^0 + W_{BB}^0(cX_{BO} - R_{AB}^0) \\
 & - RT \left[ \frac{a}{c}(cX_{AO} + dX_{BO}) \ln \left( \frac{cX_{AO} + dX_{BO}}{cX_{AO}} \right) - dX_{BO} \ln \left( \frac{dX_{BO}}{cX_{AO}} \right) \right] \\
 & - 2RT \left[ cX_{AO} \ln \left( \frac{cX_{AO}}{cX_{AO} + dX_{BO}} \right) - dX_{BO} \ln \left( \frac{dX_{BO}}{cX_{AO} + dX_{BO}} \right) \right] \\
 & + RT \left[ (cX_{AO} - R_{AB}^0) \ln \left( \frac{cX_{AO} - R_{AB}^0}{cX_{AO} + dX_{BO}} \right) + R_{AB}^0 \ln \left( \frac{R_{AB}^0}{cX_{AO} + dX_{BO}} \right) \right. \\
 & \left. + (dX_{BO} - R_{AB}^0) \ln \left( \frac{dX_{BO} - R_{AB}^0}{cX_{AO} + dX_{BO}} \right) \right]
 \end{aligned}
 \tag{Equação 1}$$

O cálculo das frações de células é realizado segundo uma função de partição, a qual é dependente da energia de interação entre células ( $E_{AA}^0$ ,  $E_{AB}^0$  e  $E_{BB}^0$ ) é apresentado na Equação 2.

$$\begin{aligned}
 R_{AB}^0 &= \frac{\phi^2(cX_{AO} + dX_{BO}) + \sqrt{(\phi^2cX_{AO} - \phi^2dX_{BO})^2 - 4\phi^2cX_{AO}dX_{BO}}}{2(\phi^2 - 1)}, \\
 R_{AA}^0 &= cX_{AO} - R_{AB}^0 \quad e \quad R_{BB}^0 = dX_{BO} - R_{AB}^0 \\
 \text{Onde: } \phi &= \left[ \frac{1}{RT(cX_{AO} + dX_{BO})} \right]^2 (cX_{AO}E_{AA}^0 + dX_{BO}E_{AB}^0)(cX_{AO}E_{AB}^0 + dX_{BO}E_{BB}^0) \exp\left(\frac{-W_{AB}^0}{RT}\right)
 \end{aligned}
 \tag{Equação 2}$$

O modelo termodinâmico acima apresentado foi posteriormente modificado por Gaye, o qual o expandiu para avaliação de sistemas poli-aniônicos e poli-catiônicos [21].

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

O modelo de sub-reticulados, ou “*Compound Energy Model*” foi desenvolvido por Hillert, Sundman e Agren em 1981, e proposto inicialmente para efetuar a descrição de soluções sólidas. Posteriormente este modelo foi expandido para a descrição de soluções líquidas, iônicas, etc. O principal diferencial deste modelo foi a introdução do conceito de sub-reticulados e das frações de sítios dos sub-reticulados. A introdução deste conceito permite que a descrição termodinâmica das fases seja

simplificada a uma somatória de compostos limites aos quais se atribui uma energia, isto é, compostos energéticos [22].

No caso de uma solução óxida como a fase HALITE do presente trabalho, a fase foi modelada com um sub-reticulado substitucional com número de sítios unitário contendo como espécies o MgO e o NiO. A energia livre molar da fase HALITE é dada pela Equação 3, ou seja, é composta pela soma das parcelas de energia livre de: referência, mistura ideal, excesso e magnética.

$${}^{HALITE}G_m = {}^{HALITE}G^{referência} + {}^{HALITE}G^{mistura}^{ideal} + {}^{HALITE}G^{excesso} + {}^{HALITE}G^{magnético} \quad \text{Equação 3}$$

Na Equação 4 é apresentada a parcela de energia livre de referência. Esta parcela computa a energia livre dos compostos energéticos que compõe a solução, ponderada pelas frações de sítios das espécies que a solução apresenta.

$${}^{HALITE}G^{referência} = y_{MgO} {}^0G_{MgO} + y_{NiO} {}^0G_{NiO} \quad \text{Equação 4}$$

A Equação 5 apresenta a parcela de energia livre de mistura ideal.

$${}^{HALITE}G^{mistura}^{ideal} = RT(1.0(y'_{MgO} \ln(y'_{MgO}) + y'_{NiO} \ln(y'_{NiO}))) \quad \text{Equação 5}$$

A Equação 6 apresenta a parcela de energia livre de excesso calculada através do modelo de expansão de Muggianu [23].

$${}^{HALITE}G^{excesso} = \sum_{n=0}^n y_{MgO} y_{NiO} {}^nL_{NiO,MgO}(y_{MgO} - y_{NiO})^n \quad \text{Equação 6}$$

A Equação 7 apresenta o cálculo da energia livre magnética [24,25].

$${}^{HALITE}G^{magnético} = RT \ln(\beta_0 + 1)g(\tau) \quad \text{Equação 7}$$

Observa-se que na Equação 7 existem três parâmetros que compõe a energia livre magnética: o parâmetro  $\beta_0$ , a função  $g(\tau)$  e o parâmetro  $\tau = T/T_C$ . O parâmetro  $\tau$  é o quociente entre a temperatura absoluta do sistema e a temperatura de Curie da solução. A temperatura de Curie da solução ( $T_C$ ) e o coeficiente  $\beta_0$  são calculados por meio de séries de potências seguindo-se o modelo de Redlich-Kister no caso das interações binárias [24,25], assim como apresentado na Equação 8.

$$\beta_0 = y_{MgO}\beta_{0MgO} + y_{NiO}\beta_{0NiO} + y_{MgO}y_{NiO}({}^0\beta_{0MgO,NiO} + (y_{MgO} - y_{NiO})^1\beta_{0MgO,NiO}) \quad \text{Equação 8}$$

$$T_C = y_{MgO}T_{CMgO} + y_{NiO}T_{CNiO} + y_{MgO}y_{NiO}({}^0T_{CMgO,NiO} + (y_{MgO} - y_{NiO})^1T_{CMgO,NiO})$$

A função  $g(\tau)$  é dependente da variável  $p$  a qual é uma função da estrutura cristalina da solução, isto é, assume valores de 0.40 para simetria CCC ( $A_2$  e  $B_2$ ) e 0.28 para simetrias HC ( $A_3$ ) e CFC ( $A_1$ ) [24,25]. A Equação 9 apresenta o cálculo desta função.

$$\begin{aligned} \tau \leq 1: g(\tau) &= 1 - \left[ \frac{79\tau^{-1}}{140p} + \frac{474}{497} \left( \frac{1}{p} - 1 \right) \left( \frac{\tau^3}{6} + \frac{\tau^9}{135} + \frac{\tau^{15}}{600} \right) \right] / \left[ \frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975} \left( \frac{1}{p} - 1 \right) \right] \\ \tau > 1: g(\tau) &= - \left[ \frac{\tau^{-5}}{10} + \frac{\tau^{-15}}{315} + \frac{\tau^{25}}{1500} \right] / \left[ \frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975} \left( \frac{1}{p} - 1 \right) \right] \end{aligned} \quad \text{Equação 9}$$

#### 4 PROCESSO DE OTIMIZAÇÃO

A otimização do sistema MgO-NiO foi realizada a partir dos dados experimentais obtidos da literatura, apresentados na **Tabela 1**. Estes dados contemplaram pontos

experimentais das curvas liquidus e solidus, dados de atividade química, dados de entalpia de mistura e dados da temperatura de Néel em função da composição química. Todos os dados foram criteriosamente obtidos da literatura sendo que a avaliação da qualidade dos dados para determinação do erro experimental e validade dos mesmos, seguiu o procedimento indicado por Ferro e Caciamani [26]. Neste processo, os dados experimentais de Kale e Davies e Navrotsky não foram considerados como corretos sendo atribuído pequeno peso aos mesmos na avaliação dos resultados, devido a incerteza associada com o estado de oxidação do níquel [13,17].

A otimização foi realizada com auxílio do módulo PARROT<sup>®</sup>, incluído no programa Thermo-Calc<sup>®</sup>. 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 módulo PARROT<sup>®</sup>.

A fase SLAG foi modelada com modelo de células de Kapoor-Frohberg-Gaye. A fase HALITE foi considerada como uma solução subregular em acordo com o indicado pela literatura.

Observa-se que a tradicional descrição das fases óxidas sólidas no banco de dados SLAG<sup>®</sup> não pode ser adotada, visto que esta descrição atende apenas a compostos estequiométricos e a fase sólida do sistema MgO-NiO é uma solução substitucional. Desta forma foi criada a fase HALITE que une as fases NiO<sub>(s)</sub> e MgO<sub>(s)</sub> de forma a gerar uma solução sólida substitucional. Esta alteração na descrição da fase sólida quando da adição deste sistema neste banco de dados irá trazer como consequência a necessidade de revisão do banco de dados SLAG<sup>®</sup> para que demais fases com a mesma estrutura cristalina sejam descritas por uma única fase sólida como realizado na presente otimização.

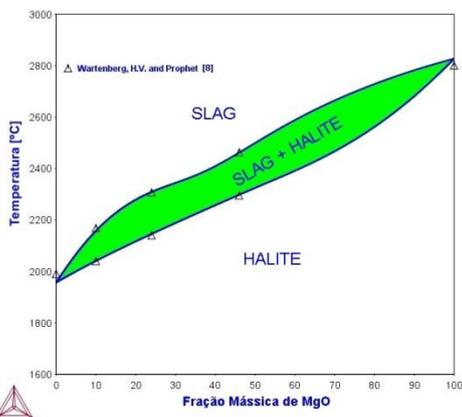
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 2 são apresentados os parâmetros termodinâmicos das fases HALITE e SLAG otimizados para o sistema MgO-NiO.

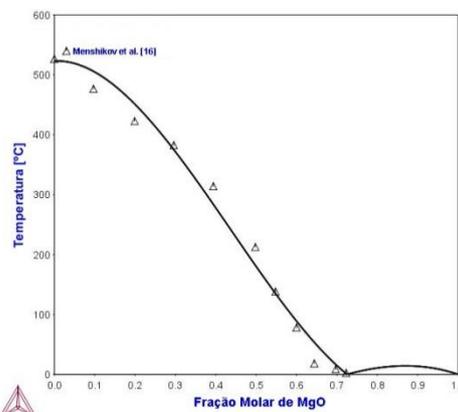
**Tabela 2.** Parâmetros termodinâmicos do sistema MgO-NiO

Parâmetro	Referência
${}^0W_{MgMg}^{SLAG} = GS\_MGO$	${}^0G_{MgO}^{HALITE} = -GI\_MGO$ [2]
${}^0W_{NiNi}^{SLAG} = GS\_NIO$	${}^0G_{NiO}^{HALITE} = -GI\_NIO$ [19]
${}^0W_{MgNi}^{SLAG} = GS\_MGO + GS\_NIO + 122367.89 + -47.095155 \cdot T$	Este Trabalho
${}^0E_{MgNi}^{SLAG} = -38264.982 + 12.382529 \cdot T$	Este Trabalho
${}^0L_{MgO,NiO}^{HALITE} = -4167.8653 + 3.1508785 \cdot T$	${}^1L_{MgO,NiO}^{HALITE} = -1477.9096 + 3.1462596 \cdot T$ Este Trabalho
${}^0TC_{NiO}^{HALITE} = +593$	${}^0BMAGN_{NiO}^{HALITE} = +0.95$ $p = 0.28$ [4]
${}^0TC_{NiO}^{HALITE} = -332.77887$	${}^1TC_{NiO}^{HALITE} = -894.53657$ Este Trabalho
$F11111T$ $298.15K < T < 524K$	$= -255476.618 + 297.571533 \cdot T - 2.97487 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 589150.000 \cdot T^{-1} - 14808350 \cdot T^{-2} - 49.887 \cdot T \cdot \ln(T)$ [19]
$524 < T < 2230K$	$= -255476.618 + 297.571533 \cdot T - 2.97487 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 589150.000 \cdot T^{-1} - 14808350 \cdot T^{-2} - 49.887 \cdot T \cdot \ln(T)$
$GI\_NIO = -F11111T$	$GS\_NIO = -211765.525 + 348.419607 \cdot T - 59.87 \cdot T \cdot \ln(T)$ [19]
$F12449T$ $298.15K < T < 1700K$	$-619430.694 + 298.286226 \cdot T - 47.48666 \cdot T \cdot \ln(T) - .0023226405 \cdot T^2 + 4.445975 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 + 517057 \cdot T^{-1}$
$1700K < T < 3100K$	$= -655358.581 + 527.969871 \cdot T - 78.29688 \cdot T \cdot \ln(T) + .00971273 \cdot T^2 - 8.59255 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 + 8551965 \cdot T^{-1}$ [2]
$3100K < T < 5100K$	$= -709664.06 + 614.077972 \cdot T - 84 \cdot T \cdot \ln(T) + 3.885586E - 16 \cdot T^2 - 1.11720433 \cdot 10^{-20} \cdot T^3 + 3.433989E - 06 \cdot T^{-1}$
$GI\_MGO = -F12449T$	$GS\_MGO = -GI\_MGO + 77000 - 24.8387097 \cdot T$ [2]

Na Figura 1 é apresentado o diagrama de fases pseudo-binário do sistema MgO-NiO calculado com o programa Thermo-Calc<sup>®</sup> utilizando-se os parâmetros da Tabela 2. Observa-se um bom ajuste dos pontos experimentais com as curvas *liquidus* e *solidus*. Na Figura 2 é apresentada a curva da temperatura de Curie da fase HALITE em função da composição química da fase HALITE, onde se observa um bom ajuste da temperatura de transição magnética em acordo com os dados do Menshikov [16].

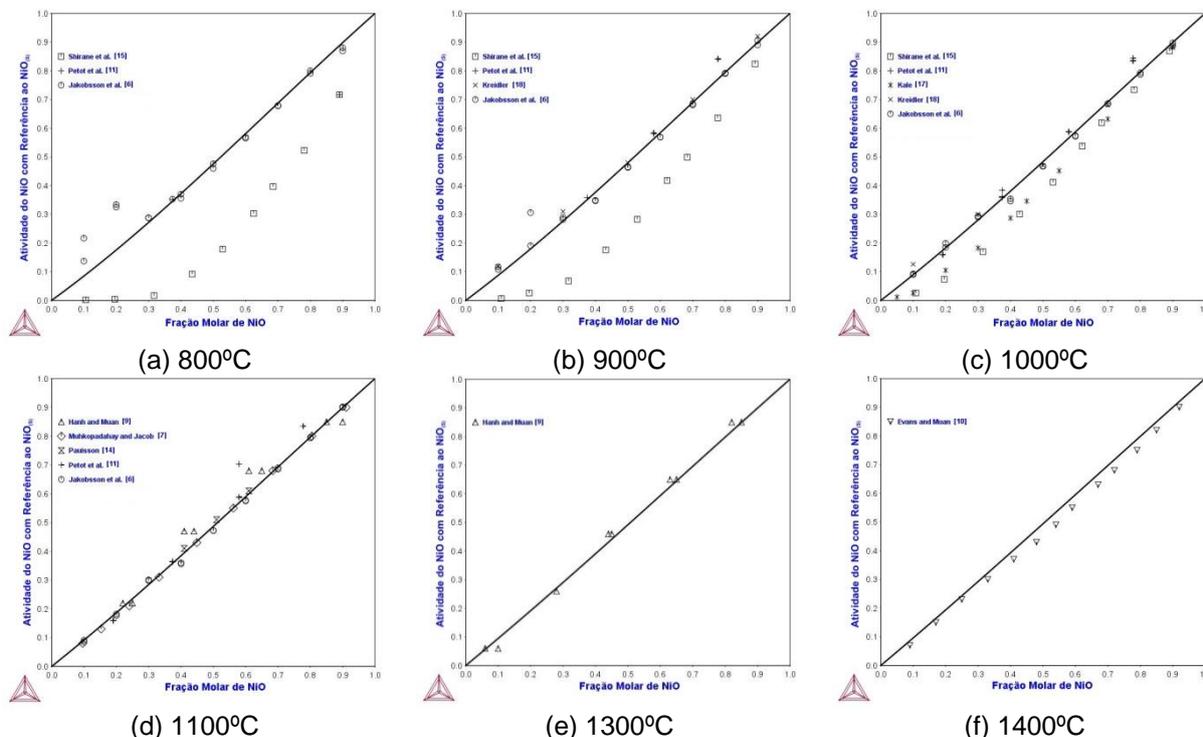


**Figura 1.** Diagrama de fases pseudobinários do sistema MgO-NiO calculado com o programa Thermo-Calc<sup>®</sup> a partir dos parâmetros otimizados da Tabela 2.



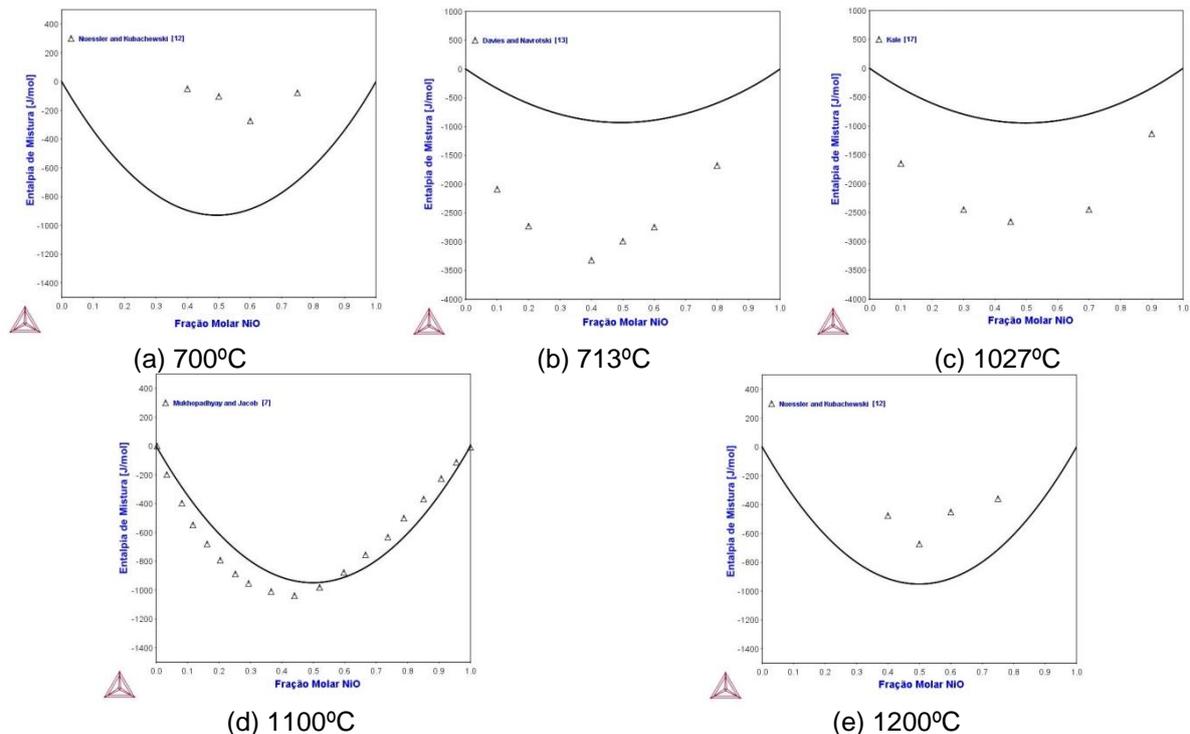
**Figura 2.** Temperatura de Curie da fase HALITE do sistema MgO-NiO calculada com o programa Thermo-Calc<sup>®</sup> a partir dos parâmetros otimizados da Tabela 2.

Na Figura 3 são apresentadas as curvas de atividade do NiO com referência ao NiO(s) (fase HALITE) para diferentes temperaturas. Observa-se que todas as curvas indicam um leve desvio negativo da idealidade em acordo com grande parte da literatura [7,10,12,13,15].



**Figura 3.** Atividade do NiO com referência ao NiO(s) do sistema MgO-NiO calculado com o programa Thermo-Calc<sup>®</sup> a partir dos parâmetros otimizados da Tabela 2.

Na Figura 4 são apresentados os resultados de entalpia de mistura do sistema MgO-NiO calculado com os parâmetros da Tabela 2. Observa-se que o ajuste foi satisfatório para os pontos experimentais de Nüssler e Kubaschewski e está em acordo com os resultados de Mukhopadhyay e Jacob, considerado o erro experimental da ordem de 500J/mol assim como indicado por eles [7,12]. Já os pontos de Davies e Navrotsky e de Kale, o ajuste se mostrou satisfatório quando é considerado o erro experimental de 1500J/mol, embora os autores estimem que este erro seja certamente maior [13,17].



**Figura 4.** Entalpia de Mistura do sistema MgO-NiO calculado com o programa Thermo-Calc® a partir dos parâmetros otimizados da Tabela 2. (a) 700°C, (b) 713°C, (c) 1027°C, (d) 1100°C e (e) 1200°C.

## 4 CONCLUSÃO

Foi realizada a otimização do sistema MgO-NiO utilizando-se o modelo de Kapoor-Frohberg-Gaye e o módulo PARROT do programa ThermoCalc. Nesta otimização foi obtido um conjunto de parâmetros para descrição do sistema que está coerente com os dados termoquímicos encontrados na literatura. O sistema MgO-NiO apresenta um leve desvio negativo da idealidade.

A adição deste sistema ao banco de dados SLAG não poderá ser feita de forma direta devido a fase HALITE que foi considerada para descrição das fases sólidas. Esta fase irá certamente afetar a descrição do MgO puro que já está no banco de dados, e portanto, há necessidade de rever os demais sistemas, inicialmente apenas migrando a descrição das fases puras para a fase HALITE e verificando a coerência dos demais sistemas calculados com este banco de dados.

## REFERÊNCIAS

- 1 Sims, C. T., Stoloff, N. S. e Hagel, W. C. Superalloys II. Lynchburg, VA : John Willey & Sons, 1987.
- 2 SLAG2 Thermodynamic Database. Thermo-Calc®, 1997.

- 3 Zinkevich, M.; Geupel, S.; Aldinger, F. "Thermodynamic assessment of the ternary systems Ga–Mg–O, Ga–Ni–O, Mg–Ni–O and extrapolation to the Ga–Mg–Ni–O phase diagram". *Journal of Alloys and Compounds*. 2005; 393:154–166.
- 4 Prostavkova, V.; Chenb, J.; Jak, E.; Deckerov, S. A. "Experimental study and thermodynamic optimization of the CaO–NiO, MgO–NiO and NiO–SiO<sub>2</sub> systems". *CALPHAD*. 2012; 37:1–10.
- 5 Woo, D.-H.; Lee, H.-G. Jung, I.-H.. "Thermodynamic modeling of the NiO–SiO<sub>2</sub>, MgO–NiO, CaO–NiO–SiO<sub>2</sub>, MgO–NiO–SiO<sub>2</sub>, CaO–MgO–NiO and CaO–MgO–NiO–SiO<sub>2</sub> systems". *Journal of the European Ceramic Society*. 2011; 31:43–59.
- 6 Jakobsson, A.; Sichen, D.; Seetharaman, S. "Thermodynamic Study of the NiO–MgO System in the Temperatures Range 1073 to 1473K by a Galvanic Cell Technique." *Metall. Trans. B*. 1993; 24:1023–1030.
- 7 Mukhopadhyay, S.; Jacob, K.T. "Tie Lines and Activities in the System NiO–MgO–SiO<sub>2</sub> at 1373K" *J. Phase Equilib.* 1995; 16(3):243–253.
- 8 Wartenberg, H.V. and Prophet, E.; "Schmelzdiagramme höchstfeuerfester Oxide V. Systeme mit MgO." *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1932; 208:369-379.
- 9 Hahn, W.C.; Muan, A. "Activity Measurements in Oxide Solid Solutions: The systems NiO–MgO and NiO–MnO in the Temperature Interval 1100–1300°C". *J. Phys. Chem. Solids*. 1961; v.19(3-4):338-348.
- 10 Evans, L.G.; Muan, A. "Activity-Composition Relations of Solid Solutions and Stabilities of End-Member Compounds in the System MgO–NiO–TiO<sub>2</sub> in Contact with Metallic Nickel at 1400°C" *Thermochim. Acta*. 1971; 2:121–134.
- 11 Petot, C.; Petot-Ervas, G.; Rigaud, M. "Étude des propriétés thermodynamiques des solutions solides d'oxydes de magnésium et de nickel." *Can. Metall. Quarterly*. 1971; 10(3):203–205.
- 12 Nüssler, H.D.; Kubaschewski, O. *Z. Phys. Chem.* 121 (2) (1980) 187–191.
- 13 Davies, P. K.; Navrotsky, A. "Thermodynamics of Solid Solution Formation in NiO–MgO and NiO–ZnO" *Journal of Solid State Chemistry*. 1981; 38:266-276.
- 14 Paulsson, H. "Activities of NiO in (Ni,Mg)O Solid Solutions." *Chemica Scripta*. 1982; 19:116-117.
- 15 Shirane, Y.; Nabika, S.; Sakamoto, S.; Nakashima, I. "Activity Measurements in Oxide Solid Solutions of NiO–MgO and NiO–MgO–SiO<sub>2</sub> Systems in the Temperature Range between 1073 and 1273K. *Int. J. Mineral Processing*, 19 (1987) pp.237-251.
- 16 Menshikov, A.Z.; Dorofeev, Y.A.; Klimenko, A.G.; Mironova, N.A. "Magnetic Phase Diagram of (Ni<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>)O Solid Solutions" *Phys. Status Solidi B*. 1991(164):275–283.
- 17 Kale, G.M. "Activity-Composition Relations in the Nickel Oxide–Magnesium Oxide System at 1300K by Solid-State Galvanic Cell Technique". *J. Am. Ceram. Soc.* 1991; 74(9):2209–2213.
- 18 Kreidler, E.R.; Park, H.D. "Activity of NiO in (Ni,Mg)O Solid Solutions". *J. Am. Ceram. Soc.* 1994; 77:2491–2493.
- 19 SSUB3. STGE Substances database of 2001. Version 3.
- 20 Kapoor, M. L.; Froberg, M. G. *Theoretical Treatment of Activities in Silicate Melts. Symposium on Chemical Metallurgy on Iron and Steels*. 1971, pp. 17-22.
- 21 Gaye, H.; Welfringer, J. *Second International Symposium on Metallurgical Slags and Fluxes*. 1984. Lake Tahoe, Nevada: TMS-AIME., pp. 357-371.
- 22 Hillert, M, Jansson, B et Sundman, B. *Application of the Compound Energy Model to Oxide Systems*. *Z. Metallkde*. 1988; 79(2):81-87.
- 23 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. Phis*. 1975; 72(1):83-88.
- 24 Hillert, M. *Phase Equilibria, Phase Diagram and Phase Transformation – Their Thermodynamic Basis*. s.l. : Cambridge University Press, 1998.
- 25 Saunders, N.; Miodownik, A. P. "CALPHAD: Calculation of Phase Diagrams, A Comprehensive Guide". Oxford - UK : Pergamon Materials Series, 1998.
- 26 Ferro, R, Cacciamani, G et Borzone, G. "Remarks about data reliability in experimental and computational alloy design". *Intermetallics*. 2003; Vol. 11, pp. 1081-1094.