

# MODELAGEM TERMODINÂMICA DO SISTEMA $Al_2O_3$ -MnO UTILIZANDO-SE O MODELO IÔNICO<sup>1</sup>

*Alexandre Bellegard Farina<sup>2</sup>*

*Flávio Beneduce Neto<sup>3</sup>*

*André Luiz Vasconcellos da Costa e Silva<sup>4</sup>*

*Roberto Ribeiro de Avillez<sup>5</sup>*

## Resumo

Foi realizada a modelagem termodinâmica do sistema pseudo-binário  $Al_2O_3$ -MnO utilizando-se o Modelo Iônico. Seguindo-se os princípios de eletro-neutralidade dos compostos em adição as relações constitutivas entre as frações de sítios das espécies iônicas em cada sub-reticulado, foram determinadas as descrições termodinâmicas de cada uma das fases sólidas deste sistema alterando-as para possibilitar a descrição da solubilidade destas. Com base na modelagem das fases, com adição dos dados termodinâmicos disponíveis na literatura, foram determinadas as funções de energia livre para cada uma das fases do sistema  $Al_2O_3$ -MnO com auxílio do módulo PARROT do programa ThermoCalc<sup>(R)</sup>. Foi obtido um banco de dados termodinâmicos coerente com a literatura e considerando a solubilidade das fases sólidas.

**Palavras-chave:** Modelagem termodinâmica; ThermoCalc; Otimização;  $Al_2O_3$ -MnO

## THERMODYNAMIC MODELLING OF $Al_2O_3$ -MnO SYSTEM USING THE IONIC MODEL

### Abstract

The thermodynamic assessment of  $Al_2O_3$ -MnO pseudo-binary system was done with the use of ionic model. Using the electro neutrality principles in addition to constitutive relations, between site fractions of the species on each sub-lattice, the thermodynamics descriptions of each solid phase were determined to make possible the solubility description. Based on the thermodynamics descriptions of each phase in addition to thermo-chemical data obtained from the literature, the Gibbs energy functions were optimized for each phase of  $Al_2O_3$ -MnO system with support of PARROT<sup>®</sup> module from ThermoCalc<sup>®</sup> package. It was obtained a thermodynamic database, in agreement with the thermo-chemical data extracted from literature, to describe the  $Al_2O_3$ -MnO system including the solubility description of solid phases.

**Key words:** Thermodynamic modelling; ThermoCalc<sup>®</sup>; Optimization;  $Al_2O_3$ -MnO

---

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

<sup>2</sup> Membro da ABM, Graduando em Eng. Metalúrgica EPUSP.

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

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

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

## 1 INTRODUÇÃO

O estudo da termodinâmica dos sistemas óxidos é de suma importância para a avaliação das reações metal/escória bem como para a previsão de inclusões não-metálicas nos diferentes processos de fabricação dos aços. Um dos meios de se realizar os cálculos termodinâmicos é através do emprego da termodinâmica computacional. No entanto, para que a termodinâmica computacional seja uma ferramenta efetiva é necessário dispor de bancos de dados termodinâmicos que descrevam as propriedades termodinâmicas das fases em questão. A descrição termodinâmica das fases deve contemplar a variação da energia livre de Gibbs em função da composição química e da temperatura, e principalmente estar coerente com os dados termoquímicos disponíveis na literatura.<sup>[1-5]</sup>

Verifica-se da literatura que um dos modelos termodinâmicos com maior capacidade para descrição dos sistemas óxidos é o modelo iônico. A escolha deste modelo para a descrição de um dado sistema, deve ser realizada baseada na quantidade de dados termoquímicos disponíveis na literatura, uma vez que este modelo exige a determinação de um grande número de parâmetros quando de sua otimização.<sup>[6]</sup> Outro fator importante para escolha deste modelo é a presença de elementos com múltiplas cargas eletrônicas como por exemplo o Fe e o Ti. Verifica-se também que este modelo pode ser utilizado para a descrição da solubilidade das fases óxidas, sendo formalmente correto e levando em consideração todas as possibilidades de interações entre espécies. Esta possibilidade não é verificada nos demais modelos apresentados na literatura.

Neste trabalho será apresentada a modelagem termodinâmica do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ , utilizando-se o modelo iônico e considerando a solubilidade das fases. Os dados experimentais utilizados na otimização são provenientes da literatura.<sup>[7-9]</sup>

## 2 DADOS EXPERIMENTAIS DO SISTEMA $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$

O sistema pseudo-binário  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ <sup>[7]</sup> é composto pelas fases: líquida (SLAG), alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), MnO e pela fase intermediária  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{.MnO}$ . Na tabela 1 apresentam-se as transformações invariantes deste sistema. Verifica-se na literatura que todas as fases sólidas deste sistema apresentam solubilidade.<sup>[7-9]</sup>

**Tabela 1:** Transformações invariantes do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ <sup>[7]</sup>

Transformação Invariante	X(MnO)	T[K]
Fusão ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{SLAG}$ )	0.000	2326
Eutético ( $\text{SLAG} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3\text{.MnO}$ )	0.330	2038
Fusão Congruente ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{.MnO} \rightarrow \text{SLAG}$ )	0.500	2108
Eutético ( $\text{SLAG} \rightarrow \text{MnO} + \text{Al}_2\text{O}_3\text{.MnO}$ )	0.780	1808
Fusão ( $\text{MnO} \rightarrow \text{SLAG}$ )	1.000	2117

## 3 MODELO IÔNICO

O modelo iônico pode ser descrito como um aprimoramento do modelo de sub-reticulados ou *Compound Energy Model (CEM)*. O *CEM* baseia-se no conceito de composto energético, o qual pode ser definido como um composto formado pela união de dois ou mais elementos (espécies), em dois ou mais sub-reticulados, formando um composto (real ou fictício) ao qual se agrega uma energia livre de Gibbs.<sup>[10]</sup> Um sub-reticulado pode ser definido como um conjunto de locais de uma cela, ou conjunto de celas, de uma estrutura cristalina com uma dada simetria. Para

descrever-se uma fase é necessário que sejam descritas as espécies desta fase em cada sub-reticulado bem como o número de sítios que cada sub-reticulado apresenta.<sup>[11]</sup>

A energia livre de Gibbs de uma fase  $\Phi$  modelada pelo CEM é dividida em três parcelas: a energia livre de referência ( ${}^\Phi G^{ref}$ ), a energia livre de mistura ideal ( ${}^\Phi G^{id}$ ) e a energia livre de excesso ( ${}^\Phi G^{ex}$ ). Para uma fase  $\Phi$ , composta pelas espécies  $A$ ,  $B$  e  $C$  e apresentando  $n$  sub-reticulados, cada qual com número de sítios  $p$ , onde  $y_j^i$  representa a fração de sítios da espécie  $j$  no sub-reticulado  $i$ , a energia livre de Gibbs da fase será dada pela equação 1.<sup>[12]</sup>

$${}^\Phi G = {}^\Phi G^{ref} + {}^\Phi G^{id} + {}^\Phi G^{ex} \quad {}^\Phi G^{ref} = \sum_{\substack{1 < i < n \\ j=A,B,C}} (y_j^1 \dots y_j^i \dots y_j^n) {}^\Phi G_{j \dots j \dots j}^\Phi$$

Equação 1

$${}^\Phi G^{id} = RT \sum_{i=1}^{i=n} \left( p_i \sum_{j=A,B,C} y_j^i \ln y_j^i \right) \quad {}^\Phi G^{ex} = y_j^1 y_j^1 \dots y_j^i \dots y_j^n \sum_{\substack{k=0 \\ j \neq j^n, j=A,B,C}}^{k=n} L_{j,j \dots j \dots j}^0 (y_j^1 - y_j^n)^k + \dots$$

A principal diferença entre a modelagem pelo CEM e pelo modelo iônico reside na adoção de espécies carregadas eletricamente, o que implica na adição de uma equação restritiva, a equação de eletro-neutralidade. Esta equação impõe que apenas as composições globais que sejam eletricamente neutras sejam calculadas, embora os compostos não neutros possam “existir”. A condição de eletro-neutralidade para uma fase descrita segundo  $(A^{a+}, B^{b+})_i (C^{c-}, D^{d-})_j$  é apresentada na equação 2.<sup>[13]</sup>

$$i(a y'_A + b y'_B) - j(c y'_C + d y'_D) = 0 \quad \text{Equação 2}$$

#### 4. MODELAGEM DAS FASES

A modelagem das fases óxidas sólidas seguiu a seguinte seqüência: (i) escolha de uma descrição termodinâmica partindo-se da mais simples possível, (ii) avaliação da equação de eletro-neutralidade verificando se a descrição escolhida contempla a solubilidade da fase, (iii) retorno ao item (i) caso não contemple a solubilidade ou (iv) determinação das relações constitutivas entre os parâmetros de energia livre de Gibbs para os compostos formados pela descrição da fase.<sup>[10,14,15]</sup>

##### a) Fase $Al_2O_3$

Adotando-se a descrição  $(Al^{3+}, Mn^{2+})_2(O^{2-}, Va)_3$  para a fase  $Al_2O_3$ , verifica-se a equação de eletro-neutralidade apresentada na equação 3.

$$[2 \cdot (3 \cdot y'_{Al} + 2 \cdot y''_{Mn})] + [3 \cdot (-2 \cdot y''_O + 0 \cdot y''_{Va})] = 0 \rightarrow y'_{Al} + 3 \cdot y''_{Va} = 1^6 \quad \text{Equação 3}$$

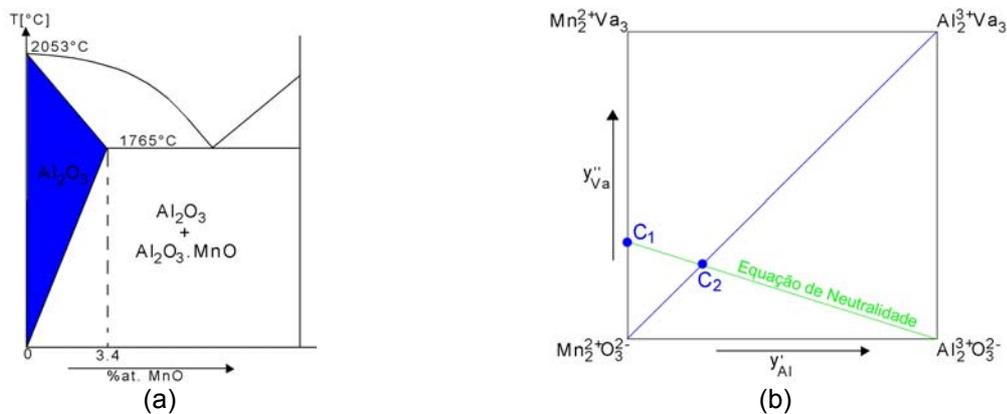
Na figura 1(a) verifica-se que a solubilidade da fase  $Al_2O_3$  é de 3.4%at de MnO, e que há a formação de um composto eletricamente neutro nesta composição dado por  $Al_{1.932}Mn_{0.034}O_{2.932}$ . Verifica-se que esta composição é satisfeita pela equação 3, através do emprego de balanços de massa e das relações entre as frações de sítios, logo esta descrição atende à solubilidade da fase  $Al_2O_3$ .

A equação 3 pode ser representada graficamente em um diagrama  $y'_{Al3+}$  em função de  $y''_{Va}$  como apresentado na Figura 1(b). Na Figura 1(b) verifica-se que a equação de eletro-neutralidade prevê dois compostos  $C_1$  e  $C_2$  os quais são

<sup>6</sup>  $y'_i$ ,  $y''_i$  e  $y'''_i$  significam respectivamente frações de sítios da espécie  $i$  no primeiro, segundo e terceiro sub-reticulados. Por simplicidade as cargas elétricas das espécies serão omitidas.

eletricamente neutros. O composto  $C_1$  está entre os compostos  $(Mn^{2+})_2(Va)_3$  e  $(Mn^{2+})_2(O^{2-})_3$ . Neste composto verifica-se que  $y'_{Al} = 0$  e que  $y''_{Va} = 1/3$ , assim este composto pode ser descrito como  $C_1 = \frac{1}{3}(Mn_2^{2+}Va_3) + \frac{1}{3}(Mn_2^{2+}O_3^{2-}) = 2(Mn_1^{2+}O_1^{2-})$ , ou seja, este composto é equivalente ao óxido MnO porém com estrutura cristalina da  $Al_2O_3$ . Como há uma mudança de estrutura cristalina adiciona-se o parâmetro  $\Delta G_1$  para compensar esta mudança. Porém pode-se também calcular a energia livre do composto  $C_1$  com base na soma ponderada das energias livres das espécies geradoras adicionando-se a entropia de mistura ideal Com estes dados podemos calcular a energia livre deste composto segundo a equação 4.

$$G_{C_1} = 2 \cdot {}^0G_{MnO}^{MnO} + \Delta G_1 = \frac{1}{3} {}^0G_{MnVa}^{Al_2O_3} + \frac{2}{3} {}^0G_{MnO}^{Al_2O_3} + 3RT \left( \frac{1}{3} \ln \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \ln \frac{2}{3} \right) \quad \text{Equação 4}$$



**Figura 1:** (a) Solubilidade da fase  $Al_2O_3$  no sistema pseudobinário  $Al_2O_3$ -MnO. Diagrama modificado de [7] (b) Representação da equação de eletro-neutralidade em verde e dos compostos  $C_1$  e  $C_2$  em azul.

O composto  $C_2$  está entre as espécies  $(Mn^{2+})_2(Va)_3$  e  $(Al^{3+})_2(O^{2-})_3$ . Neste composto tem-se  $y'_{Al} = y''_{Va}$ . Aplicando-se a equação 3 verifica-se que  $y'_{Al} = y''_{Va} = 1/4$  e que o composto  $C_2$  é definido como:  $C_2 = \frac{1}{4}(Mn_2^{2+}O_3^{2-}) + \frac{3}{4}(Al_2^{3+}Va_3) = \frac{1}{4}(Al_2^{3+}Mn_6^{2+}O_9^{2-})$ . Verifica-se que o composto  $C_2$  pode ser obtido como combinação dos óxidos  $Al_2O_3$  e MnO, em uma relação 1:6. Porém, como há uma energia livre relacionada com a formação deste composto adiciona-se uma parcela  $\Delta G_2$ . A energia livre do composto  $C_2$  pode ser também calculada com base na soma ponderada das energias livres das espécies geradoras adicionando-se a entropia de mistura ideal. Com estes dados podemos calcular a energia livre deste composto segundo a equação 5.

$$G_{C_2} = \frac{1}{4} ({}^0G_{Al_2O_3}^{Al_2O_3} + 6 \cdot {}^0G_{MnO}^{MnO} + \Delta G_2) = \frac{3}{4} {}^0G_{MnVa}^{Al_2O_3} + \frac{1}{4} {}^0G_{Al_2O_3}^{Al_2O_3} + 4RT \left( \frac{1}{4} \ln \frac{1}{4} + \frac{3}{4} \ln \frac{3}{4} \right) \quad \text{Equação 5}$$

Verifica-se que a energia livre relativa à espécie  $(Mn^{2+})_2(O^{2-})_3$  pertence a ambas as equações, e portanto pode-se tomar esta como referência e admitir que esta tenha energia livre nula. Assim obtém-se o conjunto de equações apresentado na equação 6 para a descrição da fase  $Al_2O_3$ .

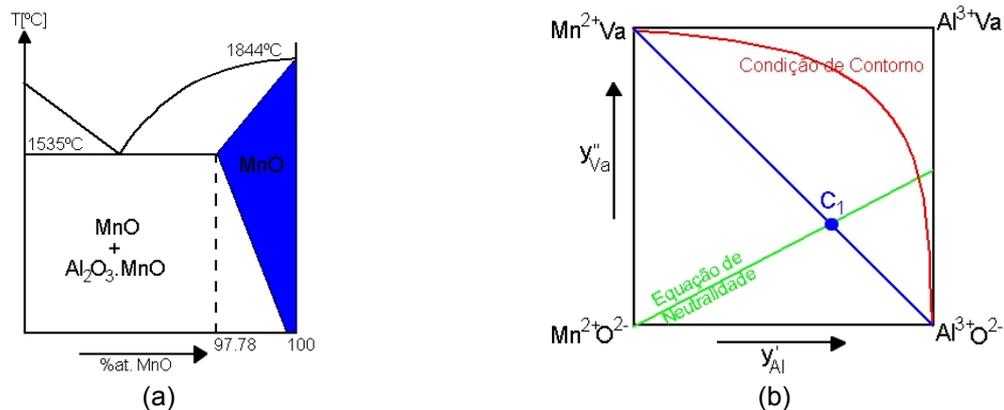
$$\begin{aligned} {}^0G_{Al_2O_3}^{Al_2O_3} &= {}^0G_{Al_2O_3}^{Al_2O_3} & {}^0G_{MnVa}^{Al_2O_3} &= 6 \cdot {}^0G_{MnO}^{MnO} + 47.62173 \cdot T + 3 \cdot \Delta G_1 \\ {}^0G_{MnO}^{Al_2O_3} &= 0 & {}^0G_{AlVa}^{Al_2O_3} &= {}^0G_{Al_2O_3}^{Al_2O_3} + 6 \cdot {}^0G_{MnO}^{MnO} + 74.80864 \cdot T + \Delta G_2 \end{aligned} \quad \text{Equação 6}$$

## b) Fase MnO

Adotando-se a descrição  $(Al^{3+}, Mn^{2+}, Va)_1(O^{2-})_1$  para a fase MnO, verifica-se a equação de eletro-neutralidade apresentada na equação 7.

$$[1 \cdot (3 \cdot y'_{Al} + 2 \cdot y'_{Mn} + 0 \cdot y'_{Va})] + [1 \cdot (-2 \cdot y''_O)] = 0 \rightarrow y'_{Al} - 2 \cdot y''_{Va} = 0 \quad \text{Equação 7}$$

Na Figura 2(a) verifica-se que a solubilidade da fase MnO é de 2.22%at de  $Al_2O_3$ , e que há a formação de um composto eletricamente neutro nesta composição dado por  $Al_{0.0444}Mn_{0.9778}O_{1.0444}$ . Verifica-se que esta composição é satisfeita pela equação 7, através do emprego de balanços de massa e das relações entre as frações de sítios, logo esta descrição atende à solubilidade da fase MnO.



**Figura 2:** (a) Solubilidade da fase MnO no sistema pseudobinário  $Al_2O_3$ -MnO. Diagrama modificado de [7] (b) Representação da equação de eletro-neutralidade em verde, do composto  $C_1$  em azul e da condição de contorno adicional em vermelho.

A equação 7 pode ser representada graficamente em um diagrama  $y'_{Al}$  em função de  $y''_{Va}$  como apresentado na Figura 2(b). Na Figura 2(b) verifica-se que a equação de eletro-neutralidade prevê o composto  $C_1$  o qual é eletricamente neutro. Verifica-se também o aparecimento de uma condição de contorno adicional a qual está relacionada com a impossibilidade da soma de frações de sítios no primeiro sub-reticulado não exceder a unidade ( $y'_{Al} + y'_{Mn} + y'_{Va} = 1 \Leftrightarrow y'_{Al} + y'_{Va} \leq 1$ ).

O composto  $C_1$  está entre os compostos  $(Al^{3+})_1(O^{2-})_1$  e  $(Va)_1(O^{2-})_1$ . Neste composto verifica-se que  $y'_{Va} = 1 - y'_{Al}$ . Utilizando-se a equação 7 verifica-se que  $y'_{Va} = 1/3$  e portanto o composto  $C_1$  pode ser descrito por:

$$C_1 = \frac{2}{3}(Al^{3+}_1 O^{2-}_1) + \frac{1}{3}(Va_1 O^{2-}_1) = \frac{1}{3}(Al^{3+}_2 O^{2-}_3), \text{ ou seja, este composto é equivalente a } Al_2O_3$$

porém com estrutura cristalina do MnO. Como há uma mudança de estrutura cristalina adiciona-se o parâmetro  $\Delta G_1$  para compensar esta mudança. A energia livre do composto  $C_1$  pode ser também calculada com base na soma ponderada das energias livres das espécies geradoras adicionando-se a entropia de mistura ideal. Com estes dados podemos calcular a energia livre deste composto segundo a equação 8.

$$G_{C_1} = \frac{1}{3}({}^0G_{Al_2O_3} + \Delta G_1) = \frac{2}{3}G_{AlO}^{MnO} + \frac{1}{3}G_{VaO}^{MnO} + 3RT \left( \frac{1}{3} \ln \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \ln \frac{2}{3} \right) \quad \text{Equação 8}$$

Admitindo que a energia livre da espécie  $(Va)_1(O^{2-})_1$  seja uma referência para esta fase e portanto tenha energia livre nula, obtém-se o conjunto de parâmetros apresentados na equação 9 para descrição desta fase.

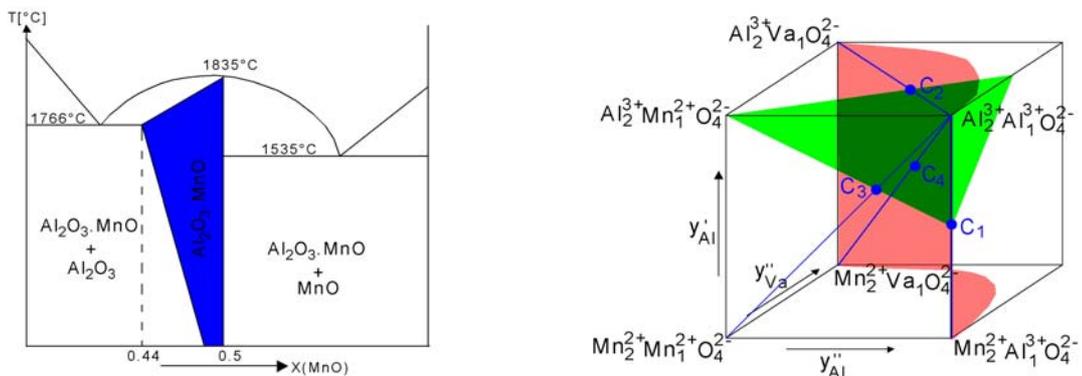
$${}^0G_{Mn:O}^{MnO} = {}^0G_{MnO}^{MnO} \quad {}^0G_{Al:O}^{MnO} = {}^0G_{Al_2O_3}^{Al_2O_3} + 47.62173 \cdot T + \Delta G_1 \quad {}^0G_{Va:O}^{MnO} = 0 \quad \text{Equação 9}$$

### c) Fase $Al_2O_3 \cdot MnO$ (espinélio)

Adotando-se a descrição  $(Al^{3+}, Mn^{2+})_2(Al^{3+}, Mn^{2+}, Va)_1(O^{2-})_4$  para a fase  $Al_2O_3 \cdot MnO$ , verifica-se a equação de eletro-neutralidade apresentada na equação 10.

$$[2 \cdot (3 \cdot y'_{Al} + 2 \cdot y'_{Mn})] + [(3 \cdot y''_{Al} + 2 \cdot y''_{Mn} + 0 \cdot y''_{Va})] - [4 \cdot (2 \cdot y''_O)] = 0 \rightarrow 2 \cdot y'_{Al} + y''_{Al} - 2 \cdot y''_{Va} = 2 \quad \text{Equação 10}$$

Na Figura 3(a) verifica-se que a solubilidade da fase  $Al_2O_3 \cdot MnO$  é de 6%at de  $Al_2O_3$ , e que há a formação de um composto eletricamente neutro nesta composição dado por  $Al_6Mn_2O_{11}$ . Verifica-se que esta composição é satisfeita pela equação (10), através do emprego de balanços de massa e das relações entre as frações de sítios, logo esta descrição atende à solubilidade da fase  $Al_2O_3 \cdot MnO$ .



**Figura 3:** (a) Solubilidade da fase  $Al_2O_3 \cdot MnO$  no sistema pseudobinário  $Al_2O_3 \cdot MnO$ . Diagrama modificado de [7] (b) Representação da equação de eletro-neutralidade para a fase  $Al_2O_3 \cdot MnO$  com modelo  $(Al^{3+}, Mn^{2+})_2(Al^{3+}, Mn^{2+}, Va)_1(O^{2-})_4$ . O plano de neutralidade elétrica é apresentado em verde, a condição de contorno adicional em rosa e os compostos  $C_1$  a  $C_4$  em azul.

A equação 10 representa um plano de eletro-neutralidade e pode ser representada graficamente em um diagrama 3D  $y'_{Al}$  versus  $y''_{Al}$  versus  $y''_{Va}$  como apresentado na Figura 3(b). Na figura 3(b) verifica-se que a equação de eletro-neutralidade prevê os compostos  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  e  $C_4$  os quais são eletricamente neutros. Verifica-se também o aparecimento de uma condição de contorno adicional a qual está relacionada com a impossibilidade da soma de frações de sítios no segundo sub-reticulado não exceder a unidade ( $y''_{Al} + y''_{Mn} + y''_{Va} = 1 \Leftrightarrow y''_{Al} + y''_{Va} \leq 1$ ).

O composto  $C_1$  está entre os compostos  $(Al^{3+})_2(Al^{3+})_1(O^{2-})_4$  e  $(Mn^{2+})_2(Al^{3+})_1(O^{2-})_4$ . Neste composto verifica-se que  $y'_{Al} = 1$  e que  $y''_{Va} = 0$  e da equação 10 obtém-se que  $y'_{Al} = 1/2$ , resultando no composto:

$C_1 = \frac{1}{2}(Al_2^{3+} Al_1^{3+} O_4^{2-}) + \frac{1}{2}(Mn_2^{2+} Al_1^{3+} O_4^{2-}) = Al_2^{3+} Mn_1^{2+} O_4^{2-}$ . Assim, o composto  $C_1$  é o próprio espinélio com outra estrutura cristalográfica. A energia livre do composto  $C_1$  pode ser também calculada com base na soma ponderada das energias livres das espécies geradoras adicionando-se a entropia de mistura ideal Com estes dados podemos calcular a energia livre deste composto segundo equação 11.

$$G_{C_1} = {}^0G_{Al_2Mn_1O_4}^{SPINEL} + \Delta G_1 = \frac{1}{2} {}^0G_{Al:Al:O}^{SPINEL} + \frac{1}{2} {}^0G_{Mn:Al:O}^{SPINEL} + 2RT \left( \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} \right) \quad \text{Equação 11}$$

O composto  $C_2$  está entre os compostos  $(Al^{3+})_2(Al^{3+})_1(O^{2-})_4$  e  $(Mn^{2+})_2(Va)_1(O^{2-})_4$ . Neste composto verifica-se  $y'_{Al} = 1$  e da equação 10 obtém-se que  $y''_{Al} = 2/3$ , resultando no composto:  $C_2 = \frac{2}{3}(Al_2^{3+} Al_1^{3+} O_4^{2-}) + \frac{1}{3}(Mn_2^{2+} Va_1 O_4^{2-}) = \frac{4}{3}(Al_2^{3+} O_3^{2-})$ . Assim, o composto  $C_2$  é a  $Al_2O_3$  porém com a estrutura do espinélio  $Al_2O_3.MnO$ . A energia livre do composto  $C_2$  pode ser também calculada com base na soma ponderada das energias livres das espécies geradoras adicionando-se a entropia de mistura ideal Com estes dados podemos calcular a energia livre deste composto segundo equação 12.

$$G_{C_2} = \frac{4}{3}({}^0G_{Al_2O_3}^{Al_2O_3} + \Delta G_2) = \frac{2}{3}{}^0G_{Al:Al:O}^{SPINEL} + \frac{1}{3}{}^0G_{Al:Va:O}^{SPINEL} + 3RT\left(\frac{2}{3}\ln\frac{2}{3} + \frac{1}{3}\ln\frac{1}{3}\right) \quad \text{Equação 12}$$

O composto  $C_3$  está entre os compostos  $(Al^{3+})_2(Al^{3+})_1(O^{2-})_4$  e  $(Mn^{2+})_2(Mn^{2+})_1(O^{2-})_4$ . Neste composto verifica-se que  $y''_{Va} = 0$  e da equação 10 que  $y'_{Al} = 2/3$ , resultando no composto:

$$C_3 = \frac{2}{3}(Al_2^{3+} Al_1^{3+} O_4^{2-}) + \frac{1}{3}(Mn_2^{2+} Mn_1^{2+} O_4^{2-}) = Al_2^{3+} Mn_1^{2+} O_4^{2-}. \quad \text{Assim, o composto } C_3 \text{ é o}$$

próprio espinélio  $Al_2O_3.MnO$  porém com outra estrutura cristalográfica. a energia livre do composto  $C_3$  pode ser também calculada com base na soma ponderada das energias livres das espécies geradoras adicionando-se a entropia de mistura ideal Com estes dados podemos calcular a energia livre deste composto segundo equação 13.

$$G_{C_3} = {}^0G_{Al_2Mn_1O_4}^{SPINEL} + \Delta G_3 = \frac{2}{3}{}^0G_{Al:Al:O}^{SPINEL} + \frac{1}{3}{}^0G_{Mn:Mn:O}^{SPINEL} + 3RT\left(\frac{2}{3}\ln\frac{2}{3} + \frac{1}{3}\ln\frac{1}{3}\right) \quad \text{Equação 13}$$

O composto  $C_4$  está entre os compostos  $(Al^{3+})_2(Al^{3+})_1(O^{2-})_4$  e  $(Mn^{2+})_2(Va)_1(O^{2-})_4$ . Neste composto verifica-se que  $y'_{Al} = y''_{Al}$  e da equação 10 que  $y'_{Al} = 4/5$ , resultando

$$\text{no composto: } C_4 = \frac{4}{5}(Al_2^{3+} Al_1^{3+} O_4^{2-}) + \frac{1}{5}(Mn_2^{2+} Va_1 O_4^{2-}) = \frac{1}{5}(Al_{12}^{3+} Mn_7^{2+} O_{20}^{2-}). \quad \text{Assim, o}$$

composto  $C_4$  é equivalente a uma reação entre o espinélio  $Al_2O_3.MnO$  com a  $Al_2O_3$ . A energia livre do composto  $C_4$  pode ser também calculada com base na soma ponderada das energias livres das espécies geradoras adicionando-se a entropia de mistura ideal Com estes dados podemos calcular a energia livre deste composto segundo equação 14.

$$G_{C_4} = 4 \cdot {}^0G_{Al_2O_3}^{Al_2O_3} + 2 \cdot {}^0G_{Al_2Mn_1O_4}^{SPINEL} + \Delta G_4 = \frac{4}{5}{}^0G_{Al:Al:O}^{SPINEL} + \frac{1}{5}{}^0G_{Mn:Va:O}^{SPINEL} + 5RT\left(\frac{4}{5}\ln\frac{4}{5} + \frac{1}{5}\ln\frac{1}{5}\right) \quad \text{Equação 14}$$

Verifica-se nas equações 11 a 14 que a espécie  $(Al^{3+})_2(Al^{3+})_1(O^{2-})_4$  está presente e portanto pode-se admitir que esta seja uma referência para esta fase e portanto tenha energia livre nula. Assim, na equação 15 apresentam-se os parâmetros para a descrição da fase  $Al_2O_3.MnO$ .

$$\begin{aligned} {}^0G_{Al:Mn:O}^{SPINEL} &= {}^0G_{Al_2Mn_1O_4}^{SPINEL} & {}^0G_{Mn:Al:O}^{SPINEL} &= 2 \cdot {}^0G_{Al_2Mn_1O_4}^{SPINEL} + 23.05272 \cdot T + 2 \cdot \Delta G_1 \\ {}^0G_{Al:Va:O}^{SPINEL} &= 4 \cdot {}^0G_{Al_2O_3}^{Al_2O_3} + 47.63073 \cdot T + 3 \cdot \Delta G_2 & {}^0G_{Al:Al:O}^{SPINEL} &= 0 \\ {}^0G_{Mn:Mn:O}^{SPINEL} &= 3 \cdot {}^0G_{Al_2Mn_1O_4}^{SPINEL} + 47.63073 \cdot T + 3 \cdot \Delta G_3 \\ {}^0G_{Mn:Va:O}^{SPINEL} &= 4 \cdot {}^0G_{Al_2O_3}^{Al_2O_3} + 2 \cdot {}^0G_{Al_2Mn_1O_4}^{SPINEL} + \Delta G_4 + 104.015 \cdot T \end{aligned} \quad \text{Equação 15}$$

#### d) Fase líquida (SLAG)

A fase líquida foi modelada segundo a descrição  $(Al^{3+}, Mn^{2+})_P (AlO_2^-, O^{2-})_Q$ , onde  $P$  e  $Q$  são coeficientes variáveis com as cargas elétricas dos íons na fase líquida e com a composição do sistema, sendo calculados pela equação 16.<sup>[15]</sup>

$$P = y_{AlO} + 2y_O \quad e \quad Q = 3y_{Al} + 2y_{Mn} \quad \text{Equação 16}$$

A energia livre da fase líquida é calculada pela equação 17.

$$\begin{aligned} {}^\Phi G = & \sum_{i,j} y'_i y''_j {}^0 G_{i,j}^\Phi + RT \left( P \sum_i y'_i \ln y'_i + Q \sum_j y''_j \ln y''_j \right) \\ & + y'_{Al} y'_{Mn} y''_O \sum_{k=0}^2 {}^k L_{Al,MnO}^\Phi (y'_{Al} - y'_{Mn})^k \end{aligned} \quad \text{Equação 17}$$

A descrição acima foi adotada levando em consideração a recente otimização realizada por Mao et al.<sup>[16]</sup> para os sistemas  $Al_2O_3$ -CaO e  $Al_2O_3$ -MgO. Mao et al.<sup>[16]</sup> propuseram uma nova equação para a descrição da fase  $Al_2O_3$  líquida, a qual foi utilizada neste trabalho, bem como a adição do íon  $AlO_2^-$  no segundo sub-reticulado. Segundo Mao et al, a adição deste íon em sistemas pseudoternários e superiores contendo sílica promove o desaparecimento de um gap de imiscibilidade artificial proveniente do parâmetro de interação  ${}^0 G_{Al^{3+}, O^{2-}}^{SLAG}$ . No entanto, para que este íon seja efetivo é necessário que o parâmetro  ${}^0 G_{Al^{3+}, O^{2-}}^{SLAG}$  seja muito instável, e portanto eles sugeriram a adição de uma parcela entálpica (+900kJ) para que esta instabilidade seja garantida.

### 5 PROCEDIMENTO DE OTIMIZAÇÃO

Para a otimização do sistema pseudobinário  $Al_2O_3$ -MnO, foram empregados dados de atividade química<sup>[8,9]</sup> (34 pontos em duas temperaturas, 1873K e 1923K), transformações invariantes<sup>[7]</sup> (3 pontos) e dados da curva liquidus<sup>[7]</sup> (15 pontos obtidos graficamente). A escolha dos dados experimentais, bem como a determinação dos erros experimentais, quando não informados, seguiu o procedimento proposto por Ferro et al.<sup>[17]</sup>

A descrição termodinâmica das fases sólidas  $Al_2O_3$ , MnO e  $Al_2O_3$ .MnO quando estequiométricas foi obtida do banco de dados termodinâmicos SSUB3<sup>[18]</sup>. Do banco de dados SSUB3<sup>[18]</sup> também foi obtida a descrição do MnO líquido. A descrição da  $Al_2O_3$  líquida foi obtida de Mao et al.<sup>[16]</sup>

A otimização foi realizada com auxílio do programa PARROT<sup>(R)</sup>, incluído no pacote ThermoCalc<sup>(R)</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 programa PARROT<sup>(R)</sup>.

### 6 RESULTADOS

Na Tabela 2 apresentam-se os parâmetros termodinâmicos otimizados para o sistema pseudobinário  $Al_2O_3$ -MnO. As funções  $F781T$ ,  $F12566$ ,  $F752T$  e  $MNOL$  foram obtidas do banco de dados SSUB3.<sup>[18]</sup> A função  $AL2O3L$  bem como os parâmetros para a descrição da  $Al_2O_3$  na fase líquida foram obtidos de Mao et al.<sup>[16]</sup>

**Tabela 2:** Parâmetros termodinâmicos otimizados para o sistema  $Al_2O_3$ -MnO (J/mol) Quando não indicado parâmetros válidos para  $298.15K < T < 6000.00K$

${}^0G_{Al^{3+}:O^{2-}}^{Al_2O_3} = +F781T$	${}^0G_{Mn^{2+}:O^{2-}}^{Al_2O_3} = 0$	${}^0G_{Al^{3+}:Va}^{Al_2O_3} = F781T + 6 \cdot F12566T + 74.80864 \cdot T - 10000$
${}^0G_{Va:O^{2-}}^{MnO} = 0$	${}^0G_{Mn^{2+}:O^{2-}}^{MnO} = +F12566T$	${}^0G_{Mn^{2+}:Va}^{Al_2O_3} = +6F12566 \cdot T + 47.62173 \cdot T + 900000$
${}^0L_{Al^{3+},Mn^{2+}:O^{2-}}^{MnO} = -30000$	${}^0L_{Al^{3+},Mn^{2+}:O^{2-}}^{Al_2O_3} = -37571.055$	${}^0G_{Al^{3+}:O^{2-}}^{MnO} = +0.5 \cdot F781T + 23.81537 \cdot T + 16528.089$
${}^0G_{Al^{3+}:AlO_2}^{SLAG} = 2 \cdot AL_2O_3L$ <sup>[16]</sup>	${}^0G_{Al^{3+}:O^{2-}}^{SLAG} = AL_2O_3L + 900000$ <sup>[16]</sup>	${}^0G_{Mn^{2+}:AlO_2}^{SLAG} = AL_2O_3L + MNOL - 129803.18$
${}^0G_{Mn^{2+}:O^{2-}}^{SLAG} = 2 \cdot MNOL$	${}^1L_{Al^{3+},Mn^{2+}:O^{2-}}^{SLAG} = +22586093$	${}^0L_{Al^{3+},Mn^{2+}:O^{2-}}^{SLAG} = +13529429 + 16127.049 \cdot T$
${}^0G_{Al^{3+},Mn^{2+}:O^{2-}}^{SPINEL} = +F752T - 144840.22 + 23.521018 \cdot T$	${}^0G_{Mn^{2+},Mn^{2+}:O^{2-}}^{SPINEL} = +3 \cdot F752T + 47.63073 \cdot T + 5035.5258$	
${}^0G_{Mn^{2+}:Al^{3+}:O^{2-}}^{SPINEL} = +2 \cdot F752T + 23.05272 \cdot T + 13042531$	${}^0G_{Al^{3+}:Al^{3+}:O^{2-}}^{SPINEL} = 0$	
${}^0G_{Al^{3+}:Va:O^{2-}}^{SPINEL} = +4 \cdot F781T + 46.588775 \cdot T + 50144.999$	${}^0G_{Mn^{2+}:Va:O^{2-}}^{SPINEL} = +4 \cdot F781T + 2 \cdot F752T + 104.015 \cdot T$	
$F752T = -2157983.57 + 947.724727 \cdot T - 153.1344 \cdot T \cdot \ln T - 0.0129704 \cdot T^2 + 1610840 \cdot T^{-1}$ <sup>[17]</sup>		
$F781T: 298.15 < T < 600.00 = -1707353.3 + 448.021203 \cdot T - 67.48039 \cdot T \cdot \ln T - 0.06746995 \cdot T^2 + 1.42054467 \cdot 10^{-5} \cdot T^3$ $+ 938781 \cdot T^{-1}, 600.00 < T < 1500.00 = -1724888.03 + 754.856078 \cdot T - 116.2579 \cdot T \cdot \ln T - 0.007225685 \cdot T^2 + 2.78531667 \cdot 10^{-7} \cdot T^3$ <sup>[18]</sup> $+ 2120702 \cdot T^{-1}, 1500.00 < T < 2327.00 = -1772165.63 + 1053.45681 \cdot T - 156.0582 \cdot T \cdot \ln T + 0.007091065 \cdot T^2 - 6.29401833 \cdot 10^{-7} \cdot T^3$ $+ 12366670 \cdot T^{-1}, 2327.00 < T < 4000.00 = -1868789.09 + 1392.58608 \cdot T - 192.464 \cdot T \cdot \ln T$		
$F15666T: 298.15 < T < 2115.00 = -399307.296 + 228.703198 \cdot T - 42.133 \cdot T \cdot \ln T - 0.0084782 \cdot T^2$ <sup>[18]</sup> $+ 7.01073333 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 + 120430 \cdot T^{-1}, 2115.00 < T < 2500.00 = -413735.572 + 362.675641 \cdot T - 60.668 \cdot T \cdot \ln T$		
$MNOL = F712566T + 43932.20 - 20.7716312 \cdot T$ <sup>[15]</sup>		
$AL_2O_3L: 298.15 < T < 600.00 = -16078508 + 405.55491 \cdot T - 67.4804 \cdot T \cdot \ln T - 0.06747 \cdot T^2 + 1.4205433 \cdot 10^{-5} \cdot T^3$ $+ 93.8780 \cdot T^{-1}, 600.00 < T < 1500.00 = -162538557 + 712.394972 \cdot T - 116.258 \cdot T \cdot \ln T - 0.0072257 \cdot T^2 + 2.78532 \cdot 10^{-7} \cdot T^3$ <sup>[16]</sup> $+ 2120700 \cdot T^{-1}, 1500.00 < T < 1912.00 = -167266269 + 1010.9932 \cdot T - 156058 \cdot T \cdot \ln T + 0.00709105 \cdot T^2 - 6.29402 \cdot 10^{-7} \cdot T^3$ $+ 12366650 \cdot T^{-1}, 1912.00 < T < 2327.00 = 291780416 - 168360926 \cdot T + 21987.1791 \cdot T \cdot \ln T - 6.99552951 \cdot T^2$ $+ 4.10226192 \cdot 10^{-4} \cdot T^3 - 7.98843618 \cdot T^{-1}, 2327.00 < T < 6000.00 = -175770205 + 1344.84833 \cdot T - 192.464 \cdot T \cdot \ln T$		

Na Tabela 3 apresentam-se os pontos invariantes calculados com os parâmetros apresentados na Tabela 2. Na Tabela 3, observa-se que a otimização foi satisfatória em função da coerência dos pontos das transformações invariantes serem próximos aos experimentais, apresentando desvios inferiores a 20% em relação ao valor experimental.

**Tabela 3:** Transformações invariantes do sistema  $Al_2O_3$ -MnO<sup>[7]</sup> calculadas com os dados da Tabela 2 (Diferença porcentual em relação ao dado experimental).

Transformação Invariante	X(MnO)			T[K]		
	Exp.	Calc.	Dif. %	Exp.	Calc.	Dif. %
Fusão ( $Al_2O_3 \rightarrow SLAG$ )	0.000	0.000	0.000	2326	2326	0.000
Eutético ( $SLAG \rightarrow Al_2O_3 + Al_2O_3 \cdot MnO$ )	0.330	0.388	+17.576	2038	2054	+0.785
Fusão Congruente ( $Al_2O_3 \cdot MnO \rightarrow SLAG$ )	0.500	0.405	-19.000	2108	2081	-1.281
Eutético ( $SLAG \rightarrow MnO + Al_2O_3 \cdot MnO$ )	0.780	0.806	3.333	1808	1765	-2.378
Fusão ( $MnO \rightarrow SLAG$ )	1.000	1.000	0.000	2117	2117	0.000

Na Figura 4 apresenta-se o diagrama de equilíbrio pseudobinário calculado com os dados da Tabela 2.

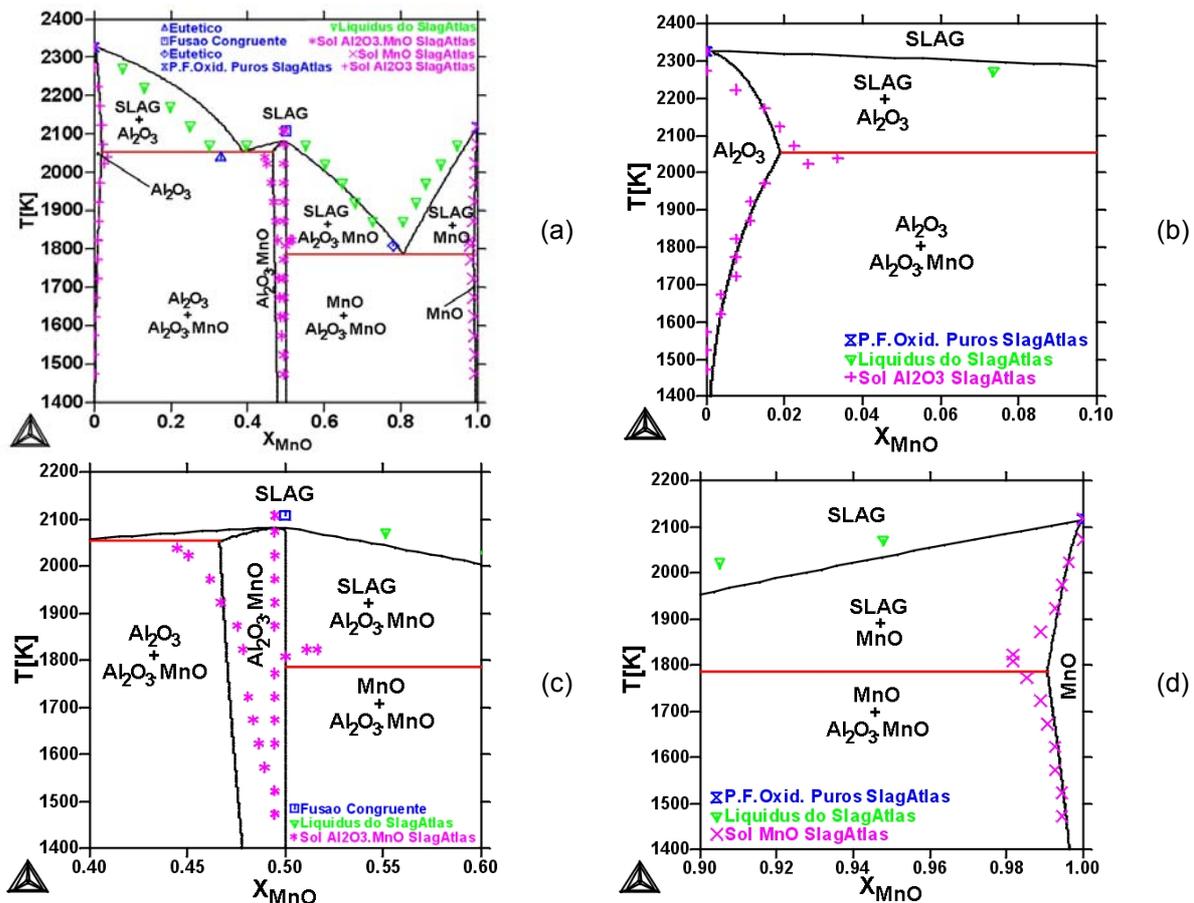


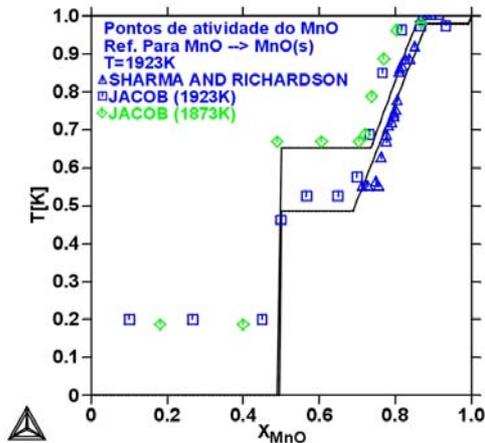
Figura 4: Diagramas de equilíbrio pseudobinários para o sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$  calculados com os parâmetros otimizados da Tabela 2.

Nas Figuras 4(b) e 4(c) observa-se que a solubilidade das fases  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MnO}$  está coerente com os dados experimentais utilizados. Um aumento da coerência dos dados experimentais com os calculados é possível em ambas as fases, através do emprego de parâmetros de interação de segunda ordem. No entanto, considerando que a maior parte dos dados experimentais utilizados é de origem gráfica e portanto com elevado erro em sua obtenção, optou-se por não utilizar os parâmetros de interação de segunda ordem nestas fases.

Verifica-se na Figura 4(c) que os parâmetros otimizados para a fase  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{.MnO}$  (Tabela 2) estão coerentes com o modelo desenvolvido para esta fase, isto é, o elevado termo entálpico obtido para a estrutura inversa do espinélio ( ${}^0G_{\text{Mn}^{2+}:\text{Al}^{3+}:\text{O}^{2-}}^{\text{SPINEL}}$ ) denota que a solubilidade em  $\text{MnO}$  na fase é nula. Os demais termos da equação da energia livre do espinélio garantem que a solubilidade desta fase seja relacionada somente à concentração em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , assim como observado no diagrama de equilíbrio. Um ajuste mais preciso que o obtido é possível através do uso de parâmetros de interação do tipo  ${}^nL_{\text{Al}^{3+},\text{Mn}^{2+}:\text{Mn}^{2+}:\text{O}^{2-}}^{\text{SPINEL}}$  ( $0 \leq n \leq 2$ ) que implicam na redução do teor de  $\text{Al}^{3+}$  na fase e por conseqüência na redução do campo de solubilidade encontrado. No entanto, a adição destes parâmetros de interação não é justificada em função dos poucos dados disponíveis para a descrição da solubilidade desta fase.

Assim como apresentado na tabela 3, os maiores desvios encontrados nas transformações invariantes foram verificados nos pontos eutéticos. A redução destes desvios é possível através do uso de parâmetros de interação de terceira ordem no

líquido. No entanto, esta correção não foi utilizada pois ela afeta diretamente o diagrama de atividade química e na otimização realizada, os pontos de atividade química foram favorecidos em função destes serem mais precisos.



**Figura 5:** Diagrama de atividade química para o MnO no sistema pseudobinário  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$  calculado com os dados da tabela 2 para as temperaturas de 1873K e 1923K

entre os dados de atividade química experimentais e calculados ainda está em desenvolvimento.

## 7 SUMÁRIO

Neste trabalho o sistema pseudobinário  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$  foi integralmente descrito e otimizado utilizando-se o modelo iônico. As descrições termodinâmicas das fases sólidas foram desenvolvidas para a descrição da solubilidade utilizando-se o modelo iônico. A fase  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foi descrita por  $(\text{Al}^{3+}, \text{Mn}^{2+})_2(\text{O}^{2-}, \text{Va})_3$ , a fase  $\text{MnO}$  por  $(\text{Al}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Va})_1(\text{O}^{2-})_1$ , a fase  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MnO}$  por  $(\text{Al}^{3+}, \text{Mn}^{2+})_2(\text{Al}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Va})_1(\text{O}^{2-})_4$  e a fase líquida por  $(\text{Al}^{3+}, \text{Mn}^{2+})_{\text{P}}(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{O}^{2-})_{\text{Q}}$ .

Foi obtida uma boa convergência entre os dados experimentais e os calculados obtendo-se desvios inferiores a 20% em relação aos dados experimentais sendo que a otimização realizada privilegiou os dados de atividade química.

Uma explicação para as diferenças encontradas entre os dados de atividade química experimentais e calculados ainda está em desenvolvimento, visto que a teoria anteriormente formulada para esta explicação mostrou-se inválida<sup>[5]</sup>.

## REFERÊNCIAS

- 1 COSTA E SILVA, A.; P.R. MEI, *Steels and Specialty Alloys (in Portuguese)*. 2 ed. 1988, Sumaré, Brasil: Eletrometal. 528.
- 2 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
- 3 COSTA E SILVA, A.L.V.; AVILLETZ, R., BENEDUCE, F. In: Calphad XXXII, La Malbaie, Canada, 2003
- 4 COSTA E SILVA, A.L.V.; AVILLETZ, R., BENEDUCE, F. R. In: Calphad XXXIII, Krakow, Poland, 2004
- 5 FARINA, A. B.; BENEDUCE, F.; COSTA E SILVA, A.L.V.; AVILLETZ, R. In: 61º Congresso de Metalurgia e Materiais da ABM, Julho de 2006, Rio de Janeiro - RJ
- 6 HALLSTEDR, B., HILLERT, M., SELLEBY, M., SUNDMAN, B. Calphad v.18, n.1, pp.31-37 (1994).
- 7 SLAG ATLAS. Ed. STAHL-EISEN, 2nd ed, pp. 45-46, Düsseldorf, 1995.
- 8 JACOB, K. T. Can. Metal. Quaterly, v.20, n.1, pp. 89-92 (1981).
- 9 SHARMA, R. A.; RICHARDSON, F. D.. Trans. of the metall. Soc of AIME. V.233 ,
- 10 HILLERT, M.; JANSSON, B.; SUNDMAN, B.; Z. Metallkde, v.79, n.2 , pp. 81-87 (1988).
- 11 FARINA, A.B.; CAMPOS, M.F.; BENEDUCE, F. In: 61º Congresso Internacional de Metalurgia e Materiais da ABM, Julho de 2006, Rio de Janeiro-RJ.
- 12 SAUNDERS, N. MIODOWINIK, A. P. CALPHAD – Calculation of Phase Diagrams – A Comprehensive Guide. Pergamon Press, 1998, pp. 91-127.
- 13 BARRY, T.I.; DINSDALE, A.; GISBY, J.A.; HALLSTEDT, B.; HILLERT, M.; JANSSON, B.; JONSSON, S.; SUNDMAN, B.; TAYLOR, J.R.; J. Phase Equilibria, N;5, v.13, pp. 459-475 (1992).
- 14 HALLSTEDT, B. J. Am. Ceram. Soc. V.75, n.6, pp. 1497-1507 (1992).
- 15 HILLERT, M.; JANSSON, B.; SUNDMAN, B.; AGREN, J.: Metal Trans A, v.16A, pp. 261-266 (1985).
- 16 MAO, H.; SELLEBY, M.; SUNDMAN, B.; Calphad n.28, pp. 307-312 (2004).
- 17 FERRO, R. CACCIAMANI, G., BORZONE, G., Intermetallics n.11, pp. 1081-1094 (2003).
- 18 SSUB3. STGE Substances database of 2001. Version 3.