

9. Conclusões.

A fase escória nos pseudo-binários $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, MnO-TiO_2 , MgO-TiO_2 e FeO-TiO_2 pode ser termodinamicamente descrita através do emprego do modelo de Kapoor-Frohberg-Gaye (Gaye e Welfringer, 1984). No que diz respeito aos sistemas MnO-TiO_2 , FeO-TiO_2 e MgO-TiO_2 a qualidade das otimizações se mostrou equivalente à associada ao modelo de Pelton e Blander (1986). Isto pôde ser concluído mediante comparações com os resultados reportados em Erickson e Pelton (1992).

Em relação ao sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, o diagrama reportado em Seifert et al. (2001) pode ser considerado como referência. O diagrama calculado na presente dissertação apresentou qualidade equivalente ao diagrama calculado pelos últimos autores.

Dentre todas as reações invariantes calculadas, apenas para o eutético *escória* = $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ presente no diagrama de fases do sistema FeO-TiO_2 , observou-se um desvio da ordem de 50 K em relação à temperatura experimental reportada em MacChesney e Muan (1961). Este desvio pode, segundo o autor do presente trabalho, ser minimizado, pela inclusão da espécie Fe^{+3} na rede catiônica da escória. Para tanto, devem-se investigar os pseudobinários $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO}$.

A hipótese de que todos os óxidos presentes são estequiométricos, de forma alguma, prejudicou a qualidade dos diagramas de fases calculados. Naturalmente, de um ponto de vista termodinâmico puro, a descrição não estequiométrica deve ser preferencial se dados termodinâmicos confiáveis para o comportamento da fase se encontram disponíveis.

Em todos os pseudobinários obtiveram-se otimizações satisfatórias sem que se alterasse a energia de Gibbs de qualquer um dos óxidos puros, fase cristalina estável (“end-members”). Apenas as energias de Gibbs dos óxidos mistos foram reotimizadas. Em todos os casos os desvios relativos em G_m (energia de Gibbs

molar padrão) se mostraram compatíveis com os desvios obtidos a partir de dados da literatura.

No caso do TiO_2 , a temperatura de fusão calculada com o modelo disponível no banco SUB94 ($T_{\text{fus}} = 2185 \text{ K}$) está muito acima dos melhores dados experimentais (T_{fus} da ordem de 2130 K). Neste caso, foi proposta uma modificação da entropia de fusão do óxido puro, fixando a entalpia no valor proposto por Chase et al. (1985) e a temperatura de fusão com o valor de Seifeirt et al. (2001). No caso do MnO líquido, a modificação entrópica foi desenvolvida de maneira a se calcular o valor de T_{fus} reportado em Erickson e Pelton (1992). A qualidade final do diagrama de fases se mostrou praticamente inalterada. No entanto, os parâmetros energéticos que descrevem a escória exibiram significativas modificações. Por não existir nenhuma justificativa clara para a escolha preferencial de um dos valores da temperatura de fusão do MnO , foi mantido no banco de dados desenvolvido o valor disponível no SUB94.

Assim sendo, para o desenvolvimento de um banco de dados confiável para o modelo de Gaye et al. (1992) é fundamental atentar para os seguintes fatos:

- A entalpia e a temperatura de fusão dos óxidos puros do pseudo-binário investigado devem ser determinadas com precisão;
- As energias de Gibbs dos óxidos mistos presentes no diagrama devem ser muito bem determinadas (desvios da ordem de 0.1% podem significar muito para a qualidade do diagrama final calculado);
- Na ausência de um modelo de energia de Gibbs confiável, ou seja, que contemple todo o comportamento térmico do óxido misto, deve-se procurar conhecer com o máximo de exatidão os limites de estabilidade do mesmo, ou seja, as temperaturas associadas a qualquer reação invariante no estado sólido, da qual o óxido participe. Estas informações são vitais para a reotimização da energia de Gibbs do óxido.

Uma maneira de se obter uma boa idéia a respeito da consistência termodinâmica associada aos parâmetros energéticos otimizados de acordo com a proposta CALPHAD, consiste em se calcular propriedades diretamente derivadas da energia de Gibbs e comparar com valores experimentais. No caso de soluções, dados de atividade química determinam uma rota direta para o acesso de valores de potenciais químicos, grandezas de extrema importância para um cálculo de equilíbrio consistente.

Os dados de atividade química calculados para os sistemas MnO-TiO₂ e FeO-TiO₂ apresentaram concordância em nível quantitativo com os dados experimentais inseridos nos arquivos de experimentos destes sistemas. A qualidade das presentes otimizações se mostrou perfeitamente equivalente à qualidade das otimizações desenvolvidas em Erickson e Pelton (1992), fato este concorrente para a equivalência entre as propostas quase-químicas modificadas de Gaye et al. (1992) e de Pelton e Blander (1986). Adicionalmente, de maneira consistente com o que já havia sido mencionado em Pelton e Blander (1986), as atividades químicas calculadas através do modelo de Gaye et al. (1992) também exibem pequena sensibilidade térmica, comportamento consistente com evidências experimentais.

A qualidade final das otimizações dos dados de atividade química pode ser reforçada ao se considerar a possibilidade de predição de patamares nas curvas de atividade, os quais são decorrentes de condições de coexistência específicas. Isto foi comprovado para os dados de Rao e Gaskell (1981c) a 1823 K (MnO-escória; TiO₂-escória) e a 1773 K (TiO₂-escória).