

# 1

## Introdução.

Este trabalho apresenta seu foco principal na descrição termodinâmica de soluções de óxidos contendo titânio. Neste contexto, os seguintes sistemas pseudo-binários foram investigados:  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ,  $\text{MgO-TiO}_2$ ,  $\text{MnO-TiO}_2$ ,  $\text{FeO-TiO}_2$ .

O tema do presente trabalho se encontra inserido dentro de uma área de investigação mais ampla, a qual pode ser definida como a modelagem de dados termodinâmicos (ex. atividades químicas) e de diagramas de fases (ex. linha líquida) de soluções complexas (envolvendo um grande número de componentes) de óxidos no estado líquido, visando de um lado à correlação de dados experimentais e de outro a extrapolação do comportamento dos modelos empregados para outros regimes, fazendo com que, no futuro, menos capital se faça necessário para investigações em regimes complexos do ponto de vista prático (ex. altas temperaturas).

A descrição quantitativa do comportamento termodinâmico das escórias apresenta significativa importância industrial. Isto porque estes sistemas são largamente empregados na indústria da aciaria como um meio para o fino controle da composição dos aços (Rosenqvist, 1983). Em um reator heterogêneo coexistem, uma fase gasosa composta por ar misturado a gases, sendo estes últimos provenientes das reações de oxidação de elementos contidos no banho metálico, um banho metálico líquido (futuro aço) e uma solução líquida de óxidos, também denominada escória. Através do equilíbrio termodinâmico-químico existente para as condições de operação do reator, a composição do banho metálico se modifica com o tempo. A predição das referidas variações composicionais depende diretamente do cálculo da energia de Gibbs ( $G$ ) de todas as fases presentes.



Figura 1: Modelo simplificado de um forno de refino.

Neste caso, modelos termodinâmicos consistentes permitem que boas extrapolações e ou previsões sejam desenvolvidas. Este aspecto é de fundamental importância na redução dos custos envolvidos no projeto de fornos de refino e no controle do processo de refino dos aços.

A modelagem termodinâmica da fase gasosa não é complexa. Já as fases condensadas envolvem maior dificuldade. Estas devem ser estudadas por partes, onde sistemas de ordem inferior (menor número de componentes) são inicialmente investigados, aumentando-se, gradativamente, em função de um aumento do grau de confiabilidade dos modelos termodinâmicos propostos, a ordem do sistema. Esta abordagem científica será mais profundamente discutida no tópico (3), onde será abordada a essência do método CALPHAD (“Calculation of Phase Diagrams”).

Em última instância, portanto, o tema do presente trabalho apresenta considerável importância teórica e prática.

A presente dissertação se encontra dividida da seguinte forma. Inicialmente (ver tópico 2.0) será traçada a história da modelagem termodinâmica de escórias, ou seja, como os modelos termodinâmicos evoluíram com o tempo. Em seguida discutir-se-á o problema de cálculo de equilíbrio inicialmente em âmbito geral e posteriormente dentro do contexto do presente trabalho, de maneira a se poder entender a construção dos arquivos de experimentos de cada um dos sistemas e a lógica, na qual se fundamenta o algoritmo de construção de um diagrama de fases temperatura vs. composição, lógica esta implementada no programa Thermocalc (ver tópico 3). No tópico (4) serão discutidos os fundamentos que servem de base

tanto para a obtenção de modelos de energia de Gibbs de compostos estequiométricos quanto no que diz respeito à geração de modelos termodinâmicos para soluções condensadas. Como ponto principal do tópico (4) tem-se a discussão de diferentes modelos quase-químicos modificados de importância para o presente trabalho, como os modelos Pelton e Blander (1986) (ver tópico 4.2.2.3) e Kapoor e Froberg (1971) (ver tópico 4.2.2.4). No tópico (5) explorar-se-á o que já foi publicado em relação a cada um dos sistemas pseudo-binários estudados no presente trabalho. No tópico (6) discutir-se-ão as hipóteses empregadas na modelagem de cada um dos sistemas, bem como os modelos de energia de Gibbs utilizados na modelagem das fases estequiométricas e pertinentes à modelagem dos óxidos líquidos puros. Os resultados obtidos para cada um dos sistemas podem ser contemplados no tópico (7), os quais são devidamente discutidos no tópico (8). Posteriormente, no tópico (9) se tem acesso às conclusões do trabalho e no tópico (10) propõem-se possíveis investigações a serem conduzidas em um futuro próximo. As referências bibliográficas podem ser observadas no tópico (11). As macros, arquivos de experimentos e dados experimentais utilizados na presente modelagem podem ser contemplados no tópico (12).