

## 5 Termodinâmica dos pseudobinários investigados.

O comportamento termodinâmico dos pseudobinários estudados no presente trabalho foi investigado quantitativamente por diferentes autores.

### 5.1. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ .

Em relação ao sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ , os dados encontrados na literatura dizem respeito unicamente ao diagrama de fases. Em Seifert et al. (2001) tem-se um diagrama calculado, o qual recebe respaldo de um amplo conjunto de dados experimentais, obtidos por diferentes autores (ver apêndice 12.3.1). No diagrama reportado em Seifert et al. (2001) (ver figura 27) existem duas reações eutéticas, uma na região rica em  $\text{TiO}_2$  (escória =  $\text{Al}_2\text{TiO}_5 + \text{TiO}_2$ ) e a outra na região rica em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (escória =  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{TiO}_5$ ).

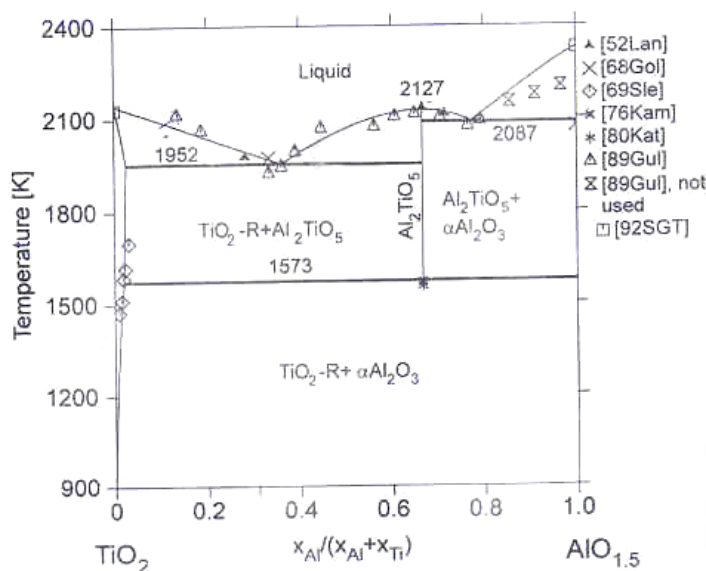


Figura 27: Diagrama de fases do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  (Seifert et al., 2001).

Outra reação invariante importante consiste no equilíbrio entre a fase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  e escória (fusão congruente). Na região de baixas temperaturas, pode-se perceber a existência da decomposição eutetóide do óxido  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  ( $\text{Al}_2\text{TiO}_5 = \text{TiO}_2$

+  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), reação esta evidenciada por Goldberg (1968) e Kato et al. (1980). No mesmo diagrama são apresentados dados experimentais que comprovariam a solubilidade do  $\text{TiO}_2$  no  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Slepetys e Vaughan, 1969). A solubilidade máxima não ultrapassando 1.5% em termos molares.

Em Levin et al. (1964) tem-se acesso ao diagrama calculado por Lang et al. (1952) (ver figura 28). Duas variedades alotrópicas ( $\alpha$  e  $\beta$ ) são propostas para o óxido  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ . A forma  $\beta$  é estável para temperaturas inferiores à 2093 K e participa do eutético para a região rica em  $\text{TiO}_2$ . Quando a fração molar de  $\text{TiO}_2$  é 0.5 e a temperatura 1820°C, a forma alotrópica  $\beta$  se transforma em  $\alpha$ . Duas propostas reacionais podem ser vistas no diagrama da figura (28), no que diz respeito à instabilidade da fase  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ . A primeira seria a existência de uma reação de fusão congruente e um eutético para a região rica em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . A segunda seria a decomposição peritética de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e escória.

Convém observar que no diagrama reportado por Levin et al. (1964), não se considera a possibilidade de haver solubilidade do  $\text{TiO}_2$  na estrutura do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , formando uma solução sólida.

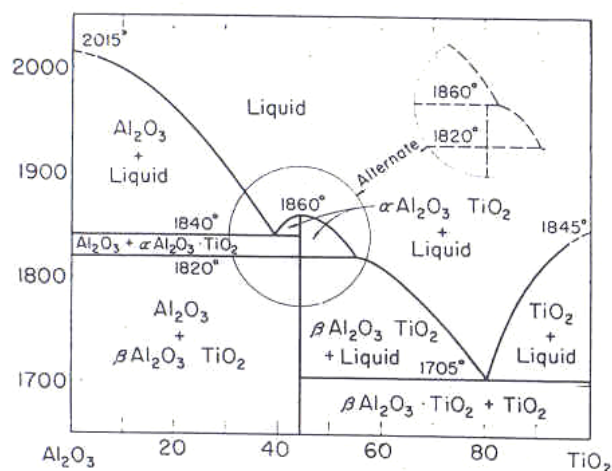


Figura 28: Diagrama de fases do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  (Levin et al., 1964).

No Slag-atlas (1995), tem-se acesso a um diagrama resultante de contribuições de diferentes autores (Goldberg (1968), Lejus et al. (1966), Azimov (1984) e Gulamova e Sarkisova (1989)).

De acordo com o Slag-atlas (1995) (ver figura 29) o diagrama de fases do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pode ser considerado bem estabelecido no que diz respeito à região rica em  $\text{TiO}_2$ . Descarta-se a hipótese de haver uma variante alotrópica do óxido

$\text{Al}_2\text{TiO}_5$  (Gulamova e Sarkisova, 1989b), a qual seria estável para elevadas temperaturas. De acordo com os mesmos autores, pode-se dar credibilidade à existência da reação de fusão congruente da fase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ . Na região rica em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , e para temperaturas superiores a  $1800^\circ\text{C}$ , existem evidências para a existência de um complexo conjunto de fases, ainda desconhecido (Goldberg (1968) e Lejus et al. (1966)). Gulamova e Sarkisova (1989b) reforçam a complexidade do diagrama de fases nas vizinhanças da fusão congruente do  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ . A decomposição eutetóide da fase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  foi comprovada experimentalmente por Schreifels e Muan (1975). A solubilidade do  $\text{TiO}_2$  no  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em contato com o ar foi investigada por diferentes autores (Winkler et al. (1966), Roy e Coble (1968)). No entanto, de acordo com Roy e Coble (1968) a solubilidade máxima seria de 0.9% em massa para  $T = 1400^\circ\text{C}$  e igual a 2.3% em massa para  $T = 1700^\circ\text{C}$ . A linha solidus decorrente do equilíbrio entre a mencionada solução sólida e a fase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  foi desenhada pontilhada (ver figura 29), evidenciando certa incerteza. Esta se encontra possivelmente associada aos baixos valores de solubilidade esperados.

A expressiva quantidade de dados experimentais e a qualidade da otimização reportada em Seifert et al. (2001) serviram de motivação para a escolha deste diagrama na representação do comportamento de fases do pseudobinário  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ . Convém mencionar que esta última referência é bastante recente, fato este que concorre para sua credibilidade.

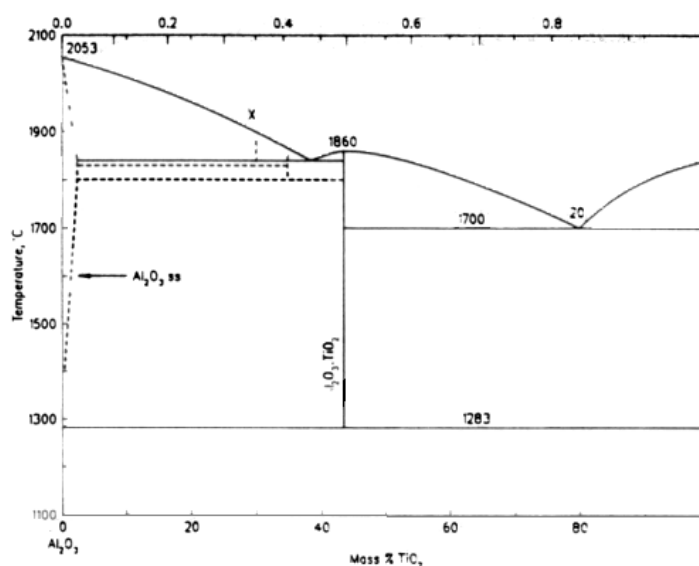


Figura 29: Diagrama de fases do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  (Slag-atlas, 1995).

## 5.2. MgO-TiO<sub>2</sub>.

Em Levin et al. (1964), publicaram-se dois diagramas de fases distintos para o sistema MgO-TiO<sub>2</sub>. Massarza e Sirchia (1958) propuseram o diagrama apresentado na figura (30).

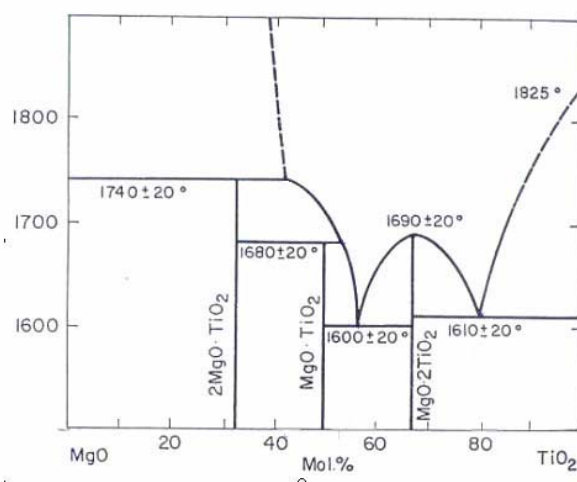


Figura 30: Diagrama de fases do sistema MgO-TiO<sub>2</sub> (Levin et al., 1964).

Os autores propõem a existência de três óxidos estequiométricos: Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, MgTiO<sub>3</sub> e MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Os óxidos MgTiO<sub>3</sub> e Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> se fundem periteticamente ( $\text{MgTiO}_3 = \text{Mg}_2\text{TiO}_4 + \text{escória}$ ;  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 = \text{MgO} + \text{escória}$ ), enquanto que a fusão do óxido MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresenta natureza congruente ( $\text{MgTi}_2\text{O}_5 = \text{escória}$ ). Dois eutéticos são propostos, sendo o primeiro para a região intermediária do diagrama ( $\text{escória} = \text{MgTiO}_3 + \text{MgTi}_2\text{O}_5$ ) e o outro para a extremidade do diagrama rica em TiO<sub>2</sub> ( $\text{escória} = \text{TiO}_2 + \text{MgTi}_2\text{O}_5$ ). Tanto o MgO quanto o TiO<sub>2</sub> são considerados insolúveis um no outro.

A proposta de Deprosse e Coughanour (1953) (ver figura 31) se apresenta distinta do diagrama de Massarza e Sirchia (1958) apenas no que diz respeito às fusões dos compostos intermediários. No diagrama de Deprosse e Coughanour (1953) todos os óxidos mistos se fundem de maneira congruente. Um eutético adicional é incluído na região rica em MgO ( $\text{escória} = \text{Mg}_2\text{TiO}_4 + \text{MgO}$ ). Convém observar que o TiO<sub>2</sub> é considerado insolúvel no MgO, o mesmo valendo para a solubilidade do MgO no TiO<sub>2</sub>.

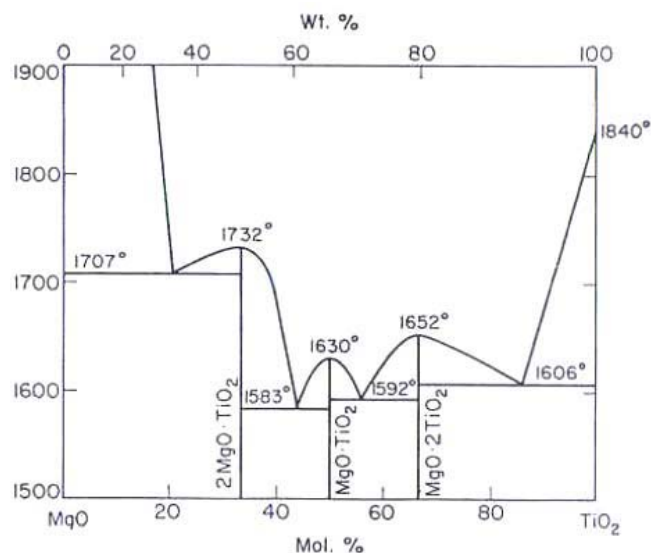


Figura 31: Diagrama de fases do sistema MgO-TiO<sub>2</sub> (Levin et al., 1964).

Dois conjuntos de dados comprovam a existência do diagrama proposto por Massarza e Sirchia (1958) (ver tópico 7.2). Estes foram reportados por Woermann et al. (1969) e Rouf et al. (1969) e dizem respeito unicamente às reações invariantes presentes (Erickson e Pelton, 1992). Na otimização desenvolvida por Erickson e Pelton (1992) a proposta de Massarza e Sirchia (1958) foi considerada como sendo verdadeira e os dados de Woermann et al. (1969) empregados nas estimativas paramétricas. De maneira análoga ao trabalho de Erickson e Pelton (1992), os ajustes paramétricos do presente trabalho foram conduzidos, tendo-se como base os dados experimentais de Woermann et al. (1969).

De acordo com Wechsler e Navrotsky (1984), existem evidências calorimétricas, as quais comprovam a decomposição eutetóide das fases Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> (Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> = MgO + MgTiO<sub>3</sub>) e MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = TiO<sub>2</sub> + MgTiO<sub>3</sub>). Estas reações não são apresentadas no diagrama de Massarza e Sirchia (1958), dado que ocorrem para temperaturas consideravelmente abaixo de 1600°C (ver tópico 7.2). Erickson e Pelton (1992) consideram estas reações na reotimização das energias de Gibbs dos óxidos Mg<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> e Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>. Semelhante procedimento foi desenvolvido no presente trabalho (ver tópico 7.2).

### 5.3. MnO-TiO<sub>2</sub>.

Para o sistema MnO-TiO<sub>2</sub> duas propostas de diagrama de fases foram publicadas na literatura. A mais antiga decorre do trabalho de Grieve e White (1940) (ver figura 32).

Neste diagrama, dois óxidos mistos estequiométricos são considerados:  $\text{MnTiO}_3$  e  $\text{Mn}_2\text{TiO}_4$ . O composto  $\text{MnTiO}_3$  se funde de maneira incongruente através de uma reação peritética ( $\text{MnTiO}_3 = \text{TiO}_2 + \text{escória}$ ). Já o composto  $\text{Mn}_2\text{TiO}_4$  se funde de maneira congruente ( $\text{Mn}_2\text{TiO}_4 = \text{escória}$ ). Dois eutéticos são reportados, um para a região rica em  $\text{TiO}_2$  ( $\text{escória} = \text{TiO}_2 + \text{MnTiO}_3$ ) e o outro para a região rica em  $\text{MnO}$  ( $\text{escória} = \text{MnO} + \text{Mn}_2\text{TiO}_4$ ). Em relação aos óxidos  $\text{MnO}$  e  $\text{TiO}_2$ , considerou-se que ambos são insolúveis um no outro.

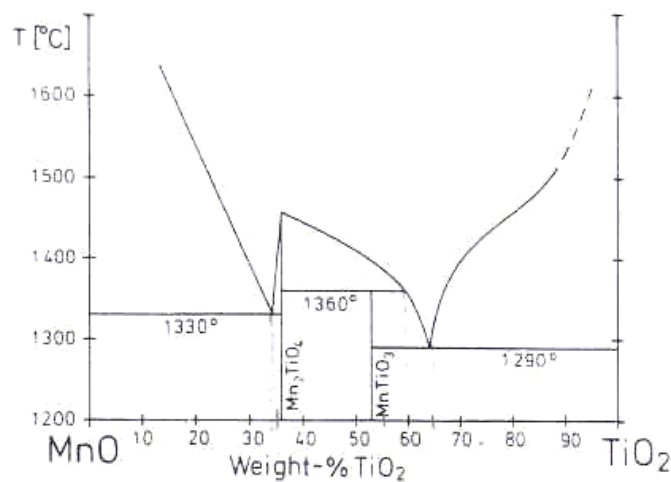


Figura 32: Diagrama de fases do sistema  $\text{MnO-TiO}_2$  (Leusmann, 1979).

Leusmann (1979) estudou de maneira cautelosa o comportamento de fases do sistema  $\text{MnO-TiO}_2$  (ver figura 33).

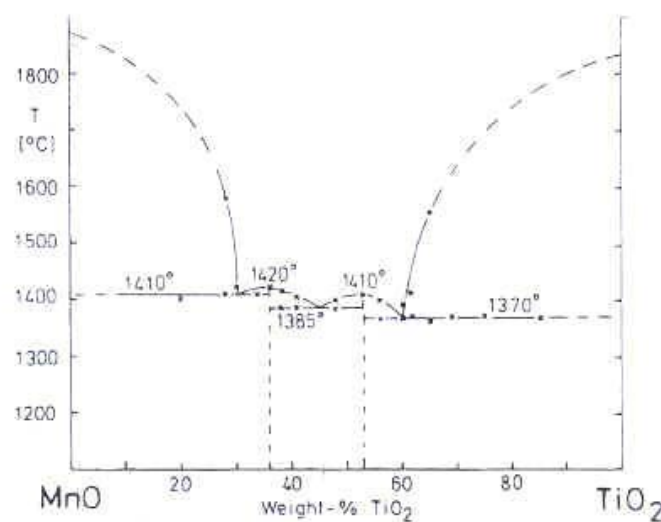


Figura 33: Diagrama de fases do sistema  $\text{MnO-TiO}_2$  (Leusmann, 1979).

Atenção especial foi dada à determinação química da fração molar de  $Mn^{+3}$  presente (4.8%) e para a possível presença do composto  $MnTi_2O_5$  na região rica em  $TiO_2$ . Nenhuma evidência desta última fase foi observada. Adicionalmente, os pontos da linha liquidus obtidos por Leusmann (1979) demonstram haver um comportamento de fases consideravelmente distinto do comportamento reportado por Grieve e White (1940). As mesmas fases estequiométricas são consideradas, ou seja,  $MnTiO_3$  e  $Mn_2TiO_4$ . No entanto, ambas se fundem de maneira congruente. Adicionalmente, surge um eutético para a região intermediária do diagrama (*escória* =  $MnTiO_3 + Mn_2TiO_4$ ).

No Slag-atlas (1995) é publicado um diagrama para o mesmo sistema, o qual se apresenta idêntico ao diagrama sugerido pelos dados experimentais de Leusmann (1979). Em função destes aspectos, empregou-se, no presente trabalho, a proposta de Leusmann (1979) para o diagrama de fases do sistema  $MnO-TiO_2$ . Convém mencionar que em Erickson e Pelton (1992) o mesmo diagrama foi considerado como representativo do comportamento termodinâmico do presente sistema.

Em adição aos dados referentes ao diagrama de fases, alguns conjuntos de dados de atividade química como função da composição foram publicados. Os dados reportados por Rao e Gaskel (1981c) são caracterizados pela determinação da atividade química do  $MnO$  na escória  $MnO-TiO_2$  para atmosferas gasosas com pressões de  $O_2$  de magnitudes controladas. Nesta última referência extraíram-se dados para  $T = 1823$  K e  $T = 1773$  K. Em Martin e Bell (1974), tem-se dados de atividade química obtidos a 1873 K. Já em Otha e Moritha (1999) podem-se extrair dados de atividade química para  $T = 1823$  K.

Os dados referentes à linha liquidus de Leusmann (1979) se encontram disponíveis no apêndice (12.3.1). Os dados de atividade química de Rao e Gaskel (1981c), Martin e Bell (1974) e Otha e Moritha (1999) podem ser contemplados no apêndice (12.3.2).

#### 5.4. FeO-TiO<sub>2</sub>.

O comportamento de fases do pseudobinário FeO-TiO<sub>2</sub> foi acessado por diferentes autores. Propostas distintas para o diagrama de fases se encontram reportadas na literatura. Em Levin et al. (1964) tem-se acesso ao diagrama de Grieve e White (1939).

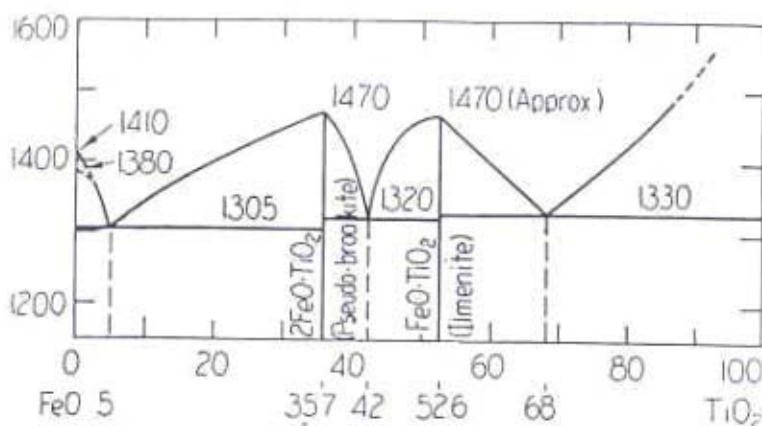


Figura 34: Diagrama de fases do sistema FeO-TiO<sub>2</sub> (Levin et al., 1964).

Pode-se perceber a existência de apenas dois óxidos mistos, Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> e FeTiO<sub>3</sub>, os quais não forma solução sólida. Ambos óxidos se fundem de maneira congruente. Adicionalmente, três eutéticos são reportados, sendo o primeiro associado à região rica em FeO (*escória* = FeO + Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>), o segundo associado à região intermediária do diagrama (*escória* = FeTiO<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>) e o terceiro associado à região rica em TiO<sub>2</sub> (*escória* = FeTiO<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub>). Tanto o TiO<sub>2</sub> quanto o FeO são considerados insolúveis um no outro.

Em Levin et al. (1964) pode-se observar um diagrama consideravelmente distinto do proposto por Grieve e White (1939), decorrente do trabalho de MacChesney e Muan (1961) (ver figura 35). No diagrama (35), todos os óxidos são tratados como potencialmente formadores de soluções sólidas. Adicionalmente, além dos óxidos mistos FeTiO<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, admite-se a possibilidade de formação óxido FeTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Todos os óxidos mistos se fundem de maneira congruente.



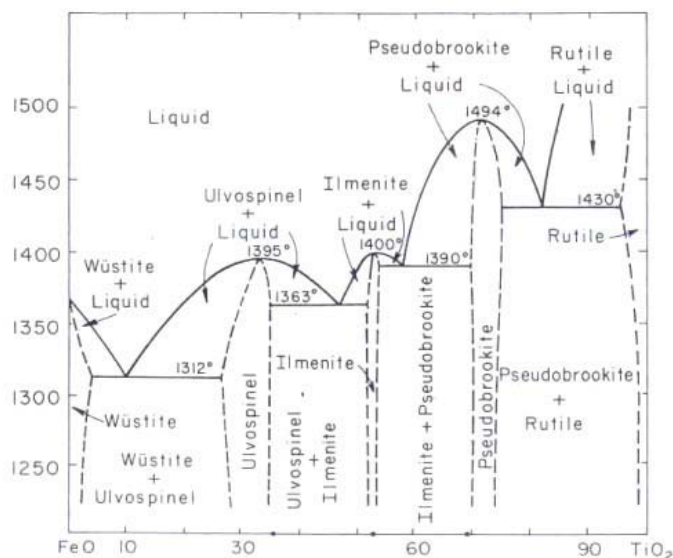


Figura 35: Diagrama de fases do sistema FeO-TiO<sub>2</sub> (Levin et al., 1964).

Erickson e Pelton (1992) calcularam o seguinte diagrama de fases:

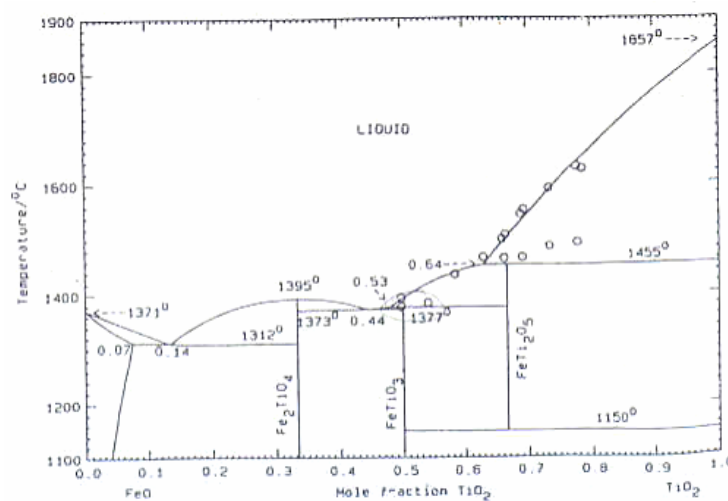


Figura 36: Diagrama de fases do sistema FeO-TiO<sub>2</sub> (Erickson e Pelton, 1992).

Nas otimizações paramétricas desenvolvidas por Erickson e Pelton (1992) os dados de MachChesney e Muan (1961) foram utilizados apenas para a faixa composicional onde a fração molar de TiO<sub>2</sub> é inferior a 0.5. No regime onde a fração molar de TiO<sub>2</sub> é superior a 0.5, Erickson e Pelton (1992) empregaram os dados propostos por Grau (1979). No presente trabalho, acatou-se a decisão de Erickson e Pelton (1992).

Os dados de Grau (1979) indicam um comportamento distinto do apresentado por MacChesney e Muan (1961) em relação às fusões das fases FeTiO<sub>3</sub> e FeTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. De acordo com Grau (1979) (ver figura 36), estes óxidos se

fundem de maneira incongruente ( $\text{FeTi}_2\text{O}_5 = \text{escória} + \text{FeTiO}_3$ ;  $\text{FeTiO}_3 = \text{escória} + \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ ). Tanto os dados reportados pro Grau (1979), quanto os dados reportados por MacChesney e Muan (1961) se encontram disponíveis no apêndice (12.3.3).

No diagrama da figura (36) convém observar que, embora o FeO tenha sido considerado como insolúvel no  $\text{TiO}_2$ , o  $\text{TiO}_2$  apresenta certa solubilidade no FeO. De acordo com Erickson e Pelton (1992), a máxima solubilidade a  $1314^\circ\text{C}$  é igual a 4% de acordo com MacChesney e Muan (1961) e igual a 8% de acordo com Shaklin e Mikhailov (1977). Nas estimações paramétricas desenvolvidas por Erickson e Pelton (1992), um valor máximo igual a 7% foi empregado, valor este intermediário aos valores reportados por MacChesney e Muan (1961) e Shaklin e Mikhailov (1977). No presente trabalho, no entanto, em virtude da ausência de dados confiáveis, assumiu-se solubilidade do  $\text{TiO}_2$  no FeO como desprezível.

Na literatura existem dados referentes à variação composicional da atividade química na escória FeO- $\text{TiO}_2$  (ver apêndice 12.3.4). Neste contexto, empregaram-se no presente trabalho os dados reportados em Pelton e Erickson (1992), os quais provém de Ban-Ya et al. (1980) ( $T = 1673 \text{ K}$ ) e Sommerville e Bell (1982) ( $T = 1748 \text{ K}$ ).