

6 Modelagem dos sistemas investigados.

A fase escória foi descrita termodinamicamente através do modelo de Kapoor-Frohberg-Gaye (Gaye e Welfringer, 1984). Dado que os sistemas de interesse contêm apenas um tipo de ânion (O^{2-}), e é composto exclusivamente por óxidos básicos (óxidos de natureza predominantemente iônica), apenas dois tipos de parâmetros energéticos se fazem necessários para a descrição do sistema. O primeiro tipo de parâmetro consiste na energia de Gibbs de formação de células assimétricas e o segundo tipo consiste na energia de interação entre células de natureza M_i-O-M_i e M_i-O-M_j , onde i representa o cátion de maior valência (Gaye e Welfringer, 1984).

Todos os sistemas abordados apresentam natureza pseudobinária, ou seja, são compostos, a princípio, por apenas dois óxidos. Adicionalmente, todos os sistemas contêm TiO_2 (Ti^{+4}), sendo este óxido portador do cátion de maior valência. A seguinte tabela ilustra os parâmetros energéticos a serem ajustados para cada um dos sistemas estudados:

Sistema	Parâmetros otimizáveis
$Al_2O_3-TiO_2$	$E_{Ti,Al} ; W_{Al,Ti}$
$MgO-TiO_2$	$E_{Ti,Mg} ; W_{Mg,Ti}$
$MnO-TiO_2$	$E_{Ti,Mn} ; W_{Mn,Ti}$
$FeO-TiO_2$	$E_{Ti,Fe} ; W_{Fe,Ti}$

Tabela 3: Parâmetros otimizados dos pseudobinários investigados.

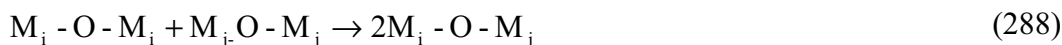
Onde o parâmetro $E_{Al,Ti}$ representa a energia de interação entre células Al-O-Ti e Ti-O-Ti. O parâmetro $W_{Al,Ti}$ representa a energia de Gibbs molar de formação de células do tipo Al-O-Ti (célula assimétrica), mediante a ocorrência da reação (286).



Pensando-se em (286) para um par qualquer de cátions (ij), a energia de Gibbs molar de formação de uma célula M_i -O- M_j (W_{ij}) pode ser computada de acordo com a equação (287). Este procedimento pode ser visto como uma generalização do procedimento proposto por Kapoor e Froberg (1971) (ver equação 284).

$$2W_{ij} = W_{ii}v_j + W_{jj}v_i + A_{ij} \quad (287)$$

Onde v_i e v_j representam, respectivamente, o coeficiente estequiométrico do oxigênio nos óxidos constituídos pelos cátions dos elementos M_i e M_j , e o parâmetro A_{ij} representa a variação de energia de Gibbs da reação (288) por mol de células M_i -O- M_i .



O parâmetro A_{ij} pode ser otimizado a partir do emprego de dados termodinâmicos envolvendo a fase escória (ex. linha liquidus, atividade química como função da composição, entalpia parcial molar). Para a implementação de (287), no entanto, devem-se calcular as energias de Gibbs de formação das células simétricas presentes (W_{ii}). No óxido $(M_i)_{u_i}(O)_{v_i}$ líquido, as únicas células presentes são de natureza M_i -O- M_i . Por este motivo, a energia de Gibbs molar de formação de células M_i -O- M_i foi igualada no presente trabalho à energia de Gibbs molar padrão do óxido $(M_i)_{u_i}(O)_{v_i}$ puro no estado líquido, procedimento este bastante intuitivo. Por sua vez, a energia de Gibbs molar padrão do óxido líquido puro foi calculada segundo o procedimento (140). Desta forma, a equação (287) pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$2W_{ij} = \left(G_m^\circ [T, (M_i)_{u_i}(O)_{v_i}, s] + \Delta H_{(M_i)_{u_i}(O)_{v_i}}^{\text{fus}} - T\Delta S_{(M_i)_{u_i}(O)_{v_i}}^{\text{fus}} \right) v_j + \left(G_m^\circ [T, (M_j)_{u_j}(O)_{v_j}, s] + \Delta H_{(M_j)_{u_j}(O)_{v_j}}^{\text{fus}} - T\Delta S_{(M_j)_{u_j}(O)_{v_j}}^{\text{fus}} \right) v_i + A_{ij} \quad (289)$$

Os modelos de energia de Gibbs molar padrão para os óxidos cristalinos ($G_m^\circ(T, (M_i)_{u_i}(O)_{v_i}, s)$) foram extraídos dos bancos SUB94 e IRSID, ambos disponíveis junto ao programa Thermocalc. As funções implementadas em ambos

os bancos são muito semelhantes. De maneira a não tornar repetitivo o texto, convém assumir a seguinte convenção. Todo modelo empregado pertence ao banco SUB94. Se algum modelo apresentar sua origem no IRSID, ou outra origem qualquer (ex. modelo estimado), o devido comentário será feito.

Os parâmetros de interação entre células foram modelados através do procedimento proposto por Gaye e Welfringer (1984), onde uma dependência composicional linear é assumida.

$$E_{ij} = B_{ij} + C_{ij}X_i \quad (290)$$

Os parâmetros B_{ij} e C_{ij} devem ser devidamente otimizados com dados termodinâmicos envolvendo a fase escória. O parâmetro X_i representa, neste contexto, a fração molar do cátion de maior valência participante da interação considerada. No caso das implementações desenvolvidas no presente trabalho, X_i representa a fração molar de Ti^{+4} presente na solução.

Os modelos de energia de Gibbs molar padrão dos óxidos mistos disponíveis no banco SUB94 foram reotimizados. Neste contexto propuseram-se correções da seguinte forma geral:

$$G_m^o = G_m^o(\text{SUB94}) + A_i + B_i T \quad (291)$$

Onde A_i e B_i representam parâmetros reais a serem otimizados mediante a utilização de dados termodinâmicos de reações, das quais o óxido $(M_i)_{u_i}(O)_{v_i}$ participa (ex. fusão congruente).

No presente trabalho, os parâmetros energéticos E_{ij} e W_{ij} , de maneira distinta do procedimento sugerido por Kapoor e Froberg (1971), foram otimizados em conjunto e não de forma independente, como é descrito no tópico (4.2.2.4).

Convém comentar que os modelos de energia de Gibbs padrão molar para os diferentes óxidos se referem a uma descrição estequiométrica dos mesmos. Estes serão apresentados na mesma notação utilizada na programação das macros construídas para cada um dos sistemas (ver apêndice 12.1). A forma escolhida para a apresentação das funções segue a notação esclarecida no tópico (3.1).

Como as palavras “energia de Gibbs molar padrão” ocorrem recursivamente no texto, as mesmas serão substituídas pelo símbolo “ G_m ”.

6.1. Al₂O₃-TiO₂.

Tendo-se como base o diagrama de fases reportado por Seifert et al. (2001) (ver figura 27), a modelagem do pseudobinário Al₂O₃-TiO₂ segundo a proposta CALPHAD requer o conhecimento das energias de Gibbs dos seguintes óxidos: Al₂O₃, Al₂TiO₅ e TiO₂. Para a modelagem da escória se deve conhecer ainda a temperatura de fusão e a entalpia de fusão dos óxidos TiO₂ e Al₂O₃.

6.1.1. Óxidos puros, entalpia de fusão e temperatura de fusão.

Para o composto Al₂O₃ (Córindon) o seguinte modelo de G_m foi empregado:

$$\begin{aligned}
 G_m^{\circ}(T, \text{Al}_2\text{O}_3, s) = & 2.98150\text{E}+02 -1707353.3+448.021205*T & (292) \\
 & -67.48039*T*\text{Ln}(T)-.06746995*T**2+1.42054467\text{E}05*T**3 \\
 & +938781*T**(-1); 6.00000\text{E}+02 \text{ Y} \\
 & -1724888.03+754.856079*T-116.2579*T*\text{Ln}(T)-.007225685*T**2 \\
 & +2.78531667\text{E}-07*T**3+2120702*T**(-1); 1.50000\text{E}+03 \text{ Y} \\
 & -1772165.64+1053.45681*T-156.0582*T*\text{Ln}(T)+.007091065*T**2 \\
 & -6.29401833\text{E}-07*T**3+12366670*T**(-1); 2.32700\text{E}+03 \text{ Y} \\
 & -1868789.09+1392.58608*T-192.464*T*\text{Ln}(T); 6.00000\text{E}+03 \text{ N}
 \end{aligned}$$

Para óxido TiO₂ (Rutilo) o seguinte modelo de G_m foi utilizado

$$\begin{aligned}
 G_m^{\circ}(T, \text{TiO}_2, s) = & 2.9815\text{E}+02 -966837.628+381.983614*T & (293) \\
 & -63.19571*T*\text{Ln}(T)-.005910235*T**2+3.25307833\text{E}-11*T**3 \\
 & +517357*T**(-1); 2.18500\text{E}+03 \text{ Y} \\
 & -1018565.34+675.854122*T-100*T*\text{Ln}(T); 6.00000\text{E}+03 \text{ N}
 \end{aligned}$$

A entalpia de fusão e a temperatura de fusão do Al_2O_3 foram extraídas do banco SUB94. Estes valores podem ser contemplados na seguinte tabela, onde se inseriram, a título de comparação, valores extraídos da literatura:

Propriedade	SUB94	Barin et al. (1977)	Barin (1989)	Chase et al. (1985)
$\Delta H_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{fus}}$ (KJ/mol)	111.085	111.090	108.784	111.086
$T_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{fus}}$ (K)	2327	2327	2303	2327

Tabela 4: Temperatura e entalpia de fusão do Al_2O_3 .

Em relação ao TiO_2 a proposta para o óxido líquido originalmente presente no banco SUB94 determina o cálculo de uma temperatura de fusão muito superior aos valores encontrados na literatura. Na seguinte tabela tem-se algumas referências para a temperatura de fusão do TiO_2 , as quais justificam a modificação do modelo de energia de Gibbs do TiO_2 líquido:

Referência	$T_{\text{TiO}_2}^{\text{fus}}$ (K)
Chase et al. (1985)	2130 (20)
Barin et al. (1977)	2130
Barin (1989)	2143
Plooy e Pistorius (1998)	2114 (15)
Seifert et al. (2001)	2136
Thermocalc (SUB94)	2185

Tabela 5: Temperatura de fusão do Rutilo.

Onde os números entre parênteses se referem aos desvios absolutos estimados por cada um dos autores. O valor inserido na tabela (3) referente ao trabalho de Plooy e Pistorius (1998) foi determinado para uma atmosfera constituída por ar. Os mesmos autores reportam um valor igual a 1940 K, para uma atmosfera onde a pressão parcial de O_2 apresenta a ordem de grandeza igual a 10^{-10} atm. O trabalho de Plooy e Pistorius (1998) fornece importante evidência de que o valor da temperatura de fusão calculado através do modelo original do SUB94 é inconsistente.

O modelo de energia de Gibbs do TiO_2 líquido foi modificado da seguinte forma. A entalpia de fusão foi assumida como sendo idêntica ao valor encontrado em Chase et al. (1985), sendo a mesma igual a 66944 J/mol. A temperatura de fusão foi fixada como sendo igual a 2136 K, valor este reportado por Seifert et al. (2001).

Propriedade	SUB94	Barin et al. (1977)	Barin (1989)	Chase et al. (1985)
$\Delta H_{\text{TiO}_2}^{\text{fus}}$ (KJ/mol)	66.944	66.839	66.944	66.944 (16.7)

Tabela 6: Entalpia de fusão do Rutilo.

6.1.2. Óxidos mistos.

Para a descrição termodinâmica do óxido Al_2TiO_5 utilizou-se o seguinte modelo de G_m :

$$G_m^o(T, \text{Al}_2\text{TiO}_5, s) = 2.9815\text{E}+02 - 2677984.69 + 1146.00414 * T \quad (294)$$

$$- 182.5479 * T * \ln(T) - 0.1110876 * T^{**2}$$

$$+ 2345132 * T^{**(-1)}; 6.0000\text{E}+03 \text{ N}$$

Convém mencionar, que no banco SUB94 as temperaturas máximas de aplicabilidade dos modelos de G_m se encontram distintos dos definidos no presente tópico. Estes limites foram estendidos para 6000 K apenas por uma questão de conveniência. Na realidade, a faixa de temperatura onde cada um dos modelos foi necessário (participação em uma dada condição de coexistência) se encontra seguramente dentro da faixa de validade definida nos bancos SUB94 e IRSID.

6.2. MgO-TiO₂.

Tomando-se o diagrama proposto por Massarza e Sirchia (1958) (ver figura 30) como base, a implementação da proposta CALPHAD requer o conhecimento da energia de Gibbs dos seguintes óxidos: MgO, TiO_2 , Mg_2TiO_4 , MgTiO_3 ,

MgTi₂O₅. Para a modelagem da escória deve-se conhecer ainda a temperatura de fusão e a entalpia de fusão do óxido MgO.

6.2.1.

Óxidos puros, entalpia de fusão e temperatura de fusão.

A energia de Gibbs molar padrão do óxido MgO foi modelada através da seguinte função extraída do banco IRSID:

$$G_m^\circ(T, \text{MgO}, s) = 2.98150\text{E}+02 - 617678.793 + 441315.768 * T^{**(-1)} \quad (295)$$

$$+ 271.461188 * T - 43.197708 * T * \text{Ln}(T) - 0.00731252324 * T^{**2}$$

$$+ 9.77222013\text{E}-07 * T^{**3}; 9.00000\text{E}+02 \quad Y$$

$$- 620730.383 + 741298.108 * T^{**(-1)} + 311.970014 * T - 49.3381464 * T * \text{Ln}(T)$$

$$- 0.0016771292 * T^{**2} + 1.06486984\text{E}-09 * T^{**3}; 6.00000\text{E}+03 \quad N$$

Os valores de entalpia de fusão e entropia de fusão foram igualmente extraídos do banco IRSID. A consistência destes valores pode ser comprovada na tabela (5).

Propriedade	IRSID	Barin (1989)	Barin et al. (1977)	Chase et al. (1985)
$\Delta H_{\text{MgO}}^{\text{fus}}$ (KJ/mol)	77.404	77.404	77.818	77.823
$T_{\text{MgO}}^{\text{fus}}$ (K)	3094	3098	3105	3105

Tabela 7: Entalpia e temperatura de fusão do MgO.

6.2.2.

Óxidos mistos.

A energia de Gibbs molar padrão do óxido Mg₂TiO₄ foi calculada de acordo com a seguinte função:

$$G_m^\circ(T, \text{Mg}_2\text{TiO}_4, s) = 2.98140\text{E}+02 - 2218992.39 + 893.081142 * T \quad (296)$$

$$- 146.3433 * T * \text{Ln}(T) - 0.02175387 * T^{**2} + 5.76788167\text{E}-07 * T^{**3}$$

$$+ 1352666.5 * T^{**(-1)}; 2.01300\text{E}+03 \quad Y$$

$$- 2304181.38 + 1518.87068 * T - 228.4464 * T * \text{Ln}(T); 6.00000\text{E}+03 \quad N$$

A energia de Gibbs molar do composto MgTiO_3 foi calculada de acordo com o seguinte modelo matemático:

$$G_m^\circ(T, \text{MgTiO}_3, s) = 2.98140\text{E}+02 -1609150.22+582.848765*T \quad (297)$$

$$-93.84126*T*\text{Ln}(T)-.03450503*T^{**2}+5.52438667\text{E}-06*T^{**3}$$

$$+870688.5*T^{**(-1)}; 7.00000\text{E}+02 \text{ Y}$$

$$-1620745.88+754.29494*T-120.2996*T*\text{Ln}(T)-.00725085*T^{**2}$$

$$+1.97278333\text{E}-07*T^{**3}+1841930.5*T^{**(-1)}; 1.30000\text{E}+03 \text{ Y}$$

$$-1628902.63+824.674969*T-130.1877*T*\text{Ln}(T)-.001892302*T^{**2}$$

$$-3.49785833\text{E}-07*T^{**3}+3112268.5*T^{**(-1)}; 1.95300\text{E}+03 \text{ Y}$$

$$-1677712.76+1095.40987*T-163.176*T*\text{Ln}(T); 6.00000\text{E}+03 \text{ N}$$

Finalmente, para o composto MgTi_2O_5 o seguinte modelo de G_m foi empregado:

$$G_m^\circ(T, \text{MgTi}_2\text{O}_5, s) = 2.98140\text{E}+02 -2570319.43+1000.77022*T \quad (298)$$

$$-165.1387*T*\text{Ln}(T)-.024174315*T^{**2}+7.91536167\text{E}-07*T^{**3}$$

$$+1434451*T^{**(-1)}; 1.00000\text{E}+03 \text{ Y}$$

$$-2573849.3+1042.41948*T-171.316*T*\text{Ln}(T)-.01928167*T^{**2}$$

$$+5.98558167\text{E}-08*T^{**3}+1825379*T^{**(-1)}; 1.96300\text{E}+03 \text{ Y}$$

$$-2674805.52+1737.32682*T-261.0816*T*\text{Ln}(T); 6.00000\text{E}+03 \text{ N}$$

6.3. MnO-TiO₂.

Tendo-se como base o diagrama de fases proposto por Leusmann (1979) (ver figura 33), de maneira a se poder modelar o pseudobinário de acordo com a proposta CALPHAD deve-se calcular as energias de Gibbs dos seguintes óxidos: TiO_2 , MnO , MnTiO_3 e Mn_2TiO_4 . Para a modelagem da escória deve-se conhecer ainda a temperatura de fusão e a entalpia de fusão do óxido MnO .

6.3.1. Óxidos puros, entalpia de fusão e temperatura de fusão.

A seguinte função foi utilizada no cálculo de G_m para o óxido MnO:

$$G_m^{\circ}(T, \text{MnO}, s) = 2.98140\text{E}+02 - 400382.97 + 255.992739 * T \quad (299)$$

$$+ 46.48424 * T * \ln(T) - 0.00405848 * T^{**2} + 184096 * T^{**(-1)}; 2.05810\text{E}+03 \text{ Y}$$

$$- 412204.857 + 361.643065 * T - 60.668 * T * \ln(T); 6.00000\text{E}+03 \text{ N}$$

A entalpia e temperatura de fusão empregada na modelagem do MnO líquido podem ser comparadas com os seguintes dados da literatura.

Propriedade	SUB94	Barin (1989)	Barin et al. (1977)
$\Delta H_{\text{MnO}}^{\text{fus}}$ (KJ/mol)	54.392	54.392	55.301
$T_{\text{MnO}}^{\text{fus}}$ (K)	2058	2058	2098 (15)

Tabela 8: Entalpia e temperatura de fusão do MnO.

Embora se possam observar na tabela (8) valores significativamente distintos para a temperatura de fusão do óxido MnO, não existe nenhuma evidência, até o presente momento, capaz de favorecer um dos valores em detrimento do outro.

6.3.2. Óxidos mistos.

A energia de Gibbs molar padrão do óxido MnTiO₃ foi modelada da seguinte forma:

$$G_m^{\circ}(T, \text{MnTiO}_3, s) = 2.98140\text{E}+02 - 1399644.33 + 724.123818 * T \quad (300)$$

$$- 121.6707 * T * \ln(T) - 0.00464424 * T^{**2} + 1094116 * T^{**(-1)}; 6.0000\text{E}+03 \text{ N}$$

A modelagem do óxido Mn_2TiO_4 foi desenvolvida através do emprego do seguinte modelo de G_m .

$$G_m^{\circ}(T, Mn_2TiO_4, s) = 2.98140E+02 - 1812579.32 + 976.350959 * T - 168.155 * T * \ln(T) - 0.00870272 * T^{**2} + 1278212 * T^{**(-1)}; 6.0000E+03 \text{ N} \quad (301)$$

6.4. FeO-TiO₂.

De acordo com o diagrama de fases calculado por Erickson e Pelton (1992) (ver figura 36), a modelagem CALPHAD do pseudobinário FeO-TiO₂ requer o conhecimento das energias de Gibbs dos seguintes óxidos: FeO, TiO₂, Fe₂TiO₄, FeTiO₃ e Fe₂TiO₅. Para a modelagem da escória deve-se ter acesso à temperatura de fusão e à entalpia de fusão do óxido FeO.

6.4.1. Óxidos puros, entalpia de fusão e entropia de fusão.

O óxido FeO foi descrito termodinamicamente através do seguinte modelo de G_m :

$$G_m^{\circ}(T, FeO, s) = 2.9815E+02 - 287925.353 + 278.651546 * T - 50.29712 * T * \ln(T) - 0.0017957875 * T^{**2} - 1.3808525E-06 * T^{**3} + 97306.85 * T^{**(1)}; 6.00000E+02 \text{ Y} - 279727.454 + 154.251797 * T - 30.95955 * T * \ln(T) - 0.02301514 * T^{**2} + 3.19654167E-06 * T^{**3} - 579760 * T^{**(-1)}; 9.00000E+02 \text{ Y} - 318246.729 + 562.931723 * T - 90.4949 * T * \ln(T) + 0.019062515 * T^{**2} - 2.56551667E-06 * T^{**3} + 4198916 * T^{**(-1)}; 1.30000E+03 \text{ Y} - 390025.171 + 1032.92282 * T - 153.2256 * T * \ln(T) + 0.04081241 * T^{**2} - 3.64372E-06 * T^{**3} + 18660265 * T^{**(-1)}; 1.65000E+03 \text{ Y} - 305488.803 + 416.042511 * T - 68.1992 * T * \ln(T); 6.0000E+03 \text{ N} \quad (302)$$

Este modelo termodinâmico se encontra em concordância com os dados de energia Gibbs molar da fase Wustita ($Fe_{0.947}O$), calculados por Barin et al. (1977).

A entalpia de fusão e a temperatura de fusão do FeO são definidos com base na seguinte reação:



A entalpia e a temperatura de fusão empregados na modelagem do FeO líquido podem ser comparados com alguns dados disponíveis na literatura:

Propriedade	SUB94	Chase et al. (1985)	Barin (1989)
$\Delta H_{\text{MnO}}^{\text{fus}}$ (KJ/mol)	24.058	24.058	24.058
$T_{\text{MnO}}^{\text{fus}}$ (K)	1650	1650	1650

Tabela 9: Entalpia e temperatura de fusão do FeO.

6.4.2. Óxidos mistos.

A energia de Gibbs molar padrão do óxido Fe_2TiO_4 foi modelada segundo a seguinte função:

$$G_m^\circ(T, \text{Fe}_2\text{TiO}_4, \text{s}) = 2.9815\text{E}+02 - 1566451.76 + 797.078757 * T - 139.4946 * T * \text{LN}(T) - 0.03154736 * T^{**2} + 711280 * T^{**(-1)}; 6.0000\text{E}+03 \text{ N} \quad (304)$$

A energia de Gibbs molar padrão do óxido FeTiO_3 foi matematicamente descrita da seguinte forma:

$$G_m^\circ(T, \text{FeTiO}_3, \text{s}) = 2.98140\text{E}+02 - 1283022.82 + 691.850641 * T - 116.6081 * T * \text{LN}(T) - 0.00912112 * T^{**2} + 1002068 * T^{**(-1)}; 1.68800\text{E}+03 \text{ Y} - 1395191.23 + 1356.71237 * T - 199.1584 * T * \text{LN}(T); 6.0000\text{E}+03 \text{ N} \quad (305)$$

Finalmente, o óxido FeTi_2O_5 foi modelado através da seguinte forma matemática para o cálculo de G_m :

$$G_m^\circ(T, \text{FeTi}_2\text{O}_5, s) = 1.3\text{E}+02 - 2203606.5 + 1617.223 * T + 22.5138\text{E}+05 * T^{**}(-1) \quad (306) \\ - 7.59193\text{E}+07 * T^{**}(-2) - 247.154 * T * \text{LN}(T) - 4104.6 * T^{1/2}; 6.00000\text{E}+03 \text{ N}$$

O modelo de G_m para o FeTi_2O_5 não se encontra presente no SUB94 ou IRSID. Por este motivo, optou-se por empregar o modelo apresentado em Erickson e Pelton (1992). Os valores de C_p° que servem de ponto de partida para a obtenção deste último modelo de G_m foram calculados por Erickson e Pelton (1992) através do método de Berman e Brown (1985).