

7 Resultados obtidos.

De acordo com o tópico (6) os limites superiores de temperatura associados aos modelos de G_m dos compostos estequiométricos foram, por conveniência, iguallados a 6000 K. De maneira a se comprovar a possibilidade de utilização das macros construídas na faixa de temperatura de 298K até 6000K, calcularam-se os diagramas de fases de todos os pseudobinários, empregando-se como temperatura inicial o valor 6000 K e diferentes composições globais, de tal maneira a varrer toda a faixa de 0 a 1. Em todos os casos, obtiveram-se diagramas consistentes.

Os modelos de G_m para os óxidos mistos foram modificados de maneira que os diagramas de fases pudessem ser quantitativamente otimizados. Convém definir o conceito de desvio energético relativo em G_m à temperatura T ($\delta G(T)$), uma vez que esta variável é empregada na discussão do presente tópico:

$$\delta G_K(T) = \frac{V_{i,K} + V_{j,K}T}{G_K(T)} \quad (1)$$

Onde $V_{i,K}$ e $V_{j,K}$ representam parâmetros energéticos otimizados para um determinado óxido misto K de maneira que as reações invariantes, das quais este composto participa, possam ser descritas em nível quantitativo através da proposta CALPHAD.

7.1. **Al₂O₃-TiO₂.**

Em Seifert et al. (2001) (ver figura 27) é apresentado um diagrama de fases para o pseudobinário Al₂O₃-TiO₂, onde se encontram dados experimentais, tanto para as reações invariantes quanto para a linha liquidus.

No que diz respeito às reações invariantes incluídas no arquivo de experimentos deste sistema (ver apêndice 12.2.1) tem-se os seguintes dados:

Reação invariante	Referência	Valores experimentais
$escória = TiO_2 + Al_2TiO_5$	Gulamova e Sarkisova (1989a)	$T = 1926 \text{ K}; X_{Al_2O_3}^{escória} = 0.2$
$escória = TiO_2 + Al_2TiO_5$	Goldberg (1968)	$T = 1975 \text{ K}; X_{Al_2O_3}^{escória} = 0.2$
$escória = Al_2O_3 + Al_2TiO_5$	Gulamova e Sarkisova (1989a)	$T = 2079; X_{Al_2O_3}^{escória} = 0.62$
$escória = Al_2TiO_5$	Lang et. al. (1952)	$T = 2139 \text{ K}$
$Al_2TiO_5 = TiO_2 + Al_2O_3$	Kato et. al. (1980)	$T = 1566 \text{ K}$

Tabela 1: Reações invariantes do sistema Al_2O_3 - TiO_2 .

Em relação aos dados obtidos antes de 1990, procurou-se avaliar a correção necessária para que o valor de temperatura esteja consistente com a escala IPTS-90. Apenas para a reação de fusão congruente do Al_2TiO_5 semelhante correção se mostra superior à unidade. Neste caso, empregou-se Preston-Thomas (1976) e Goldberg e Weir (1992) para avaliar a correção, encontrando-se um valor aproximado de +3K.

Do diagrama proveniente do Slag-atlas (1995) (ver figura 29) extraíam-se os seguintes valores:

Reação invariante	Slag-atlas (1995)
$escória = TiO_2 + Al_2TiO_5$	$T = 1973 \text{ K}; X_{Al_2O_3}^{escória} = 0.16$
$escória = Al_2O_3 + Al_2TiO_5$	$T = 2121; X_{Al_2O_3}^{escória} = 0.56$
$escória = Al_2TiO_5$	$T = 2133 \text{ K}$
$Al_2TiO_5 = TiO_2 + Al_2O_3$	$T = 1556 \text{ K}$

Tabela 2: Reações invariantes do sistema Al_2O_3 - TiO_2 (Slag-atlas, 1995).

Deve-se observar que, na tabela (9) dois valores experimentais se encontram reportados para a temperatura do eutético na região rica em TiO_2 ($escória = TiO_2 + Al_2TiO_5$). A composição é a mesma, porém a temperatura exibe um desvio da ordem de 40 K. O erro associado a esta medida de temperatura foi estipulado como sendo igual a 20 K (para mais ou para menos). A temperatura do eutético

inserida no arquivo de experimentos foi considerada como sendo igual a 1952 K, valor intermediário aos valores reportados por Goldberg (1968) e Gulamova e Sarkisova (1989a).

De Seifert et al. (2001) extraíram-se dados referentes à linha liquidus (ver 12.3.1). Associou-se, arbitrariamente, um desvio absoluto igual a 20 K para cada valor de temperatura reportado. Em função da total ausência de informações a respeito das possíveis incertezas composicionais, propôs-se, arbitrariamente, um desvio absoluto de magnitude igual a 0.05 para todos os valores experimentais inseridos no arquivo de experimentos.

Convém informar, que pesos diferentes foram definidos para os dados otimizados. Os dados referentes a reações invariantes receberam peso igual a um e os dados da linha liquidus receberam peso igual a 0.6, uma vez sendo estes dados menos precisos.

O diagrama de fases otimizado apresentou o seguinte aspecto final:

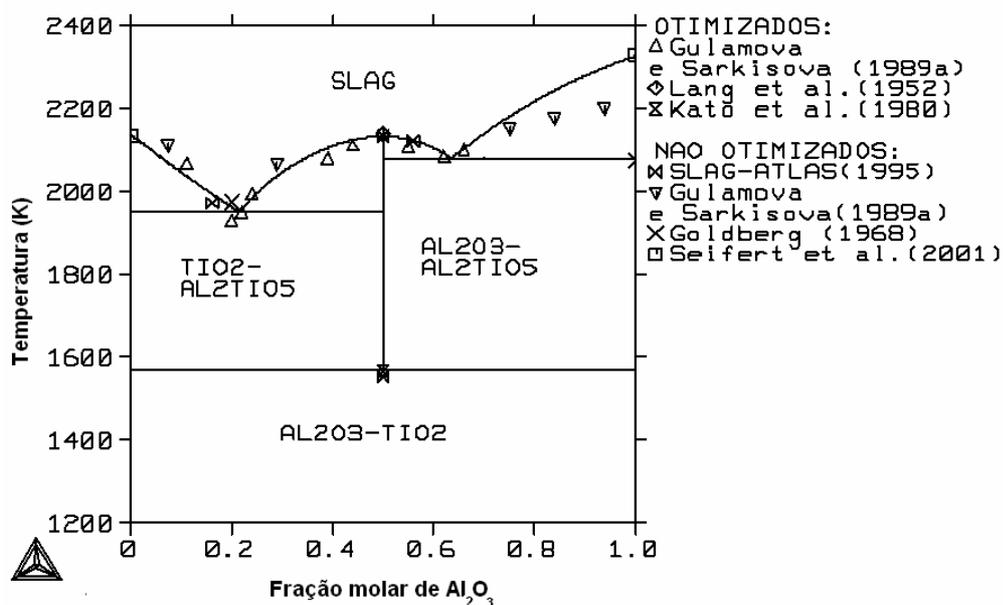


Figura 1: Diagrama de fases calculado para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$.

Pode-se observar uma excelente concordância entre os dados experimentais e os calculados através da presente modelagem, com exceção da região rica em Al_2O_3 . A qualidade geral do ajuste melhorou sensivelmente após a otimização do dado reportado por Kato et al. (1980) para a temperatura da reação de decomposição eutetóide da fase Al_2TiO_5 ($\text{Al}_2\text{TiO}_5 = \text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$). As propriedades

invariantes calculadas podem ser apreciadas na tabela (12) e comparadas com os valores obtidos por Seifert et al. (2001):

Reação invariante	Seifert et al. (2001)	Presente trabalho
$escória = Al_2O_3 + Al_2TiO_5$	$T = 2086K; X_{Al_2O_3}^{escória} = 0.631$	$T = 2081K; X_{Al_2O_3}^{escória} = 0.635$
$escória = TiO_2 + Al_2TiO_5$	$T = 1952; X_{Al_2O_3}^{escória} = 0.22$	$T = 1951; X_{Al_2O_3}^{escória} = 0.215$
$escória = Al_2O_3$	$T = 2127K$	$T = 2133K$
$Al_2TiO_5 = TiO_2 + Al_2O_3$	$T = 1573 K$	$T = 1567 K$

Tabela 3: Reações invariantes calculadas para o sistema Al_2O_3 - TiO_2 .

Os seguintes parâmetros energéticos foram otimizados:

Variável	Valor otimizado
V_{10}	58293.239 J/mol
V_{11}	-34.770 J/(mol.K)
V_{20}	-53780.577J/mol
V_{22}	11799.900J/mol
V_{24}	-9090.610J/mol

Tabela 4: Parâmetros otimizados para o sistema Al_2O_3 - TiO_2 .

Os parâmetros otimizados apresentam os seguintes significados termodinâmicos:

$$G_m^o(T, Al_2TiO_5, s) = V_{10} + (V_{11})T + G_m^o(\text{SUB94}) \quad (2)$$

$$2W_{Al,Ti} = V_{20}$$

$$E_{Al,Ti} = V_{22} + (V_{24})X_{TiO_2}^{escória}$$

A energia de Gibbs do composto Al_2TiO_5 foi modificada de maneira bastante expressiva. Foram necessárias correções associadas, à entalpia de formação e à entropia a 298 K.

O desvio relativo em G_m associado à fase Al_2TiO_5 pode ser contemplado no seguinte gráfico:

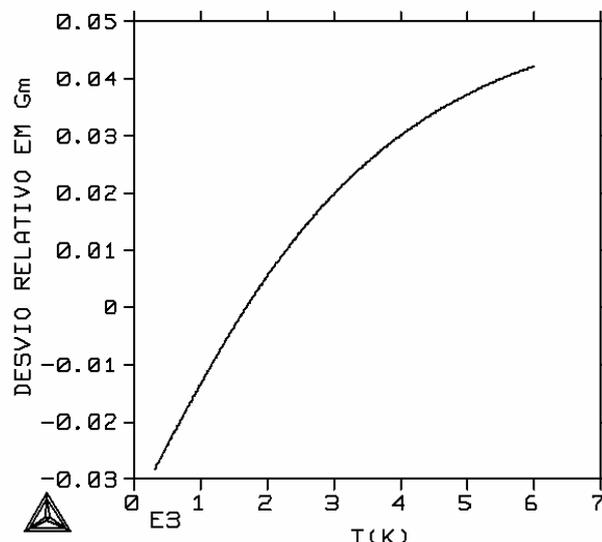


Figura 2: Desvio relativo em G_m para o óxido Al_2TiO_5 .

Em Barin et al. (1977) e Barin (1989) pode-se encontrar dados de G_m para o composto Al_2TiO_5 , no intervalo entre 298 K e 2133 K (temperatura de fusão deste composto). A análise destes dados demonstra haver uma discrepância média da ordem de 18 KJ/mol.

De acordo com a figura (38), pode-se observar claramente, que o desvio relativo em G_m apresenta ordem de grandeza igual a 1% (10 KJ/mol), no intervalo entre 1500 K e 2500 K, região de interesse para o cálculo de equilíbrio envolvendo o óxido em questão. Este desvio se mostra compatível com a magnitude da discrepância média observada entre os dados reportados em Barin et al. (1977) e Barin (1989).

7.2. MgO-TiO₂.

Em Erickson e Pelton (1992) reportaram-se dois conjuntos de dados de diagrama de fases para o pseudobinário MgO-TiO₂ (Woermann et al. (1969) e Rouf et al. (1969)). Ambos os conjuntos de dados foram obtidos através de experimentos de DTA/DSC onde o sistema é rapidamente resfriado depois de estabelecida a condição de equilíbrio desejada. Em Erickson e Pelton (1992) deu-

se superior credibilidade aos dados de Woermann et al. (1969). De maneira semelhante, os dados dos últimos autores foram inseridos no arquivo de experimentos do presente sistema (ver apêndice 12.2.2).

Reação invariante	Woermann et al. (1969)	Rouf et al. (1969)
$Mg_2TiO_4 = escória + MgO$	$T = 2029\text{ K}; X_{TiO_2}^{escória} = 0.4$	$T = 2023\text{ K}; X_{TiO_2}^{escória} = 0.43$
$MgTiO_3 = escória + Mg_2TiO_4$	$T = 1903\text{ K}; X_{TiO_2}^{escória} = 0.52$	$T = 1953\text{ K}; X_{TiO_2}^{escória} = 0.52$
$escória = Mg_2TiO_4 + MgTi_2O_5$	$T = 1893\text{ K}; X_{TiO_2}^{escória} = 0.56$	$T = 1893\text{ K}; X_{TiO_2}^{escória} = 0.57$
$escória = MgTi_2O_5$	$T = 1930\text{ K}$	$T = 1963\text{ K}$
$escória = MgTi_2O_5 + TiO_2$	$T = 1905\text{ K}; X_{TiO_2}^{escória} = 0.76$	$T = 1909\text{ K}; X_{TiO_2}^{escória} = 0.80$

Tabela 5: Reações invariantes do sistema MgO-TiO₂.

Wechsler e Navrotsky (1984) investigaram calorimetricamente a estabilidade dos compostos Mg₂TiO₄ e MgTi₂O₅. A tabela (15) apresenta as reações eutetóide propostas por estes autores e suas estimativas de temperatura:

Reação	Temperatura (K)
$Mg_2TiO_4 = MgTiO_3 + TiO_2$	1273
$MgTi_2O_5 = TiO_2 + MgTiO_3$	403

Tabela 6: Estabilidade dos óxidos mistos Mg₂TiO₄ e MgTi₂O₅

Neste cálculo os autores empregaram as entalpias reacionais determinadas calorimetricamente em conjunto com um modelo para a desordem catiônica do sistema (troca de posições entre as espécies Ti⁺⁴ e Mg⁺²), onde cátions e ânions se distribuem de maneira aleatória.

Todos os dados termodinâmicos inseridos no arquivo de experimentos receberam peso igual à unidade no momento da otimização. No mesmo arquivo definiram-se, arbitrariamente, desvios absolutos na temperatura iguais 10 K e desvios absolutos composicionais iguais a 0.02, para os quais uma satisfatória estimação paramétrica pôde ser alcançada. Nenhuma correção para a escala IPTS-1990 foi aplicada, uma vez que o desvio em T assumido (10 K) é superior à magnitude esperada para a correção a ser aplicada (igual ou inferior a +3K).

Todos os dados experimentais receberam peso igual à unidade durante as otimizações.

As reações invariantes calculadas se encontram inseridas na tabela (16) e podem ser comparadas com as otimizações desenvolvidas por Erickson e Pelton (1992) e Massarza e Sirchia (1958).

Reação invariante	Erickson e Pelton (1992)	Massarza e Sirchia (1958)	Presente trabalho
$Mg_2TiO_4 = MgO + escória$	$T = 2029 \text{ K}; X_{TiO_2}^{escória} = 0.42$	$T = 2013 \text{ K}; X_{TiO_2}^{escória} = 0.43$	$T = 2031 \text{ K}; X_{TiO_2}^{escória} = 0.39$
$MgTiO_3 = Mg_2TiO_4 + escória$	$T = 1903 \text{ K}; X_{TiO_2}^{escória} = 0.51$	$T = 1903 \text{ K}; X_{TiO_2}^{escória} = 0.53$	$T = 1901 \text{ K}; X_{TiO_2}^{escória} = 0.518$
$escória = MgTiO_3 + Mg_2TiO_5$	$T = 1893 \text{ K}; X_{TiO_2}^{escória} = 0.56$	$T = 1873 \text{ K}; X_{TiO_2}^{escória} = 0.56$	$T = 1893 \text{ K}; X_{TiO_2}^{escória} = 0.556$
$MgTi_2O_5 = escória$	$T = 1930 \text{ K}$	$T = 1963 \text{ K}$	$T = 1929 \text{ K}$
$escória = TiO_2 + Mg_2TiO_5$	$T = 1911 \text{ K}; X_{TiO_2}^{escória} = 0.76$	$T = 1883 \text{ K}; X_{TiO_2}^{escória} = 0.8$	$T = 1905 \text{ K}; X_{TiO_2}^{escória} = 0.75$

Tabela 7: Reações invariantes calculadas para o sistema MgO-TiO₂.

Pode-se observar uma excelente concordância entre os dados calculados no presente trabalho e os dados calculados por Erickson e Pelton (1992). Os dados reportados por Massarza e Sirchia (1958) diferem dos demais dados calculados no que diz respeito à temperatura. Em contrapartida, as composições calculadas pelos últimos autores são bastante consistentes com as calculadas no presente trabalho.

Em relação às reações eutetóides investigadas por Wechsler e Navrotsky (1984), as temperaturas calculadas no presente trabalho se mostraram idênticas às temperaturas reacionais reportadas e, por motivos de espaço, não foram incluídas na tabela (16).

Convém considerar, que mesmo diante da hipótese de que os óxidos MgTi₂O₅ e Mg₂TiO₄ são estequiométricos, pôde-se calcular quantitativamente as reações de decomposição eutetóide sem que perturbações energéticas severas se fizessem necessárias (ver gráficos das figuras 41, 42 e 43).

O diagrama de fases calculado pode ser contemplado das figuras (39) e (40):

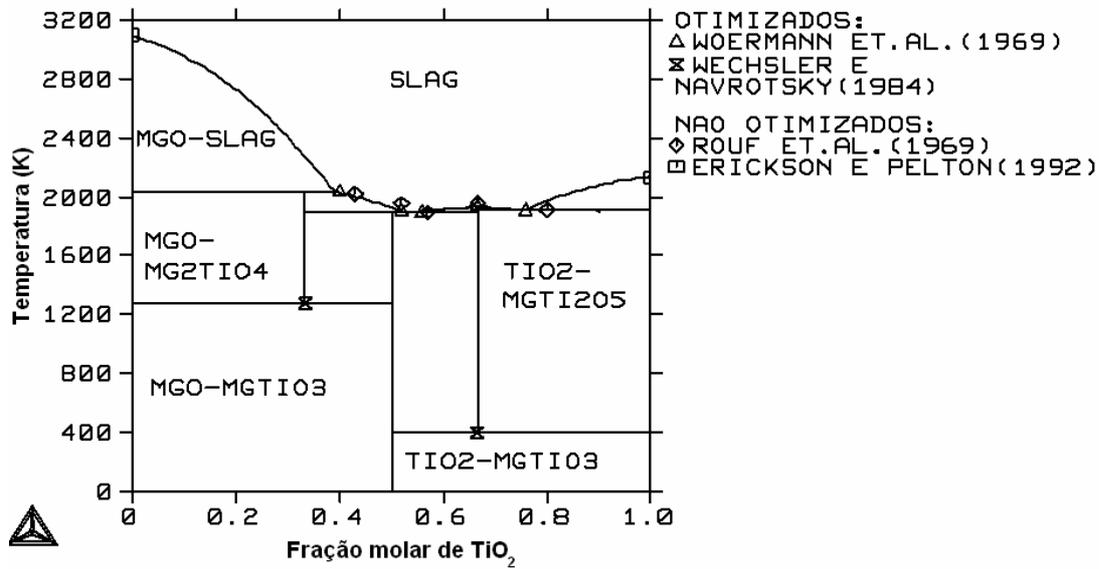


Figura 3: Diagrama de fases calculado para o sistema MgO-TiO₂.

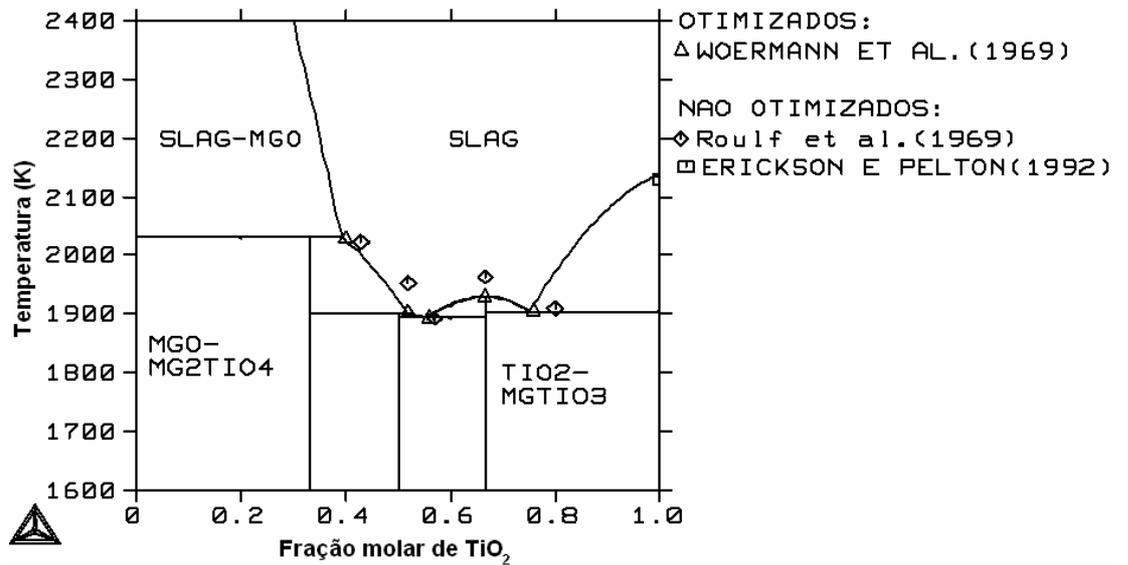


Figura 4: Diagrama de fases calculado para o sistema MgO-TiO₂ (reações invariantes envolvendo exclusivamente a escória).

Os parâmetros otimizados apresentaram os seguintes valores:

Variável	Valores otimizados
V ₁₀	+12888.663 J/mol
V ₁₁	-3.672 J/mol.K
V ₁₂	+8402.753 J/mol
V ₁₄	+15164.848 J/mol
V ₂₀	-94856.3797 J/mol
V ₂₂	+7749.361 J/mol
V ₂₄	-24999.497 J/mol

Tabela 8: Parâmetros otimizados para o sistema MgO-TiO₂.

Estes parâmetros apresentam os seguintes significados termodinâmicos:

$$G_m^\circ(T, \text{MgTiO}_3, s) = G_m^\circ(\text{SUB94}) + V_{10} + V_{11}T \quad (3)$$

$$G_m^\circ(T, \text{Mg}_2\text{TiO}_4, s) = G_m^\circ(\text{SUB94}) + V_{14}$$

$$G_m^\circ(T, \text{MgTi}_2\text{O}_5, s) = G_m^\circ(\text{SUB94}) + V_{12}$$

$$2W_{\text{Mg,Ti}} = V_{20}$$

$$E_{\text{Mg,Ti}} = V_{22} + V_{24}X_{\text{TiO}_2}^{\text{escória}}$$

Os valores dos desvios relativos em G_m para cada um dos óxidos mistos presentes podem ser observados nos gráficos (41), (42) e (43). Pode-se observar que, para faixa de temperatura de 298 K a 6000 K, todos os desvios relativos em G_m apresentam ordem de grandeza menor ou igual a 0.1% (1 KJ/mol). Em Chase et al. (1985) reportam-se desvios para a entalpia de formação dos óxidos mistos modelados, os quais apresentam a mesma ordem de grandeza do desvio médio encontrado no presente trabalho.

Oxido misto	Desvio em H_{298} (Chase et al. , 1985)
Mg ₂ TiO ₄	6.3 KJ/mol
MgTi ₂ O ₅	10.5 KJ/mol
MgTiO ₃	6.3 KJ/mol

Tabela 9: Desvios absolutos em H_{298} para os óxidos mistos do sistema MgO-TiO₂.

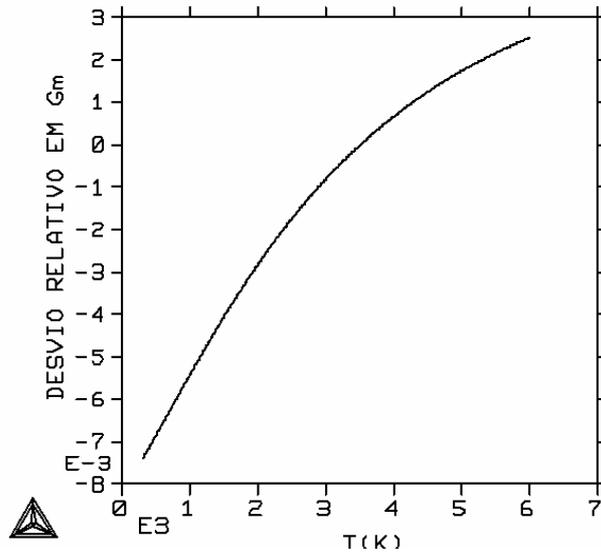


Figura 5: Desvio relativo em G_m para o óxido FeTiO_3 .

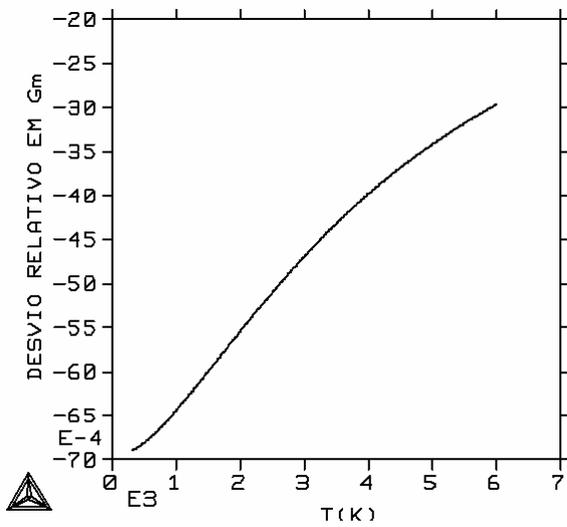


Figura 7: Desvio relativo em G_m para o óxido Mg_2TiO_4 .

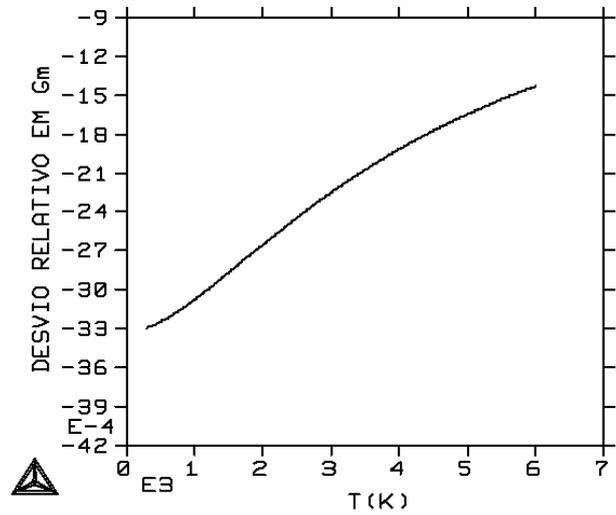


Figura 6: Desvio relativo em G_m para o óxido MgTi_2O_5 .

7.3. MnO-TiO₂.

Empregando um equipamento de DTA, Leusmann (1979) (ver figura 33) investigou experimentalmente o diagrama publicado anos antes por Grieve e White (1940) (ver figura 32). Trabalhou-se com especial cautela de maneira a identificar corretamente à natureza das fusões dos óxidos mistos MnTiO₃ e Mn₂TiO₄ (congruente ou incongruente) e também a possível presença da fase MnTi₂O₅. Os dados experimentais reportados por Leusmann (1979) podem ser contemplados no apêndice (12.3.2). A temperatura de todas as reações invariantes foi determinada, de acordo com Leusmann (1979), com precisão absoluta de 10 K. Nenhum valor de temperatura foi corrigido para a escala IPTS-1990, pois as correções necessárias são de magnitude inferior ao erro reportado para a mensuração desta propriedade.

Os desvios absolutos composicionais inseridos no arquivo de experimentos foram assumidos como sendo iguais a 0.05. Este desvio é consistente com o erro reportado por Leusmann (1979), ao se desconsiderar a presença de Mn⁺³ no sistema. Segundo Leusmann (1979), a fração atômica média de Mn⁺³ seria igual a 0.048.

Finalmente, Leusmann (1979) calculou um diagrama de fases, capaz de descrever quantitativamente os dados medidos pelo autor (ver figura 33).

Reação invariante	Leusmann (1979)
<i>escória</i> = Mn ₂ TiO ₄ + MnO	$T = 1683 \text{ K}; X_{\text{TiO}_2}^{\text{escória}} = 0.28$
<i>escória</i> = Mn ₂ TiO ₄	$T = 1693 \text{ K}$
<i>escória</i> = MnTiO ₃ + Mn ₂ TiO ₄	$T = 1658 \text{ K}; X_{\text{TiO}_2}^{\text{escória}} = 0.42$
<i>escória</i> = MnTiO ₃	$T = 1683 \text{ K}$
<i>escória</i> = TiO ₂ + MnTiO ₃	$T = 1643 \text{ K}; X_{\text{TiO}_2}^{\text{escória}} = 0.57$

Tabela 10: Reações invariantes observadas por Leusmann (1979).

O valor 0.42 inserido na tabela (19) não foi determinado experimentalmente por Leusmann (1949), mas sim calculado. Este se mostra bastante consistente com os demais pontos experimentais.

A fração molar da escória no equilíbrio $escória = Mn_2TiO_4 + MnO$ não foi determinada experimentalmente. O valor 0.28 se refere ao ponto da linha liquidus na região $escória = MnO$, mais próximo da linha invariante característica da reação $escória = Mn_2TiO_4 + MnO$. De acordo com o diagrama calculado por Leusmann (1979), os referidos pontos se mostram consideravelmente próximos um do outro (ver figura 33).

Além dos dados reportados por Leusmann (1979), outros autores estudaram quantitativamente o equilíbrio envolvendo a fase escória no sistema $MnO-TiO_2$. Neste contexto, os dados reportados em Rao e Gaskel (1981c) e em Otha e Morita (1999) foram utilizados na estimação dos parâmetros energéticos do presente sistema e podem ser contemplados no apêndice (12.3.2).

Dados de atividade química como função da composição foram reportados por Rao e Gaskel (1981c), Otha e Morita (1999) e Martin e Bell (1974) (ver apêndice 12.3.3). Empregou-se um desvio de magnitude igual a 0.05 para todos os valores de atividade química inseridos no arquivo de experimentos do pseudobinário. Durante a otimização, os dados referentes à linha liquidus receberam um peso igual a 0.3. Os demais dados (atividades químicas e dados das reações invariantes) receberam um peso igual à unidade, pois são mais confiáveis. O diagrama calculado apresentou o seguinte aspecto final:

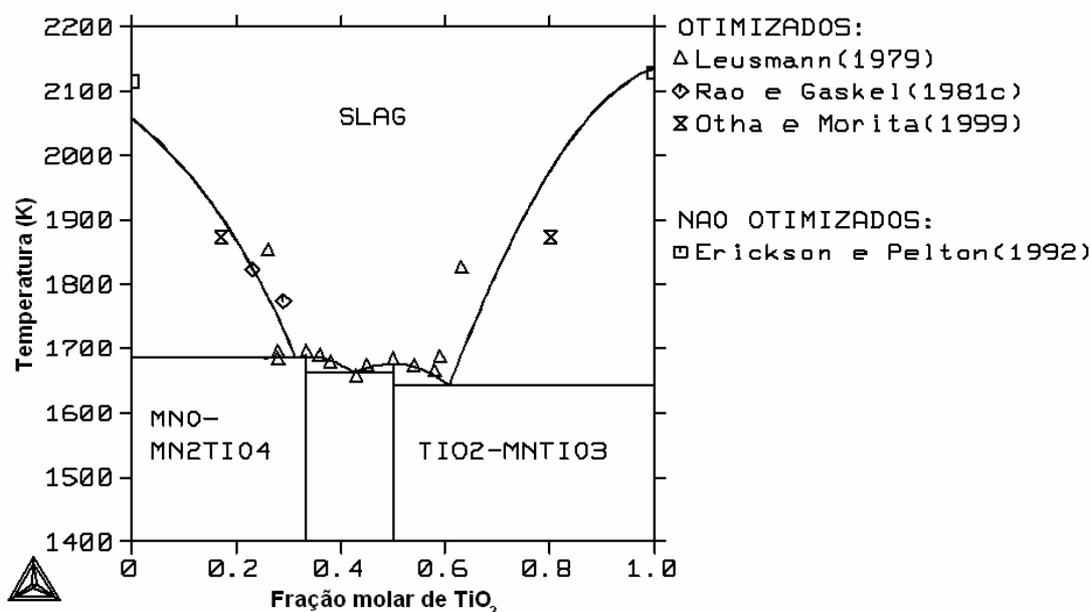


Figura 8: Diagrama de fases calculado para o sistema $MnO-TiO_2$.

Os dados reportados em Erickson e Pelton (1992) para a fusão do MnO e TiO₂, e incluídos no diagrama (44), constituem valores calculados. Deve-se atentar para a diferença entre a temperatura de fusão do MnO calculada no presente trabalho ($T^{\text{fus}} = 2058\text{K}$) e a temperatura reportada por Erickson e Pelton (1992) ($T^{\text{fus}} = 2115\text{ K}$). Este último valor se encontra 57 K acima do valor calculado no presente trabalho. Fato semelhante já havia sido abordado no tópico (6.3.1), onde dados para T^{fus} do MnO são comparados (ver tabela 8). O valor extraído de Barin (1989) se mostra idêntico ao valor calculado pelo Thermocalc. Já o valor assumido como verdadeiro por Erickson e Pelton (1992) se mostra em concordância com o reportado por Barin et al. (1977) ($T^{\text{fus}} = 2098\text{ (15) K}$). Por conseguinte, surge uma questão a respeito da possibilidade de modificação da energia de Gibbs do MnO líquido de maneira a se poder calcular um valor de T^{fus} idêntico ao valor reportado por Erickson e Pelton (1992). Convém lembrar, que um procedimento equivalente foi empregado no cálculo do diagrama de fases do sistema Al₂O₃-TiO₂ (ver tópico 7.1) onde se perturbou a energia de Gibbs do TiO₂ líquido.

Uma outra otimização foi, portanto, desenvolvida, mas agora com o modelo de energia de Gibbs do MnO líquido definido de tal maneira que a temperatura de fusão do MnO calculada seja igual a 2115 K. Neste sentido, a entropia de fusão foi modificada de maneira a se poder obter o novo T^{fus} , mantendo-se o valor de entalpia de fusão proveniente do banco SUB94 inalterado. A modificação proposta pode ser contemplada na seguinte tabela:

Digrama calculado	Função empregada para o G_m do MnO líquido
Figura (44)	$G_m^o(T, \text{MnO}, s) + 54392 - 26.4282591T$
Figura (45)	$G_m^o(T, \text{MnO}, s) + 54392 - 25.71726T$

Tabela 11: Diferentes propostas para a energia livre do MnO líquido.

O diagrama de fases calculado através do emprego do novo modelo de G_m para o MnO líquido pode ser contemplado na figura (45). Este apresentou qualidade equivalente ao diagrama da figura (44). Em ambos os diagramas, o diagrama calculado representa quantitativamente os dados experimentais para a região rica em MnO e para a região intermediária do diagrama. Na região rica em

TiO₂, pode-se observar a ocorrência de desvios significativos. Convém atentar, no entanto, para a expressiva dispersão existente entre os dados reportados por Leusmann (1979) e Otha e Moritha (1999) para esta região de coexistência.

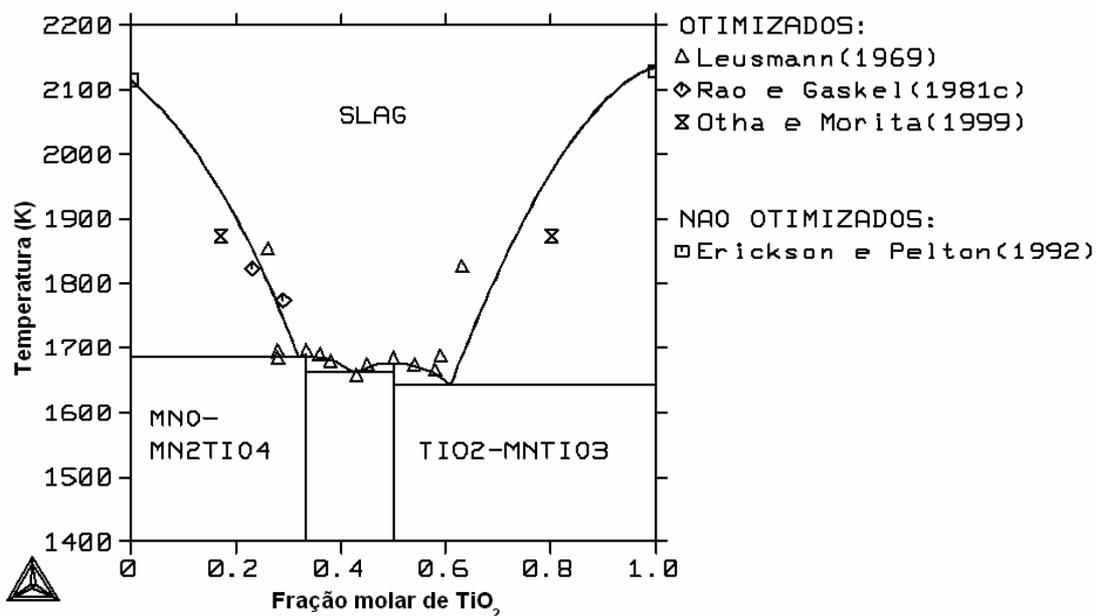


Figura 9: Diagrama de fases calculado para o sistema MnO-TiO₂ (energia de Gibbs do MnO líquido modificada).

Os parâmetros estimados em cada uma das otimizações apresentam os seguintes valores:

Variável	Otimização da figura (44)	Otimização da figura (45)
V ₁₀	-1504.817 J/mol	-1562.832 J/mol
V ₁₂	10426.163 J/mol	10427.804 J/mol
V ₂₀	-59494.856 J/mol	-65115.353 J/mol
V ₂₂	-7512.332 J/mol	-4578.292 J/mol
V ₂₄	-14155.737 J/mol	-16846.468 J/mol

Tabela 12: Parâmetros otimizados para o sistema MnO-TiO₂.

Os parâmetros incluídos na tabela (21) apresentam os seguintes significados termodinâmicos:

$$\begin{aligned}
 G_m^\circ(T, \text{MnTiO}_3, s) &= G_m^\circ(\text{SUB94}) + V_{10} \\
 G_m^\circ(T, \text{Mn}_2\text{TiO}_4, s) &= G_m^\circ(\text{SUB94}) + V_{12} \\
 2W_{\text{Ti,Mn}} &= V_{20} \\
 E_{\text{Ti,Mn}} &= V_{22} + V_{24}X_{\text{TiO}_2}^{\text{escória}}
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

De acordo com a tabela (21), os parâmetros otimizados para os modelos de G_m dos compostos mistos permanecem praticamente inalterados (valores de V_{10} e V_{12}). Já os parâmetros energéticos característicos da energia de Gibbs de mistura da escória (V_{20} , V_{22} e V_{24}) exibem considerável variação, sendo, portanto, sensíveis em relação ao modelo de energia de Gibbs utilizado para a descrição do MnO líquido.

Os dados de atividade química calculados podem ser contemplados nas figuras (46), (47) (48) e (49). A curva referente à forma modificada do modelo de G_m do MnO líquido foi denominada “SUB94-novo”. O estado de referência definido para o MnO foi o óxido cristalino puro nas condições de T e P da escória.

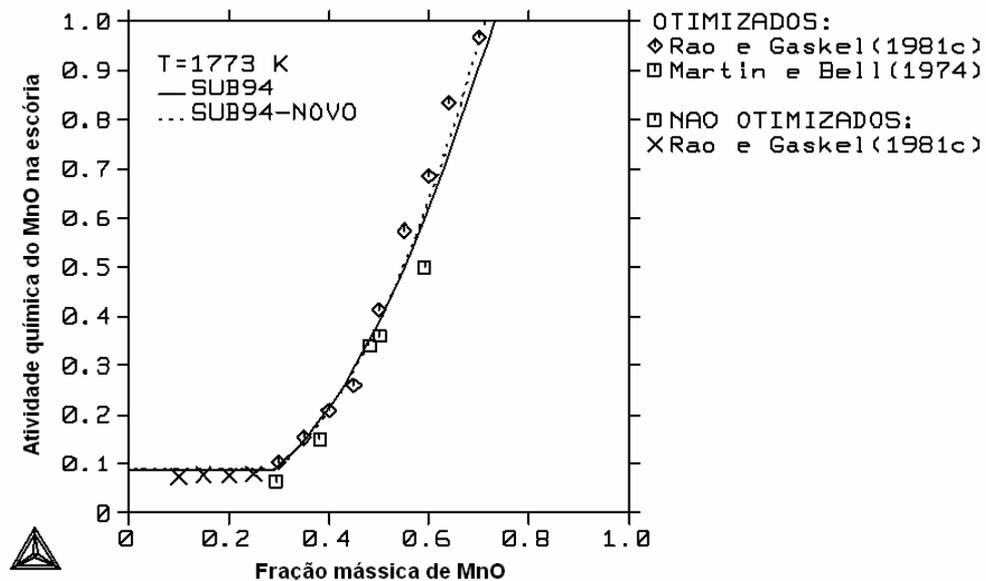


Figura 10: Atividades químicas calculadas para o sistema MnO-TiO₂ (T = 1773 K).

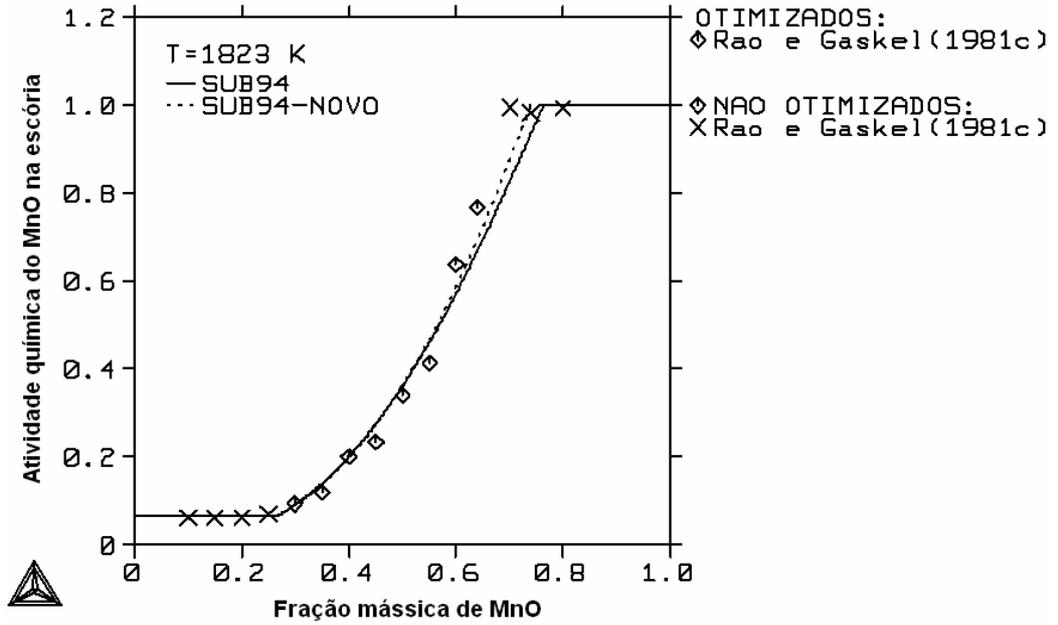


Figura 11: Atividades químicas calculadas para o sistema MnO-TiO₂ (T = 1823 K).

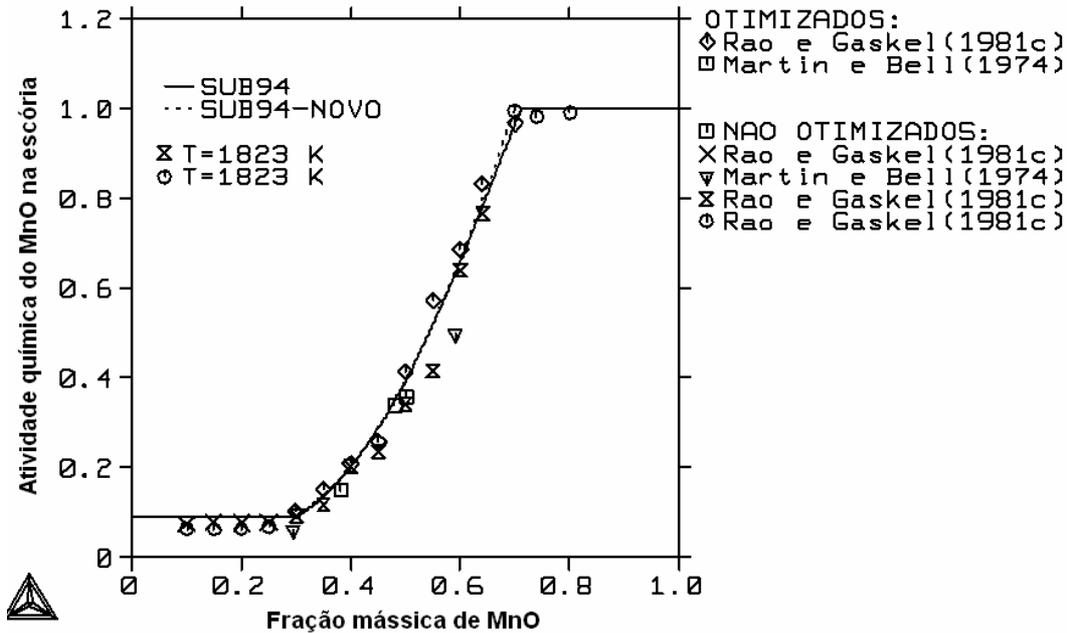


Figura 12: Sensibilidade térmica das atividades químicas na escória MnO-TiO₂.

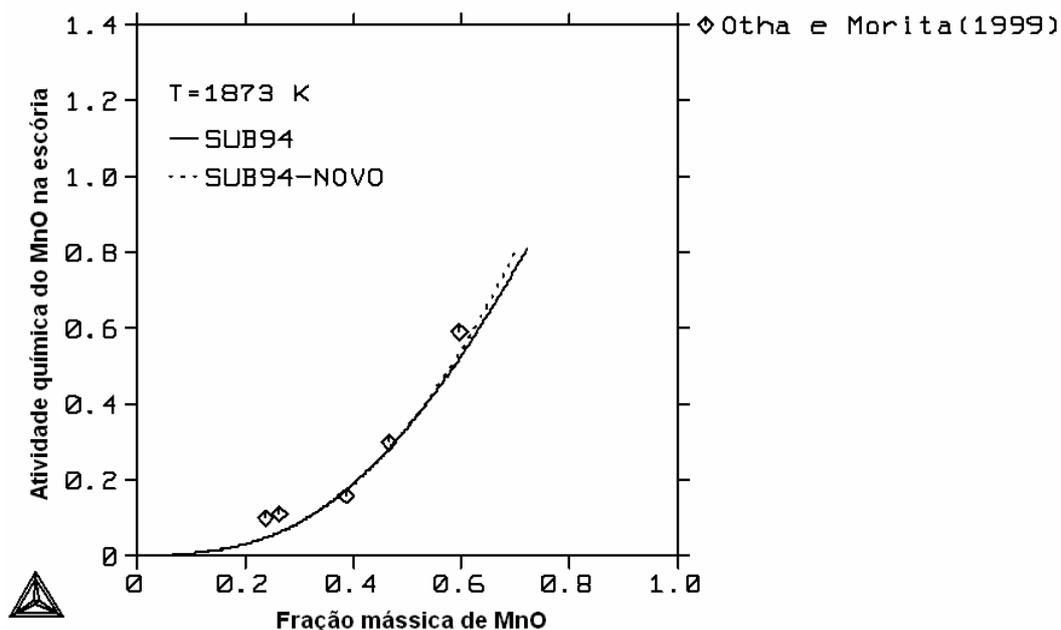


Figura 13: Atividades químicas calculadas para o sistema MnO-TiO₂ (T = 1873 K).

Os parâmetros energéticos otimizados para a descrição termodinâmica da escória permitem que os dados experimentais de atividade química sejam descritos de maneira bastante satisfatória. Convém notar a possibilidade de predição dos patamares associados às condições de coexistência TiO₂-escória, para $T = 1773$ K (ver figura 46), bem como MnO-escória e TiO₂-escória para $T = 1823$ K (ver figura 47). Convém observar também que as atividades químicas do escória MnO-TiO₂ se apresentam como pouco sensíveis em relação à temperatura (ver figura 48). Este fato, já mencionado por Pelton e Blander (1986), aparenta ser uma característica geral das escórias.

Finalmente, a modificação dos parâmetros energéticos da escória, fruto da perturbação da energia de Gibbs do MnO líquido, influenciou os valores de atividade química calculados. Esta influência se torna mais expressiva para temperaturas e frações molares de MnO mais elevadas, como pode ser percebido através do diagrama da figura (49).

As reações invariantes do presente sistema foram calculadas por Erickson e Pelton (1992). A comparação entre os valores obtidos por estes autores e os cálculos do presente pode ser feita mediante a construção da tabela (22).

Reação invariante	Erickson e Pelton (1992)	Diagrama da figura (44)	Diagrama da figura (45)
$escória = MnO + Mn_2TiO_4$	$T = 1693 \text{ K}; X_{TiO_2}^{escória} = 0.33$	$T = 1687 \text{ K}; X_{TiO_2}^{escória} = 0.314$	$T = 1688 \text{ K}; X_{TiO_2}^{escória} = 0.32$
$escória = Mn_2TiO_4$	$T = 1693 \text{ K}$	$T = 1688 \text{ K}$	$T = 1688 \text{ K}$
$escória = MnTiO_3 + Mn_2TiO_4$	$T = 1662 \text{ K}; X_{TiO_2}^{escória} = 0.42$	$T = 1662 \text{ K}; X_{TiO_2}^{escória} = 0.43$	$T = 1661 \text{ K}; X_{TiO_2}^{escória} = 0.43$
$escória = MnTiO_3$	$T = 1683 \text{ K}$	$T = 1676 \text{ K}$	$T = 1677 \text{ K}$
$escória = MnTiO_3 + TiO_2$	$T = 1642 \text{ K}; X_{TiO_2}^{escória} = 0.63$	$T = 1644 \text{ K}; X_{TiO_2}^{escória} = 0.61$	$T = 1644 \text{ K}; X_{TiO_2}^{escória} = 0.61$

Tabela 13: Reações invariantes calculadas para o sistema MnO-TiO₂.

As propriedades intensivas invariantes calculadas por Erickson e Pelton (1992) apresentam valores significativamente próximos aos obtidos no presente trabalho. A modificação da energia de Gibbs do MnO líquido não influenciou de maneira marcante a qualidade do diagrama final calculado. No entanto, levando-se em consideração a pequena perturbação entrópica introduzida (ver tabela 20), pode-se dizer que a forma do diagrama otimizado se apresenta sensível à energia de Gibbs do MnO líquido. Para a região rica em MnO, pode-se perceber uma ligeira translação da linha liquidus calculada. O ponto do eutético referente à composição da escória se afasta um pouco mais do ponto calculado por Leusmann (1979). Adicionalmente, os pontos da linha liquidus na região de coexistência MnO-escória exibem desvios um pouco maiores em relação aos desvios decorrentes do emprego do modelo original do SUB94 para o MnO líquido.

Os desvios relativos em G_m relevantes ao sistema MnO-TiO₂ se encontram representados nas figuras (50) e (51). Deve-se observar que, para o composto MnTiO₃, os desvios relativos em G_m apresentam ordem de grandeza igual a 0.01% (0.1 KJ/mol) ao longo da faixa de temperatura entre 298 K e 6000 K. Para a mesma faixa de temperatura, desvios da ordem de 0.1% (1 KJ/mol) se mostram evidentes para o composto Mn₂TiO₄. Comparando-se valores de G_m reportados por Barin et al. (1977) e Barin (1989) pode-se observar desvios energéticos médios para os compostos MnTiO₃ (T entre 298 K e 1633 K) e Mn₂TiO₄ (T entre 298 K e 1723 K) de magnitudes respectivamente iguais a 1 KJ/mol e 4 KJ/mol, em concordância com os desvios encontrados no presente trabalho.

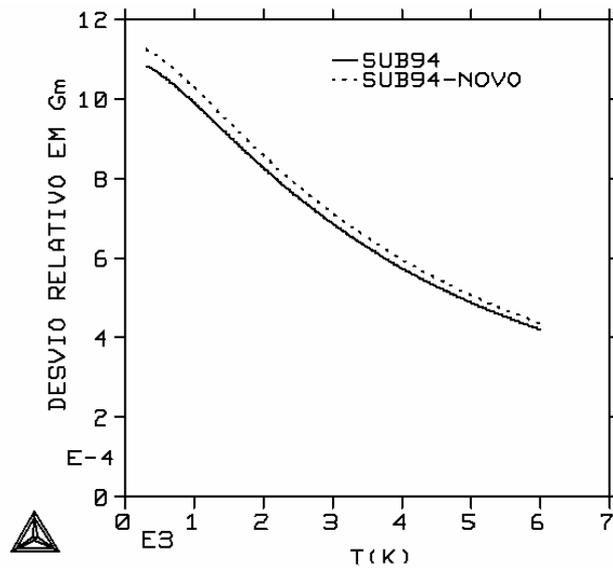


Figura 14: Desvio relativo em G_m para o óxido $MnTiO_3$.

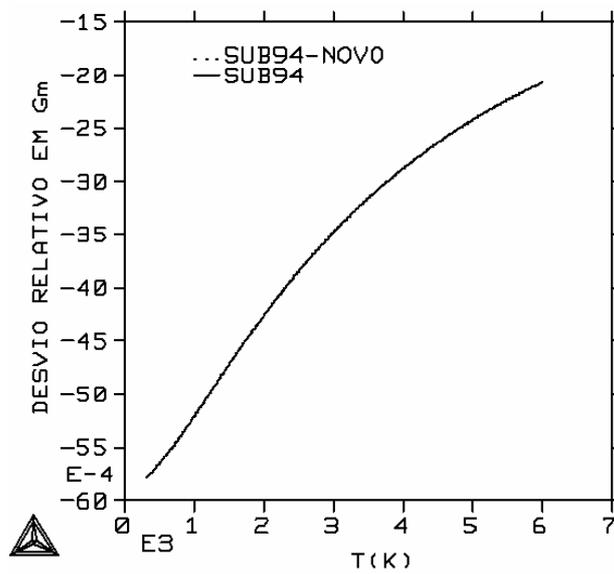


Figura 15: Desvio relativo em G_m para o óxido Mn_2TiO_4 .

7.4. FeO-TiO₂.

De acordo com Erickson e Pelton (1992), o sistema FeO-TiO₂ foi investigado de maneira independente por MacChesney e Muan (1961) e posteriormente por Grau (1979), mediante a realização de experimentos de DTA. A pressão parcial de oxigênio é fixada artificialmente e limita os estados de oxidação presentes no sistema. De acordo com Erickson e Pelton (1992), os experimentos de MacChesney e Muan (1971) garantem a presença preponderante das formas oxidadas Fe⁺² e Ti⁺⁴ apenas para frações molares de TiO₂ inferiores a 0.5. Já os resultados reportados por Grau (1979), estariam livres da influência de outras formas oxidadas distintas das apresentadas apenas para a faixa composicional onde a fração molar de TiO₂ é superior a 0.5.

Desta forma, Erickson e Pelton (1992) utilizam, para a faixa onde $X_{\text{TiO}_2} > 0.5$, os dados de grau (1979), e para a faixa onde $X_{\text{TiO}_2} < 0.5$, os dados de MacChesney e Muan (1961). O mesmo procedimento foi aplicado no presente trabalho. Estes dados se encontram disponíveis no apêndice (12.3.4) e na tabela (23). Os desvios na temperatura inseridos no arquivo de experimentos apresentam magnitude igual a 20 K. Os desvios composicionais inseridos apresentam magnitude igual a 0.05. Ambos os desvios foram propostos de maneira arbitrária. Estes permitem, no entanto, uma satisfatória otimização do conjunto de dados experimentais utilizado.

Em Erickson e Pelton (1992) tem-se acesso à temperatura de decomposição eutetóide do óxido FeTi₂O₅, medida por Merrit e Turnbull (1974). Esta informação foi importante para a adequada otimização da energia de Gibbs deste composto, dada a escassez de dados termodinâmicos confiáveis.

Os dados experimentais referentes às reações invariantes do sistema FeO-TiO₂ podem ser observados na tabela (23). Em relação aos dados desta tabela, é importante mencionar que a composição da escória para a reação invariante FeTiO₃ = escória + FeTi₂O₅ não foi determinada experimentalmente por Grau (1979). Este último autor determinou apenas a temperatura desta reação invariante e dois pontos da linha liquidus referentes à coexistência FeTi₂O₅-escória. O valor 0.49 representa a média entre o valor reportado por MacChesney e Muan (1961) para a composição da escória referente à reação $\text{escória} = \text{FeTiO}_3 + \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ (reação

imediatamente anterior à reação de interesse) e o valor 0.5 associado ao ponto da linha liquidus investigado por Grau (1979) mais próximo do ponto representativo da composição da escória para a reação invariante de interesse ($\text{FeTiO}_3 = \text{escória} + \text{FeTi}_2\text{O}_5$). Este procedimento arbitrário não introduziu nenhuma inconsistência no diagrama de fases calculado.

Reação invariante	Referência	Valores experimentais
$\text{escória} = \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{TiO}_4$	MacChesney e Muan (1961)	$T = 1587$; $X_{\text{TiO}_2}^{\text{escória}} = 0.09$
$\text{escória} = \text{Fe}_2\text{TiO}_4$	MacChesney e Muan (1961)	$T = 1670$ K
$\text{escória} = \text{Fe}_2\text{TiO}_4 + \text{FeTiO}_3$	MacChesney e Muan (1961)	$T = 1638$ K; $X_{\text{TiO}_2}^{\text{escória}} = 0.47$
$\text{FeTiO}_3 = \text{escória} + \text{FeTi}_2\text{O}_5$	Grau (1979)	$T = 1651$ K; $X_{\text{TiO}_2}^{\text{escória}} = 0.49$
$\text{FeTi}_2\text{O}_5 = \text{escória} + \text{TiO}_2$	Grau (1979)	$T = 1737$ K; $X_{\text{TiO}_2}^{\text{escória}} = 0.63$
$\text{FeTi}_2\text{O}_5 = \text{TiO}_2 + \text{FeTiO}_3$	Merrit e Turnbull (1974)	$T = 1423$ K

Tabela 14: Reações invariantes do Sistema FeO - TiO₂.

Dados de atividade química para o presente sistema foram igualmente reportados na literatura (ver apêndice 12.3.5). Na presente otimização empregaram-se os dados disponíveis em Erickson e Pelton (1992), os quais provêm de duas fontes distintas. O primeiro conjunto de dados foi apresentado em Ban-Ya et al. (1980) e o segundo conjunto foi apresentado em Sommerville e Bell (1982). Os valores de atividade química inseridos no arquivo de experimentos do presente sistema apresentam desvios associados de magnitude igual a 0.05.

Os dados referentes à linha liquidus receberam peso igual a 0.8. Os demais dados termodinâmicos (atividades químicas e dados característicos de reações invariantes) receberam um peso igual a um, por serem mais confiáveis.

O diagrama de fases calculado pode ser observado nas figuras (52) e (53). Deve-se atentar para a descrição quantitativa de todas as reações invariantes presentes no diagrama com exceção do eutético presente na região rica em FeO ($\text{escória} = \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{TiO}_4$).

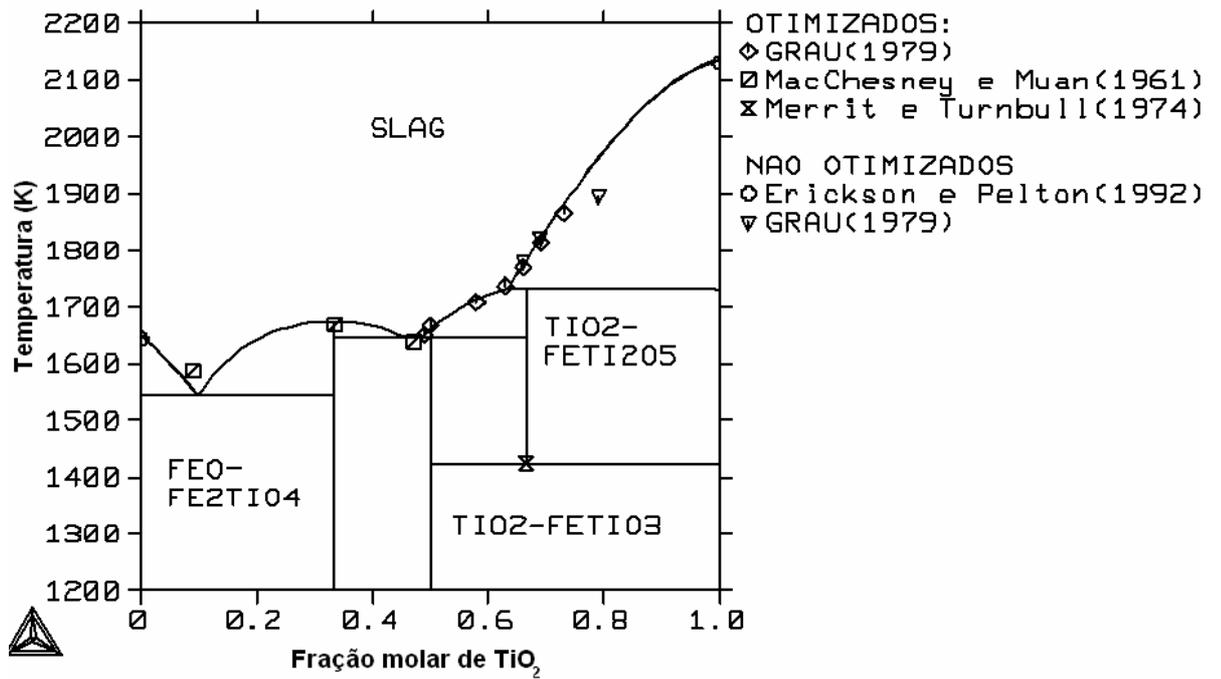


Figura 16: Diagrama de fases calculado para o sistema FeO-TiO₂.

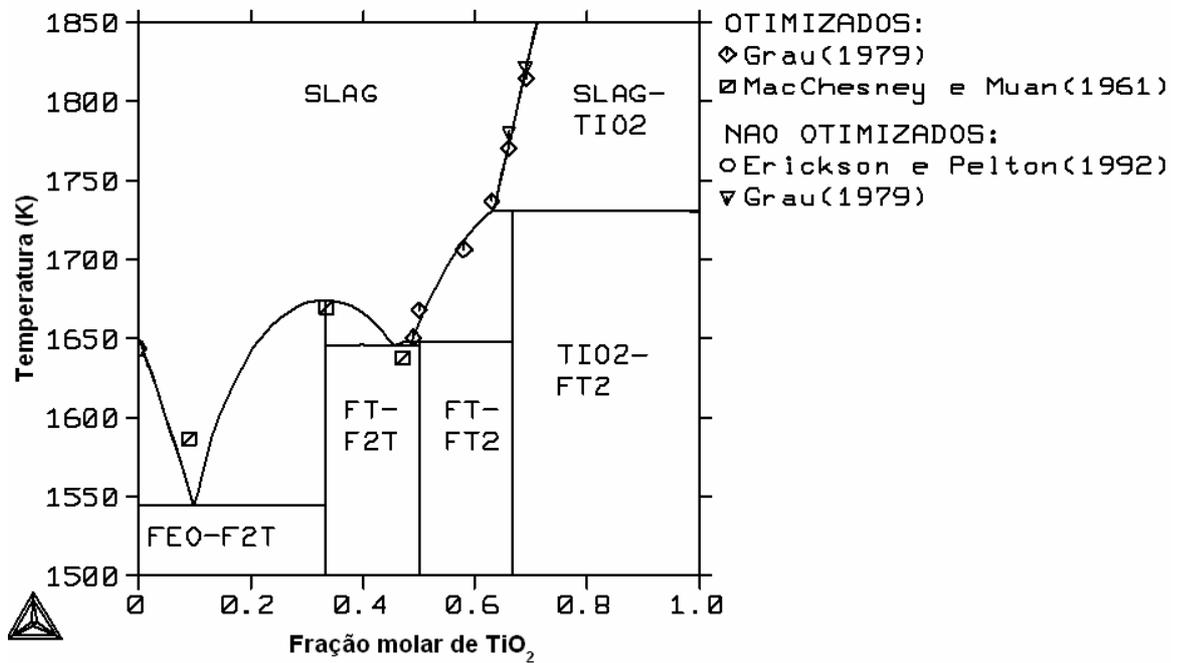


Figura 17: Ampliação do diagrama de fases calculado para o sistema FeO-TiO₂.

Deve-se notar que três pontos, referentes à região TiO_2 -escória, não inseridos no arquivo de experimentos do sistema, foram incluídos no diagrama, e, com exceção do ponto de maior temperatura (aparentemente pode ser descartado, pois deslocaria a linha de maneira muito expressiva no sentido negativo do eixo vertical), se encontram em excelente concordância com a linha calculada. Isto demonstra capacidade preditiva para esta região do diagrama de fases.

Outro fato importante diz respeito à possibilidade de se descrever de forma quantitativa as reações invariantes envolvendo o composto FeTi_2O_5 , mesmo empregando-se um modelo de energia de Gibbs estimado (Erickson e Pelton, 1992).

Os valores das propriedades intensivas invariantes calculados por Erickson e Pelton (1992) podem ser comparados com os valores obtidos no presente trabalho (ver tabela 24). As propriedades intensivas calculadas no presente trabalho apresentam valores significativamente próximos dos calculados por Erickson e Pelton (1992), com exceção de das reações $\text{FeTiO}_3 = \text{escória} + \text{FeTi}_2\text{O}_5$ e $\text{escória} = \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{TiO}_4$. Para a reação $\text{FeTiO}_3 = \text{escória} + \text{FeTi}_2\text{O}_5$ a composição calculada por Erickson e Pelton (1992) apresenta um valor necessariamente inconsistente ($X_{\text{TiO}_2}^{\text{escória}} = 0.53$). Para a reação $\text{escória} = \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ a fração molar de FeO na escória calculada por Erickson e Pelton (1992) se afasta de maneira mais expressiva do valor reportado por MacChesney e Muan (1961). A temperatura do equilíbrio, no entanto, se encontra consideravelmente mais próxima do valor experimental reportado pelos últimos autores.

Reação	Erickson e Pelton (1992)	Presente trabalho
$\text{escória} = \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{TiO}_4$	$T = 1585 \text{ K}; X_{\text{TiO}_2}^{\text{escória}} = 0.14$	$T = 1545 \text{ K}; X_{\text{TiO}_2}^{\text{escória}} = 0.098$
$\text{escória} = \text{Fe}_2\text{TiO}_4$	$T = 1668 \text{ K}$	$T = 1675 \text{ K}$
$\text{escória} = \text{Fe}_2\text{TiO}_4 + \text{FeTiO}_3$	$T = 1646; X_{\text{TiO}_2}^{\text{escória}} = 0.44$	$T = 1645 \text{ K}; X_{\text{TiO}_2}^{\text{escória}} = 0.46$
$\text{FeTiO}_3 = \text{escória} + \text{FeTi}_2\text{O}_5$	$T = 1650 \text{ K}$	$T = 1648 \text{ K}; X_{\text{TiO}_2}^{\text{escória}} = 0.49$
$\text{FeTi}_2\text{O}_5 = \text{escória} + \text{TiO}_2$	$T = 1728 \text{ K}; X_{\text{TiO}_2}^{\text{escória}} = 0.64$	$T = 1731 \text{ K}; X_{\text{TiO}_2}^{\text{escória}} = 0.63$
$\text{FeTi}_2\text{O}_5 = \text{TiO}_2 + \text{FeTiO}_3$	$T = 1423 \text{ K}$	$T = 1422 \text{ K}$

Tabela 15: Reações invariantes calculadas para o sistema FeO-TiO₂.

As atividades químicas calculadas podem ser observadas no gráfico da figura (54). O estado de referência para o FeO consiste no líquido puro nas mesmas condições de T e P da escória.

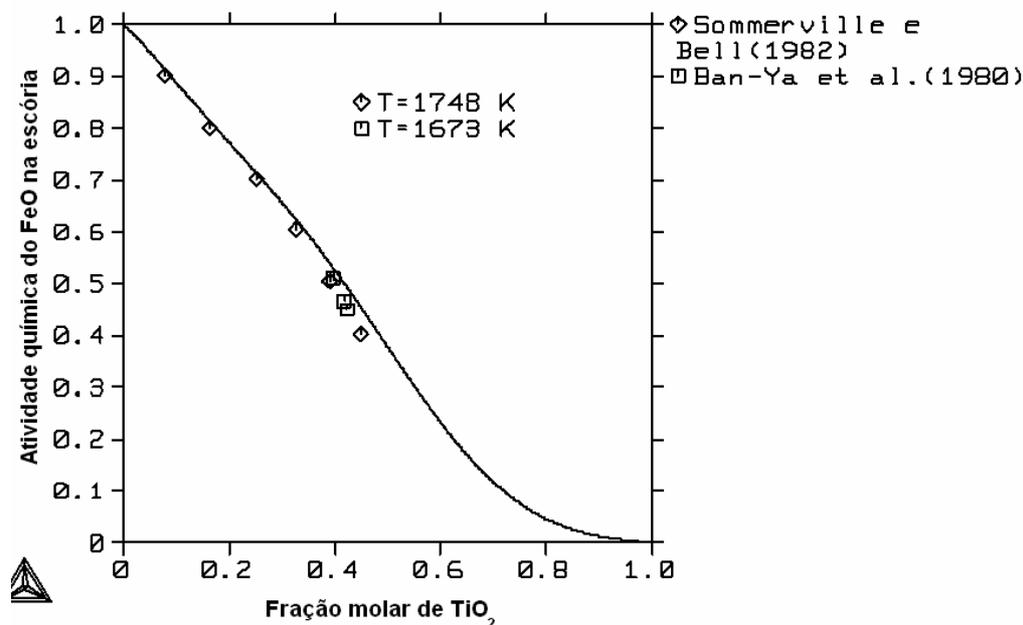


Figura 18: Atividades químicas calculadas a 1748 K para o sistema FeO-TiO₂.

Convém observar, que a curva apresentada no diagrama (54) foi calculada fixando-se a temperatura em 1758 K. Como esta curva representa satisfatoriamente os dados de Ban-Ya et al. (1980), dados estes obtidos a 1673 K, pode-se dizer que a temperatura apresenta um pequeno efeito sobre as atividades químicas da escória FeO-TiO₂. A qualidade dos valores de atividade química calculados no presente trabalho se apresenta equivalente aos valores calculados por Erickson e Pelton (1992) para o presente pseudobinário.

Os parâmetros energéticos otimizados apresentaram os seguintes valores:

Variável	Parâmetro
V ₁₀	-4626.287 J/mol
V ₁₂	-4881.536 J/mol
V ₁₄	-18120.529 J/mol
V ₂₀	-32352.778 J/mol
V ₂₂	-579.694 J/mol
V ₂₄	-20125.675 J/mol

Tabela 16: Parâmetros otimizados para o sistema FeO-TiO₂.

Os parâmetros apresentados na tabela (25) possuem os seguintes significados termodinâmicos:

$$\begin{aligned} G_m^\circ(T, \text{FeTi}_2\text{O}_5, s) &= G_m^\circ(\text{SUB94}) + V_{10} \\ G_m^\circ(T, \text{FeTiO}_3, s) &= G_m^\circ(\text{SUB94}) + V_{12} \\ G_m^\circ(T, \text{Fe}_2\text{TiO}_4, s) &= G_m^\circ(\text{SUB94}) + V_{14} \\ 2W_{\text{Fe,Ti}} &= V_{20} \\ E_{\text{Fe,Ti}} &= V_{22} + V_{24}X_{\text{TiO}_2}^{\text{escória}} \end{aligned} \quad (5)$$

Os desvios relativos em G_m relevantes para o presente pseudobinário podem ser observados nos gráficos (55), (56) e (57). Em todos os casos, desvios da ordem de 0.1% se fizeram evidentes para toda a faixa de temperatura entre 298 K e 6000 K. A comparação entre valores de G_m extraídos de Barin (1989) e Barin et al. (1977) para o óxido FeTiO_3 na faixa de 298 K a 1743 K evidenciou um desvio médio da ordem de 7 KJ/mol, perfeitamente compatível com o desvio em G_m observado para este composto.

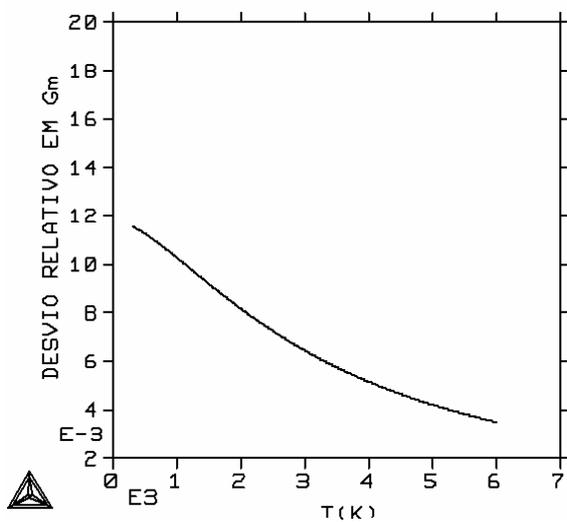


Figura 19: Desvio relativo em G_m para o óxido Fe_2TiO_4 .

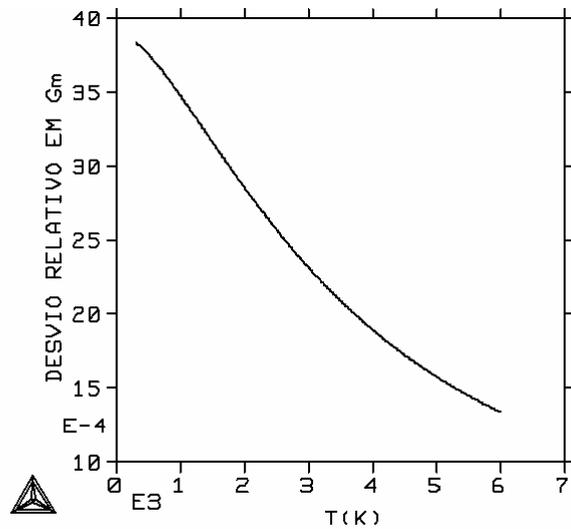


Figura 20: Desvio relativo em G_m para o óxido FeTiO_3 .

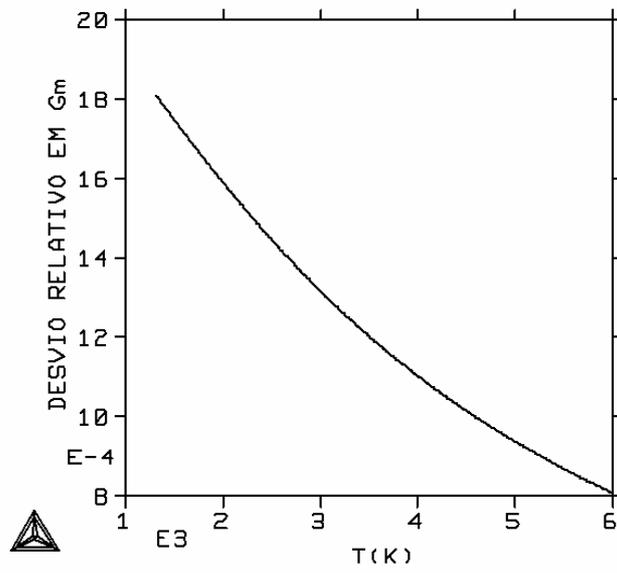


Figura 21: Desvio relativo em G_m para o óxido FeTi_2O_5 .