

OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA PSEUDO-TERNÁRIO Al_2O_3 -MnO- TiO_2 USANDO O MODELO DE KAPOOR-FROHBERG-GAYE¹

Flávio Beneduce Neto ²

Alexandre Bellegard Farina ³

André Luiz Vasconcellos da Costa e Silva ⁴

Roberto Ribeiro de Avillez ⁵

Resumo

Foi feita a otimização do sistema pseudoternário Al_2O_3 -MnO- TiO_2 como continuação de trabalhos anteriores. A fase líquida foi modelada segundo a proposta de Kapoor-Frohberg-Gaye e foi realizada com auxílio do módulo PARROT do programa ThermoCalc®, empregando dados experimentais da literatura. Os resultados obtidos mostraram-se, a princípio, satisfatórios quando comparados com os dados da literatura. Entretanto, várias correções ainda devem ser realizadas no futuro já que não foi possível ajustar convenientemente a superfície liquidus ternária e alguns invariantes importantes. O ajuste das transformações invariantes pseudobinárias através de uma otimização com dados pseudoternários mostrou-se vantajosa, obtendo-se um bom ajuste dos pontos de atividade pseudoternários e pseudobinários. Os dados termodinâmicos de Gaye et al., para o sistema Al_2O_3 -MnO, foram re-otimizados provendo uma maior coincidência com os dados atuais disponíveis na literatura.

Palavras-chave: Inclusão não-metálica; ThermoCalc; Otimização.

OPTIMIZATION OF THE TERNARY SYSTEM Al_2O_3 -MnO- TiO_2 USING THE MODEL OF KAPOOR-FROHBERG-GAYE

Abstract

An optimization of the ternary system Al_2O_3 -MnO- TiO_2 was carried out as an extension of previous work. The liquid phase was modeled according to the proposition of Kapoor-Frohberg-Gaye using the PARROT module of the ThermoCalc® software with experimental data from literature. The obtained results showed satisfactory when compared to the literature data. However some corrections must be done in the near future in order to adjust the ternary liquidus surface and some invariant points. The adjust of the binary invariant points with the ternary data has shown fruitful with good agreement of binary and ternary activity data. The thermodynamic data optimized by Gaye et al. for the system Al_2O_3 -MnO were re-optimized resulting in better adjustment with a more recent phase diagram data.

Key words: Non-metallic inclusion; ThermoCalc; Optimization.

1 INTRODUÇÃO

Inclusões não-metálicas são produtos inevitáveis na metalurgia dos aços, apresentando efeito significativo sobre diversas propriedades, tais como: resistência a fadiga, ductilidade, resistência à corrosão, entre outras.⁽¹⁾ Além disto, tem-se observado que inclusões não-metálicas podem alterar as transformações de fase dos aços, especialmente aquelas associadas à decomposição da austenita⁽²⁻⁴⁾ que podem ser aproveitadas favoravelmente em vários tipos de metais depositados por solda na nucleação maciça de ferrita acicular e, eventualmente, na produção de produtos *near-net-shape*, com espessuras muito finas.

A termodinâmica computacional é uma ferramenta útil na obtenção do conhecimento de quais inclusões são precipitadas no aço, em função da composição química e da temperatura.⁽⁵⁻⁷⁾ Para que ela seja uma ferramenta efetiva é necessário dispor de bancos de dados termodinâmicos que descrevam as propriedades termodinâmicas das fases em questão.

Neste contexto, este trabalho apresenta a otimização do sistema pseudoternário Al_2O_3 -MnO- TiO_2 , realizada com auxílio do módulo PARROT do programa ThermoCalc®, empregando dados experimentais da literatura.⁽⁸⁻¹⁶⁾

2 MODELOS TERMODINÂMICOS

A energia livre das fases dos sistemas abordados neste trabalho, foi modelada segundo o modelo de sub-reticulados,

¹ Contribuição ao 61º Congresso Internacional de Metalurgia e Materiais da ABM, 24-28 de Julho de 2006, Rio de Janeiro-RJ

² Membro da ABM, Eng. Metalúrgico, Doutor, Prof. do Centro Universitário da FEI – UNIFEI, Pesquisador do IPT-LMMC

³ Membro da ABM, Graduando em Eng. Metalúrgica EPUSP, Estagiário IPT-LMMC

⁴ Membro da ABM, Eng. Metalúrgico, PhD, Diretor Técnico do IBQN, Prof. da EEIMVR-UFF, Volta Redonda-RJ

⁵ Membro da ABM, Eng. Metalúrgico, PhD, Prof. da PUC-Rio, Rio de Janeiro-RJ

referindo-se sempre os elementos ao seu estado padrão (SER). Os óxidos puros (Al_2O_3 , MnO e TiO_2) foram modelados como compostos puros e estequiométricos, cuja equação de energia livre molar é dada pela equação 1.

$$G_M = \alpha G \quad \text{Equação 1}$$

As fases intermediárias foram modeladas como compostos estequiométricos, utilizando-se dois sub-reticulados com números de sítios equivalente aos coeficientes estequiométricos do composto, $(A)_a(B)_b$. A energia livre molar destes compostos é apresentada na equação 2.⁽¹⁷⁾

$$G_M = \alpha G \quad \text{Equação 2}$$

A fase líquida (SLAG) foi modelada segundo o modelo de células de Kapoor-Frohberg-Gaye⁽¹⁸⁾. Neste modelo, a energia livre da fase líquida é calculada com base na energia livre das espécies óxidas puras, adicionando-se a interação entre células simétricas ou assimétricas com relação ao átomo de oxigênio. Em uma solução pseudo-binária $AO-BO$, definem-se as células $A-O-A$ e $B-O-B$ como células simétricas e a célula $A-O-B$ como célula assimétrica. Kapoor e Frohberg⁽¹⁸⁾ propuseram termos de energia associados à formação destas células: W_{AA}^0 , W_{AB}^0 e W_{BB}^0 . Com base na termodinâmica estatística, foram definidas as frações de células do sistema como R_{AA} , R_{AB} e R_{BB} , onde $R_{AA} + R_{AB} + R_{BB} = 1$, e por consequência a energia livre molar da fase é avaliada pela equação 3.

$$G_M = \alpha G + RT \left[\ln \left(\frac{R_{AA}}{R_{AA} + R_{AB} + R_{BB}} \right) + \ln \left(\frac{R_{AB}}{R_{AA} + R_{AB} + R_{BB}} \right) + \ln \left(\frac{R_{BB}}{R_{AA} + R_{AB} + R_{BB}} \right) \right] + \left[\frac{R_{AA}}{R_{AA} + R_{AB} + R_{BB}} \right] \left[\frac{W_{AA}^0}{RT} \right] + \left[\frac{R_{AB}}{R_{AA} + R_{AB} + R_{BB}} \right] \left[\frac{W_{AB}^0}{RT} \right] + \left[\frac{R_{BB}}{R_{AA} + R_{AB} + R_{BB}} \right] \left[\frac{W_{BB}^0}{RT} \right] \quad \text{Equação 3}$$

O cálculo das frações de células é realizado segundo uma função de partição dependente da energia de interação entre células (E_{AA}^0 , E_{AB}^0 e E_{BB}^0).

$$Z = \frac{1}{RT} \left[\frac{1}{RT} \left(\frac{W_{AA}^0}{RT} + \frac{W_{AB}^0}{RT} + \frac{W_{BB}^0}{RT} \right) + \frac{1}{RT} \left(\frac{E_{AA}^0}{RT} + \frac{E_{AB}^0}{RT} + \frac{E_{BB}^0}{RT} \right) \right] \quad \text{Equação 4}$$

O modelo termodinâmico acima foi posteriormente modificado por Gaye que o expandiu para avaliação de sistemas poli-aniónicos e policatiônicos.⁽¹⁸⁾

3 DADOS EXPERIMENTAIS

Segundo Otha e Morita,⁽⁸⁾ o sistema pseudoternário $Al_2O_3-MnO-TiO_2$, não apresenta fases pseudoternárias com exceção à fase líquida. Assim o estudo deste sistema pode ser simplificado aos sistemas pseudobinários que o constituem. Com base neste conceito, apresenta-se na Tabela 1 a descrição das fases e das transformações invariantes dos sistemas pseudobinários que constituem este sistema pseudoternário, isto é, os sistemas Al_2O_3-MnO , $Al_2O_3-TiO_2$ e $MnO-TiO_2$.

O sistema pseudobinário Al_2O_3-MnO já foi otimizado por Gaye e Welfringer,⁽¹⁸⁾ apresentando sua descrição completa no banco de dados SLAG. O cálculo do diagrama de equilíbrio pseudobinário deste sistema apresenta, entretanto, inconsistências com relação aos dados atuais apresentados na literatura.^(14,15) O patamar eutético do canto rico em Al_2O_3 e o ponto de fusão congruente da fase $Al_2O_3.MnO$ apresentam quase a mesma temperatura e composição, diferentemente dos dados apresentados na Tabela 1.

Os sistemas $Al_2O_3-TiO_2$ e $MnO-TiO_2$, já otimizados, anteriormente,^(5-7,19) não apresentam descrição da fase líquida, do rutilo e dos compostos intermediários. Os dados termodinâmicos utilizados para os compostos intermediários são provenientes do SSUB3.⁽²⁰⁾ A descrição do rutilo, utilizada neste trabalho, foi recentemente modificada por Siqueira,⁽¹⁹⁾ corrigindo seu ponto de

Tabela 1. Transformações invariantes pseudobinárias do sistema $Al_2O_3-MnO-TiO_2$

Sistema	Fases	Invariante	X_i^*	T(°C)	Ref.
$Al_2O_3-TiO_2$	SLAG	Fusão (TiO_2 SLAG)	0,000	1841	22
		Eutético (SLAG $TiO_2 + Al_2O_3.TiO_2$)	0,156	1700	10
	Al_2O_3	Fusão Congruente ($Al_2O_3.TiO_2$ SLAG)	0,500	1860	10
	$Al_2O_3.TiO_2$	Eutetóide ($Al_2O_3 + TiO_2$ $Al_2O_3.TiO_2$)	0,500	1283	10
	TiO_2 (Rutilo)Eutético	(SLAG $Al_2O_3 + Al_2O_3.TiO_2$)	0,556	1843	22
		Fusão (Al_2O_3 SLAG)	1,000	2053	22
$MnO-TiO_2$		Fusão (MnO SLAG)	0,000	1844	22
	SLAG	Eutético (SLAG $MnO + 2MnO.TiO_2$)	0,270	1410	9
	MnO	Fusão Congruente ($2MnO.TiO_2$ SLAG)	0,333	1420	9
	$2MnO.TiO_2$	Eutético (SLAG $2MnO.TiO_2 + MnO.TiO_2$)	0,420	1385	9
	$MnO.TiO_2$	Fusão Congruente ($MnO.TiO_2$ SLAG)	0,500	1410	9
	TiO_2 (Rutilo)	Eutético (SLAG $TiO_2 + MnO.TiO_2$)	0,565	1370	9
Al_2O_3-MnO		Fusão (TiO_2 SLAG)	1,000	1841	22
	SLAG	Fusão (Al_2O_3 SLAG)	1,000	2053	22
	Al_2O_3	Eutético (SLAG $Al_2O_3 + Al_2O_3.MnO$)	0,667	1765	14
	$Al_2O_3.MnO$	Fusão Congruente ($Al_2O_3.MnO$ SLAG)	0,500	1835	14
	MnO	Eutético (SLAG $MnO + Al_2O_3.MnO$)	0,220	1535	14
		Fusão (MnO SLAG)	0,000	1844	22

*óxido de maior valência

Tabela 2. Dados empregados na otimização do sistema pseudoternário Al₂O₃-MnO-TiO₂

Invariantes	Sistema(s)	Nº	Qualidade	Ref.
Transf. invariantes	Al ₂ O ₃ -MnO	3	Experimental	11
	Al ₂ O ₃ -TiO ₂	4	Experimental	11
	MnO-TiO ₂	5	Experimental	11
Liquidus	Al ₂ O ₃ -TiO ₂	35	Experimental e Gráfica	11-13
	Al ₂ O ₃ -MnO	15	Gráfica	11
	MnO-TiO ₂	11	Experimental	11,14,15
	Al ₂ O ₃ -MnO-TiO ₂	41	Experimental	8
Atividade Química	Al ₂ O ₃ -MnO	34	Experimental	16,17
	MnO-TiO ₂	62	Experimental	18,19
	Al ₂ O ₃ -MnO-TiO ₂	43	Experimental	8

fusão através da atualização da descrição já existente no banco de dados termodinâmicos SSUB3.^(19,20)

Para otimização do sistema pseudoternário Al₂O₃-MnO-TiO₂, foram empregados dados de atividade, transformações invariantes dos pseudo-binários e dados da superfície liquidus (Tabela 2) A escolhas destes dados seguiu o procedimento proposto por Ferro, Cacciamani e Borzone.⁽²¹⁾

4 PROCEDIMENTO DE OTIMIZAÇÃO

A descrição termodinâmica das fases foi obtida dos bancos de dados termodinâmicos SSUB3⁽²⁰⁾ e SLAG.⁽²⁴⁾ Quando existente no banco de dados termodinâmicos SLAG, a descrição da fase foi utilizada. Dada a inexistência da descrição do rutilo (TiO₂) e das suas fases intermediárias (Al₂O₃.TiO₂, 2MnO.TiO₂ e MnO.TiO₂) do pseudoternário estudado no banco de dados SLAG, a descrição utilizada para estas fases foi obtida do banco de dados SSUB3.

Verificou-se em trabalhos anteriores,^(5,6,19) que as fases intermediárias não apresentam uma descrição compatível com os invariantes dos sistemas abordados. Deste modo optou-se por realizar uma correção na parcela entálpica da energia livre destas fases, possibilitando assim a convergência dos cálculos.

Em relação à fase intermediária Al₂O₃.TiO₂, faz-se necessária uma observação referente ao uso de duas variáveis em sua descrição. Esta fase possui um limite de estabilidade inferior denotado por um patamar eutetóide, o qual pode ser corrigido segundo dois métodos. O primeiro reside na otimização completa da função aplicando-se duas parcelas em sua correção. Estas parcelas consistem de uma parcela entálpica e uma parcela entrópica. O segundo método reside no uso de duas variáveis referentes à parcelas entálpicas, colocando-se uma variável antes da temperatura do patamar eutetóide e uma após a temperatura do patamar eutetóide, realizando assim uma partição na função de energia livre do composto

intermediário. A principal diferença entre estes métodos relaciona-se à precisão dos dados experimentais empregados.⁽⁵⁾ Quando se utiliza o primeiro método, supõe-se que os dados utilizados sejam precisos o suficiente para determinação da parcela entrópica. O segundo método necessita de uma precisão menor dos dados experimentais visto que é mais comum a medida da entalpia de um sistema à sua entropia, sendo este o método escolhido.

Verificou-se durante as otimizações que os parâmetros termodinâmicos obtidos por Gaye e Welfringer⁽¹⁸⁾ para a descrição do sistema Al₂O₃-MnO não possibilitam a descrição das transformações invariantes do diagrama de equilíbrio pseudobinário da literatura.^(16,17) Aqueles autores obtiveram -7200 cal/mol e -3200 cal/mol respectivamente para os parâmetros $\frac{H_{Al_2O_3, MnO}}{RT}$ e $\frac{H_{Al_2O_3, TiO_2}}{RT}$, os quais foram re-otimizados. Gaye e Welfringer⁽¹⁸⁾ também não consideraram as contribuições ligadas a composição para estes parâmetros, as quais foram também avaliadas neste trabalho. Vale mencionar que os autores estavam preocupados com a otimização do líquido e a sua consistência com todo o banco de dados desenvolvido.

Após a otimização, os dados experimentais foram comparados com os calculados, e a qualidade da otimização foi avaliada através do emprego do erro quadrático médio da otimização.

5 RESULTADOS

Na Tabela 3 são apresentados os parâmetros termodinâmicos otimizados para a descrição do sistema Al₂O₃-MnO-TiO₂, bem como os demais parâmetros utilizados para descrição deste sistema, os quais são provenientes dos bancos de dados SSUB3 e SLAG.

Tabela 3. Parâmetros termodinâmicos para descrição do sistema Al₂O₃-MnO-TiO₂^(*)

Parâmetros Termodinâmicos (J/mol)
$\frac{G_{Al_2O_3, MnO} - 2H_{Al}^{298} - 4 \cdot H_{TiO_2}^{298} - 2 \cdot H_{MnO}^{298}}{RT} = -G_{Al_2O_3}^{298} - G_{MnO}^{298} + F_{10} \cdot CALI + 2 \cdot CALI \cdot T$
$\frac{G_{Al_2O_3, TiO_2} - 2H_{Al}^{298} - 3 \cdot H_{TiO_2}^{298} - H_{Ti}^{298}}{RT} = +F830T + F_{28} \cdot CALI - 298,15K < T < 1556K$ $= +F830T + F_{31} \cdot CALI - 1556K < T < 6000K$
$\frac{G_{MnO, TiO_2} - H_{Mn}^{298} - 3 \cdot H_{TiO_2}^{298} - H_{Ti}^{298}}{RT} = +F12584T + F_{29} \cdot CALI$
$\frac{G_{Al_2O_3, TiO_2} - 2H_{Al}^{298} - 4 \cdot H_{TiO_2}^{298} - H_{Ti}^{298}}{RT} = +F12625T + F_{31} \cdot CALI$
$\frac{W_{Al_2O_3} - 2 \cdot H_{Al}^{298} - 3 \cdot H_{TiO_2}^{298} - 6 \cdot H_{Ti}^{298}}{RT} = +GS_{Al_2O_3} + 3 \cdot GS_{TiO_2} + F_{31} \cdot CALI + F_{32} \cdot CALI \cdot X_{Al_2O_3}$
$\frac{H_{Al_2O_3, TiO_2}}{RT} = +F_{34} \cdot CALI + F_{35} \cdot CALI \cdot X_{TiO_2}$
$\frac{W_{TiO_2} - 3 \cdot H_{Ti}^{298} - 4 \cdot H_{TiO_2}^{298} - 12 \cdot H_{O}^{298}}{RT} = +3 \cdot GS_{TiO_2} + 2 \cdot GS_{Al_2O_3} + F_{32} \cdot CALI + F_{35} \cdot CALI \cdot X_{TiO_2}$
$\frac{H_{Al_2O_3}}{RT} = +F_{34} \cdot CALI + F_{36} \cdot CALI \cdot X_{TiO_2}$
$\frac{W_{TiO_2} - H_{Ti}^{298} - 2 \cdot H_{Al}^{298} - 4 \cdot H_{TiO_2}^{298}}{RT} = +GS_{TiO_2} + 2 \cdot GS_{Al_2O_3} + F_{32} \cdot CALI + F_{35} \cdot CALI \cdot X_{TiO_2}$
$\frac{H_{TiO_2}}{RT} = +F_{34} \cdot CALI + F_{35} \cdot CALI \cdot X_{TiO_2}$

* As funções F830T, F12584T e F12565T foram obtidas do SSUB3⁽²⁰⁾.

Tabela 4. Variáveis calculadas na otimização

Parâmetro	Var.	Valor (cal/mol)	Parâmetro	Var.	Valor (cal/mol)	Parâmetro	Var.	Valor (cal/mol)
$F_{10}^{Al_2O_3-MnO}$	F_{10}	-23837	$F_{11}^{Al_2O_3-MnO}$	F_{11}	+1750	$F_{12}^{Al_2O_3-MnO}$	F_{12}	-4422
$F_{13}^{Al_2O_3-MnO}$	F_{13}	+56309	$F_{14}^{Al_2O_3-MnO}$	F_{14}	-11288	$F_{15}^{Al_2O_3-MnO}$	F_{15}	-23837
$F_{16}^{Al_2O_3-MnO}$	F_{16}	-8607	$F_{17}^{Al_2O_3-MnO}$	F_{17}	+750	$F_{18}^{Al_2O_3-MnO}$	F_{18}	-1278
$F_{19}^{Al_2O_3-MnO}$	F_{19}	-6931	$F_{20}^{Al_2O_3-MnO}$	F_{20}	-5948	$F_{21}^{Al_2O_3-MnO}$	F_{21}	-7541
$F_{22}^{Al_2O_3-MnO}$	F_{22}	+5314	$F_{23}^{Al_2O_3-MnO}$	F_{23}	-766	$F_{24}^{Al_2O_3-MnO}$	F_{24}	+4094
$F_{25}^{Al_2O_3-MnO}$	F_{25}	-438	$F_{26}^{Al_2O_3-MnO}$	F_{26}	+8,8			

Na Tabela 4 são apresentados os valores obtidos na otimização. Os compostos intermediários necessitaram de modificações entálpicas para correção de suas temperaturas de fusão congruente. As correções efetuadas foram inferiores a 4500 cal/mol exceto para o composto $Al_2O_3.MnO$, representando menos do que 5% da energia livre dos compostos. Verificou-se que a fase $Al_2O_3.MnO$ apresentou uma variação em relação ao parâmetro proposto por Gaye e Welfringer⁽¹⁸⁾ de 12437cal/mol, que embora elevado, pode ser justificado em função do ponto de fusão congruente desta fase antes da otimização estar deslocado em cerca de 200° C.

Na Tabela 5 apresentam-se os valores obtidos para os transformações invariantes dos sistemas pseudo-binários, calculados com os dados das Tabelas 3 e 4. Verifica-se que com exceção de três eutéticos, os resultados são coerentes com a literatura com desvio em torno de 2%.

Nas Figuras 1 e 2, apresentam-se os diagramas de equilíbrio pseudobinários para o sistema Al_2O_3-MnO e de atividade a 1923K para o MnO com referência ao $MnO_{(s)}$. Verifica-se que as transformações invariantes calculadas estão consistentes com os dados experimentais. Na Figura 2 observa-se que a otimização dos dados de atividade não foi satisfatória para concentrações ricas em Al_2O_3 .

A composição do ponto eutético do canto rico em Al_2O_3 do sistema $Al_2O_3-TiO_2$, apresentado na Figura 3 apresenta um erro de 11,4% em relação ao apresentado na literatura. Entretanto não há consenso quanto a composição deste invariante⁽¹¹⁾ indicando que ele deve ser melhor estudada em trabalhos específicos.

Nas Figuras 4 e 5 apresentam-se os diagramas pseudo-binários para o sistema $MnO-TiO_2$ e de atividade a 1800K para o MnO com referência ao $MnO_{(s)}$. Verifica-se que os pontos das transformações invariantes calculados são coerentes com os pontos experimentais. No entanto observa-se que o ponto eutético

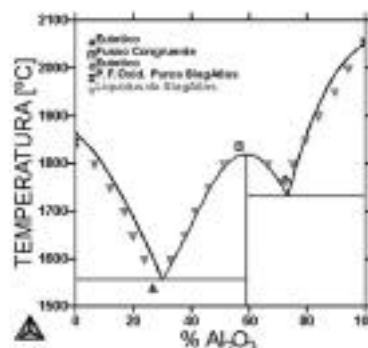


Figura 1. Diagrama pseudobinário Al_2O_3-MnO calculado

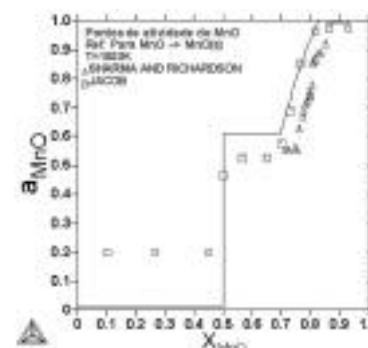


Figura 2. Diagrama de atividade do MnO , a 1923K com referência ao $MnO_{(s)}$ do sistema Al_2O_3-MnO

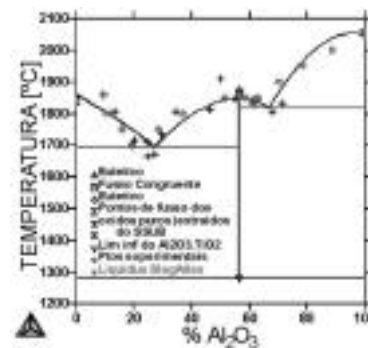


Figura 3. Diagrama de equilíbrio de fases pseudobinário calculado do sistema $Al_2O_3-TiO_2$

Tabela 5. Transformações invariantes pseudobinárias otimizadas do sistema $Al_2O_3-MnO-TiO_2$

Sistema	Reação	T (K)			X*		
		Exp.	Calc.	Dif.(%)	Exp.	Calc.	Dif.(%)
$Al_2O_3-TiO_2$	SLAG $Al_2O_3 + Al_2O_3.TiO_2$	2116	2092	1,1	0,44	0,39	11,4
	$Al_2O_3.TiO_2$ SLAG	2133	2121	0,6	0,50	0,50	0
	SLAG $TiO_2 + Al_2O_3.TiO_2$	1973	1967	0,3	0,84	0,77	8,3
	$Al_2O_3.TiO_2$ $Al_2O_3 + TiO_2$	1556	1553	0,2	0,50	0,50	0
$MnO-TiO_2$	SLAG $MnO + 2MnO.TiO_2$	1683	1687	-0,3	0,27	0,3264	-20,9
	$2MnO.TiO_2$ SLAG	1693	1687	0,4	0,33	0,3333	-1
	$2MnO.TiO_2 + MnO.TiO_2$ SLAG	1658	1663	-0,3	0,42	0,42	0
	$2MnO.TiO_2$ SLAG	1683	1683	0	0,50	0,50	0
Al_2O_3-MnO	SLAG $TiO_2 + MnO.TiO_2$	1643	1643	0	0,57	0,61	-7
	SLAG $Al_2O_3 + Al_2O_3.MnO$	2038	2004	1,7	0,67	0,66	1,5
	$Al_2O_3.MnO$ SLAG	2108	2093	0,7	0,50	0,50	0
	SLAG $MnO + Al_2O_3.MnO$	1808	1829	-1,2	0,22	0,23	-4,5

*óxido de maior valência

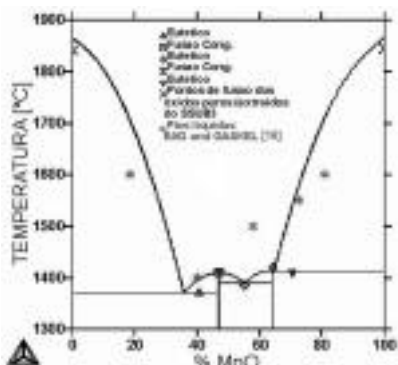


Figura 4. Diagrama pseudobinário MnO-TiO₂ calculado

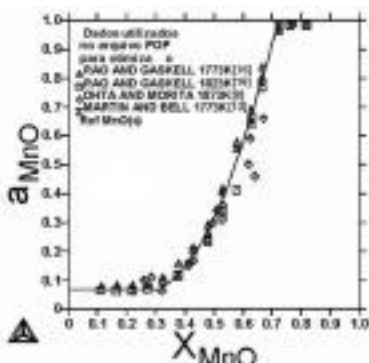


Figura 5. Diagrama de atividade do MnO calculado a 1800K com referência ao MnO_(s) (sistema MnO-TiO₂)

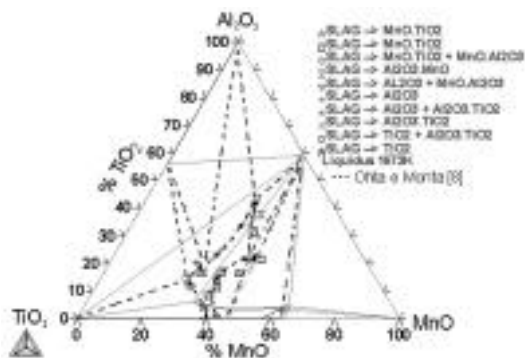


Figura 6. Isoterma de 1400°C calculada para o sistema Al₂O₃-MnO-TiO₂

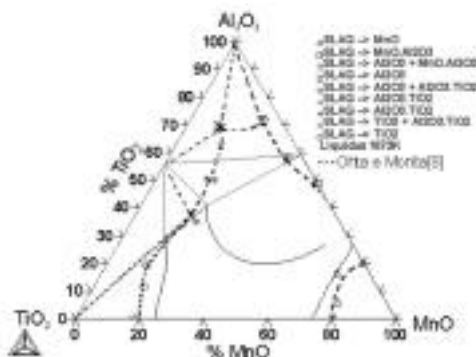


Figura 7. Isoterma de 1600°C calculada para o sistema Al₂O₃-MnO-TiO₂

relativo a reação $SLAG \rightarrow MnO + 2MnO.TiO_2$ encontra-se deslocado em cerca de 5%at. Para a correção deste ponto eutético, pode-se adicionar um termo entrópico ao parâmetro de energia livre da fase $2MnO.TiO_2$. No entanto a adição deste termo não é justificada pelos poucos dados disponíveis na literatura. Na Figura 5 verifica-se que o ajuste dos dados de atividade está coerente com a literatura.^(16,23)

Verifica-se nas Figuras 6 e 7 que o ajuste da liquidus pseudoternária não é coerente com os dados da literatura⁽⁶⁾. No entanto, na Figura 8 verifica-se que o ajuste dos pontos de atividade pseudoternária está coerente com os dados da literatura.

6 SUMÁRIO

Verificou-se que a otimização do sistema Al₂O₃-MnO-TiO₂ está coerente com os dados da literatura exceto pela superfície liquidus ternária. O ajuste das transformações invariantes pseudobinárias através de otimização com dados pseudoternários mostrou-se vantajosa, obtendo-se um bom ajuste dos pontos de atividade pseudoternários e pseudobinários.

As correções efetuadas nas descrições das fases provenientes do banco de dados SSUB3 mostraram-se coerentes e perfeitamente justificáveis. Os dados termodinâmicos de Gaye et al., para o sistema Al₂O₃-MnO, foram atualizados, provendo uma maior coerência com os dados atuais disponíveis na literatura. A correção dos desvios verificados nos pontos eutéticos do sistema pseudobinário MnO-TiO₂ pode ser realizada facilmente através da adição de termos de correção entrópicos as descrições das fases MnO.TiO₂ e 2MnO.TiO₂, como realizado por Siqueira,⁽¹⁹⁾ no entanto, esta análise não apresenta consistência termodinâmica em função dos poucos dados termoquímicos disponíveis para estes compostos.

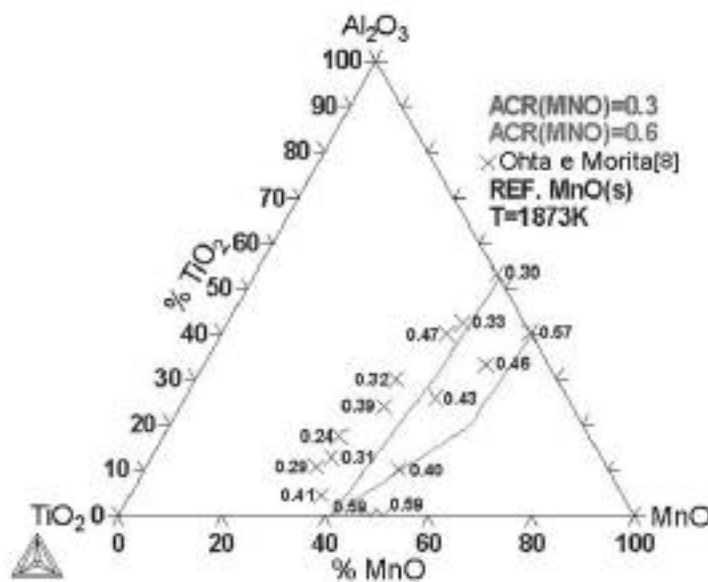


Figura 8. Curvas de isoatividade para o sistema Al₂O₃-MnO-TiO₂ a 1600°C com referência ao MnO_(s)

REFERÊNCIAS

- 1 SILVA, A.L.V.C.; MEI, P.R. *Aços e ligas especiais*. 2 ed. Sumaré: Eletrometal, 1988. 528p.
- 2 GREGG, J.M.; BHADESHIA, H. Titanium-rich mineral phases and the nucleation of bainite. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 25, n. 8, p. 1603-1611, Aug. 1994.
- 3 UESHIMA, Y.; H. YUYAMA; S. MIZOGUCHI; H. KAJIOKA. Effect of oxide inclusions on MnS precipitation in low carbon steel. *Tetsu-to-Hagane*, v. 75, n. 3, p. 501-508, 1989.
- 4 GOTO, H.; MIYAZAWA, K.; HONMA, H. Effect of the primary oxide on the behavior of the oxide precipitation during solidification of steel. *ISIJ International*, v. 36, n. 5, p. 537-542, 1996.
- 5 BENEDUCE, F.; SILVA, A.L.V.C.; AVILLEZ, R.R. Análise termodinâmica de sistemas contendo óxidos de titânio visando o controle de inclusões não-metálicas em aços In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 59., 2004, São Paulo. *Anais...* São Paulo: ABM, 2004.
- 6 SILVA, A.L.V.C.; AVILLEZ, R.R.; BENEDUCE, F. Steel-Slag Equilibrium Involving TiO₂. In: CALPHAD, 32., 2003, La Malbaie, Canada.
- 7 SILVA, A.L.V.C.; AVILLEZ, R.R.; BENEDUCE, F. R. VA Preliminary Evaluation Of Selected TiO₂ Containing Oxide Systems With Applications In Slag-Steel-Inclusion Equilibria. In: CALPHAD, 33., 2004, Krakow, Poland.
- 8 OHTA, M.; MORITA, K. Thermodynamics of the MnO-Al₂O₃-TiO₂ system. *ISIJ International*, v. 39, n. 2, p. 1231-1238, 1999.
- 9 LEUSMANN, D. A new determination of the phase relations in the join MnO-TiO₂ between 1200 and 1600C. *Neues Jahrbuch fur mineralogie Monatshefte*, n. 6, p. 262-266, 1979.
- 10 LANG, S. M.; FILLMORE, C. L.; MAXWELL, L. H. The system BeO-Al₂O₃-TiO₂: phase relations and general physical properties of three component porcelain. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* v. 48, n. 4, p. 298-312, 1952.
- 11 SEIFERT, H. J.; KUSSMAUL, A.; ALDINGER, F. Phase equilibria diffusion paths in the Ti-Al-O-N system. *Journal. Alloys and Compounds*, v. 317-318 pp. 19-25 (2001).
- 12 GRIEVE, J. WHITE, J. The systems MnO-TiO₂ and MnO-FeO-TiO₂. *Journal of the Royal Technology College (Glasgow)*, v. 4, n. 4, p. 660-670, 1940.
- 13 MARTIN, E.; BELL, H. B. *Activities in the system MnO-TiO₂ at 1500°C*. Glasgow: Department of Metallurgy, University of Strathclyde, 1974.
- 14 JACOB, K. T. Revision of thermodynamic data on MnO-Al₂O₃ melts. *Canadian Metallurgical Quarterly*, v. 20, n. 1, p. 89-92, 1981.
- 15 SHARMA, R. A.; RICHARDSON, F. D. Activities of Manganese oxide, sulfide capacities, and activity coefficients in aluminate and silicate melts. *Transactions of the Metallurgical. Society of AIME.*, v.233, p. 1586-1592, 1965.
- 16 RAO, B.K.D.P.; GASKEL, D. R. The Thermodynamic activity of MnO in melts containing SiO₂, B₂O₃ and TiO₂. *Metallurgical Transactions B*, 12B, p. 469-477, Sept 1981.
- 17 SAUNDERS, N.; MIODOWINIK, A. P. *CALPHAD: calculation of phase diagrams: a comprehensive guide*. New York: Pergamon Press, 1998.
- 18 GAYE, H.; WELFRINGER, J. Modelling of the thermodynamic properties of complex metallurgical slags. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON METALLURGICAL SLAGS AND FLUXES, 2., 1984, Lake Tahoe, Nevada. *Proceedings...* Local de Publicação: TMS-AIME, 1984. p. 357-371.
- 19 SIQUEIRA, R.N.C. Modelagem termodinâmica de escórias contendo TiO₂: modelo quase químico modificado de Kapoor-Frohberg-Gaye. 2005. 184 p. Dissertação [Mestrado em Eng^a Metalúrgica] – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.
- 20 SSUB3. STGE Substances database of 2001. Version 3.
- 21 FERRO, R.; CACCIAMANI, G. BORZONE, G. Remarks about data reliability in experimental and computational alloy thermochemistry. *Intermetallics*, v. 11, n. 11, p. 1081-1094, 2003.
- 22 *Slag atlas*. 2.ed. Düsseldorf: Stahl-Eisen, 1995. p. 45-46.
- 23 KARSUD, K. Sulphide capacities in TiO₂ containing slags II: sulphide capacities and activities in MnO-TiO₂ melts at 1500°C. *Scandinavian Journal of Metallurgy.*, v. 13, p. 265-268, 1984.
- 24 SLAG_DATABASE. TC Fe-containing Slag Database. Version of 1997.

Recebido em: 18/12/2006

Aceito em: 08/03/2007

Proveniente de: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 61., 2006, Rio de Janeiro. São Paulo: ABM, 2006.