



METMAT

# TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES

- Dados termodinâmicos disponíveis para o solvente Fe:
  - Referência: SIGWORTH, ELLIOTT - The thermodynamics of liquid dilute iron alloys. Metal Science, vol.8, 1974, p.298-310.
  - Apresenta as equações anteriores, com simbologia semelhante as aqui utilizadas.
  - Reúne dados da literatura para os Parâmetros de Primeira Ordem ( $e_i^j$ ) e Segunda Ordem ( $r_i^j$ ).
  - Também apresenta a função  $\gamma^0$  e  $\Delta G$  para a mudança de estado de referência.
  - Alguns trechos estão reproduzidos a seguir.

TABLE I  
First Order Interaction Coefficients,  $\epsilon_i^j$ , in Liquid Iron

1600°C

$i \rightarrow j \rightarrow$	Ag	Al	As	Au	B	C	Ca	Ce
Ag	(-0.04)	-0.08	—	—	—	0.22	—	—
Al	-0.017	0.045*	—	—	—	0.091	-0.047	—
As	—	—	—	—	—	0.25	—	—
Au	—	—	—	—	—	—	—	—
B	—	—	—	—	0.038	0.22	—	—
C	0.028	0.043	0.043	—	0.24	0.14*	-0.097	—
Ca	—	-0.072	—	—	—	-0.34	(-0.002)	—
Ce	—	—	—	—	—	—	—	—
Cr	(-0.002)	—	—	—	—	0.021	—	—
Cu	—	—	—	—	—	-0.12	—	—
Ge	—	—	—	—	—	0.066	—	—
H	—	0.013	—	—	0.05	0.06	—	0.0
Ia	—	—	—	—	—	(0.15)	—	—
Mg	—	—	—	—	—	-0.07	—	—
Mn	—	—	—	—	—	—	—	—
Mo	—	—	—	—	—	-0.097	—	—
Nb	—	-0.028*	0.018	—	0.094*	0.13	—	—
Nd	—	—	—	—	—	-0.49	—	—
Ni	—	—	—	—	—	0.042	-0.067	—
O	—	-3.9*	—	-0.005	-2.6	-0.45	—	(-3)
Pb	—	0.021	—	—	—	0.13	—	—
Pd	—	—	—	—	—	0.066	—	—
Pt	—	—	—	—	—	—	—	—
Rh	—	—	—	—	—	—	—	—
S	—	0.035	0.0041	0.0042	0.13	0.11	—	—
Se	—	—	—	—	—	—	—	—
Si	—	0.058	—	—	0.20	0.18*	-0.067	—
Sn	—	—	—	—	—	0.37	—	—

# Significado do sinal do Parâmetro de Interação

$e_B^j$ : valor positivo na expressão de  $f_B$ :

$$\log f_B = \%B \cdot e_B^B + \%C \cdot e_B^C + \%D \cdot e_B^D + \%E \cdot e_B^E$$

$$\uparrow \log f_B \Rightarrow \uparrow f_B$$

$$\text{Como: } h_B = f_B \cdot \%B$$

- $e_B^j$  positivo aumenta a atividade de B;
- desvio positivo:  $\Delta H_m > 0$ ;
- ligações mais fracas;
- maior reatividade de B...



TABLE II

First-Order Interaction Coefficients,  $e_i^j$ , in Liquid Iron as a Function of Temperature

$i \rightarrow j$	Al	B	C	Cr	N	Nb
Al	$63/T + 0.011$	—	—	—	$1650/T - 0.94$	—
B	—	—	—	—	$714/T - 0.307$	—
C	—	—	$158/T + 0.0581$	—	—	—
Cr	—	—	—	—	—	—
N	$859/T - 0.487$	$975/T - 0.4$	—	—	—	$-260/T + 0.0796$
Nb	—	—	—	—	$-1720/T + 0.503$	—
O	$-20600/T + 7.15$	—	—	—	—	—
S	—	—	—	$-94.2/T + 0.0396$	—	—
Si	—	—	$380/T - 0.023$	—	—	—
Ta	—	—	—	—	$-1960/T + 0.581$	—
Ti	—	—	—	—	$-13900/T + 5.61$	—
V	—	—	—	—	$-1270/T + 0.33$	—
$i \rightarrow j$	O	S	Si	Ta	Ti	V
Al	$-34740/T + 11.95$	—	—	—	—	—



METMAT

TABLE III

Second-Order Interaction Coefficients,  $r_i^j$ , Liquid Iron



$i \rightarrow j$	Al	As	Au	B	C	Ce	Co	Cr	Cu
Ag	0.0008	—	—	—	-0.008	—	—	—	—
Al	-0.001*	—	—	0	-0.004	—	—	—	—
B	—	—	—	—	0	—	—	0	0
C	-0.0007	-0.0001	—	—	0.0074*	—	—	—	—
Ca	0.0007	—	—	—	0.012	—	0	—	—
Co	—	—	—	—	—	—	0	0	—
Cr	—	—	—	—	—	—	—	—	0
Cu	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0001
H	0	—	—	0	0	0	0	0	0
Mn	—	—	—	—	—	—	—	—	—
N	0	0	—	0	0	—	0	-0.0004	0
Ni	—	—	—	—	—	—	—	—	—
O	1.7	—	0	0	0	(0)	0	0	0
P	—	—	—	—	—	—	—	0.0008	0
Pb	0	—	—	—	0	—	0	0	0
S	0.0009	0	0	0.0074	0.0058	—	0	0	0
Si	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Sn	—	—	—	—	—	—	—	0	—
Ti	—	—	—	—	—	—	—	—	—
U	—	—	—	—	—	—	—	—	—
V	—	—	—	—	—	—	—	—	—

\* Note that  $r_{Al}^{Al} = 0.17/T - 0.0011$

$r_C^C = 8.94T + 0.0026$

$r_{Co}^{Co} = 1.94T - 0.0003$

$r_{Si}^{Si} = 6.5T - 0.0055$

$i \rightarrow j$	Ge	H	La	Mn	Mo	N	Nb	Nd	Ni	O	P	Pd
Ag	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Al	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C	—	—	—	0	0	—	0	—	0	—	0.0041	—
Ca	—	—	—	—	—	—	—	—	0	—	—	—
Co	—	—	—	—	—	—	—	—	0	—	—	—
Cr	—	—	—	—	0	—	—	—	—	—	0.0025	—
Cu	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

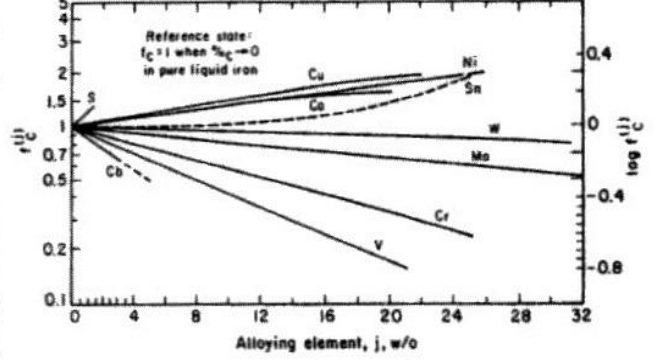


FIG. 21-13. Effect of alloying elements on the activity coefficient of carbon in liquid iron, 1560°C (2840°F).<sup>(26)</sup>

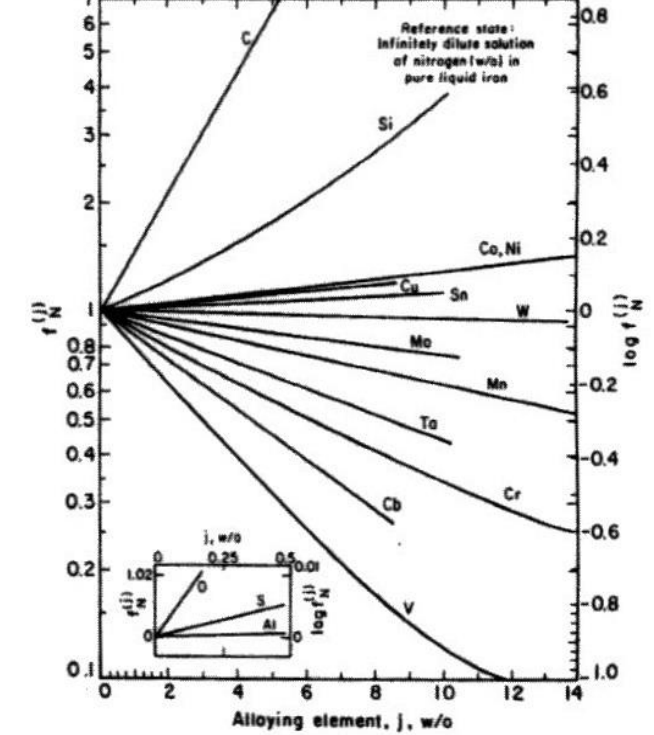
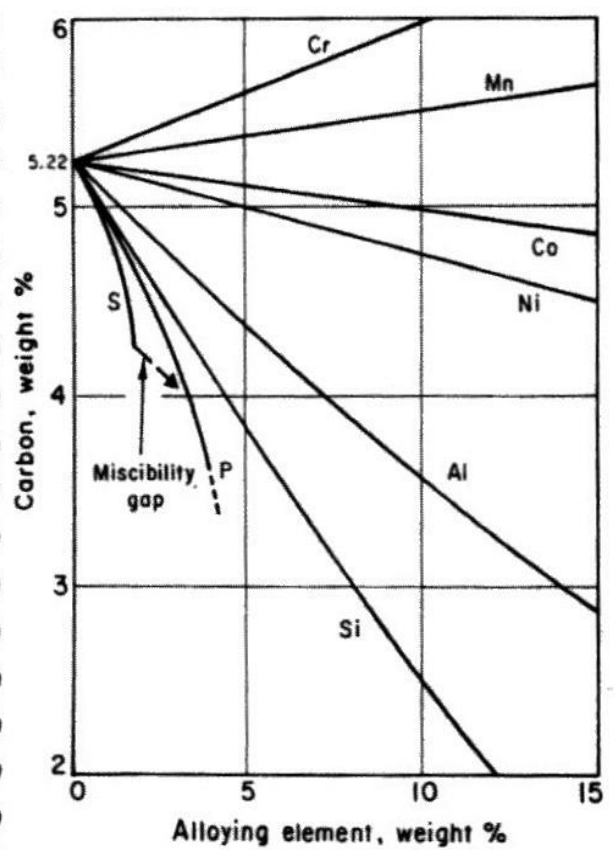


FIG. 21-15. Effect of alloying elements on the activity coefficient of nitrogen in liquid iron, 1600°C (2912°F). (Pehlke and Elliott,<sup>(3)</sup> and Schenck et al.<sup>(4)</sup>)



## Efeitos do 3º soluto no C e N



1. Comparar a atividade do S na liga Fe-0,05% S com a atividade do S no gusa: Fe-0,05% S - 1% Si - 3% C - 2% Mn

Dados:

$$e_S^S = -0,028$$

$$e_S^{Si} = +0,066$$

$$e_S^C = +0,24$$

$$e_S^{Mn} = -0,025$$



$$h_{S,liga} = ?$$

$$h_{S,gusa} = ?$$

Fe-0,05% S

Fe-0,05% S - 1% Si - 3% C -  
2% Mn

$$h_{S,liga} = f_S \cdot \%S$$

Se vale a Lei de Henry :  $f_S = 1$

$$\Rightarrow h_{S,liga} = \%S$$

$$\Rightarrow h_{S,liga} = 0,05$$

$$h_{S,liga} = 0,05$$

$$h_{S,gusa} = ?$$

Fe-0,05% S

Fe-0,05% S - 1% Si - 3% C - 2% Mn

$$h_{S,gusa} = f_S \cdot \%S$$

$$mas, f_S = f(\% S, \%Si, \%C, \%Mn)$$

$$\log f_S = \%S \cdot e_S^S + \%Si \cdot e_S^{Si} + \%C \cdot e_S^C + \%Mn \cdot e_S^{Mn}$$

$$\log f_S = 0,05 \cdot (-0,028) + 1 \cdot (+0,066) + 3 \cdot (+0,24) + 2 \cdot (-0,025)$$

$$\log f_S = 0,73 \Rightarrow f_S = 5,43$$

$$\Rightarrow h_{S,gusa} = 5,43 \times 0,05 \Rightarrow h_{S,gusa} = 0,27 \gg 0,05$$



Calcule a %N dissolvida no Fe em equilíbrio com ar a 1600°C. Considere válida a lei de Henry para o N no Fe. Qual é o efeito dos elementos de liga nesse teor?

$$\frac{1}{2} \text{N}_2 = \underline{\text{N}} \quad \Delta G^\circ = 860 + 5,71 T \text{ (cal/mol)}$$

$$p_{\text{N}_2} = 0,79 \text{ atm}$$

$$K_{1873 \text{ K}} = 0,0448$$

$$K = h_{\text{N}} / (p_{\text{N}_2})^{1/2}$$

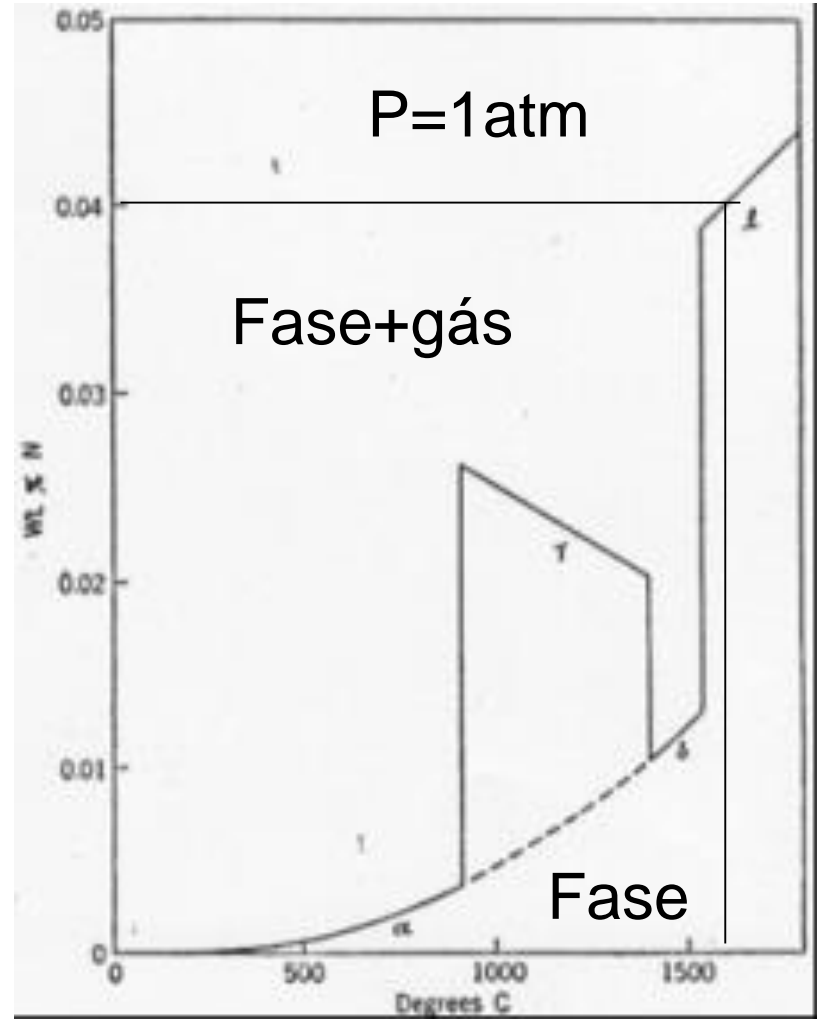
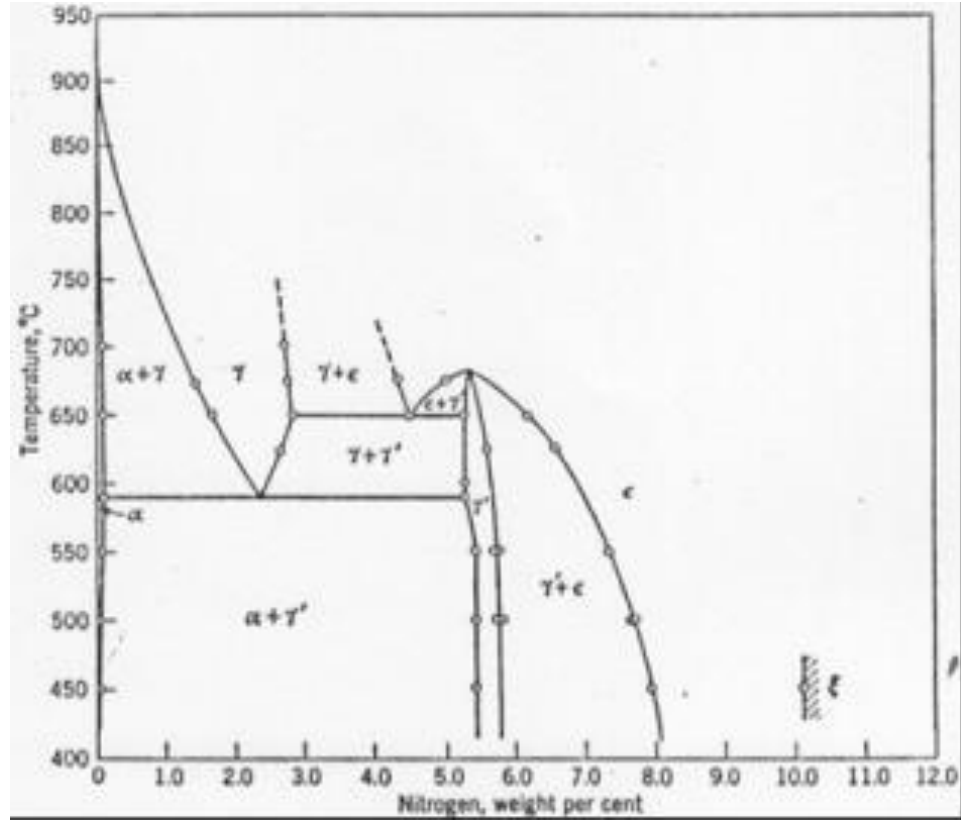
$$f_{\text{N}} = 1$$

$$\% \text{N} = K \cdot (p_{\text{N}_2})^{1/2} \text{ (Lei de Sievert)}$$

$$0,0448 = \% \text{N} / (0,79)^{1/2}$$

$$\% \text{N} = \mathbf{0,0399 \text{ ou } 399 \text{ ppm}}$$

# SISTEMA Fe-N



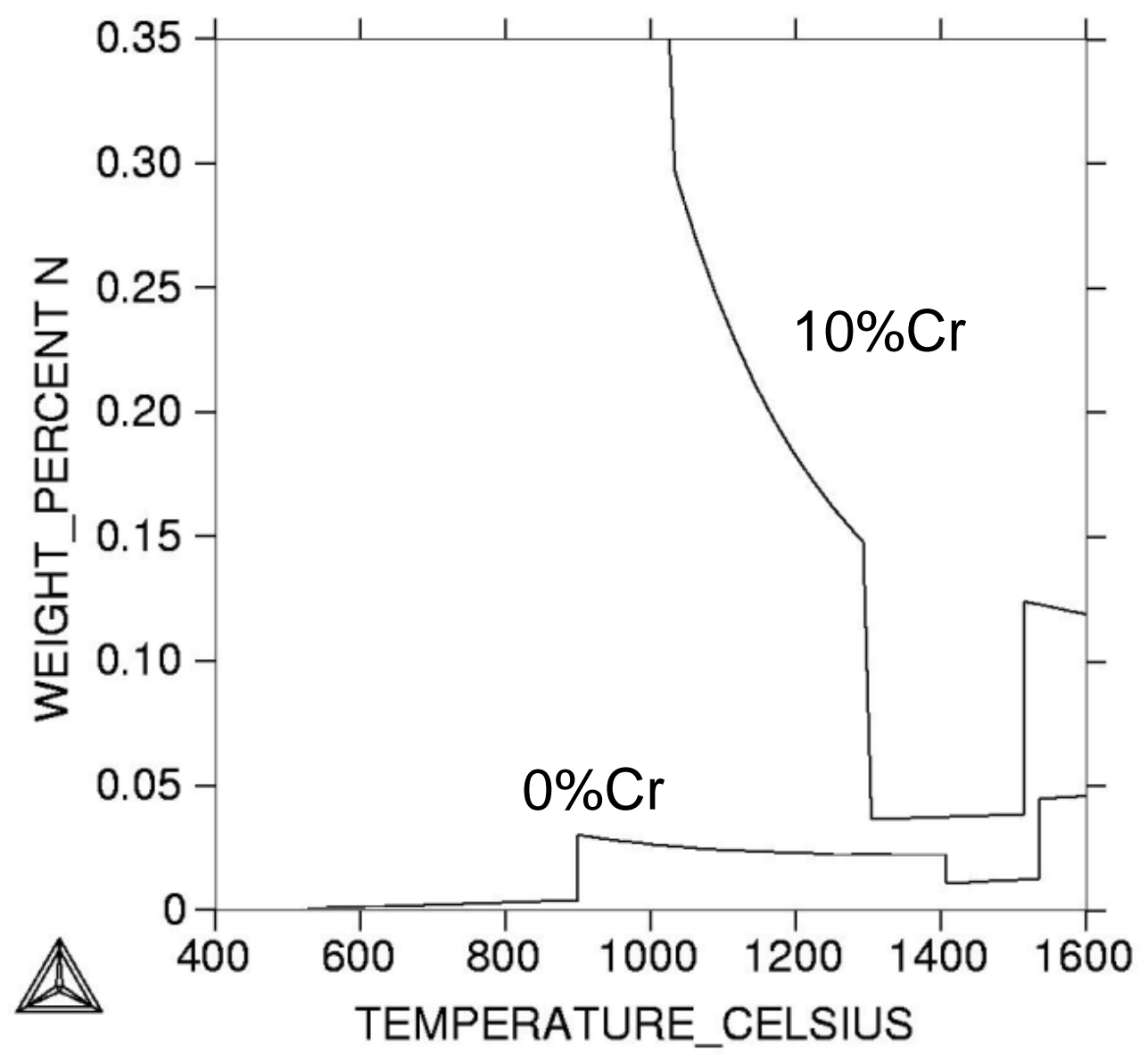


$$K = \frac{h_N}{p_{N_2}^{0,5}} = \frac{f_N \cdot \%N}{p_{N_2}^{0,5}}$$

$$\%N = \frac{K \cdot p_{N_2}^{0,5}}{f_N}$$

$\uparrow f_N \rightarrow \downarrow \%N (e_i^j > 0) : C, Cu..$

$\downarrow f_N \rightarrow \uparrow \%N (e_i^j < 0) : Cr, Al, ...$



2. Deseja-se saber se a atmosfera 99,99%  $H_2$  e 0,01%  $H_2S$  é capaz de dessulfurar o banho de aço líquido a  $1600^\circ C$  de composição: 0,9% C; 1,3% Si; 0,1% S.

Dados:

$$e_S^S = -0,028;$$

$$e_S^C = +0,24;$$

$$e_S^{Si} = +0,066;$$







99,99% H<sub>2</sub> e 0,01% H<sub>2</sub>S

banho de aço líquido - 1600°C

0,9% C; 1,3% Si; 0,1% S

$e_S^S = -0,028$ ;  $e_S^C = +0,24$ ;  $e_S^{Si} = +0,066$ ;

$H_{2(g)} + \underline{S} = H_{2S(g)} \quad \Delta G^\circ = 9840 + 6,54.T \text{ (cal)}$

Há três soluções para este exercício:

1. Calcular  $\Delta G$  da reação de formação de H<sub>2</sub>S.
2. Comparar as atividades do S no banho e do equilíbrio com a atmosfera.
3. Determinar o teor de S de equilíbrio com essa atmosfera e comparar com o teor de S do banho.



99,99% H<sub>2</sub> e 0,01% H<sub>2</sub>S

banho de aço líquido - 1600°C

0,9% C; 1,3% Si; 0,1% S

$e_S^S = -0,028$ ;  $e_S^C = +0,24$ ;  $e_S^{Si} = +0,066$ ;

$H_{2(g)} + \underline{S} = H_{2S(g)} \quad \Delta G^\circ = 9840 + 6,54.T \text{ (cal)}$

Há três soluções para este exercício:

1. Calcular  $\Delta G$  da reação de formação de H<sub>2</sub>S.
2. Comparar as atividades do S no banho e do equilíbrio com a atmosfera.
3. Determinar o teor de S de equilíbrio com essa atmosfera e comparar com o teor de S do banho.



$$h_{S,\text{banho}} = ?$$

$$h_{S,\text{banho}} = f_S \cdot \%S = f_S \cdot 0,1$$

$$\log f_S = \%S \cdot e_S^S + \%C \cdot e_S^C + \%Si \cdot e_S^{Si}$$

$$\log f_S = 0,1 \cdot (-0,028) + 0,9 \cdot (+0,24) + 1,3 \cdot (+0,066)$$

$$\log f_S = 0,2990 \Rightarrow f_S = 1,99$$

$$\therefore h_{S,\text{banho}} = f_S \cdot \%S = 1,99 \times 0,1$$

$$h_{S,\text{banho}} = 0,199 \cong 0,2$$



$$\Delta G_{\text{reação}} = ?$$

$$\Delta G_{\text{reação}} = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{H}_2} \times h_{\text{S},\text{banho}}}$$

$$\Delta G_{\text{reação}} = 9840 + 6,54 \times 1873 + 1,987 \times 1873 \times \frac{0,01/100}{99,99/100 \times h_{\text{S},\text{banho}}}$$

$$\Delta G_{\text{reação}} = 9840 + 6,54 \times 1873 + 1,987 \times 1873 \times \ln \frac{0,01/100}{99,99/100 \times 0,2}$$

$$\Delta G_{\text{reação}} = -6198 \text{ cal}$$

Como a variação de energia livre para a formação de  $\text{H}_2\text{S}$  é negativa – a P,T constantes –  
**a dessulfuração ocorre.**

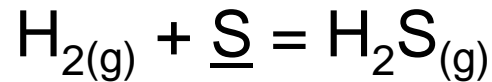


99,99% H<sub>2</sub> e 0,01% H<sub>2</sub>S

banho de aço líquido - 1600°C

0,9% C; 1,3% Si; 0,1% S

$e_S^S = -0,028$ ;  $e_S^C = +0,24$ ;  $e_S^{Si} = +0,066$ ;



$$\Delta G^\circ = 9840 + 6,54.T \text{ (cal)}$$

Há três soluções para este exercício:

1. Calcular  $\Delta G$  da reação de formação de H<sub>2</sub>S.
2. Comparar as atividades do S no banho e do equilíbrio com a atmosfera.
3. Determinar o teor de S de equilíbrio com essa atmosfera e comparar com o teor de S do banho.



99,99% H<sub>2</sub> e 0,01% H<sub>2</sub>S

banho de aço líquido - 1600°C

0,9% C; 1,3% Si; 0,1% S

$e_S^S = -0,028$ ;  $e_S^C = +0,24$ ;  $e_S^{Si} = +0,066$ ;

$H_{2(g)} + \underline{S} = H_{2S(g)} \quad \Delta G^\circ = 9840 + 6,54.T \text{ (cal)}$

$h_{S,EQ,atm} \text{ vs } h_{S,banho} ?$

$h_{S,EQ,atm} = ?$

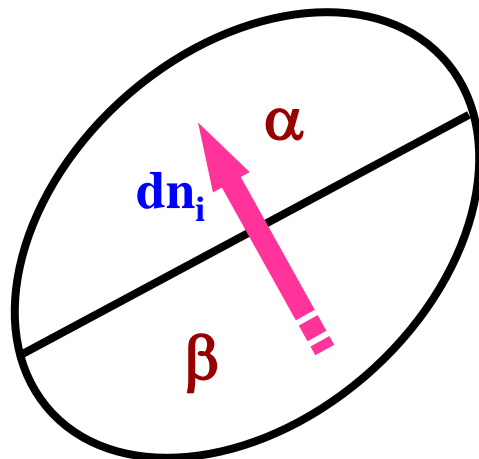
$$K_{1873K} = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-9840 - 6,54 \times 1873}{1,987 \times 1873}\right) = 2,644 \times 10^{-3}$$

$$2,644 \times 10^{-3} = \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2} \cdot h_{S,EQ,atm}} = \frac{0,01/100}{99,99/100 \cdot h_{S,EQ,atm}}$$

$$\Rightarrow h_{S,EQ,atm} = 3,783 \times 10^{-2} \cong 0,04$$

Portanto, a atividade do S no banho é maior do que aquele em equilíbrio com a atmosfera dada:  
 $0,2 > 0,04$ .

Como maior atividade corresponde a maior potencial químico, isso significa que o elemento S do banho inicial está com maior potencial químico do que o elemento S na atmosfera, ou seja, o S desloca-se para a atmosfera, promovendo a dessulfuração.



$$\mu_S^{\%} = \mu_S^{o,\%} + RT \ln h_S$$

$$\uparrow h_S \Rightarrow \uparrow \mu_S$$





99,99% H<sub>2</sub> e 0,01% H<sub>2</sub>S

banho de aço líquido - 1600°C

0,9% C; 1,3% Si; 0,1% S

$e_S^S = -0,028$ ;  $e_S^C = +0,24$ ;  $e_S^{Si} = +0,066$ ;

$H_{2(g)} + \underline{S} = H_{2S(g)} \quad \Delta G^\circ = 9840 + 6,54.T \text{ (cal)}$

Há três soluções para este exercício:

1. Calcular  $\Delta G$  da reação de formação de H<sub>2</sub>S.
2. Comparar as atividades do S no banho e do equilíbrio com a atmosfera.
3. Determinar o teor de S de equilíbrio com essa atmosfera e comparar com o teor de S do banho.



99,99% H<sub>2</sub> e 0,01% H<sub>2</sub>S

banho de aço líquido - 1600°C

0,9% C; 1,3% Si; 0,1% S

$e_S^S = -0,028$ ;  $e_S^C = +0,24$ ;  $e_S^{Si} = +0,066$ ;

$H_{2(g)} + \underline{S} = H_{2S(g)} \quad \Delta G^\circ = 9840 + 6,54.T \text{ (cal)}$

$S_{eq,banho} = ?$

$$K_{1873K} = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-9840 - 6,54 \times 1873}{1,987 \times 1873}\right) = 2,644 \times 10^{-3}$$

$$2,644 \times 10^{-3} = \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2} \cdot h_S} = \frac{0,01/100}{99,99/100 \cdot h_S}$$

$$\Rightarrow h_S = 3,783 \times 10^{-2}$$



$$h_s = 3,783 \times 10^{-2}$$

$$f_s \cdot \%S = 3,783 \times 10^{-2}$$

$$\%S = \frac{3,783 \times 10^{-2}}{f_s}$$

$$f_s = ?$$

$$\log f_s = \%S.e_s^S + \%C.e_s^C + \%Si.e_s^{Si}$$

$$\log f_s = \%S.(-0,028) + 0,9.(+0,24) + 1,3.(+0,066)$$

$$\log f_s = -0,028\%S + 0,3018$$

$$\%S = \frac{3,783 \times 10^{-2}}{f_s} \Rightarrow \log \%S = \log 3,783 \times 10^{-2} - \log f_s$$

como:

$$\log f_s = -0,028\%S + 0,3018$$

$$\Rightarrow \log \%S = \log 3,783 \times 10^{-2} + 0,028\%S - 0,3018$$

$$\log \%S = -1,7240 + 0,028\%S$$

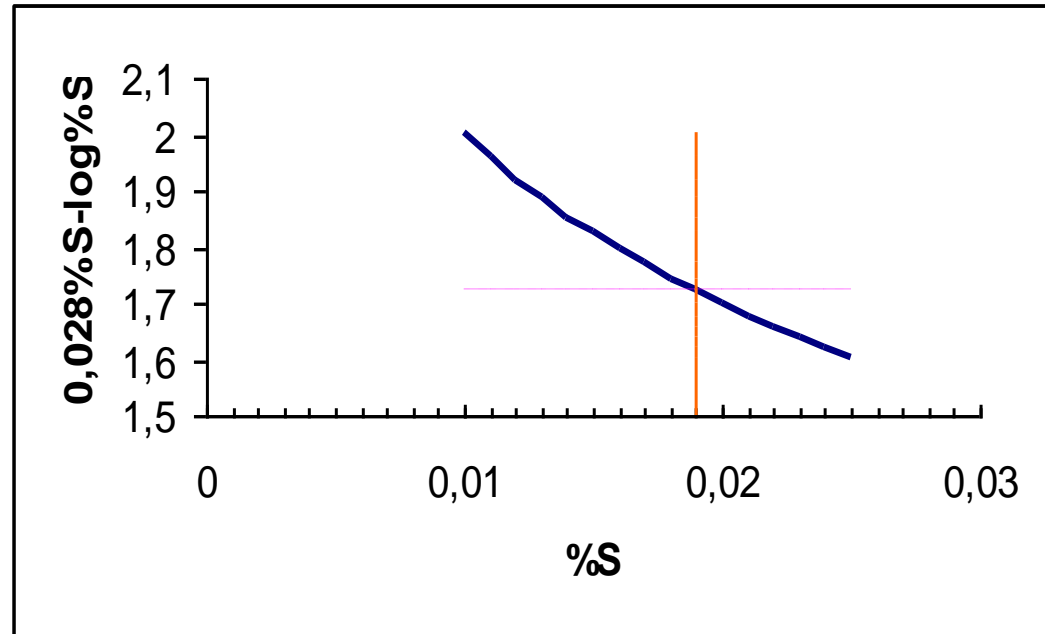
ou:

$$1,7240 = 0,028\%S - \log \%S$$



%S	0,028% S-log % S
0,01	2,000
0,015	1,824
0,016	1,796
0,018	1,745
0,0181	1,743
0,0185	1,733
<b>0,0188</b>	1,726
<b>0,0189</b>	<b>1,724</b>
<b>0,018902</b>	<b>1,724</b>
<b>0,018904</b>	<b>1,724</b>
<b>0,018906</b>	<b>1,724</b>
<b>0,018908</b>	<b>1,724</b>
<b>0,01891</b>	<b>1,724</b>
0,019	1,722
0,02	1,700
0,021	1,678
0,022	1,658
0,025	1,603
0,03	1,524

$$1,7240 = 0,028\% S - \log \% S$$





%S	0,028% S-log%S
0,01	2,000
0,015	1,824
0,016	1,796
0,018	1,745
0,0181	1,743
0,0185	1,733
0,0188	1,726
<b>0,0189</b>	<b>1,724</b>
<b>0,018902</b>	<b>1,724</b>
<b>0,018904</b>	<b>1,724</b>
<b>0,018906</b>	<b>1,724</b>
<b>0,018908</b>	<b>1,724</b>
<b>0,01891</b>	<b>1,724</b>
0,019	1,722
0,02	1,700
0,021	1,678
0,022	1,658
0,025	1,603
0,03	1,524

$$1,7240 = 0,028\% S - \log \% S$$

Portanto, o banho estará em equilíbrio com a atmosfera considerada quando o teor de enxofre no banho apresentar o valor de **0,0189% S**.

Como o banho contém **0,1% S**, ocorrerá a dessulfuração.