



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 γ^0 e ΔG para a mudança de estado de referência.
 - Alguns trechos estão reproduzidos a seguir.

TABLE I
First Order Interaction Coefficients, ϵ_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

r_i^j

$i \rightarrow j$	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	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0001
Cu	—	—	—	—	—	—	—	—	—
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	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

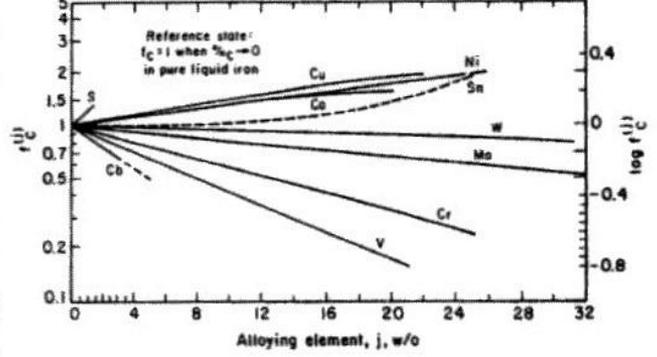


FIG. 21-13. Effect of alloying elements on the activity coefficient of carbon in liquid iron, 1560°C (2840°F).⁽²⁶⁾

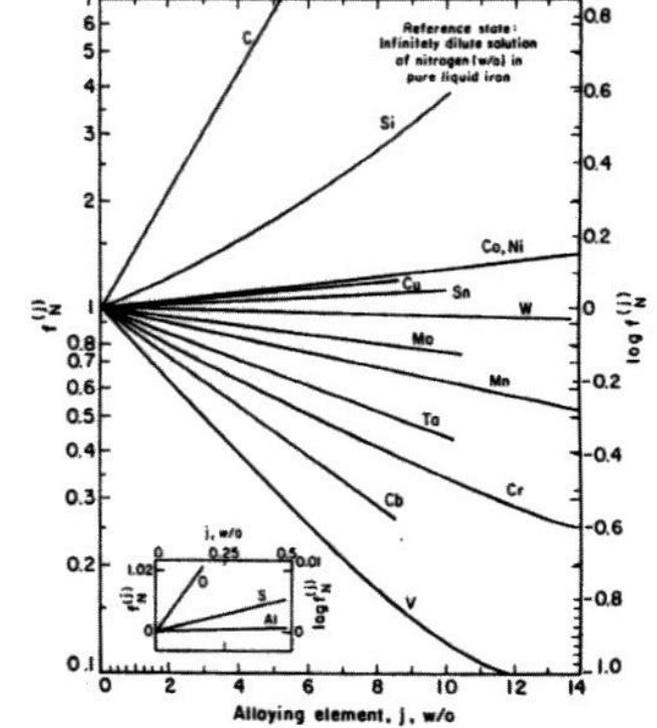
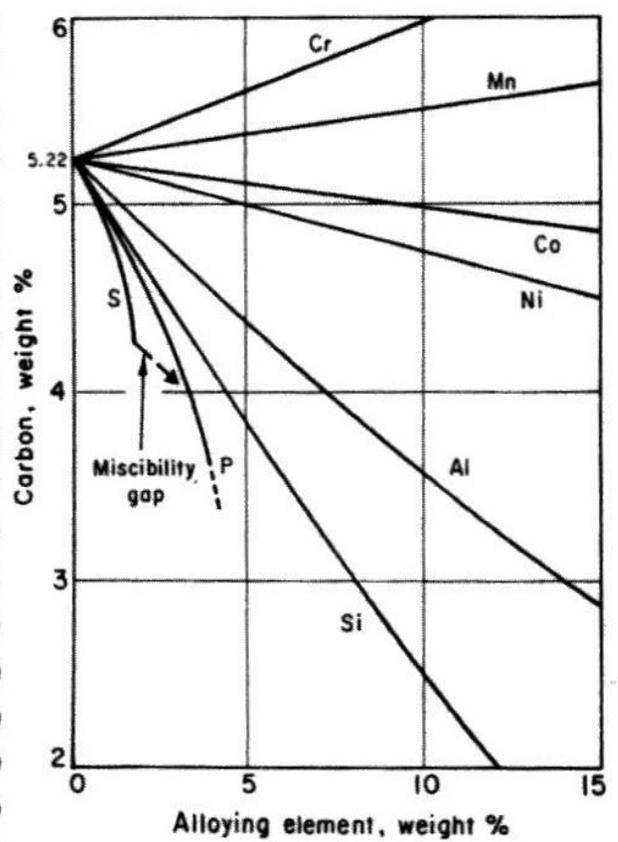


FIG. 21-15. Effect of alloying elements on the activity coefficient of nitrogen in liquid iron, 1600°C (2912°F). (Pehlke and Elliott,⁽³⁾ and Schenck et al.⁽⁴⁾)



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?

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

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

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

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

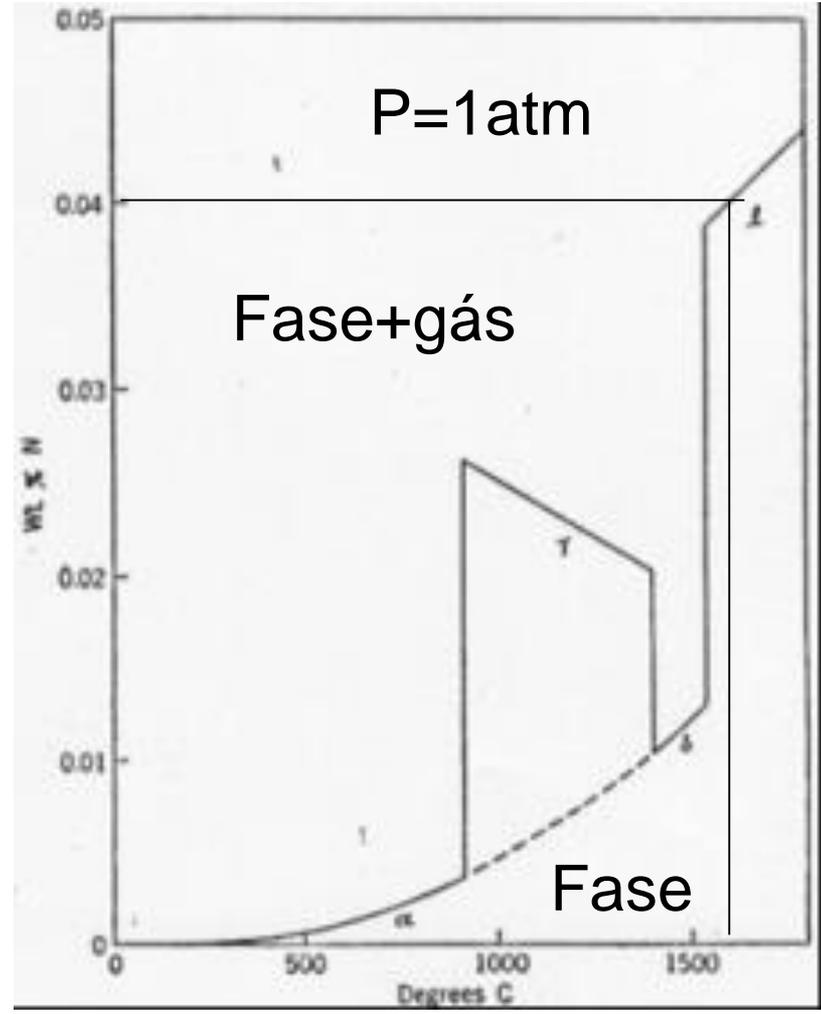
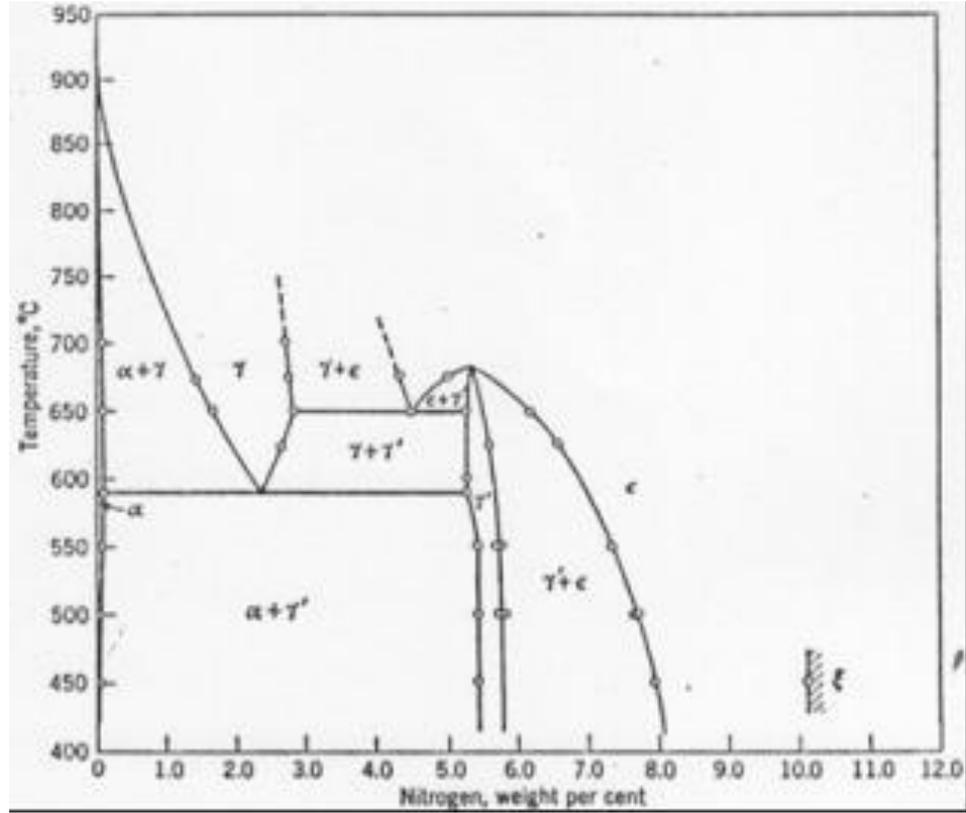
$$f_{\text{N}} = 1$$

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

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

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

SISTEMA Fe-N

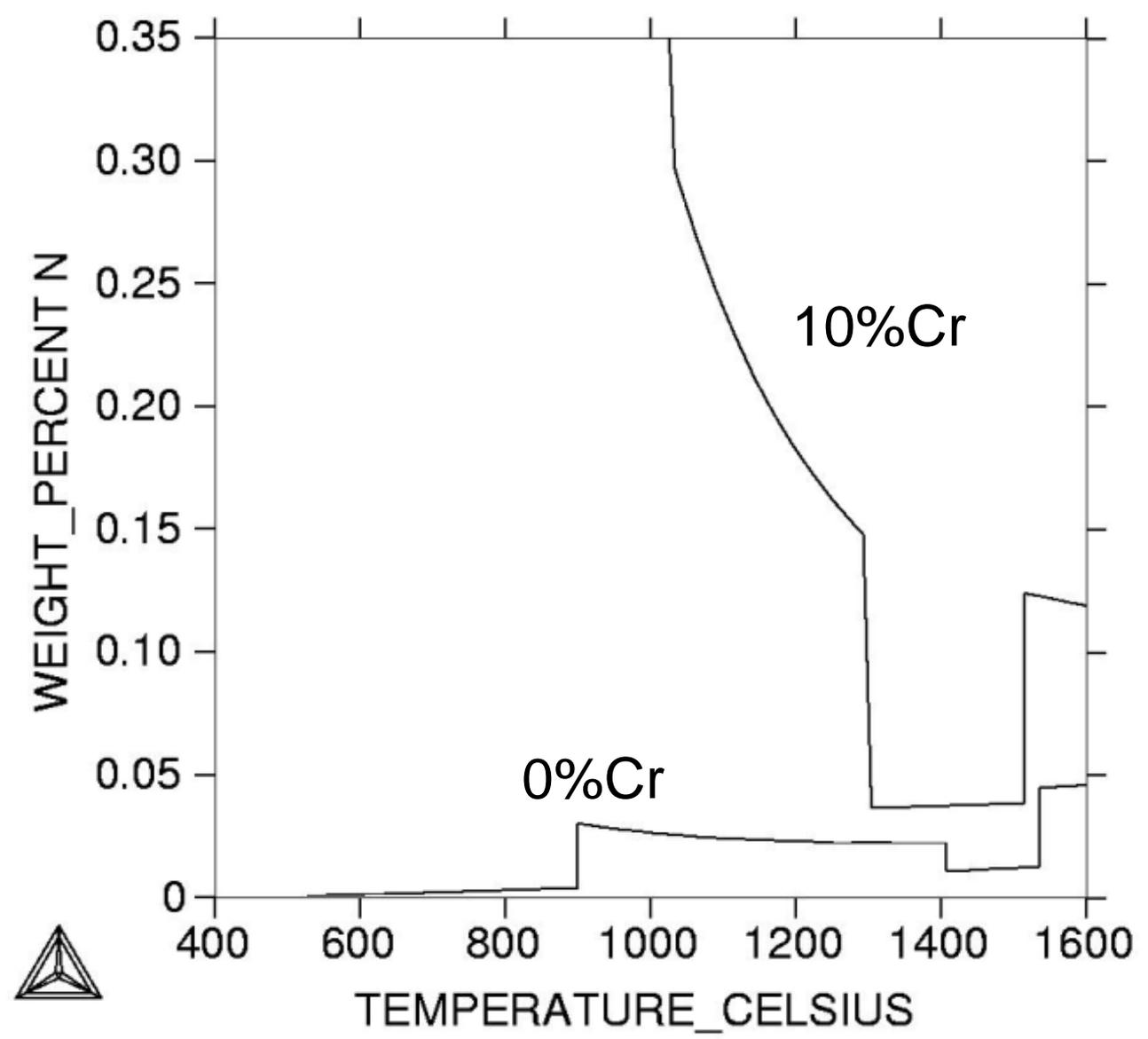


$$K = \frac{h_N}{p_{N_2}^{0,5}} = \frac{f_N \cdot \%N}{p_{N_2}^{0,5}}$$

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

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

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



2. Deseja-se saber se a atmosfera 99,99% H₂ e 0,01% H₂S é capaz de dessulfurar o banho de aço líquido a 1600°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% H₂ e 0,01% H₂S

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 ΔG da reação de formação de H₂S.
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% H₂ e 0,01% H₂S

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 ΔG da reação de formação de H₂S.
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 H_2S é negativa – a P,T constantes –
a dessulfuração ocorre.

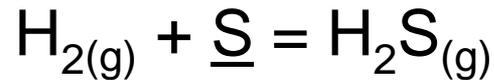


99,99% H₂ e 0,01% H₂S

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 ΔG da reação de formação de H₂S.
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% H₂ e 0,01% H₂S

banho de aço líquido - 1600°C

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

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

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

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

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

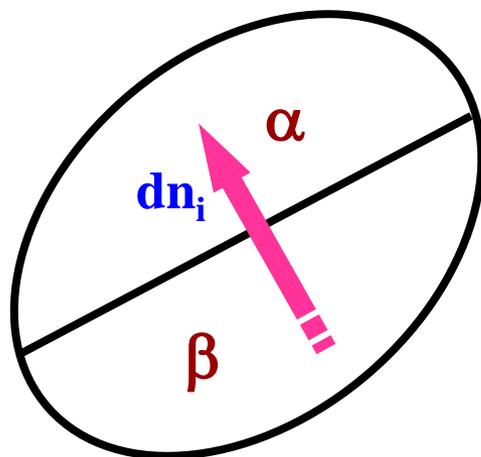
$$K_{1873K} = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-9840 - 6,54 \times 1873}{1,987 \times 1873}\right) = 2,644 \times 10^{-3}$$

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

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

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% H₂ e 0,01% H₂S

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 ΔG da reação de formação de H₂S.
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% H₂ e 0,01% H₂S

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:

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

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

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

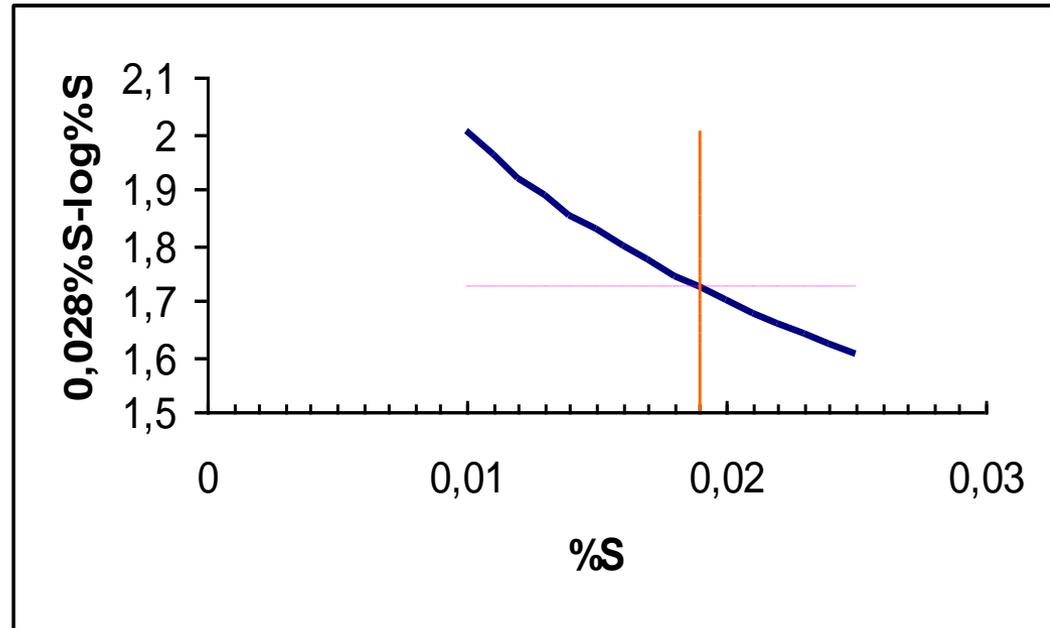
ou:

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



%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
0,0188	1,726
0,0189	1,724
0,018902	1,724
0,018904	1,724
0,018906	1,724
0,018908	1,724
0,01891	1,724
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
0,0189	1,724
0,018902	1,724
0,018904	1,724
0,018906	1,724
0,018908	1,724
0,01891	1,724
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.