



METMAT

TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES

Calcular a concentração de oxigênio numa liga Fe-Si-O contendo 0,10% Si em peso, em equilíbrio com sílica sólida a 1600°C, sabendo que:



$$e_{\text{Si}}^{\text{Si}} = +0,32$$

$$e_{\text{Si}}^{\text{O}} = -0,24$$

$$e_{\text{O}}^{\text{O}} = -0,20$$

$$e_{\text{O}}^{\text{Si}} = -0,14$$

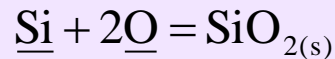
[Resposta: 0,01672%O; 0,64%O -2log%O = 3,564]



liga Fe-Si-O c/ 0,10% Si - 1600°C



$$e_{\text{Si}}^{\text{Si}} = +0,32; e_{\text{Si}}^{\text{O}} = -0,24; e_{\text{O}}^{\text{O}} = -0,20; e_{\text{O}}^{\text{Si}} = -0,14$$



$$\Delta G^\circ = (-226500 + 47,50.T) + (55800 + 1,46.T) + (28500 + 6,1.T)$$

$$\Delta G^\circ = -142200 + 55,06.T$$

$$K_{1873} = \exp\left(\frac{+142200 - 55,06.T}{RT}\right) = \exp\left(\frac{+142200 - 55,06 \times 1873}{1,987 \times 1873}\right) = 36270$$

$$36270 = \frac{a_{\text{SiO}_2}}{h_{\text{Si}} \cdot (h_{\text{O}})^2} = \frac{1}{f_{\text{Si}} \cdot \% \text{Si} \cdot (f_{\text{O}} \cdot \% \text{O})^2} = \frac{1}{f_{\text{Si}} \cdot 0,10 \cdot (f_{\text{O}} \cdot \% \text{O})^2}$$



$$\log f_{\text{Si}} = \% \text{Si} \cdot e_{\text{Si}}^{\text{Si}} + \% \text{O} \cdot e_{\text{Si}}^{\text{O}} = 0,10 \times 0,32 + \% \text{O}(-0,24)$$

$$\log f_{\text{Si}} = 0,032 - 0,24\% \text{O}$$

$$\log f_{\text{O}} = \% \text{O} \cdot e_{\text{O}}^{\text{O}} + \% \text{Si} \cdot e_{\text{O}}^{\text{Si}} = \% \text{O}(-0,20) + 0,10(-0,14)$$

$$\log f_{\text{O}} = -0,014 - 0,20\% \text{O}$$

$$36270 = \frac{1}{f_{\text{Si}} \cdot 0,10 \cdot (f_{\text{O}} \cdot \% \text{O})^2}$$

$$\log 36270 = \log 1 - \log f_{\text{Si}} - \log 0,10 - 2 \log f_{\text{O}} - 2 \log \% \text{O}$$

$$3,560 = -\log f_{\text{Si}} - 2 \log f_{\text{O}} - 2 \log \% \text{O}$$

com:

$$\log f_{\text{Si}} = 0,032 - 0,24\% \text{O}$$

$$\log f_{\text{O}} = -0,014 - 0,20\% \text{O} \Rightarrow$$

$$3,560 = -0,032 + 0,24\% \text{O} - 2(-0,014 - 0,20\% \text{O}) - 2 \log \% \text{O}$$

$$3,564 = 0,64\% \text{O} - 2 \log \% \text{O}$$



$$3,564 = 0,64\% \text{ O} - 2 \log \% \text{ O}$$

| %O | 0,64% O-2log% O |
|----------------|------------------------|
| 0,01 | 4,006 |
| 0,015 | 3,657 |
| 0,016 | 3,602 |
| 0,0162 | 3,591 |
| 0,0164 | 3,581 |
| 0,0166 | 3,570 |
| 0,0167 | 3,565 |
| 0,01671 | 3,565 |
| 0,01672 | 3,564 |
| 0,01673 | 3,564 |
| 0,01674 | 3,563 |
| 0,0168 | 3,560 |
| 0,0169 | 3,555 |
| 0,017 | 3,550 |
| 0,02 | 3,411 |

Portanto, o banho estará em equilíbrio com a escória considerada quando o teor de oxigênio no banho atingir $\cong 0,017\% \text{ O}$.

PARA CASA

4. Um banho de aço contém 0,08% C, 0,90% Cr, 0,85% Mn e 0,02% S.
- (a) Calcule a atividade h_C do carbono no banho.
- (b) Calcule a atividade correspondente do oxigênio no banho se ele estiver em equilíbrio com 1 atm de CO a 1600°C onde o produto $h_C \cdot h_O = 0,002$.
- (c) Calcule a porcentagem de oxigênio correspondente.

Dados:

$$e_C^C = +0,22$$

$$e_C^{Cr} = -0,024$$

$$e_C^{Mn} = 0$$

$$e_C^S = +0,10$$

$$e_O^C = -0,13$$

$$e_O^O = -0,20$$

$$e_O^{Cr} = -0,041$$

$$e_O^{Mn} = 0$$

$$e_O^S = -0,14$$

[Resposta: $h_C = 0,0796$; $h_O = 0,025$; (%O) $\cong 0,029\%$]

5. Uma liga Fe-V com 1% em peso de vanádio encontra-se em equilíbrio com uma mistura gasosa H_2/H_2O contendo 5% em volume de H_2O , a $1623^\circ C$. A análise do metal mostrou um conteúdo de 0,033% em peso de oxigênio. Determine o efeito do vanádio no coeficiente de atividade do oxigênio. A variação de energia livre que acompanha a mudança de estado padrão gasoso para o estado hipotético a 1% em peso é dada por:
- $$1/2 O_{2(g)} = \underline{O}_{(1\%)} \quad \Delta G^0 = -27790 - 0,79.T \text{ (cal)}$$

Outros dados:

$$e_O^0 = -0,20$$



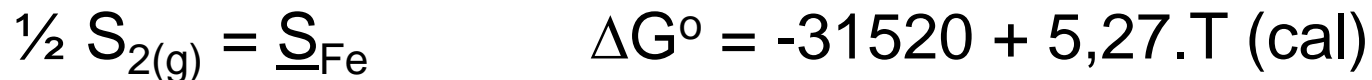
[Resposta: $e^V_O = -0,28$]



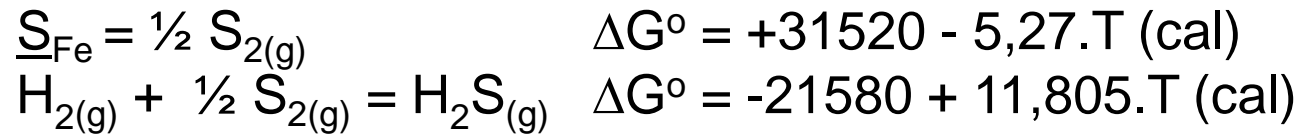
6. (Bodsworth & Appleton, 1965; Problem 6.j, p.132): Uma liga Fe-0,04%S-1,2%C está em equilíbrio com uma mistura gasosa H_2S-H_2 na razão de $H_2S/H_2 = 1,40 \times 10^{-4}$, a $1600^\circ C$. Em sistemas binários diluídos Fe-S o parâmetro de interação e_S^S é -0,028.

Calcule o parâmetro de interação para o efeito do C sobre o S, na liga ternária.

Dados:



Fe-0,04%S-1,2%C equilíbrio : $H_2S/H_2 = 1,40 \times 10^{-4}$, a $1600^\circ C$
 Fe-S o parâmetro de interação e_S^S é -0,028



$$H_{2(g)} + \underline{S} = H_2S_{(g)} \dots \Delta G^\circ = +9940 + 6,54.T \text{ (cal)} = +22.189,42 \text{ cal}$$

$$K = 0,00257$$

$$K = 0,00257 = \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2} \cdot h_S} = \frac{1,40 \times 10^{-4}}{h_S}$$

$$h_S = 0,0544 \Rightarrow$$

$$f_S \cdot \%S = 0,0544 \Rightarrow$$

$$f_S \cdot 0,04 = 0,0544 \Rightarrow f_S = 1,36$$

$$f_s = 1,36$$

$$\log f_s = 0,13344$$

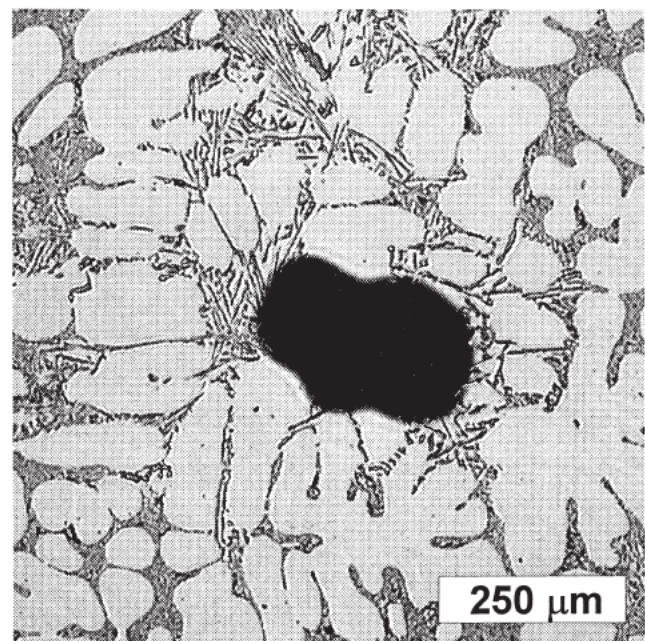
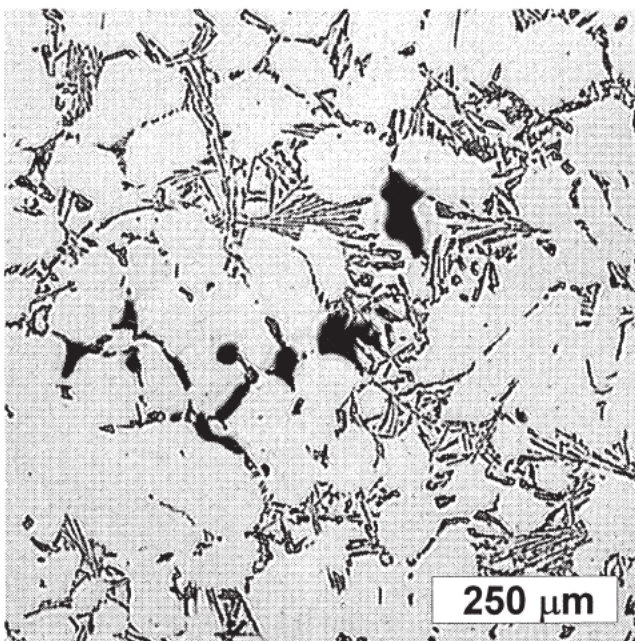
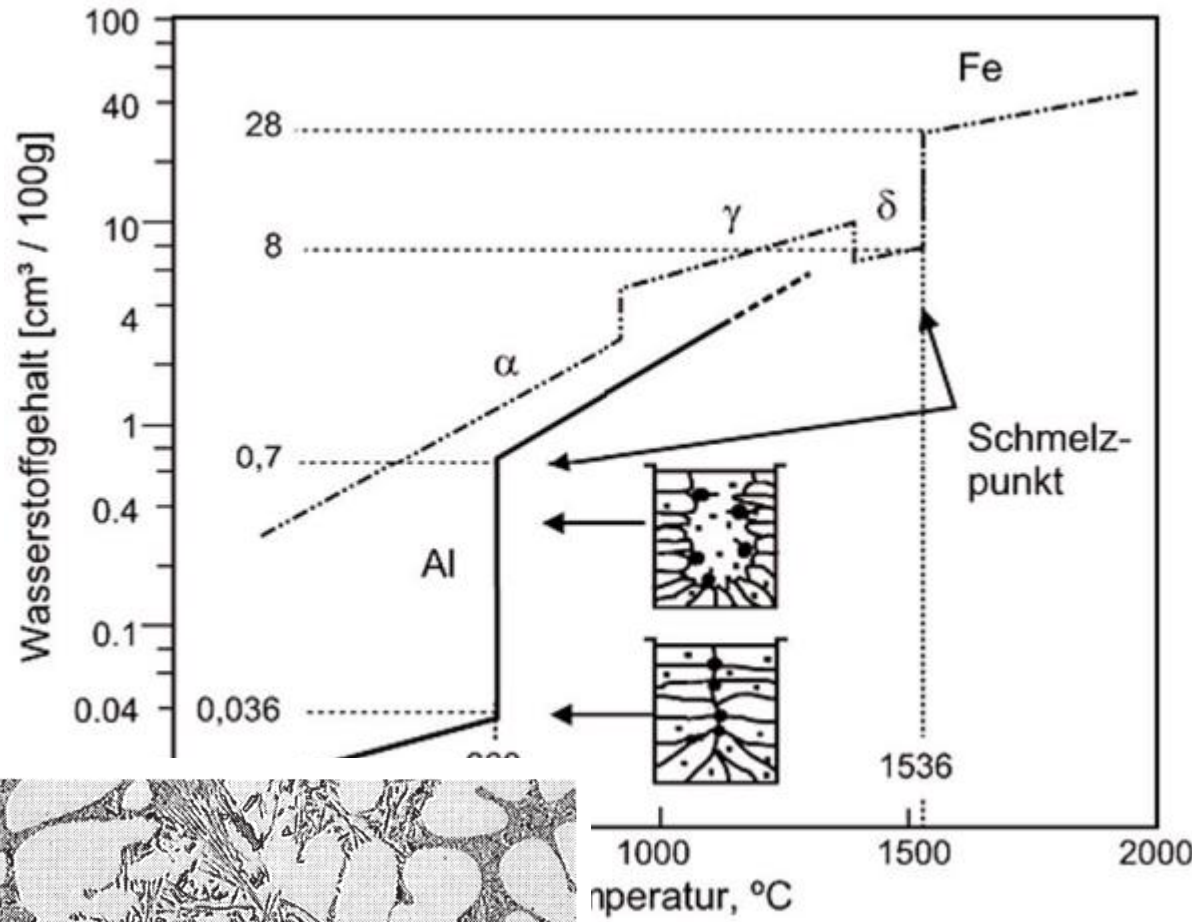
$$e_s^S \cdot \%S + e_s^C \cdot \%C = 0,13344$$

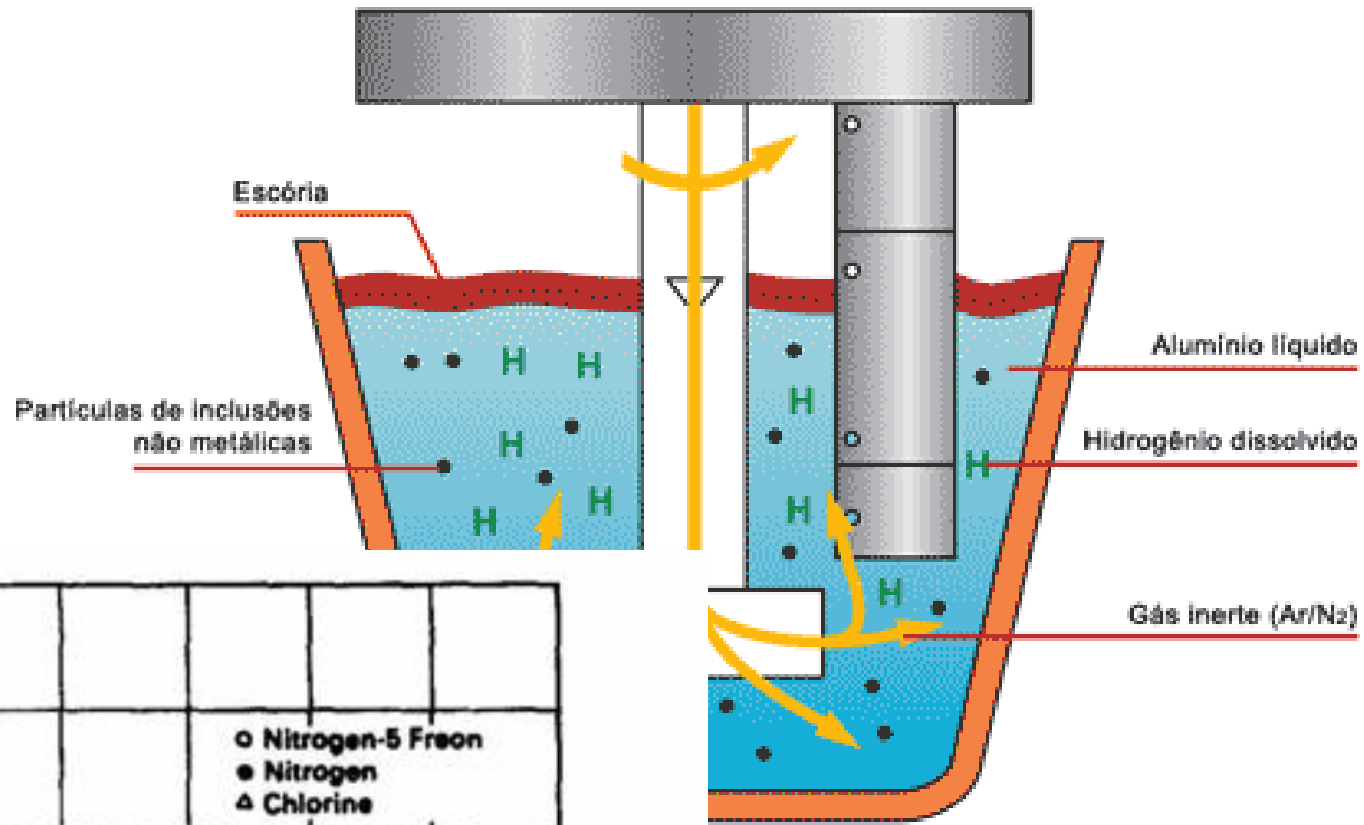
$$-0,028 \times 0,04 + e_s^C \times 1,2 = 0,13344$$

$$e_s^C = +0,112$$

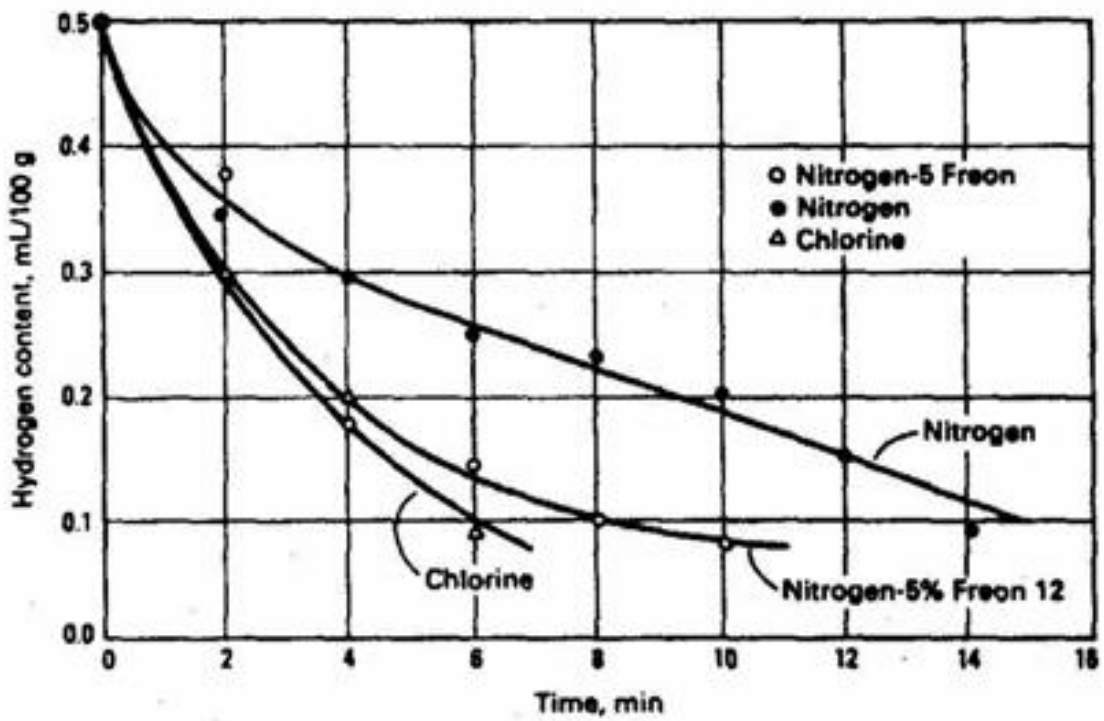
7. Para a reação $\text{MgO}_{(s)} = \text{Mg}_{(g)} + \underline{\text{O}}_{\text{Fe}}$, $\Delta G^0 = 53,5 \text{ kcal}$, 1600°C . Calcule a pressão de vapor do magnésio para o equilíbrio entre um cadinho de MgO com aço líquido contendo $10^{-3}\%$ e $10^{-5}\%$ de $\underline{\text{O}}$. Considere válida a lei de Henry.

[Resposta: $P_{\text{Mg}} = 5,7 \times 10^{-4} \text{ atm}$; $P_{\text{Mg}} = 5,7 \times 10^{-2} \text{ atm}$]

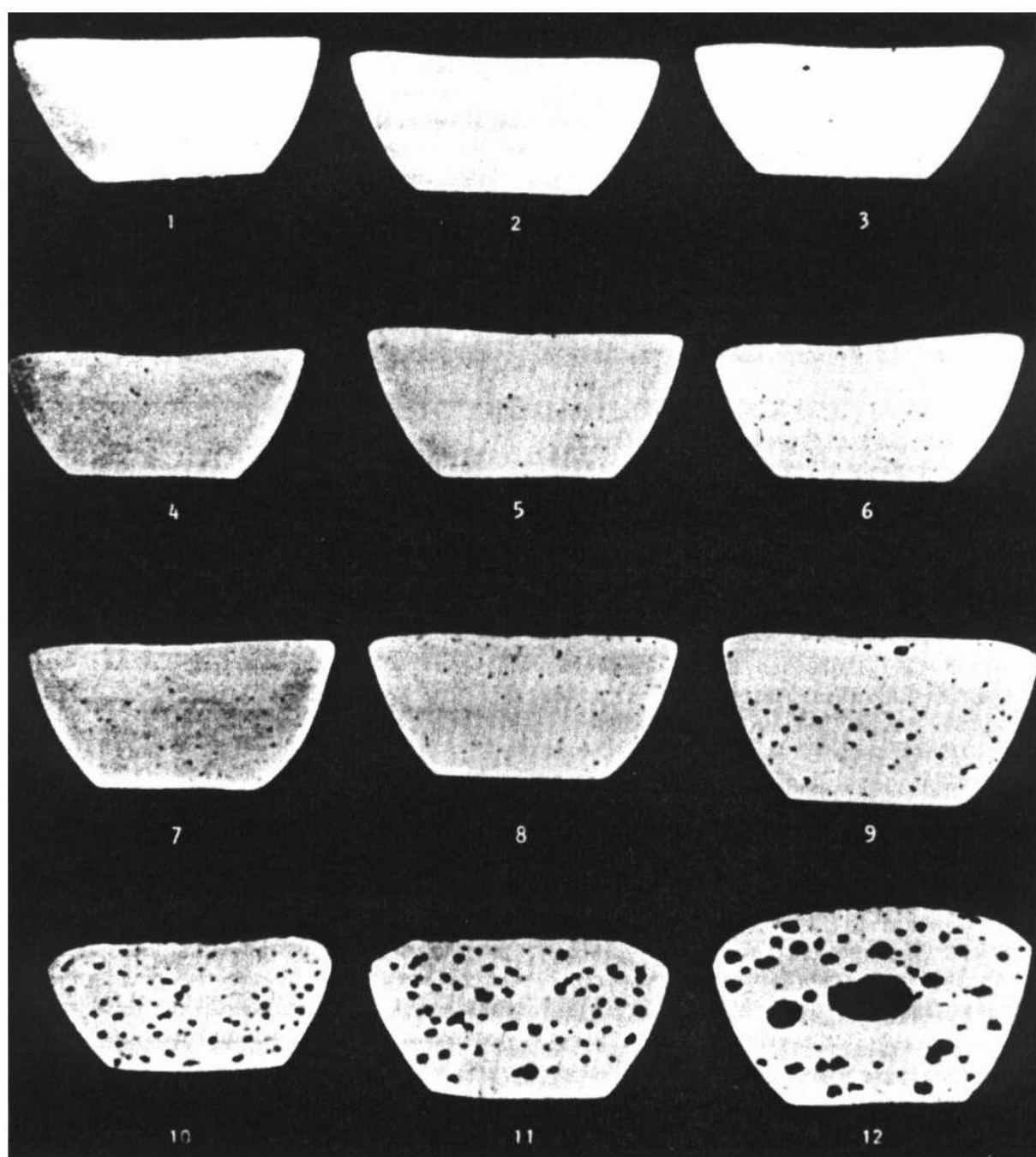
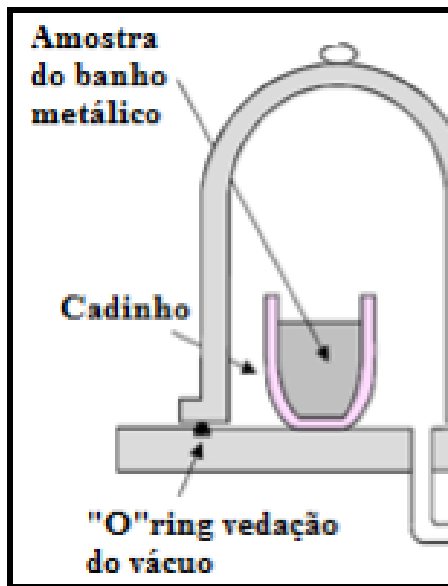




ROTOR



Redução do teor de H dissolvido no banho com o tempo de degaseificação.

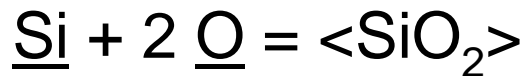


Amostras obtidas sob pressão reduzida empregadas na avaliação da quantidade de hidrogênio dissolvido em banhos de alumínio. As intensidades de 1 a 12 representam teores crescentes de H.



9. Calcular a quantidade de Fe-Si (75% Silício) em (kg FeSi/t aço) necessária para desoxidar um aço com 600 ppm inicial de oxigênio visando a obtenção de 50 ppm de oxigênio na T de 1600°C. [1]

Dados:



$$K_{1873\text{K}} = 35.425,6$$

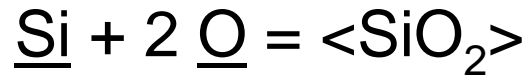
Considere válida a lei de Henry para Si e O dissolvidos no Fe

$$M_{\text{Si}} = 28\text{g/mol}$$

$$M_{\text{O}} = 16\text{g/mol}$$

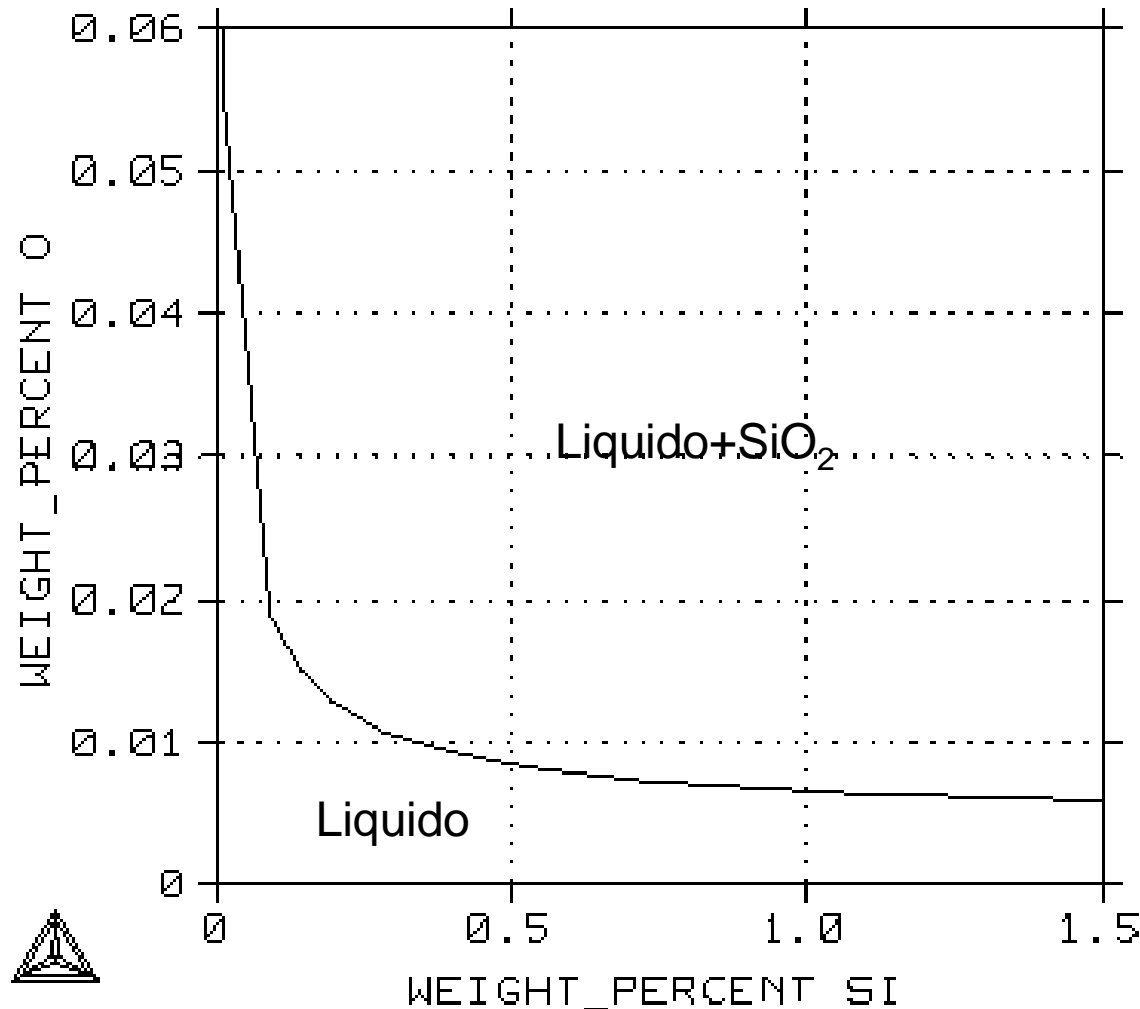
Obs: O Fe do Fe-Si não participa da reação

O SiO_2 que se forma é puro



$$K = \frac{a_{\text{SiO}_2}}{h_{\text{Si}} \cdot h_{\text{O}}^2} = \frac{1}{\% \text{Si} \cdot \% \text{O}^2}$$

$$\% \text{Si} \cdot \% \text{O}^2 = \frac{1}{K}$$



Para casa

17. Uma aciaria produz 60 corridas de 200 t de aço por dia. Este aço é produzido em conversor e o teor de C final visado é de 0,05%. O oxigênio e o carbono do aço no fim de sopro estão em equilíbrio aparente com uma pressão de CO de 1,1 atm. Todo o aço produzido é desoxidado com Al visando um teor de O final em solução de 3 ppm. Assumindo que o rendimento de adição de Al é de 85% e que o custo do Al em fio é de R\$5.000/t, determinar o gasto com Al mensal. [3]

Dados:

$$T=1873K$$

$$\underline{C} + \underline{O} = (CO) \dots \dots \dots K_{1873K}=500$$

$$2\{Al\} + 1,5(O_2) = \langle Al_2O_3 \rangle \dots \Delta G^\circ = -403.260 + 78,11T \text{ (cal/mol)}$$

$$\{Al\} = \underline{Al} \dots \dots \dots \Delta G^\circ = -15.046 - 5,33T \text{ (cal/mol)}$$

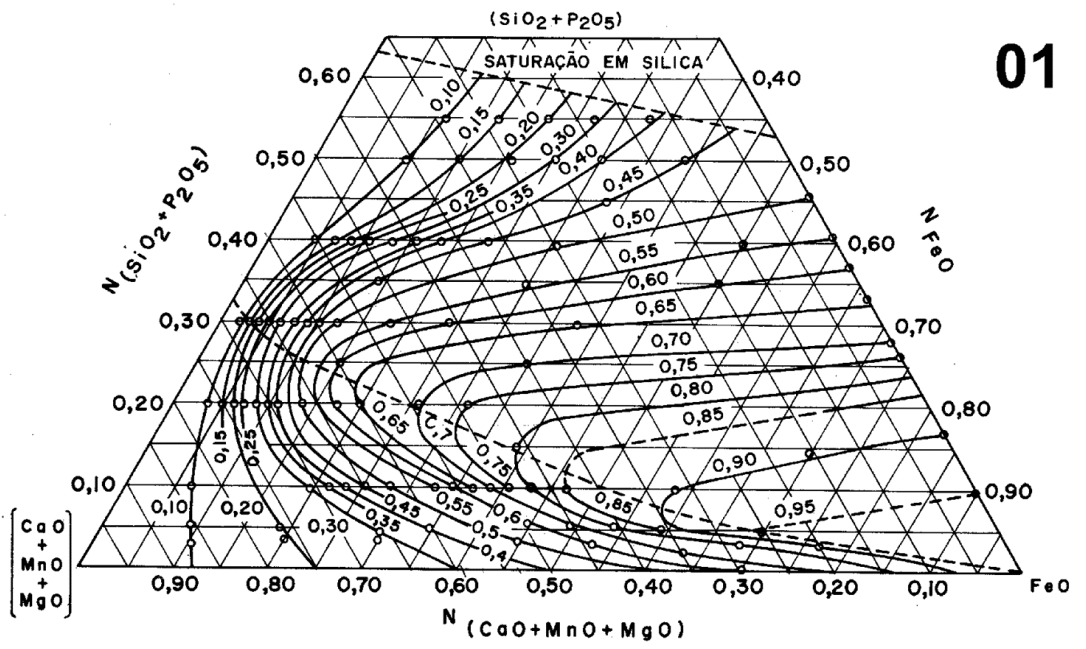
$$0,5(O_2) = \underline{O} \dots \dots \dots \Delta G^\circ = -28.000 - 0,69T \text{ (cal/mol)}$$

10. Calcule a atividade do Al e do O num aço a 1600°C contendo 0,03%Al, 0,2%C, 1%Mn, 0,5%Si, 1%Cr, 0,01%S, 0,005%N e 0,003%O [91]
11. Calcule o teor de oxigênio de um aço, a 1600°C , que foi desoxidado com Al, tendo a seguinte composição: C = 0,27%; Si = 0,5% e Al = 0,03%. O produto da desoxidação é alumina sólida. [60]
12. Calcule o teor residual de oxigênio contido em ferro líquido que possui 0,10% Si em equilíbrio com sílica sólida a 1600°C . [92]

12. Calcular o teor de carbono de um aço que está em equilíbrio com a seguinte escória a 1600°C: CaO = 45%; FeO = 23%; P₂O₅ = 3%; SiO₂ = 15%; MnO = 6%; MgO = 8%. Considerar a pressão de 1 atm. [61]

ESCOLA · POLITECNICA · DA · USP
 Departamento de Eng^o Metalúrgica e de Materiais
 DIAGRAMAS DE ISOATIVIDADES
 Professor: Flávio Beneduce

| | | | |
|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| 01 - FeO | 02 - Isóbaros O ₂ | 03 - Iso O ₂ (30% SiO ₂) | 04 - Iso O ₂ (20% SiO ₂) |
| SISTEMA | escórias complexas | CaO·SiO ₂ ·FeO·Fe ₂ O ₃ | CaO·SiO ₂ ·FeO·Fe ₂ O ₃ |
| TEMPERATURA | 1550°C a 1650°C | 1450°C | 1450°C |
| COMPOSIÇÃO | fração molar | porcentagem | porcentagem |
| ESTADO-PADRÃO | líquido puro | gás ideal - 1 atm | gás ideal - 1 atm |
| 05 - Iso O ₂ (20% SiO ₂) | 06 - Iso O ₂ (10% SiO ₂) | 07 - Iso O ₂ (10% SiO ₂) | 08 - Iso O ₂ (5% SiO ₂) |
| SISTEMA | CaO·SiO ₂ ·FeO·Fe ₂ O ₃ | CaO·SiO ₂ ·FeO·Fe ₂ O ₃ | CaO·SiO ₂ ·FeO·Fe ₂ O ₃ |
| TEMPERATURA | 1550°C | 1450°C | 1450°C |
| COMPOSIÇÃO | porcentagem | porcentagem | porcentagem |
| ESTADO-PADRÃO | gás ideal - 1 atm | gás ideal - 1 atm | gás ideal - 1 atm |
| 09 - Iso O ₂ (5% SiO ₂) | 10 - FeO | 11 - FeO | 12 - FeO·Fe ₂ O ₃ |
| SISTEMA | CaO·SiO ₂ ·FeO·Fe ₂ O ₃ | CaO·SiO ₂ ·FeO | CaO·FeO·Fe ₂ O ₃ |
| TEMPERATURA | 1550°C | 1600°C | 1550°C |
| COMPOSIÇÃO | porcentagem | fração molar | fração molar |
| ESTADO-PADRÃO | gás ideal - 1 atm | líquido puro | líquido puro |
| 13 - SiO ₂ ·FeO·Fe ₂ O ₃ | 14 - SiO ₂ ·FeO | 15 - MnO·SiO ₂ ·FeO | 16 - MnO·(x _{MnO} =0,05) |
| SISTEMA | SiO ₂ ·FeO·Fe ₂ O ₃ | SiO ₂ ·FeO·Fe ₂ O ₃ | escórias complexas |
| TEMPERATURA | 1550°C | 1350°C | 1550°C a 1750°C |
| COMPOSIÇÃO | fração molar | fração molar | fração molar |
| ESTADO-PADRÃO | SiO ₂ (Sp)·FeO(Lp) | SiO ₂ (Sp)·FeO(Lp) | SiO ₂ (Sp) |
| 17 - MnO·(x _{MnO} =0,15) | 18 - MnO·(x _{MnO} =0,20) | 19 - Coef. Ativ. MnO | 20 - MnO |
| SISTEMA | escórias complexas | escórias complexas | MnO·SiO ₂ ·CaO |
| TEMPERATURA | 1550°C a 1750°C | 1550°C a 1750°C | 1800°C |
| COMPOSIÇÃO | fração molar | fração molar | fração molar |
| ESTADO-PADRÃO | líquido puro | líquido puro | sólido puro |
| 21 - MnO | 22 - Coef. Ativ. MnO | 23 - MnO | 24 - SiO ₂ ·(11% Al ₂ O ₃) |
| SISTEMA | MnO·SiO ₂ ·CaO | CaO·SiO ₂ ·MnO·Al ₂ O ₃ | MnO·SiO ₂ ·FeO |
| TEMPERATURA | 1600°C | 1550°C | 1550°C |
| COMPOSIÇÃO | fração molar | fração molar | porcentagem |
| ESTADO-PADRÃO | sólido puro | sólido puro | sólido puro |
| 25 - SiO ₂ | 26 - SiO ₂ | 27 - Coef. Ativ. SiO ₂ | 28 - SiO ₂ |
| SISTEMA | MgO·SiO ₂ ·CaO | CaO·SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ | CaO·SiO ₂ ·FeO |
| TEMPERATURA | 1600°C | 1550°C | 1600°C |
| COMPOSIÇÃO | fração molar | fração molar | fração molar |
| ESTADO-PADRÃO | sólido puro | sólido puro | sólido puro |
| 29 - CaO·SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ | 30 - CaO·SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ | 31 - Coef. Ativ. CaO | 32 - CaO |
| SISTEMA | CaO·SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ | CaO·SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ | CaO·SiO ₂ ·FeO |
| TEMPERATURA | 1600°C | 1700°C | 1600°C |
| COMPOSIÇÃO | fração molar | fração molar | fração molar |
| ESTADO-PADRÃO | sólido puro | sólido puro | sólido puro |



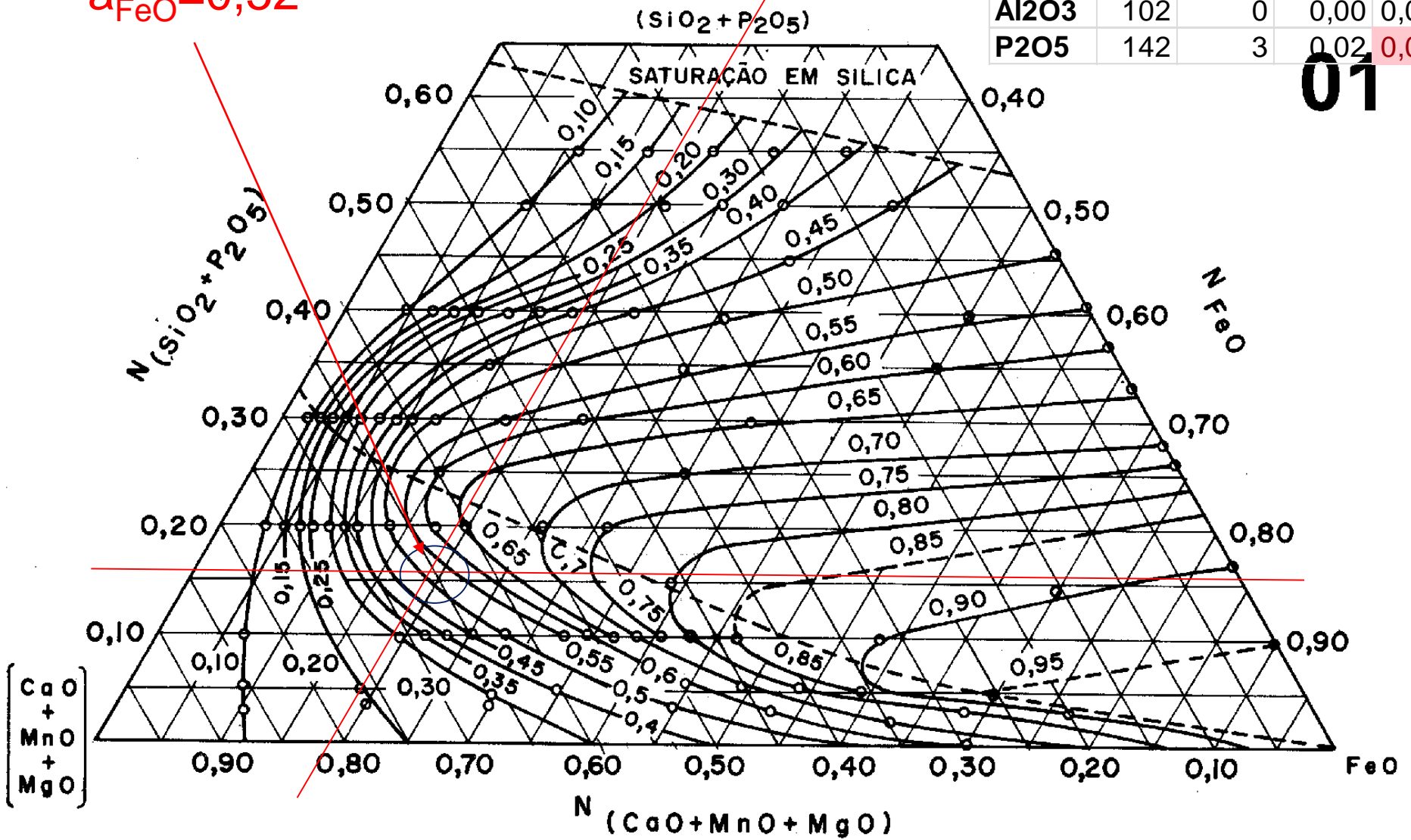
01



| | M | % | moles | X |
|-------|------|----|-------|------|
| SiO2 | 60 | 15 | 0,25 | 0,15 |
| MgO | 40,3 | 8 | 0,20 | 0,12 |
| CaO | 56 | 45 | 0,80 | 0,48 |
| MnO | 71 | 6 | 0,08 | 0,05 |
| FeO | 72 | 23 | 0,32 | 0,19 |
| Al2O3 | 102 | 0 | 0,00 | 0,00 |
| P2O5 | 142 | 3 | 0,02 | 0,01 |

$a_{FeO} = 0,52$

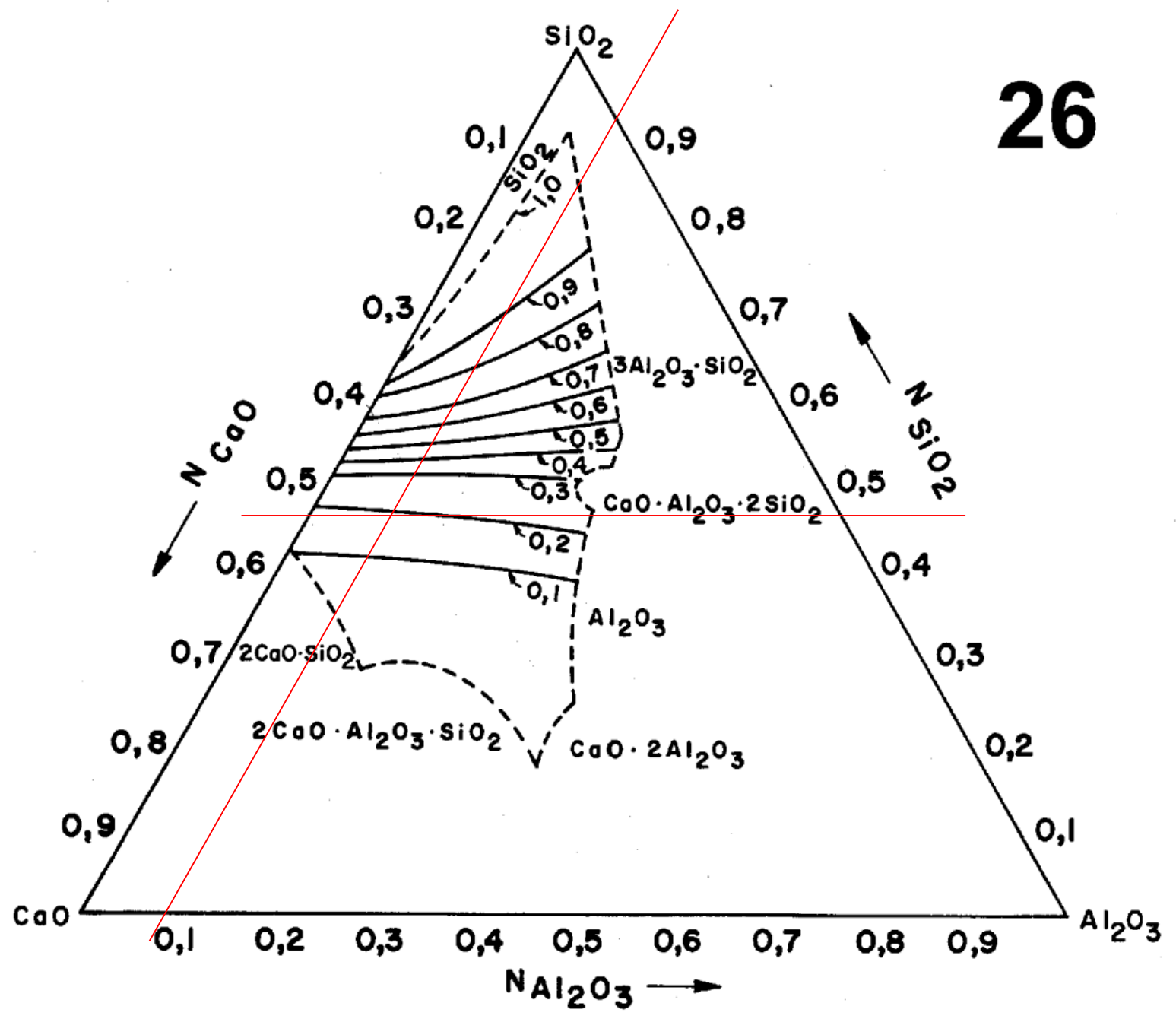
01





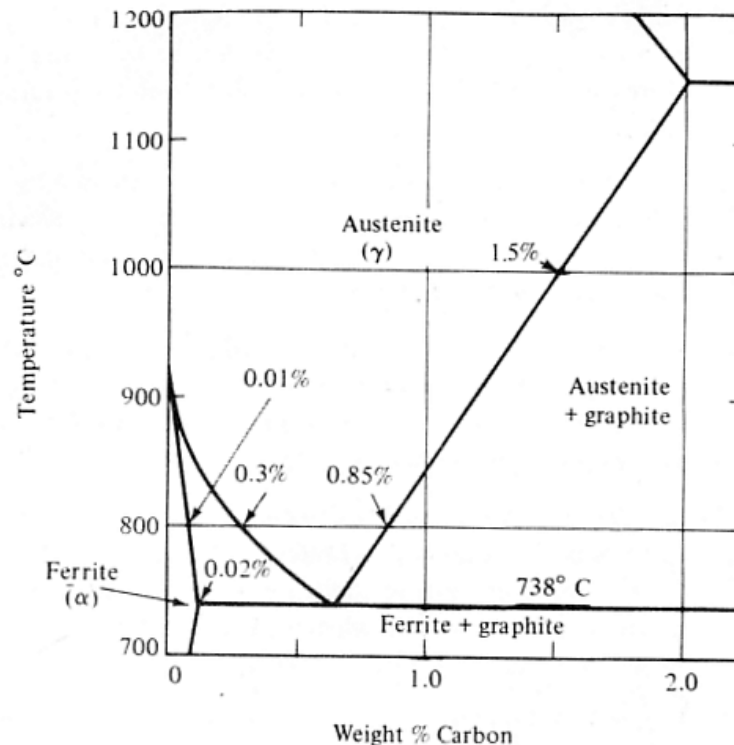
12. Tem-se uma escória com 40,93% CaO; 45,81% SiO₂ e 13,26% Al₂O₃ a 1550°C. Qual será a atividade de SiO₂ nesta escória? Indicar o estado de referência adotado.
(0,18; sólida pura)

| | M | % | moles | X |
|--------------|------|-------|-------|------|
| SiO2 | 60 | 45,81 | 0,76 | 0,47 |
| MgO | 40,3 | 0 | 0,00 | 0,00 |
| CaO | 56 | 40,93 | 0,73 | 0,45 |
| MnO | 71 | 0 | 0,00 | 0,00 |
| FeO | 72 | 0 | 0,00 | 0,00 |
| Al2O3 | 102 | 13,26 | 0,13 | 0,08 |
| P2O5 | 142 | 0 | 0,00 | 0,00 |
| Fe2O3 | 160 | 0 | 0,00 | 0,00 |
| Na2O | 62 | 0 | 0,00 | 0,00 |
| K2O | 94 | 0 | 0,00 | 0,00 |



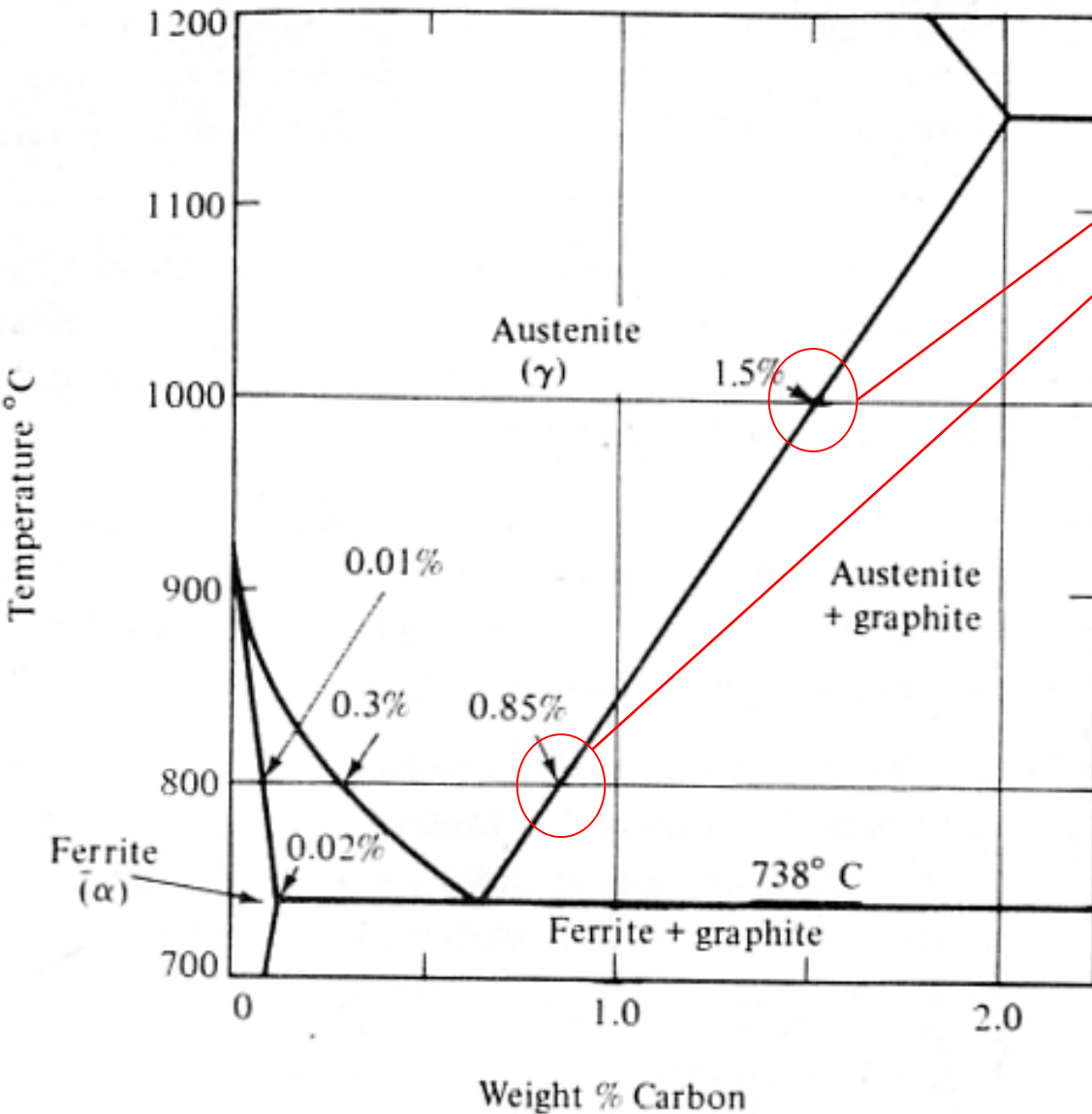
•A figura a seguir mostra o campo da austenita no sistema Fe-C estável.[62]

- Assumindo que a lei de Henry é válida dentro dos campos α e γ , estime a atividade do C relativa a grafita a 800°C e 1000°C como uma função da composição; (a baixas concentrações a fração molar pode ser considerada proporcional à porcentagem em peso)
- Um aço com 0,5%C deve sofrer um recozimento brilhante a 800°C numa atmosfera CO-CO₂. Estime a relação p_{CO}^2/p_{CO_2} que estaria em equilíbrio com o aço quando a constante de equilíbrio da reação $C_{gra} + CO_2 = 2CO$ for igual a 6 a 800°C. Estime também a composição do gás se $p_{CO} + p_{CO_2} = 0,2$;
- Calcule a variação de energia livre da reação $C_{gra} = C_{1\%}$ a 800°C e 1000°C sobre a hipótese anterior e calcule a atividade h_C na saturação em grafita;
- Na realidade o C mostra desvio positivo. Em que direção este fato afetará os valores do item c;
- Sabe-se que a adição de Si aumenta o coeficiente de atividade do carbono. Como a adição de Si afetará o limite de solubilidade do C na γ ?
- Para a reação $C_{gra} = C_{dia}$ $\Delta G^\circ_{1273} = 1,75$ kcal. Estime a solubilidade do diamante na γ





- a. Assumindo que a lei de Henry é válida dentro dos campos α e γ , estime a atividade do C relativa a grafita a 800°C e 1000°C como uma função da composição; (a baixas concentrações a fração molar pode ser considerada proporcional à porcentagem em peso)



$$a_C = 1 = \gamma_C \cdot X_C$$

$$X_C = k \cdot \%C$$

$$a_C = 1 = \gamma_C \cdot k \cdot \%C \\ = k' \cdot \%C$$

A 1000°C

$$k' = \frac{1}{1,5} \Rightarrow a_C^\gamma = \frac{1}{1,5} \cdot \%C$$

A 800°C

$$k' = \frac{1}{0,85} \Rightarrow a_C^\gamma = \frac{1}{0,85} \cdot \%C$$

15. Desoxidação pelo carbono sob vácuo é uma opção interessante quando se desejam elevados níveis de limpeza interna (baixa quantidade de inclusões não-metálicas). [2]

a) Por quê?

b) Para um aço contendo 0.4% de C, tratado em um desgaseificador a 1600°C com $p_{\text{CO}}=1\text{mmHg}$, qual o teor de oxigênio que se pode obter através de desoxidação pelo carbono sob vácuo?

16. Um aço para molas de válvula contém 1% Si e deve conter no máximo 0,0004% de Al para evitar a precipitação de inclusões de Al_2O_3 . Ajustou-se a composição de uma escória no sistema $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ de modo a que a relação $a_{\text{SiO}_2}/(a_{\text{Al}_2\text{O}_3})^{2/3}$ fosse de $\cong 100$. Após o tratamento com esta escória, observou-se que o teor de Al no aço era de 0,0015%, superior, portanto, ao desejado. Indique, qualitativamente, qual alteração deveria ser feita na escória. [101]