



METMAT

# TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES



METMAT

# TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

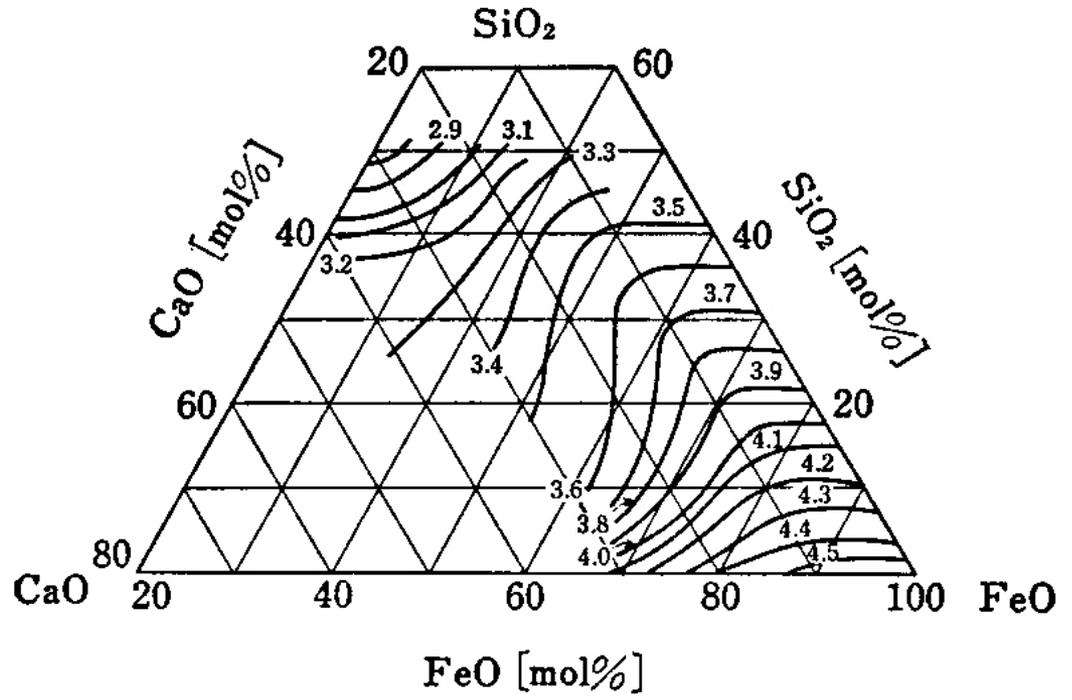
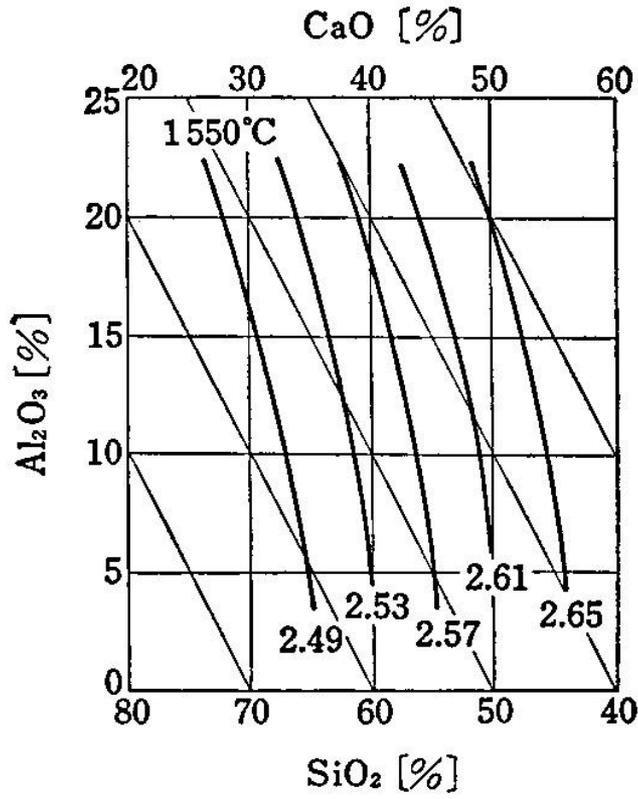
## Bibliografia

- 1) The Making, Shaping and Treating of Steel, 11th edition – Steelmaking and Refining  
R.J. Fruehan - Association for Iron and Steel Technology – 1998 (cap.2)
- 2) Physical Chemistry of High Temperature Technology  
E.T. Turkdogan – Academic Press 1980
- 3) Physical Chemistry of Melts in Metallurgy v1 e v2  
F.D. Richardson – Academic Press, 1974
- 4) Slag Atlas, Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Verlag Stahleisen, 1981

## PROPRIEDADES FUNDAMENTAIS

- **Basicidade**
- **Potencial de oxigênio**
- **Capacidades**
- **Temperaturas de transformação**  
(liquidus, solidus, cristalização, etc.)
- **Viscosidade**
- **Condutividade térmica**
- **Condutividade elétrica**
- **Tensão superficial**
- **Densidade**
- **etc**

# Densidade



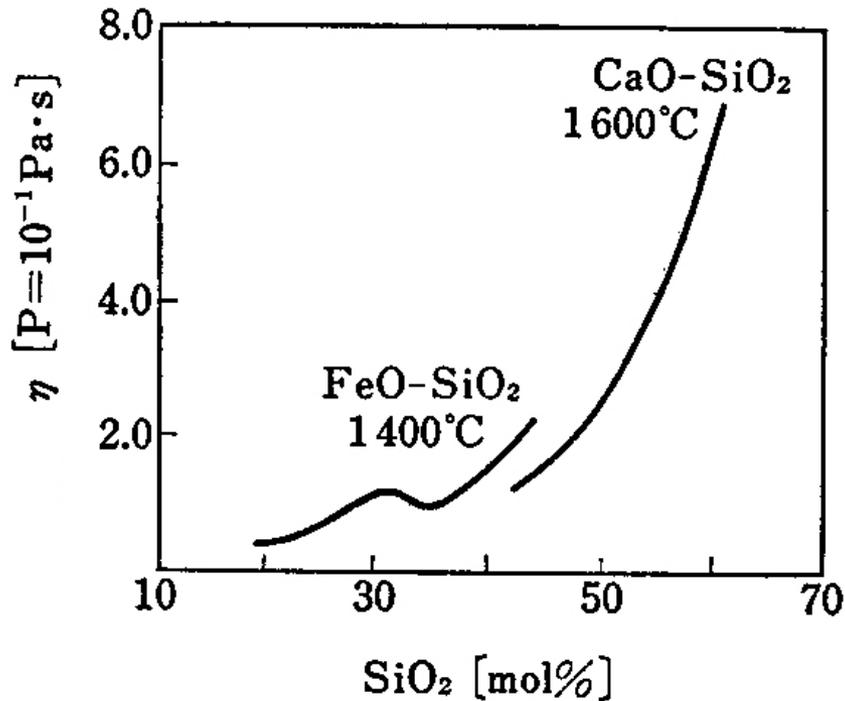
Densidade de escória do sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 1550°C

Densidade de escória do sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO a 1400°C

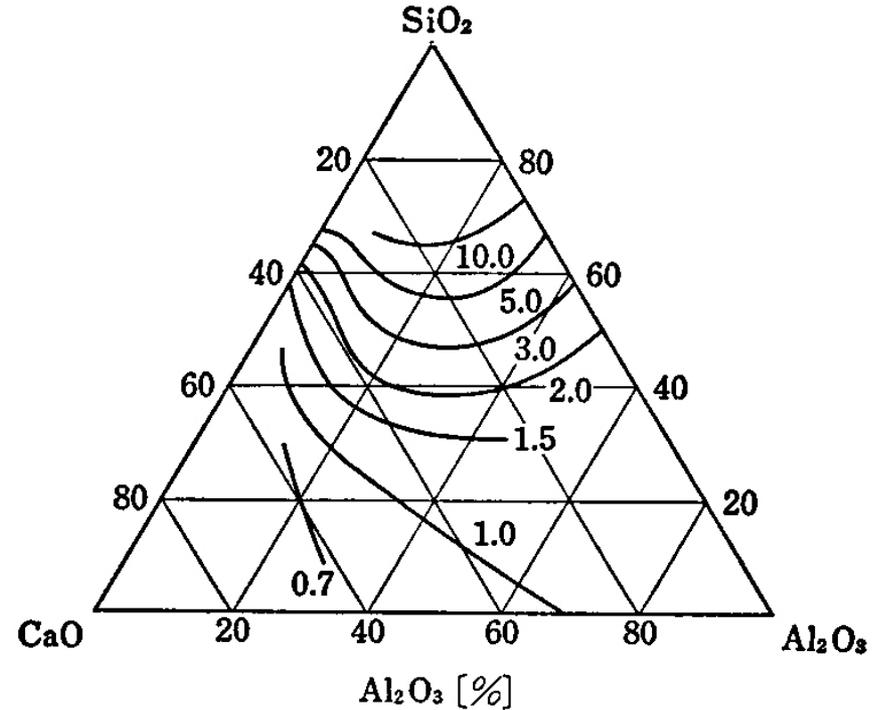
Dados disponíveis em “Slag Atlas”



# Viscosidade



Viscosidade dos sistemas binários  $\text{CaO-SiO}_2$  e  $\text{FeO-SiO}_2$

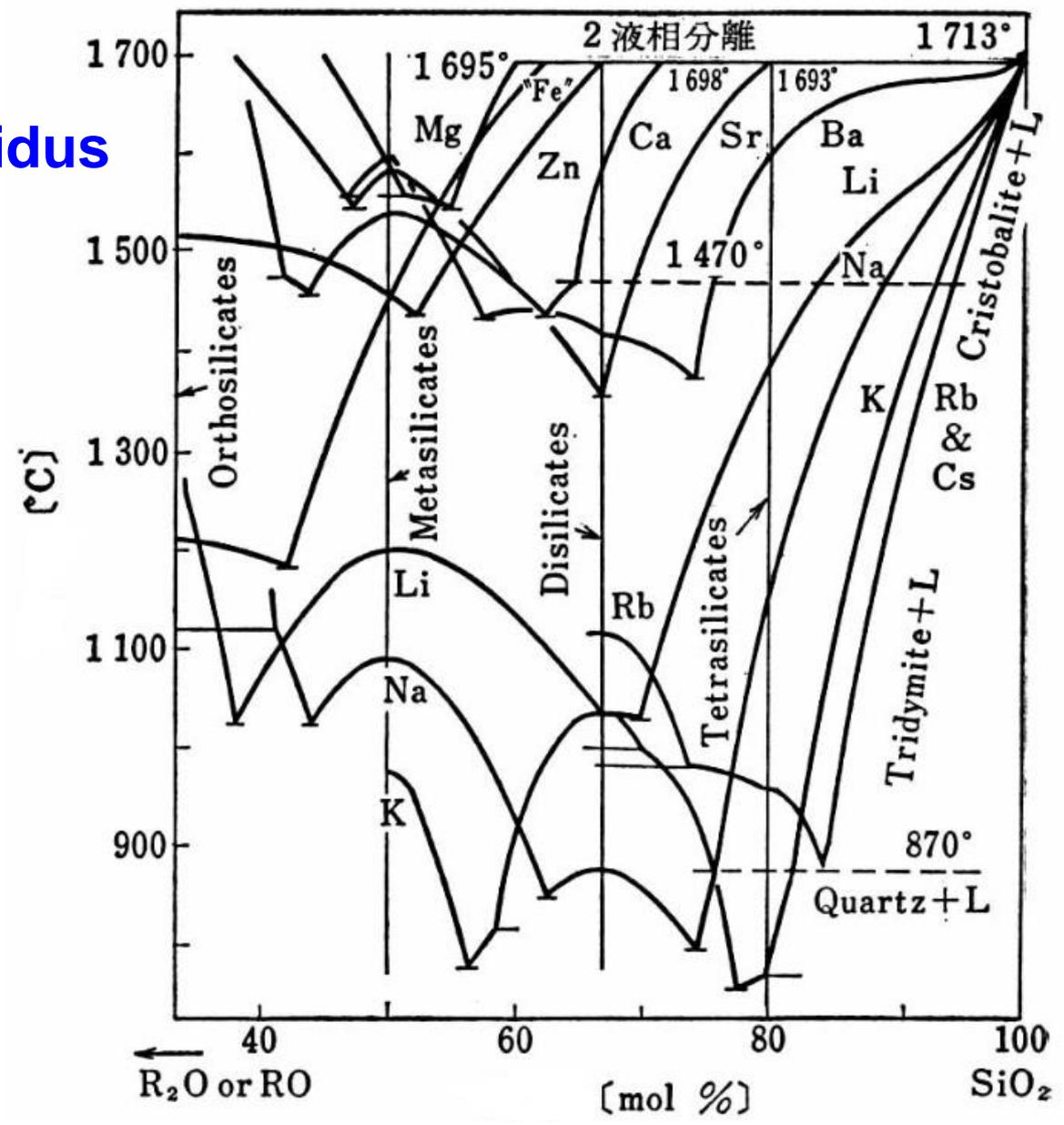


Viscosidade do sistema ternário  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (P) a  $1900^\circ\text{C}$

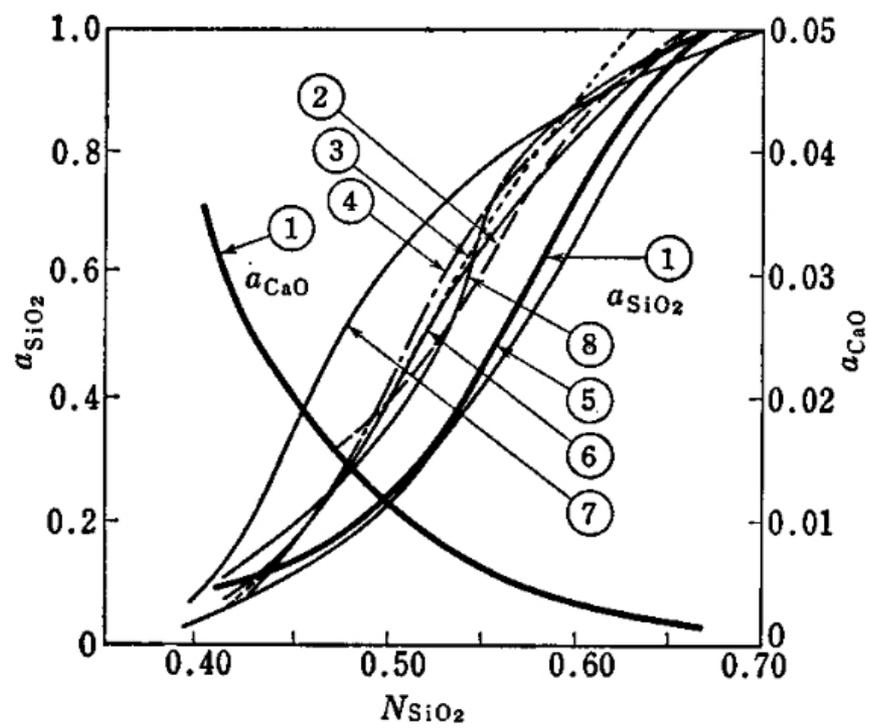
- Poise (P) : unidade mais utilizada nas medições de viscosidade
- $1 \text{ P} = 1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1} = 0,1 \text{ Pa}\cdot\text{s} = 0,1 \text{ N}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$
- Viscosidade: água a  $25^\circ\text{C} = 0,0089 \text{ P}$  ; Fe líq puro a  $1600^\circ\text{C} = 0,063 \text{ P}$

# Temperaturas liquidus

Sistemas binários  
 $\text{SiO}_2\text{-RO}$   
 e  
 $\text{SiO}_2\text{-R}_2\text{O}$



# Atividades

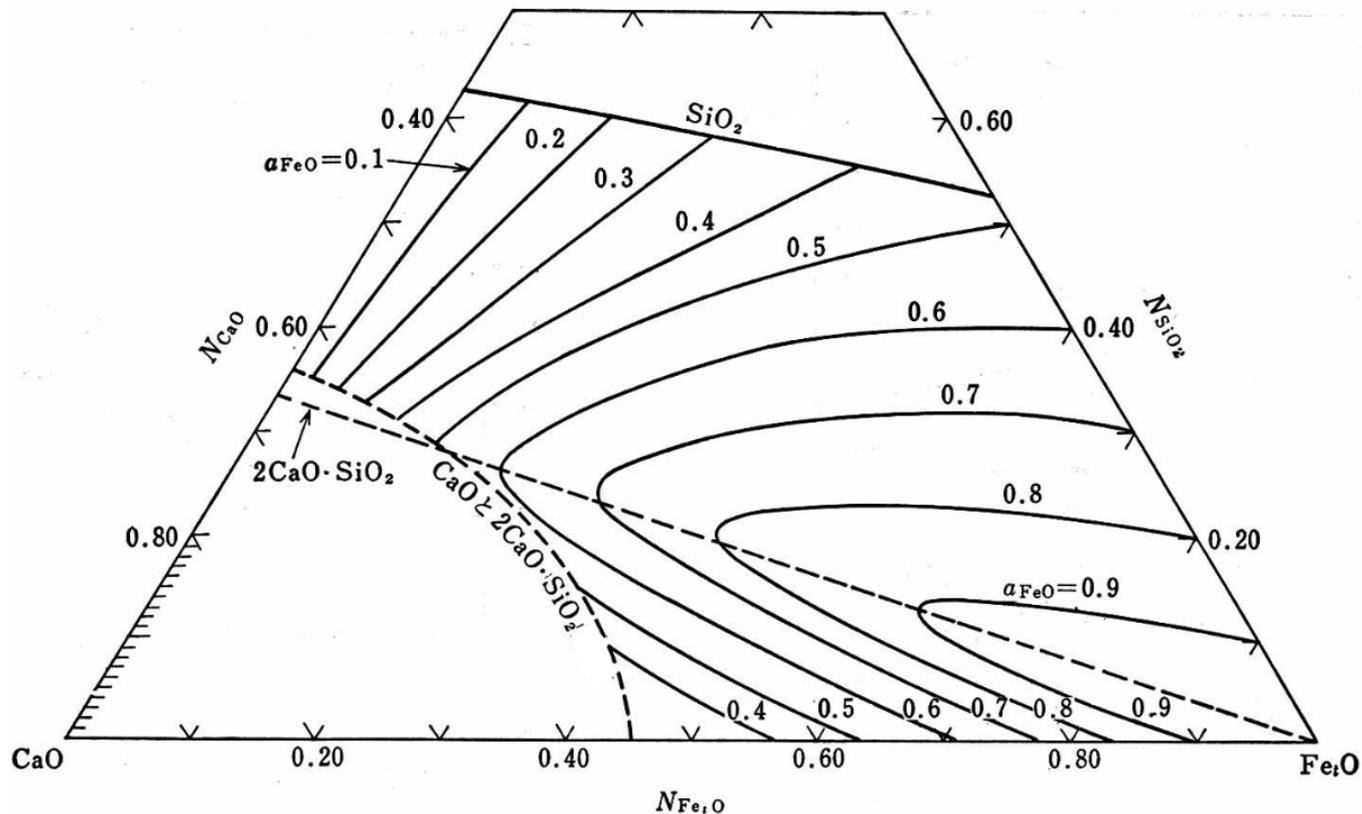


- ① 1600°C, Kay, *et al.*<sup>139)</sup>
- ② 1600°C, Chang, *et al.*<sup>137)</sup>
- ③ 1500°C, Sharma, *et al.*<sup>140)</sup>
- ④ 1600°C, Rein, *et al.*<sup>143)</sup>
- ⑤ 1630°C, 三本木ら<sup>141)</sup>
- ⑥ 1600°C, Rey<sup>136)</sup>
- ⑦ 1637°C, McCabe, *et al.*<sup>138)</sup>
- ⑧ 1500°C, Carter, *et al.*<sup>142)</sup>

Sistema CaO-SiO<sub>2</sub>

Ref.: CaO puro sólido; SiO<sub>2</sub> puro sólido

# Atividades



- Atividade do FeO no sistema ternário CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO a 1600°C
- Estado de referência: FeO em equilíbrio com Fe líquido a 1600°C

# TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

As escórias líquidas são boas condutoras de eletricidade, comprovadas em processos de eletrólise → então são **soluções iônicas ou, pelo menos, parcialmente iônicas**

## Teoria iônica:

- hipótese: as escórias apresentam estrutura formada por íons totalmente dissociados, constituídas por:
  - cátions simples, p.ex.:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , ....
  - ânions não-metálicos, p.ex.:  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , ....
  - ânions complexos resultantes da reação entre óxidos ácidos e ânion  $\text{O}^{2-}$  :





# Ligações atômicas metal – oxigênio

Óxido	Fração de ligação iônica
Na <sub>2</sub> O	0,65
BaO	0,65
SrO	0,61
CaO	0,61
MnO	0,47
FeO	0,38
ZnO	0,44
MgO	0,54
BeO	0,44
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,41
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,36
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,44
TiO <sub>2</sub>	0,41
SiO <sub>2</sub>	0,36
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,28

Nos óxidos constituintes das escórias não existem ligações puramente iônicas ou puramente covalentes;

Existe uma certa fração de cada um dos tipos de ligação (tabela);

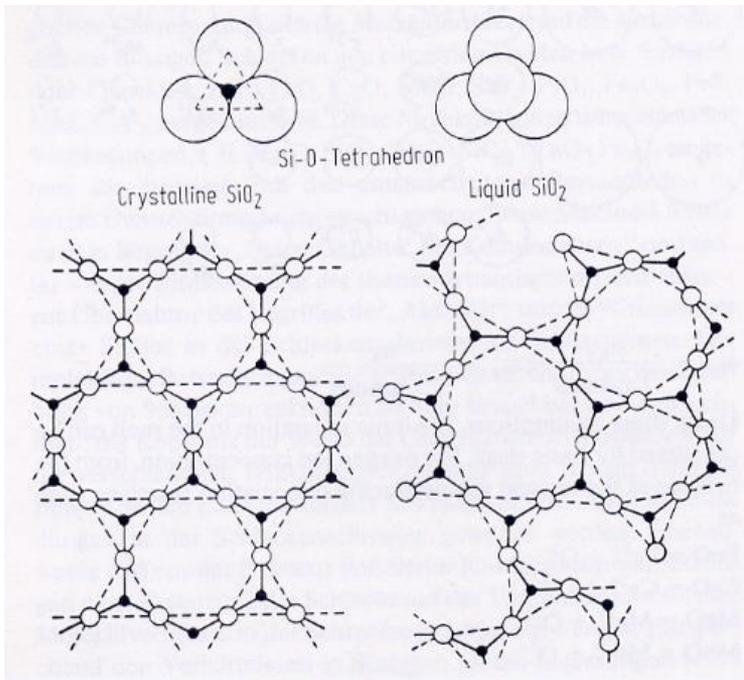
Quanto maior a fração de ligação iônica, maior é a tendência de dissociação em constituintes iônicos simples;

Esta complexidade é que leva à adoção das teorias iônica e molecular “conforme a conveniência”.

# TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

- As ligações do Si com O são na maioria covalentes
- As ligações do Ca com O são fortemente iônicas
- Quando CaO é adicionado à  $\text{SiO}_2$ , ele se dissocia em  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{O}^{-2}$  causando a ruptura das ligações covalentes Si-O-Si

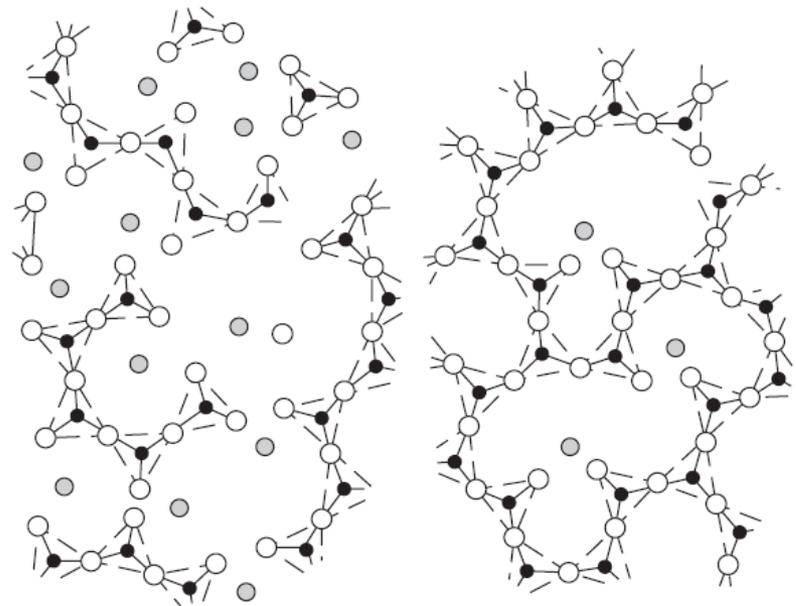
# Estrutura dos silicatos fundidos



A unidade estrutural fundamental da sílica sólida e dos silicatos fundidos é o tetraedro de silicato:



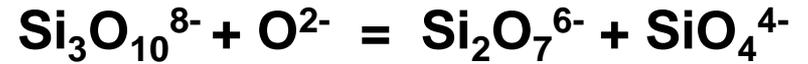
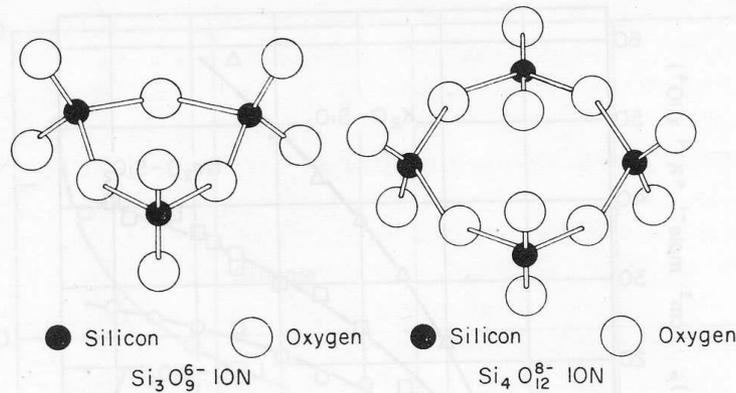
A adição dos chamados “óxidos básicos” à sílica fundida rompe a rede de silicatos



Para  $(\text{MO}/\text{SiO}_2) > 2$  a rede de silicatos é completamente destruída, resultando numa solução iônica de tetraedros de  $\text{SiO}_4^{4-}$ , cátions  $\text{M}^{2+}$  e ânions  $\text{O}^{2-}$

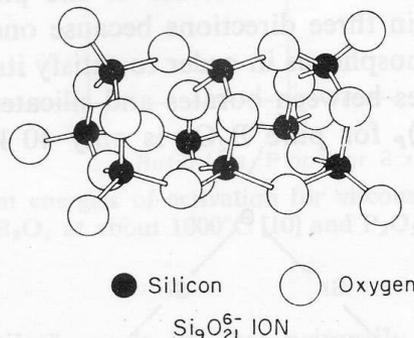
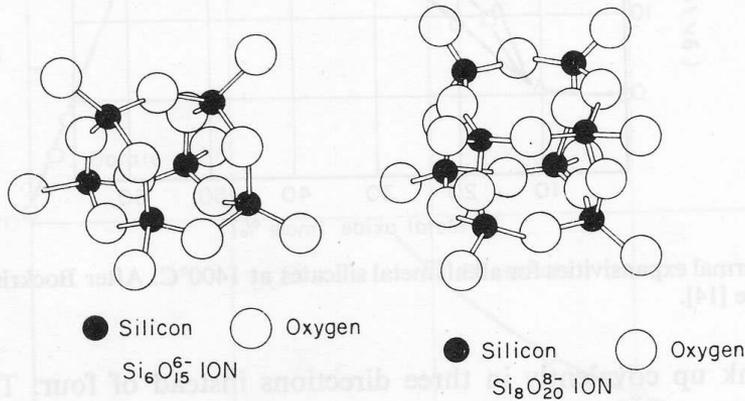


# Níveis de polimerização



.....

Quanto maior a unidade polimérica, mais elevada é a viscosidade do silicato





# Outros exemplos de polimerização de óxidos

Element	Monomer	Dimer	Chains
$:\ddot{\text{Cl}}:$	 $\text{NaClO}_4$	 $\text{Cl}_2\text{O}_7$	—
$:\ddot{\text{S}}:$	 $\text{CaSO}_4$	 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$	 $\text{SO}_3$
$:\ddot{\text{P}}:$	 $\text{Na}_3\text{PO}_4$	 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}, \text{NaPO}_3$ $\text{Pb}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$
$:\ddot{\text{Si}}:$	 Olivine	 Hemimorphite	 Wollastonite
$:\ddot{\text{Al}}:$	 $\text{Na}_6\text{Al}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} (?)$	 $\text{Na}_8\text{Al}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} (?)$	 $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{O}_{13} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
$:\ddot{\text{B}}:$	 $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$	 $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$	 $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_4$

Rings	Branched chains	Sheets	3-linked cages	Complex polymers
—	—	—	—	—
 $\text{SO}_3$	—	—	—	—
 $(\text{NaPO}_3)_x \quad x = 3, 4, 6$	 $(\text{P}_n\text{O}_{3n+1})^{(n+2)-}$	 $\text{P}_2\text{O}_5$	 $\text{P}_4\text{O}_{10}$ molecule	—
 Beryl	 Amphiboles	 Micas	 $\text{Na}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}$	 Silica
 $\text{NaAlO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} (?)$	 $\text{NaAlO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} (?)$	—	—	—
 $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_6$	 in $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	—	—	 $\text{KH}_4\text{B}_5\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

# Importância do ânion $O^{2-}$

## Óxidos Básicos

Geram ânions  $O^{2-}$  nas reações de decomposição iônica:  $MO \rightarrow M^{2+} + O^{2-}$



Outros exemplos:  $MgO$ ,  $MnO$ ,  $BaO$ ,  $FeO$ ,  $K_2O$ ,  $Li_2O$ , etc ...

## Óxidos Ácidos

Reagem com ânions  $O^{2-}$  produzindo ânions complexos



Outros exemplos:  $B_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $As_2O_5$ , etc ...

## Óxidos Anfóteros

Comportam-se como básicos em meio fortemente ácido

Comportam-se como ácidos em meio fortemente básico

**Exemplos:**  $SnO$ ,  $ZnO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $PbO_2$ , ....



<b>Óxido</b>	<b>Fração de ligação iônica</b>	<b>Característica do óxido</b>
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>0,65</b>	
<b>BaO</b>	<b>0,65</b>	
<b>SrO</b>	<b>0,61</b>	
<b>CaO</b>	<b>0,61</b>	<b>óxidos</b>
<b>MnO</b>	<b>0,47</b>	<b>básicos</b>
<b>FeO</b>	<b>0,38</b>	
<b>ZnO</b>	<b>0,44</b>	
<b>MgO</b>	<b>0,54</b>	
<b>BeO</b>	<b>0,44</b>	
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>0,41</b>	
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>0,36</b>	<b>óxidos</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>0,44</b>	<b>anfóteros</b>
<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>0,41</b>	
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>0,36</b>	<b>óxidos ácidos</b>
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>0,28</b>	

# TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

## Basicidade: concentração de $O^{2-}$ na escória

Definição mais precisa:  $B = \log a_{O^{2-}}$

Em semelhança à definição de basicidade de soluções aquosas:  
(mas é impossível determinar as atividades de íons nas escórias)

$$pH = -\log C_{H^+}$$

## Índices de basicidade (tecnológicos)

- Basicidade binária **BB = %CaO / %SiO<sub>2</sub>** ... o mais usado em siderurgia
- Basicidade binária  $V = X_{\text{CaO}} / X_{\text{SiO}_2}$
- Basicidade quaternária:  $BQ = \frac{\%(\text{CaO} + \text{MgO})}{\%(\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5)}$
- Basicidade binária  $BB' = \% \text{FeO} / \% \text{SiO}_2$  ... frequentemente utilizado em não-ferrosos
- Basicidade ótica teórica
- Excesso de base:  $EB = \Sigma(\% \text{ óxidos básicos}) - \Sigma(\% \text{ óxidos ácidos})$

**Todos os índices procuram, de alguma forma, expressar a atividade ou a concentração de ânions O<sup>2-</sup> na escória.**

## Limitações da Basicidade como relação básicos/ácidos

- a) a classificação de óxidos básicos, ácidos e anfóteros não é absoluta; existem diferença de opiniões entre especialistas;
- Comportamento anômalo dos anfóteros
- b) A escória não é homogênea. É muito mais heterogênea do que ligas metálicas.
- Componentes não dissolvidos ...
  - Contaminação com partículas metálicas ...
  - Componentes com diferentes níveis de oxidação:  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$



# Basicidade Ótica Teórica

## basicidade ótica: capacidade do ânion oxigênio presente na escória em doar carga negativa (elétrons) à solução

O poder doador de elétrons do íon de oxigênio é observado como um “deslocamento para o vermelho” nas bandas UV

“ ... é possível relacionar  $\Lambda$  com a composição química e eletronegatividade de Pauling dos cátions (p.ex.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Si}^{4+}$ , etc.) do vidro, e a esta relação pode-se atribuir valores microscópicos de basicidade ótica  $\Lambda$  aos óxidos individuais constituintes do vidro, bem como aos grupos de óxidos no vidro ...”

$$\Lambda_{th,i} = \frac{1}{1,36 \cdot (EP_i - 0,26)}$$

$$\Lambda_{th,mistura} = \sum (\Lambda_{th,i} \cdot x_i)$$

$\Lambda_{th,i}$  ... basicidade ótica teórica do componente  $i$  da escória

$EP_i$  ... eletronegatividade de Pauling do componente  $i$  da escória(\*\*\*)

$x_i$  ... fração catiônica equivalente

**(\*\*\*)Cuidado com os metais com mais de uma valência**

$$x_i = \frac{\text{mole fraction of component} \times \text{No. of oxygen atoms in oxide molecule}}{\sum (\text{mole fraction of component} \times \text{No. of oxygen atoms in oxide molecule})}$$

(\*) J.A.Duffy & M.D. Ingram, J. Non-Cryst Solids, 1976, vol.21, pp.373-410

## Exemplo de cálculo de basicidade ótica

Componente	%	M <sub>i</sub>	X <sub>i</sub>	Λ <sub>i</sub>	nO	χ <sub>i</sub>	Λ <sub>i</sub> · χ <sub>i</sub>
(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	(H)
CaO	53,4	56,1	0,5810	1	1	0,43274	0,433
MgO	8	40,3	0,1212	0,78	1	0,09025	0,070
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17	102	0,1017	0,61	3	0,22731	0,139
SiO <sub>2</sub>	12	60,1	0,1219	0,48	2	0,18155	0,087
FeO	0,6	71,8	0,0051	1	1	0,00380	0,004
MnO	3	70,9	0,0258	0,95	1	0,01924	0,018
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1	141,9	0,0043	0,33	5	0,01602	0,005
CaF <sub>2</sub> *	5	78,1	0,0391	0,67	1	0,02910	0,020
<b>TOTAL</b>	100		1			<b>Λ<sub>th,esc</sub> = 0,776</b>	

\*Para fluoretos e cloretos: experimental

Basicidade ótica ( Λ<sub>i</sub> ): valores tabelados ou calculados

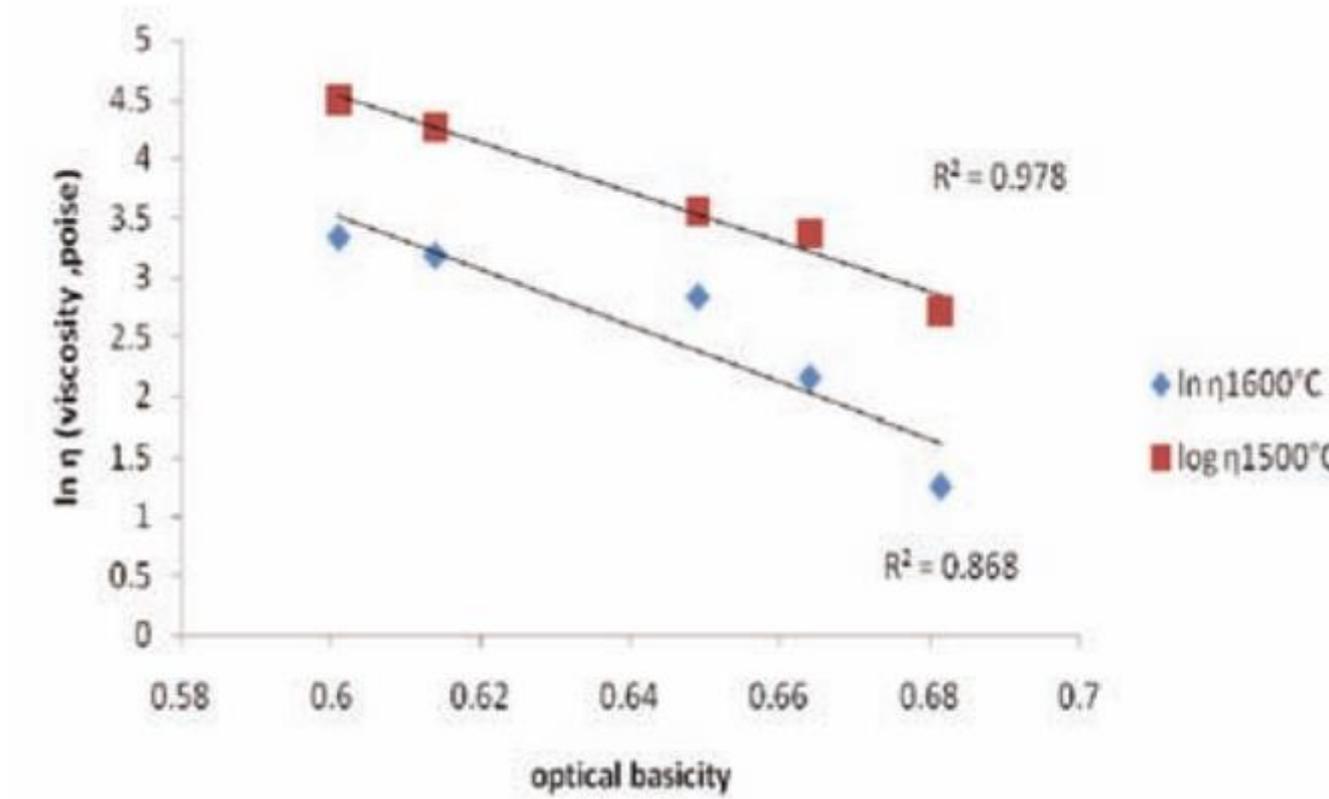
Fração catiônica equivalente ( χ<sub>i</sub> ) : 
$$\chi_i = \frac{X_i \cdot nO_i}{\sum (X_i \cdot nO_i)}$$

Basicidade ótica teórica da escória: 
$$\Lambda_{th,escória} = \sum (\Lambda_{th,i} \cdot \chi_i)$$

## Basicidade ótica de óxidos, fluoretos e cloretos

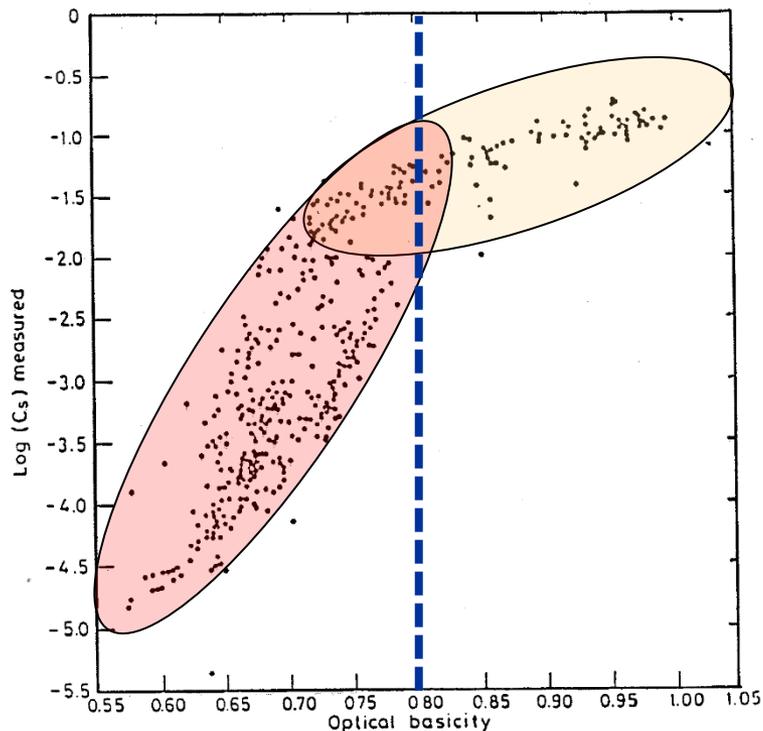
Substância	BO	Substância	BO	Substância	BO
Li <sub>2</sub> O	1,06	ZnO	0,91	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,38
Na <sub>2</sub> O	1,11	CuO	0,89	SO <sub>3</sub>	0,29
K <sub>2</sub> O	1,16	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,42	MgF <sub>2</sub>	0,51
Rb <sub>2</sub> O	1,17	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,66	CaF <sub>2</sub>	0,67
Cs <sub>2</sub> O	1,18	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,72	SrF <sub>2</sub>	0,72
MgO	0,92	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,77	BaF <sub>2</sub>	0,78
CaO	1,00	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,72	MgCl <sub>2</sub>	0,62
SrO	1,04	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,84	CaCl <sub>2</sub>	0,72
BaO	1,08	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,92	SrCl <sub>2</sub>	0,79
MnO	0,95	CO <sub>2</sub>	0,40	BaCl <sub>2</sub>	0,84
FeO	0,94	SiO <sub>2</sub>	0,47	NaF	0,67
CoO	0,93	Ge <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,58	NaCl	0,68
NiO	0,92	TiO <sub>2</sub>	0,65		

# Relações envolvendo Basicidade ótica



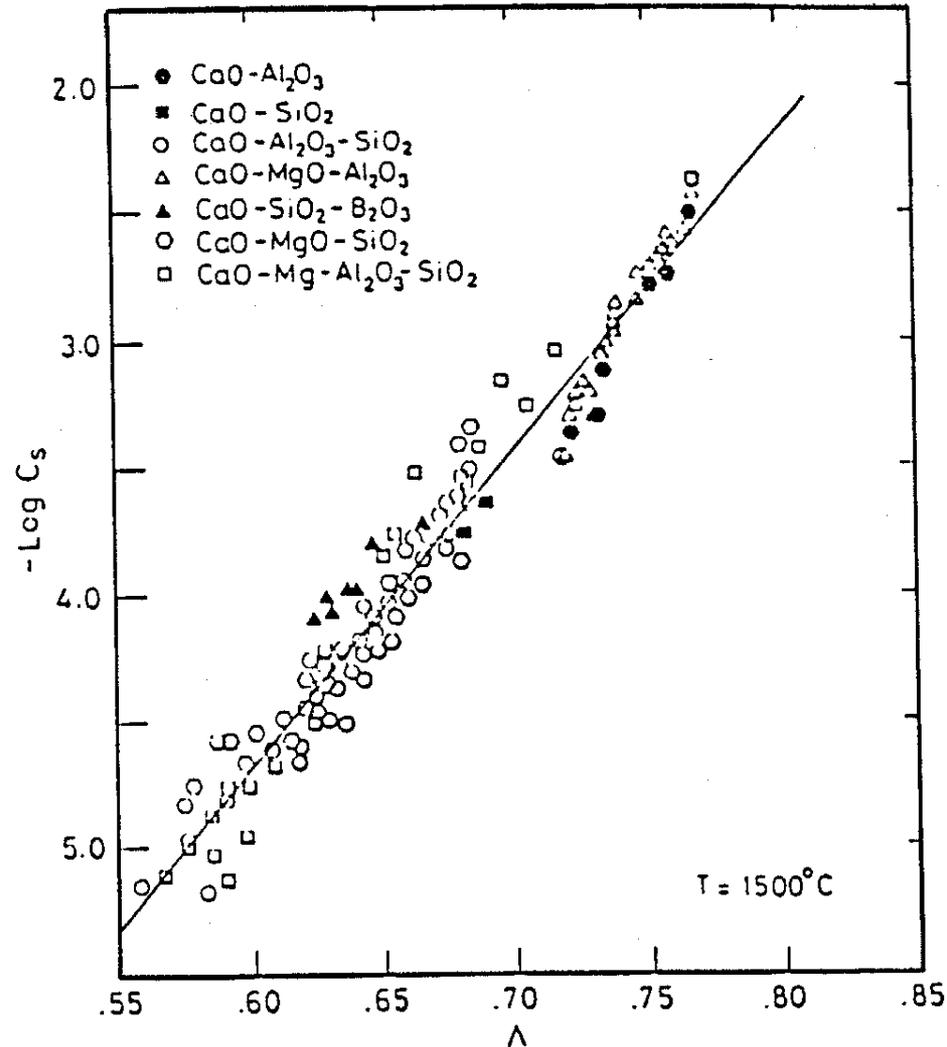
# Relações envolvendo Basicidade ótica

Correlação entre capacidade de sulfeto ( $C_S$ ) a 1500°C e a basicidade ótica



$$\Lambda < 0.8: \log C_S = 13.913 + 42.82 \Lambda + 23.82 \Lambda^2 - 11710 T^{-1} - 0.2223 (\%SiO_2) - 0.0227 (\%Al_2O_3)$$

$$\Lambda > 0.8: \log C_S = -0.6261 + 0.4808 \Lambda + 0.7917 \Lambda^2 - 1697 T^{-1} + \frac{2587 \Lambda}{T} - 5.144 \times 10^{-4} (\%FeO)$$



# Para casa

Calcule as seguintes basicidades para as três escórias indicadas a seguir: BB e basicidade ótica.

Escória	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	FeO
a	45	20	35			
b	42	15	30	1,0	7,0	5,0
c	55	2,0	20	1,0	7,0	15

Escória	BB	B ótica
A		
B		
C		