



METMAT

TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES



METMAT

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

Bibliografia

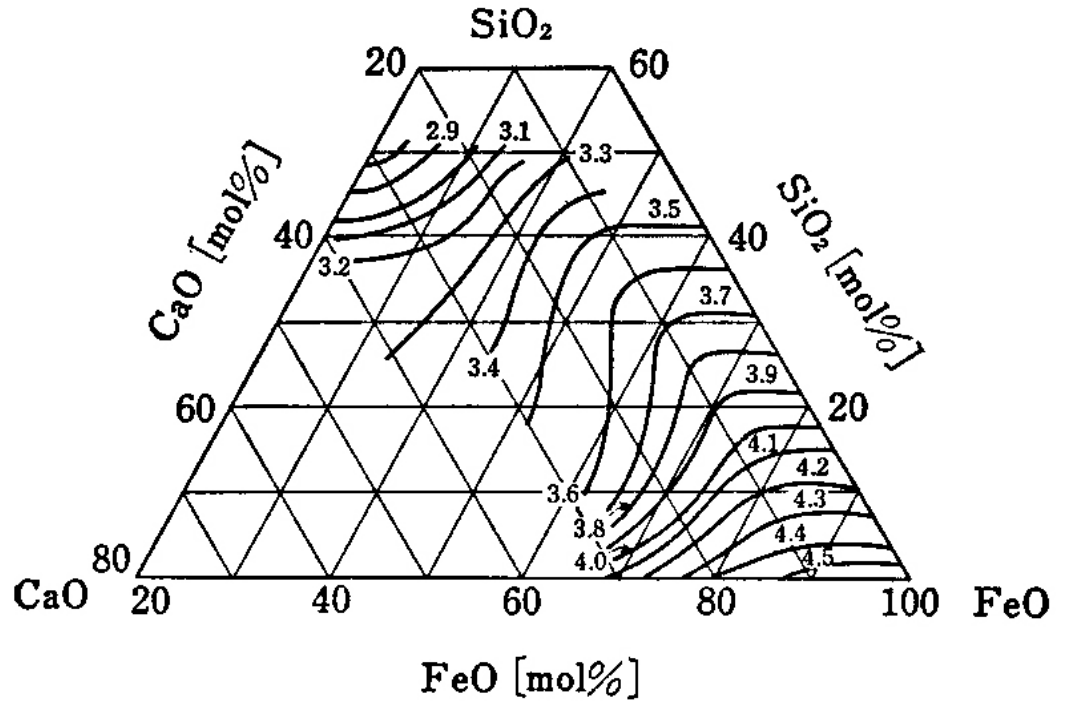
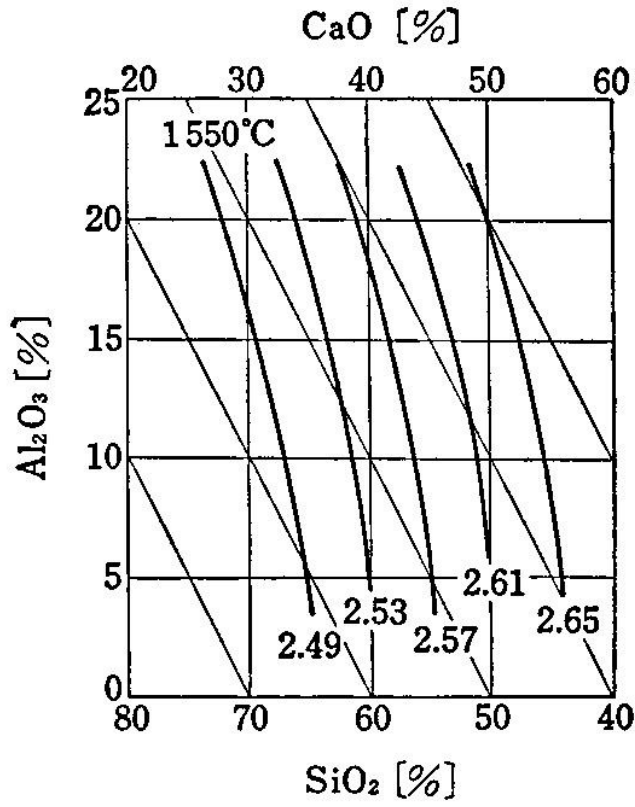
- 1) The Making, Shaping and Treating of Steel, 11th edition – Steelmaking and Refining
R.J. Fruehan - Association for Iron and Steel Technology – 1998 (cap.2)
- 2) Physical Chemistry of High Temperature Technology
E.T. Turkdogan – Academic Press 1980
- 3) Physical Chemistry of Melts in Metallurgy v1 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



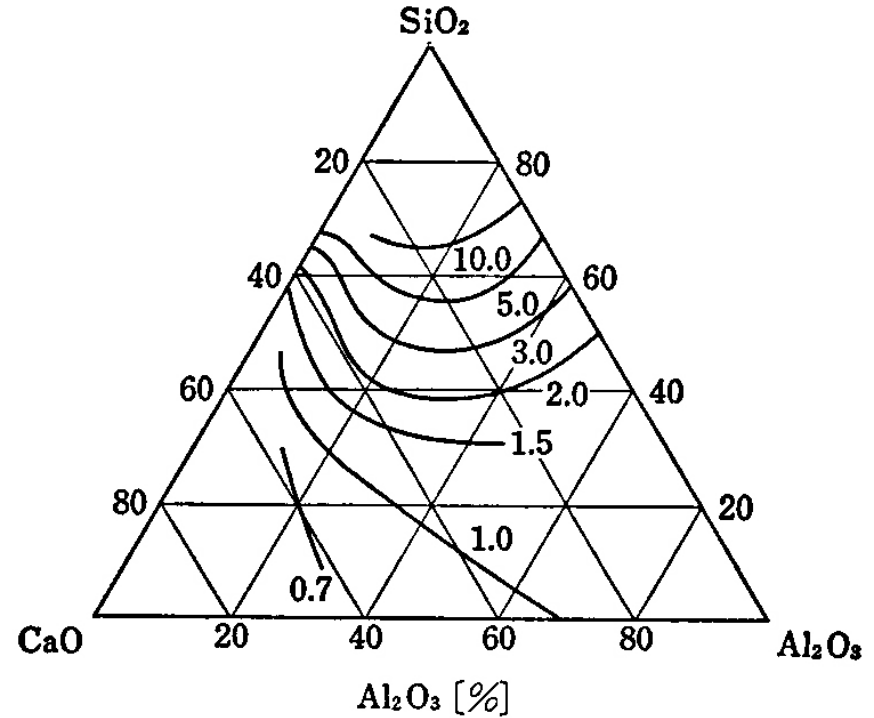
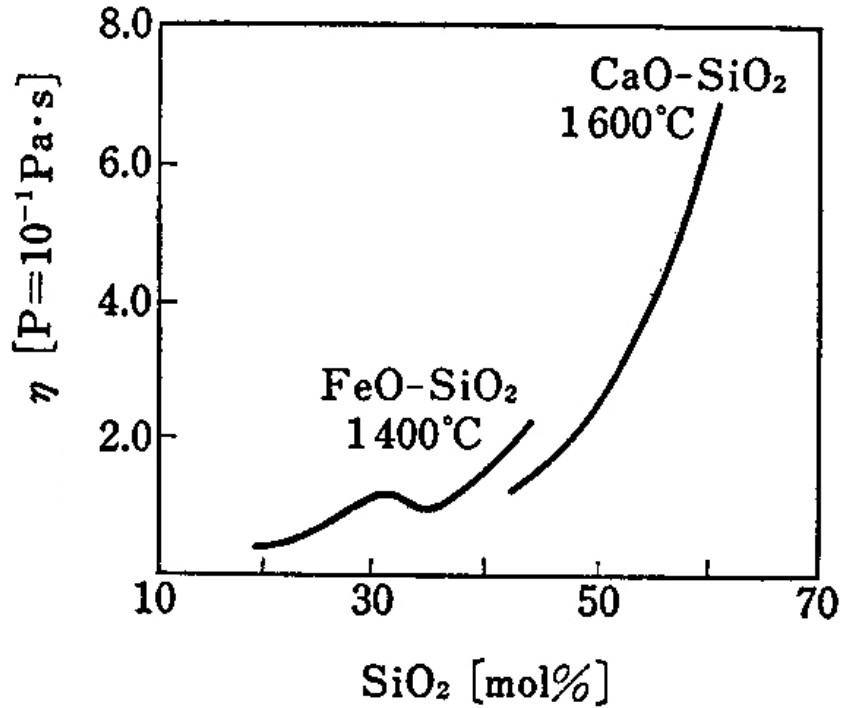
Densidade de escória do sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃ a 1550°C

Densidade de escória do sistema CaO-SiO₂-FeO a 1400°C

Dados disponíveis em "Slag Atlas"



Viscosidade



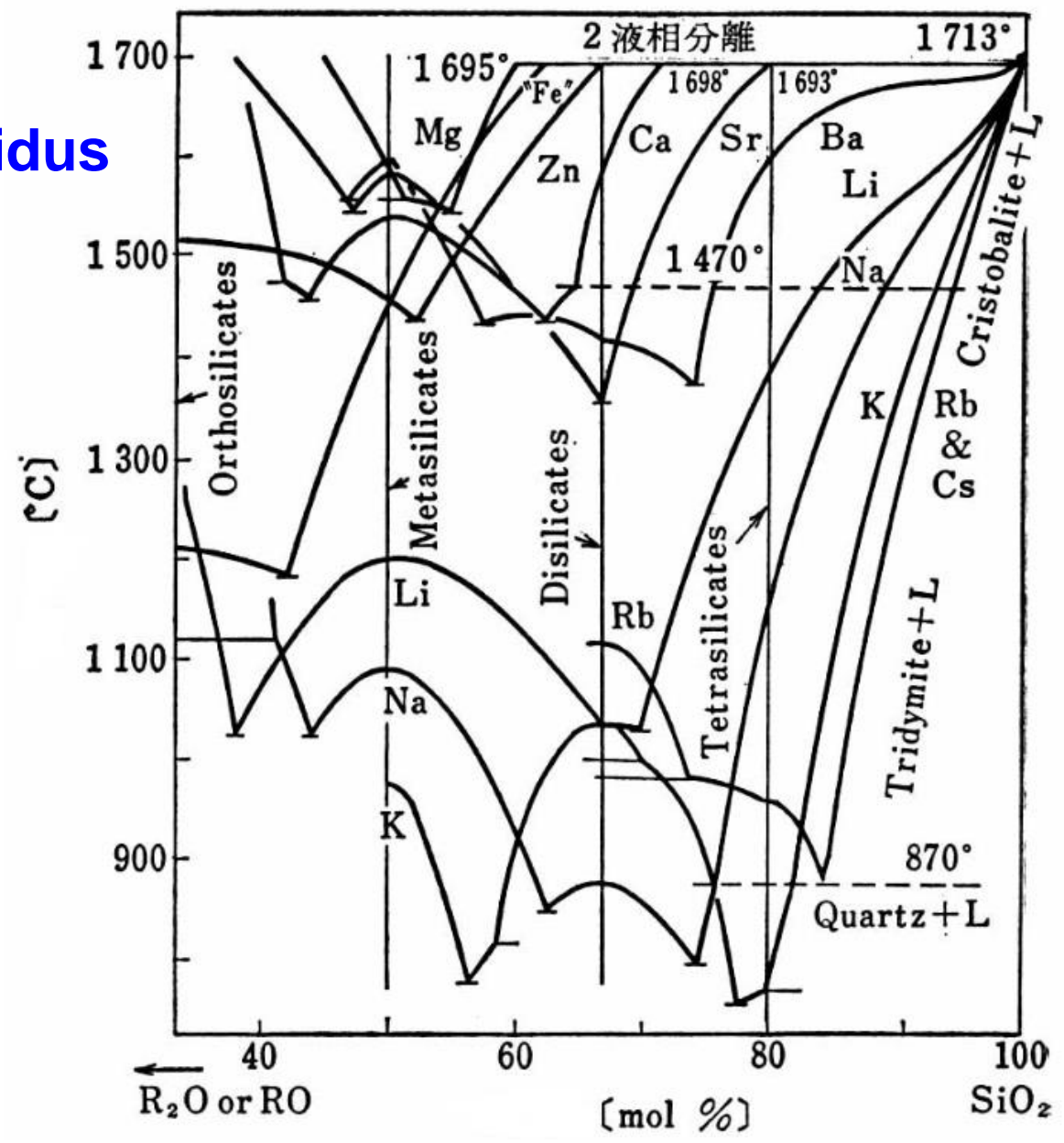
Viscosidade dos sistemas binários CaO-SiO_2 e FeO-SiO_2

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

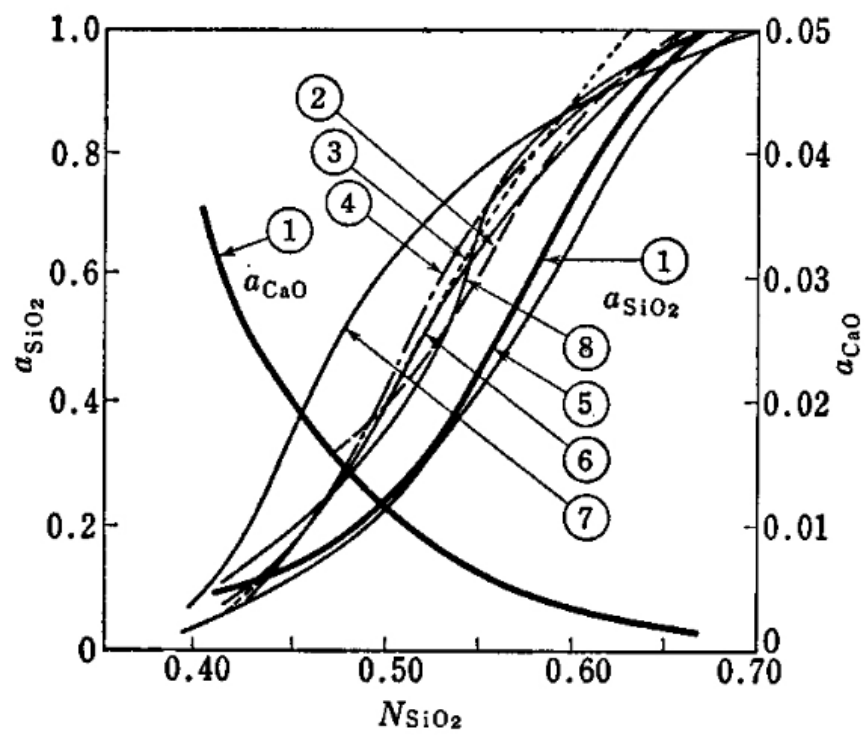
- Poise (P) : unidade mais utilizada nas medições de viscosidade
- $1 \text{ P} = 1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1} = 0,1 \text{ Pa}\cdot\text{s} = 0,1 \text{ N}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$
- Viscosidade: água a $25^\circ\text{C} = 0,0089 \text{ P}$; Fe líq puro a $1600^\circ\text{C}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

Temperaturas liquidus

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



Atividades

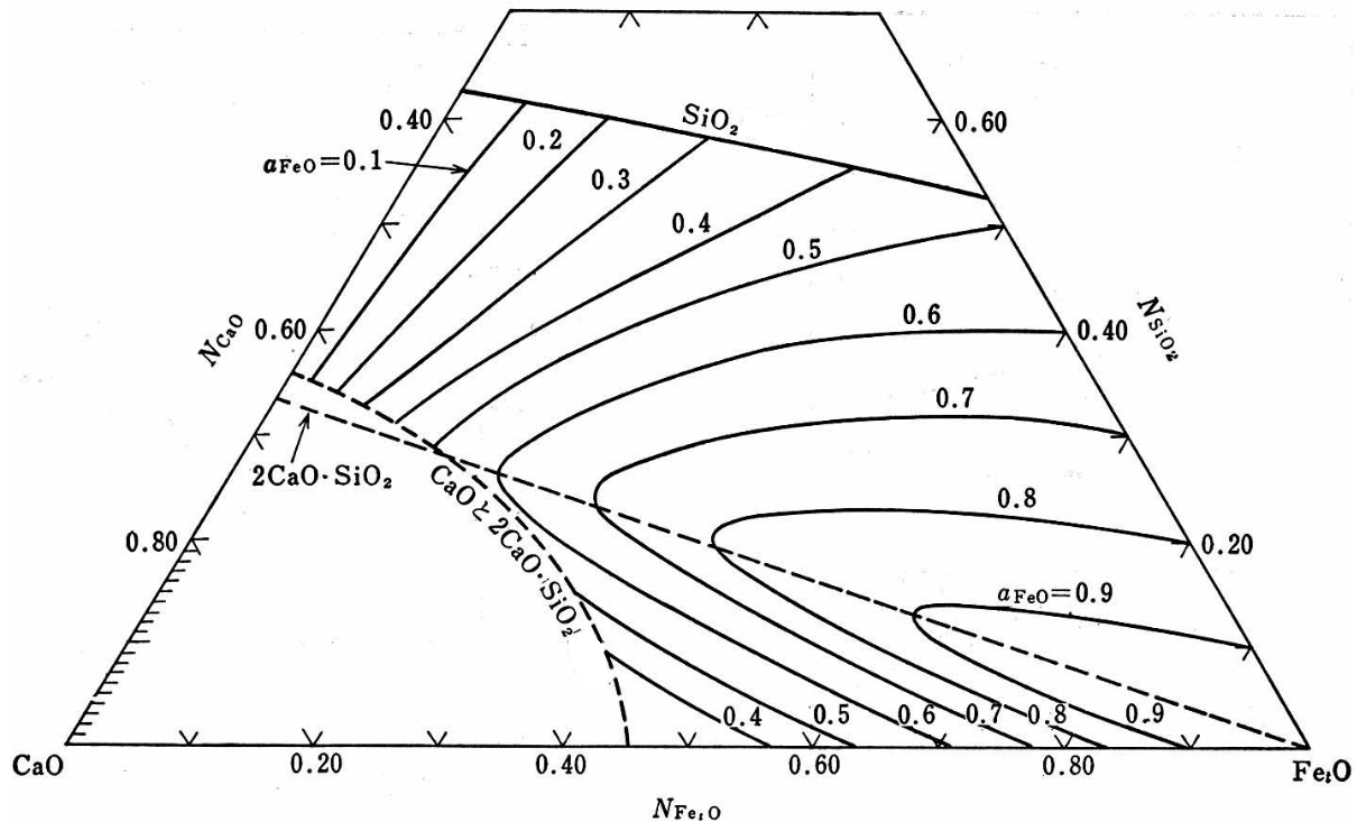


- ① 1600°C, Kay, *et al.*¹³⁹⁾
- ② 1600°C, Chang, *et al.*¹³⁷⁾
- ③ 1500°C, Sharma, *et al.*¹⁴⁰⁾
- ④ 1600°C, Rein, *et al.*¹⁴³⁾
- ⑤ 1630°C, 三本木ら¹⁴¹⁾
- ⑥ 1600°C, Rey¹³⁶⁾
- ⑦ 1637°C, McCabe, *et al.*¹³⁸⁾
- ⑧ 1500°C, Carter, *et al.*¹⁴²⁾

Sistema CaO-SiO₂

Ref.: CaO puro sólido; SiO₂ puro sólido

Atividades



- Atividade do FeO no sistema ternário CaO-SiO₂-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.: Ca^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} ,
 - ânions não-metálicos, p.ex.: O^{2-} , S^{2-} , F^- , Cl^- ,
 - ânions complexos resultantes da reação entre óxidos ácidos e ânion O^{2-} :





Ligações atômicas metal – oxigênio

Óxido	Fração de ligação iônica
Na ₂ 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 ₂ O ₃	0,41
Fe ₂ O ₃	0,36
Al ₂ O ₃	0,44
TiO ₂	0,41
SiO ₂	0,36
P ₂ O ₅	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);

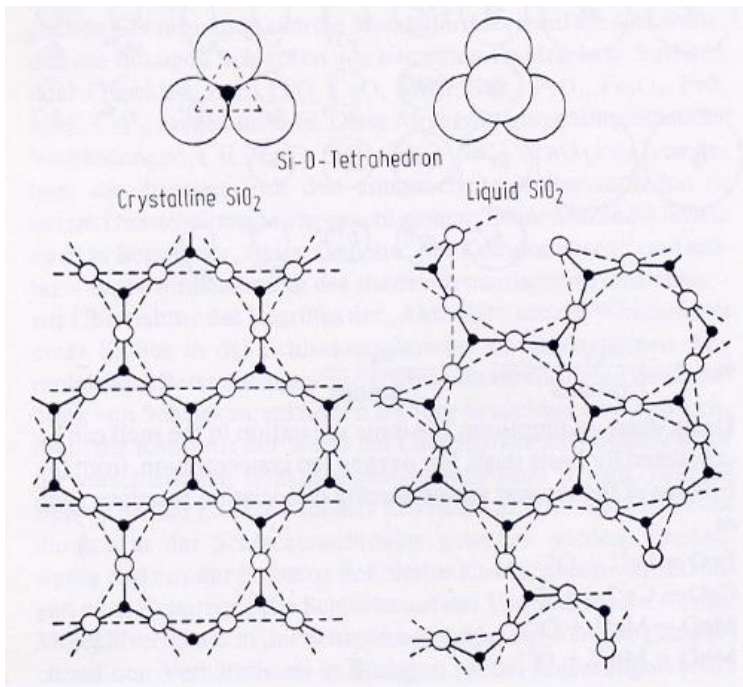
Quanto maior a fração de ligação iônica, maior é a tendência de dissociação em constituintes iônicos simples;

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 SiO_2 , ele se dissocia em Ca^{2+} e O^{-2} causando a ruptura das ligações covalentes Si-O-Si

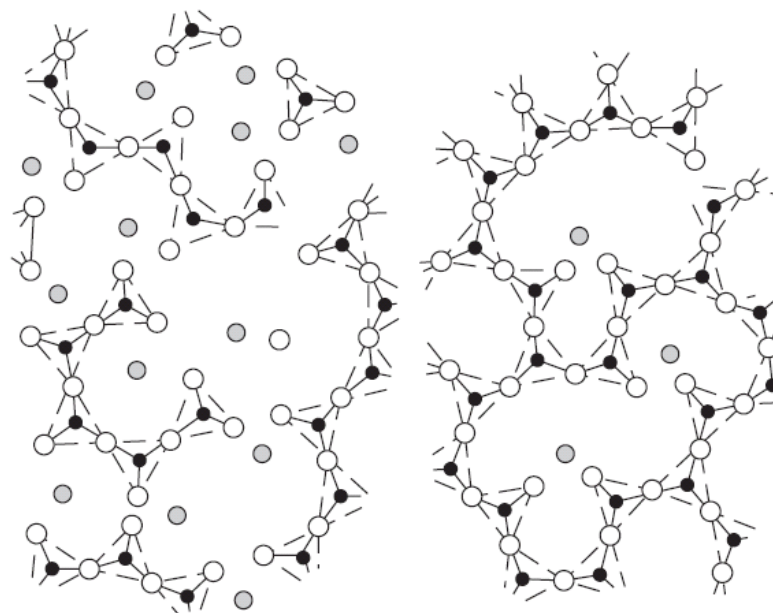
Estrutura dos silicatos fundidos



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

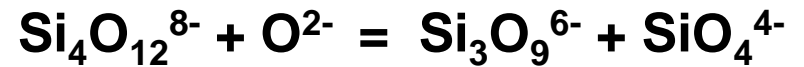
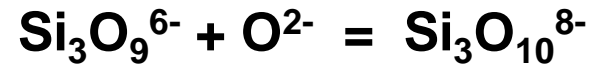
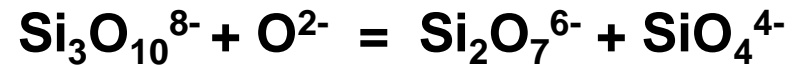
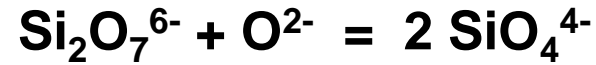
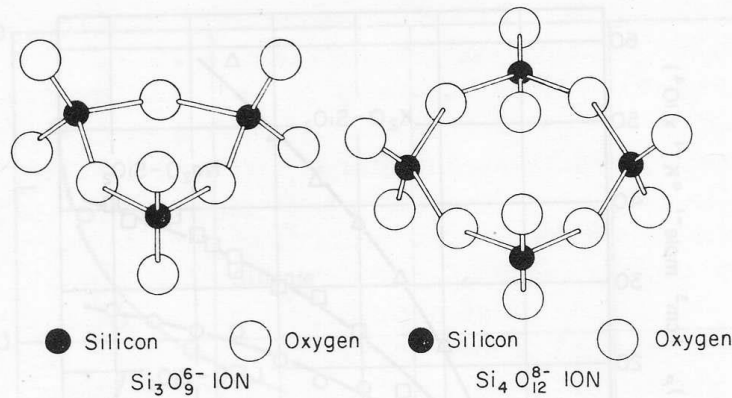


A adição dos chamados “óxidos básicos” à sílica fundida rompe a rede de silicatos



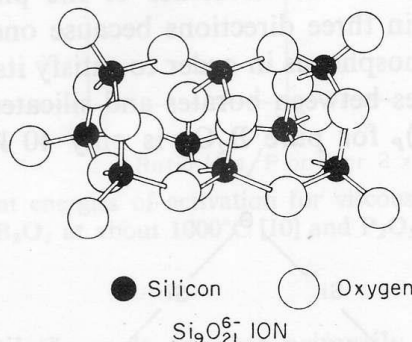
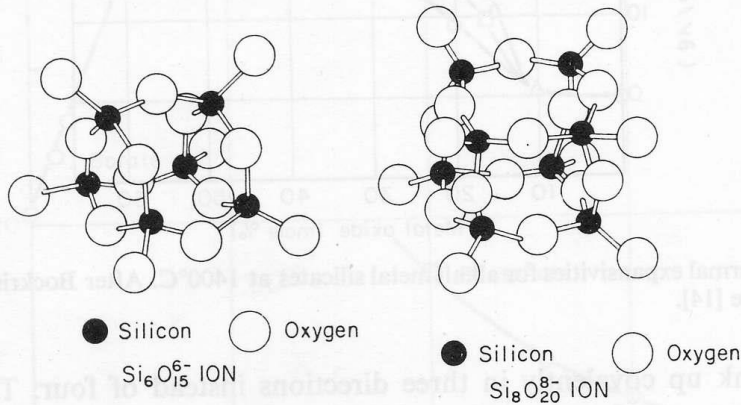
Para $(\text{MO}/\text{SiO}_2) > 2$ a rede de silicatos é completamente destruída, resultando numa solução iônica de tetraedros de SiO_4^{4-} , cátions M^{2+} e ânions O^{2-}

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
$:\ddot{\text{Cl}}:$	 NaClO ₄	 Cl ₂ O ₇	—
$:\ddot{\text{S}}:$	 CaSO ₄	 Na ₂ S ₂ O ₇	 SO ₃
$:\ddot{\text{P}}:$	 Na ₃ PO ₄	 Na ₄ P ₂ O ₇	 Na ₅ P ₃ O ₁₀ , NaPO ₃ Pb ₃ P ₄ O ₁₃
$:\ddot{\text{Si}}:$	 Olivine	 Hemimorphite	 Wollastonite
$:\ddot{\text{Al}}:$	 Na ₆ Al ₂ O ₇ ·10H ₂ O(?)	 Na ₈ Al ₂ O ₇ ·10H ₂ O(?)	 Na ₈ Al ₆ O ₁₃ ·16H ₂ O
$:\ddot{\text{B}}:$	 Co ₂ B ₂ O ₅	 Co ₂ B ₂ O ₅	 Ca ₂ B ₂ O ₄

Rings	Branched chains	Sheets	3-linked cages	Complex polymers
—	—	—	—	—
 SO ₃	—	—	—	—
 (NaPO ₃) _x X = 3,4,6	 (P _n O _{3n+1}) ⁽ⁿ⁺²⁾⁻	 P ₂ O ₅	 P ₄ O ₁₀ molecule	—
 Beryl	 Amphiboles	 Micas	 Na ₄ Si ₄ O ₁₀	 Silica
 NaAlO ₂ ·2H ₂ O(?)	 NaAlO ₂ ·2H ₂ O(?)	—	—	—
 Na ₃ B ₃ O ₆	 in Na ₂ B ₄ O ₇ ·4H ₂ O	—	—	 KH ₄ B ₅ O ₁₀ ·2H ₂ O

Importância do ânion O^{2-}

Óxidos Básicos

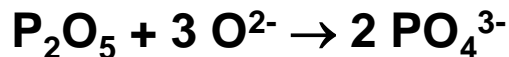
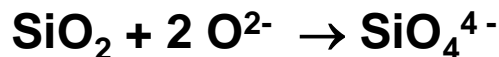
Geram ânions O^{2-} nas reações de decomposição iônica: $MO \rightarrow M^{2+} + O^{2-}$



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 ,



Óxido	Fração de ligação iônica	Característica do óxido
Na₂O	0,65	
BaO	0,65	
SrO	0,61	
CaO	0,61	óxidos
MnO	0,47	básicos
FeO	0,38	
ZnO	0,44	
MgO	0,54	
BeO	0,44	
Cr₂O₃	0,41	
Fe₂O₃	0,36	óxidos
Al₂O₃	0,44	anfóteros
TiO₂	0,41	
SiO₂	0,36	óxidos ácidos
P₂O₅	0,28	

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 / %SiO₂** ... 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 O²⁻ 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: Fe^{2+} , Fe^{3+}

Basicidade Ótica Teórica

Duffy & Ingram (*)

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 Λ com a composição química e eletronegatividade de Pauling dos cátions (p.ex. Na^+ , Si^{4+} , etc.) do vidro, e a esta relação pode-se atribuir valores microscópicos de basicidade ótica Λ 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 _i	X _i	Λ _i	nO	χ _i	Λ _i · χ _i
(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 ₂ O ₃	17	102	0,1017	0,61	3	0,22731	0,139
SiO ₂	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 ₂ O ₅	1	141,9	0,0043	0,33	5	0,01602	0,005
CaF ₂ *	5	78,1	0,0391	0,67	1	0,02910	0,020
TOTAL	100		1			Λ_{th,esc} = 0,776	

*Para fluoretos e cloretos: experimental

Basicidade ótica (Λ_i): valores tabelados ou calculados

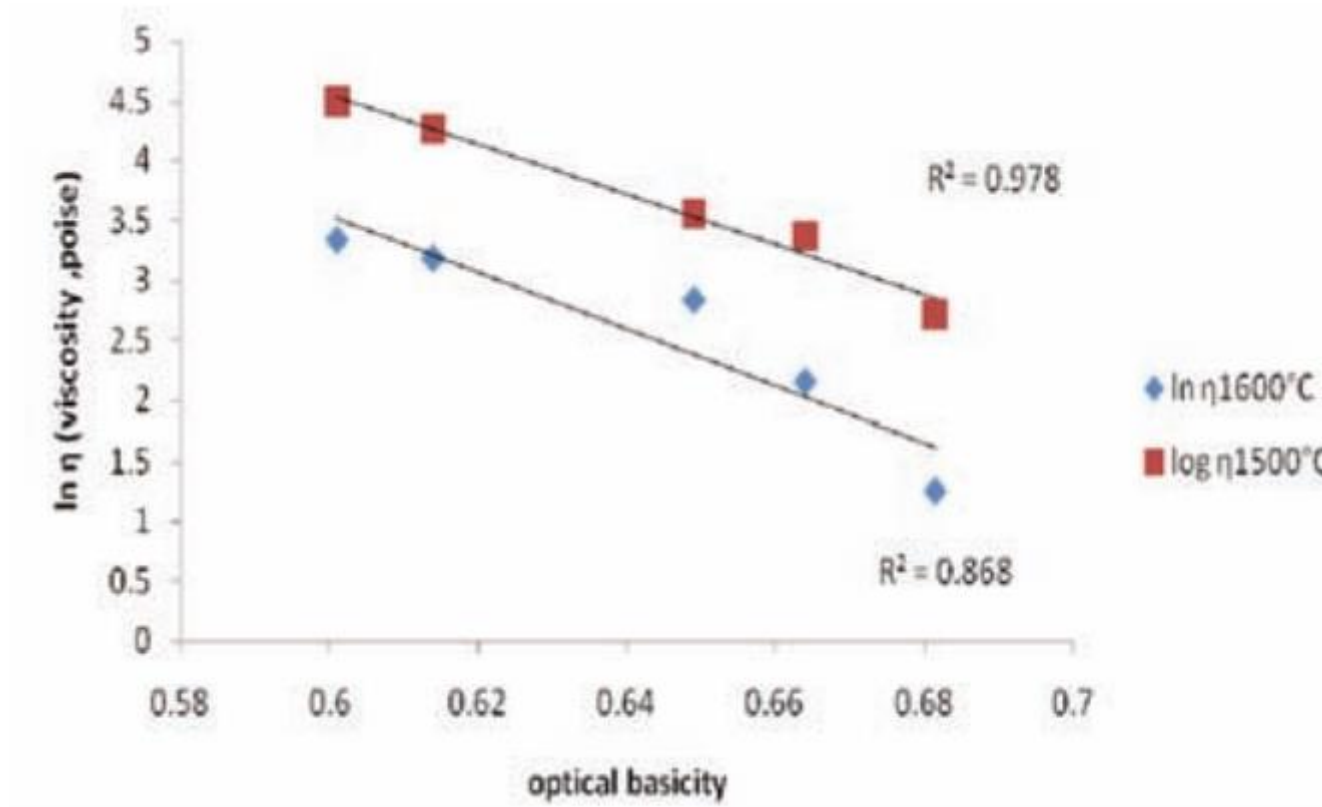
Fração catiônica equivalente (χ_i) :
$$\chi_i = \frac{X_i \cdot nO_i}{\sum (X_i \cdot nO_i)}$$

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

Basicidade ótica de óxidos, fluoretos e cloretos

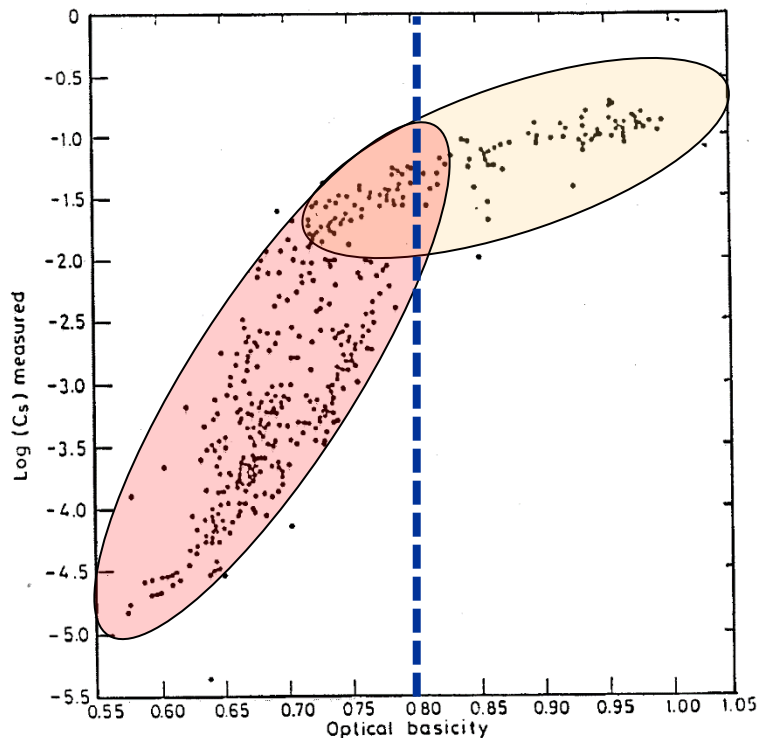
Substância	BO	Substância	BO	Substância	BO
Li ₂ O	1,06	ZnO	0,91	P ₂ O ₅	0,38
Na ₂ O	1,11	CuO	0,89	SO ₃	0,29
K ₂ O	1,16	B ₂ O ₃	0,42	MgF ₂	0,51
Rb ₂ O	1,17	Al ₂ O ₃	0,66	CaF ₂	0,67
Cs ₂ O	1,18	Fe ₂ O ₃	0,72	SrF ₂	0,72
MgO	0,92	Cr ₂ O ₃	0,77	BaF ₂	0,78
CaO	1,00	As ₂ O ₃	0,72	MgCl ₂	0,62
SrO	1,04	Sb ₂ O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

Relações envolvendo Basicidade ótica



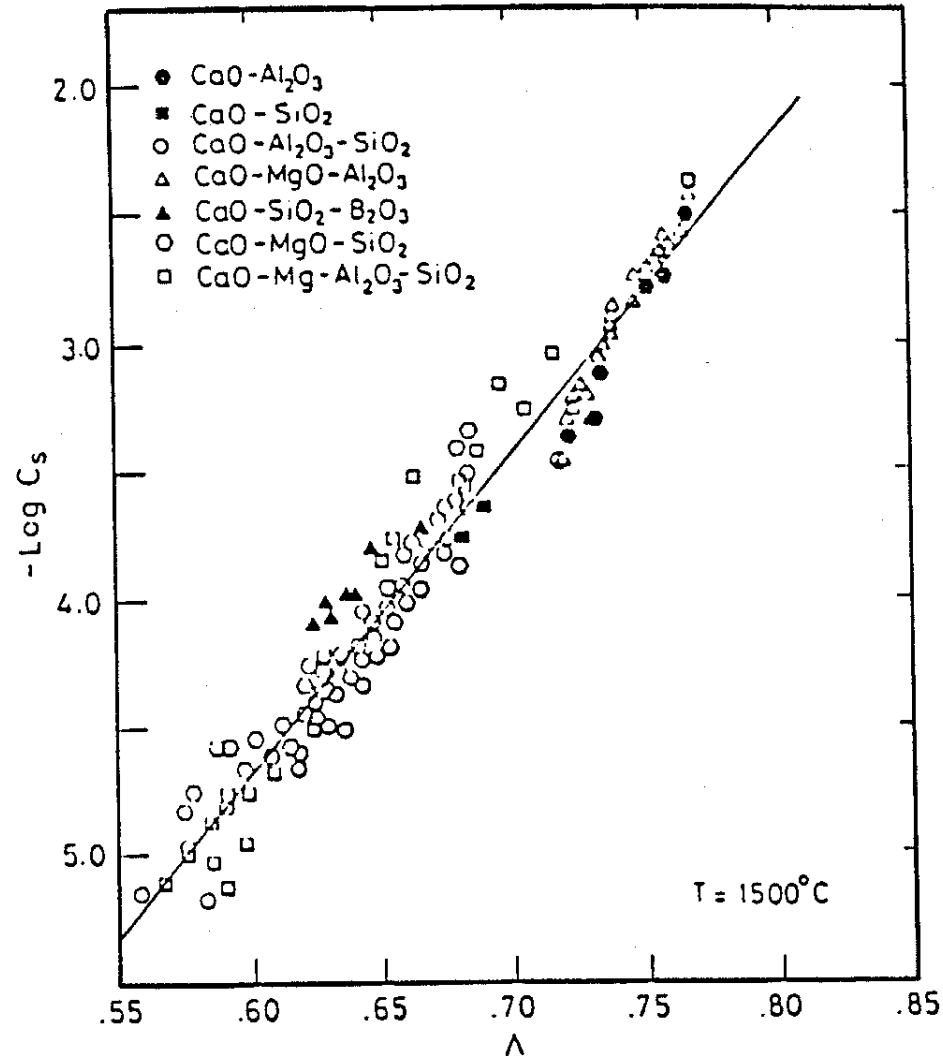
Relações envolvendo Basicidade ótica

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 ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	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		