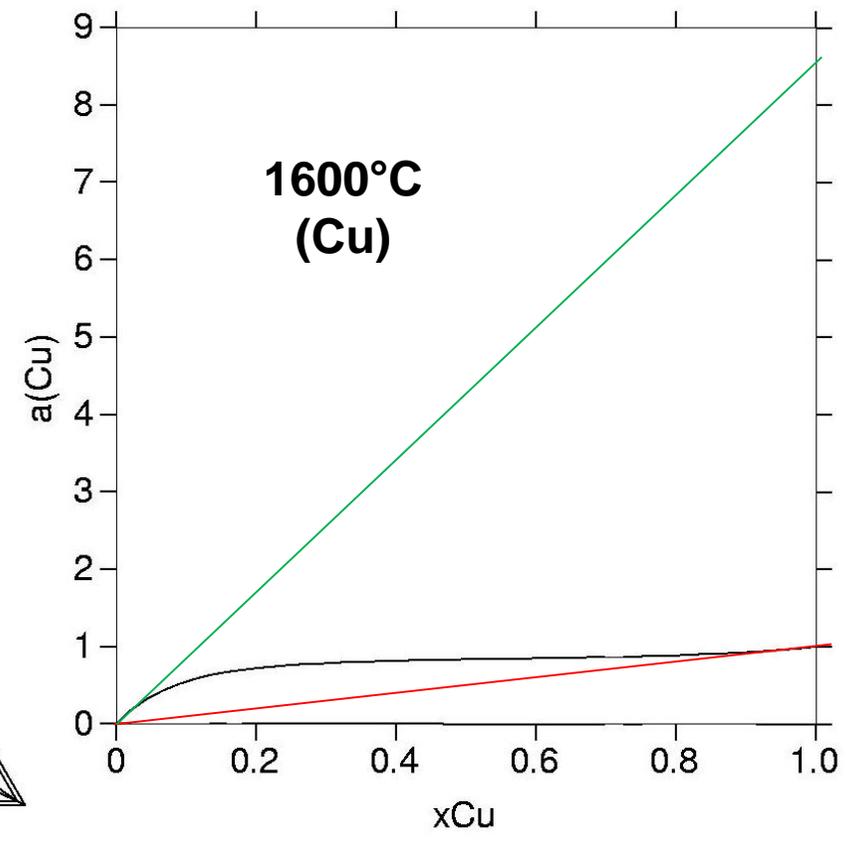
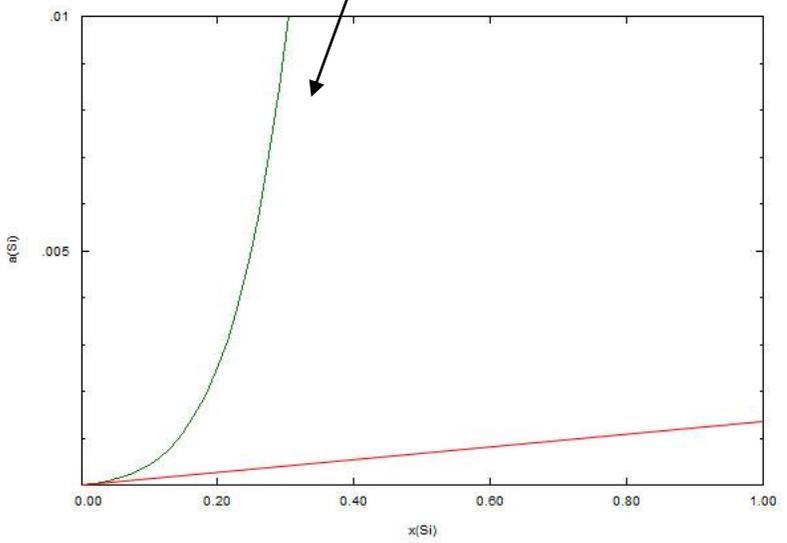
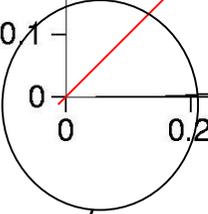
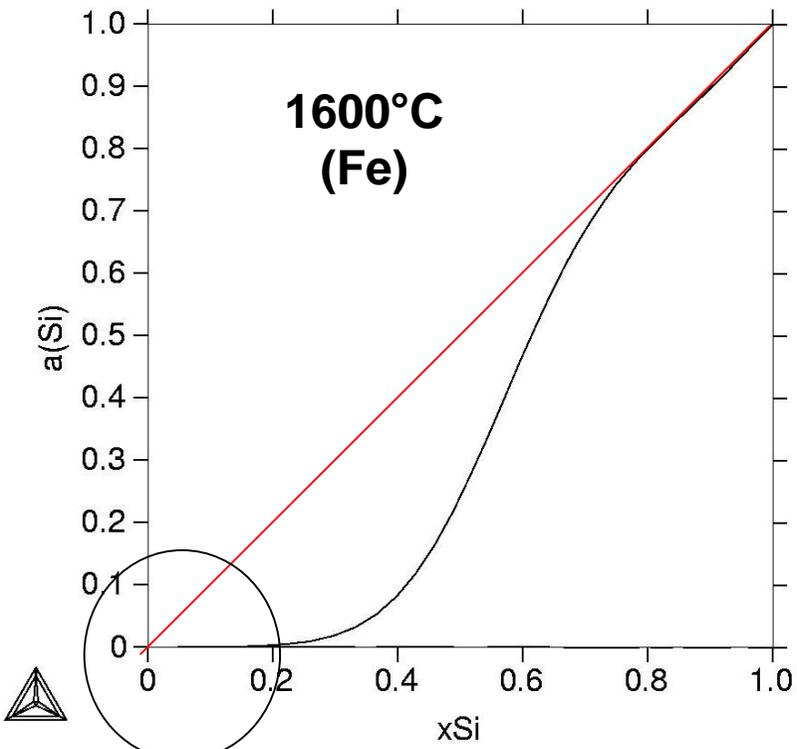


PMT 5838

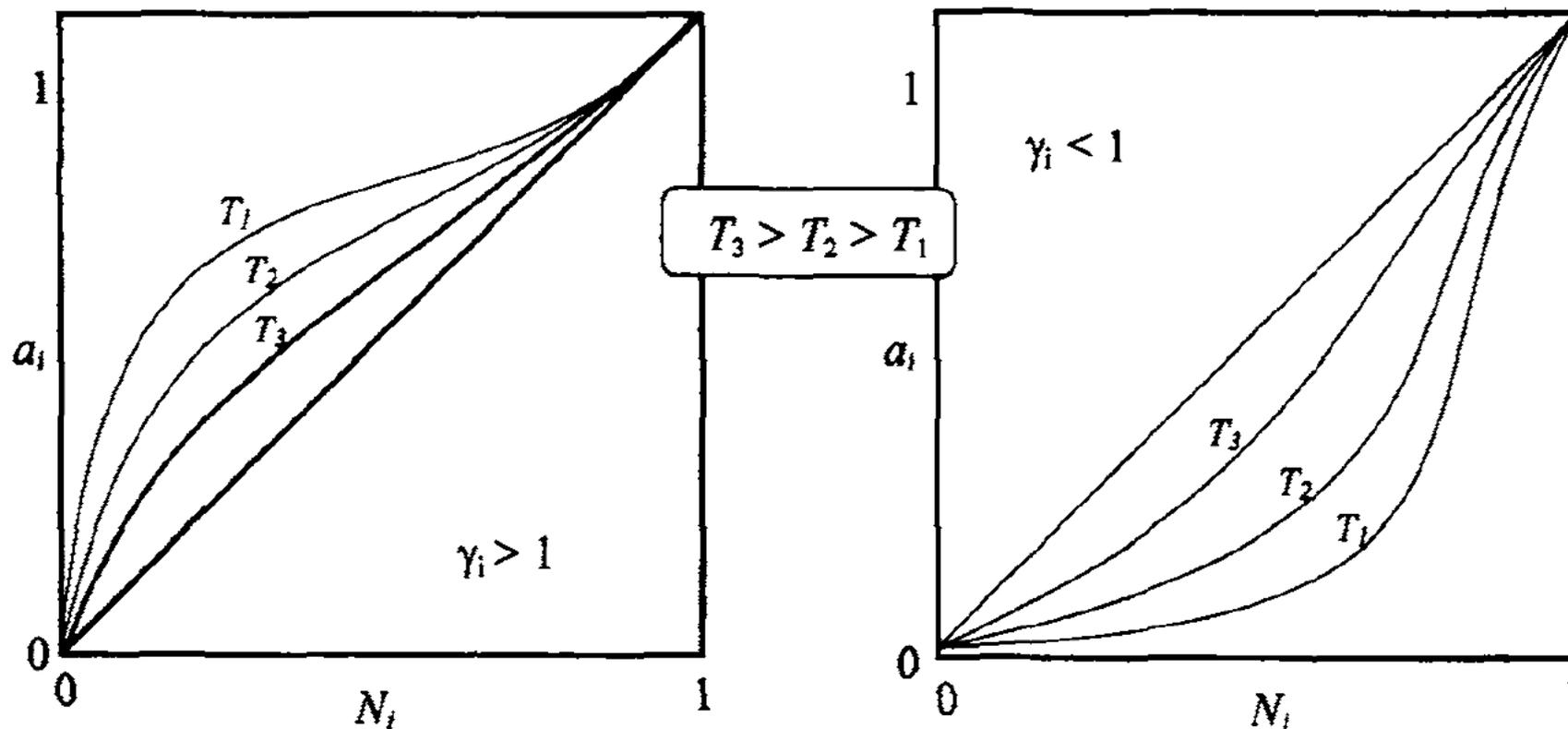
Termodinâmica para Metalurgia e Materiais

Flávio Beneduce
beneduce@usp.br



EFEITO DA TEMPERATURA

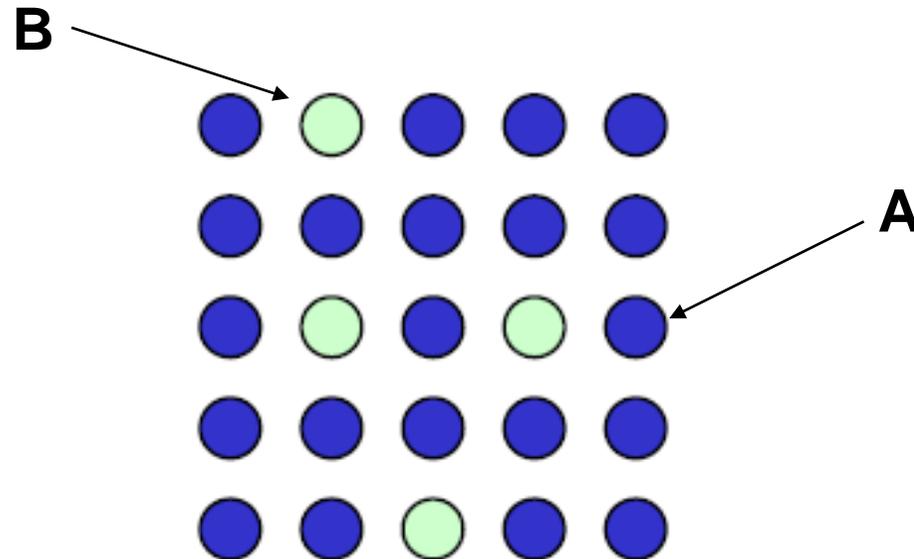
Em geral o desvio da idealidade diminui com o aumento da temperatura



TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES

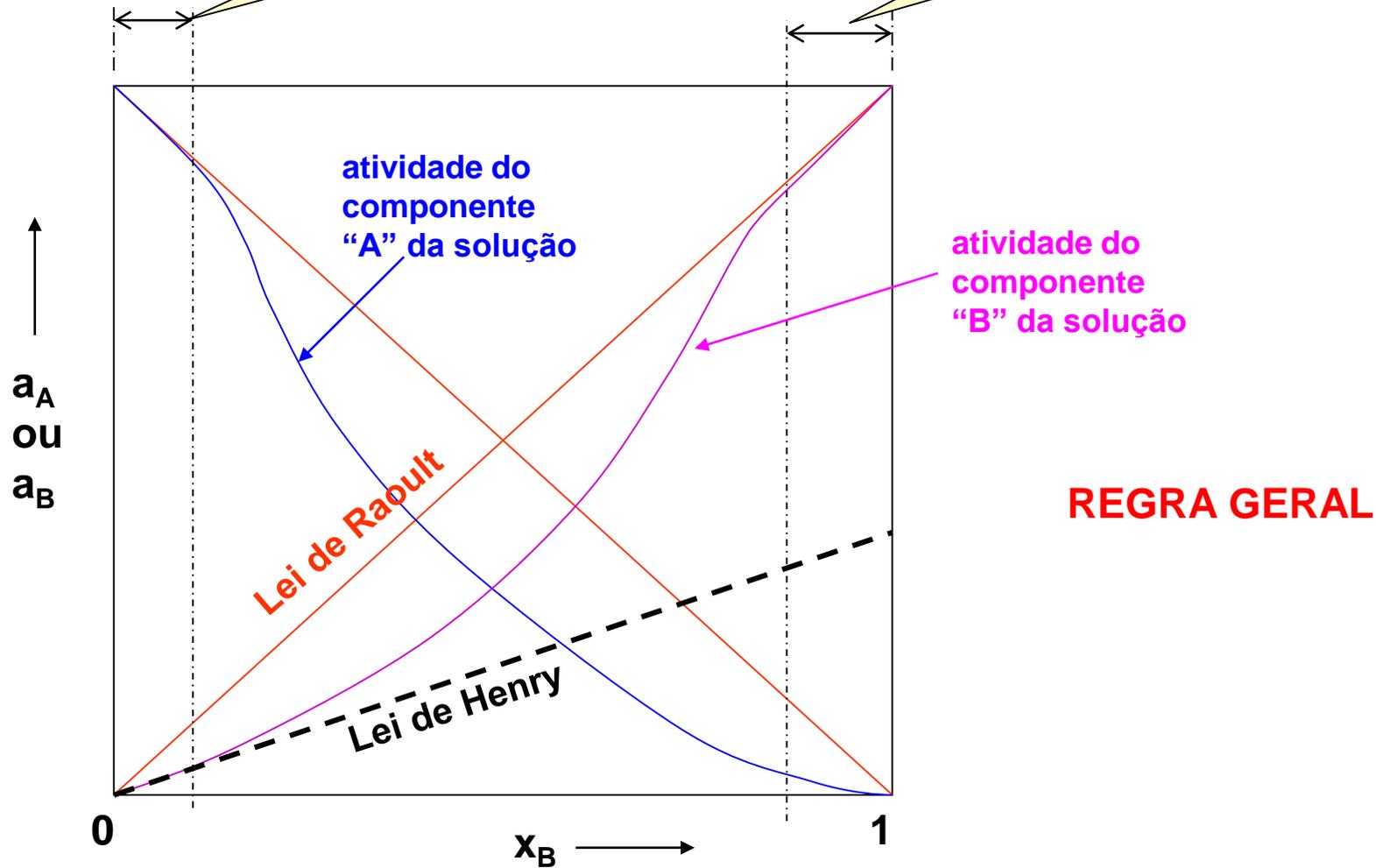
Intervalo de validade da lei de Henry **SOLUÇÃO INFINITAMENTE DILUIDA**

Para um sistema binário A-B com A como solvente
Há somente interações A-A e A-B

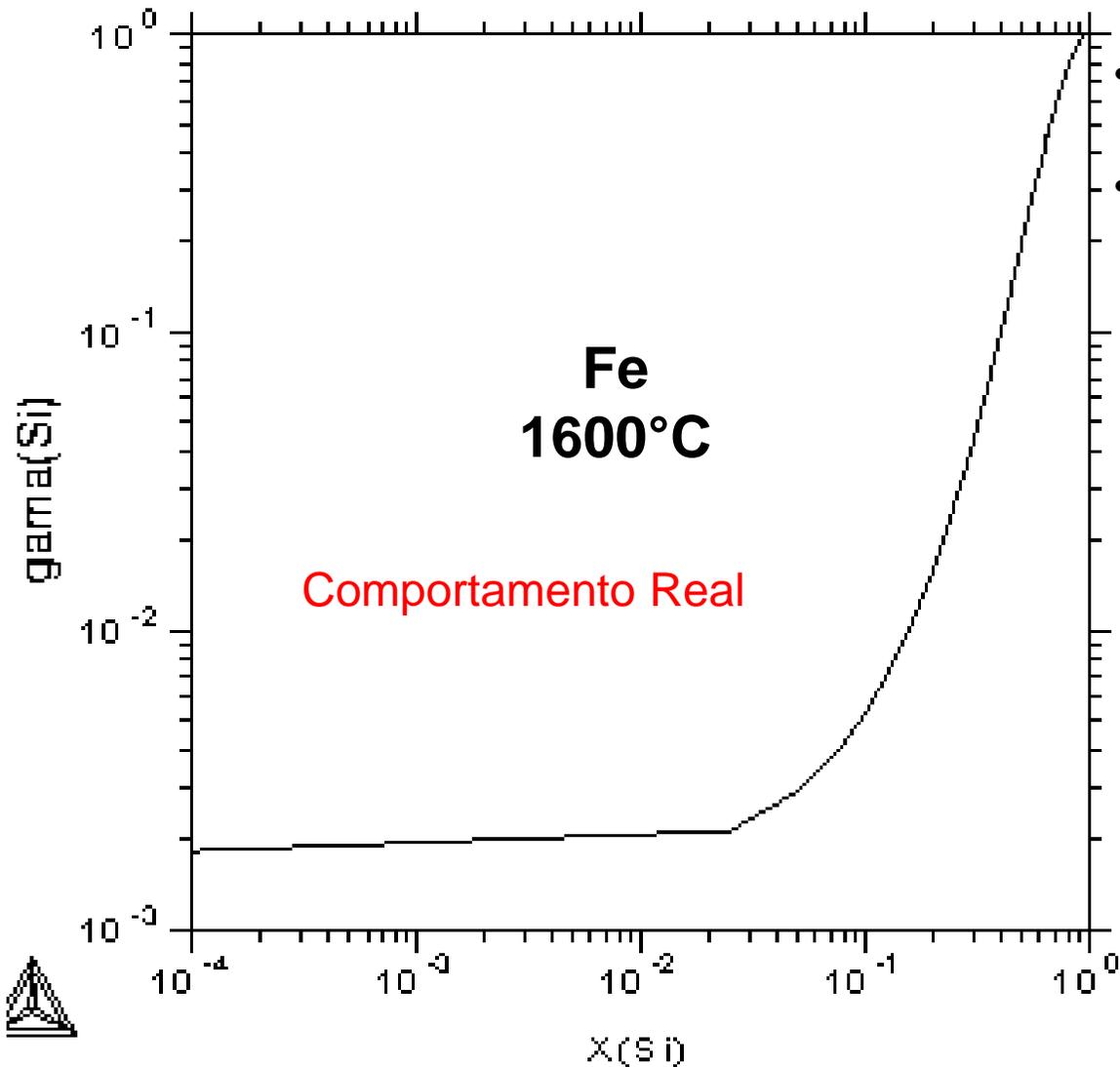


Nesta faixa, a lei de Raoult é válida para o solvente "A" e a lei de Henry para o soluto "B"

Nesta faixa, a lei de Raoult é válida para o solvente "B" e a lei de Henry para o soluto "A"



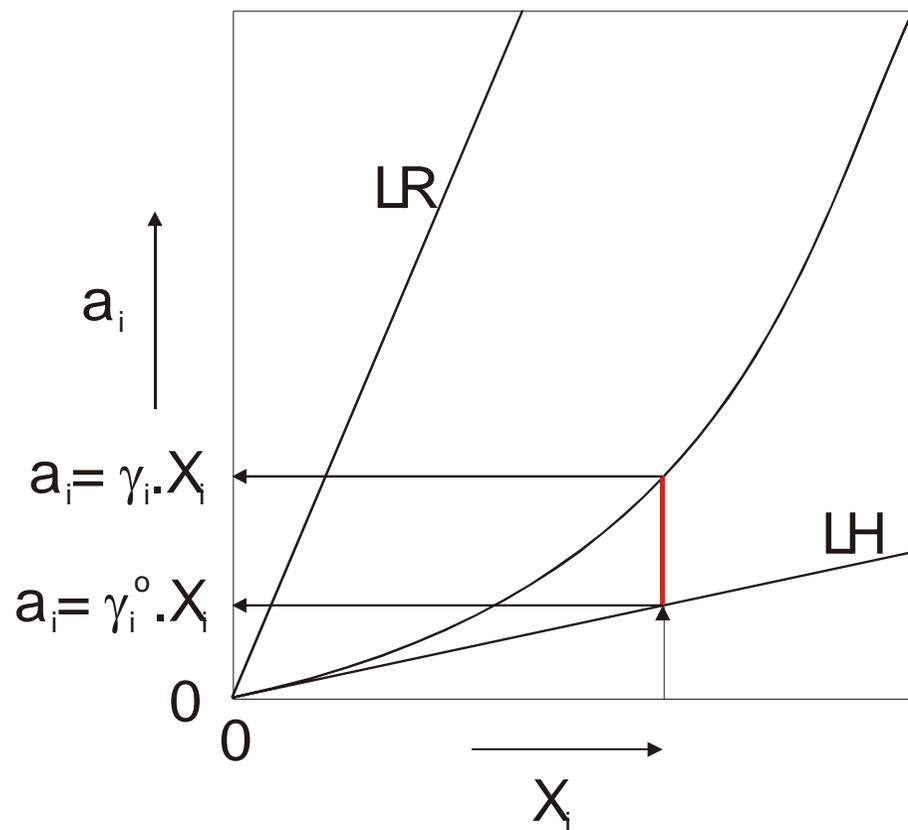
TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES



- Há uma ampla faixa que a LH pode ser considerada
- Não é uma regra



Fora do intervalo de validade da Lei de Henry



Correção da atividade

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^\circ + \sum_{j=1}^n \varepsilon_i^j \cdot x_j$$

**Coeficiente de interação raoultiano
(computa a interação soluto-soluto)**

Para o sistema Fe-Si, a pressão de vapor do Si a 1000°C foi medida, obtendo-se os resultados a seguir. Considerando válidas as propriedades deduzidas para a atividade raoultiana, pede-se:

1. O intervalo de validade da lei de Raoult para o Si;
2. O intervalo de validade da lei de Raoult para o Fe;
3. O valor de γ° do Si;

X_{Si}	p_{Si} (atm)
0,05	0,0225
0,1	0,045
0,15	0,0675
0,2	0,09
0,25	0,1125
0,3	0,1350
0,35	0,1575
0,4	0,18
0,45	0,216
0,5	0,252
0,55	0,315
0,6	0,378
0,65	0,45
0,7	0,522
0,75	0,621
0,8	0,72
0,85	0,765
0,9	0,81
0,95	0,855
1	0,9

X_{Si}	p_{Si} (atm)
0,05	0,0225
0,10	0,045
0,15	0,0675
0,20	0,09
0,25	0,1125
0,30	0,135
0,35	0,1575
0,40	0,18
0,45	0,216
0,50	0,252
0,55	0,315
0,60	0,378
0,65	0,45
0,70	0,522
0,75	0,621
0,80	0,72
0,85	0,765
0,90	0,81
0,95	0,855
1,00	0,9

$$a_{Si} = \frac{p_{Si}}{p_{Si}^o}$$

$$\gamma_{Si} = \frac{a_{Si}}{X_{Si}}$$

X_{Si}	p_{Si} (atm)	a_{Si}	γ_{Si}
0,05	0,0225	0,025	0,5
0,10	0,045	0,05	0,5
0,15	0,0675	0,075	0,5
0,20	0,09	0,1	0,5
0,25	0,1125	0,125	0,5
0,30	0,135	0,15	0,5
0,35	0,1575	0,175	0,5
0,40	0,18	0,2	0,5
0,45	0,216	0,24	0,53
0,50	0,252	0,28	0,56
0,55	0,315	0,35	0,64
0,60	0,378	0,42	0,70
0,65	0,45	0,5	0,77
0,70	0,522	0,58	0,83
0,75	0,621	0,69	0,92
0,80	0,72	0,8	1
0,85	0,765	0,85	1
0,90	0,81	0,9	1
0,95	0,855	0,95	1
1,00	0,9	1	1



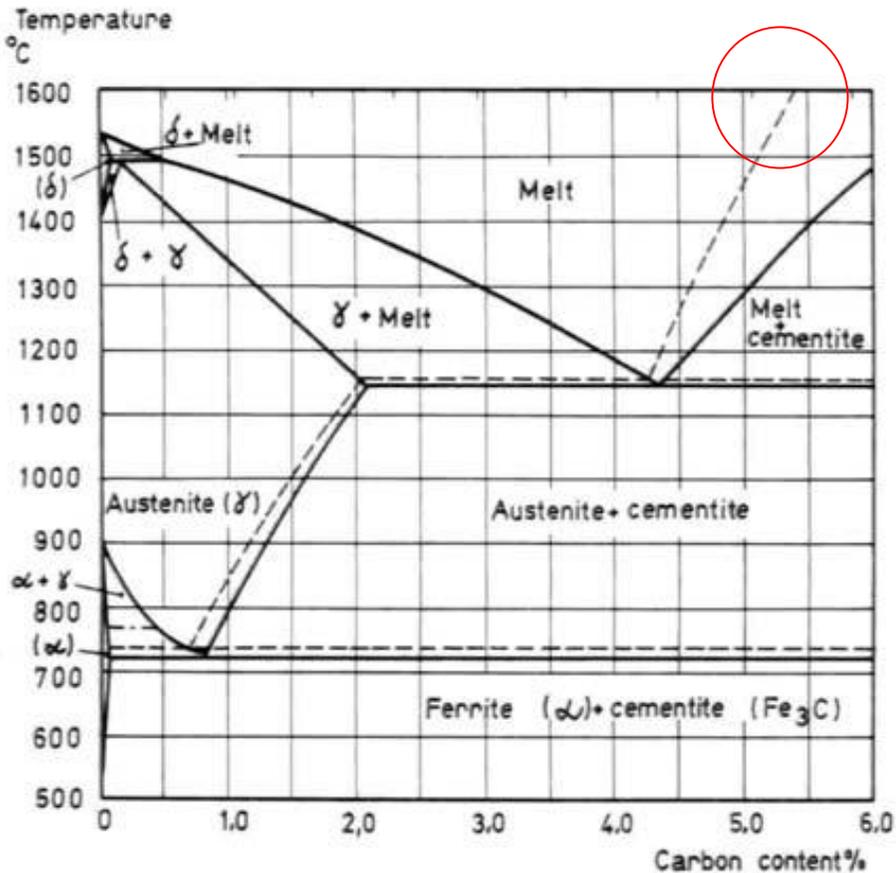
Intervalo de validade da Lei de Henry para o Si
Intervalo de validade da Lei de Raoult para o Fe



Intervalo de validade da Lei de Henry para o Fe
Intervalo de validade da Lei de Raoult para o Si

Determinar o limite de solubilidade do C no Fe líquido e compare com o valor do diagrama de equilíbrio.

Dados: $\gamma_C^0 = 0,57$; $\varepsilon_C^C = 7,8$



$$a_C = \gamma_C \cdot X_C = 0,57 \cdot X_C = 1$$

$$\therefore X_C = 1,754$$

???????

$$\ln \gamma_C = \ln \gamma_C^0 + \varepsilon_C^C \cdot X_C$$

$$\ln \gamma_C = \ln 0,57 + 7,8X_C$$

$$X_C = 0,25 \Rightarrow \%C = 6,7$$

No diagrama: %C=5,5

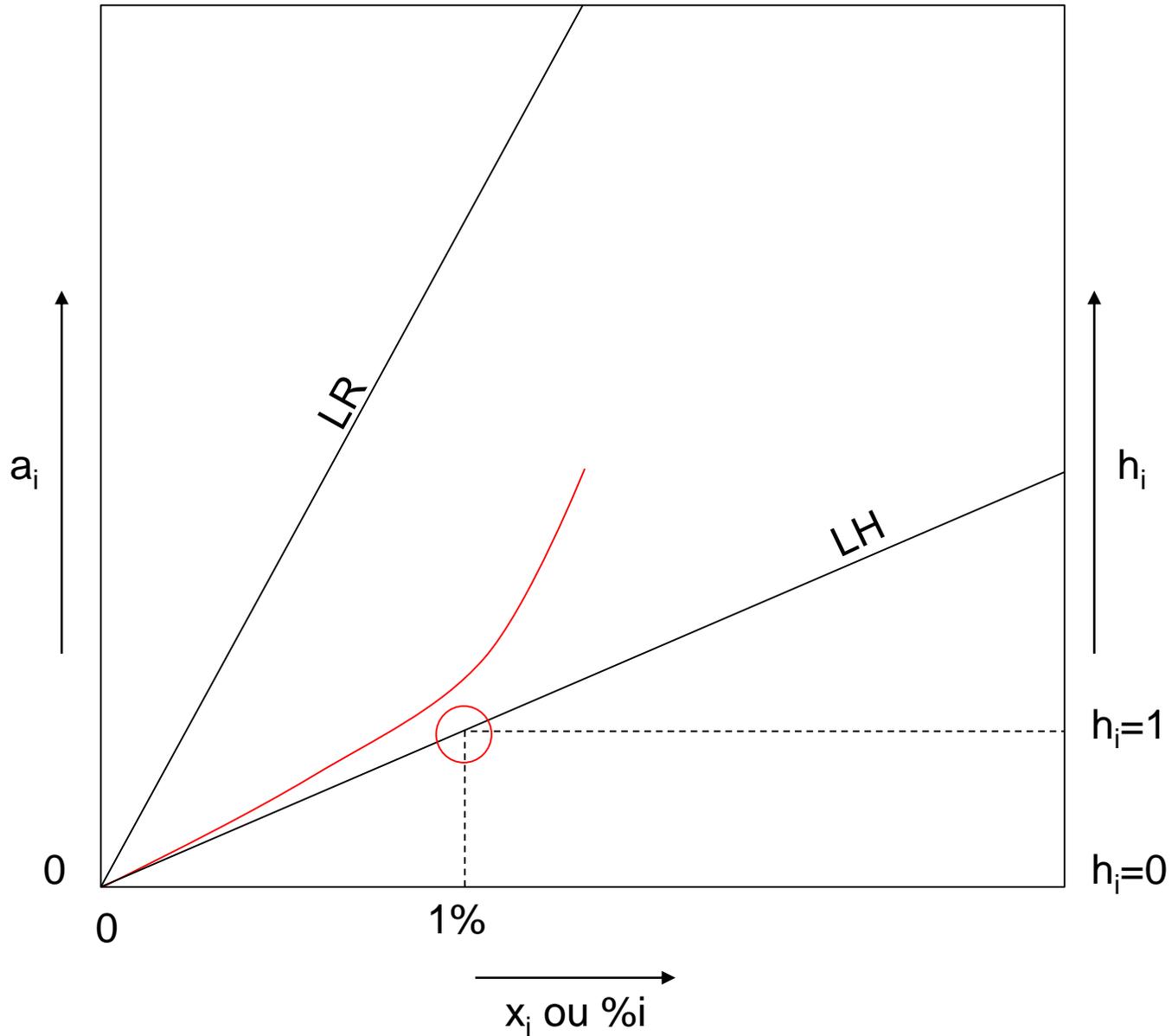
ESCALAS DE ATIVIDADE -HENRIANA-

- A referência raoultiana está muito distante das situações usuais (soluções diluídas)
- A concentração em x_i não é comum do ponto de vista tecnológico
- Escala baseada ou referenciada na Lei de Henry
 - É válida para as soluções infinitamente diluídas
 - Consideram-se duas concentrações de referência
 - 1% (mais utilizada em metalurgia e materiais): **h**
 - 1 molar: **a'**
- Dever ser sempre lembrado que as tabelas de energia livre sempre consideram o estado raoultiano (i puro ou $p_i=1\text{atm}$)

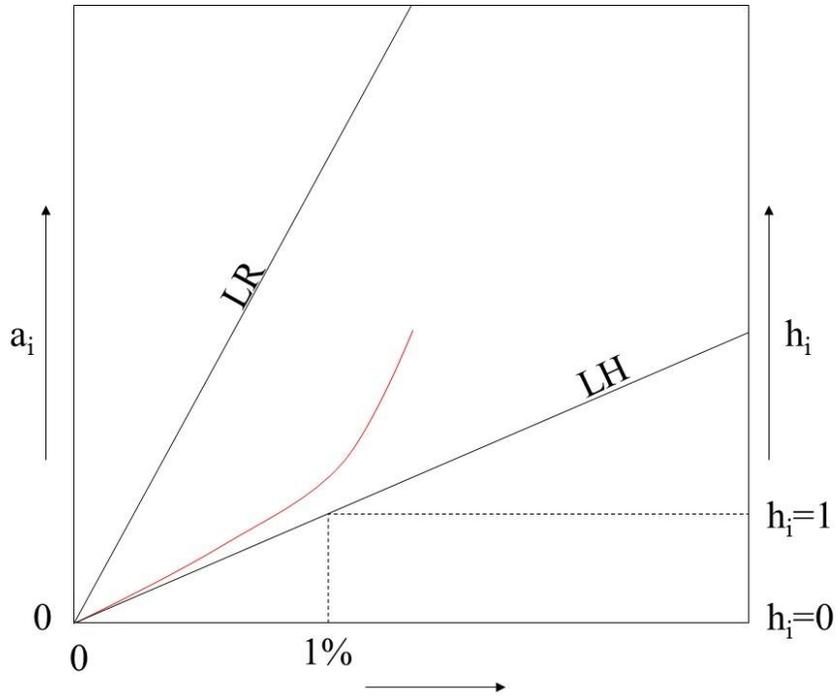
ESCALA HENRIANA- 1%



METMAT



ESCALA HENRIANA- 1%



$$a_i^{1\%} = \frac{x_i \cdot P_{\text{Total}}}{x_i^{1\%} \cdot P_{\text{Total}}} = \frac{x_i}{x_i^{1\%}}$$

$$a_i^{1\%} = \frac{\%i}{\%i^{1\%}}$$

$$a_i^{1\%} = \frac{p_i}{p_i^{1\%}}$$

$$h_i = \%i$$

Válida a LH



ESCALA HENRIANA

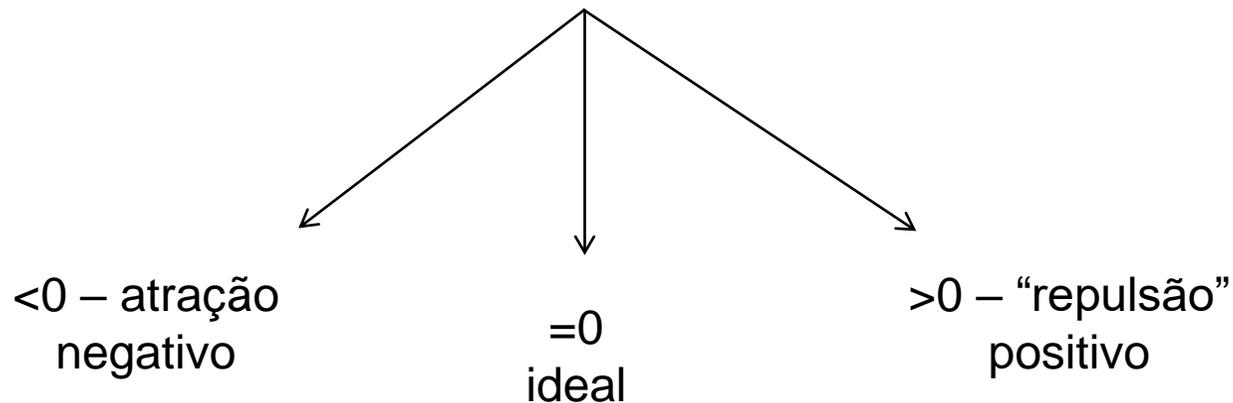
$$i_{\text{raoultiano}} = i_{\text{henriano}}$$

Element, i^\dagger	$\gamma_i^0(1873)^*$	M (pure) = M(<i>i.d.</i> , X, liq.) $\Delta G(x)$, cal/g atom	M (pure) = M(<i>i.d.</i> , wt.-%, liq.) $\Delta G(\%)$, cal/g atom	Ref. and Notes
Ag (<i>l</i>)	200	19 700	19 700 - 10.46T	11, 2; from solubility data, regular solution is assumed.
Al (<i>l</i>)	0.029	-15 100 + 1.03T	-15 100 - 6.67T	19
B (<i>s</i>)	0.022	-15 600 + 0.71T	-15 600 - 5.15T	29; from solubility of BN, using values for nitrogen given below.
C (<i>gr</i>)	0.57	5 400 - 4.0T	5 400 - 10.1T	42, 2
Ca (<i>v</i>)	2240	- 9 430 + 20.3T	- 9 430 + 11.8T	20; from solubility data, regular solution is assumed.
Co (<i>l</i>)	1.07	240	240 - 9.26T	82, 2; regular solution is assumed.
Cr (<i>l</i>)	1.0	0	- 9.01T	87, 86, 88, 89; liquid Fe-Cr alloys ideal at low Cr concentration.
Cr (<i>s</i>)	1.14	4 600 - 2.19T	4 600 - 11.20T	
Cu (<i>l</i>)	8.6	8 000	8 000 - 9.41T	93, 2
1/2 H ₂ (<i>g</i>)	—	—	8 720 + 7.28T	95, 96, 2; $\Delta G^\circ(\text{ppm}) = 8,720-11.02T$
Mn (<i>l</i>)	1.3	976	976 - 9.12T	125, 126, 2
Mo (<i>l</i>)	1	0	- 10.23T	Ideal behaviour assumed.
Mo (<i>s</i>)	1.86	6 600 - 2.29T	6 600 - 12.52T	Ideal behaviour of liquid solution, transfer of standard state.
1/2 N ₂ (<i>g</i>)	—	—	860 + 5.71T	135
Nb (<i>l</i>)	1.0	0	- 10.2	See Mo above.
Nb (<i>s</i>)	1.4	5 500 - 2.3T	5 500 - 12.5	
Ni (<i>l</i>)	0.66	- 5 000 + 1.80T	- 5 000 - 7.42T	164, 2
1/2 O ₂ (<i>g</i>)	—	—	-28 000 - 0.69T	168
1/2 P ₂ (<i>g</i>)	—	—	-29 200 - 4.6T	218
Pb (<i>l</i>)	1400	50 800 - 12.7T	50 800 - 25.4T	21; calculated from data on solubility.
1/2 S ₂ (<i>g</i>)	—	—	-32 280 + 5.6T	72
Si (<i>l</i>)	0.0013	-31 430 + 3.64T	-31 430 - 4.12T	16, 243
Sn (<i>l</i>)	2.8	3 820	3 820 - 10.62T	244; regular solution assumed.
Ti (<i>l</i>)	0.037	-11,100	-11 000 - 8.85T	19; regular solution assumed.
Ti (<i>s</i>)	0.038	- 7 440 - 1.90T	- 7 440 - 10.75T	19
U (<i>l</i>)	0.027	-13 400	-13 400 - 12.0T	24; regular solution assumed.
V (<i>l</i>)	0.08	-10 100 + 0.37T	-10 100 - 8.6T	28
V (<i>s</i>)	0.1	- 4 950 - 1.93T	- 4 950 - 10.9T	
W (<i>l</i>)	1	0	- 11.5T	Assumed ideal liquid solution.
W (<i>s</i>)	1.2	+ 7 500 - 3.65T	+ 7 500 - 15.2T	
Zr (<i>l</i>)	0.037	-12 200	-12 200 - 10.13T	γ_{Zr}^0 assumed equal to γ_{Ti}^0 , and regular solution assumed.
Zr (<i>s</i>)	0.043	- 8 300 - 1.82T	- 8 300 - 11.95T	

$$* \gamma_i^0 = \lim_{X_i \rightarrow 0} a_i/X_i$$

† The letters in parentheses indicate the standard states used. All are of one atmosphere pressure.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$$



Exemplo

Determinar a atividade raoultiana do silício numa liga líquida Fe-Si a 1600°C contendo 1%Si. Admitir válida a lei de Henry para o Si.

$$\{Si\} = \underline{Si} \quad \Delta G^\circ = -31430 - 4,12T(\text{cal/mol})$$

$$\Delta G^\circ = -3,91 \times 10^4 \text{ cal/mol} \quad K = \frac{h_{Si}}{a_{Si}} = \frac{1}{a_{Si}} = 3,7 \times 10^4$$

$$a_{Si} = 2,7 \times 10^{-5}$$



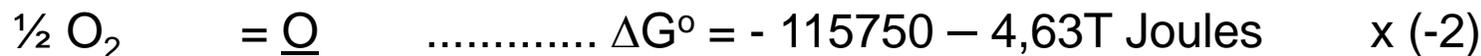
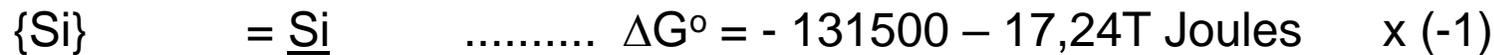
Exemplo:

Si e O dissolvidos no aço reagem entre si formando SiO_2 puro sólido a 1600°C . Qual é o valor de ΔG° desta reação? Supondo válida a LH para o Si e O, qual é o %O em equilíbrio com 0,5% Si?



reações e valores tabelados

		$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - \Delta S^\circ T$		
		$-\Delta H^\circ$	$-\Delta S^\circ$	ΔG°
		kJ mol^{-1}	$\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$\pm \text{kJ}$
(a)	$\langle \text{Si} \rangle = \{\text{Si}\}$	-49.3	30.0	2
(b)	$\{\text{Si}\} + \frac{1}{2}(\text{O}_2) = (\text{SiO})$	154.7	-52.5	12
(c)	$\langle \text{Si} \rangle + (\text{O}_2) = \langle \text{SiO}_2 \rangle$	902.3	172.9	12
(d)	$\{\text{Si}\} + (\text{O}_2) = \langle \text{SiO}_2 \rangle$	952.5	202.8	12



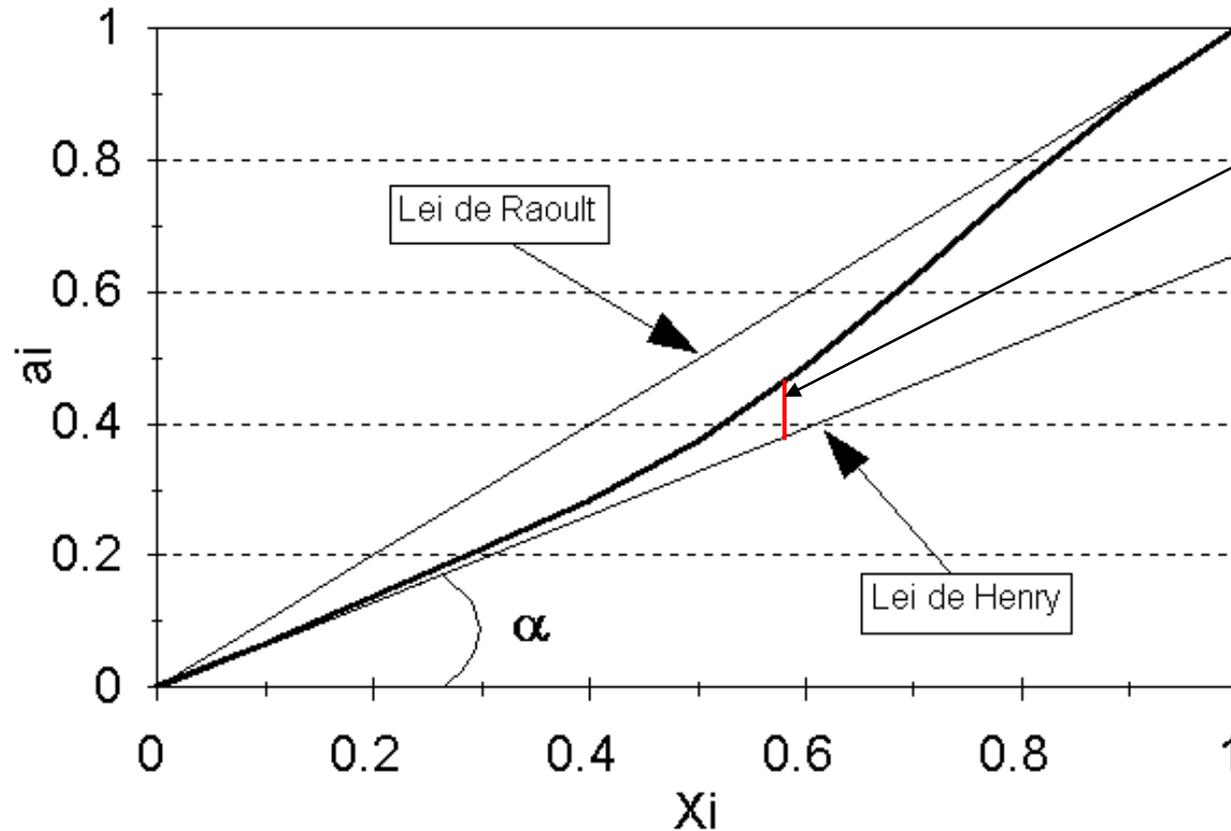


Componente	Estado de referência	Escala de atividade a usar
<u>Si</u>	Dissolvido no Fe líquido a 1%	henriana
<u>O</u>	Dissolvido no Fe líquido a 1%	henriana
SiO ₂	Puro sólido	raoultiana

$$K = \frac{a_{\langle \text{SiO}_2 \rangle}}{h_{\text{Si}} \cdot h_{\text{O}}^2} = \frac{1}{\% \text{Si} \cdot \% \text{O}^2} = \frac{1}{0,5 \cdot \% \text{O}^2} = 2,93 \times 10^4$$

$$\% \text{O} = 8,26 \times 10^{-3} \% = 83 \text{ ppm}$$

ESCALAS DE ATIVIDADE -HENRIANA-

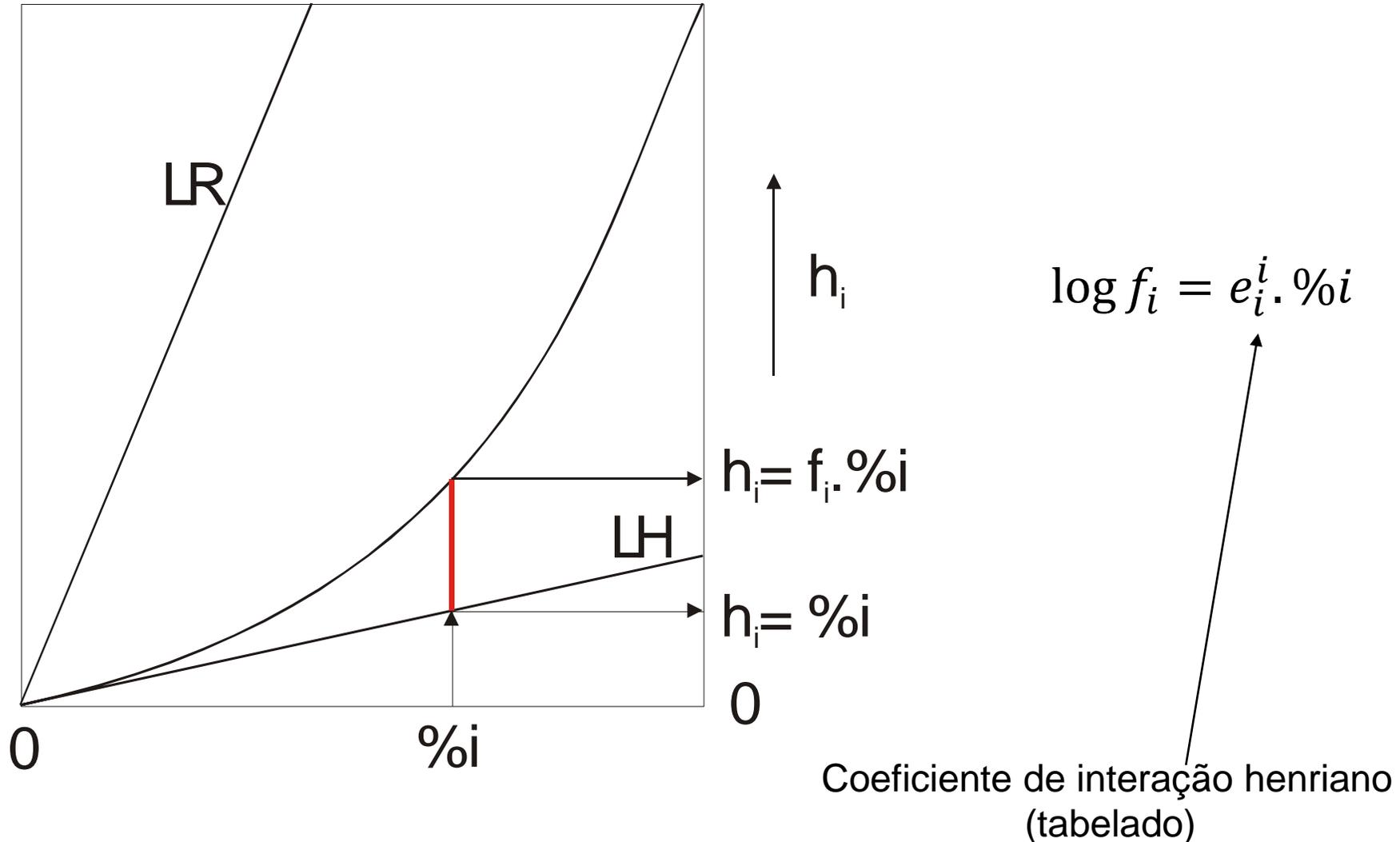


Como compensar?

$$h_i = f_i \cdot \%i$$

f_i = coeficiente de atividade henriano

ESCALAS DE ATIVIDADE -HENRIANA-



Conversão de escalas de atividade



geometricamente,

$$\frac{a'_B}{a''_B} = \frac{h'_B}{h''_B}$$

$$\frac{\gamma^o \cdot X_B}{\gamma \cdot X_B} = \frac{1 \cdot \%B}{f_B \cdot \%B}$$

$$f_B = \frac{\gamma_B}{\gamma_B^o}$$

$$\frac{h_B}{a_B} = \frac{f_B \cdot \%B}{\gamma_B \cdot X_B} = \left(\frac{f_B \cdot \%B}{\gamma_B \cdot X_B} \right)_{X_B \rightarrow 0} = \frac{1}{\gamma_B^o} \cdot \left(\frac{\%B}{X_B} \right)_{X_B \rightarrow 0}$$

h_B

4

3

h_B'' → 2

h_B' → 1

$$X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{\frac{m_B}{M_B}}{\frac{m_A}{M_A} + \frac{m_B}{M_B}} = \frac{\frac{\%B}{M_B}}{\frac{\%A}{M_A} + \frac{\%B}{M_B}}$$

para %B → 0%, %A → 100%

$$X_B = \frac{\frac{\%B}{M_B}}{\frac{100}{M_A} + \frac{0}{M_B}} = \frac{\frac{\%B}{M_B}}{\frac{100}{M_A}}$$

$$X_B = \frac{\%B \cdot M_{solvente}}{100 \cdot M_B}$$

$$\frac{\%B}{100} = \frac{X_B \cdot M_B}{X_B \cdot M_B + X_{solv} \cdot M_{solv}}$$

$$\left(\frac{\%B}{X_B} \right)_{X_B \rightarrow 0} = \frac{100 \cdot M_B}{M_{solvente}}$$

$$\frac{h_B}{a_B} = \frac{100 \cdot M_B}{\gamma_B^o \cdot M_{solv}}$$

Aplicável somente na faixa de validade da lei de Henry

Sistemas Multicomponentes

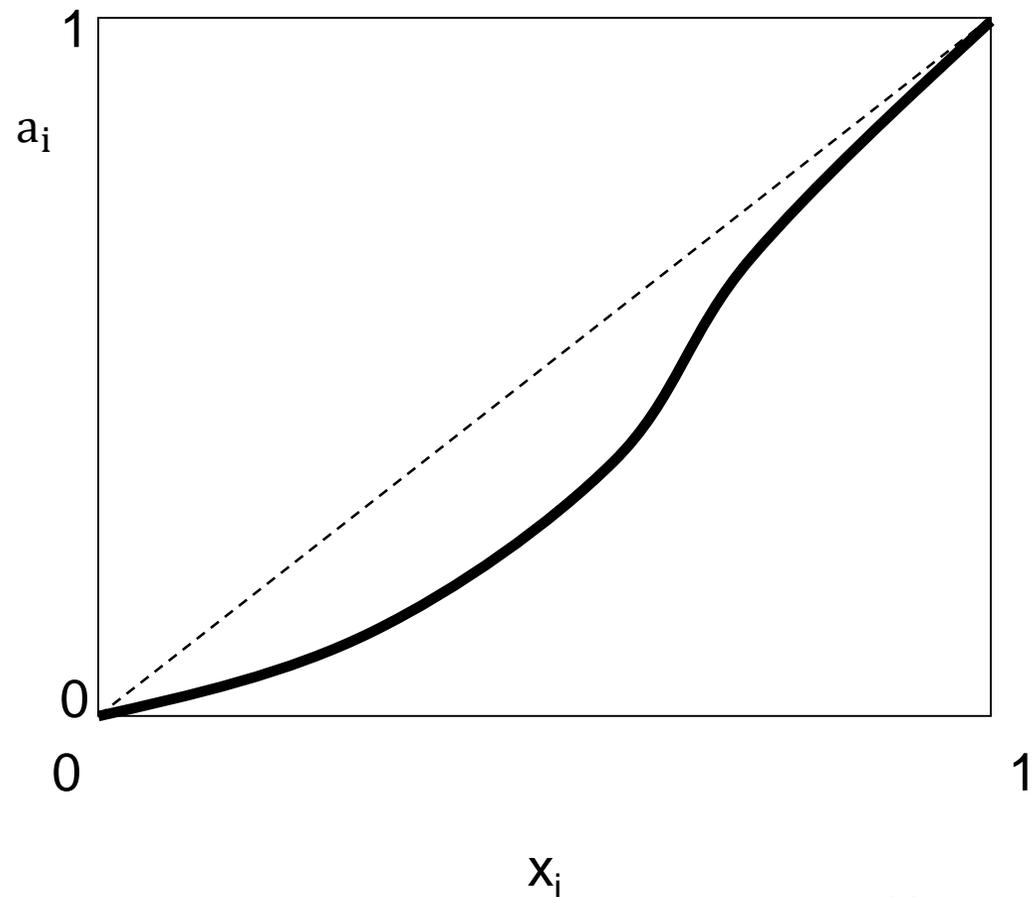
- Tratamento anterior:
Soluções **Binárias**
Diluídas

- Exemplo:
Fe-C

- $a_C = f(x_C)$

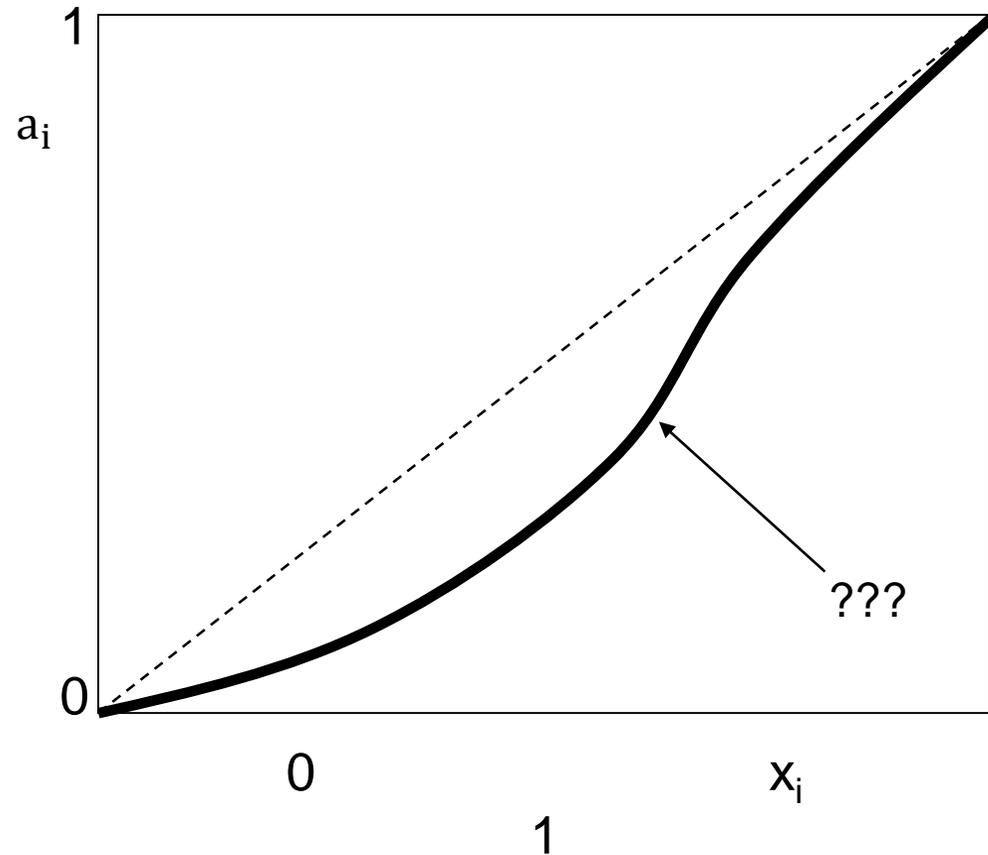
ou

- $\gamma_C = f(x_C)$



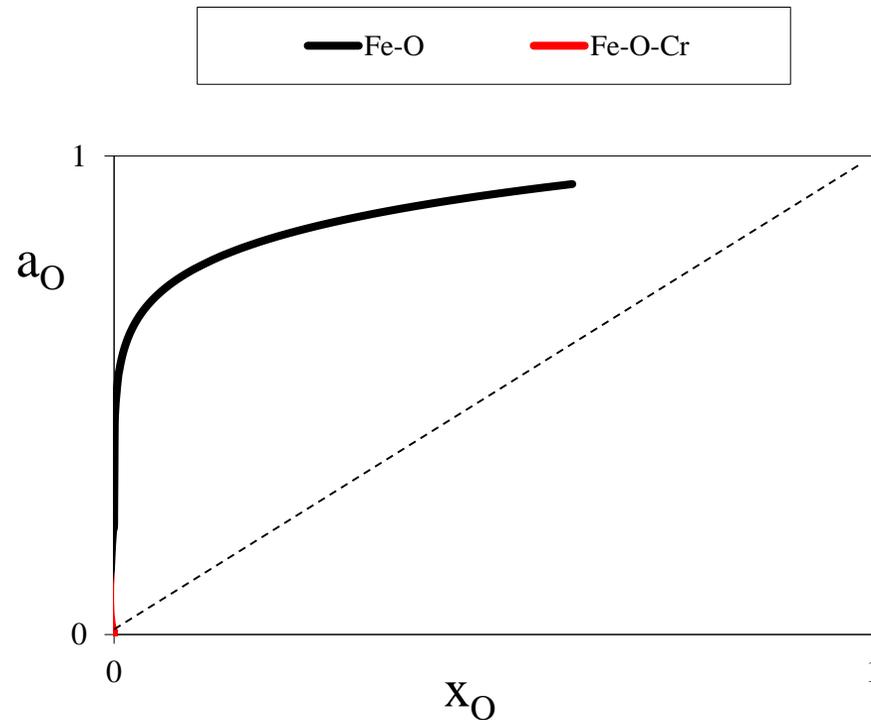
Sistemas Multicomponentes

- Exemplo:
 - Fe-C-S-P-Mn-Si
- $a_C = f(x_C, x_S, x_P, x_{Mn}, x_{Si})$
OU
- $\gamma_C = f(x_C, x_S, x_P, x_{Mn}, x_{Si})$
- A introdução de um novo soluto, modifica a energia de **ligação** entre os componentes, ou seja, gera soluções com diferentes ΔH_m
 - Altera os desvios...
 - Altera γ_C



Sistemas Multicomponentes

- Exemplo:
 - Fe-C-S-P-Mn-Si
- $a_C = f(x_C, x_S, x_P, x_{Mn}, x_{Si})$
- OU
- $\gamma_C = f(x_C, x_S, x_P, x_{Mn}, x_{Si})$
- A introdução de um novo soluto, modifica a energia de **ligação** entre os componentes, ou seja, gera soluções com diferentes ΔH_m
 - Altera os desvios...
 - Altera γ_C



Sistemas Reais

	C	Mn	P	S	Si	Al	Cr	Ni
I	0,04	1,52	0,005	0,001	0,33	0,035	0,16	0,012
II	0,07	1,52	0,021	0,003	0,21	0,043	0,02	0,19

Sistemas Multicomponentes

- Wagner, Carl*
 - Estudou o efeito dos **demais solutos** sobre um determinado **soluto**.
 - Para isso, utilizou a variação do **coeficiente de atividade**.
 - Para o **solvente A**, que contém os **solutos B, C, D, E...** qual é o **efeito dos solutos C, D, E... sobre B**
 - Identificou a função:

$$\gamma_B = f(x_B, x_C, x_D, x_E \dots)$$

Sistemas Multicomponentes

- Procedimento de Wagner:
 - Desenvolvimento em Série de Taylor* da função $\ln \gamma_B$ para um Sistema Multicomponente, A-B-C-D-E-...
- Resulta:

$$\ln \gamma_B = \ln \gamma_B^0 + x_B \varepsilon_B^B + x_C \varepsilon_B^C + x_D \varepsilon_B^D + x_E \varepsilon_B^E$$

Esta expressão fornece a função *Coefficiente de Atividade* através dos *Parâmetros de Interação* dos demais solutos sobre o soluto de interesse ponderados pela composição química do sistema.

Para escala de atividade *Henryana*
 $\%(h_B)$

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

Considerando os parâmetros de interação de 2ª ordem, tem-se:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^o + \sum_{j=i}^n \varepsilon_i^j \cdot X_j + \sum_{j=i}^n \rho_i^j \cdot X_j^2 + \sum_j^{n-1} \sum_{k>j}^n \rho_i^{j,k} \cdot X_j \cdot X_k$$

$$\log f_i = \sum_{j=i}^n e_i^j \cdot \%j + \sum_{j=i}^n r_i^j \cdot \%j^2 + \sum_j^{n-1} \sum_{k>j}^n r_i^{j,k} \cdot \%j \cdot \%k$$

O último termo pode ser desprezado por sua pequena influência e disponibilidade

A partir de ϵ_B^j calcula-se e_B^j através das relações:

$$\epsilon_B^j = \frac{230,3 \cdot \text{Mol}j}{\text{Mol}A} \cdot e_B^j$$

$$\epsilon_B^j = \epsilon_j^B$$

$$\text{Mol}j \cdot e_B^j = \text{Mol}B \cdot e_j^B$$

$$x_j = \frac{\%j \cdot \text{Mol}A}{100 \cdot \text{Mol}j}$$



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	—	—	—	—	—	—	—	—
Mg	—	—	—	—	—	(0.15)	—	—
Mn	—	—	—	—	—	-0.07	—	—
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	—	—	—	—	—	—	—	—
Sn	—	0.058	—	—	0.20	0.18*	-0.067	—
Sr	—	—	—	—	—	0.37	—	—
Ta	—	—	—	—	—	-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	$-34740/T + 11.95$	—	—	—	—	—

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	0
C	-0.0007	-0.0001	—	—	0.0074*	—	—	—	—
Ca	0.0007	—	—	—	0.012	—	0	—	—
Co	—	—	—	—	—	—	0	0	—
Cr	—	—	—	—	—	—	—	0	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 $r_{Al}^{Al} = 0.17/T - 0.0011$

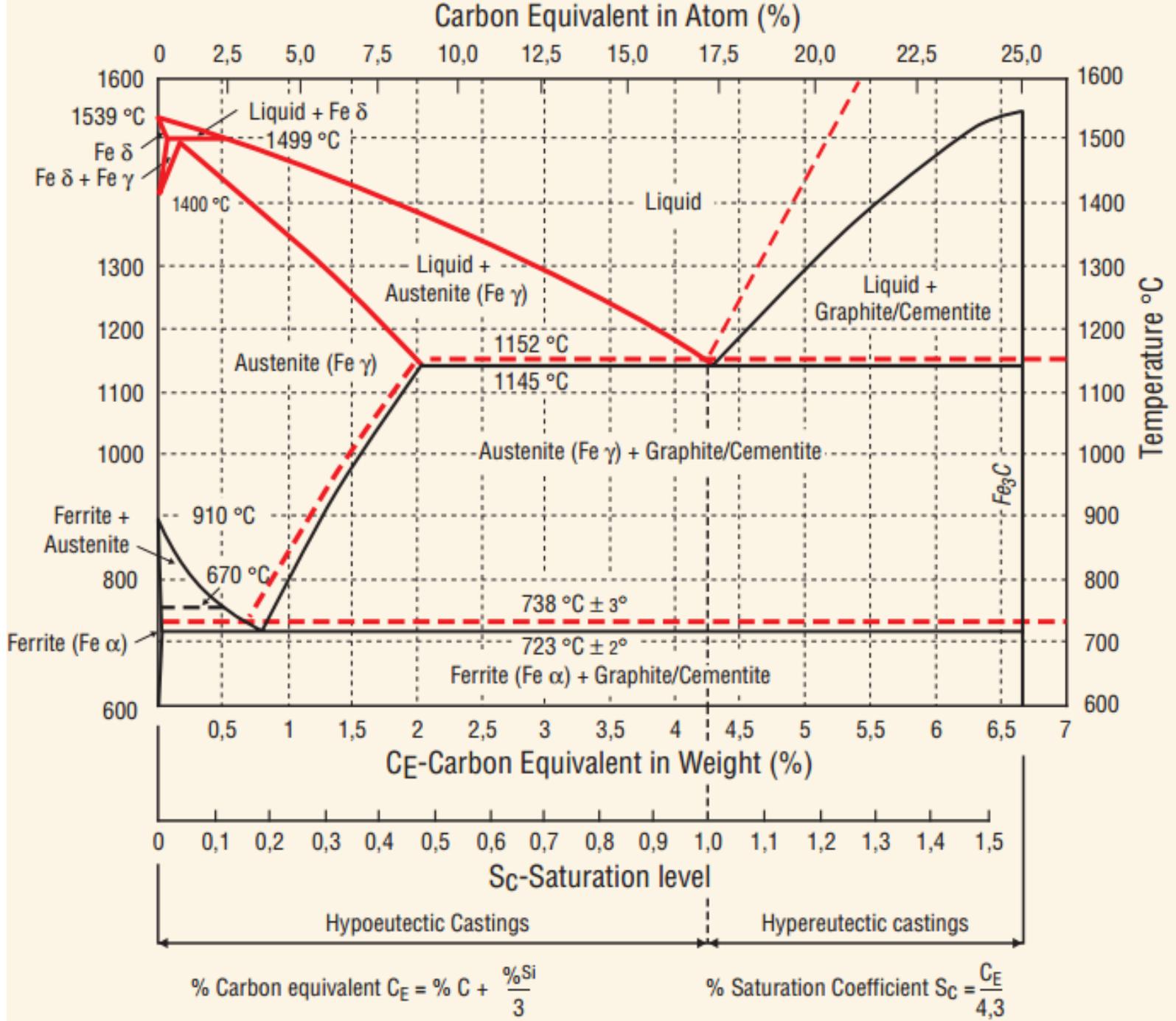
$r_C^C = 8.94T + 0.0026$

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

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

$i \rightarrow j$	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	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cr	—	—	—	—	0	—	—	—	0	—	0.0025	—
Cu	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

- Determinar o ΔG° de dissolução do C no Fe a partir dos dados extraídos do diagrama de equilíbrio estável Fe-C e sabendo que $e_C^C=0,14$



Exercícios

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: $f_S = 1$

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

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

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

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

Fe-0,05% S

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

$$h_{S,gusa} = f_S \cdot \%S; \text{mas, } f_S = f(\%S, \%Si, \%C, \%Mn)$$

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

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

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

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

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?

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

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

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

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

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

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

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

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

PARA CASA

8. Calcule a solubilidade do H no Fe (em ppm) para 1 atm de pressão de H_2 a $1600^\circ C$. Admita válida a lei de Henry para o H no Fe. Qual o efeito dos seguintes elementos de liga (separadamente) nesta solubilidade [60]

1% Mg

1% Mn

1% Ti

1% Si