



TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL

Thermo-Calc

Flávio Beneduce



Banco de dados

- Devem descrever termodinamicamente todas as fases do sistema considerado
- Utilizam modelos termodinâmicos:
 - Modelo da solução regular
 - Formalismo de Wagner
 - Modelo quase-químico (com modificações)
 - Modelo do líquido associado
 - Modelo do composto energético (CEF) ou das sub-redes: permite intersticiais
 - Modelo substitucional
 - Modelo iônico
 - ...

SOLUÇÃO REGULAR

$$\Delta G^E = X_A \cdot X_B \cdot \sum L_V^T \cdot (X_A - X_B)^V$$

```

LIQUID
EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER_MUGGIANU
CONSTITUENTS: CU,NI

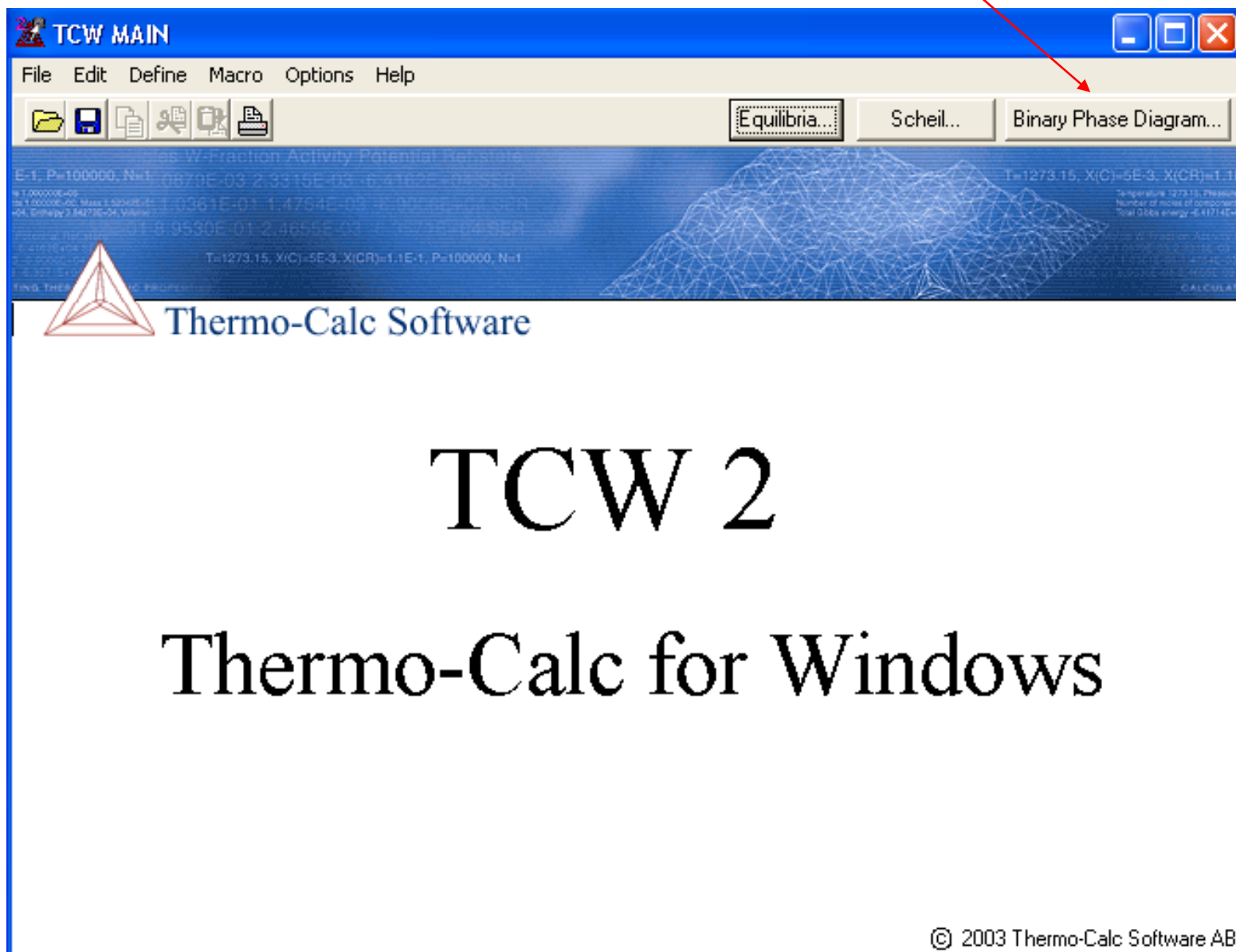
G<LIQUID, CU;0>-H298<FCC_A1, CU;0> =
  298.15<T< 1358.02: +12964.84-9.510243*T-5.83932E-21*T**7+GHSERCU
  1358.02<T< 3200.00: +13495.4-9.920463*T-3.64643E+29*T**(-9)
+GHSERCU
G<LIQUID, NI;0>-H298<FCC_A1, NI;0> =
  298.15<T< 1728.00: +11235.527+108.457*T-22.096*T*LN(T)
-.0048407*T**2-3.82318E-21*T**7
  1728.00<T< 3000.00: -9549.775+268.598*T-43.1*T*LN(T)
L<LIQUID, CU, NI;0> = +11760+1.084*T
L<LIQUID, CU, NI;1> = -1671.8

```

$$G_m = X_{Cu} \cdot G_{Cu}^{liq} + X_{Ni} \cdot G_{Ni}^{liq} + R \cdot T \cdot [X_{Cu} \cdot \ln(X_{Cu}) + X_{Ni} \cdot \ln(X_{Ni})] + X_{Cu} \cdot X_{Ni} \cdot [L_0 \cdot (X_{Cu} - X_{Ni})^0 + L_1 \cdot (X_{Cu} - X_{Ni})^1]$$



CALCULANDO DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO DE FASES



TCW MAIN

File Edit Define Macro Options Help

Equilibria... Scheil... Binary Phase Diagram...

Thermo-Calc Software

TCW 2

Thermo-Calc for Windows

© 2003 Thermo-Calc Software AB



Só BIN e COST

Selecciona os elementos

TCW BINARY PHASE DIAGRAM

Periodic Table | Phases

Database: **BIN**

BIN SGTE binary database 1992

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									
* Lanthanide series:			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
** Actinide series:			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Phase Diagram | G-curves... | A-curves... | Phase Fraction... | Cancel | Help



TCW MATERIAL

Periodic Table | Macro

TDB Database | Components | Phases | Constituents

Append Database

Database: SSOL

Database Description: SSOL SGTE solution database 1992

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									
* Lanthanide series		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
** Actinide series		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Selected Elements:

OK Cancel Help



TCW MATERIAL

Periodic Table | Macro

TDB Database | Components | Phases | Constituents

Append Database

Database: SSOL

Database Description: SSOL SGTE solution database 1992

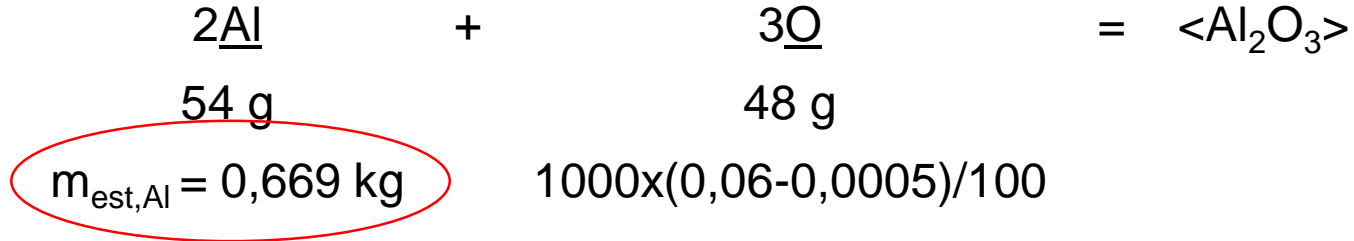
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									
* Lanthanide series		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
** Actinide series		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Selected Elements:

OK Cancel Help

Desoxidação do aço com Al

Quanto Al é necessário para desoxidar 1000 kg de aço contendo 600 ppm de O (600 g) até chegar a 5 ppm em solução no Fe líquido a 1600°C?



$$K = \frac{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{h_{\text{Al}}^2 \cdot h_{\text{O}}^3} = \frac{1}{f_{\text{Al}}^2 \cdot \% \text{Al}^2 \cdot f_{\text{O}}^3 \cdot \% \text{O}^3} = \frac{1}{f_{\text{Al}}^2 \cdot \% \text{Al}^2 \cdot f_{\text{O}}^3 \cdot 0,0005^3} = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{R \cdot T}\right)$$

$$\log f_{\text{Al}} = \% \text{Al} \cdot e_{\text{Al}}^{\text{Al}} + \% \text{O} \cdot e_{\text{Al}}^{\text{O}}$$

$$\% \text{Al}_{\text{equilíbrio}} = 0,03\%$$

$$m_{\text{Al, equilíbrio}} = 0,3 \text{ kg}$$

$$\log f_{\text{O}} = \% \text{O} \cdot e_{\text{O}}^{\text{O}} + \% \text{Al} \cdot e_{\text{O}}^{\text{Al}}$$

$$m_{\text{Al, total}} = 0,969 \text{ kg}$$



TCW MAIN

File Edit Define Macro Options Help

Equilibria... Scheil... Binary Phase Diagram...

Thermo-Calc Software

TCW 2

Thermo-Calc for Windows

© 2003 Thermo-Calc Software AB

TCW MATERIAL

Periodic Table Macro

TDB Database Components Phases Constituents

Append Database Database

SLAG

Database Description

SLAG SLAG database from v.N

H																	He				
Li	Be															B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg															Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt													
* Lanthanide series:			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu					
** Actinide series:			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				

Selected Elements: FE AL O

OK Cancel Help



TCW CONDITIONS

Number of Missing Conditions:

Temperature: C

Pressure: Pa

System Size: g

All Defined Conditions:

- T=1873.15
- P=100000**
- B=1000
- W(O)=6E-4

Fixed Phases:

Component	Value	Unit
AL		Default
FE		Default
O	0.06	Default

Buttons: OK, Apply, Cancel, Help

TCW MATERIAL

Periodic Table | Macro

TDB Database | Components | Phases | Constituents

Rejected Phases:

- GAS:G
- FEOLIQ

Selected Phases: (FE0)1

- FE_LIQUID:L
- SLAG:L
- AL2O3
- FE2O3
- WUSTITE
- FE0_AL2O3**

Buttons: OK, Cancel, Help



TCW CONDITIONS

Number of Missing Conditions:

Temperature: C

Pressure: Pa

System Size: g

All Defined Conditions

```
T=1873.15  
P=100000  
B=1000  
w(O)=6E-4
```

Fixed Phases

Set Reference State Components | Enter Symbols State Functions | Set Start Values Phases

For Amount:

Gibbs Energy per mole

Helmholtz Energy per mole

Enthalpy per mole

Entropy per mole

Volume per mole

User Defined Conditions

```
w(fe_liq,o)=0,000005
```

TCW CONDITIONS

Number of Missing Conditions:

Temperature: C

Pressure: Pa

System Size: g

All Defined Conditions:

```
T=1873.15  
P=100000  
B=1000  
W(O)=6E-4  
W(Fe_LIQUID,O)=5E-6
```

Delete

Fixed Phases:

Set Reference State	Enter Symbols	Set Start Values
Components	State Functions	Phases
		For Amount:
Gibbs Energy	<input type="text"/>	<input type="text" value="per mole"/>
Helmholtz Energy	<input type="text"/>	<input type="text" value="per mole"/>
Enthalpy	<input type="text"/>	<input type="text" value="per mole"/>
Entropy	<input type="text"/>	<input type="text" value="per mole"/>
Volume	<input type="text"/>	<input type="text" value="per mole"/>

User Defined Conditions:

Map/Step Definition... Macro Management..

OK Apply Cancel Help



$$m_{Al,total} = 0,969 \text{ kg (calculada)}$$

$$m_{Al,total} = 0,98235 \text{ kg}$$

TCW MAIN

File Edit Define Macro Options Help

Equilibria... Scheil... Binary Phase Diagram...

Output from POLY-3

Database: SLAG

Conditions:
 T=1873.15, P=100000, B=1000, W(O)=6E-4, W(FE_LIQUID,O)=5E-6
 DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 1873K (1600C, 2912F), Pressure 1.000000E+05
 Number of moles of components 1.79516E+01, Mass 1.000000E+03
 Total Gibbs energy -2.07416E+06, Enthalpy 1.32943E+06, Volume 0.000000E+00

Component	Moles	W-Fraction	Activity	Potential	Ref.State
AL	3.6407E-02	9.8235E-04	1.0533E-08	-2.8608E+05	SER
FE	1.7878E+01	9.9842E-01	6.4322E-04	-1.1446E+05	SER
O	3.7502E-02	6.0000E-04	9.2718E-14	-4.6737E+05	SER

FE_LIQUID#1 STATUS ENTERED Driving force 0.0000E+00
 Number of moles 1.7890E+01, Mass 9.9874E+02
 Mass fractions:
 AL 3.13766E-04 FE 9.99681E-01 O 5.00000E-06

AL2O3#1 STATUS ENTERED Driving force 0.0000E+00
 Number of moles 6.1984E-02, Mass 1.2640E+00
 Mass fractions:
 AL 5.29261E-01 FE 0.00000E+00 O 4.70739E-01

$$m_{Al,equilíbrio} = 998,74 \times 3,13766 \times 10^{-4} = 0,313 \text{ kg}$$

$$m_{Al,estequiométrica} = 1,264 \times 0,52926 = 0,669 \text{ kg}$$



Refino por escória



TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

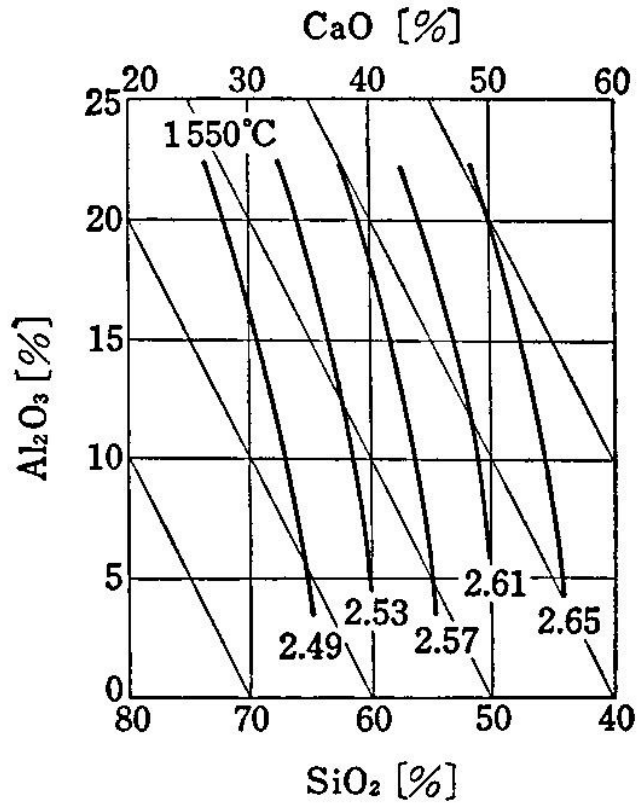
Bibliografia

- 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

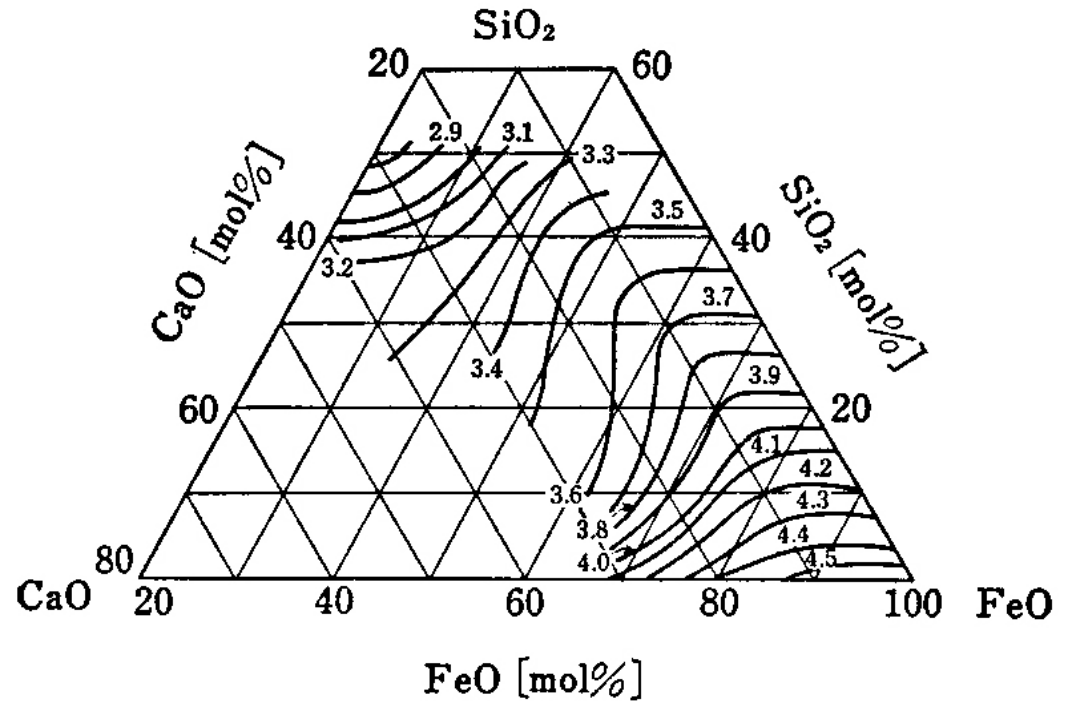
PROPRIEDADES FUNDAMENTAIS

- **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 a 1550°C

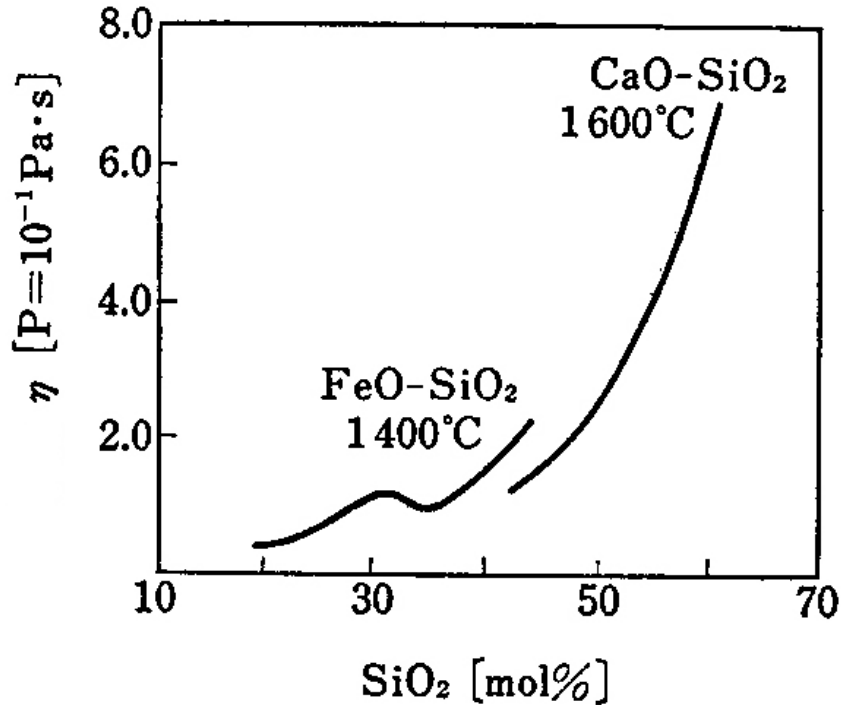


Densidade de escória do sistema
CaO-SiO₂-FeO a 1400°C

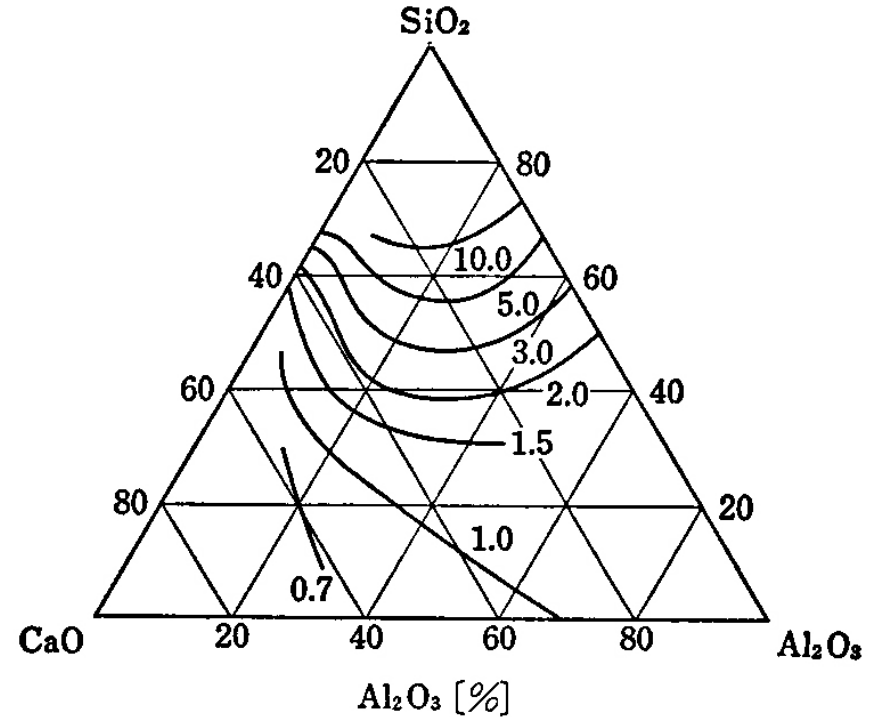
Dados disponíveis em “Slag Atlas”



Viscosidade



Viscosidade dos sistemas binários CaO-SiO_2 e FeO-SiO_2



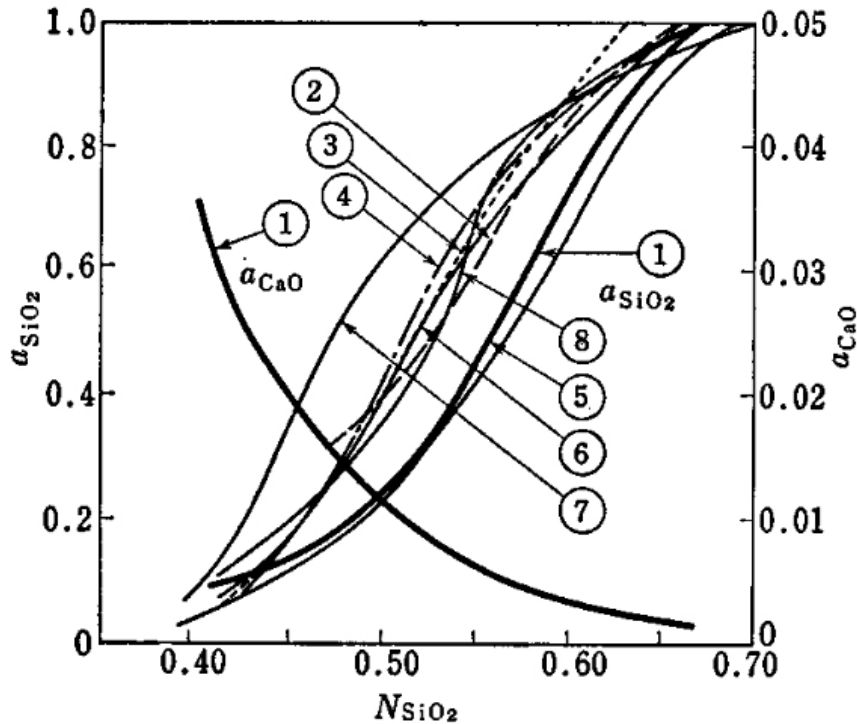
Viscosidade do sistema ternário $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (P) a 1900°C

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°C = 0,0089 P ; Fe líq puro a 1600°C = 0,063 P

Atividades

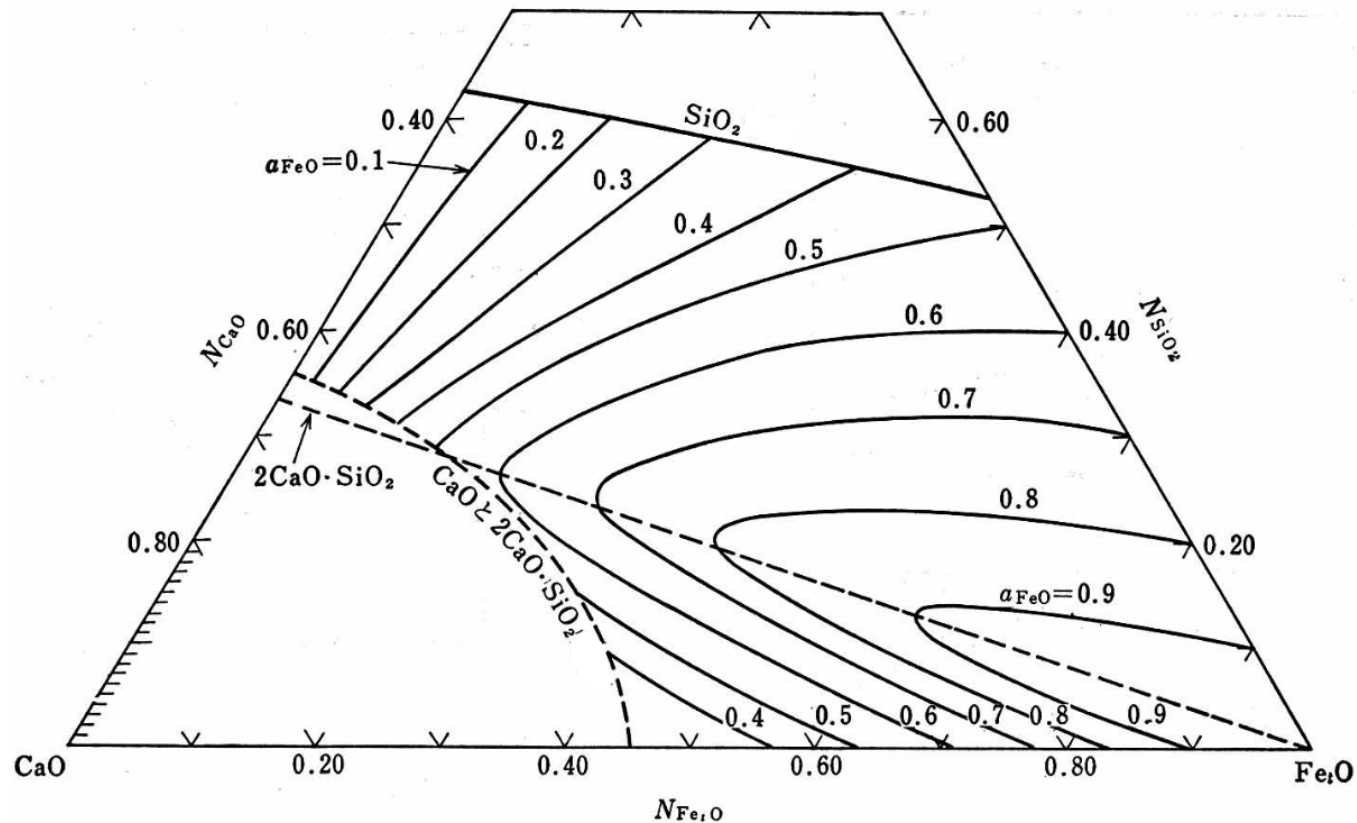


- ① 1600°C, Kay, *et al.*¹³⁹⁾
- ② 1600°C, Chang, *et al.*¹³⁷⁾
- ③ 1500°C, Sharma, *et al.*¹⁴⁰⁾
- ④ 1600°C, Rein, *et al.*¹⁴³⁾
- ⑤ 1630°C, 三本木ら¹⁴¹⁾
- ⑥ 1600°C, Rey¹³⁶⁾
- ⑦ 1637°C, McCabe, *et al.*¹³⁸⁾
- ⑧ 1500°C, Carter, *et al.*¹⁴²⁾

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	Característica do óxido
Na ₂ O	0,65	
BaO	0,65	
SrO	0,61	
CaO	0,61	óxidos básicos
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	óxidos anfóteros
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);

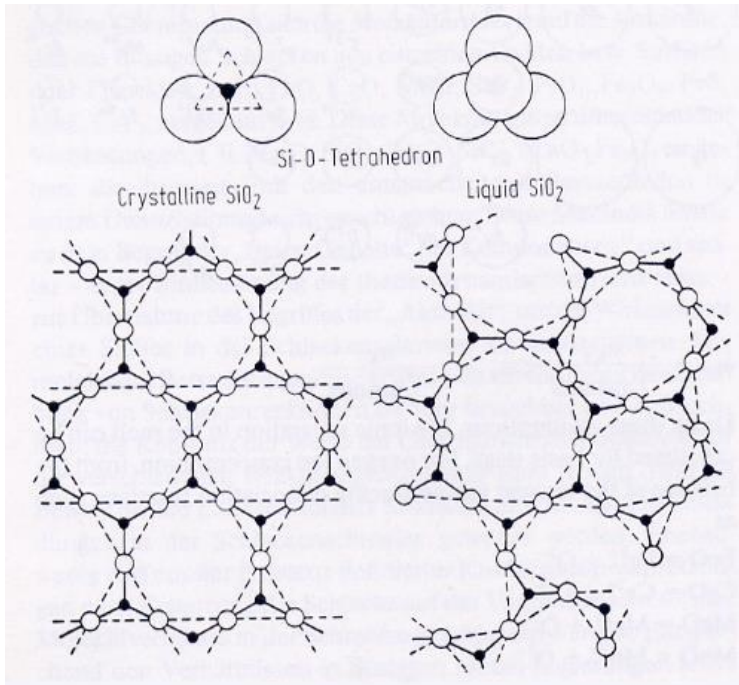
Quanto maior a fração de ligação iônica, maior é a tendência de dissociação em constituintes iônicos simples;

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

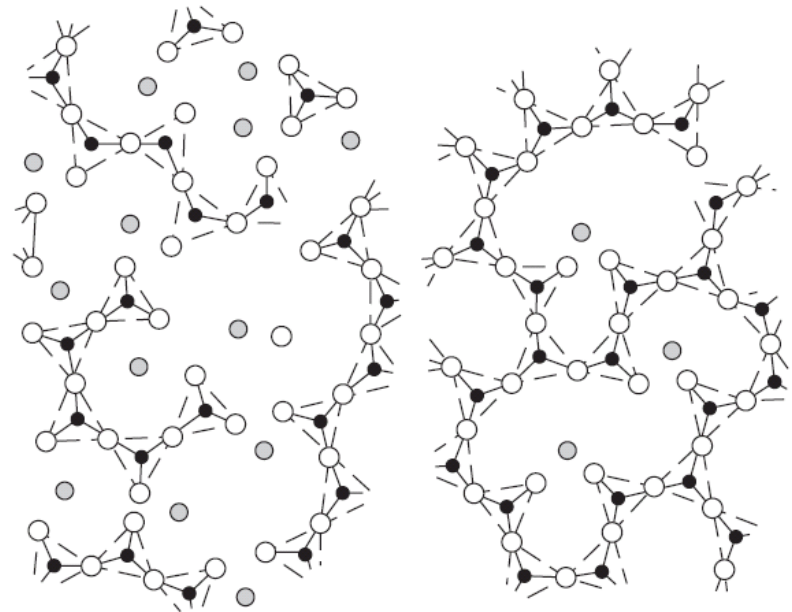
Estrutura dos silicatos fundidos



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-}

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

(ácido, básico, oxidantes e redutores)

↙

Aciaria – compatível com refratário de MgO – normalmente saturado com ~5-10%MgO

↓

Durante as etapas de DeS/DeO assim com na etapa de adição de ligas (~0,5-2%FeO)

↓

Alto teor de FeO – etapa de fusão e de refino oxidante (~15% FeO)



TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

Algumas propriedades

Cor

Básica oxidante – marrom(BOF)

Ácida oxidante – preta

Básica redutora – branca

Fortemente Básica redutora – cinza (presença de CaC_2)

Com Cr_2O_3 – erverdeada

Viscosidade

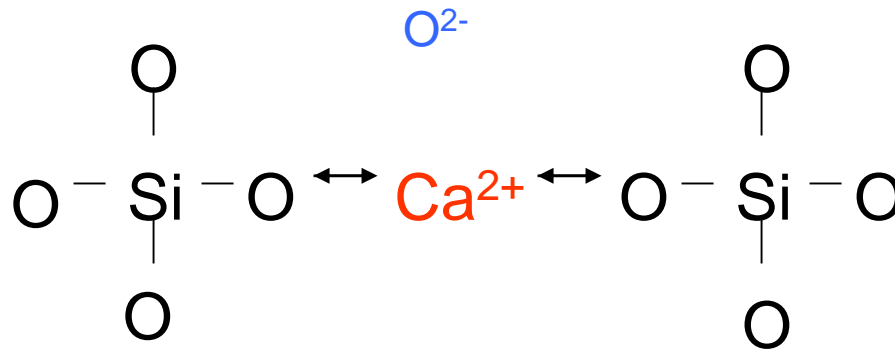
Fluida - < 500 poise

Viscosa – 1500-2000 poise

Muito viscosa > 3000 poise

(aço líquido: ~6-7 cP; água a 25°C = 0,0089 P)

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

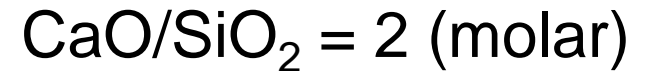
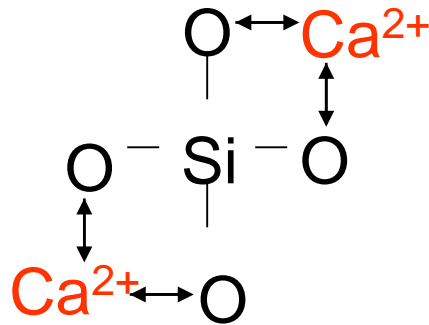


Ca²⁺ tem um “efeito dobradiça” fazendo a estrutura da SiO₂ mais flexível → decresce a viscosidade

- ↔ Ligações iônicas
- Ligações covalentes

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

Com mais CaO



Presença de íons de Ca^{2+} livres e de íons O^{-2} livres

A basicidade está ligada à quantidade de íons O^{-2} livres: $\alpha_{\text{O}^{-2}}$

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

Teoria da DeP e da DeS

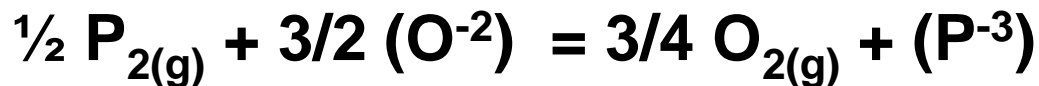
Capacidade de Fosfato e de Sulfeto

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

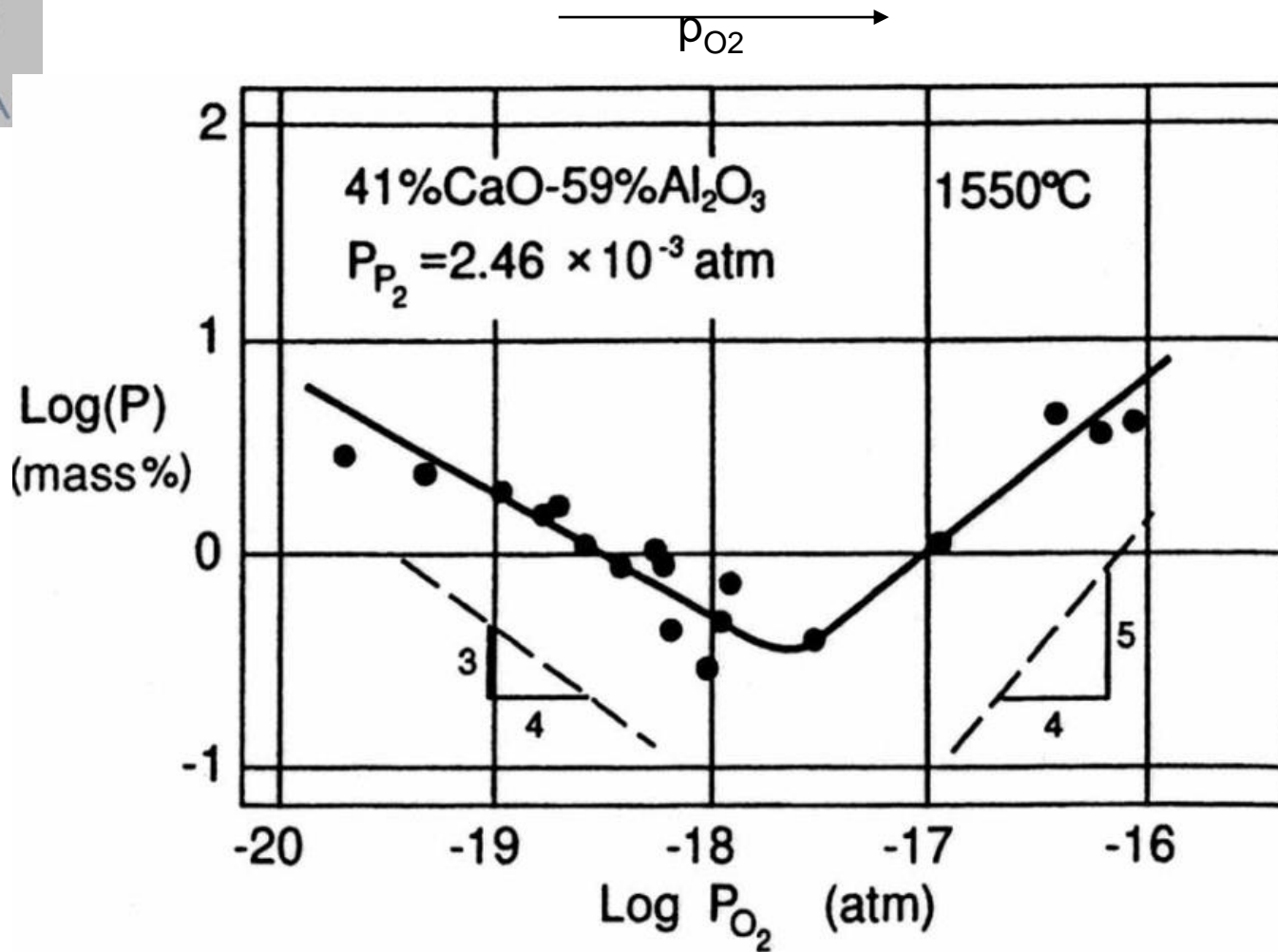
Equilíbrio escória/gás



$$K_{PO_4^{-3}} = \frac{f_{PO_4^{-3}} \cdot (\% PO_4^{-3})}{P_{P_2}^{1/2} \cdot P_{O_2}^{5/4} \cdot a_{O^{-2}}^{3/2}}$$



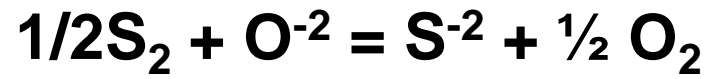
$$K_{P^{-3}} = \frac{f_{P^{-3}} \cdot (\% P^{-3}) \cdot P_{O_2}^{3/4}}{P_{P_2}^{1/2} \cdot a_{O^{-2}}^{3/2}}$$



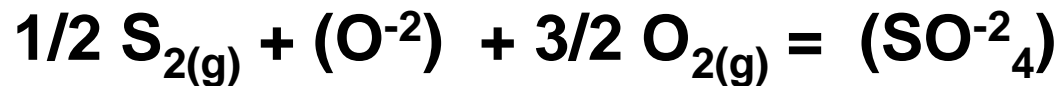
Influência da pressão parcial de O₂ sobre a solubilidade de P na escória binária CaO-Al₂O₃

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

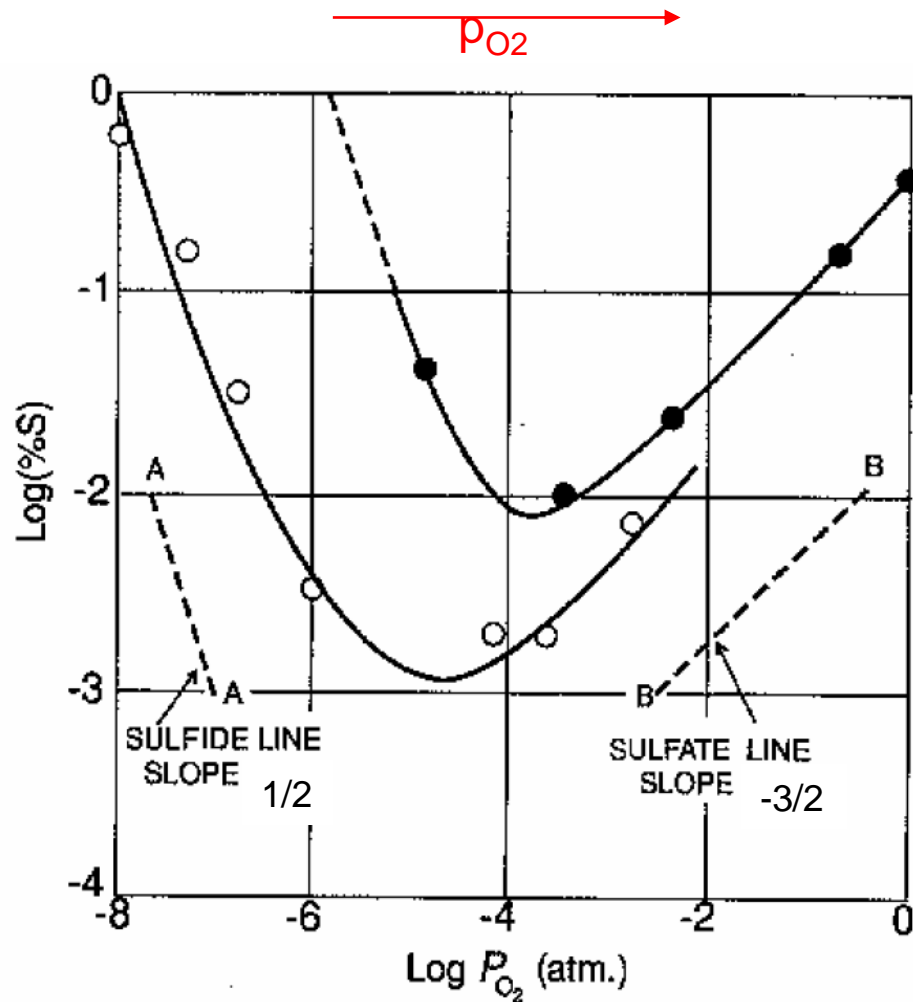
Equilibrium escória/gás



$$K_{S^{-2}} = \frac{f_{S^{-2}} \cdot (\% S^{-2}) \cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{S_2}^{1/2} \cdot a_{O^{-2}}}$$



$$K_{SO_4^{-2}} = \frac{f_{SO_4^{-2}} \cdot (\% SO_4^{-2})}{P_{S_2}^{1/2} \cdot P_{O_2}^{3/2} \cdot a_{O^{-2}}}$$

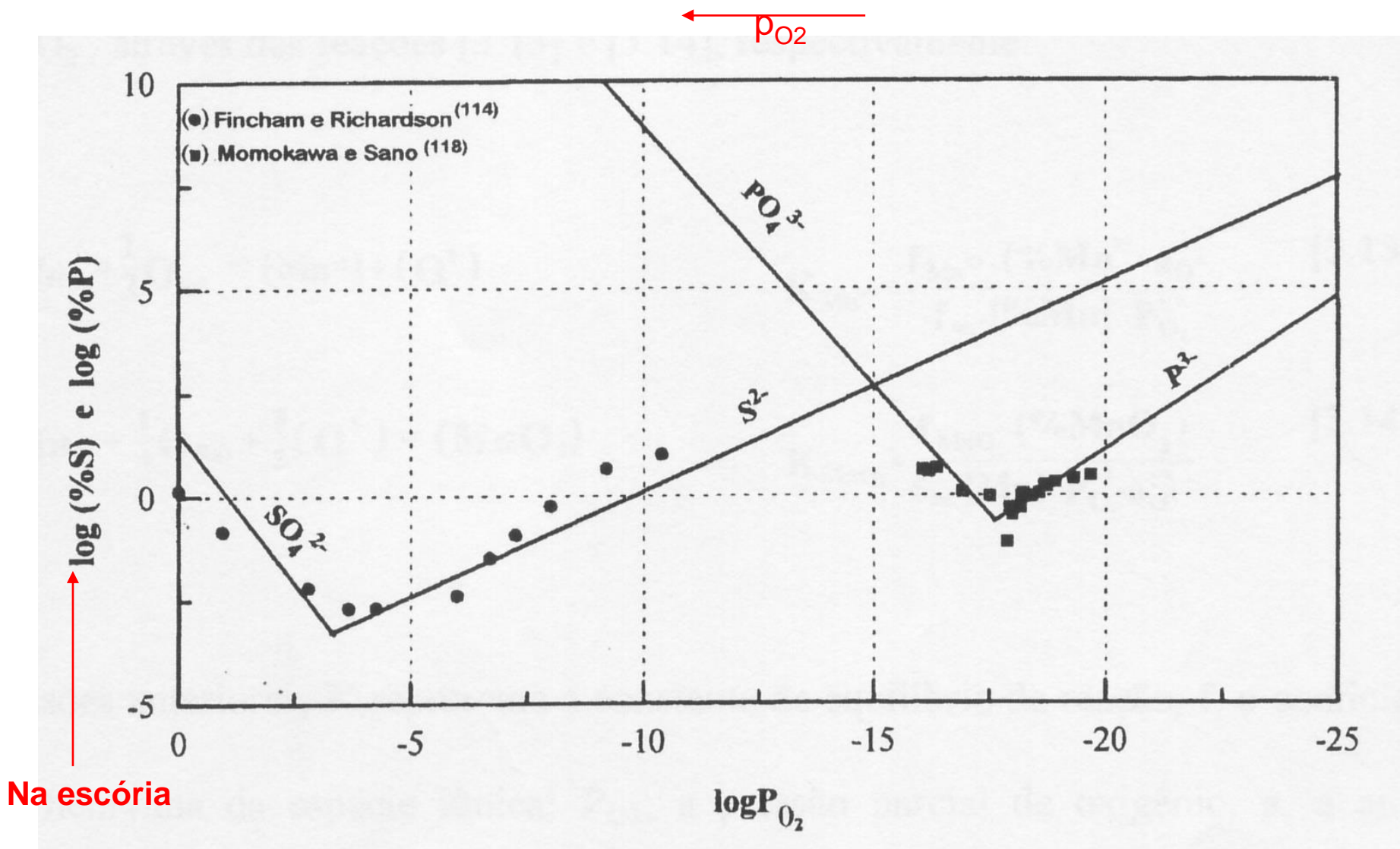


Influência da pressão parcial de O_2 sobre a solubilidade de S na escória

Pontos abertos: escórias CaO-FeO 1873K, $p_{SO_2}=6-8\%$;

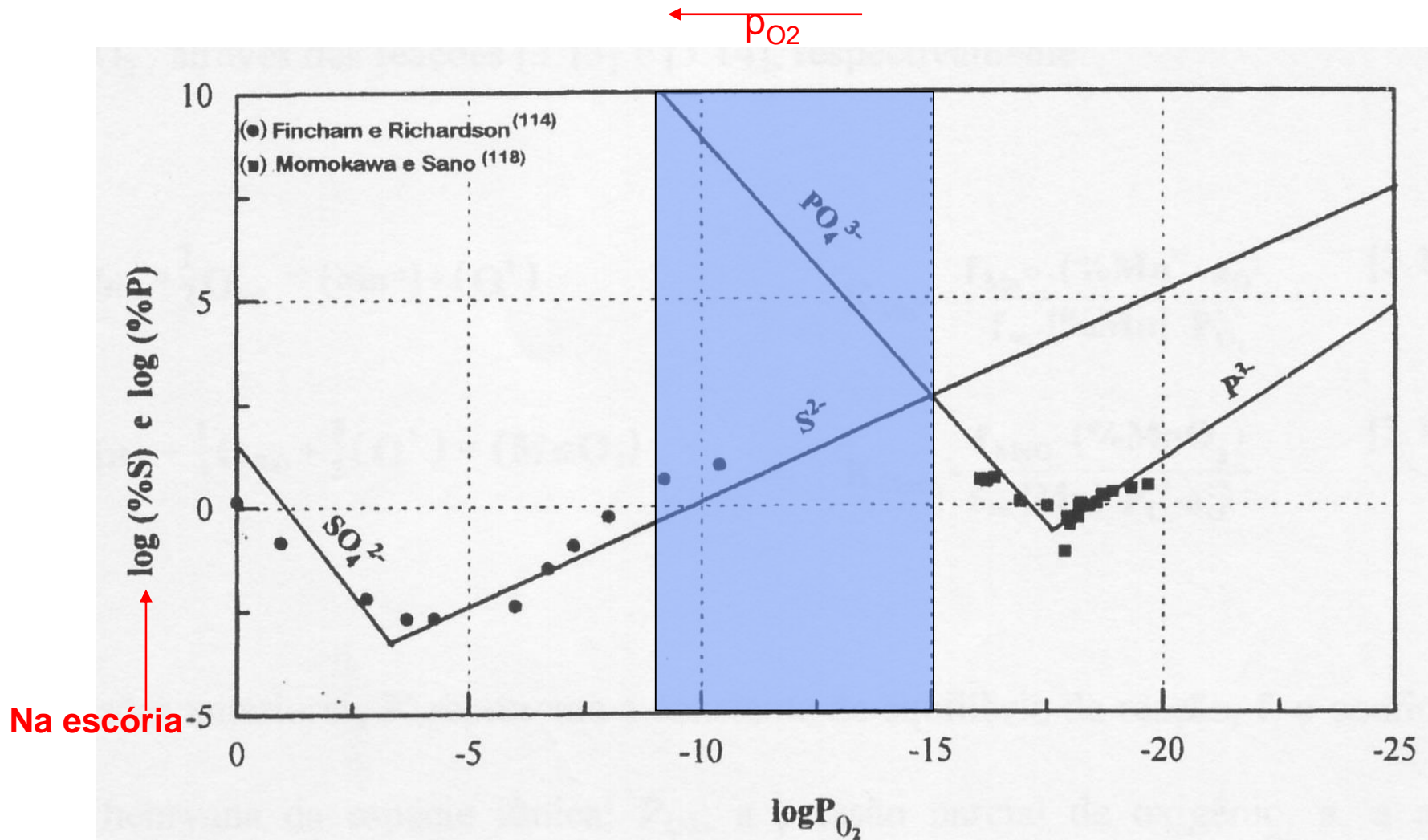
Pontos pretos: CaO-FeO-SiO₂ 1773K

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS



TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

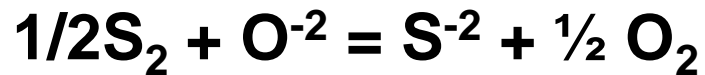
Potencial de O_2 para o Fe e o aço: 10^{-8} (escórias saturadas em FeO) a 10^{-15} (fortemente desoxidados com Al)



TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS



$$K_{PO_4^{-3}} = \frac{f_{PO_4^{-3}} \cdot (\% PO_4^{-3})}{p_{P_2}^{1/2} \cdot p_{O_2}^{5/4} \cdot a_{O^{-2}}^{3/2}}$$



$$K_{S^{-2}} = \frac{f_{S^{-2}} \cdot (\% S^{-2}) \cdot p_{O_2}^{1/2}}{p_{S_2}^{1/2} \cdot a_{O^{-2}}}$$



TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

- Dessulfuração: condições redutoras
 - Desfosforação: condições oxidantes
- O cálculo de equilíbrio não é fácil devido a presença de espécies iônicas (O^{-2} , PO_4^{-3} , etc..)

O conceito de capacidade do íon na escória foi desenvolvido

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

Capacidade de fosfato

$$C_{PO_4^{-3}} = \frac{K_{PO_4^{-3}} \cdot a_{O^{-2}}^{3/2}}{f_{PO_4^{-3}}} = \frac{(\% PO_4^{-3})}{p_{P_2}^{1/2} \cdot p_{O_2}^{5/4}}$$

Medidas com uma escória equilibrada com um gás

Capacidade de sulfeto

$$C_{S^{-2}} = \frac{K_{S^{-2}} \cdot a_{O^{-2}}}{f_{S^{-2}}} = \frac{(\% S^{-2}) \cdot p_{O_2}^{1/2}}{p_{S_2}^{1/2}}$$

Mais importante é a **partição** de P e S entre a escória e o metal

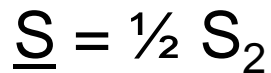


TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

Partição de S

$$C_{S^{-2}} = \frac{(\% S^{-2}) \cdot p_{O_2}^{1/2}}{p_{S_2}^{1/2}}$$

$$C_{S^{-2}} = \frac{(\% S^{-2}) \cdot p_{O_2}^{1/2}}{K_S \cdot f_S \cdot \% S}$$



$$K_S = [(p_{S_2})^{1/2}] / (f_S \cdot \% S)$$

$$LS = \frac{(\% S)_{escória}}{(\% S)_{metal}} = \frac{K_S \cdot f_S \cdot C_{S^{-2}}}{p_{O_2}^{1/2}}$$

$$(p_{S_2})^{1/2} = K_S \cdot f_S \cdot \% S$$

$$\log(LS) = \log \left[\frac{(\% S)_{escória}}{(\% S)_{metal}} \right] = \log(K_S \cdot f_S \cdot C_{S^{-2}}) - \log(p_{O_2}^{1/2})$$



TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

Partição de P

$$C_{PO_4^{-3}} = \frac{(\%PO_4^{-3})}{p_{P_2}^{1/2} \cdot p_{O_2}^{5/4}}$$

$$C_{PO_4^{-3}} = \frac{(\%PO_4^{-3})}{K_P \cdot f_P \cdot \%P \cdot p_{O_2}^{5/4}}$$

$$\underline{P} = \frac{1}{2} P_2$$

$$K_P = [(p_{P_2})^{1/2}] / (f_P \cdot \%P)$$

$$\%PO_4 = (\%P)_{esc} * 3,06$$

(estequiometria: 95/31)

$$(p_{P_2})^{1/2} = K_P \cdot f_P \cdot \%P$$

$$LP = \frac{(\% P)_{escória}}{(\% P)_{metal}} = \frac{C_{PO_4^{-3}} \cdot K_P \cdot f_P \cdot p_{O_2}^{5/4}}{3,06}$$

$$\log(LP) = \log\left[\frac{(\% P)_{escória}}{(\% P)_{metal}}\right] = \log\left(\frac{C_{PO_4^{-3}} \cdot K_P \cdot f_P}{3,06}\right) + \frac{5}{4} \log(p_{O_2})$$



TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

Balço de massa entre o metal e a escória

$$m_{i_{\text{metal}}} + m_{i_{\text{escória}}} = m_{eq_{\text{metal}}} + m_{eq_{\text{escória}}}$$

$$\frac{\%i_{\text{metal}}^o * m_{\text{metal}}}{100} + \frac{\%i_{\text{escória}}^o * m_{\text{escória}}}{100} = \frac{\%i_{\text{metal}}^{eq} * m_{\text{metal}}}{100} + \frac{L_i * \%i_{\text{metal}}^{eq} * m_{\text{escória}}}{100}$$

$$L_i = \frac{\%i_{\text{escória}}^{eq}}{\%i_{\text{metal}}^{eq}} = \frac{(\%i)_{\text{escória}}}{(\%i)_{\text{metal}}}$$

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

$$m_{escória} = \frac{\%i_{metal}^o * m_{metal} - \%i_{metal}^{eq} * m_{metal}}{L_i * \%i_{metal}^{eq} - \%i_{escória}^o}$$

Onde:

- m_{metal} (g, kg, t,...)
- $\%i_{metal}^o$: %P ou %S iniciais no metal
- $\%i_{escória}^o$: %P ou %S iniciais na escória
- $\%i_{metal}^{eq}$: %P ou %S desejadas ou de equilíbrio no metal

L_i – Partição calculada de i

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

ROTEIRO

$$\log(LS) = \log \left[\frac{(\% S)_{escória}}{(\% S)_{metal}} \right] = \log(K_S \cdot f_S \cdot C_{S^{-2}}) - \log(p_{O_2}^{1/2})$$

$$\log(LP) = \log \left[\frac{(\% P)_{escória}}{(\% P)_{metal}} \right] = \log \left(\frac{C_{PO_4^{-3}} \cdot K_P \cdot f_P}{3,06} \right) + \frac{5}{4} \log(p_{O_2})$$

- Conhecendo K_S , K_P , f_S , f_P , C_S e C_{PO_4}
- Calcula-se $(LP$ e $LS) = f(p_{O_2})$
- Conhecendo LP e LS : calcula-se a $m_{escória}$ necessária para dessulfuração e desfosforação

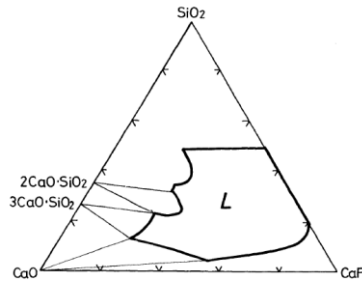
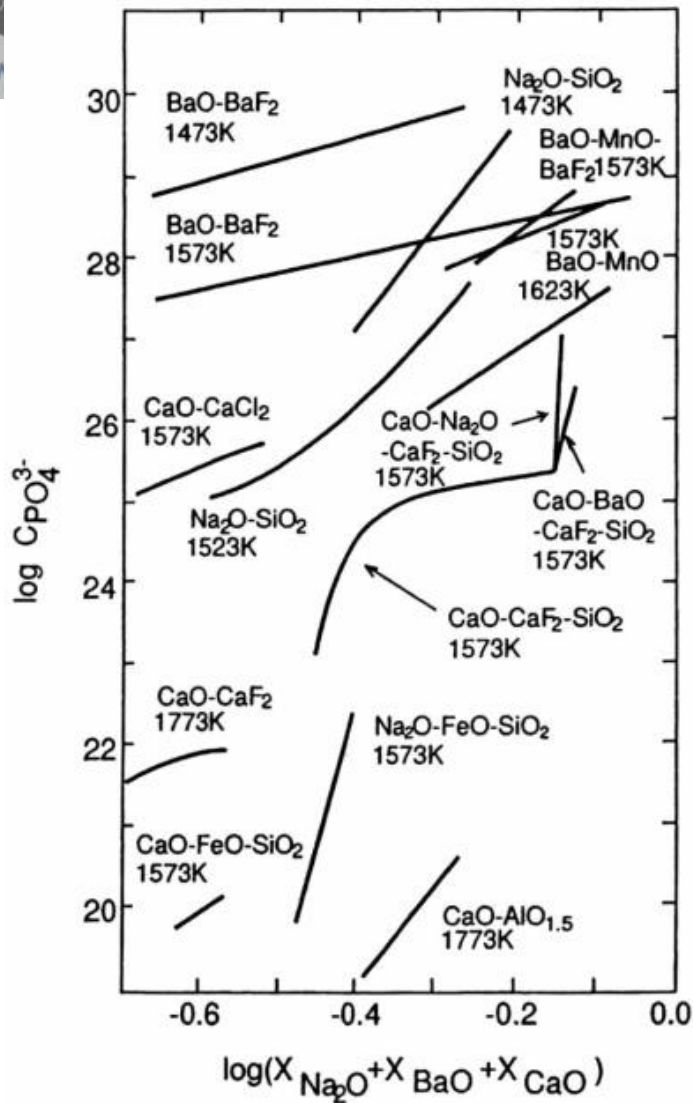


Fig. 1. Liquidus at 1300 °C for the CaO-CaF₂-SiO₂ system.⁷⁾

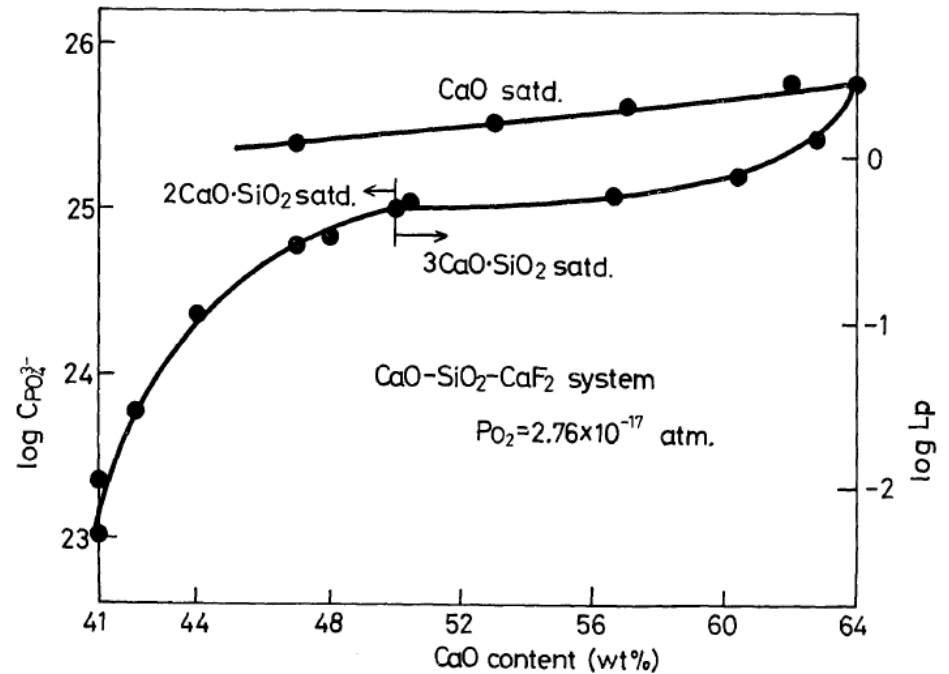
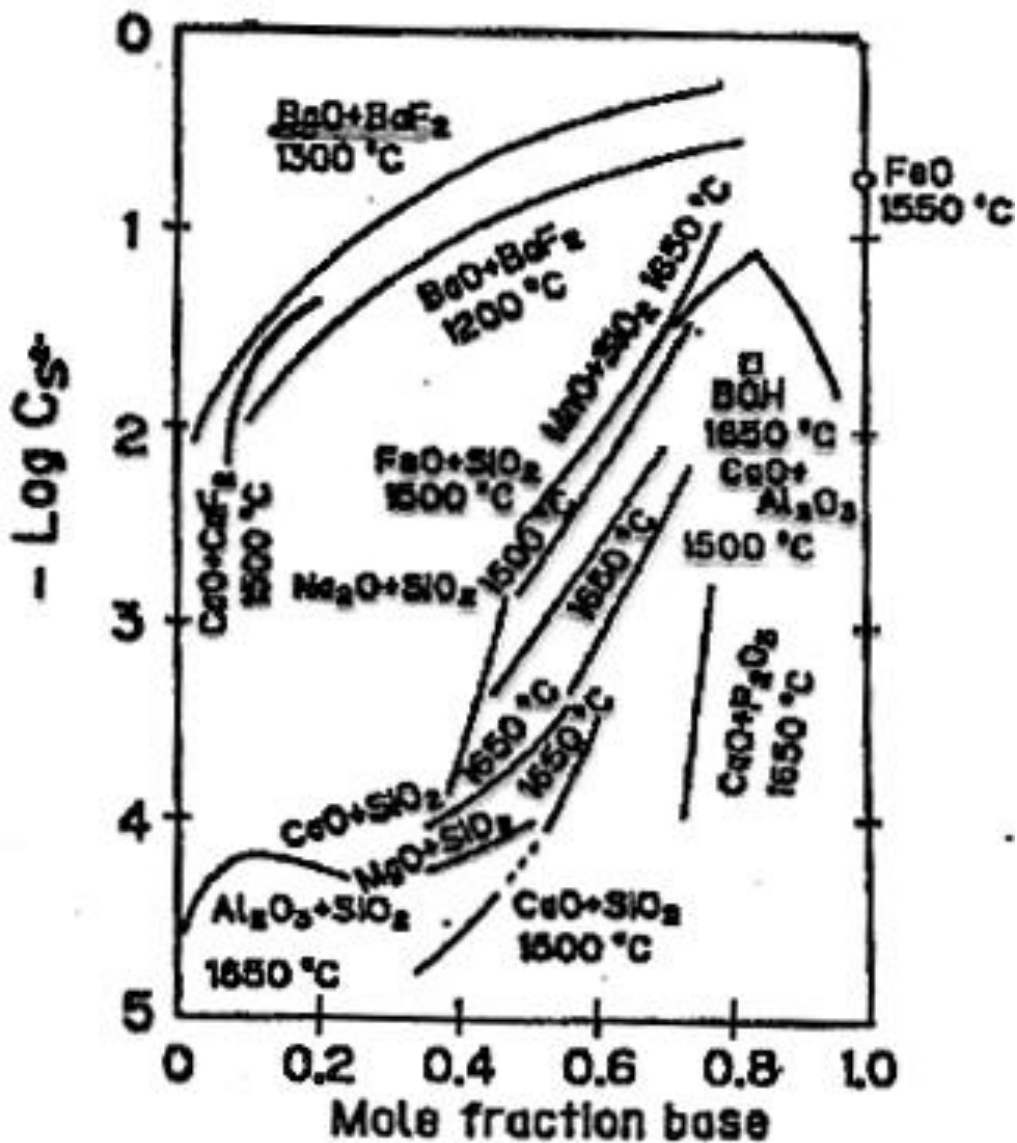


Fig. 2. Composition dependence of $C_{PO_4^{3-}}$ at 1300 °C for the CaO-CaF₂-SiO₂ system.

capacidade de fosfato de algumas escórias

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS



Capacidade de Sulfeto
($C_{S^{-2}}$)

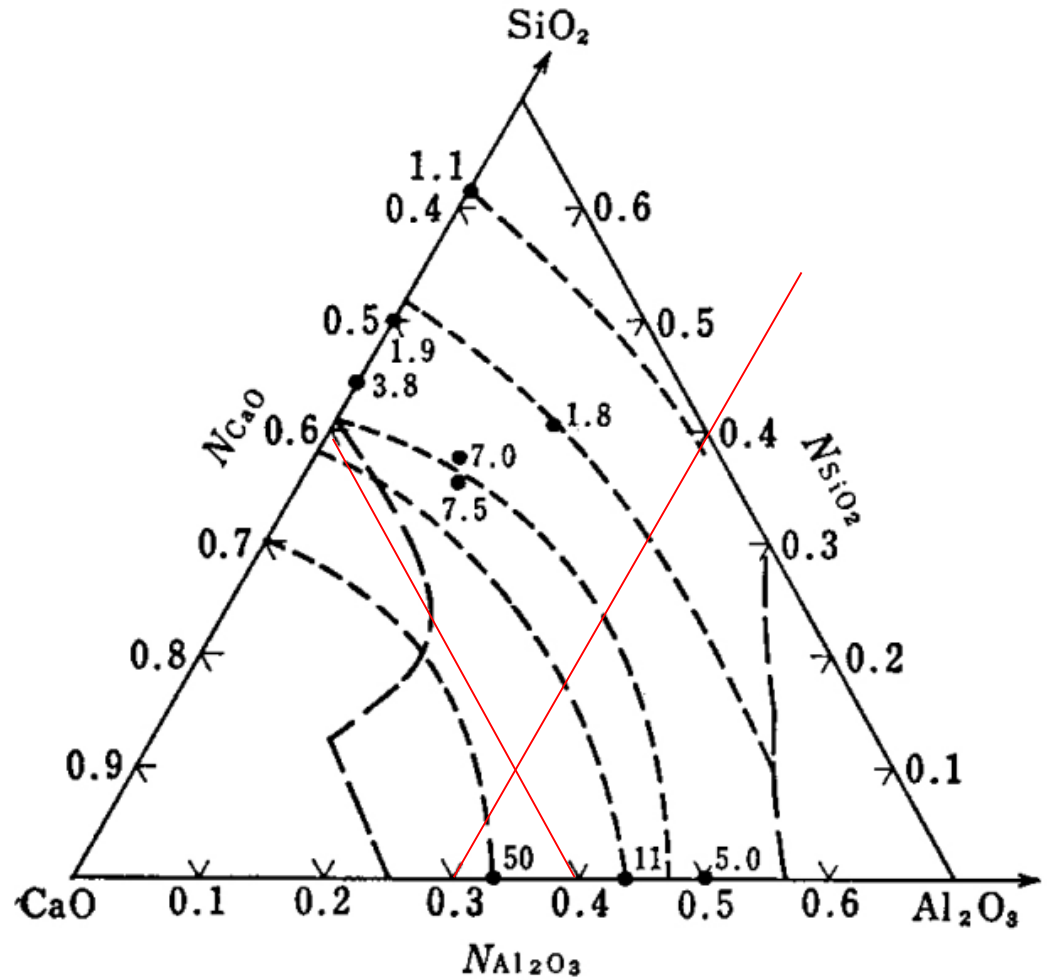
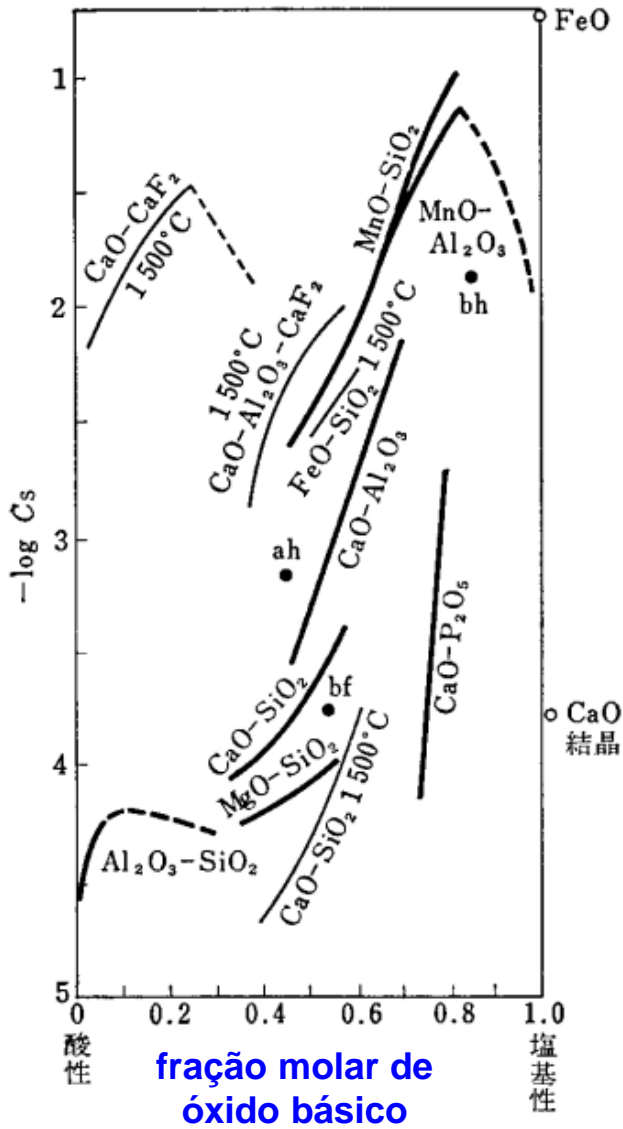


図 1・65 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系スラグの sulphide capacity ($\times 10^4$). 1650°C^{219}

capacidade de sulfeto de escórias binárias

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

EXEMPLO

Calcule a quantidade mínima de escória (**kg/t aço**) para DeS um aço rápido de 200ppm para 50 ppm, nas seguintes condições.

a) $T = 1500^{\circ}\text{C}$

M2

Escória: $0,56\text{CaO}-0,44\text{SiO}_2$ (molar)

b) $T = 1500^{\circ}\text{C}$

T4

Slag: $0,56\text{CaO}-0,44\text{SiO}_2$ (molar)

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

$$m_{escória} = \frac{\overset{200\text{ppm}}{\%S_{metal}^o} * m_{metal} - \overset{1000\text{kg}}{\%S_{metal}^{eq}} * m_{metal}}{\underset{50\text{ppm}}{L_S * \%S_{metal}^{eq}} - \underset{\text{zero}}{\%S_{escória}^o}}$$

$$\log(LS) = \log \left[\frac{(\%S)_{escória}}{(\%S)_{metal}} \right] = \log(K_S \cdot f_S \cdot C_{S^{-2}}) - \log(p_{O_2}^{1/2})$$

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

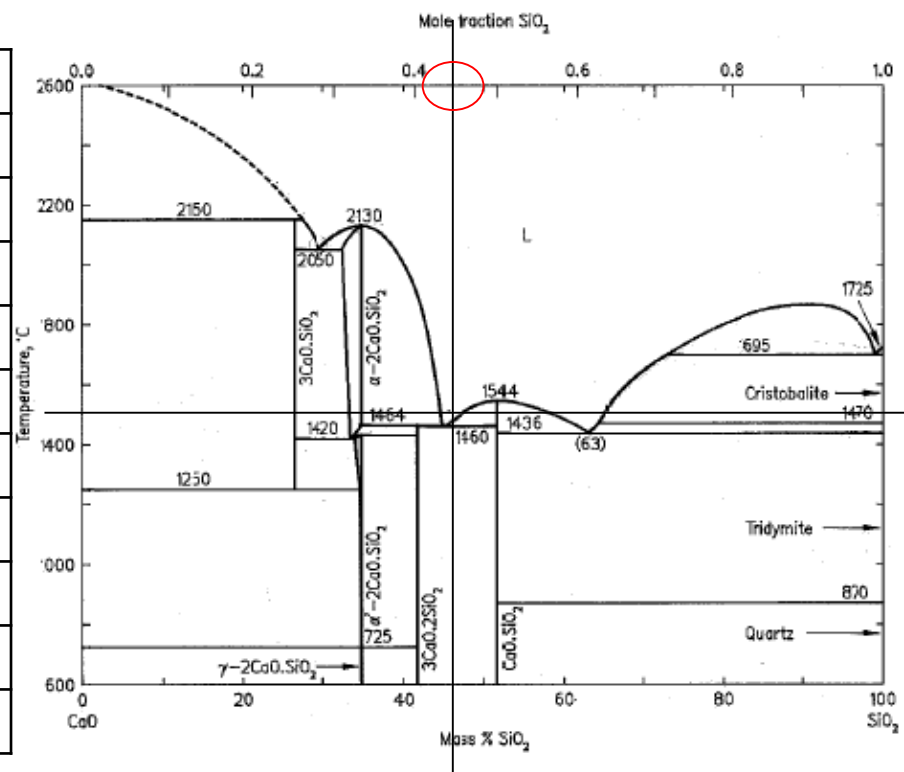
0,56CaO-0,44SiO₂

M2

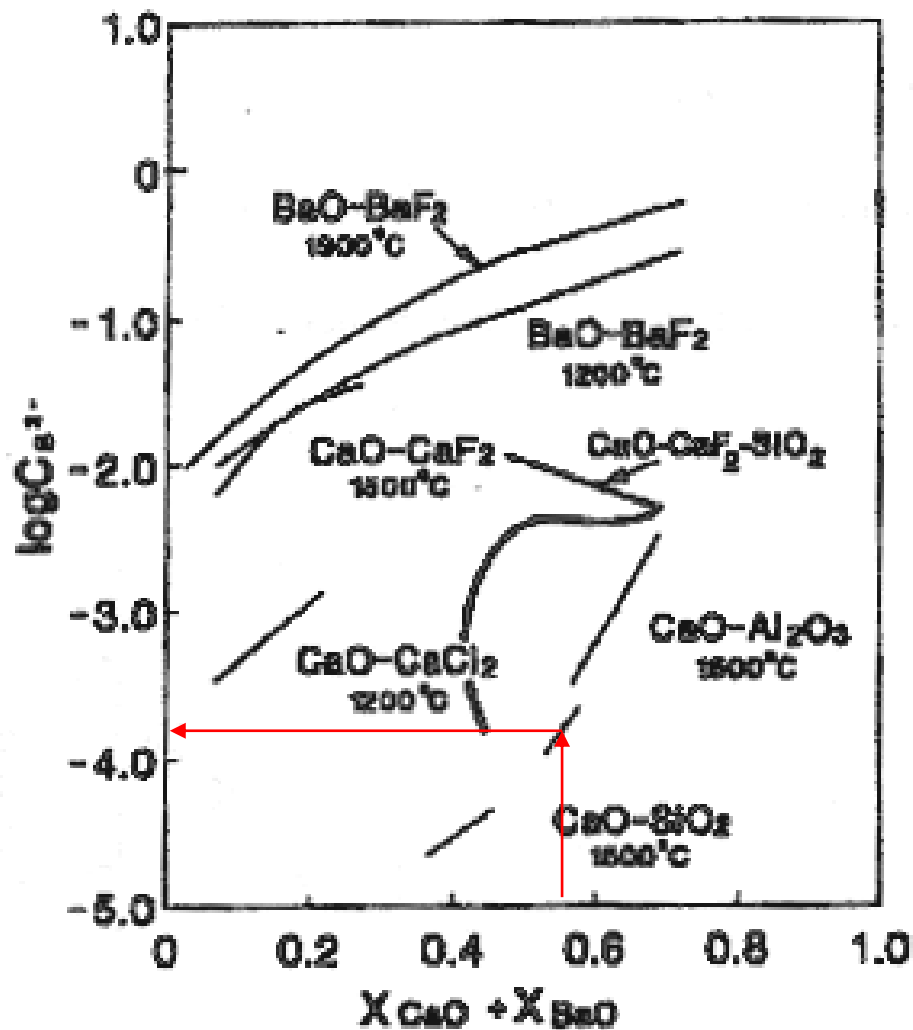
T4

Carbon	0.78 - 1.05
Chromium	3.75 - 4.5
Iron	Balance
Manganese	0.15 - 0.4
Molybdenum	4.5 - 5.5
Phosphorus	0.03 max
Silicon	0.2 - 0.45
Sulphur	0.03 max
Tungsten	5.5 - 6.75
Vanadium	1.75 - 2.2

Carbon	0.7 - 0.8
Chromium	3.75 - 4.5
Cobalt	4.25 - 5.75
Iron	Balance
Manganese	0.1 - 0.4
Molybdenum	0.4 - 1
Phosphorus	0.03 max
Silicon	0.2 - 0.4
Sulphur	0.03 max
Tungsten	17.5 - 19
Vanadium	0.8 - 1.2



TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS



C_{S-2}

$$\log C_{S-2} = -3,8$$

$$C_{S-2} = 0,000158$$

K_S

$$[\underline{S} = 1/2 S_2]$$

$$\Delta G^\circ = 32279,9 - 5,6 T \text{ (cal/mol)}$$

$$K = \exp(-\Delta G^\circ/RT)$$

$$K = 0,00176$$

f_S

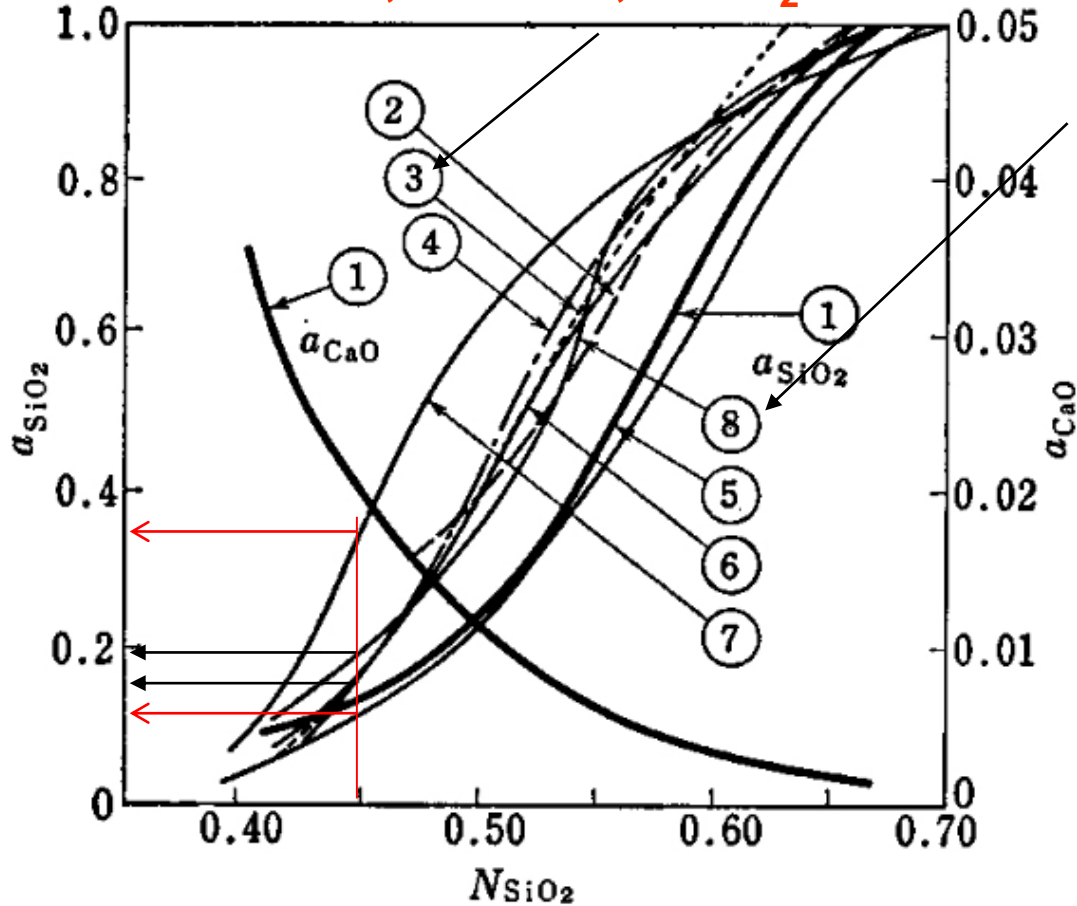
$$\log f_S = \sum e_j^j S^* \%j$$

$$f_S(T4) = 1,35$$

$$f_S(M2) = 1,28$$

Atividades

0,56CaO-0,44SiO₂

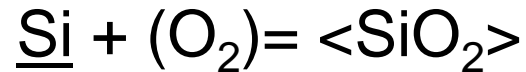


- ① 1600°C, Kay, *et al.*¹³⁹⁾
- ② 1600°C, Chang, *et al.*¹³⁷⁾
- ③ 1500°C, Sharma, *et al.*¹⁴⁰⁾
- ④ 1600°C, Rein, *et al.*¹⁴³⁾
- ⑤ 1630°C, 三本木ら¹⁴¹⁾
- ⑥ 1600°C, Rey¹³⁶⁾
- ⑦ 1637°C, McCabe, *et al.*¹³⁸⁾
- ⑧ 1500°C, Carter, *et al.*¹⁴²⁾

Sistema CaO-SiO₂

Ref.: CaO puro sólido; SiO₂ puro sólido

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS



P_{O_2}

M2(controlado pelo Si): $8,55 \times 10^{-14}$ atm (1500°C)

T4 (controlado pelo Si): $8,7 \times 10^{-14}$ atm (1500°C)

$$\text{LS} = 1,21 \text{ (T4)}$$

$$\text{LS} = 1,20 \text{ (M2)}$$

$$m_{\text{escória}}(\text{kg}) = \frac{(0,02 - 0,005) \times 1000}{1,21 \times 0,005 - 0}$$

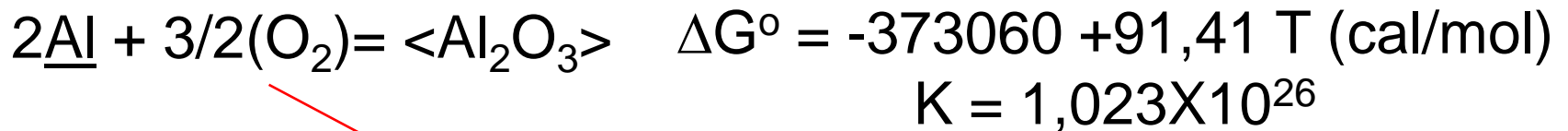
$$m_{\text{escória}}(\text{kg}) = 2479,34 \text{ kg esc/t aço!!!}$$

$$m_{escória} = \frac{\%S_{metal}^o * m_{metal} - \%S_{metal}^{eq} * m_{metal}}{L_S * \%S_{metal}^{eq} - \%S_{escória}^o}$$

$$\log(LS) = \log \left[\frac{(\%S)_{escória}}{(\%S)_{metal}} \right] = \log(K_S \cdot f_S \cdot C_{S^{-2}}) - \log(p_{O_2}^{1/2})$$

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

DeO com 0,03%Al




$$p_{\text{O}_2} = 3,51 \times 10^{-16}$$

$$\text{LS} = 31,8 \text{ (T4)}$$

$$\text{LS} = 30,2 \text{ (M2)}$$

$$m_{\text{escória}}(\text{kg}) = \frac{0,02 * 1000 - 0,005 * 1000}{31,8 * 0,005 - 0}$$

$$m_{\text{escória}}(\text{kg}) = 94,2 \text{ kg esc/t aço}$$

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

Escória CaO-Al₂O₃-CaF₂

$$(\log C_{S-2} = -2) \Rightarrow C_{S-2} = 0,01$$

$$LS = 34 \text{ (M2)}$$

$$LS = 34,2 \text{ (T4)}$$

$$m_{\text{escória}} \text{ (kg)} = [(0,02 - 0,005) * 1000] / [(34 * 0,005) - 0]$$

$$m_{\text{escória}} \text{ (kg)} = 88,3 \text{ kg esc/t aço}$$

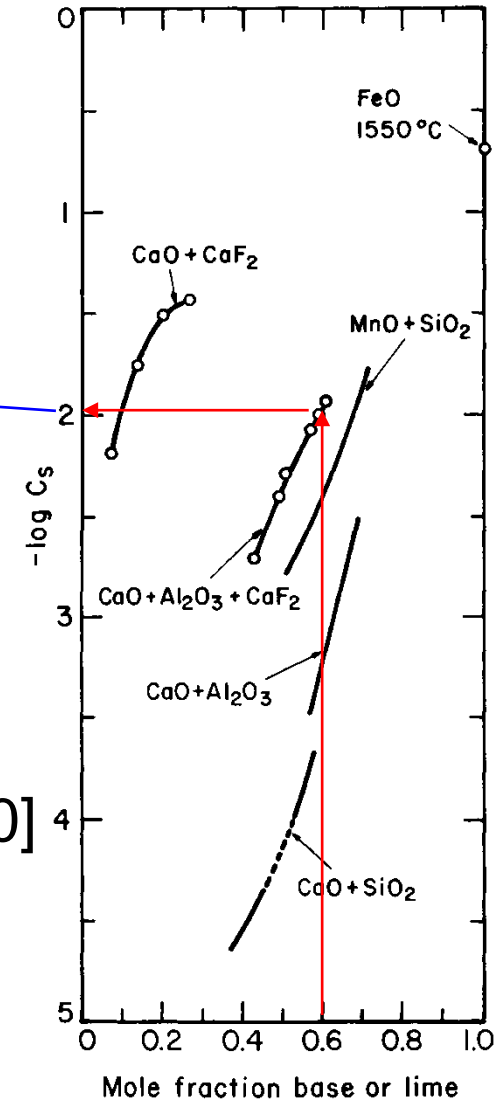


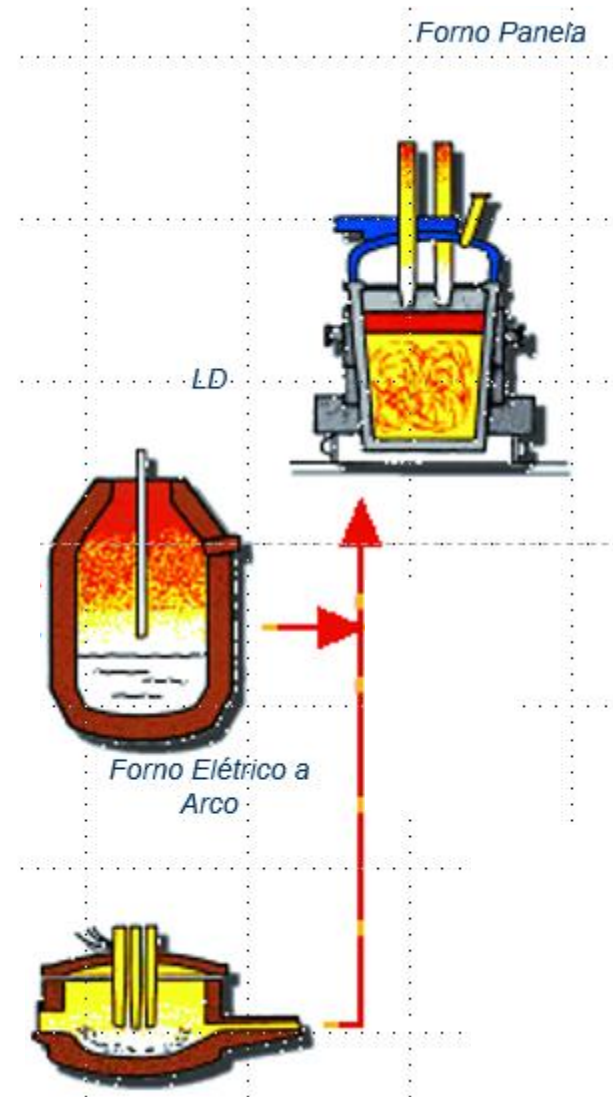
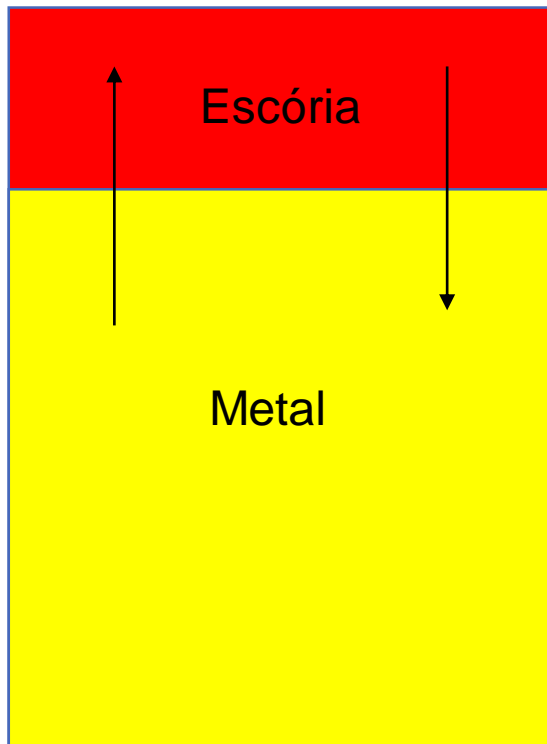
FIG. 22-18. Sulfide capacities of silicate, aluminate, and fluoride slags as a function of the mole fraction of the base at 1500°C; for CaO-Al₂O₃-CaF₂, molar ratio Al₂O₃/CaF₂=1.3.¹⁶⁷

Exercício para casa

- Um aço contendo 0,08%C e 0,06%S é desoxidado com 0,05%Al antes do processo de dessulfuração. A escória utilizada foi 60%CaO, 10%SiO₂ e 30%Al₂O₃ (molar – Cs= 7,94x10⁻⁴) a 1650°C. Determinar a massa mínima de escória a ser utilizada para que o teor de S final seja de 0,01%. Considere a LH válida para o Al, S e O. **[68]**

Refino por escória

- **Dessulfuração**
 - Capacidade de sulfeto
 - Partição de S escória/metal
- **Desfosforação**
 - Capacidade de fosfato
 - Partição de P escória/metal



Conditions:
 T=1873.15, P=100000, B=1000, W(AL2O3)=4E-1, W(C)=0, W(CAO)=4.5E-1, W(MGO)=5E-2, W(P)=3E-4,
 W(S)=2E-4, W(Fe LIQUID,O)=2E-5
 DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 1873K (1600C, 2912F), Pressure 1.000000E+05
 Number of moles of components 1.48958E+01, Mass 1.00000E+03
 Total Gibbs energy -1.74699E+07, Enthalpy -1.17431E+07, Volume 0.00000E+00

Component	Moles	W-Fraction	Activity	Potential	Ref.State
AL2O3	3.9231E+00	4.0000E-01	4.6445E-57	-2.0202E+06	SER
C	0.0000E+00	0.0000E+00	7.2417E-02	-4.0888E+04	SER
CAO	8.0247E+00	4.5000E-01	1.0114E-23	-8.2463E+05	SER
FE	2.4180E-02	1.3504E-03	3.9978E-04	-1.2186E+05	SER
MGO	1.2406E+00	5.0000E-02	6.3779E-22	-7.6009E+05	SER
O	4.6036E-02	7.3653E-04	1.3168E-13	-4.6191E+05	SER
P	9.6855E-03	3.0000E-04	3.3093E-13	-4.4756E+05	SER
S	6.2371E-03	2.0000E-04	1.2912E-11	-3.9049E+05	SER
SiO2	1.6213E+00	9.7413E-02	2.5438E-34	-1.2047E+06	SER

FE_LIQUID#1 STATUS FIXED Driving force 0.0000E+00
 Number of moles 0.0000E+00, Mass 0.0000E+00

Mass fractions:

AL2O3	4.25962E-05	FE	9.44794E-01	P	8.66188E-07
C	5.47123E-02	MGO	0.00000E+00	S	1.76083E-06
CAO	2.41104E-14	O	2.00000E-05	SiO2	4.28657E-04

SLAG#1 STATUS ENTERED Driving force 0.0000E+00
 Number of moles 1.4896E+01, Mass 1.0000E+03

Mass fractions:

AL2O3	4.00000E-01	FE	1.35038E-03	P	3.00000E-04
C	0.00000E+00	MGO	5.00000E-02	S	2.00000E-04
CAO	4.50000E-01	O	7.36526E-04	SiO2	9.74131E-02

Escória

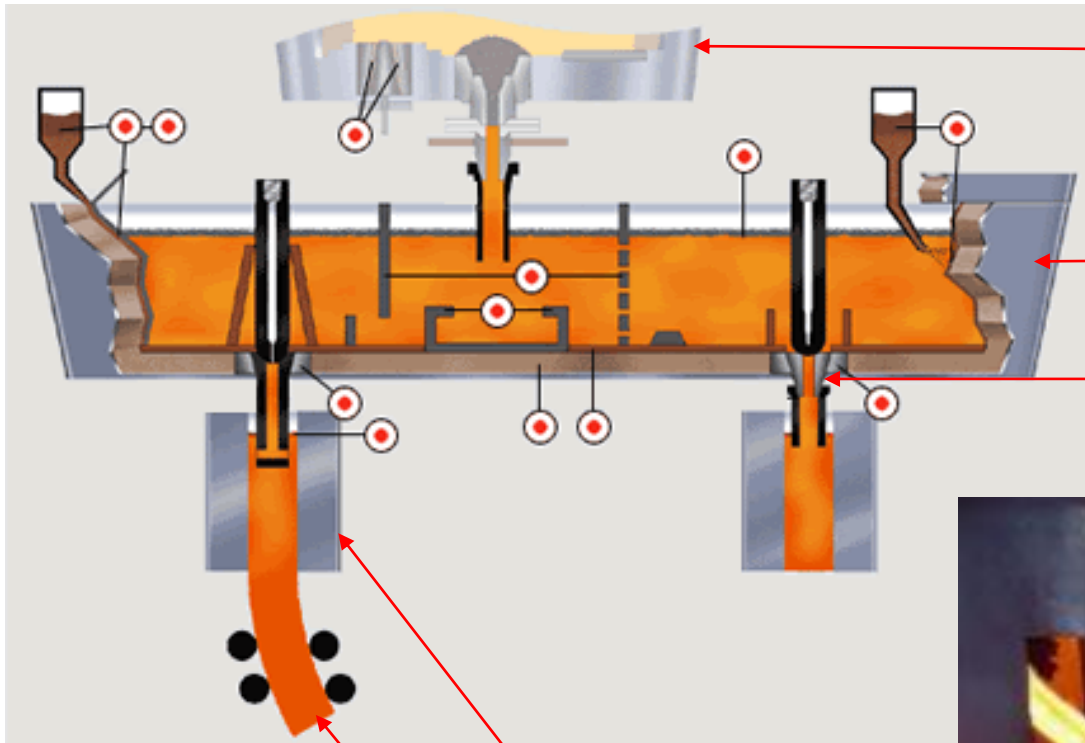
Metal
(m=0)

$$LS = \frac{(\% S)_{escória}}{(\% S)_{metal}} = \frac{K_S \cdot f_S \cdot C_{S^{-2}}}{p_{O_2}^{1/2}} = \frac{2 \times 10^{-2}}{1,76083 \times 10^{-4}} = 114$$



Obstrução de válvulas- tratamento com cálcio

Clogging



Panela

Distribuidor

Válvula

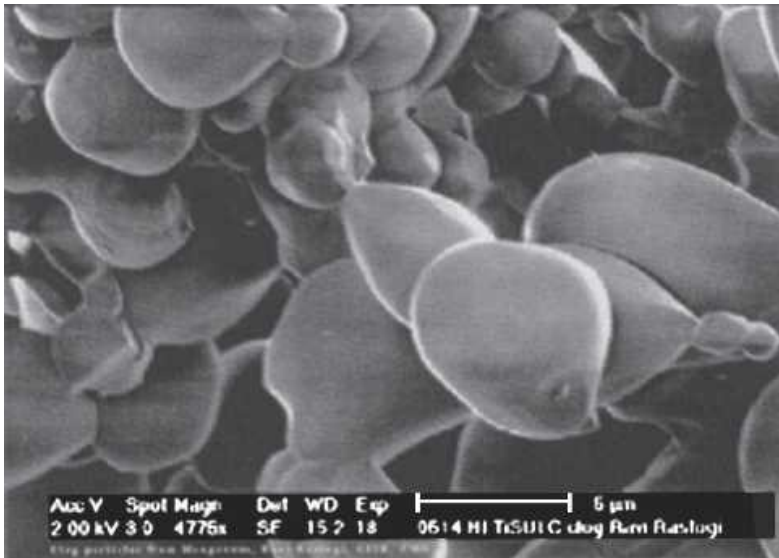
Lingote

Lingoteira

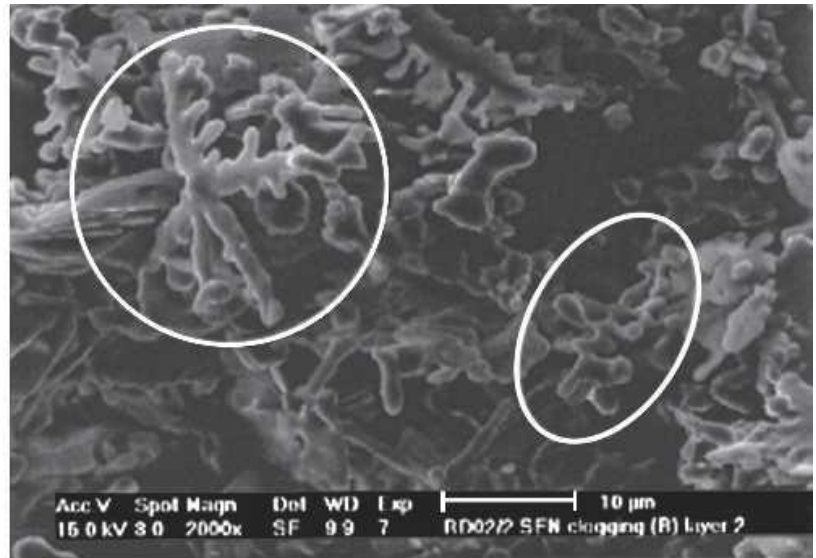


Clogging

- Na válvula do distribuidor (*tundish*) há uma queda natural de temperatura
- Aço foi desoxidado na panela

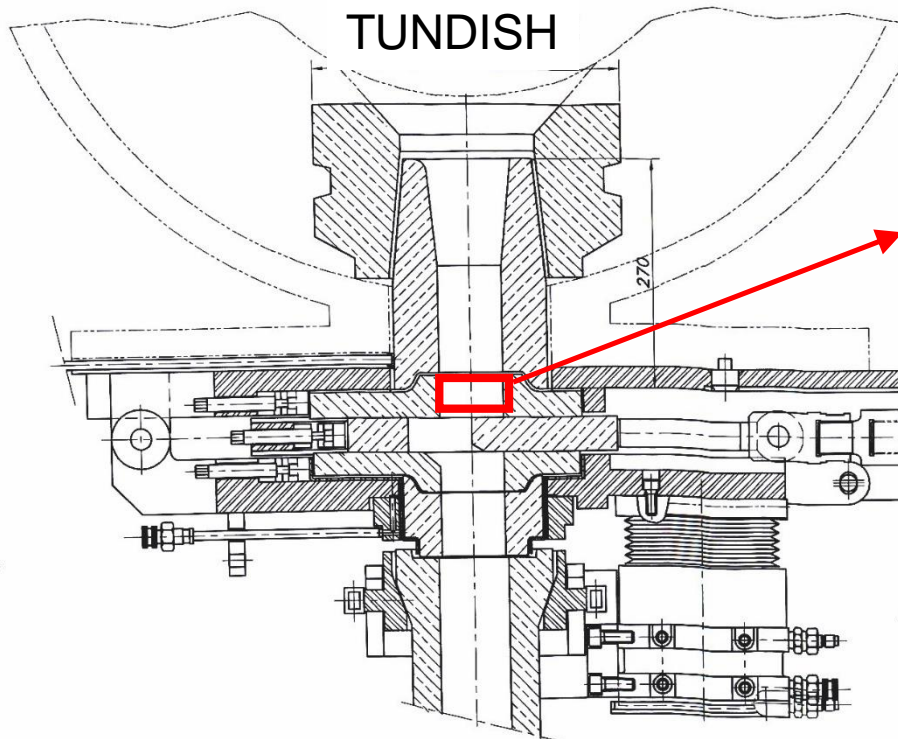


(a)



(b)

Clogging



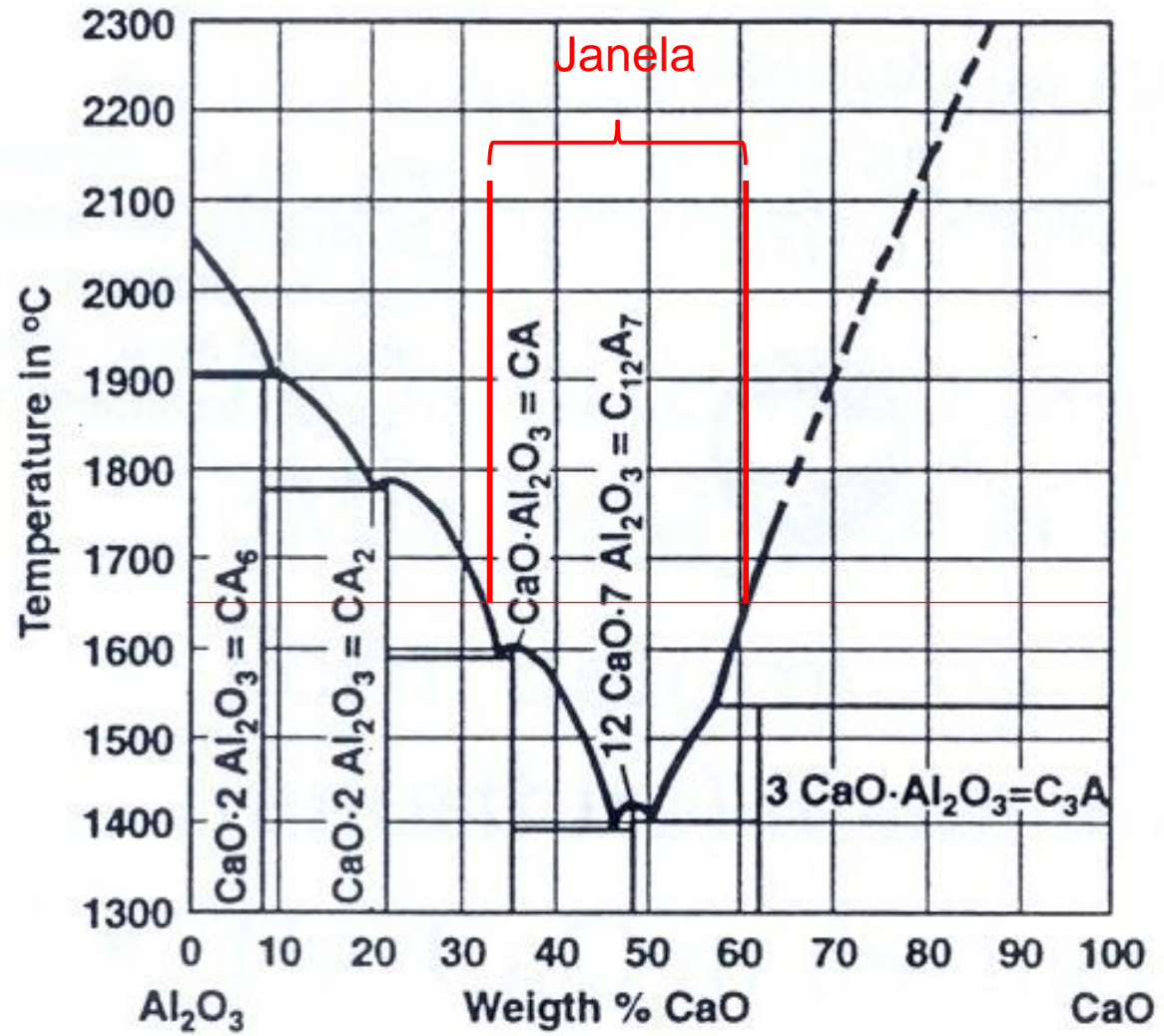
Problemas:

- “Enfartamento” da válvula: fluxo heterogêneo e/ou interrupção
- Macro-inclusões no lingote

Clogging

Solução:

- Adição de Ca para tornar as inclusões líquidas
- Há uma “janela” líquida



Clogging

Exemplo

Aço 0,02%Al, 0,005%O, 0,02%S e 0,2%Si

Só para começar a calcular

TCW MATERIAL

Periodic Table | Macro

TDB Database | Components | Phases | Constituents

Append Database Database: SLAG

Database Description: SLAG SLAG database from v.N

H	74 W Tungsten 183.84																He		
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne		
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt											
* Lanthanide series:			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
** Actinide series:			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Selected Elements: AL FE O SI S CA

OK Cancel Help

TCW CONDITIONS

Number of Missing Conditions: 0

Temperature: 1650 C

Pressure: 100000 Pa

System Size: Mass 100 g

All Defined Conditions:

```
T=1923.15
P=100000
B=100
w(AL)=2E-4
w(CA)=1E-5
w(O)=5E-5
w(S)=2E-4
w(SI)=2E-3
```

Delete

Fixed Phases:

Map/Step Definition... Macro Management...

Set Reference State | Enter Symbols | Set Start Values

Components | State Functions | Phases

Default Unit: Mass percent

Component	Value	Unit
AL	0.02	Default
CA	0.001	Default
FE		Default
O	0.005	Default
S	0.02	Default
SI	0.2	Default

OK Apply Cancel Help

Clogging

Exemplo

Aço 0,02%Al, 0,005%O, 0,02%S e 0,2%Si
1650°C

TCW MAIN

File Edit Define Macro Options Help

Equilibria... Scheil... Binary Phase Diagram...

Total Gibbs energy -2,16252E+05, Enthalpy 1,38360E+05, Volume 0,00000E+00

Component	Moles	W-Fraction	Activity	Potential	Ref.State
AL	7,4123E-04	2,0000E-04	5,5943E-09	-3,0384E+05	SER
CA	2,4951E-05	1,0000E-05	7,5461E-12	-4,0950E+05	SER
FE	1,7862E+00	9,9754E-01	5,6373E-04	-1,1962E+05	SER
O	3,1252E-04	5,0000E-05	3,0520E-13	-4,6080E+05	SER
S	6,2371E-04	2,0000E-04	5,1228E-10	-3,4206E+05	SER
SI	7,1212E-03	2,0000E-03	2,5078E-08	-2,7985E+05	SER

FE_LIQUID#1 STATUS ENTERED Driving force 0,0000E+00
Number of moles 1,7946E+00, Mass 9,9992E+01
Mass fractions:
AL 1,63329E-04 FE 9,97623E-01 S 2,00003E-04
CA 6,20281E-10 O 1,31517E-05 SI 2,00002E-03

SLAG#1 STATUS ENTERED Driving force 0,0000E+00
Number of moles 1,8116E-04, Mass 3,9865E-03
Mass fractions:
AL 3,84633E-01 FE 5,30089E-03 S 3,35148E-04
CA 1,84534E-01 O 4,21512E-01 SI 3,68498E-03

CAO_AL12O18#1 STATUS ENTERED Driving force 0,0000E+00
Number of moles 2,1102E-04, Mass 4,4040E-03
Mass fractions:
AL 4,84821E-01 FE 0,00000E+00 S 0,00000E+00
CA 6,00111E-02 O 4,55168E-01 SI 0,00000E+00

Clogging

Exemplo

Aço 0,02%Al, 0,005%O, 0,02%S e 0,2%Si

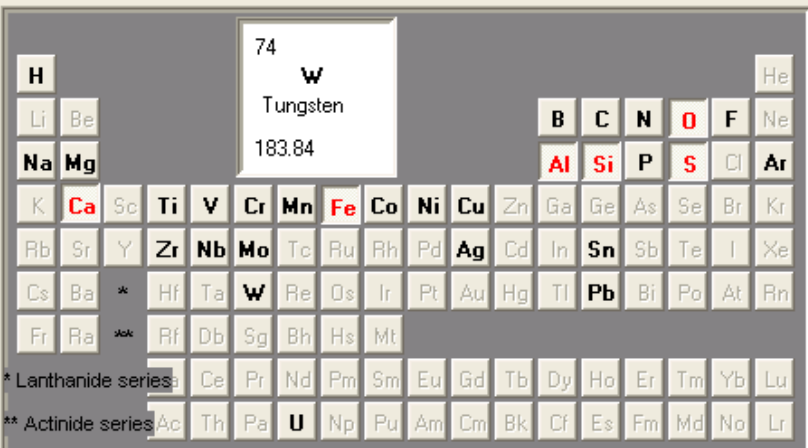
TCW MATERIAL

Periodic Table | Macro

TDB Database | Components | Phases | Constituents

Append Database Database: SLAG

Database Description: SLAG SLAG database from v.N



Selected Elements: AL FE O SI S CA

OK Cancel Help

TCW CONDITIONS

Number of Missing Conditions: 0

Temperature: 1650 C

Pressure: 100000 Pa

System Size: Mass 100 g

All Defined Conditions:

```
T=1923.15
P=100000
B=100
w(AL)=2E-4
w(CA)=1E-5
w(O)=5E-5
w(S)=2E-4
w(SI)=2E-3
```

Delete

Fixed Phases:

Map/Step Definition... Macro Management..

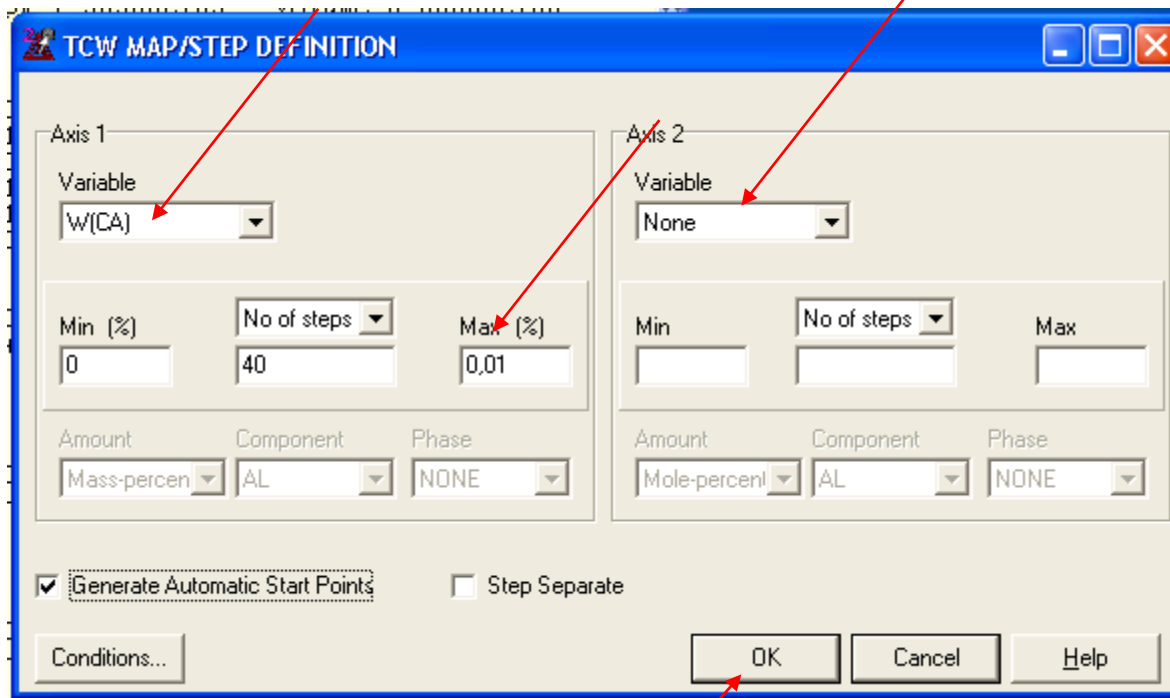
OK Apply Cancel Help



Clogging

Exemplo

Aço 0,02%Al, 0,005%O, 0,02%S e 0,2%Si
1650°C



The image shows a software dialog box titled "TCW MAP/STEP DEFINITION". It is divided into two main sections for "Axis 1" and "Axis 2".

- Axis 1:**
 - Variable: W(CA)
 - Min (%): 0
 - No of steps: 40
 - Max (%): 0,01
 - Amount: Mass-percent
 - Component: AL
 - Phase: NONE
- Axis 2:**
 - Variable: None
 - Min: (empty)
 - No of steps: (empty)
 - Max: (empty)
 - Amount: Mole-percent
 - Component: AL
 - Phase: NONE

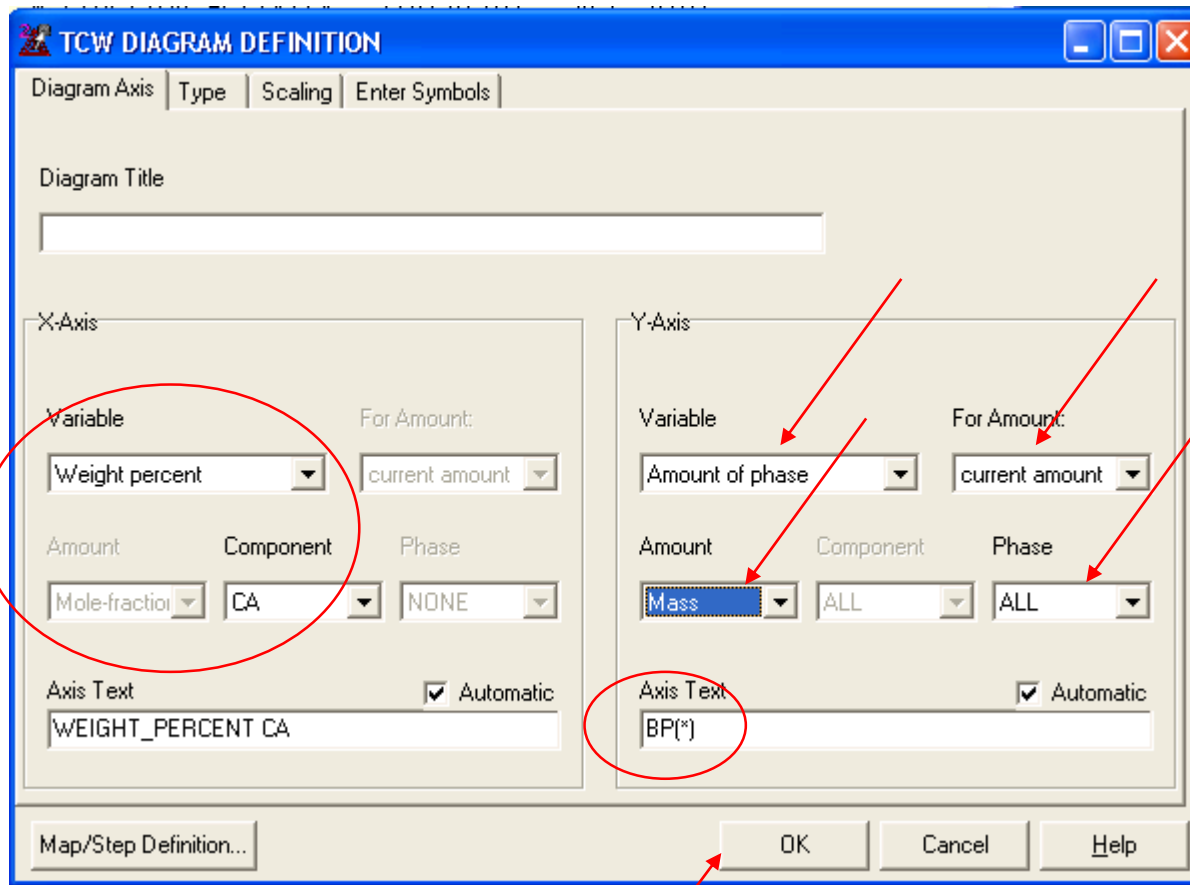
At the bottom, there are two checkboxes: Generate Automatic Start Points and Step Separate. There are also three buttons: "Conditions...", "OK", and "Cancel".

Red arrows point to the "W(CA)" dropdown, the "Max (%)" field, the "None" dropdown, and the "OK" button.

Clogging

Exemplo

Aço 0,02%Al, 0,005%O, 0,02%S e 0,2%Si
1650°C



The image shows a software dialog box titled "TCW DIAGRAM DEFINITION" with a blue title bar and standard window controls. It has four tabs: "Diagram Axis", "Type", "Scaling", and "Enter Symbols", with "Diagram Axis" selected. The dialog is divided into two main sections: "X-Axis" and "Y-Axis".

X-Axis Configuration:

- Variable:** "Weight percent" (circled in red)
- For Amount:** "current amount"
- Amount:** "Mole-fraction"
- Component:** "CA"
- Phase:** "NONE"
- Axis Text:** "WEIGHT_PERCENT CA" (with "Automatic" checked)

Y-Axis Configuration:

- Variable:** "Amount of phase" (indicated by a red arrow)
- For Amount:** "current amount" (indicated by a red arrow)
- Amount:** "Mass" (indicated by a red arrow)
- Component:** "ALL"
- Phase:** "ALL" (indicated by a red arrow)
- Axis Text:** "BP(*)" (circled in red)

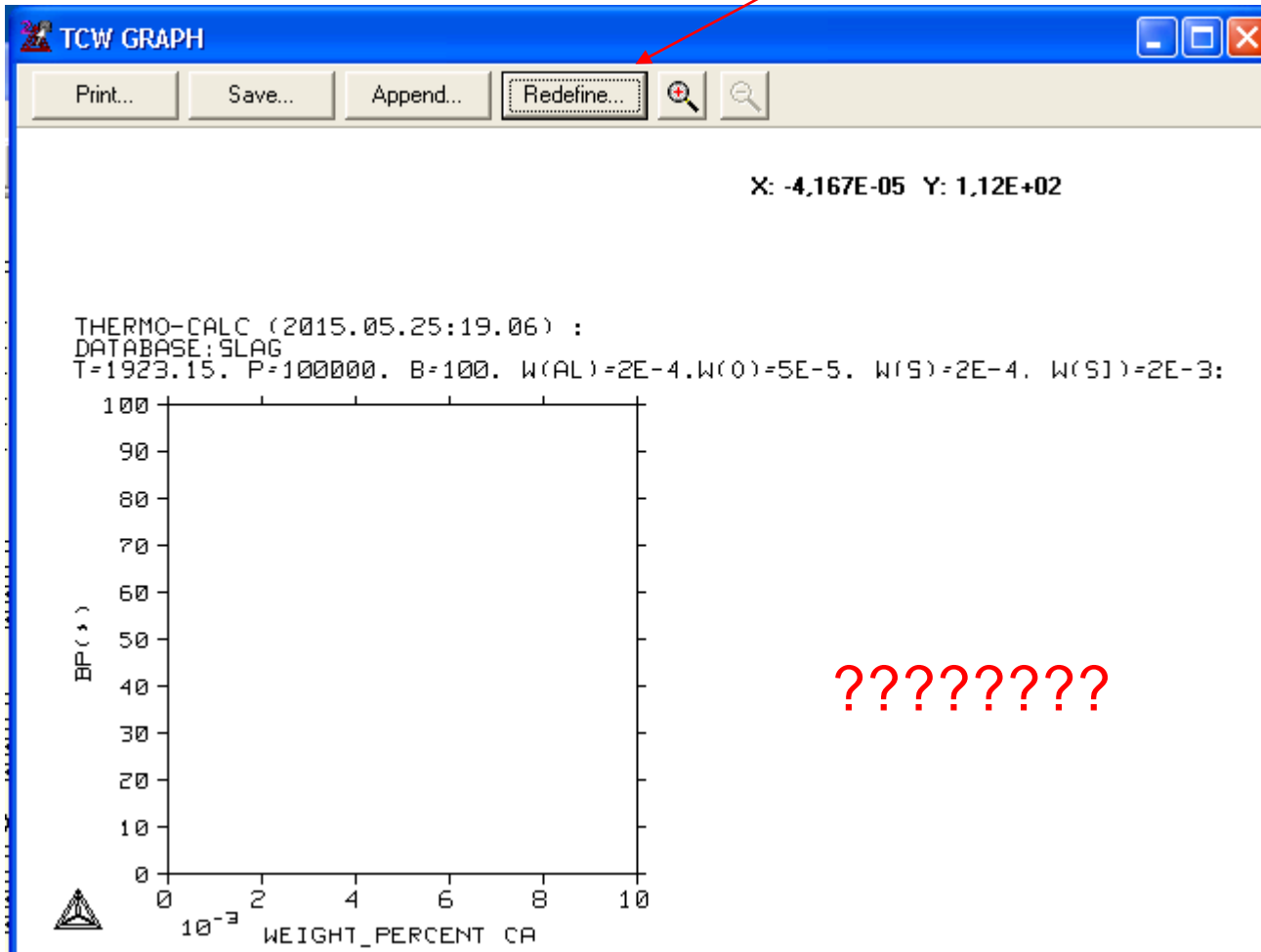
At the bottom of the dialog, there are three buttons: "Map/Step Definition...", "OK", "Cancel", and "Help". A red arrow points to the "OK" button.



Clogging

Exemplo

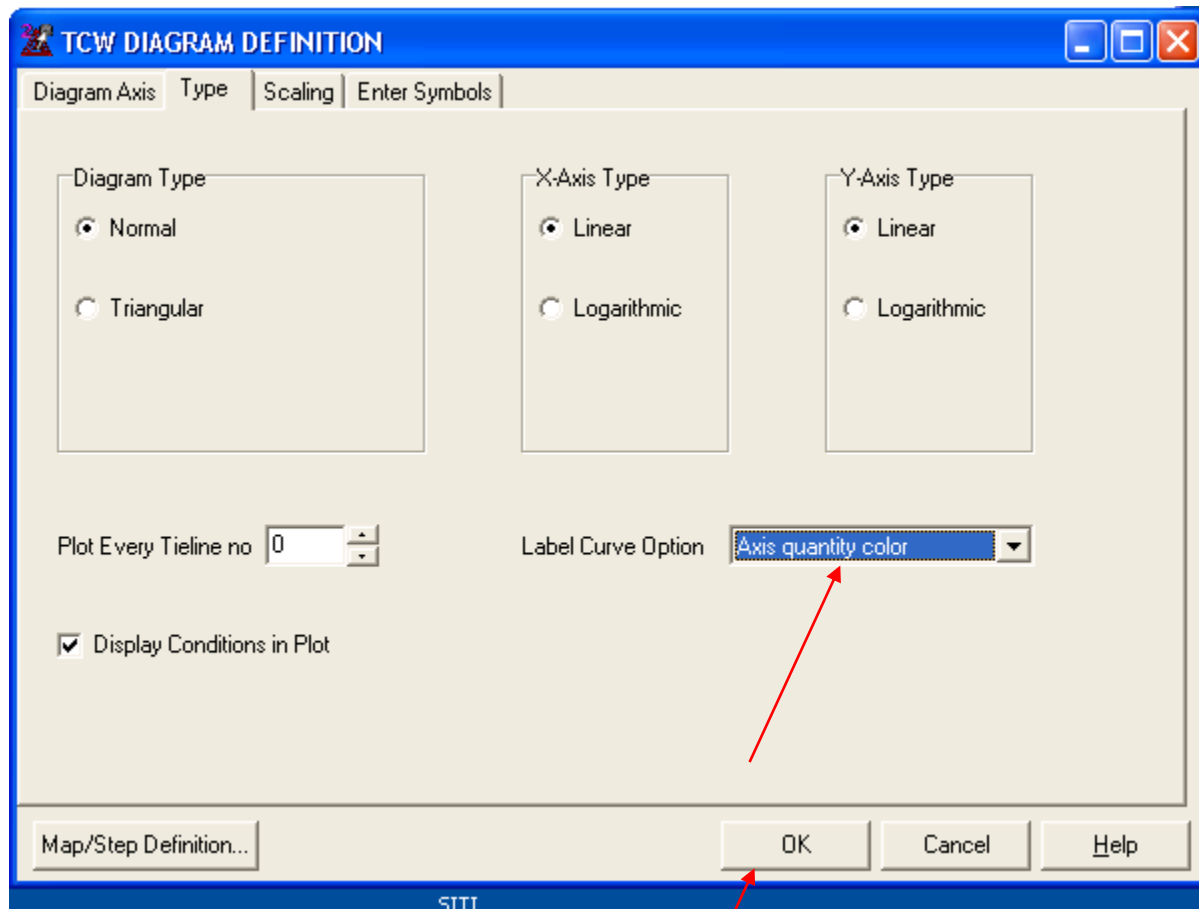
Aço 0,02%Al, 0,005%O, 0,02%S e 0,2%Si
1650°C



Clogging

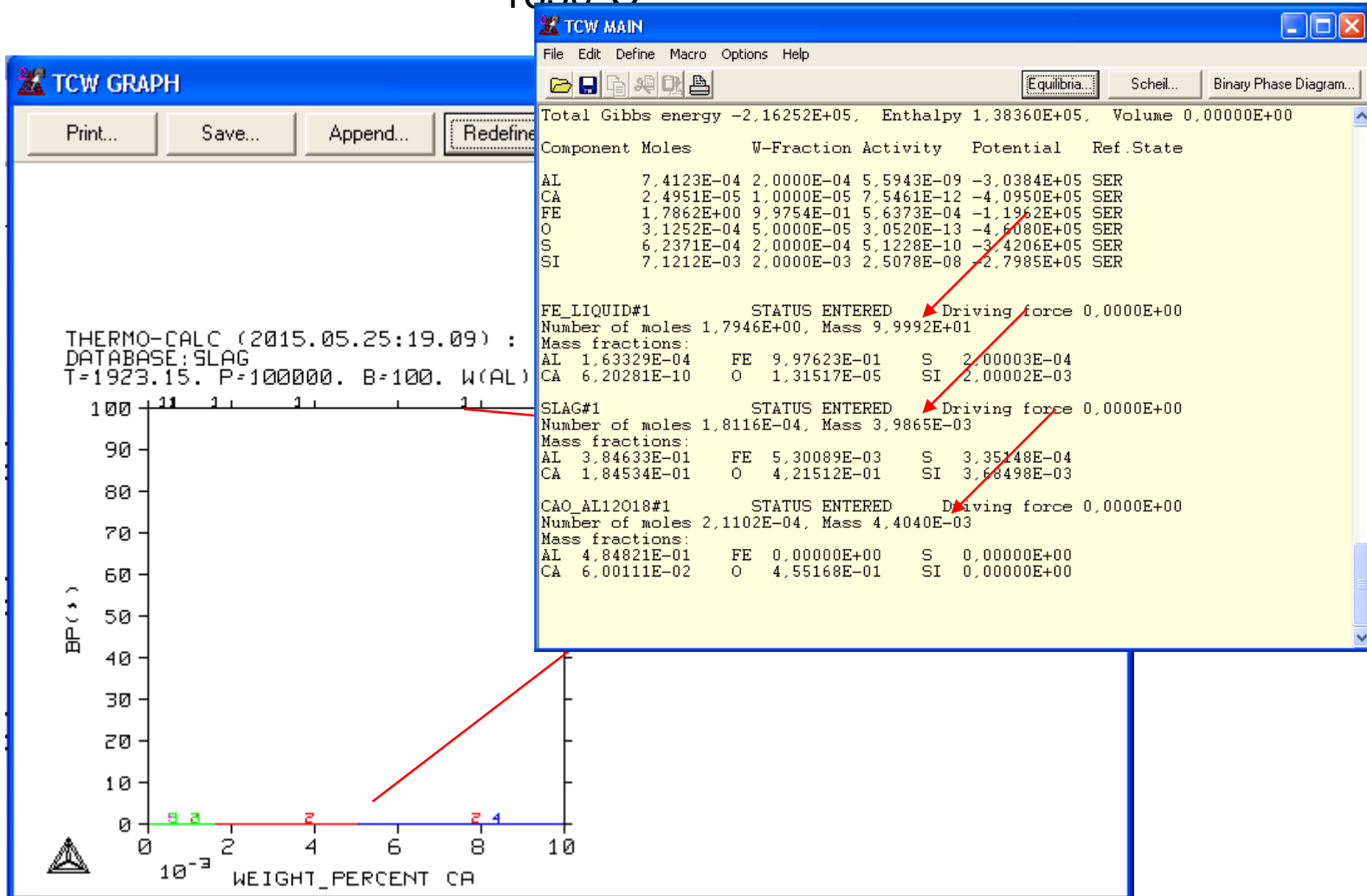
Exemplo

Aço 0,02%Al, 0,005%O, 0,02%S e 0,2%Si
1650°C



Clogging

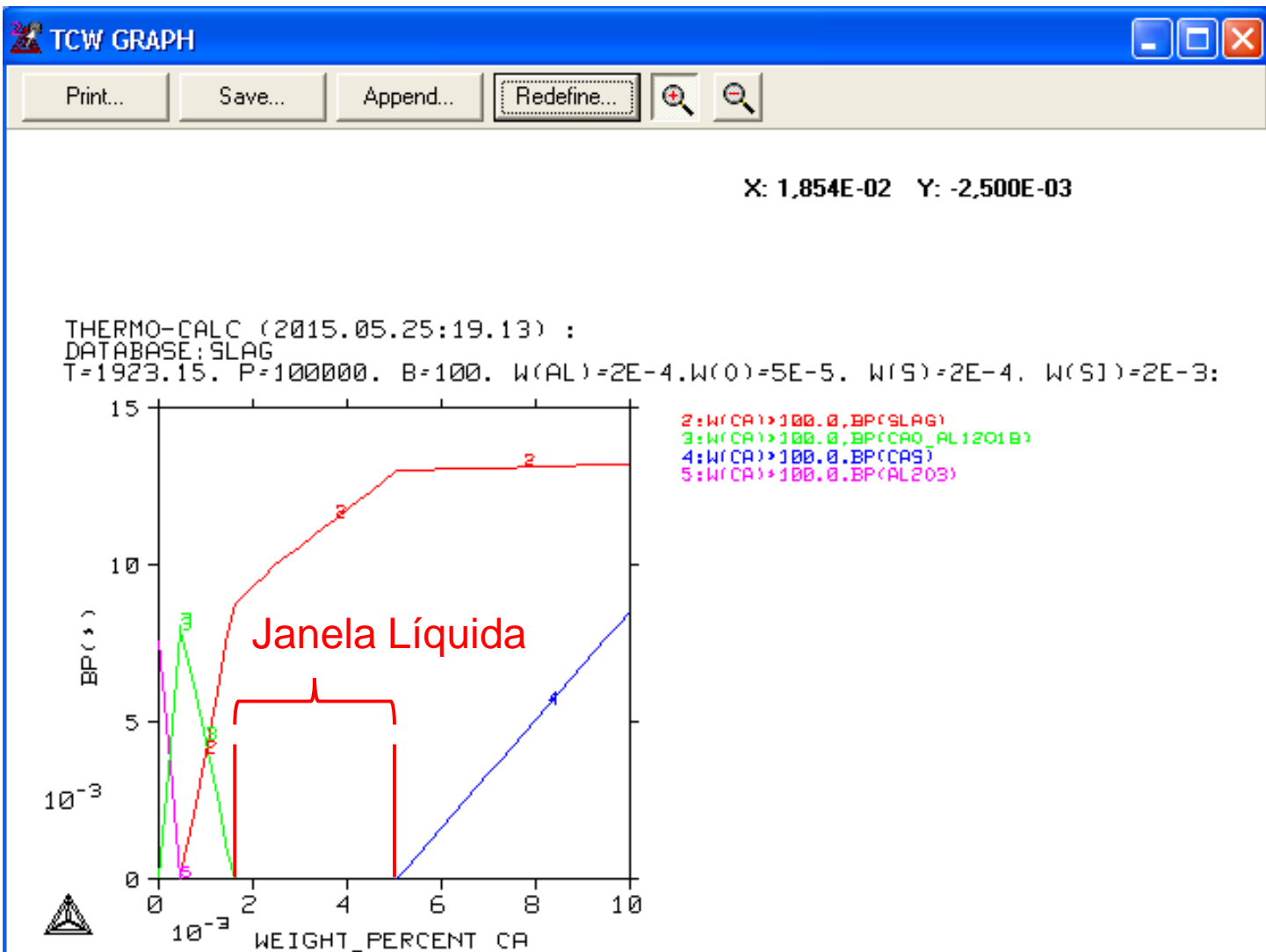
Exemplo
 Aço 0,02%Al, 0,005%O, 0,02%S e 0,2%Si
 1650°C



Clogging

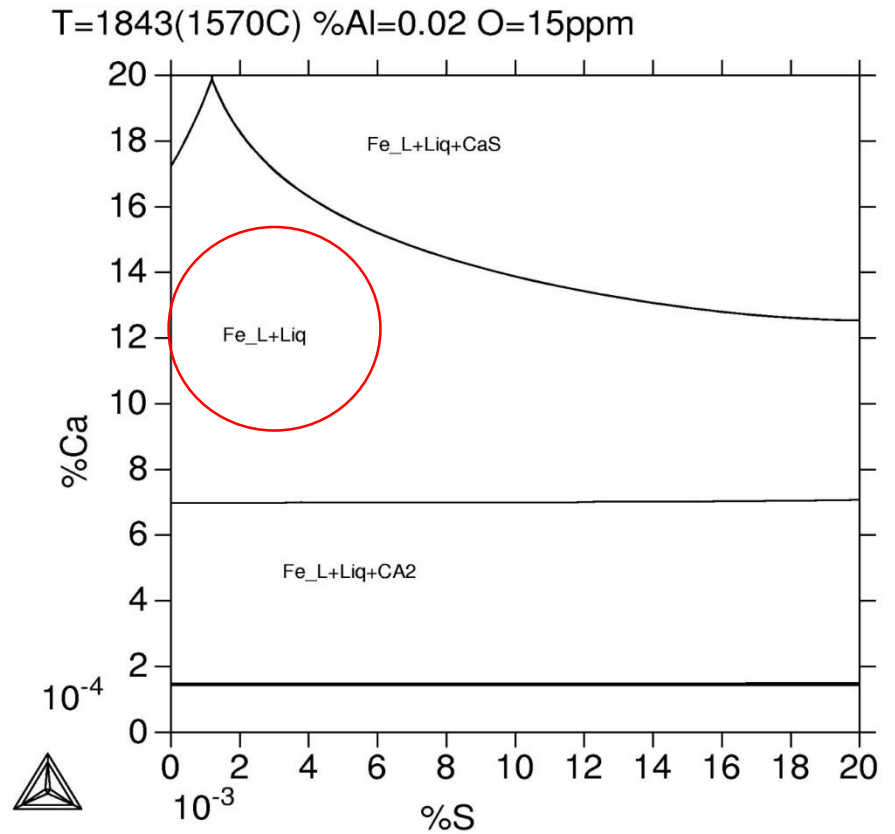
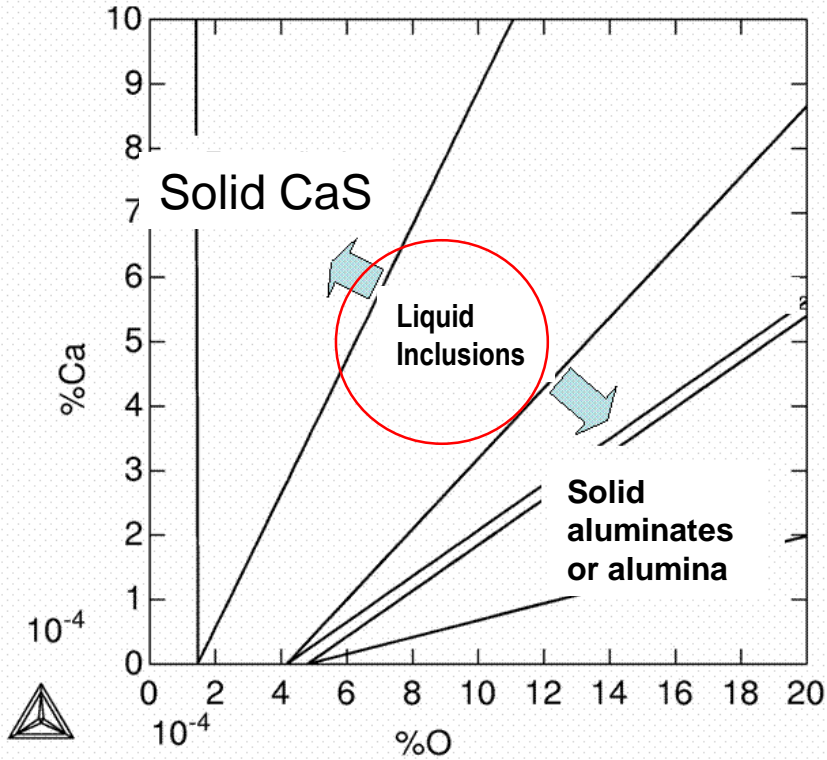
Exemplo

Aço 0,02%Al, 0,005%O, 0,02%S e 0,2%Si
1650°C



Outras apresentações da “janela líquida”

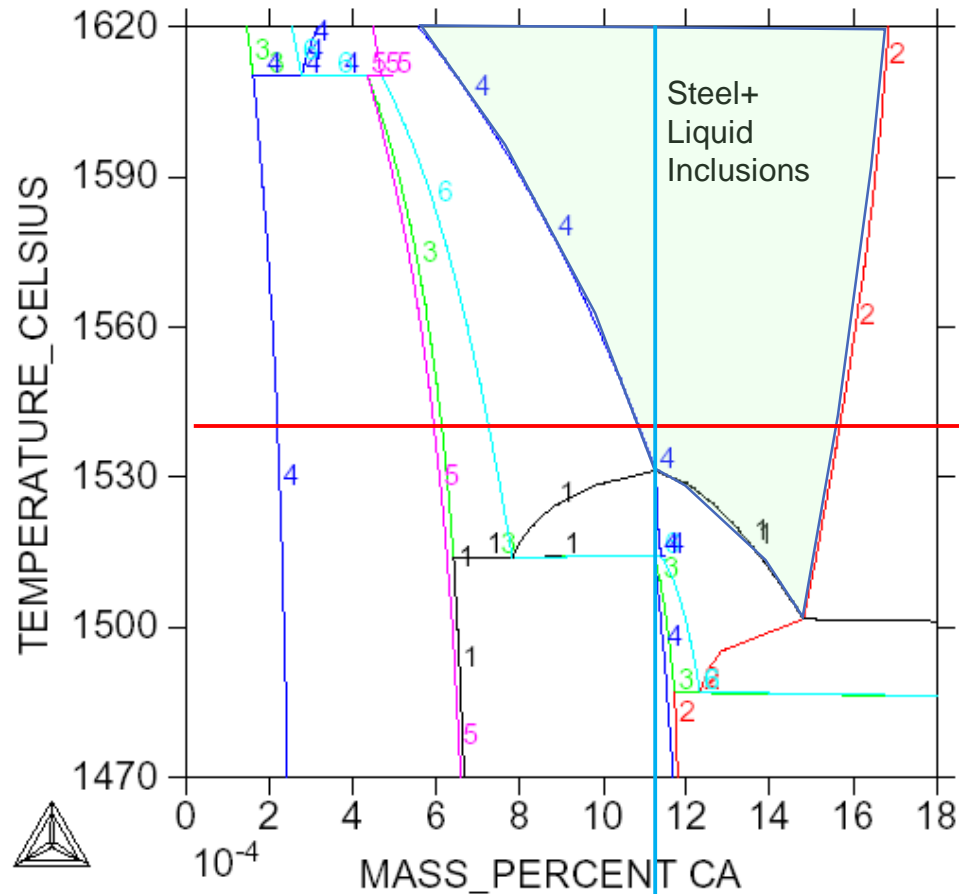
T e demais elementos constantes



Abordagens comuns

DATABASE:SLAG2

P=1E5, N=1, W(AL)=2E-4, W(MG)=2.5E-7, W(O)=2E-5, W(S)=2E-4, W(SI)=2E-3;



Variar só o Ca, a T constante

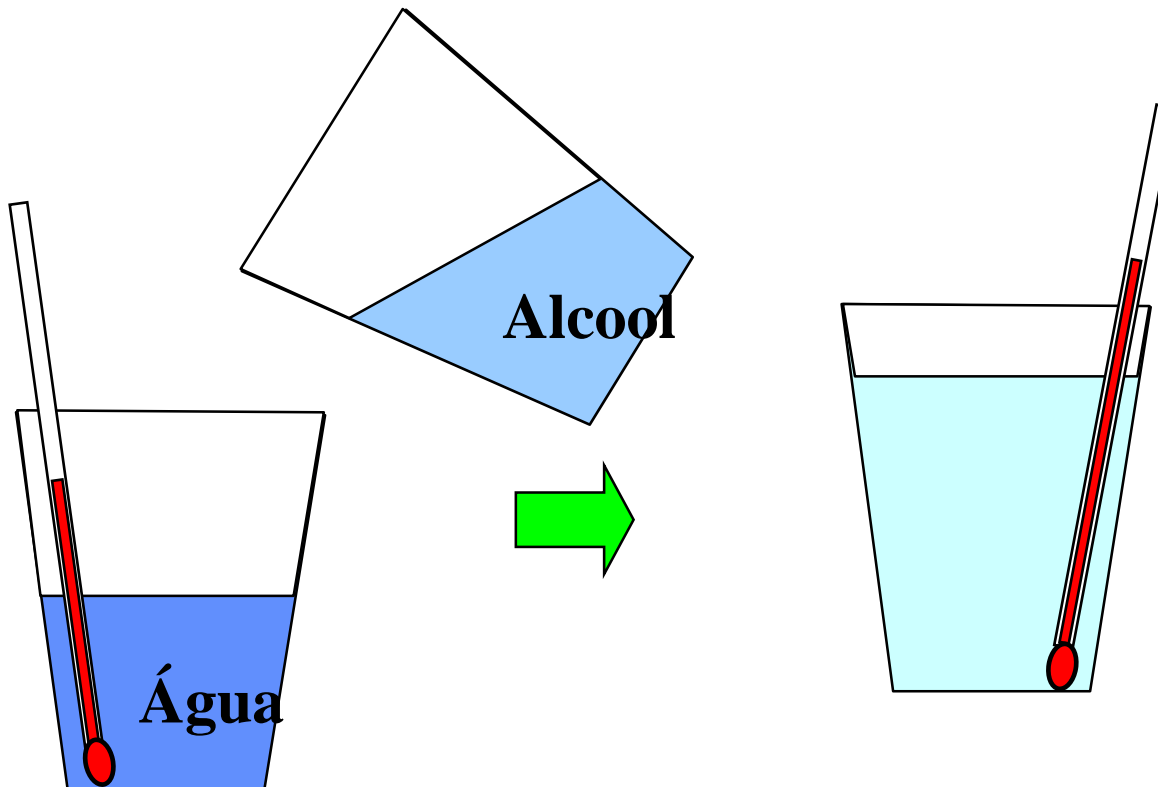
Variar T, composição constante



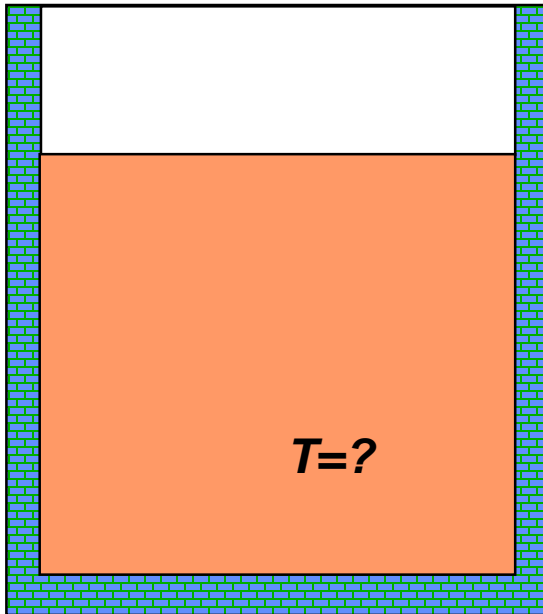
Balanço Térmico da Desoxidação

Entalpia de Mistura

O processo de mistura pode ser exotérmico



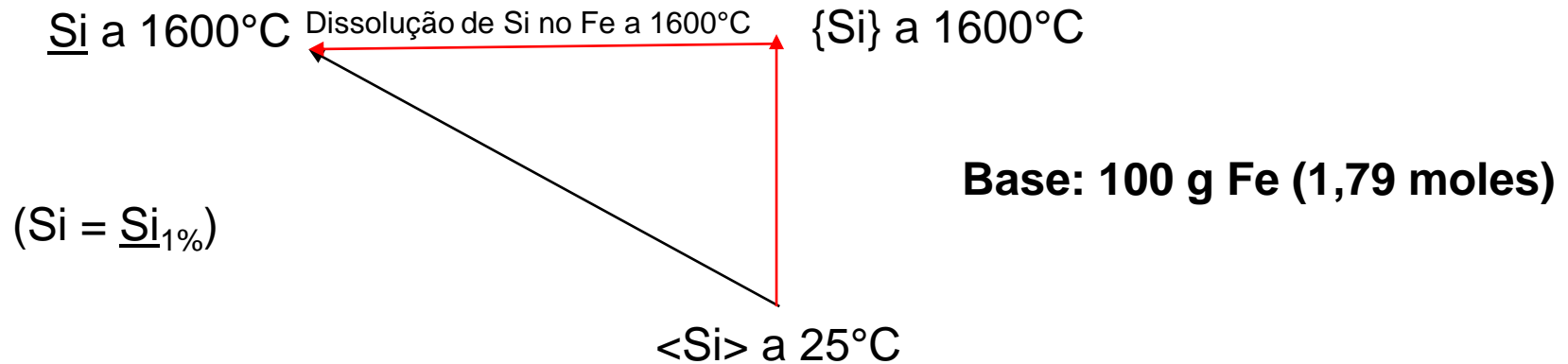
Adição de Fe-Ligas





Efeito térmico da **Incorporação de ligas**

Qual é o efeito da adição de Si metálico a 25°C em um banho de aço a 1600°C para incorporar 1% Si no Fe líquido?



$$\Delta H = \int cp_{\text{Si}} dT + \Delta H_{f,\text{Si}} + \Delta H_{\text{dissolução}}$$

$$\Delta H = 20.813,4 * 0,036 - 31.400 * 0,036 = -381,1 \text{ cal (exo - irá aquecer o banho)}$$

Variação da T no Fe:

$$\Delta H_{1873-T} = 1,79 \cdot \int cp_{\text{Fe(l)}} dT = 381,1 \text{ cal} = 1,79 \text{ mol} \times 11 \text{ cal/mol.K} \times \Delta T$$

$$\Delta T = 19,36 \text{ K (1619°C)}$$

Aumento de 19°C



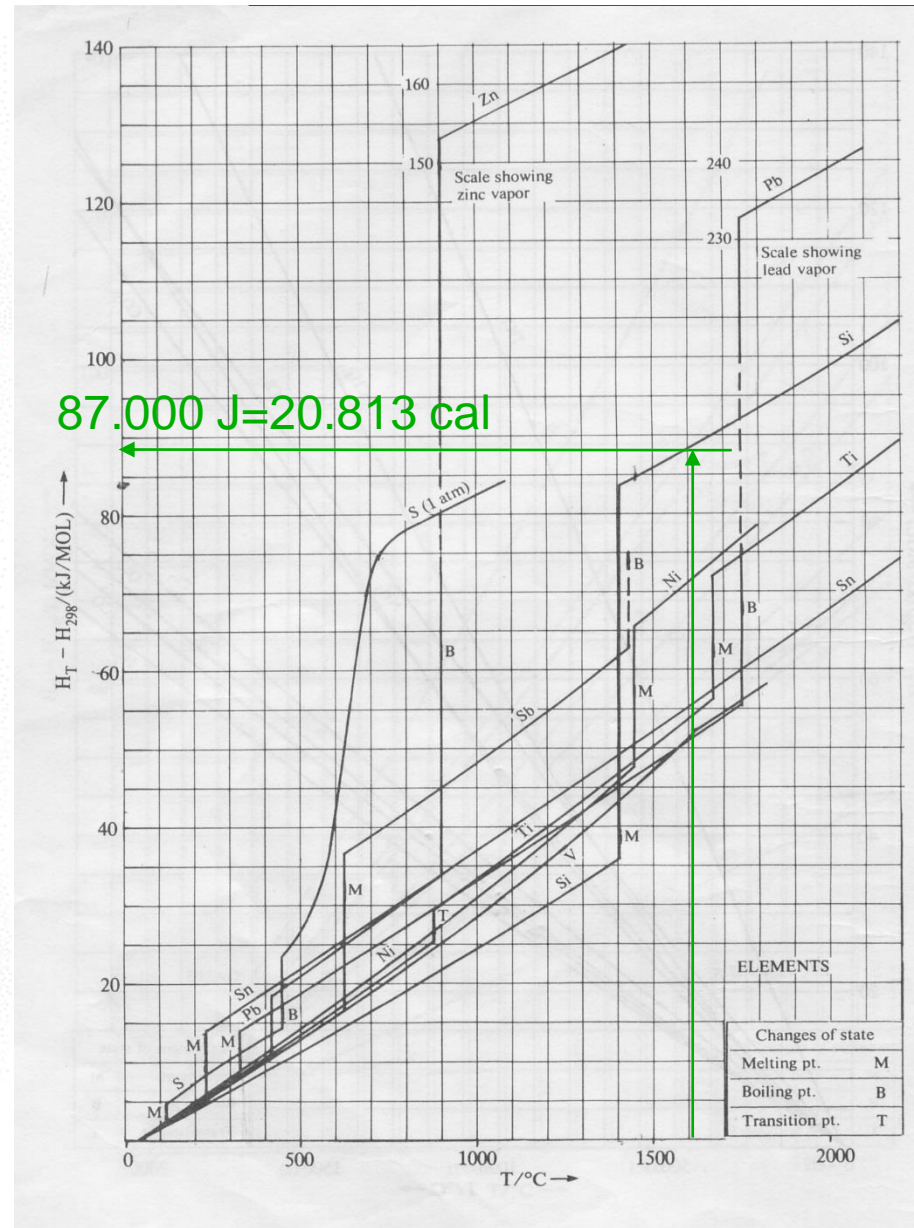
Partial Molar Quantities for Liquid Alloys at 1873°K

Fe Component $Fe_{(l)} = Fe(\text{in alloy})_{(l)}$

x_{Fe}	a_{Fe}	γ_{Fe}	$\Delta\bar{G}_{Fe}$	$\Delta\bar{G}_{Fe}^{XS}$	$\Delta\bar{H}_{Fe}$	$\Delta\bar{S}_{Fe}$	$\Delta\bar{S}_{Fe}^{XS}$
1.0	1.000	1.000	0	0	0	0.000	0.000
0.9	0.860	0.955	- 562	- 170	- 99	0.247	0.038
0.8	0.621	0.776	- 1777	- 946	- 786	0.529	0.085
0.7	0.333	0.476	- 4090	- 2762	- 3096	0.530	-0.178
0.6	0.128	0.214	- 7644	- 5743	- 7038	0.324	-0.691
0.5	0.0511 (±.019)	0.102 (±.038)	-11070 (±1750)	- 8490 (±1750)	-11456 (±1500)	-0.206 (±1.23)	-1.584 (±1.23)
0.4	0.0249	0.0622	-13745	-10335	-15549	-0.963	-2.784
0.3	0.0128	0.0428	-16211	-11730	-19065	-1.524	-3.916
0.2	0.00614	0.0307	-18959	-12969	-21751	-1.491	-4.689
0.1	0.00222	0.0222	-22740	-14170	-23727	-0.527	-5.103
0.0	0.000	0.0162	-∞	-15349	-25037	∞	-5.172

Si Component $Si_{(l)} = Si(\text{in alloy})_{(l)}$

x_{Si}	a_{Si}	γ_{Si}	$\Delta\bar{G}_{Si}$	$\Delta\bar{G}_{Si}^{XS}$	$\Delta\bar{H}_{Si}$	$\Delta\bar{S}_{Si}$	$\Delta\bar{S}_{Si}^{XS}$
0.0	0.000	0.00132	-∞	-24682	-31400	∞	-3.587
0.1	0.00030	0.00297	-30228	-21658	-29897	0.177	-4.399
0.2	0.00190	0.00950	-23322	-17332	-26214	-1.544	-4.742
0.3	0.0122	0.0406	-16407	-11926	-19399	-1.597	-3.990
0.4	0.0713	0.178	- 9827	- 6417	-12096	-1.211	-3.032
0.5	0.223 (±.053)	0.446 (±.105)	- 5580 (±1000)	- 3000 (±1000)	- 6642 (±2000)	-0.567 (±1.19)	-1.944 (±1.19)
0.6	0.406	0.677	- 3354	- 1453	- 3266	0.047	-0.968
0.7	0.581	0.830	- 2022	- 694	- 1546	0.361	-0.348
0.8	0.742	0.928	- 1109	- 278	- 435	0.360	-0.084
0.9	0.885	0.983	- 455	- 63	- 76	0.202	-0.007
1.0	1.000	1.000	0	0	0	0.000	0.000





No Thermocalc

TCW MATERIAL

Periodic Table | Macro

TDB Database | Components | Phases | Constituents

Append Database

Database: **SLAG**

Database Description: SLAG SLAG database from v.N

H	41 Nb Niobium 92.90638																He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									
* Lanthanide series			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
** Actinide series			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Selected Elements: FE SI

OK Cancel Help

TCW CONDITIONS

Number of Missing Conditions: 0

Temperature: 1600 C

Pressure: 100000 Pa

System Size: Mass 99 g

All Defined Conditions:

```
T=1873.15
P=100000
W(Fe)=1
B=99
```

Delete

Fixed Phases:

Map/Step Definition... Macro Management..

Set Reference State | Enter Symbols | Set Start Values

Components | State Functions | Phases

Default Unit: Mass-percent

Component	Value	Unit
FE	100	Default
SI		Default

OK Apply Cancel Help



No Thermocalc

Output from POLY-3

Database: SLAG

Conditions:
T=1873.15, P=100000, W(Fe)=1, B=99
DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 1873K (1600C, 2912F), Pressure 1.000000E+05
Number of moles of components 1.77270E+00, Mass 9.90000E+01
Total Gibbs energy -2.02878E+05, Enthalpy 1.33654E+05, Volume 0.00000E+00

Component	Moles	M-Fraction	Activity	Potential	Ref.State
FE	1.7727E+00	1.0000E+00	6.4365E-04	-1.1445E+05	SER
SI	3.5454E-14	2.0000E-14	4.0740E-20	-6.9535E+05	SER

FE_LIQUID STATUS ENTERED Driving force 0.00000E+00
Number of moles 1.7727E+00, Mass 9.9000E+01
Mole fractions:
FE 1.00000E+00 SI 2.00000E-14

$$H_{\text{liga}} = H_{\text{Fe}} + H_{\text{Si}} = 1,33654e5 + 0 = 1,33654e5$$



No Thermocalc

$$H_{\text{liga}} = 1,33654e5$$

TCW CONDITIONS

Number of Missing Conditions: 1

Temperature: [] C

Pressure: 100000 Pa

System Size: Mass [100] g

All Defined Conditions:

```
P=100000  
B=100  
W(SI)=1E-2
```

Fixed Phases:

Component	Value	Unit
FE	[]	Default
SI	1	Default

Map/Step Definition... Macro Management..

OK Apply Cancel Help

TCW CONDITIONS

Number of Missing Conditions: 0

Temperature: [] C

Pressure: 100000 Pa

System Size: Mass [100] g

All Defined Conditions:

```
P=100000  
B=100  
W(SI)=1E-2  
H=133654
```

Fixed Phases:

Property	Value	For Amount:
Gibbs Energy	[]	per mole
Helmholtz Energy	[]	per mole
Enthalpy	133654	current amount
Entropy	[]	per mole
Volume	[]	per mole

User Defined Conditions:

Map/Step Definition... Macro Management..

OK **Apply** Cancel Help



No Thermocalc

$$H_{\text{liga}} = 1,33654e5$$

```
TCW MAIN
File Edit Define Macro Options Help
Equilibria... Scheil... Binary Phase Diagram...

Output from POLY-3
Database: SLAG
Conditions:
P=100000, B=100, W(SI)=1E-2, H=133654
DEGREES OF FREEDOM 0
Temperature 1890K (1617C 2943F), Pressure 1,000000E+05
Number of moles of components 1,80831E+00, Mass 1,000000E+02
Total Gibbs energy -2,15409E+05, Enthalpy 1,33654E+05, Volume 0,000000E+00

Component Moles      M-Fraction Activity  Potential  Ref.State
FE          1,7727E+00  9,8031E-01  6,0215E-04  -1,1654E+05  SER
SI          3,5606E-02  1,9690E-02  1,4517E-07  -2,4747E+05  SER

FE_LIQUID      STATUS ENTERED      Driving force 0,0000E+00
Number of moles 1,8083E+00, Mass 1,0000E+02
Mole fractions:
FE 9,80310E-01  SI 1,96904E-02
```

$\Delta T = 17^\circ\text{C}$



Adição de FeSi75%

Balanço térmico:

- Base: 100 g de Fe
- 1 g de Si: 1,33 g FeSi75% (0,33 g de Fe)
- Reação de dissociação endotérmica: $\frac{1}{2} \langle \text{FeSi}_2 \rangle = \frac{1}{2} \langle \text{Fe} \rangle + \langle \text{Si} \rangle$
- Dependendo do FeSi utilizado há quantidades diferentes das fases

MAIS COMPLICADO

- **O procedimento é o mesmo**
- **É preciso utilizar outra base de dados (TCFe ou SSOL) pela presença da fase FeSi₂**



Adição de FeSi75%

TCW MAIN

File Edit Define Macro Options Help

Equilibria... Scheil... Binary Phase Diagram...

Output from POLY-3

Database: SSOL

Conditions:
T=298.15, P=100000, W(Fe)=2.5E-1, **B=1.33**
DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 298K (25C, 77F), Pressure 1.000000E+05
Number of moles of components 4.14703E-02, Mass 1.33000E+00
Total Gibbs energy -6.80813E+02, **Enthalpy -4.34623E+02**, Volume 0.00000E+00

Component	Moles	W-Fraction	Activity	Potential	Ref.State
FE	5.9538E-03	2.5000E-01	6.7749E-15	-8.0878E+04	SER
SI	3.5517E-02	7.5000E-01	1.0399E-01	-5.6111E+03	SER

DIAMOND_A4#1 STATUS ENTERED Driving force 0.0000E+00
Number of moles 2.3609E-02, Mass 6.6307E-01
Mass fractions:
FE 0.00000E+00 SI 1.00000E+00

FESI2_L#1 STATUS ENTERED Driving force 0.0000E+00
Number of moles 1.7861E-02, Mass 6.6693E-01
Mass fractions:
FE 4.98553E-01 SI 5.01447E-01

Adição de Ferroligas - Efeito térmico de Fe-Si

Adicionar FeSi75% para ter 0,3% de Si em 1000 kg de aço.

- Entalpia da corrida de aço a 1600°C sem silício
- 1000 kg
- Fe
- T=1600°C, P=1e5 Pa

+

- Entalpia da quantidade de Fe-Si a 25°C a adicionar
- 4 kg Fe-Si
- %Si=75%
- T=25°C
- P=1e5 Pa

1,3488E9 J

=

-1139,05E3 J

- Entalpia da corrida de aço a 1600°C com Silício
- Peso total 1004 kg
- %Si = 0,3%
- $H = 1,3488E9 - 1139,05E3 J = 1,34766E9 J$
- P=1e5 Pa
- T=?



T=1609°C



Exercícios para casa

1. Calcular o efeito na temperatura final da adição de 1% Si na forma de FeSi75% a 25°C em 1000 kg de aço a 1600°C
2. Calcular o efeito na temperatura final da adição de 1% Al a 25°C em 1000 kg de aço a 1600°C
3. Determinar a composição de equilíbrio das misturas gasosas dos exercícios a seguir utilizando o Thermo-Calc:
 - a) Verificar se uma mistura gasosa contendo 10% CO₂, 10% CO, 20% H₂O e 60% H₂ está em equilíbrio a 1000K. Se não, qual é a composição de equilíbrio?
 - b) Um gás contendo 10%CO, 20%CO₂, 20% H₂, 40%H₂O e 10% N₂ é colocado num forno a 900°C. Qual é a composição de equilíbrio?
 - c) Um mol de uma mistura gasosa constituída de 50% CO, 25% CO₂ e 25% H₂ é introduzida em um forno a 800°C e 1 atm. Determinar a composição de equilíbrio em %.
 - d) Calcular a composição de equilíbrio de uma mistura gasosa ideal de H₂, H₂O, CO e CO₂ a 1600°C, sabendo que inicialmente havia no sistema 10 moles de CO e 10 moles de H₂O.



Qual é o efeito da adição de Si metálico a 25°C em um banho de aço a 1600°C para incorporar 1% Si no Fe líquido **contendo 300 ppm O**?

```
TCW MAIN
File Edit Define Macro Options Help
Equilibria... Scheil... Binary Phase Diagram...

Output from POLY-3
Database: SLAG
Conditions:
T=1873.15, P=100000, B=99, W(O)=3E-4, W(SI)=0
DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 1873K (1600C, 2912F), Pressure 1,000000E+05
Number of moles of components 1,77402E+00, Mass 9,90000E+01
Total Gibbs energy -2,03587E+05, Enthalpy 1,33446E+05, Volume 0,00000E+00

Component Moles      W-Fraction Activity Potential Ref.State
FE      1,7722E+00 9,9970E-01 6,4298E-04 -1,1446E+05 SER
O       1,8564E-03 3,0000E-04 7,2458E-12 -3,9949E+05 SER
SI      3,5480E-14 1,0065E-14 4,0521E-20 -6,9543E+05 SER

FE_LIQUID#1          STATUS ENTERED      Driving force 0,0000E+00
Number of moles 1,7740E+00, Mass 9,9000E+01
Mass fractions:
FE 9,9970E-01      O 3,0000E-04      SI 1,00654E-14
```



Qual é o efeito da adição de Si metálico a 25°C em um banho de aço a 1600°C com incrustação por 4% Si no Fe líquido contendo 0,03 ppm O?

TCW CONDITIONS

Number of Missing Conditions:

Temperature: C

Pressure: Pa

System Size: g

All Defined Conditions

```
P=100000
B=100
W(O)=3E-4
W(SI)=1E-2
H=133446
```

Delete

Fixed Phases

Component	Value	Unit
FE		Default
O	0,03	Default
SI	1	Default

Default Unit:

Buttons: Map/Step Definition..., Macro Management..., OK, **Apply**, Cancel, Help



Qual é o efeito da adição de Si metálico a 25°C em um banho de aço a 1600°C para incorporar 1% Si no Fe líquido contendo 300 ppm O?

TCW MAIN

File Edit Define Macro Options Help

Equilibria... Scheil... Binary Phase Diagram...

Output from POLY-3

Database: SLAG

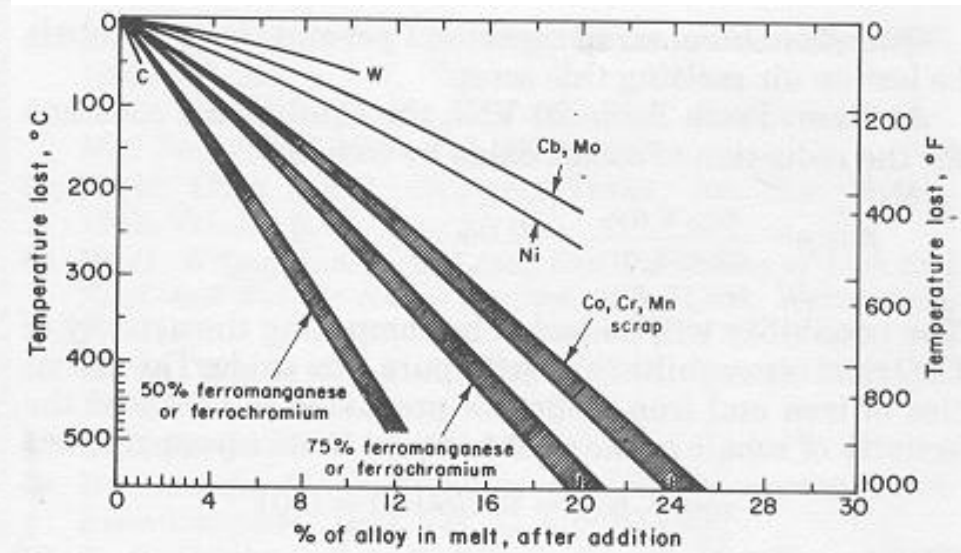
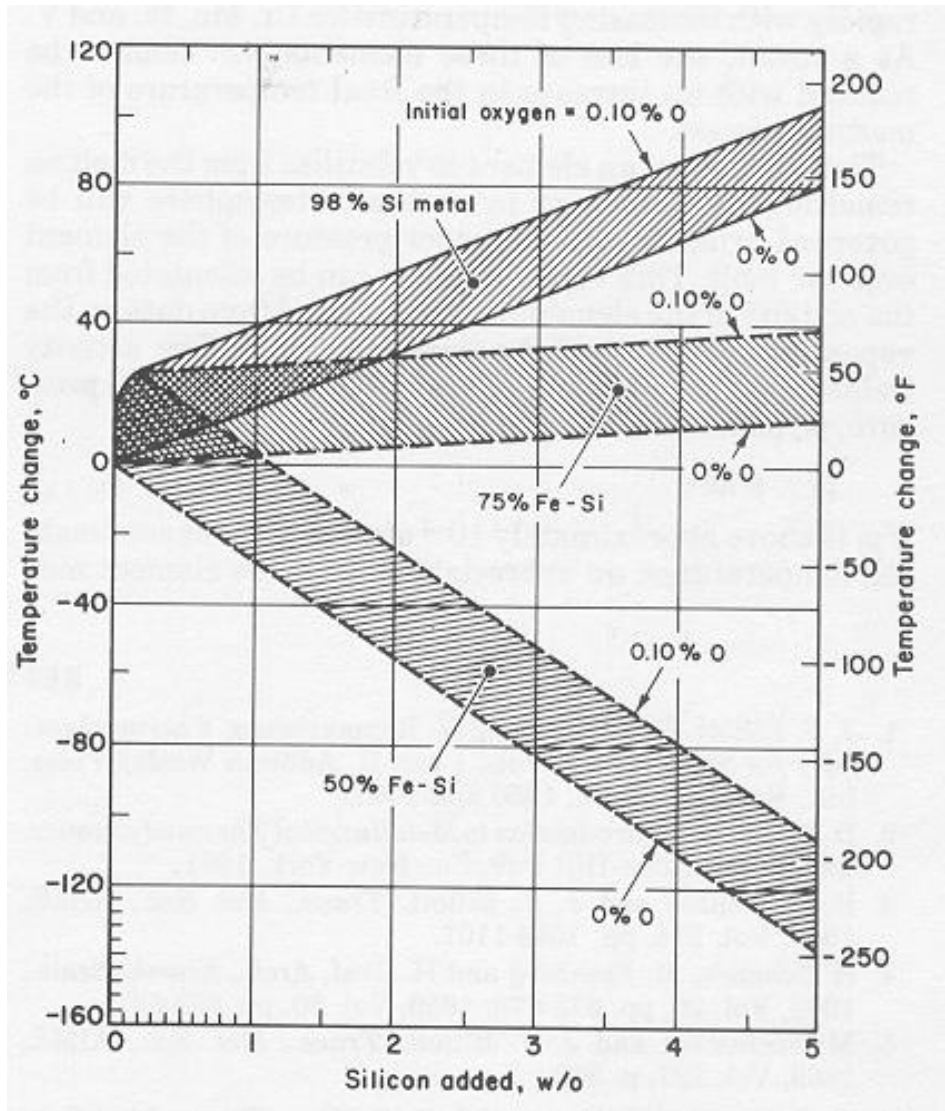
Conditions:
P=100000, B=100, W(O)=3E-4, W(SI)=1E-2, H=133446
DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 1895K (1622C, 2952F), Pressure 1,000000E+05
Number of moles of components 1,80964E+00, Mass 1,00000E+02
Total Gibbs energy -2,17055E+05, Enthalpy 1,33446E+05, Volume 0,00000E+00

Component	Moles	W-Fraction	Activity	Potential	Ref.State
FE	1,7722E+00	9,8970E-01	5,9486E-04	-1,1704E+05	SER
O	1,8751E-03	3,0000E-04	1,5514E-12	-4,2848E+05	SER
SI	3,5606E-02	1,0000E-02	1,4206E-07	-2,4845E+05	SER

FE_LIQUID#1 STATUS ENTERED Driving force 0,0000E+00
Number of moles 1,8076E+00, Mass 9,9959E+01
Mass fractions:
FE 9,90107E-01 O 8,13211E-05 SI 9,81206E-03

SIO2#1 STATUS ENTERED Driving force 0,0000E+00
Number of moles 2,0506E-03, Mass 4,1068E-02
Mass fractions:
FE 0,00000E+00 O 5,32563E-01 SI 4,67437E-01



Fonte: Electric Furnace Steelmaking

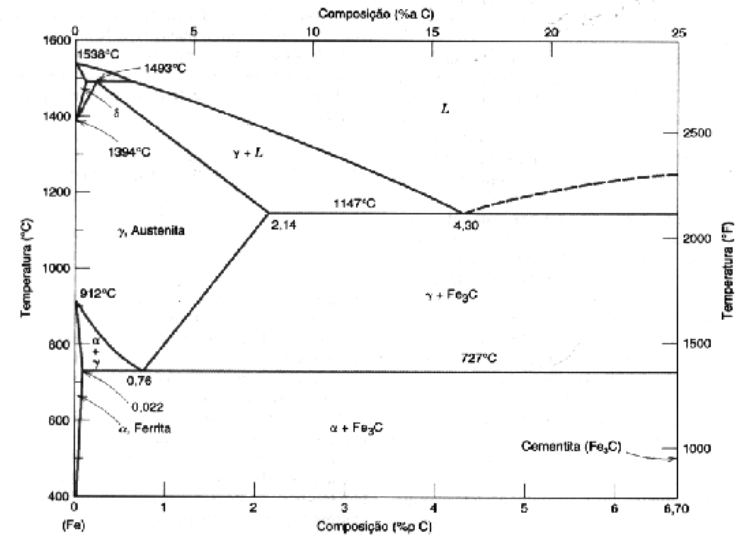
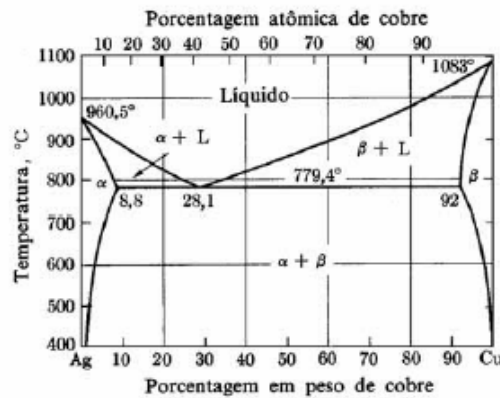


TRATAMENTO TÉRMICO COM TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL

INTRODUÇÃO

- É normal o uso de diagramas de equilíbrio para definição de temperaturas de tratamento térmico

- Recozimento
- Têmpera
- Solubilização
- Normalização

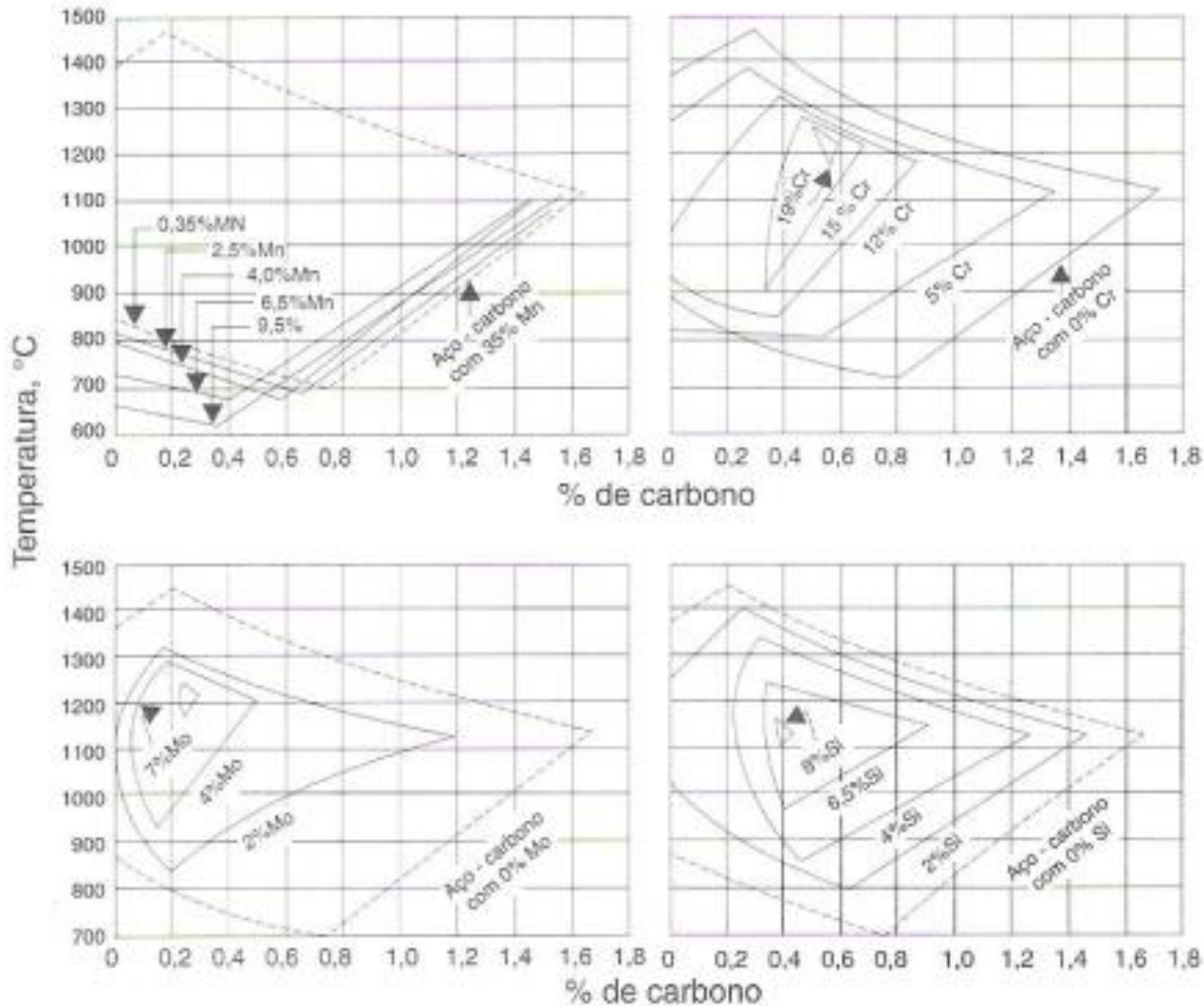


- Para ligas mais complexas essa prática torna-se imprecisa

-LIGAS- CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO

Alteração:

- tamanho do campo austenítico
 - temperatura eutetoide
- E o efeito conjunto?**





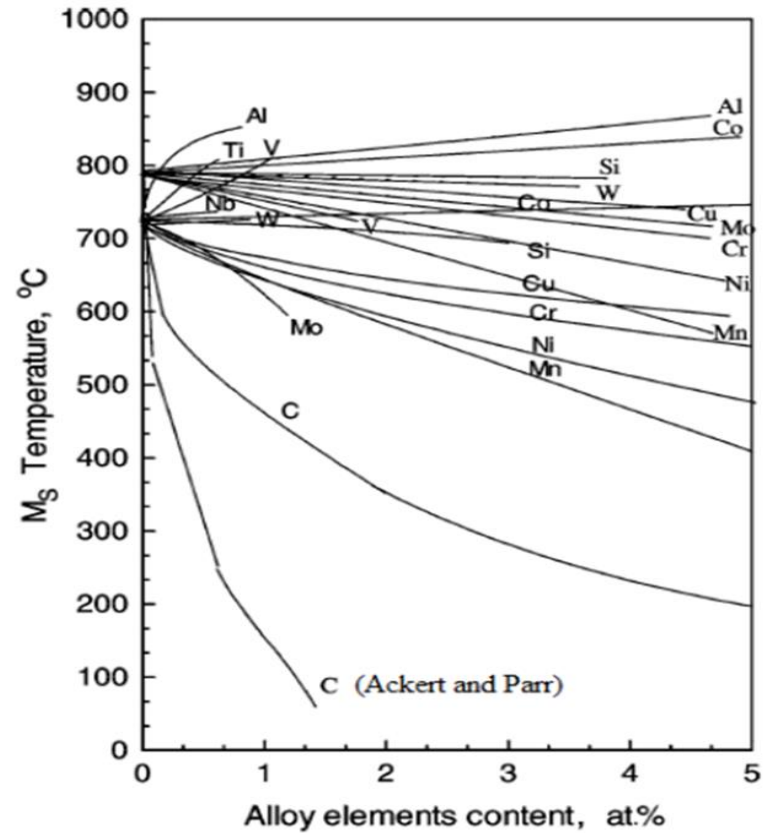
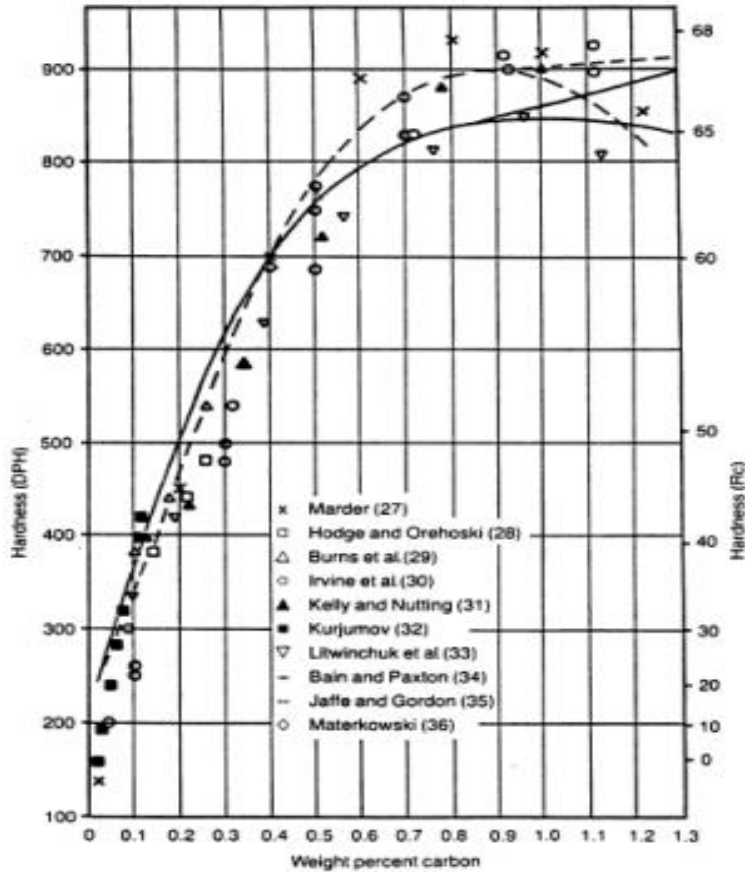
-LIGAS- CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO

Têmpera de aços e ferros fundidos alto cromo

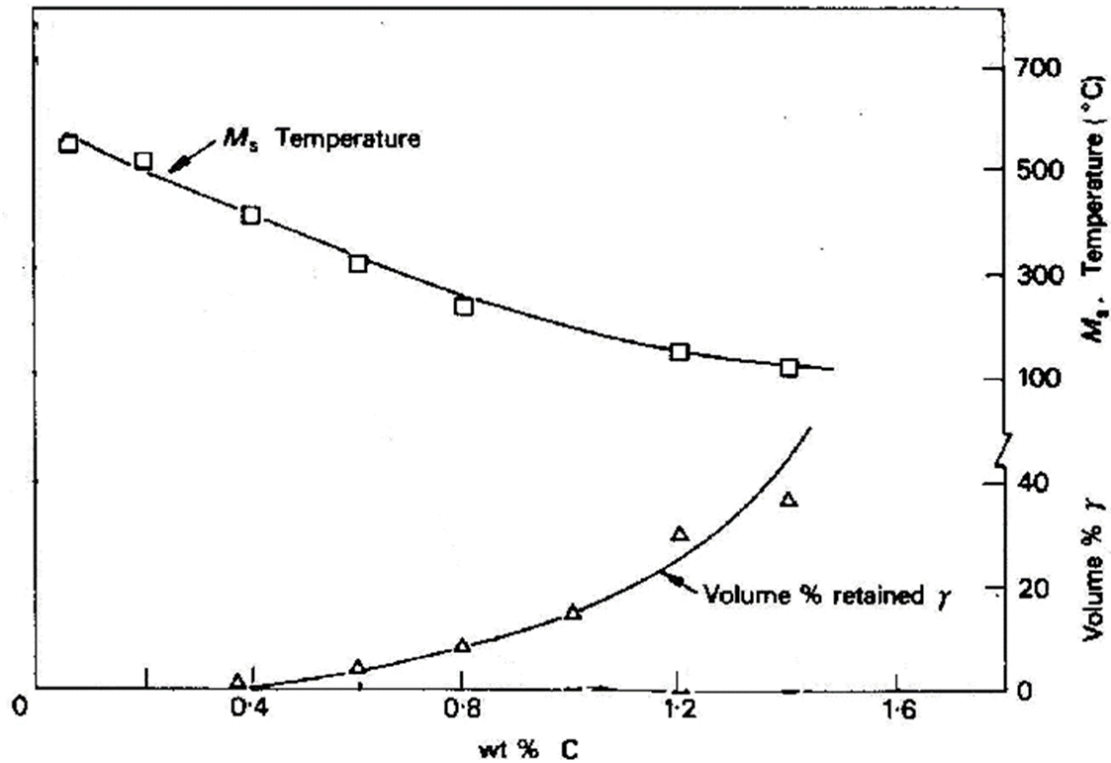
- **Objetivos:**

- Maior quantidade de martensita: depende da quantidade de austenita
- A martensita mais dura possível: depende essencialmente do teor de carbono
- A menor quantidade de austenita retida: depende do M_s e M_f que depende dos elementos de liga
- Tecnologicamente possível

-LIGAS- CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO



-LIGAS- CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO

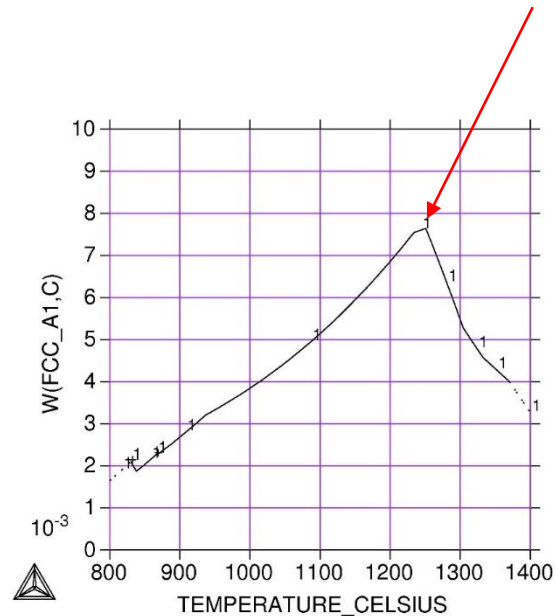
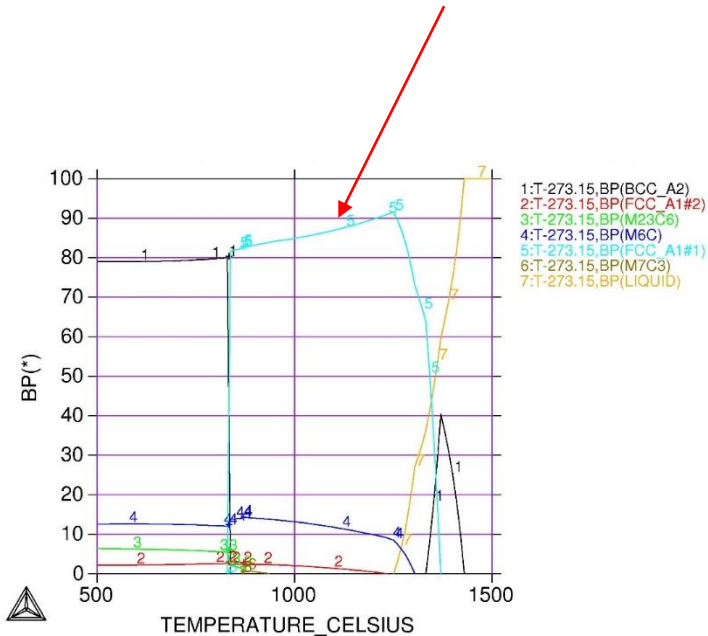


EQUAÇÃO DE ANDREWS

$$M_s = 539 - 423\%C - 260\%N - 12,1\%Cr - 30,4\%Mn - 7,5\%Mo - 17,7\%Ni$$

-LIGAS- CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO

Aço rápido M2: 0,89%C-4,2%Cr-4,9%Mo-6,2%W-1,8%V

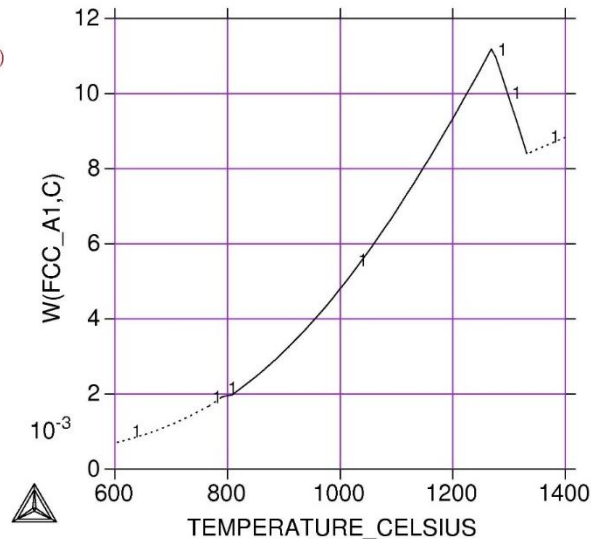
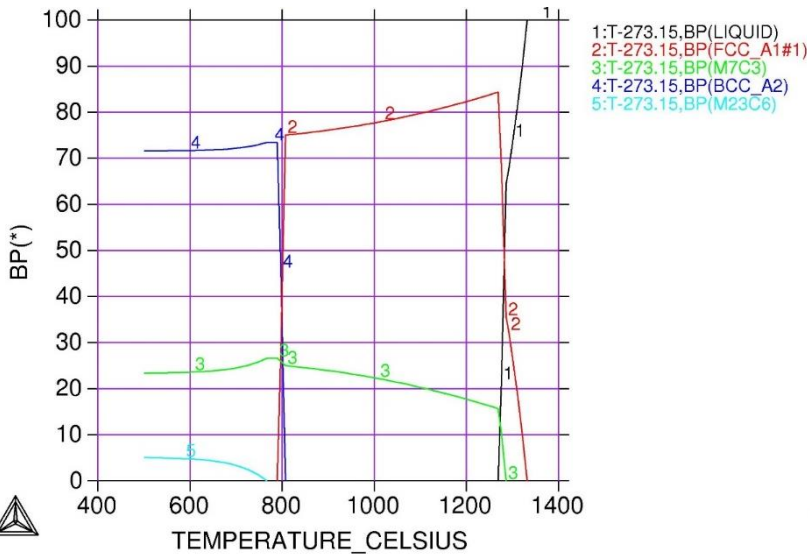


- Maior quantidade de austenita e teor de C: $\sim 1250^{\circ}\text{C}$; $\%C_{\gamma} = \sim 0,75\%$
- Problemas:
 - T muito alta
 - Próxima da solidus (segregação)
 - Grande quantidade de γ_{retida}
- Conclusão: têmpera a $1150\text{-}1200^{\circ}\text{C}$
 - $\%C_{\gamma} = \sim 0,7\%$
 - Dureza: $\sim 65\text{HRc}$

Catálogo Villares Metals: 1200-1220°C

-LIGAS- CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO

Ferro fundido branco: Fe-17%Cr-2,3%C-1,5%Mo



- Conclusão: têmpera a 1100-1150°C
 - %C γ = 0,6-0,7%
 - Dureza: ~65HRc

- Maior quantidade de austenita e teor de C: ~1280°C; %C γ = ~1,1%
- Problemas:
 - T muito alta
 - Próxima da solidus (segregação)
 - Grande quantidade de γ_{retida}
- Conclusão: têmpera a 1100-1150°C
 - %C γ = 0,6-0,7%
 - Dureza: ~65HRc

