

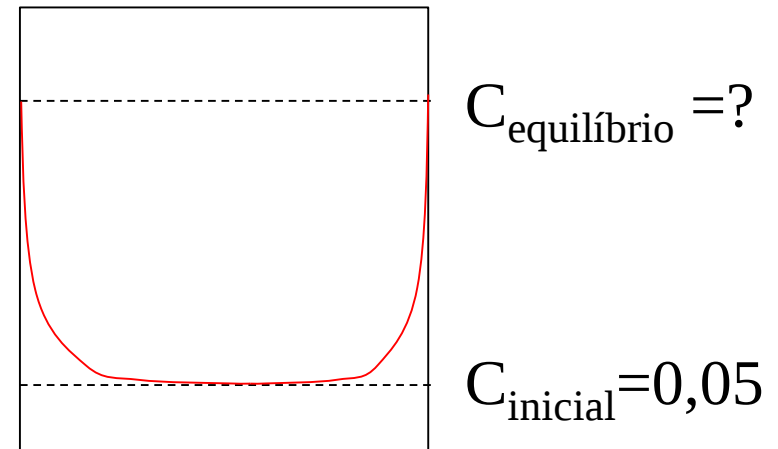
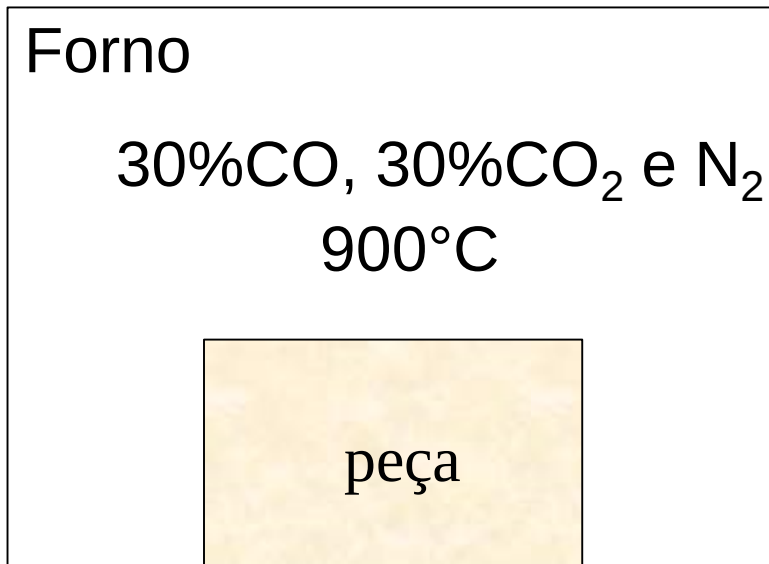


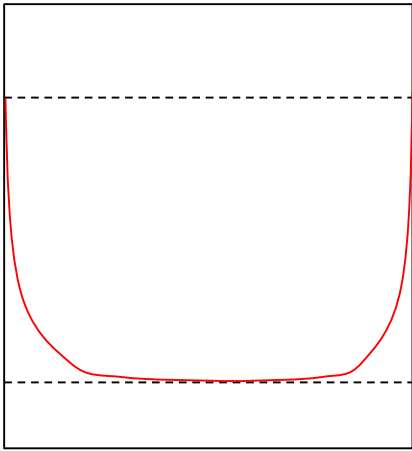
METMAT

TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES

Para casa

Num processo de cementação utilizou-se uma atmosfera contendo 30%CO, 30%CO₂ e N₂ a 900°C. Determinar o teor de C da superfície da peça sabendo que o teor de C inicial era de 0,05%. [89]





$$C_{\text{equilíbrio}} = ?$$

$$C_{\text{inicial}} = 0,05$$

	$<C> + (O_2) = (CO_2)$		$\Delta G^\circ = -395300 - 0,50.T \text{ joules}$	
	$<C> + 1/2 (O_2) = (CO)$		$\Delta G^\circ = -114400 - 85,8.T \text{ joules}$	
	$<C> = C$		$\Delta G^\circ = 5563 - 10,17.T \text{ cal}$	
	$2(CO) = C + (CO_2)$		$\Delta G^\circ = -34.247 + 30,7.T \text{ cal}$	
1873K	$\Delta G^\circ =$	1764,1 cal		
	$K =$	0,4691276	$= \frac{f_C x\%C x p_{CO_2}}{p_{CO}} = \frac{f_C x\%C x 0,3}{0,3^2}$	
	Portanto,			
	$0 = -\log K + e_C x\%C + \log\%C + \log(p_{CO_2}/p_{CO}^2)$		%C=0,1325	

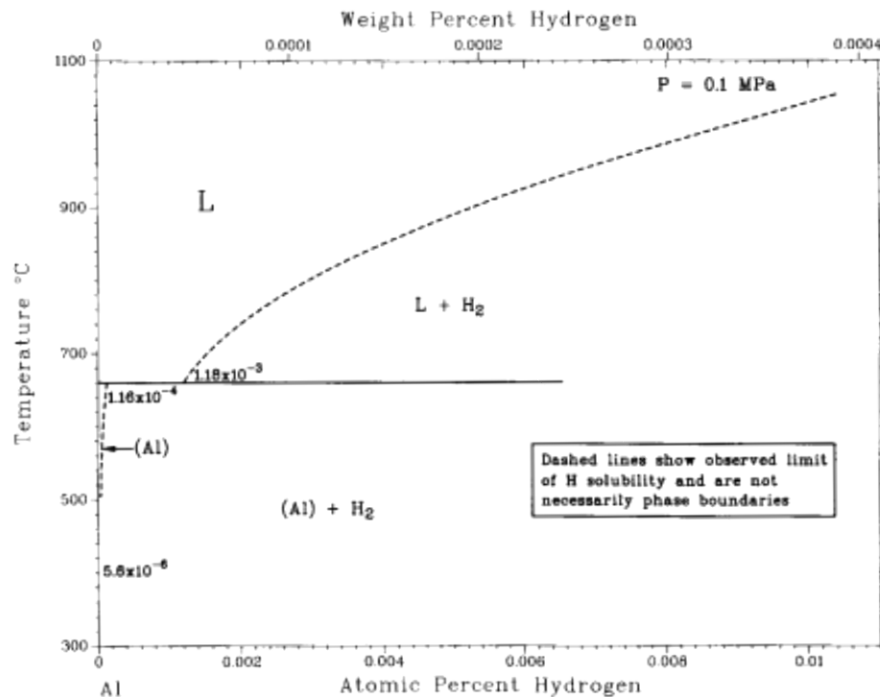
$$e_C^C = \frac{158}{T} + 0,0581 = \frac{158}{1173} + 0,0581 = 0,193$$

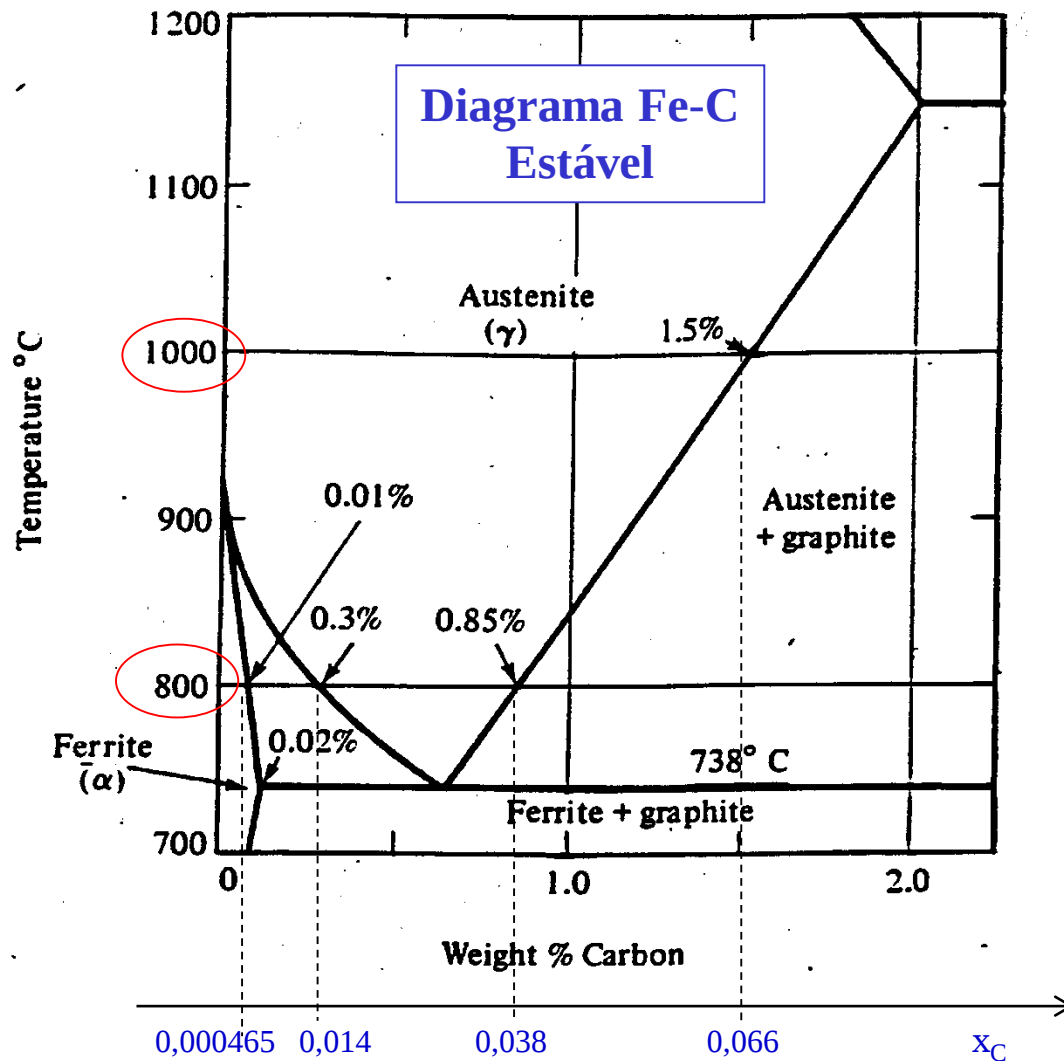
$$e_C^C = \frac{179,5}{T} + 0,025 = 0,178$$

Para casa

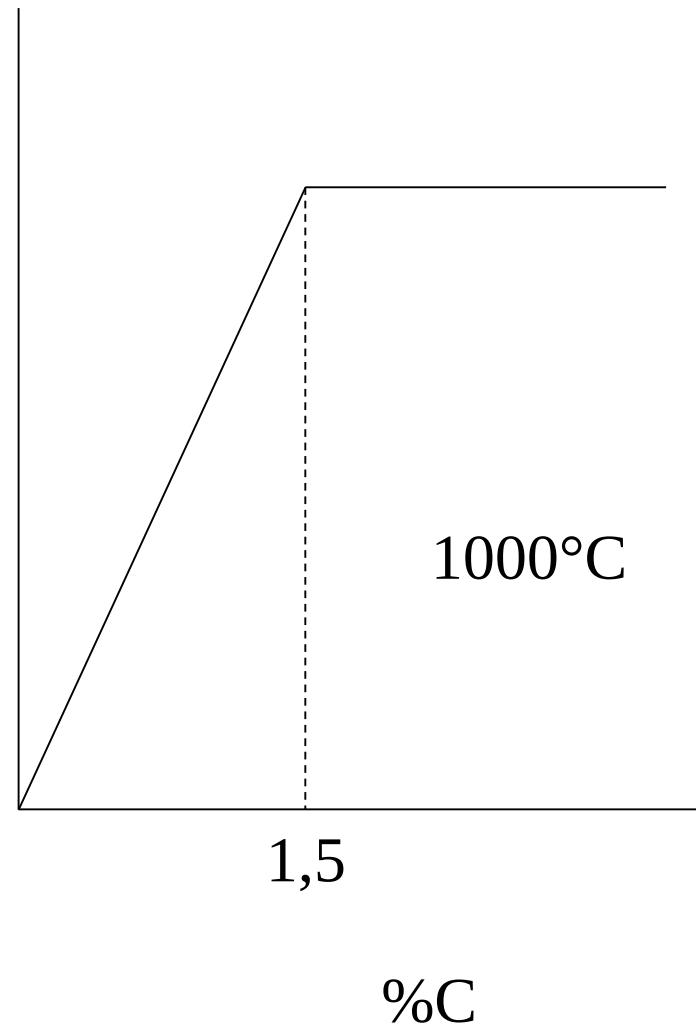
Considerando o diagrama de equilíbrio Al-H, calcule o valor do ΔG° de dissolução do H_2 em função da temperatura num banho de Al (suponha variação linear). Faça as hipóteses necessárias.

[65]



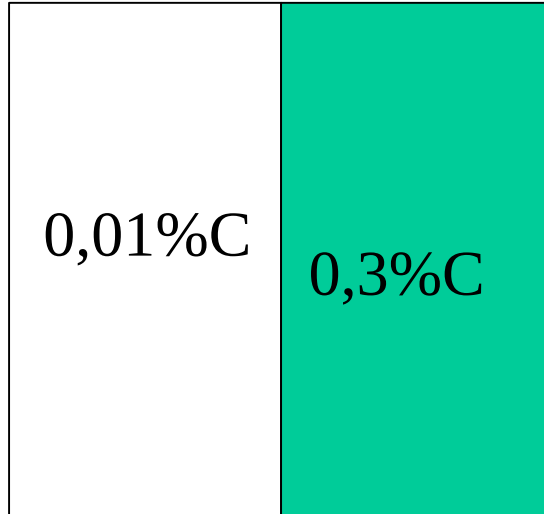


a

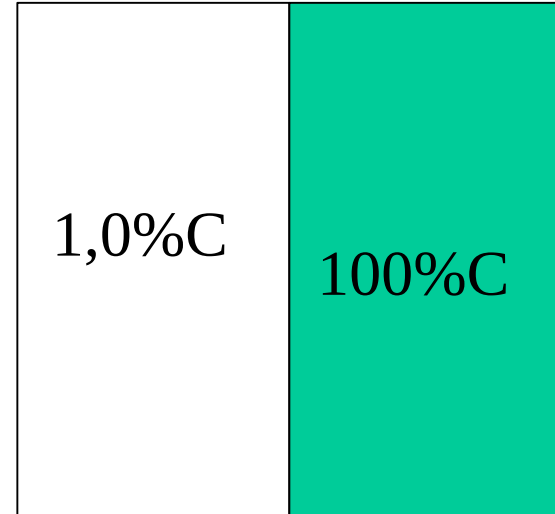


- No campo monofásico: atividade cresce com a concentração
- No campo bifásico: atividade é sempre constante; fases sem variação de composição química

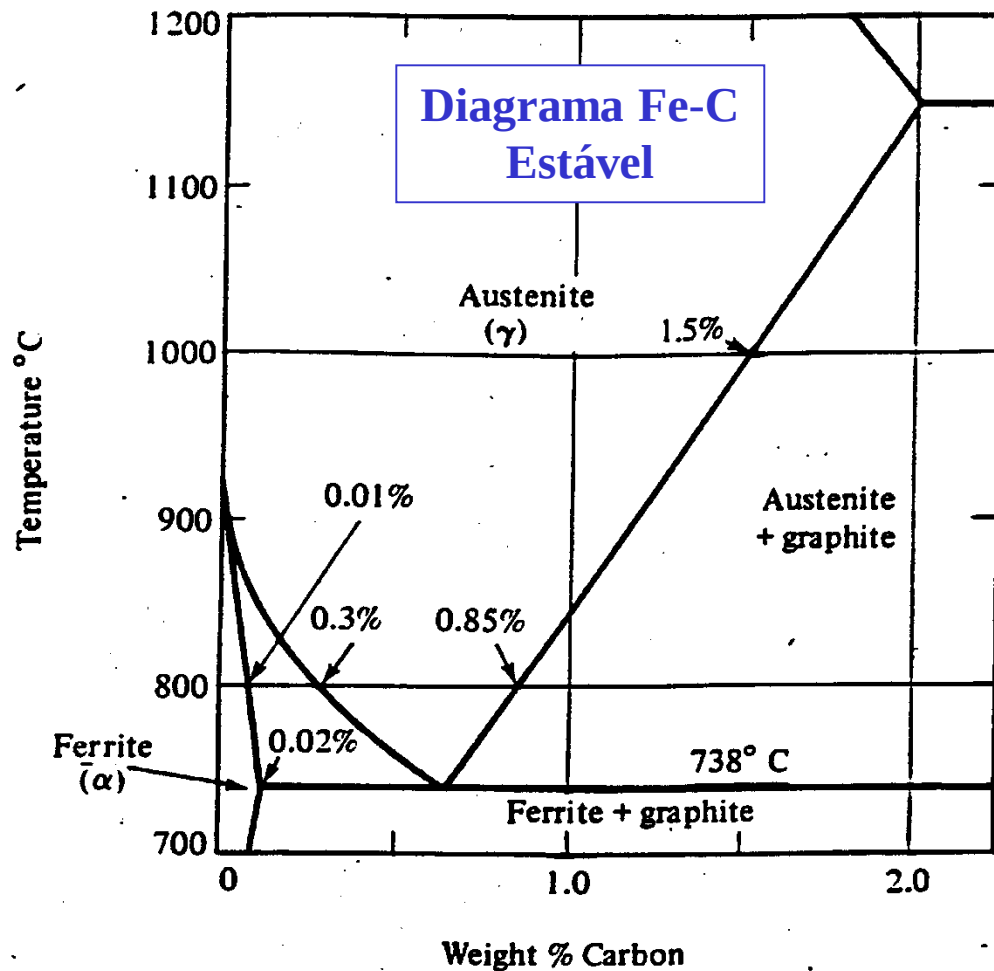
800°C



1000°C



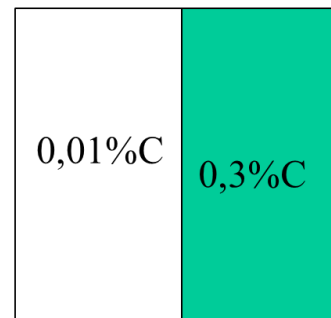
Os sistemas acima estão em equilíbrio? Por que?



A 1000°C a liga Fe-C apresenta as fases γ ou mistura de γ com C_{grafite} .

A 800°C a liga Fe-C apresenta as fases α , γ e C_{grafite} , ou misturas delas.

800°C



1000°C

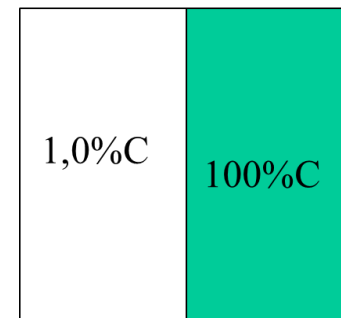
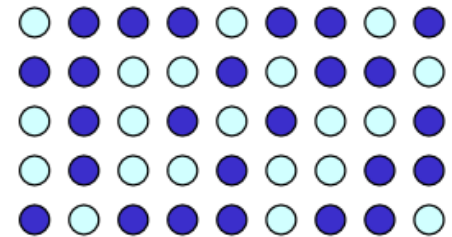
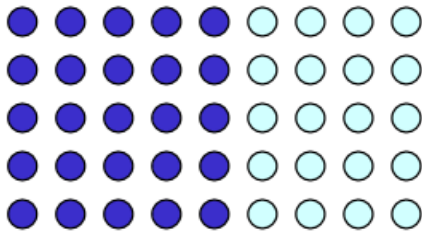


Diagrama de fases estáveis para o sistema Fe-C. A escala para o campo de ferrita está expandida. Referência: ROSENQVIST, T. *Principles of Extractive Metallurgy*. Tokyo, MacGraw-Hill Kogakusha, LTD., 1974, Figure 4-13, p.112.

Solução Ideal



H_{MM}

=

H_{sol}

Interações A-A, B-B e A-B semelhantes

S_{MM}

≠

S_{sol}

Configuração diferente

Para casa

- Determinar a relação entre a composição química (segundo soluto) e a solubilidade do C no Fe líquido a 1600°C . Calcule a solubilidade do C no Fe líquido a 1600°C quando a $\% \text{Cr} = 1\%$.

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: $f_S = 1$

$$\Rightarrow h_{S,liga} = \%S$$

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

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

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

Fe-0,05% S

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

$$h_{S,gusa} = f_S \cdot \%S$$

$$mas, f_S = f(\%S, \%Si, \%C, \%Mn)$$

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

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

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

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

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?

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

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

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

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

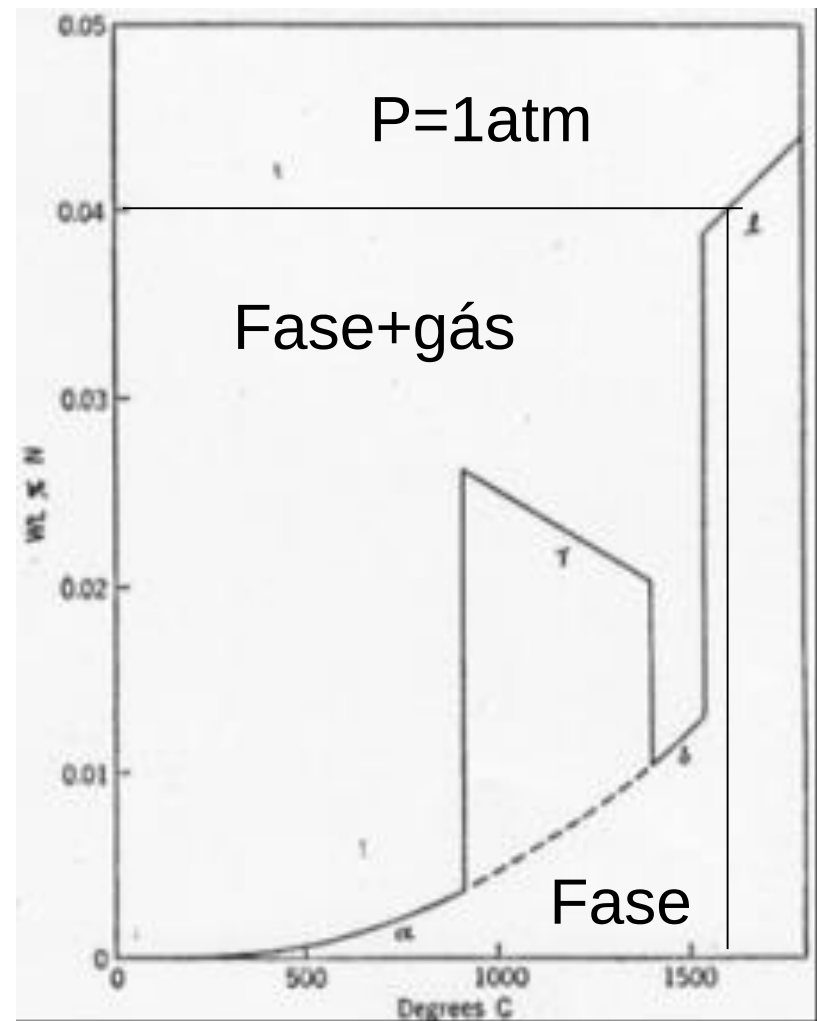
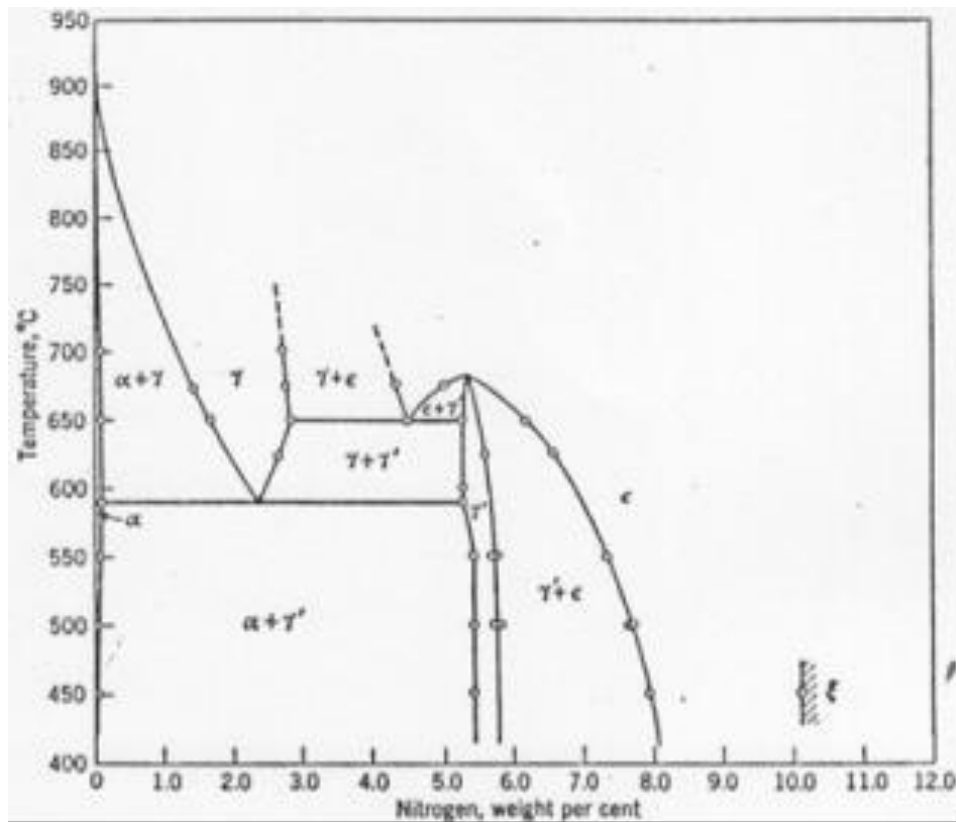
$$f_{\text{N}} = 1$$

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

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

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

SISTEMA Fe-N

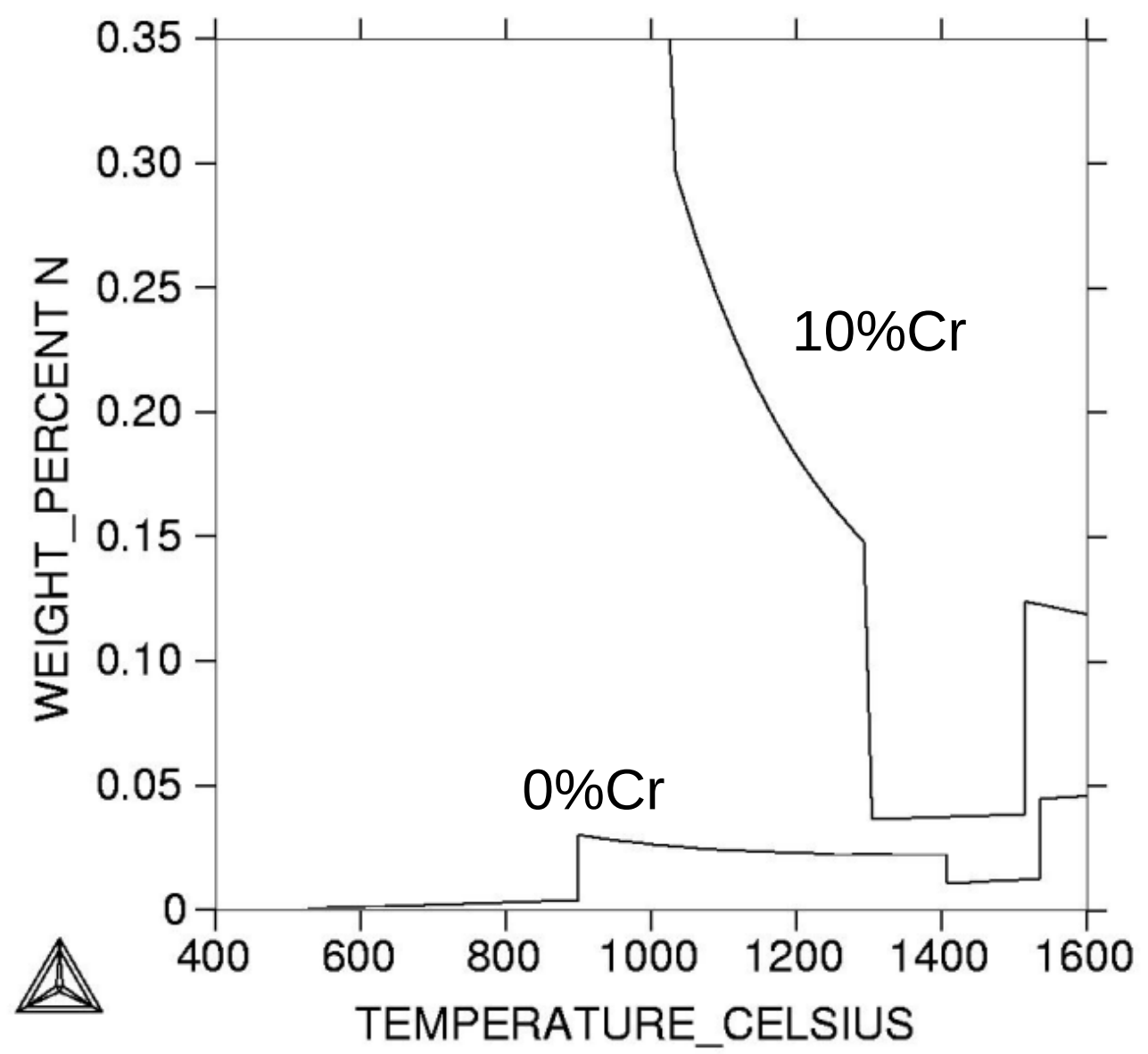


$$K = \frac{h_N}{p_{N_2}^{0,5}} = \frac{f_N \cdot \%N}{p_{N_2}^{0,5}}$$

$$\%N = \frac{K \cdot p_{N_2}^{0,5}}{f_N}$$

$\uparrow f_N \rightarrow \downarrow \%N \left(e_i^j > 0 \right) : C, Cu..$

$\downarrow f_N \rightarrow \uparrow \%N \left(e_i^j < 0 \right) : Cr, Al, ...$



2. Deseja-se saber se a atmosfera 99,99% H_2 e 0,01% H_2S é capaz de dessulfurar o banho de aço líquido a 1600°C de composição: 0,9% C; 1,3% Si; 0,1% S.

Dados:

$$e_S^S = -0,028;$$

$$e_S^C = +0,24;$$

$$e_S^{\text{Si}} = +0,066;$$



99,99% H_2 e 0,01% H_2S

banho de aço líquido - 1600°C

0,9% C; 1,3% Si; 0,1% S

$e_S^S = -0,028$; $e_S^C = +0,24$; $e_S^{\text{Si}} = +0,066$;

$\text{H}_{2(g)} + \underline{\text{S}} = \text{H}_2\text{S}_{(g)} \quad \Delta G^\circ = 9840 + 6,54.T \text{ (cal)}$

Há três soluções para este exercício:

1. Calcular ΔG da reação de formação de H_2S .
2. Comparar as atividades do S no banho e do equilíbrio com a atmosfera.
3. Determinar o teor de S de equilíbrio com essa atmosfera e comparar com o teor de S do banho.

99,99% H_2 e 0,01% H_2S

banho de aço líquido - $1600^\circ C$

0,9% C; 1,3% Si; 0,1% S

$e_S^S = -0,028$; $e_S^C = +0,24$; $e_S^{Si} = +0,066$;

$H_{2(g)} + \underline{S} = H_{2S(g)} \quad \Delta G^0 = 9840 + 6,54.T \text{ (cal)}$

Há três soluções para este exercício:

1. Calcular ΔG da reação de formação de H_2S .
2. Comparar as atividades do S no banho e do equilíbrio com a atmosfera.
3. Determinar o teor de S de equilíbrio com essa atmosfera e comparar com o teor de S do banho.

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

$$h_{S,banho} = f_S \cdot \%S = f_S \cdot 0,1$$

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

$$\log f_S = 0,1 \cdot (-0,028) + 0,9 \cdot (+0,24) + 1,3 \cdot (+0,066)$$

$$\log f_S = 0,2990 \Rightarrow f_S = 1,99$$

$$\therefore h_{S,banho} = f_S \cdot \%S = 1,99 \times 0,1$$

$$h_{S,banho} = 0,199 \cong 0,2$$



$$\Delta G_{\text{reação}} = ?$$

$$\Delta G_{\text{reação}} = \Delta G^o + RT \ln \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2} x h_{S,banho}}$$

$$\Delta G_{\text{reação}}$$

$$= 9840 + 6,54 \times 1873 + 1,987 \times 1873 \times \frac{0,01/100}{99,99/100 \times h_{S,banho}}$$

$$\Delta G_{\text{reação}}$$

$$= 9840 + 6,54 \times 1873 + 1,987 \times 1873 \times \ln \frac{0,01/100}{99,99/100 \times 0,2}$$

$$\Delta G_{\text{reação}} = -6198 \text{ cal}$$

Como a variação de energia livre para a formação de H_2S é negativa – a P,T constantes –
a dessulfuração ocorre.