

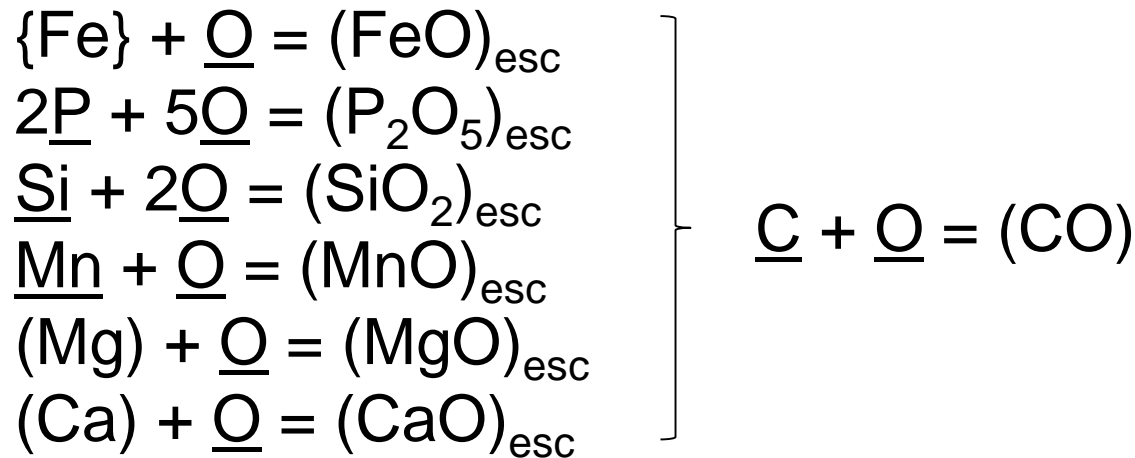


METMAT

# TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES



12. Calcular o teor de carbono de um aço que está em equilíbrio com a seguinte escória a 1600°C: CaO = 45%; FeO = 23%; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 3%; SiO<sub>2</sub> = 15%; MnO = 6%; MgO = 8%. Considerar a pressão de 1 atm. [61]

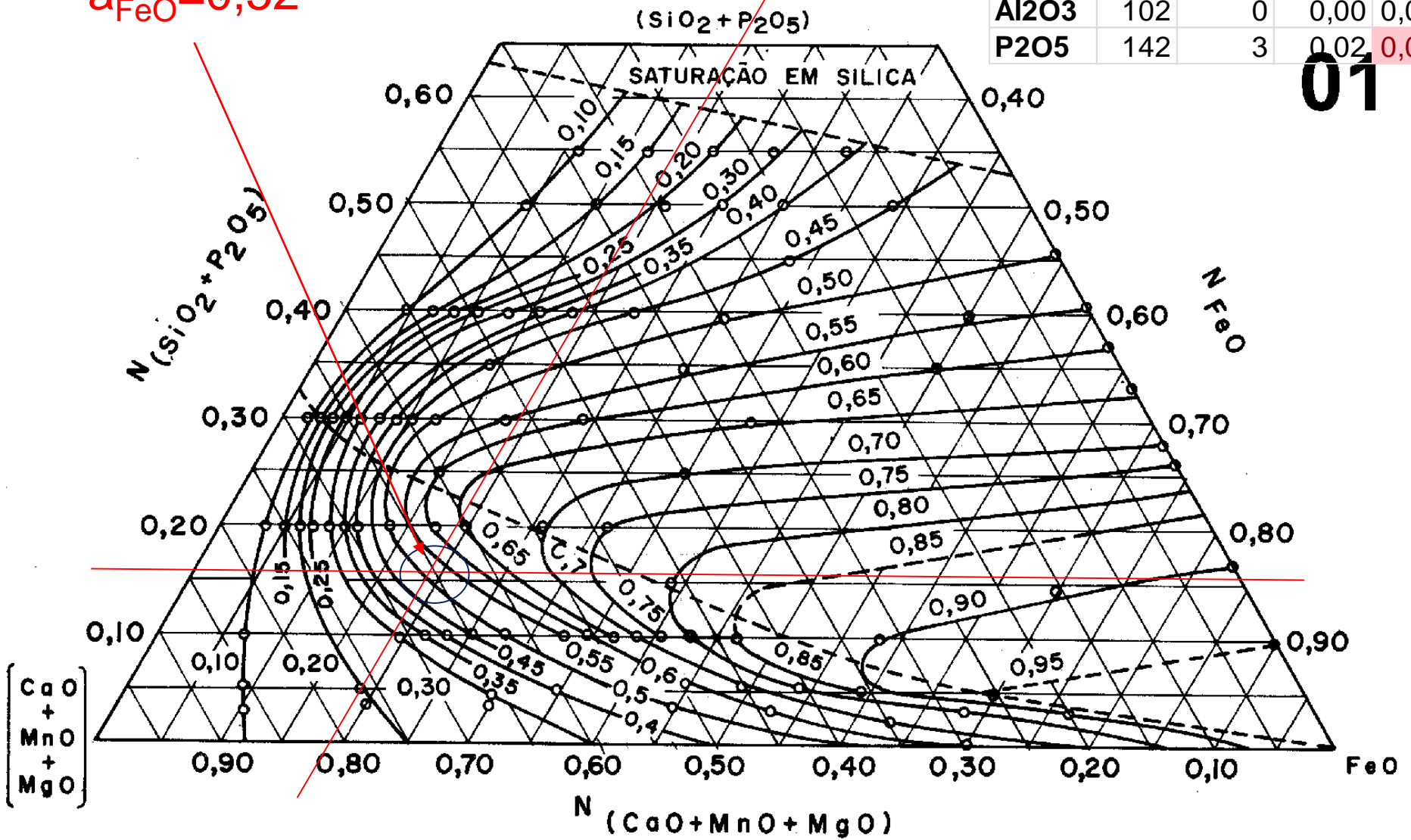




	M	%	moles	X
SiO2	60	15	0,25	0,15
MgO	40,3	8	0,20	0,12
CaO	56	45	0,80	0,48
MnO	71	6	0,08	0,05
FeO	72	23	0,32	0,19
Al2O3	102	0	0,00	0,00
P2O5	142	3	0,02	0,01

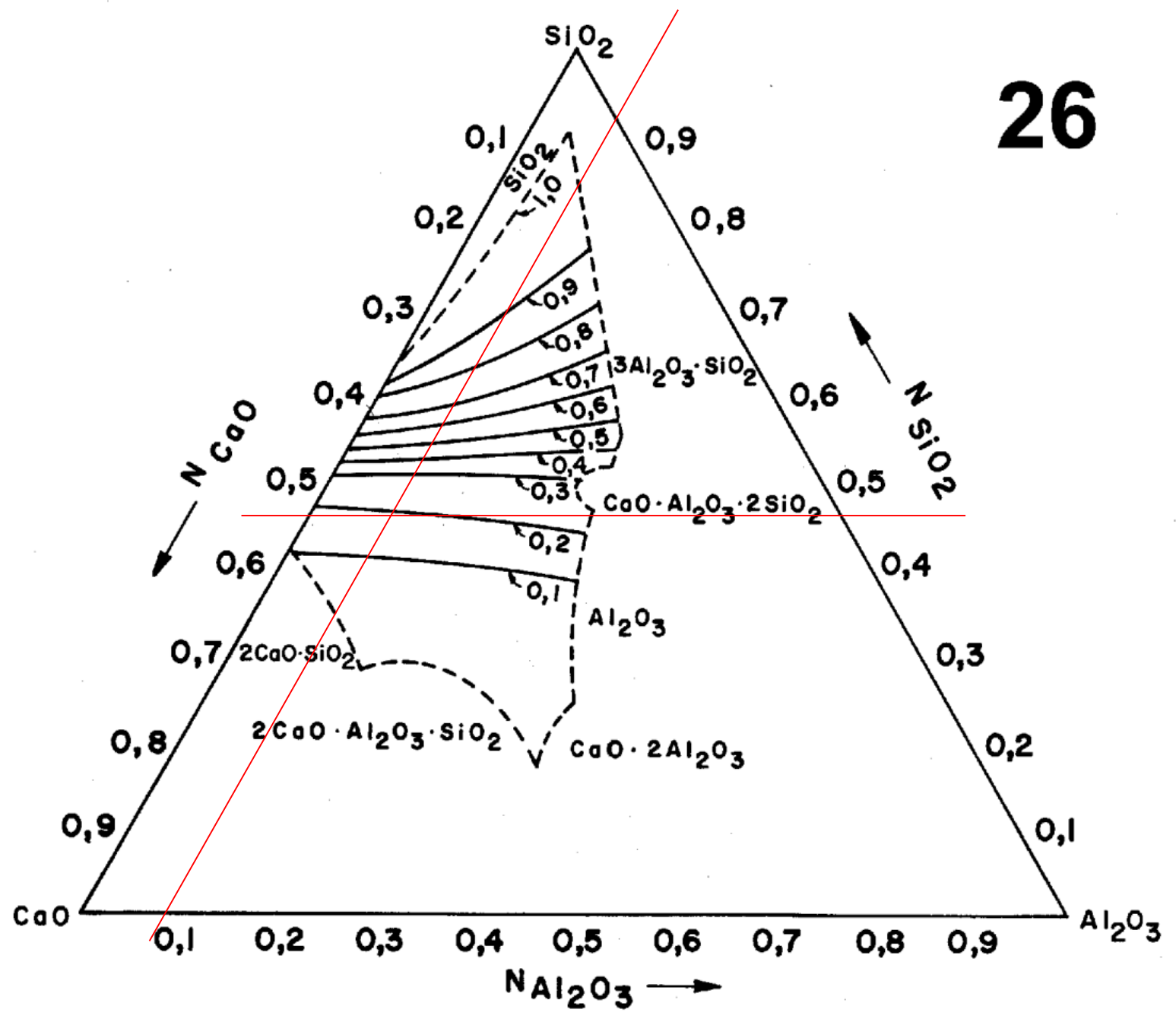
$a_{FeO} = 0,52$

01



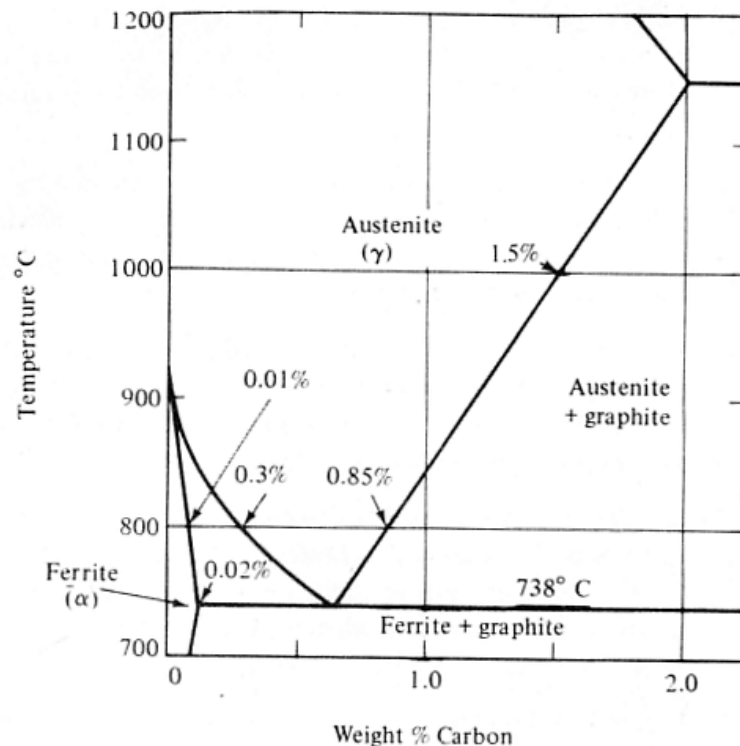
12. Tem-se uma escória com 40,93% CaO; 45,81% SiO<sub>2</sub> e 13,26% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 1550°C. Qual será a atividade de SiO<sub>2</sub> nesta escória? Indicar o estado de referência adotado.  
 (0,18; sólida pura)

	M	%	moles	X
<b>SiO<sub>2</sub></b>	60	45,81	0,76	0,47
<b>MgO</b>	40,3	0	0,00	0,00
<b>CaO</b>	56	40,93	0,73	0,45
<b>MnO</b>	71	0	0,00	0,00
<b>FeO</b>	72	0	0,00	0,00
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	102	13,26	0,13	0,08
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	142	0	0,00	0,00
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	160	0	0,00	0,00
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	62	0	0,00	0,00
<b>K<sub>2</sub>O</b>	94	0	0,00	0,00



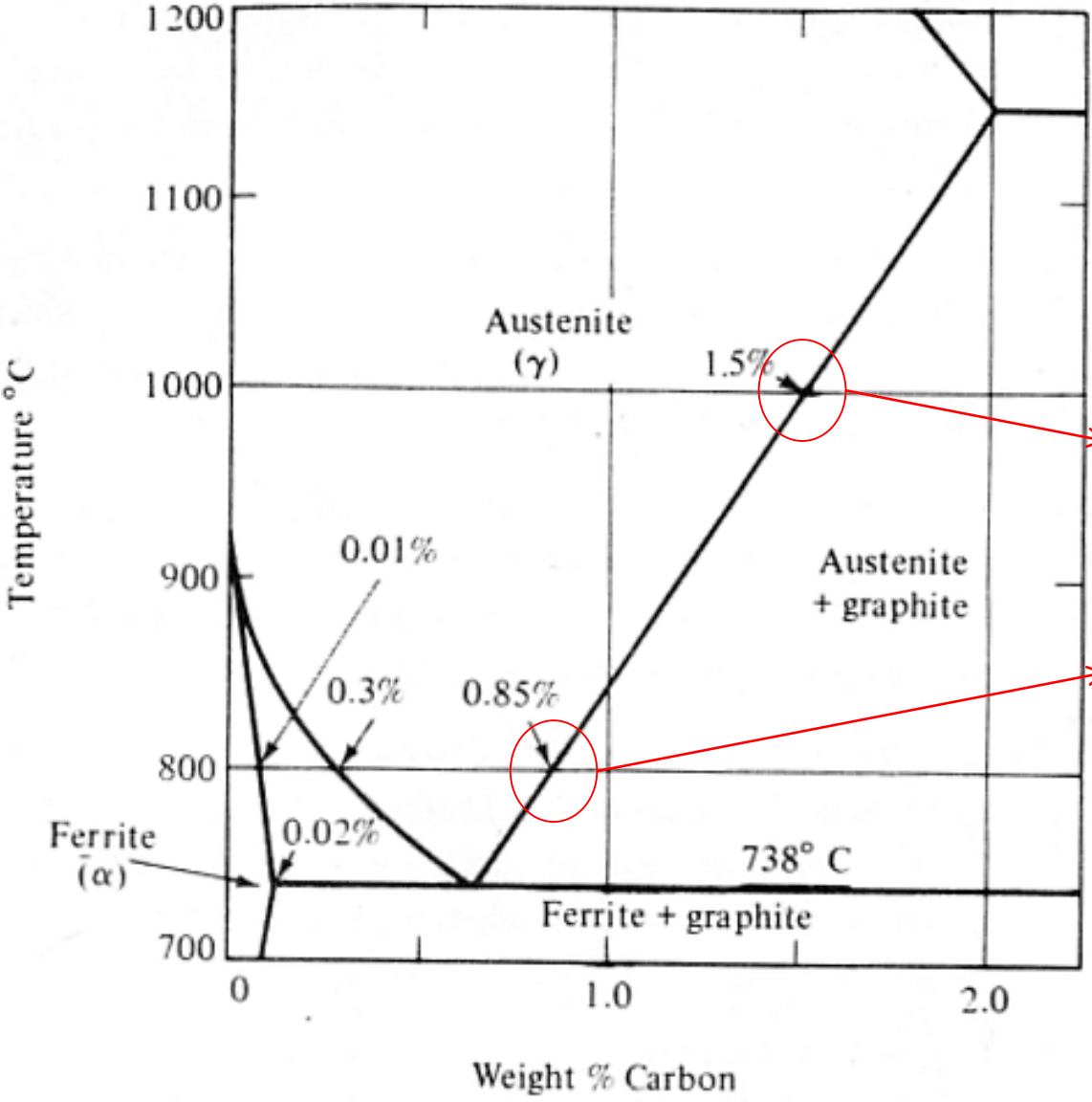
•A figura a seguir mostra o campo da austenita no sistema Fe-C estável.[62]

- Assumindo que a lei de Henry é válida dentro dos campos  $\alpha$  e  $\gamma$ , estime a atividade do C relativa a grafita a 800°C e 1000°C como uma função da composição; (a baixas concentrações a fração molar pode ser considerada proporcional à porcentagem em peso)
- Um aço com 0,5%C deve sofrer um recozimento brilhante a 800°C numa atmosfera CO-CO<sub>2</sub>. Estime a relação  $p_{CO}^2/p_{CO_2}$  que estaria em equilíbrio com o aço quando a constante de equilíbrio da reação  $C_{gra} + CO_2 = 2CO$  for igual a 6 a 800°C. Estime também a composição do gás se  $p_{CO} + p_{CO_2} = 0,2$ ;
- Calcule a variação de energia livre da reação  $C_{gra} = C_{1\%}$  a 800°C e 1000°C sobre a hipótese anterior e calcule a atividade  $h_C$  na saturação em grafita;
- Na realidade o C mostra desvio positivo. Em que direção este fato afetará os valores do item c;
- Sabe-se que a adição de Si aumenta o coeficiente de atividade do carbono. Como a adição de Si afetará o limite de solubilidade do C na  $\gamma$ ?
- Para a reação  $C_{gra} = C_{dia}$   $\Delta G^\circ_{1273} = 1,75$  kcal. Estime a solubilidade do diamante na  $\gamma$





a. Assumindo que a lei de Henry é válida dentro dos campos  $\alpha$  e  $\gamma$ , estime a atividade do C relativa a grafita a 800°C e 1000°C como uma função da composição; (a baixas concentrações a fração molar pode ser considerada proporcional à porcentagem em peso)



$$a_C = 1 = \gamma_C \cdot X_C$$

$$X_C = k \cdot \%C$$

$$a_C = 1 = \gamma_C \cdot k \cdot \%C = k' \cdot \%C$$

A 1000°C

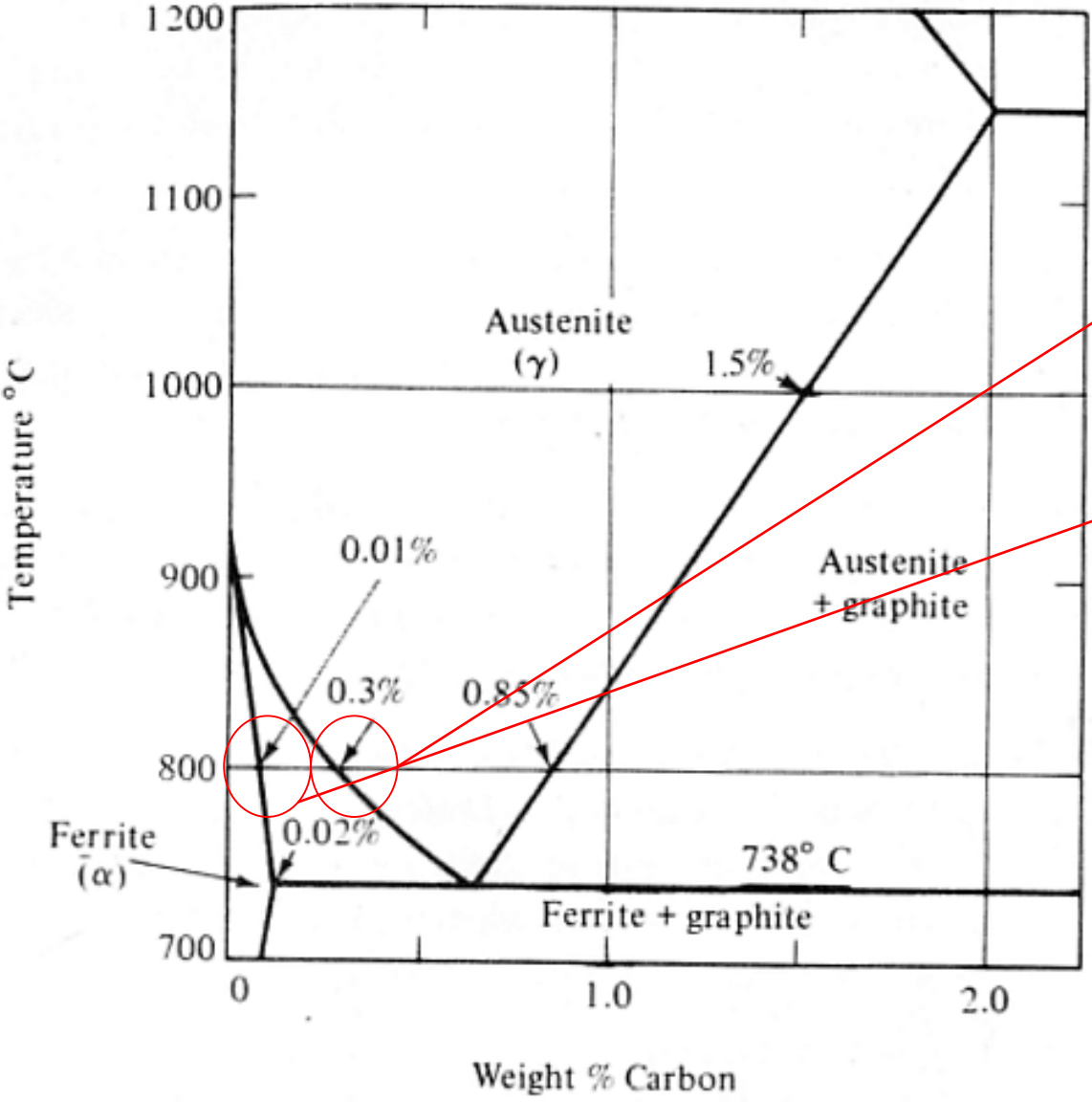
$$k' = \frac{1}{1,5} \Rightarrow a_C^\gamma = \frac{1}{1,5} \cdot \%C$$

A 800°C

$$k' = \frac{1}{0,85} \Rightarrow a_C^\gamma = \frac{1}{0,85} \cdot \%C$$



a. Assumindo que a lei de Henry é válida dentro dos campos  $\alpha$  e  $\gamma$ , estime a atividade do C relativa a grafita a 800°C e 1000°C como uma função da composição; (a baixas concentrações a fração molar pode ser considerada proporcional à porcentagem em peso)



A 800°C (0,3 < %C < 0,85)

$$a_C^\gamma = \frac{1}{0,85} \cdot \%C$$

p/0,01 < %C < 0,3

$$a_C^\gamma = a_C^\alpha = \frac{0,3}{0,85} = 0,353$$

p/%C < 0,01

$$a_C^\alpha = \frac{0,3}{0,85} = 0,353 = k' \cdot 0,01 \Rightarrow$$

$$a_C^\alpha = 35,3 \cdot \%C$$



- b. Um aço com 0,5%C deve sofrer um recozimento brilhante a 800°C numa atmosfera CO-CO<sub>2</sub>. Estime a relação  $p_{CO}^2/p_{CO_2}$  que estaria em equilíbrio com o aço quando a constante de equilíbrio da reação  $C_{gra} + CO_2 = 2CO$  for igual a 6 a 800°C. Estime também a composição do gás se  $p_{CO} + p_{CO_2} = 0,2$ ;



$$K = 6 = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}} \cdot \frac{1}{a_C} = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}} \cdot \frac{1}{\left(\frac{1}{0,85} \cdot 0,5\right)} \Rightarrow \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}} = 3,53 = \frac{p_{CO}^2}{0,2 - p_{CO}} \Rightarrow$$
$$p_{CO} = 0,19 \text{ e } p_{CO_2} = 0,01$$



- c. Calcule a variação de energia livre da reação  $C_{\text{gra}} = C_{1\%}$  a  $800^\circ\text{C}$  e  $1000^\circ\text{C}$  sobre a hipótese anterior e calcule a atividade  $h_C$  na saturação em grafita;

$$\Delta G^\circ = -R.T.\ln\frac{h_C}{a_C} = -R.T.\ln\frac{\langle C \rangle = \underline{C}_{1\%}}{k'.\%C} = -R.T.\ln\frac{f_C}{k'} = -R.T.\ln\frac{1}{k'}$$

A  $1000^\circ\text{C}$ ,  $k'=1,5$ :

$$\Delta G^\circ = -1,987.1273.\ln\frac{1}{1,5} = -1025,6 \text{ cal}$$

A  $800^\circ\text{C}$ ,  $\%C=1$ , está saturado em C, portanto,  $a_C=1$ :

$$\Delta G^\circ = 0 \text{ cal}$$



- d. Na realidade o C mostra desvio positivo. Em que direção este fato afetará os valores do item c;
- e. Sabe-se que a adição de Si aumenta o coeficiente de atividade do carbono. Como a adição de Si afetará o limite de solubilidade do C na  $\gamma$ ?
- f. Para a reação  $C_{\text{gra}} = C_{\text{dia}} \Delta G^{\circ}_{1273} = 1,75 \text{ kcal}$ . Estime a solubilidade do diamante na  $\gamma$

$$f_c > 1 \Rightarrow \uparrow h_c \Rightarrow \Delta G^{\circ} \uparrow$$

$$\uparrow Si \Rightarrow \uparrow \gamma_C \Rightarrow \text{Se } a_C = 1 = \gamma_C \cdot X_C \Rightarrow \uparrow \gamma_C \rightarrow \downarrow X_C$$

$$\langle C \rangle_{\text{graf}} = C_{\text{dia}}$$

$$\Delta G^{\circ} = 1750 = -R.T. \ln K \Rightarrow K = \exp\left(-\frac{1750}{1,987 \cdot 1273}\right) = 0,501 = \frac{a_{\text{dia}}^{\gamma}}{a_{\text{graf}}^{\gamma}} = \frac{1}{\frac{1}{1,5} \cdot \%C} \Rightarrow$$

$$\%C = 2,996$$

## PARA CASA

Desoxidação pelo carbono sob vácuo é uma opção interessante quando se desejam elevados níveis de limpeza interna (baixa quantidade de inclusões não-metálicas). [2]

- a) Por quê?
- b) Para um aço contendo 0.4% de C, tratado em um desgaseificador a  $1600^{\circ}\text{C}$  com  $p_{\text{CO}}=1\text{mmHg}$ , qual o teor de oxigênio que se pode obter através de desoxidação pelo carbono sob vácuo?

## PARA CASA

Um aço para molas de válvula contém 1% Si e deve conter no máximo 0,0004% de Al para evitar a precipitação de inclusões de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ajustou-se a composição de uma escória no sistema  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  de modo a que a relação  $a_{\text{SiO}_2}/(a_{\text{Al}_2\text{O}_3})^{2/3}$  fosse de  $\cong 100$ . Após o tratamento com esta escória, observou-se que o teor de Al no aço era de 0,0015%, superior, portanto, ao desejado. Indique, qualitativamente, qual alteração deveria ser feita na escória. [101]