



METMAT

TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES



METMAT

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

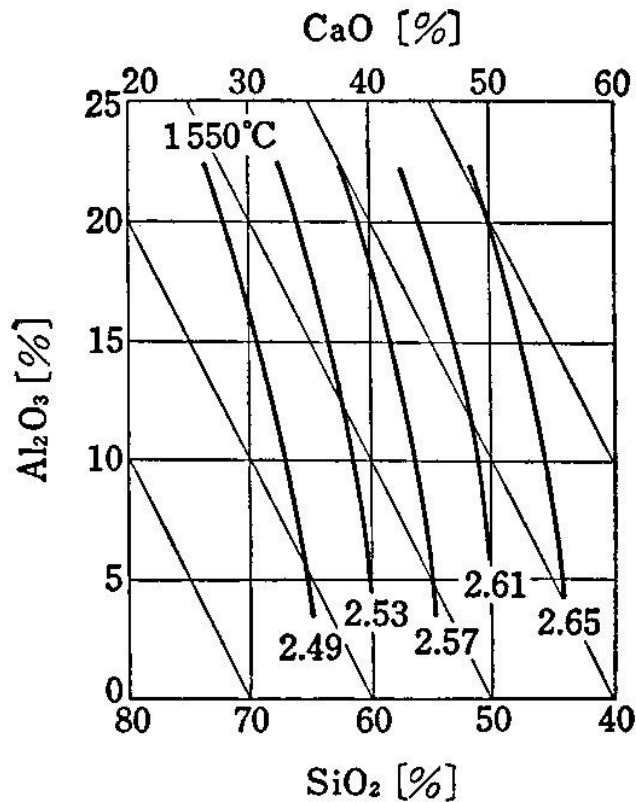
Bibliografia

- 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

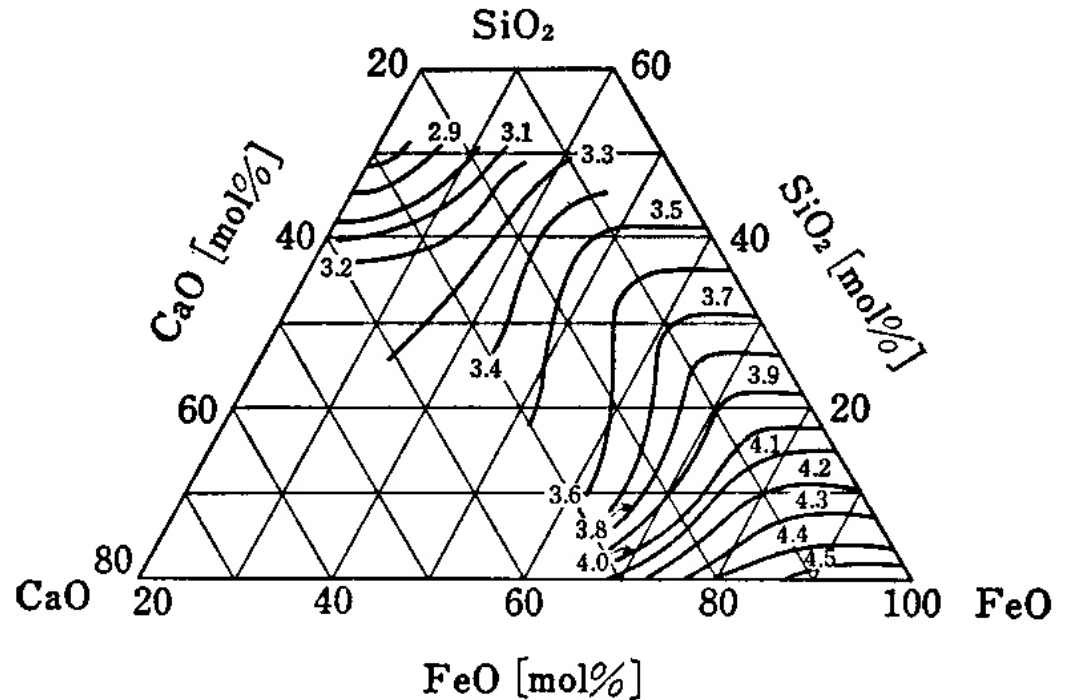
PROPRIEDADES FUNDAMENTAIS

- **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

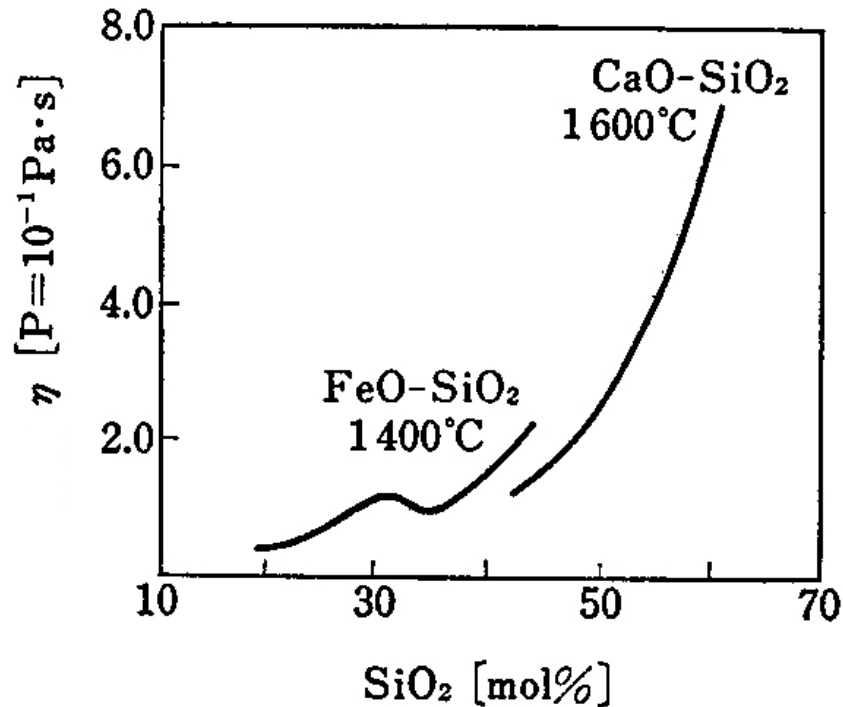


Densidade de escória do sistema
CaO-SiO₂-FeO a 1400°C

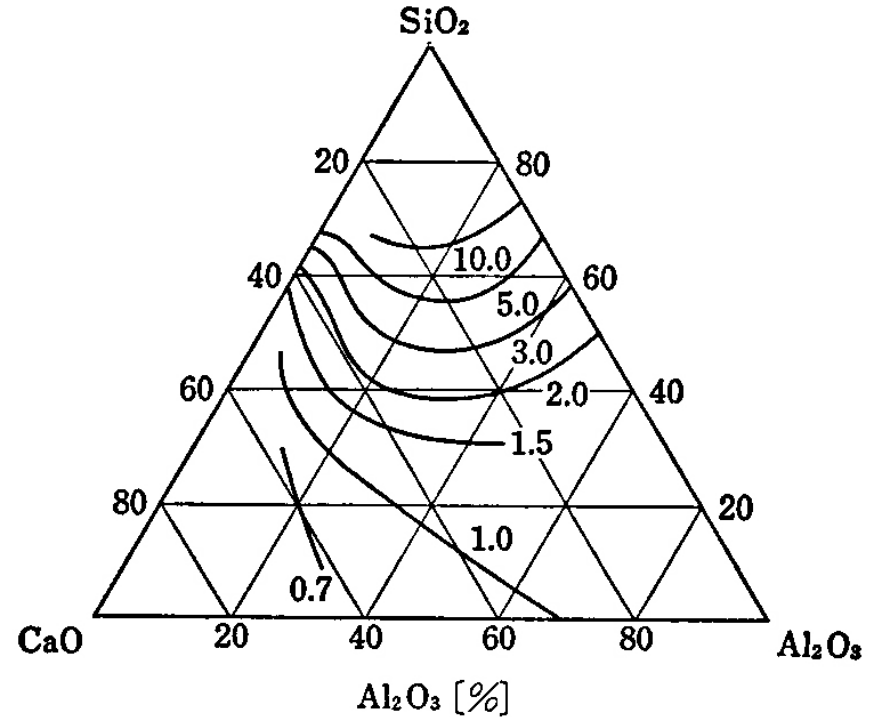
Dados disponíveis em “Slag Atlas”



Viscosidade



Viscosidade dos sistemas binários CaO-SiO₂ e FeO-SiO₂



Viscosidade do sistema ternário CaO-SiO₂-Al₂O₃ (P) a 1900°C

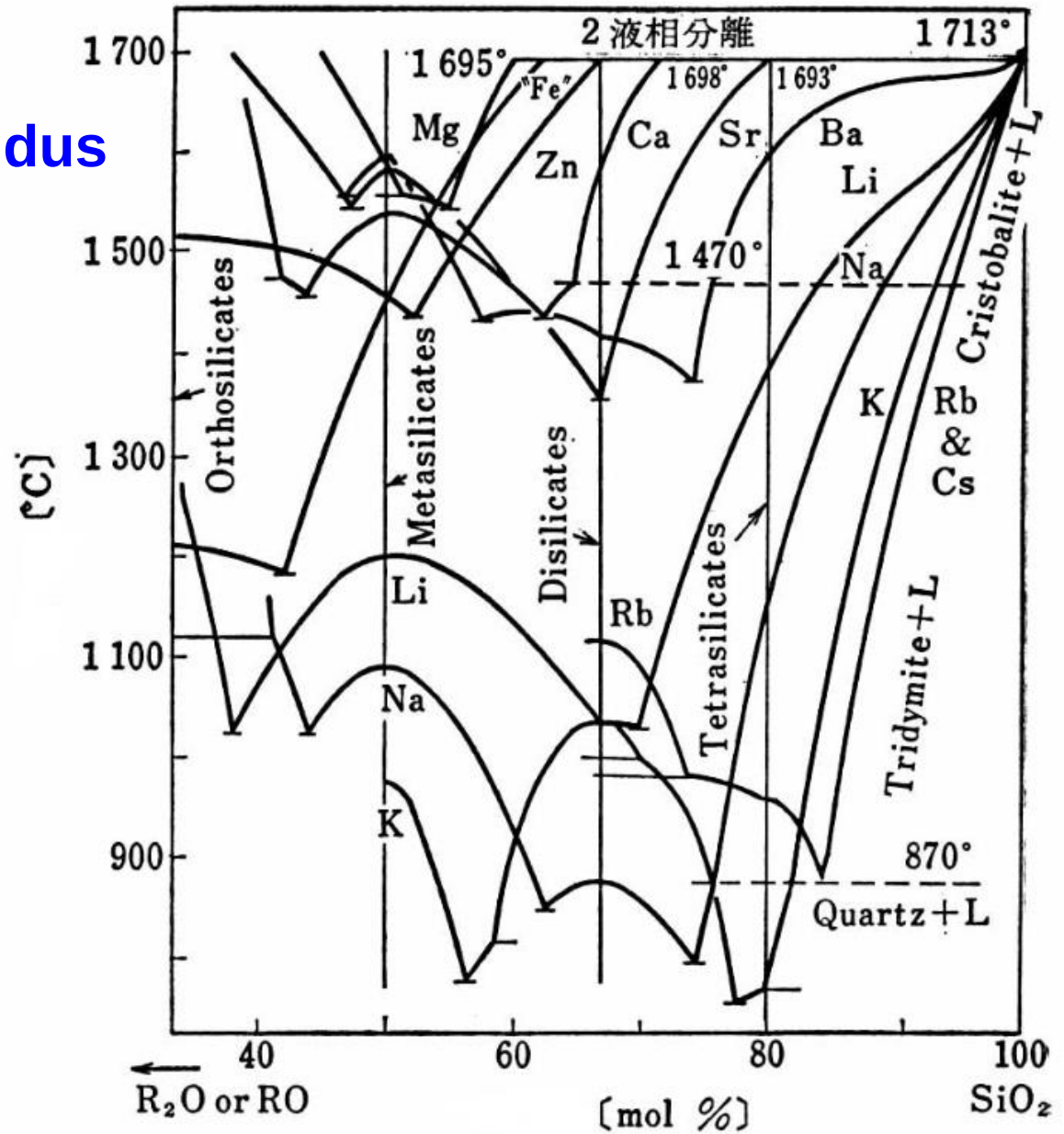
- Poise (P) : unidade mais utilizada nas medições de viscosidade
- $1 \text{ P} = 1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1} = 0,1 \text{ Pa}\cdot\text{s} = 0,1 \text{ N}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$
- Viscosidade: água a 25°C = 0,0089 P ; Fe líq puro a 1600°C = 0,063 P



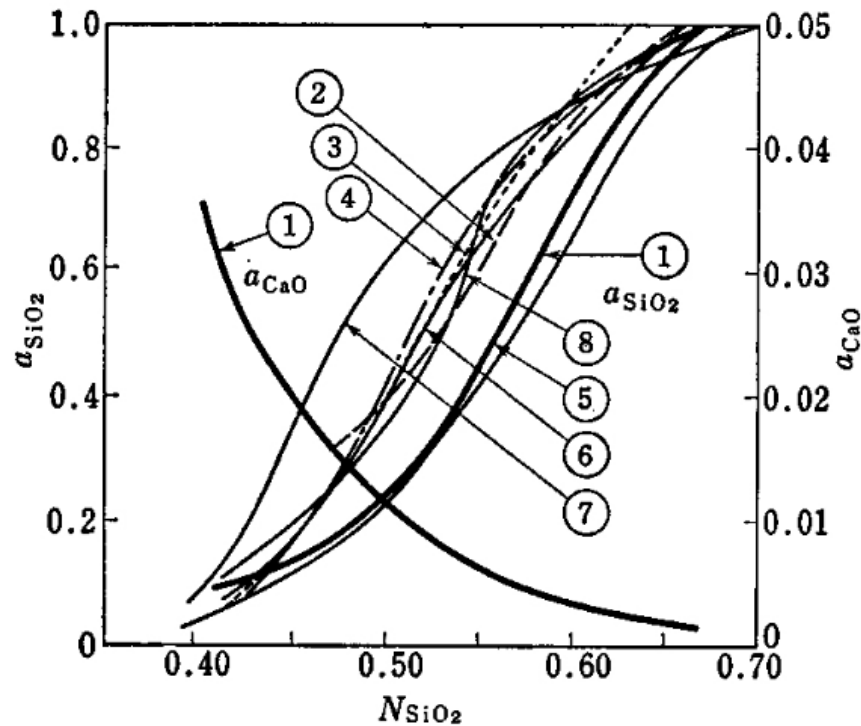
METMAT

Temperaturas liquidus

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



Atividades

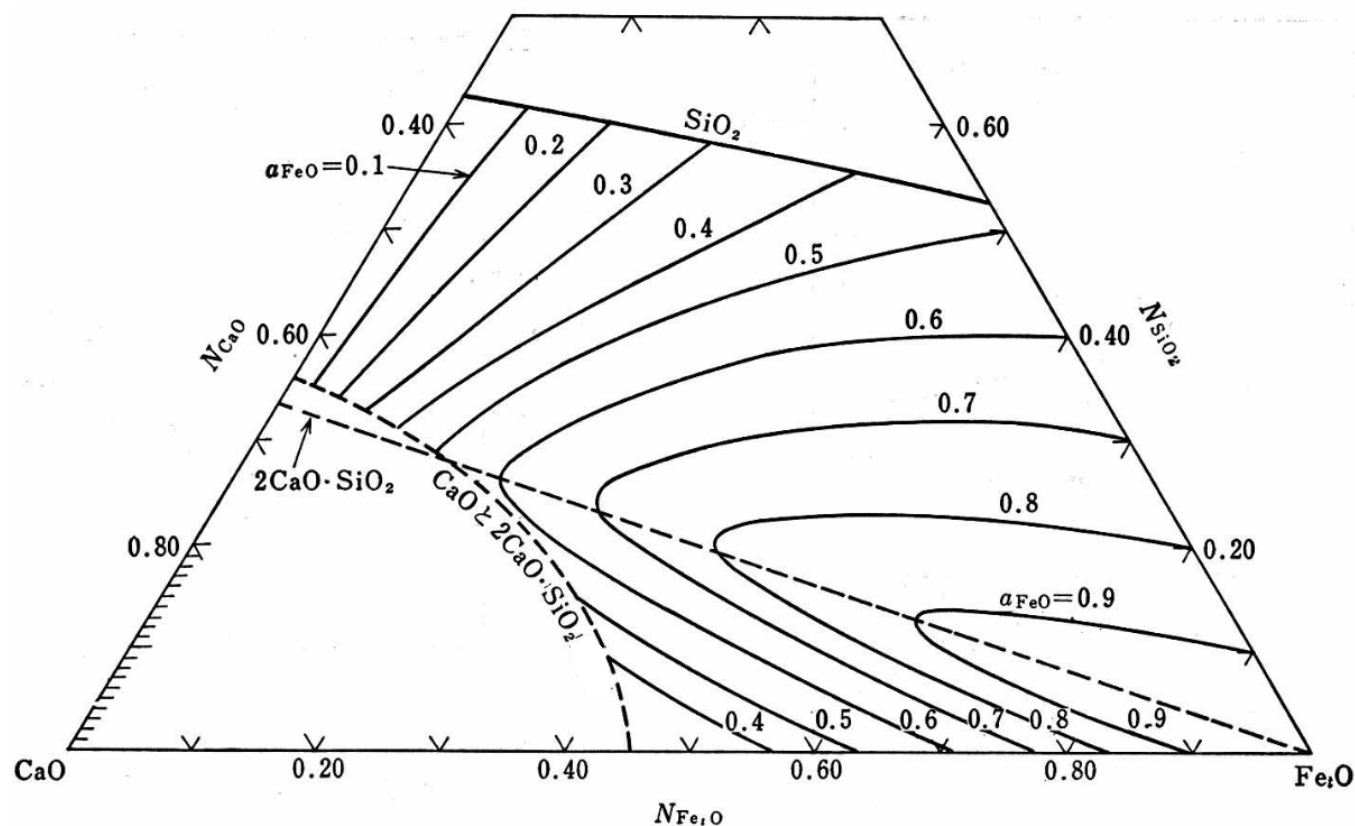


- ① 1600°C, Kay, *et al.*¹³⁹⁾
- ② 1600°C, Chang, *et al.*¹³⁷⁾
- ③ 1500°C, Sharma, *et al.*¹⁴⁰⁾
- ④ 1600°C, Rein, *et al.*¹⁴³⁾
- ⑤ 1630°C, 三本木ら¹⁴¹⁾
- ⑥ 1600°C, Rey¹³⁶⁾
- ⑦ 1637°C, McCabe, *et al.*¹³⁸⁾
- ⑧ 1500°C, Carter, *et al.*¹⁴²⁾

Sistema CaO-SiO_2

Ref.: CaO puro sólido; SiO_2 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);

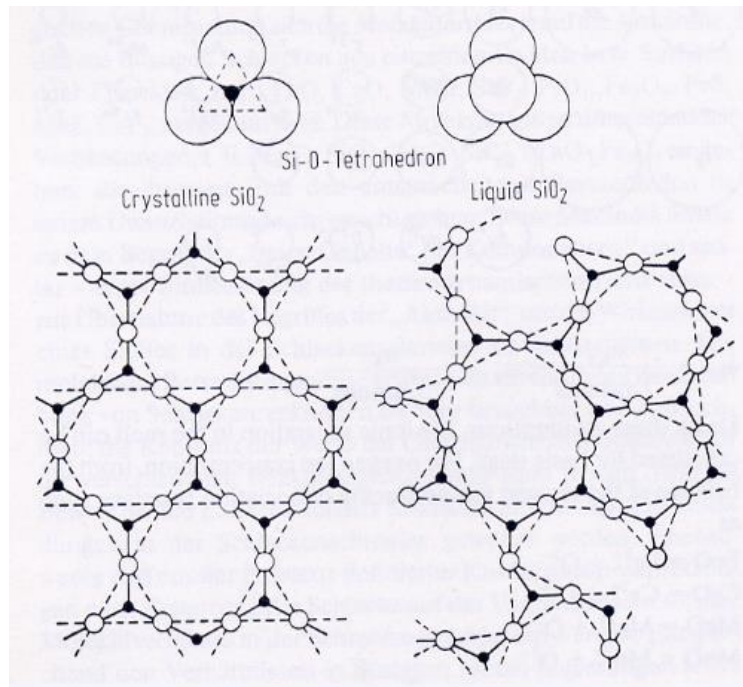
Quanto maior a fração de ligação iônica, maior é a tendência de dissociação em constituintes iônicos simples;

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

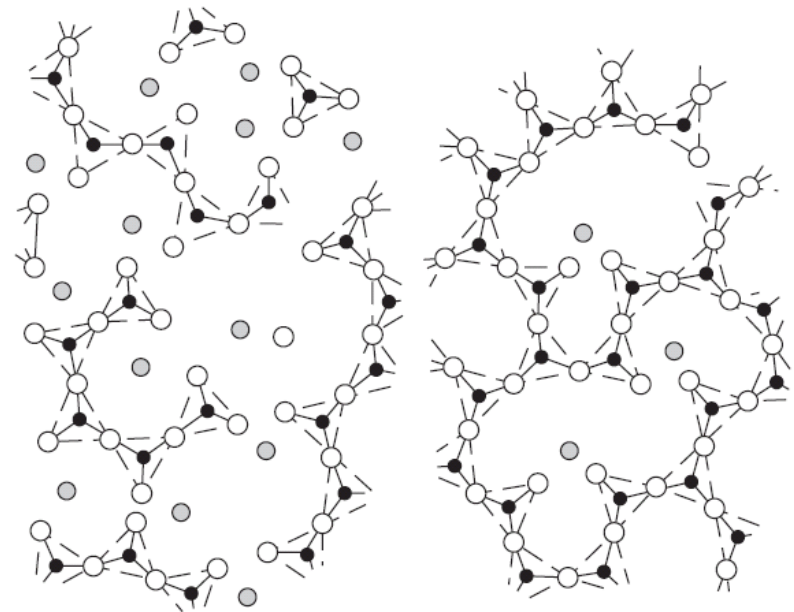
Estrutura dos silicatos fundidos



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

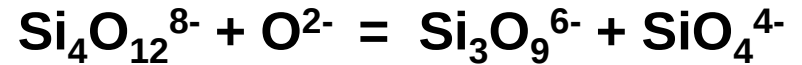
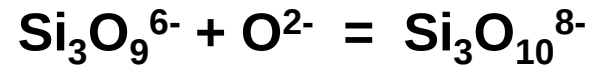
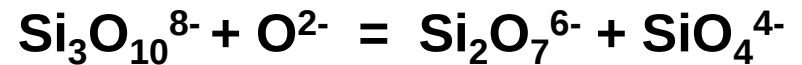
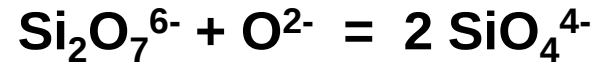
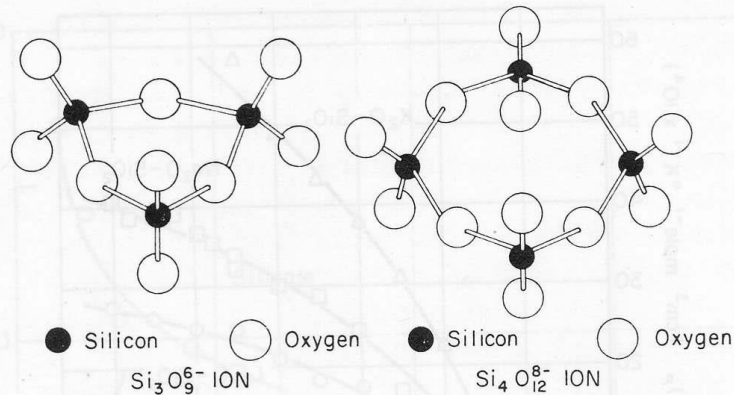


A adição dos chamados “óxidos básicos” à sílica fundida rompe a rede de silicatos



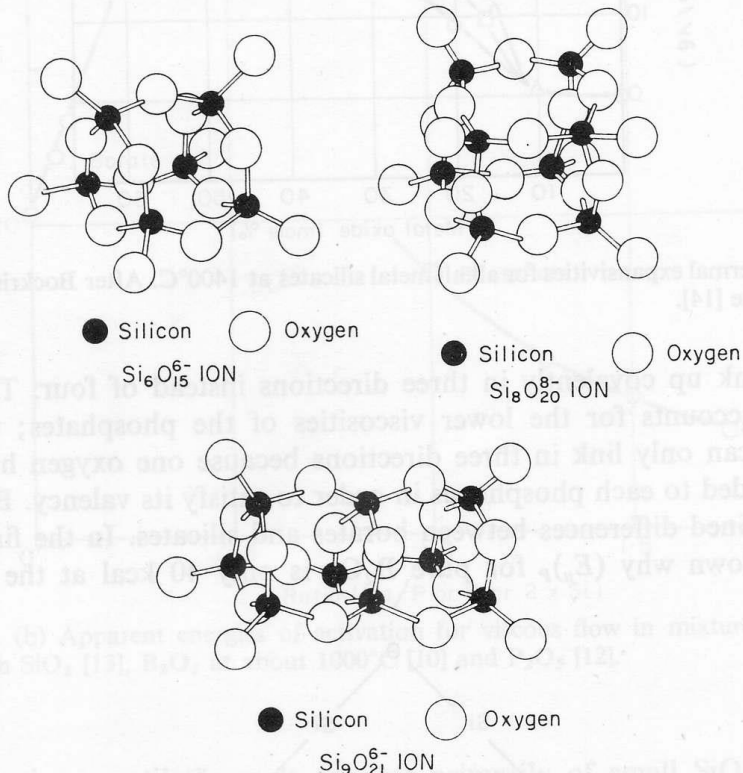
Para $(\text{MO}/\text{SiO}_2) > 2$ a rede de silicatos é completamente destruída, resultando numa solução iônica de tetraedros de SiO_4^{4-} , cátions M^{2+} e ânions O^{2-}

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_2O_7	—
$:\ddot{\text{S}}:$	 CaSO_4	 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$	 SO_3
$:\ddot{\text{P}}:$	 Na_3PO_4	 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}, \text{NaPO}_3$ $\text{Pb}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$
$\cdot\ddot{\text{Si}}\cdot$	 Olivine	 Hemimorphite	 Wollastonite
$\cdot\ddot{\text{Al}}\cdot$	 $\text{Na}_6\text{Al}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} (?)$	 $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{O}_{13} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	
$\cdot\ddot{\text{B}}\cdot$	 $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$	 $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_4$	

Rings	Branched chains	Sheets	3-linked cages	Complex polymers
—	—	—	—	—
 SO_3	—	—	—	—
 $(\text{NaPO}_3)_x \quad x = 3, 4, 6$	 $(\text{P}_n\text{O}_{3n+1})^{(n+2)-}$	 P_2O_5	 P_4O_{10} molecule	—
 Beryl	 Amphiboles	 Micas	 $\text{Na}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}$	 Silica
 $\text{NaAlO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} (?)$	 $\text{NaAlO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} (?)$	—	—	—
 $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_6$	 in $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	—	—	 $\text{KH}_4\text{B}_5\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Importância do ânion O^{2-}

Óxidos Básicos

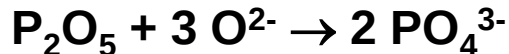
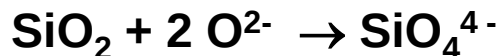
Geram ânions O^{2-} nas reações de decomposição iônica: $MO \rightarrow M^{2+} + O^{2-}$



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 ,



METMAT

Óxido	Fração de ligação iônica	Característica do óxido
Na ₂ O	0,65	óxidos básicos
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	óxidos anfóteros
Fe ₂ O ₃	0,36	
Al ₂ O ₃	0,44	
TiO ₂	0,41	
SiO ₂	0,36	óxidos ácidos
P ₂ O ₅	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 **$BB = \%CaO / \%SiO_2$** ... o mais usado em siderurgia
- Basicidade binária $V = X_{CaO} / X_{SiO_2}$
- Basicidade quaternária: $BQ = \%(CaO+MgO)/\%(SiO_2+ P_2O_5)$
- Basicidade binária $BB' = \%FeO/\%SiO_2$... 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 O^{2-} 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) :

$$\chi_i = \frac{X_i \cdot nO_i}{\sum (X_i \cdot nO_i)}$$

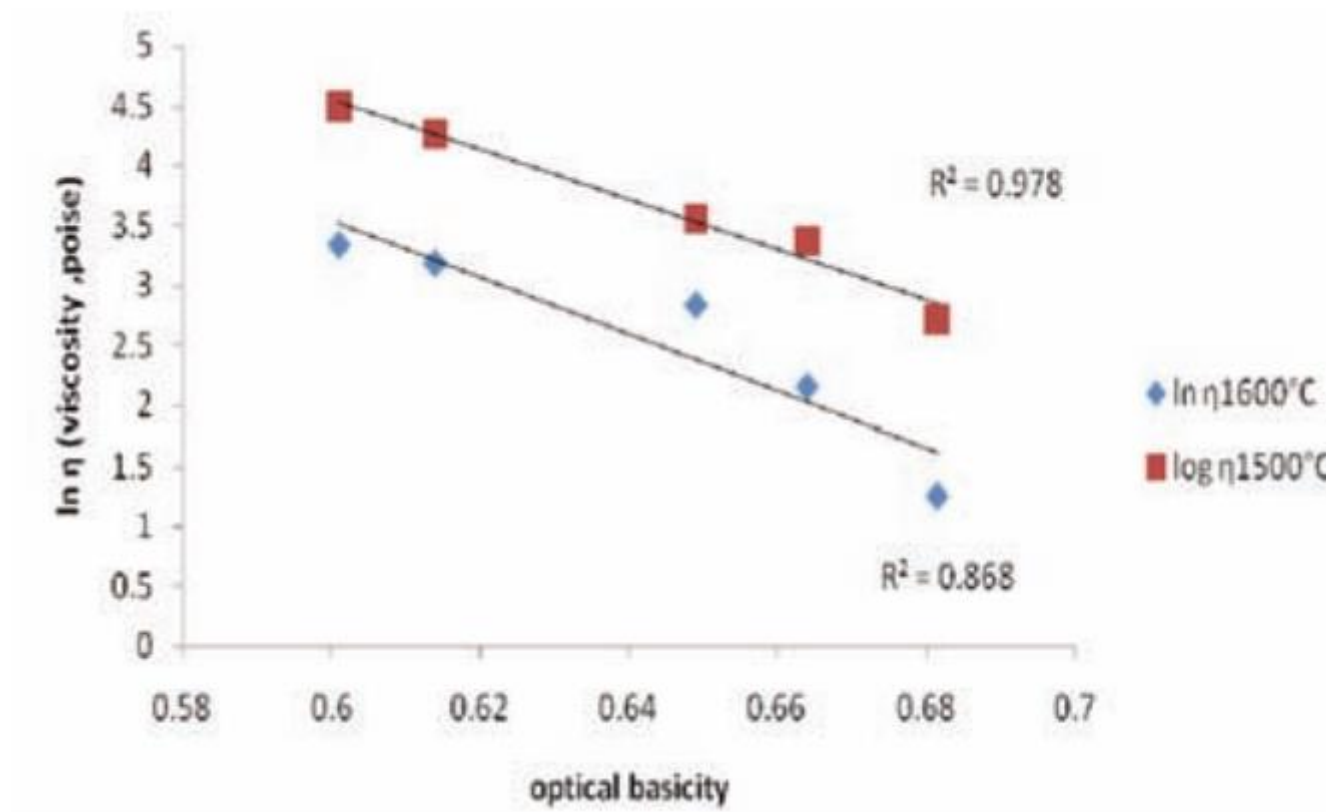
Basicidade ótica teórica da escória:

$$\Lambda_{th,escória} = \sum (\Lambda_{th,i} \cdot \chi_i)$$

Basicidade ótica de óxidos, fluoretos e cloretos

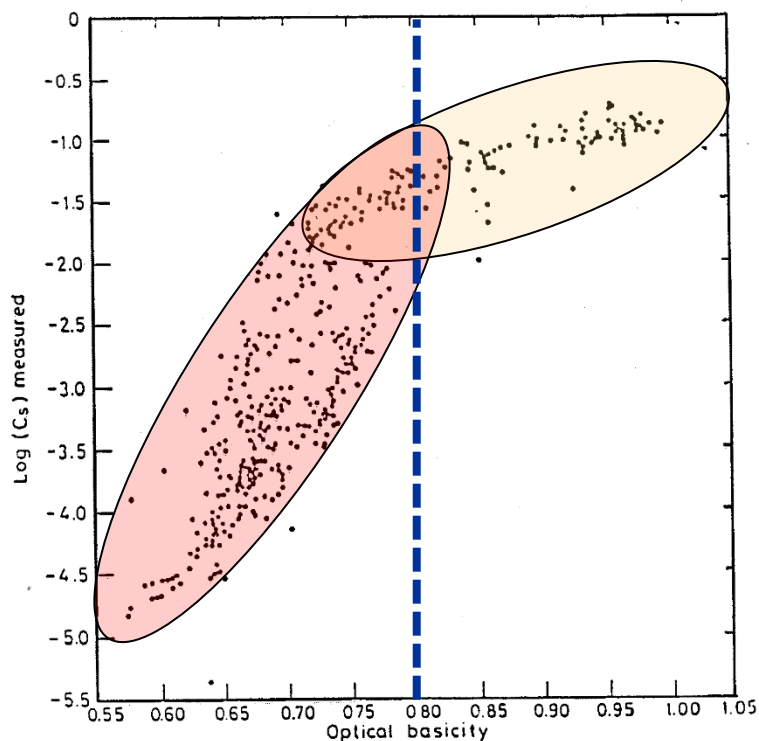
Substância	BO	Substância	BO	Substância	BO
Li_2O	1,06	ZnO	0,91	P_2O_5	0,38
Na_2O	1,11	CuO	0,89	SO_3	0,29
K_2O	1,16	B_2O_3	0,42	MgF_2	0,51
Rb_2O	1,17	Al_2O_3	0,66	CaF_2	0,67
Cs_2O	1,18	Fe_2O_3	0,72	SrF_2	0,72
MgO	0,92	Cr_2O_3	0,77	BaF_2	0,78
CaO	1,00	As_2O_3	0,72	MgCl_2	0,62
SrO	1,04	Sb_2O_3	0,84	CaCl_2	0,72
BaO	1,08	Bi_2O_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_2O_3	0,58	NaCl	0,68
NiO	0,92	TiO_2	0,65		

Relações envolvendo Basicidade ótica



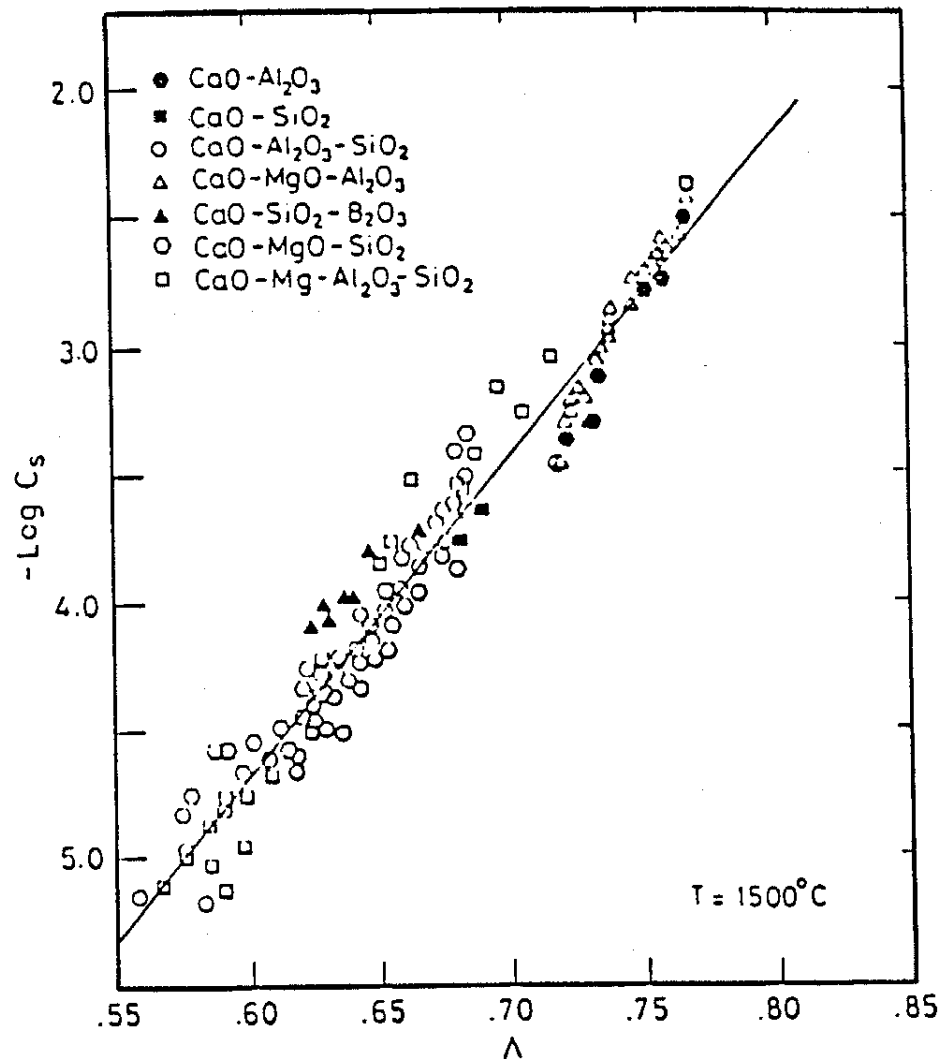
Relações envolvendo Basicidade ótica

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		

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

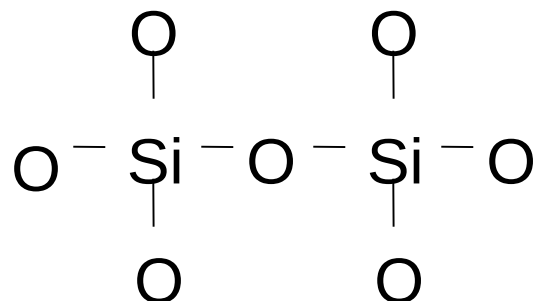
Viscosa – 1500-2000 poise

Muito viscosa > 3000 poise

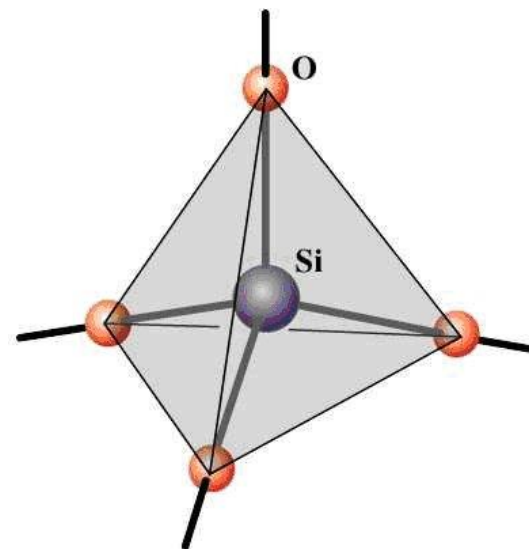
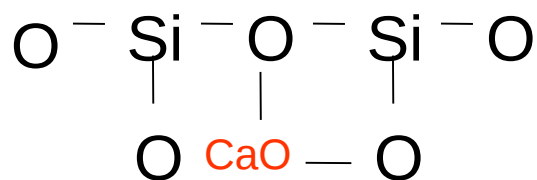
(aço líquido: ~6-7 cP; água a 25°C = 0,0089 P)

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

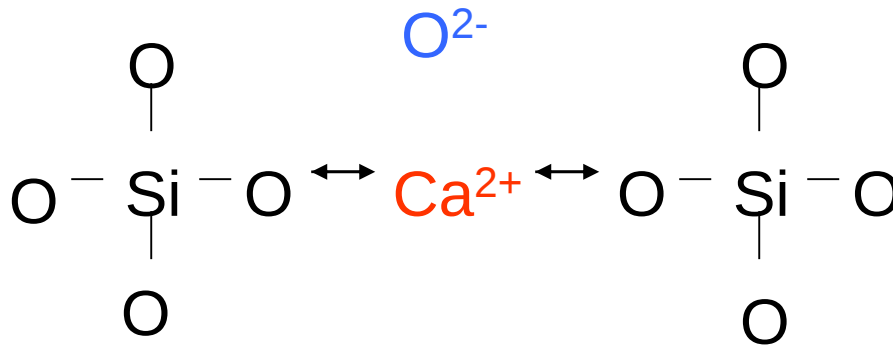
Estrutura da SiO_2



Com adição de CaO



TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

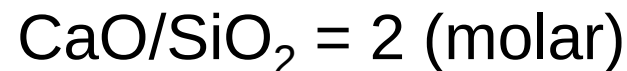
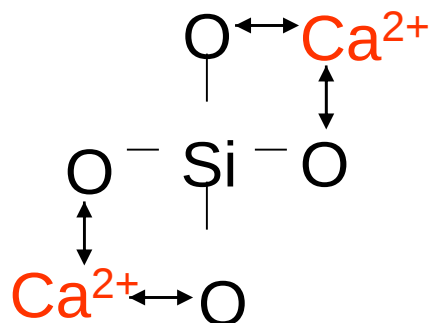


Ca²⁺ tem um “efeito dobradiça” fazendo a estrutura da SiO₂ mais flexível → decresce a viscosidade

- ↔ Ligações iônicas
- Ligações covalentes

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

Com mais CaO



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

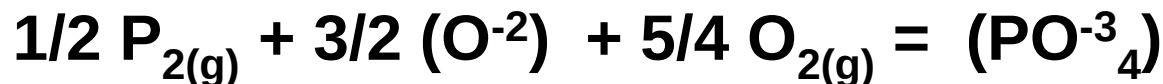
TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

Teoria da DeP e da DeS

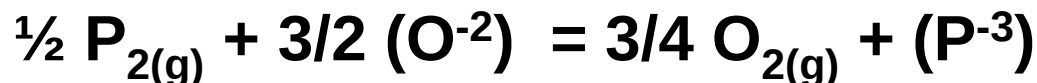
Capacidade de Fosfato e de Sulfeto

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

Equilíbrio escória/gás



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



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