



# **PMT 3205**

## **Físico-Química para Metalurgia e Materiais I**

## 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 %Cr=1%. (2-83)

$$\langle C \rangle = \underline{C}$$

$$K = \frac{h_C}{a_C} = \frac{f_C \cdot \%C}{1} \Rightarrow \%C = \frac{K}{f_C}$$

$$\log f_C = \%C \cdot e_C^C + \%X \cdot e_C^X + \%Y \cdot e_C^Y + \%Z \cdot e_C^Z + \dots \Rightarrow$$

$$\Rightarrow f_C = 10^{\%C \cdot e_C^C + \%X \cdot e_C^X + \%Y \cdot e_C^Y + \%Z \cdot e_C^Z + \dots} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \%C = \frac{K}{10^{\%C \cdot e_C^C + \%X \cdot e_C^X + \%Y \cdot e_C^Y + \%Z \cdot e_C^Z + \dots}}$$



$$\%C = \frac{K}{10^{\%C} \cdot e_C^C + \%Cr \cdot e_C^{Cr} + \%C^2 \cdot x_C^C + \%Cr^2 \cdot x_C^{Cr}}$$

$$\langle C \rangle = \underline{C} \dots \dots \Delta G^\circ = 5.563 - 10,17 \cdot T \text{ cal}$$

$$K = \exp\left(-\frac{5.563 - 10,17 \times 1.873}{1,987 \times 1.873}\right) = 37,5$$

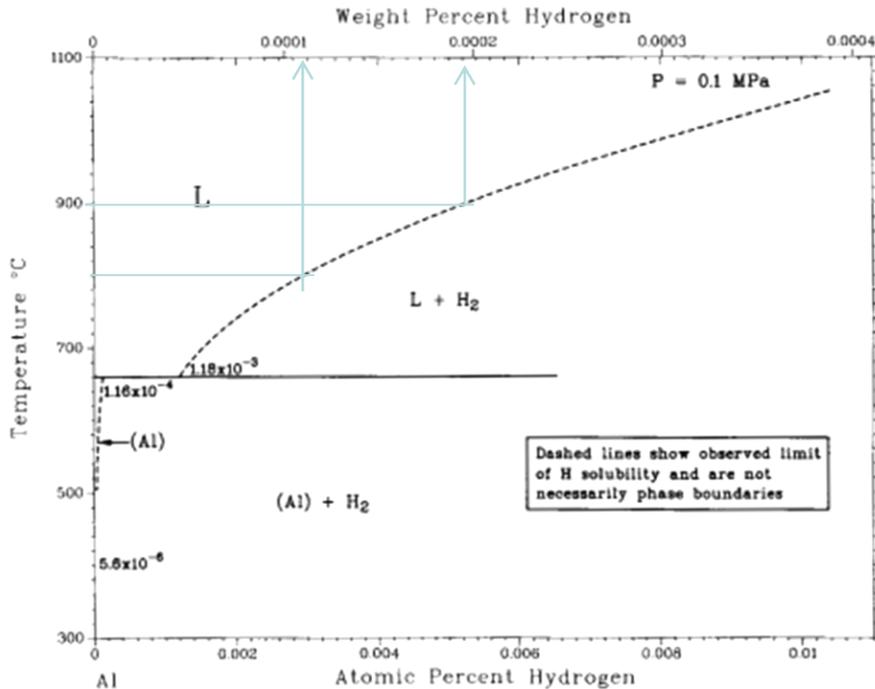
$$\%C = \frac{37,5}{10^{\%C} \times 0,14 + 1 \times (-0,024) + \%C^2 \times 0,0074 + 0}$$

**%C=5,05**

%C=4,96 no Fe-C

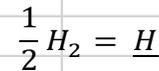
# Para casa

Considerando o diagrama de equilíbrio Al-H, calcule o valor do  $\Delta G^\circ$  de dissolução do  $H_2$  em função da temperatura num banho de Al (suponha variação linear). Faça as hipóteses necessárias.



Deve-se avaliar, no diagrama de equilíbrio Al-H, o limite de solubilidade do H no líquido em duas temperaturas diferentes:

900°C	0,00019 %
800°C	0,00012 %



$$\Delta G^\circ = -R.T. \ln k = -R.T. \ln \frac{h_H}{p_{H_2}^{0,5}}$$

Para uma pressão de 1 atm (0,1MPa) e sendo válida a lei de Henry:

$$\Delta G^\circ = -R.T. \ln \%H$$

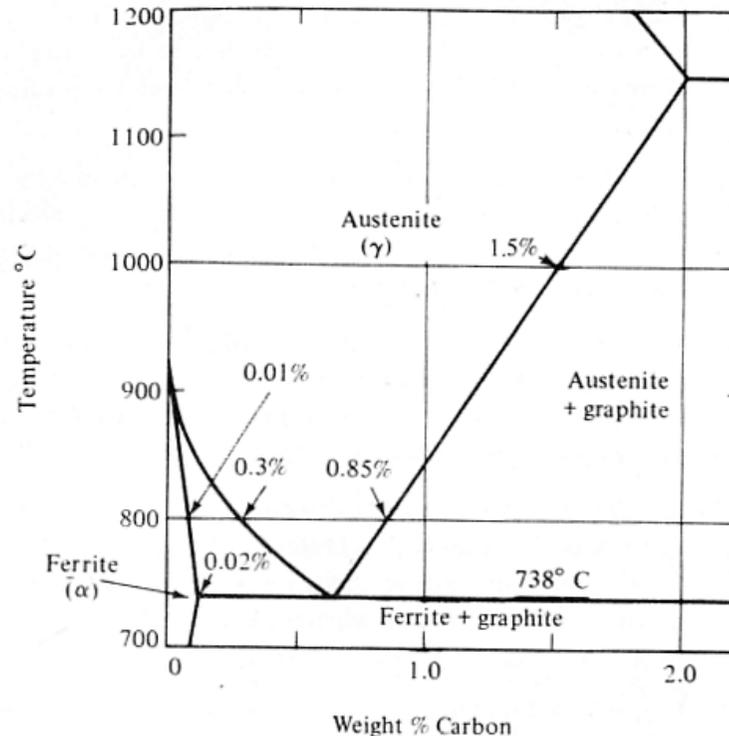
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

900°C	19971,0	cal/mol	= $\Delta H^\circ - 1173\Delta S^\circ$
800°C	19248,2	cal/mol	= $\Delta H^\circ - 1073\Delta S^\circ$

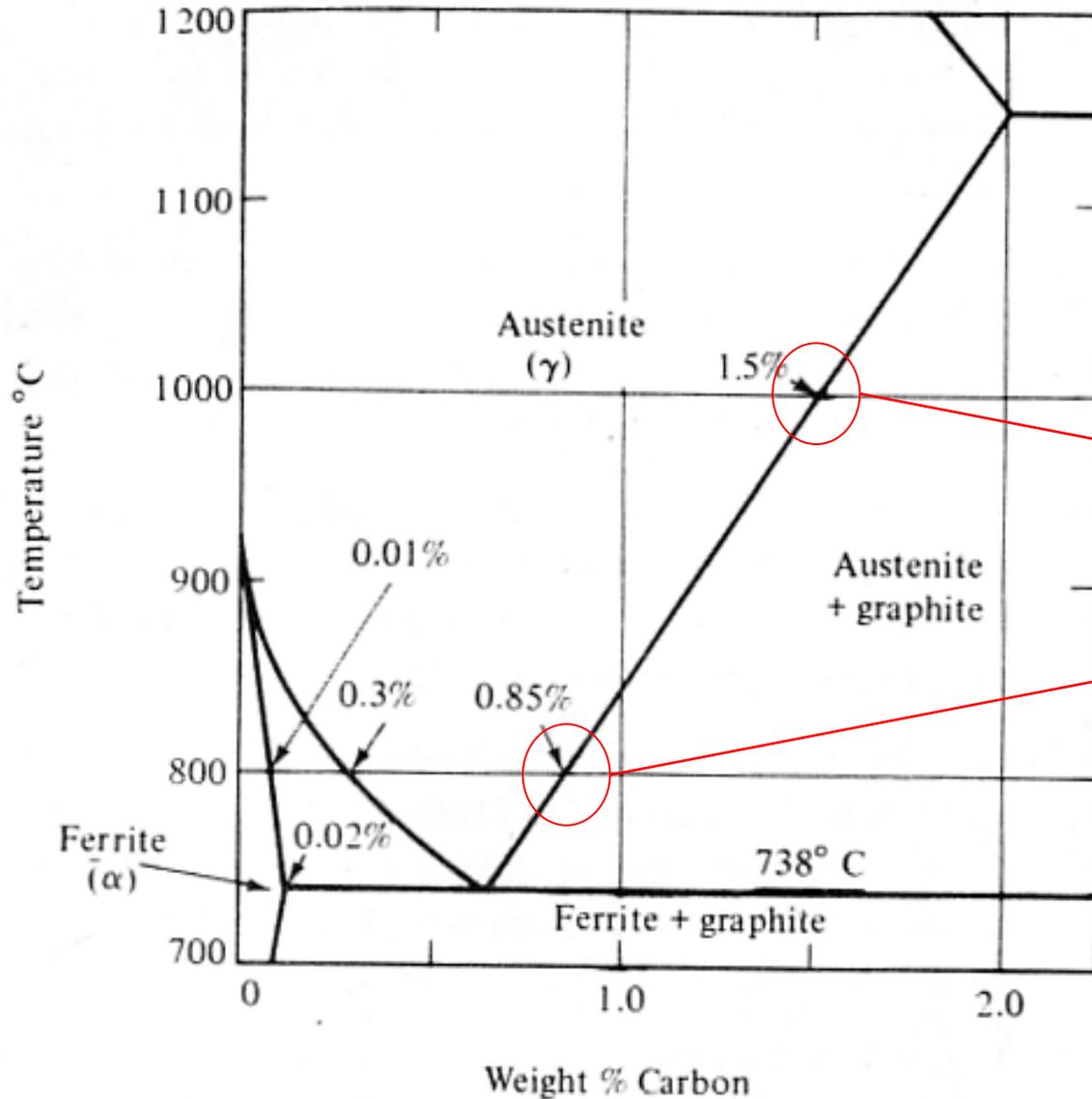
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = 1,151 \times 10^4 + 7,21T$$

- A figura a seguir mostra o campo da austenita no sistema Fe-C estável.[62]
  - 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)
  - 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  $p_{CO} + p_{CO_2} = 0,2$ ;
  - c. 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;
  - 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  $C_{gra} = C_{dia}$   $\Delta G^\circ_{1273} = 1,75$  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)



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

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

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

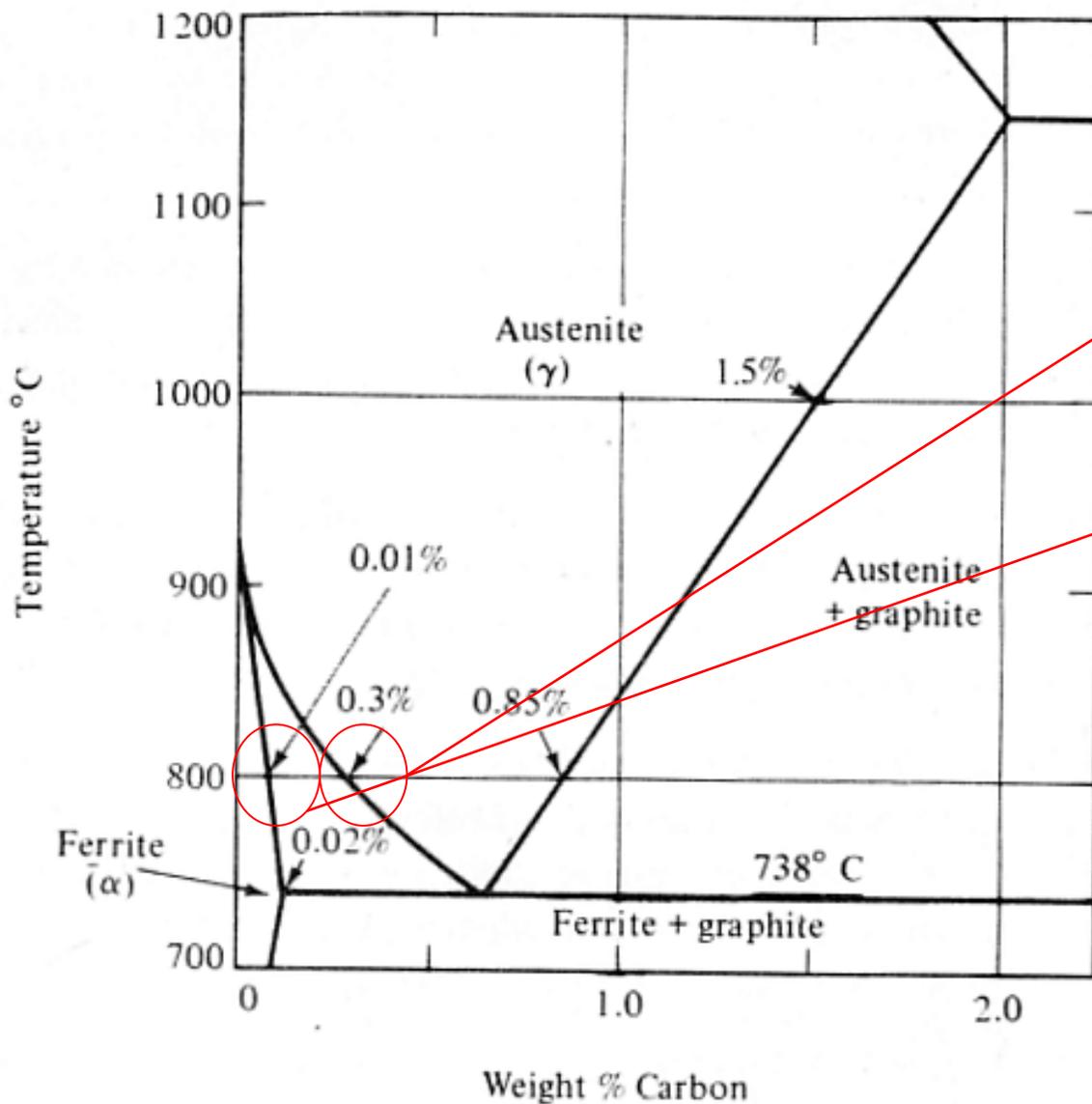
A 1000°C

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

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;

$$\langle C \rangle = C_{1\%}$$

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

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  $\gamma$

$$f_c > 1 \Rightarrow \uparrow hc \Rightarrow \Delta G^\circ \uparrow$$

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

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

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

$$\%C = 2,996$$

## PARA CASA

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  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  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]