



METMAT

TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES

A partir de ε_i^j calcula-se e_i^j através das relações:

$$X_j = \frac{\%j \cdot M_A}{100 \cdot M_j}$$

$$\varepsilon_i^j = \frac{230,3 \cdot M_j}{M_A} \cdot e_i^j + \frac{M_A - M_j}{M_A}$$

$$\varepsilon_i^j = \varepsilon_j^i$$

$$M_j \cdot e_i^j = M_i \cdot e_j^i$$

A é o solvente

- Dados termodinâmicos disponíveis para o solvente Fe:
 - Referência: SIGWORTH, ELLIOTT - The thermodynamics of liquid dilute iron alloys. Metal Science, vol.8, 1974, p.298-310.
 - Apresenta as equações anteriores, com simbologia semelhante as aqui utilizadas.
 - Reúne dados da literatura para os Parâmetros de Primeira Ordem (e_i^j) e Segunda Ordem (r_i^j).
 - Também apresenta a função γ^0 e ΔG para a mudança de estado de referência.
 - Alguns trechos estão reproduzidos a seguir.

TABLE I
First Order Interaction Coefficients, ϵ_i^j , in Liquid Iron

1600°C

$i \rightarrow j$	Ag	Al	As	Au	B	C	Ca	Ce
Ag	(-0.04)	-0.08	—	—	—	0.22	—	—
Al	-0.017	0.045*	—	—	—	0.091	-0.047	—
As	—	—	—	—	—	0.25	—	—
Au	—	—	—	—	—	—	—	—
B	—	—	—	—	0.038 0.24	0.22 0.14*	— (-0.097)	—
C	0.028	0.043	0.043	—	—	-0.34	—	—
Ca	—	-0.072	—	—	—	—	—	—
Ce	—	—	—	—	—	—	—	—
Cr	(-0.002)	—	—	—	—	0.021 -0.12	—	—
Cu	—	—	—	—	—	0.066	—	—
Ge	—	—	—	—	—	(0.03)	—	—
H	—	0.013	—	—	0.05	0.06	—	0.0
La	—	—	—	—	—	(0.15)	—	—
Mg	—	—	—	—	—	-0.07	—	—
Mn	—	—	—	—	—	—	—	—
Mo	—	—	—	—	—	-0.097	—	—
Nb	—	-0.028*	0.018	—	0.094*	0.12 -0.49	—	—
Nd	—	—	—	—	—	—	—	—
Ni	—	—	—	—	—	0.042	-0.067	—
O	—	-3.9*	—	-0.005	-2.6	-0.45	—	(-3)
Pb	—	0.021	—	—	—	0.13 0.066	—	—
Pd	—	—	—	—	—	—	—	—
Pt	—	—	—	—	—	—	—	—
Rh	—	—	—	—	—	—	—	—
S	—	0.035	0.0041	0.0042	0.13	0.11	—	—
Sn	—	—	—	—	—	—	—	—
Sr	—	—	—	—	—	—	—	—
Te	—	—	—	—	—	—	—	—
Ti	—	0.058	—	—	0.20	0.18*	-0.067	—
V	—	—	—	—	—	0.37	—	—
Zn	—	—	—	—	—	—	—	—

Significado do sinal do Parâmetro de Interação

e_B^j : valor positivo na expressão de f_B

$$\log f_B = \%B \cdot e_B^B + \%C \cdot e_B^C + \%D \cdot e_B^D + \%E \cdot e_B^E$$

$$\uparrow \log f_B \Rightarrow \uparrow f_B$$

$$\text{Como: } h_B = f_B \cdot \%B$$

- e_B^j positivo aumenta a atividade de B;
- desvio positivo: $\Delta H_m > 0$;
- ligações mais fracas;
- maior reatividade de B...



Efeito da temperatura em e

TABLE II

First-Order Interaction Coefficients, e_i^j , in Liquid Iron as a Function of Temperature

$i \rightarrow j$	Al	B	C	Cr	N	Nb
Al	$63/T + 0.011$	—	—	—	$1650/T - 0.94$	—
B	—	—	—	—	$714/T - 0.307$	—
C	—	—	$158/T + 0.0581$	—	—	—
Cr	—	—	—	—	—	—
N	$859/T - 0.487$	$975/T - 0.4$	—	—	—	$-260/T + 0.0796$
Nb	—	—	—	—	$-1720/T + 0.503$	—
O	$-20600/T + 7.15$	—	—	—	—	—
S	—	—	—	$-94.2/T + 0.0396$	—	—
Si	—	—	$380/T - 0.023$	—	—	—
Ta	—	—	—	—	$-1960/T + 0.581$	—
Ti	—	—	—	—	$-13900/T + 5.61$	—
V	—	—	—	—	$-1270/T + 0.33$	—
$i \rightarrow j$	O	S	Si	Ta	Ti	V
Al	$-34740/T + 11.95$	—	—	—	—	—



METMAT

TABLE III

Second-Order Interaction Coefficients, r_i^j , Liquid Iron r_i^j

$i \rightarrow j$	Al	As	Au	B	C	Ce	Co	Cr	Cu
Ag	0.0008	—	—	—	-0.008	—	—	—	—
Al	-0.001*	—	—	0	-0.004	—	—	—	—
B	—	—	—	—	0	—	—	0	0
C	-0.0007	-0.0001	—	—	0.0074*	—	—	—	—
Ca	0.0007	—	—	—	0.012	—	0	—	—
Co	—	—	—	—	—	—	0	—	—
Cr	—	—	—	—	—	—	—	0	—
Cu	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0001
H	0	—	—	0	0	0	0	0	0
Mn	—	—	—	—	—	—	—	—	—
N	0	0	—	0	0	—	0	-0.0004	0
Ni	—	—	—	—	—	—	—	—	—
O	1.7	—	0	0	0	(0)	0	0	0
P	—	—	—	—	—	—	—	0.0008	0
Pb	0	—	—	—	0	—	0	0	0
S	0.0009	0	0	0.0074	0.0058	—	0	0	0
Si	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Sn	—	—	—	—	—	—	—	0	—
Ti	—	—	—	—	—	—	—	—	—
U	—	—	—	—	—	—	—	—	—
V	—	—	—	—	—	—	—	—	—

* Note that $r_{Al}^{Al} = 0.17/T - 0.0011$ $r_C^C = 8.94T + 0.0026$ $r_{Co}^{Co} = 1.94T - 0.0003$ $r_{Si}^{Si} = 6.5T - 0.0055$

$i \rightarrow j$	Ge	H	La	Mn	Mo	N	Nb	Nd	Ni	O	P	Pd
Ag	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Al	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C	—	—	—	0	0	—	0	—	0	—	0.0041	—
Ca	—	—	—	—	—	—	—	—	0	—	—	—
Co	—	—	—	—	—	—	—	—	0	—	—	—
Cr	—	—	—	—	0	—	—	—	—	—	0.0025	—
Cu	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Parâmetro de Interação de 2ª ordem

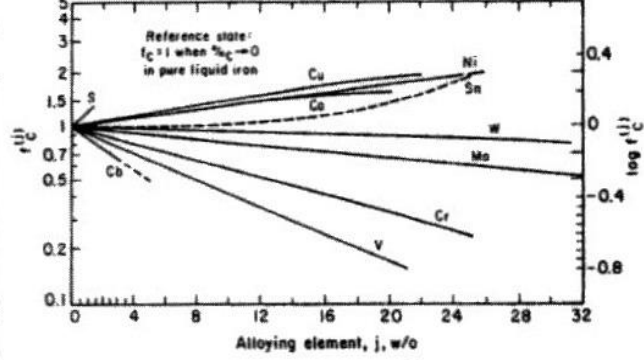


FIG. 21-13. Effect of alloying elements on the activity coefficient of carbon in liquid iron, 1560°C (2840°F).⁽³⁶⁾

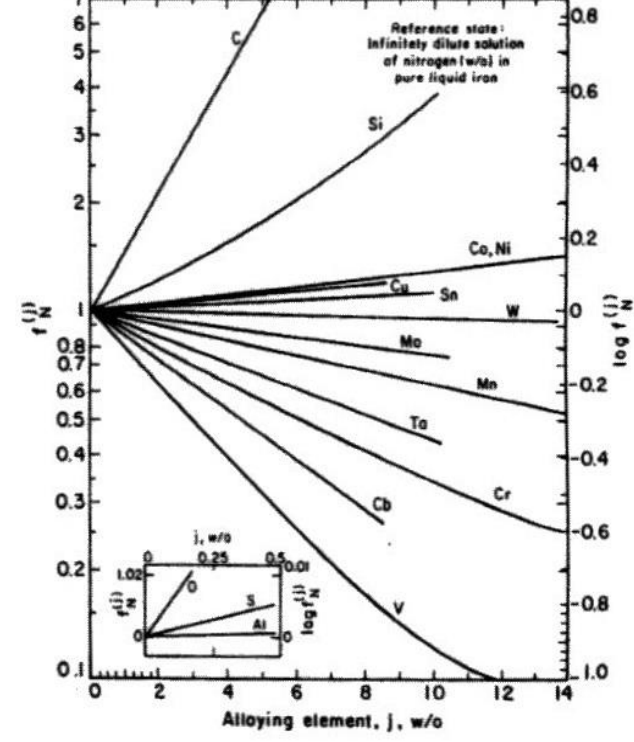
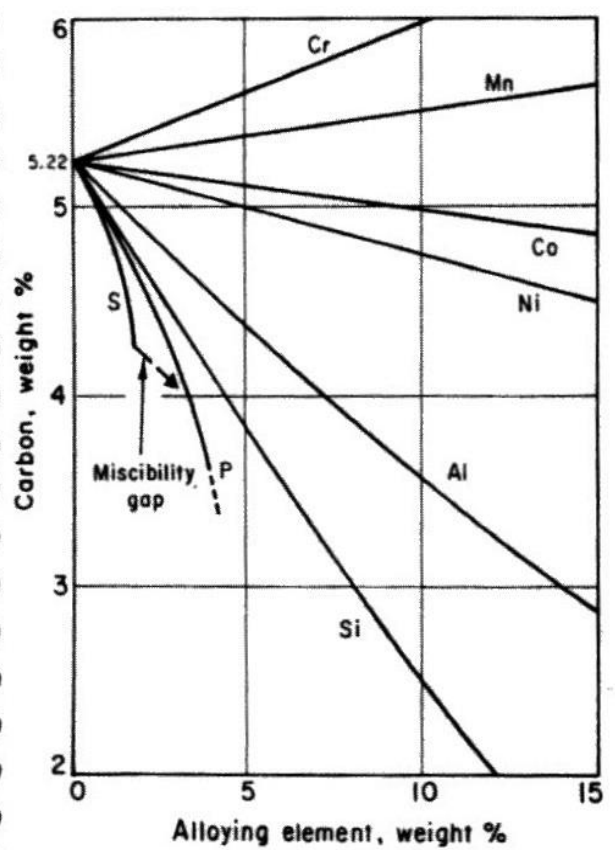


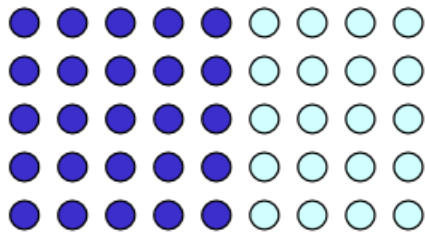
FIG. 21-15. Effect of alloying elements on the activity coefficient of nitrogen in liquid iron, 1600°C (2912°F). (Pehlke and Elliott,⁽³⁾ and Schenck et al.⁽⁴⁾)

Efeitos do 3º soluto no C e N



METMAT

Formação da Solução



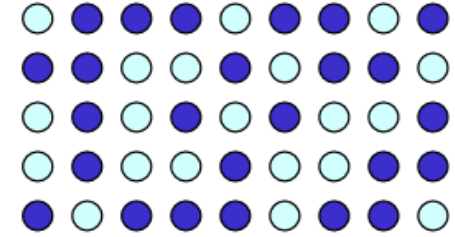
A puro

x_A

B puro

x_B

$$\Delta J_m = ?$$

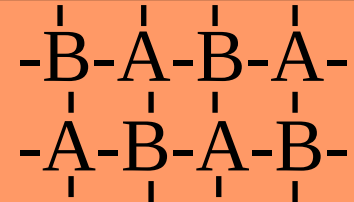


Solução A-B

1 mol

A-A

B-B



É necessário fornecer energia para quebrar ligações

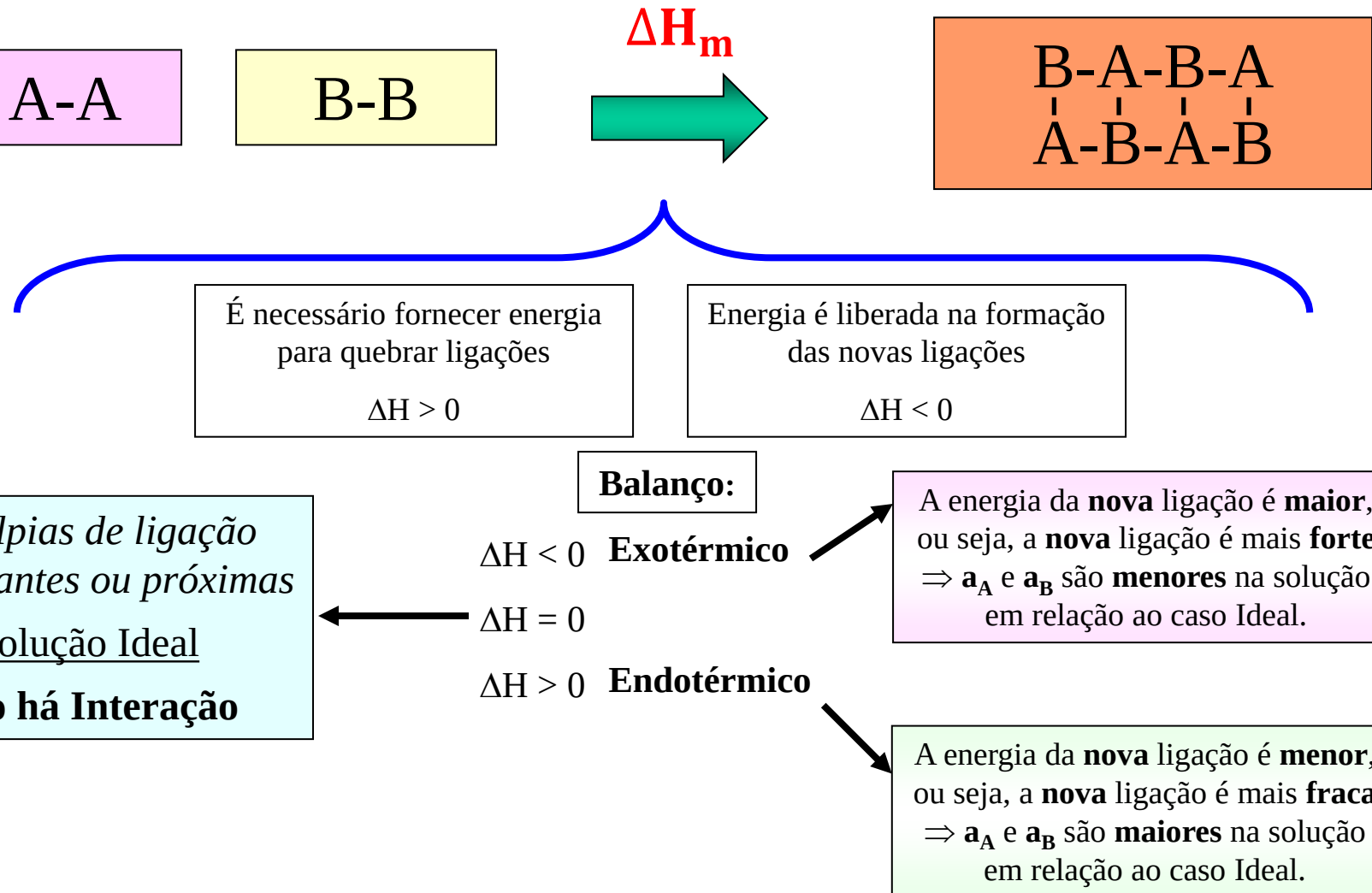
$$\Delta H > 0$$

Energia é liberada na formação das novas ligações

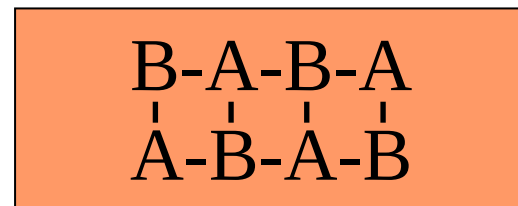
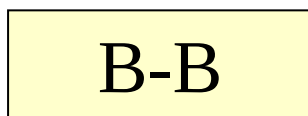
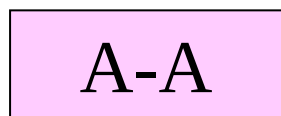
$$\Delta H < 0$$



Formação da Solução



Formação da Solução



*Na solução: Ligação mais **forte** $\Rightarrow$

$\downarrow a_A$ e $\downarrow a_B$ em relação ao Ideal $\Rightarrow$

$\downarrow$ reatividade

*Na solução: Ligação mais **fraca** $\Rightarrow$

$\uparrow a_A$ e $\uparrow a_B$ em relação ao Ideal $\Rightarrow$

$\uparrow$ reatividade



a_B é proporcional à reatividade de B ou à atividade de B.

– SOLUÇÃO IDEAL:

- reatividade de B: $a_B = a_{B,ideal}$
- $\Delta H_m = 0$.
- A-B, A-A e B-B tem energias de ligação próximas.

– SOLUÇÃO COM DESVIO POSITIVO:

- reatividade de B é **maior** do que no modelo ideal: $a_B > a_{B,ideal}$
- $\Delta H_m > 0$; processo endotérmico.
- A-B tem energia de ligação fraca.

– SOLUÇÃO COM DESVIO NEGATIVO:

- reatividade de B é **menor** do que no modelo ideal: $a_B < a_{B,ideal}$
- $\Delta H_m < 0$; processo exotérmico.
- A-B tem energia de ligação forte.

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]

