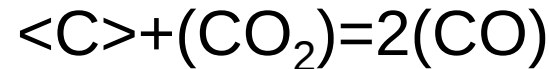




METMAT

TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES

- b. Um aço com 0,5%C deve sofrer um recozimento brilhante a 800°C numa atmosfera CO-CO₂. 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°C e 1000°C sobre a hipótese anterior e calcule a atividade h_C na saturação em grafita;

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

A 1000°C , $k'=1/1,5$:

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

A 800°C , $\%C=1$, está saturado em C, portanto, $a_C=1$:

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



METMAT

- 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 γ ?
- f. Para a reação $C_{\text{gra}} = C_{\text{dia}} \quad \Delta G^\circ_{1273} = 1,75 \text{ kcal}$. Estime a solubilidade do diamante na γ

$$f_C > 1 \Rightarrow \uparrow h_C \Rightarrow \Delta G^\circ \uparrow$$

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

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

$$\Delta G^\circ = 1750 = -R.T. \ln K \Rightarrow K = \exp\left(-\frac{1750}{1,987.1273}\right) = 0,501 = \frac{a_{\text{dia}}^\gamma}{a_{\text{graf}}^\gamma} = \frac{1}{\frac{1}{1,5} \cdot \%C} \Rightarrow$$
$$\%C = 2,996$$

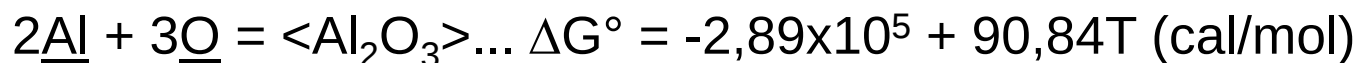
Um aço para molas de válvula contém 1% Si e deve conter no máximo 0,0004% de Al para evitar a precipitação de inclusões de Al_2O_3 . Ajustou-se a composição de uma escória no sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ de modo a que a relação $a_{\text{SiO}_2}/(a_{\text{Al}_2\text{O}_3})^{2/3}$ 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]**

$$\frac{2}{3}\langle \text{Al}_2\text{O}_3 \rangle + \underline{\text{Si}} = \frac{4}{3}\underline{\text{Al}} + \langle \text{SiO}_2 \rangle$$

$$K = \frac{h_{\text{Al}}^{4/3}}{h_{\text{Si}}} \times \frac{a_{\text{SiO}_2}}{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{2/3}}$$

Se a %Al está superior ao limite de solubilidade de 0,0004% significa que a sua atividade no banho está maior que a de equilíbrio. Para que não ocorra a reação, para o mesmo %Si, deve-se diminuir a relação das atividades dos óxidos diminuindo o % SiO_2 e/ou aumentando o % Al_2O_3 .

Um aço contendo 0.4% de C, 0,1%Si, 0,5%Mn, tratado em um desgaseificador a 1600°C com $p_{CO}=1\text{mmHg}$, qual o teor de oxigênio que se pode obter através de desoxidação pelo carbono sob vácuo? O operador do forno cometeu um engano e adicionou 0,03%Al. Para evitar a precipitação de Al_2O_3 o engenheiro pediu para abaixar a pressão para 0,001mmHg. A alteração foi correta?



	ex/Al	ex/O	ex/C
Al	0,045	-3,9	0,043
C	0,091	-0,45	0,14
O	-6,6	-0,2	-0,34
Mn	0	-0,021	-0,012
Si	0,0056	-0,131	0,08



METMAT

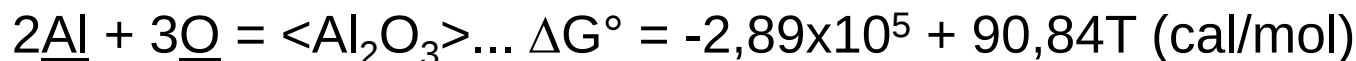


$$K = \frac{p_{\text{CO}}}{f_{\text{C}} * f_{\text{O}} * \% \text{C} * \% \text{O}} = 500$$

$$\log f_{\text{O}} = -0,2x\% \text{O} - 0,021x0,5 - 0,45x0,4 - 0,131x0,1$$

$$\log f_{\text{C}} = 0,14x0,4 - 0,012x0,5 - 0,08x0,1 - 0,34x\% \text{O}$$

$$\% \text{O} = 9,2x10^{-6}$$



$$K = \frac{1}{f_{\text{Al}}^2 * f_{\text{O}}^3 * \% \text{Al}^2 * \% \text{O}^3} = \exp \left(\frac{119024,68}{1,987 * 1873} \right) = 7,753x10^{13}$$

$$\log f_{\text{Al}} = 0,045x0,03 + 0,0056x0,1 + 0,091x0,4 - 6,6x\% \text{O}$$

$$\log f_{\text{O}} = -0,2x\% \text{O} - 3,9x0,03 - 0,021x0,5 - 0,45x0,4 - 0,131x0,1$$

$$\log f_{\text{C}} = 0,14x0,4 + 0,043x0,03 - 0,012x0,5 - 0,08x0,1 - 0,34x\% \text{O}$$

	%	ex/Al	ex/O	ex/C
Al	0,03	0,045	-3,9	0,043
C	0,4	0,091	-0,45	0,14
O		-6,6	-0,2	-0,34
Mn	0,5	0	-0,021	-0,012
Si	0,1	0,0056	-0,131	0,08

$$\% \text{O}_{\text{Al}} = 4,8x10^{-4}$$

$$\% \text{O}_{\text{C}} = 1,2x10^{-8}$$

Sim, a medida evitou a precipitação de alumina



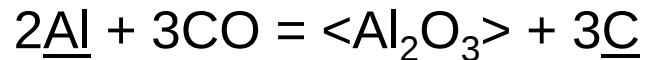
METMAT



$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{1,987 * 1873}\right) = 500 \Rightarrow$$

$$\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{1,987 * 1873} = \ln 500 \Rightarrow$$

$$\Delta G^\circ = -23.129 \text{ cal/mol}$$



$$\Delta G^\circ = 3 * 23.129 - 119.024,68 = -49.639 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R * T * \ln\left(\frac{a_{\text{Al}_2\text{O}_3} * f_{\text{C}}^3 * \%C^3}{f_{\text{Al}}^2 * \%Al^2 * p_{\text{CO}}^3}\right) \Rightarrow$$

$$\log f_{\text{Al}} = 0,045x0,03 + 0,0056x0,1 + 0,091x0,4$$

$$\log f_{\text{C}} = 0,14x0,4 + 0,043x0,03 - 0,012x0,5 - 0,08x0,1$$

$\Delta G = 17494 \text{ cal/mol} > 0$, portanto não forma alumina