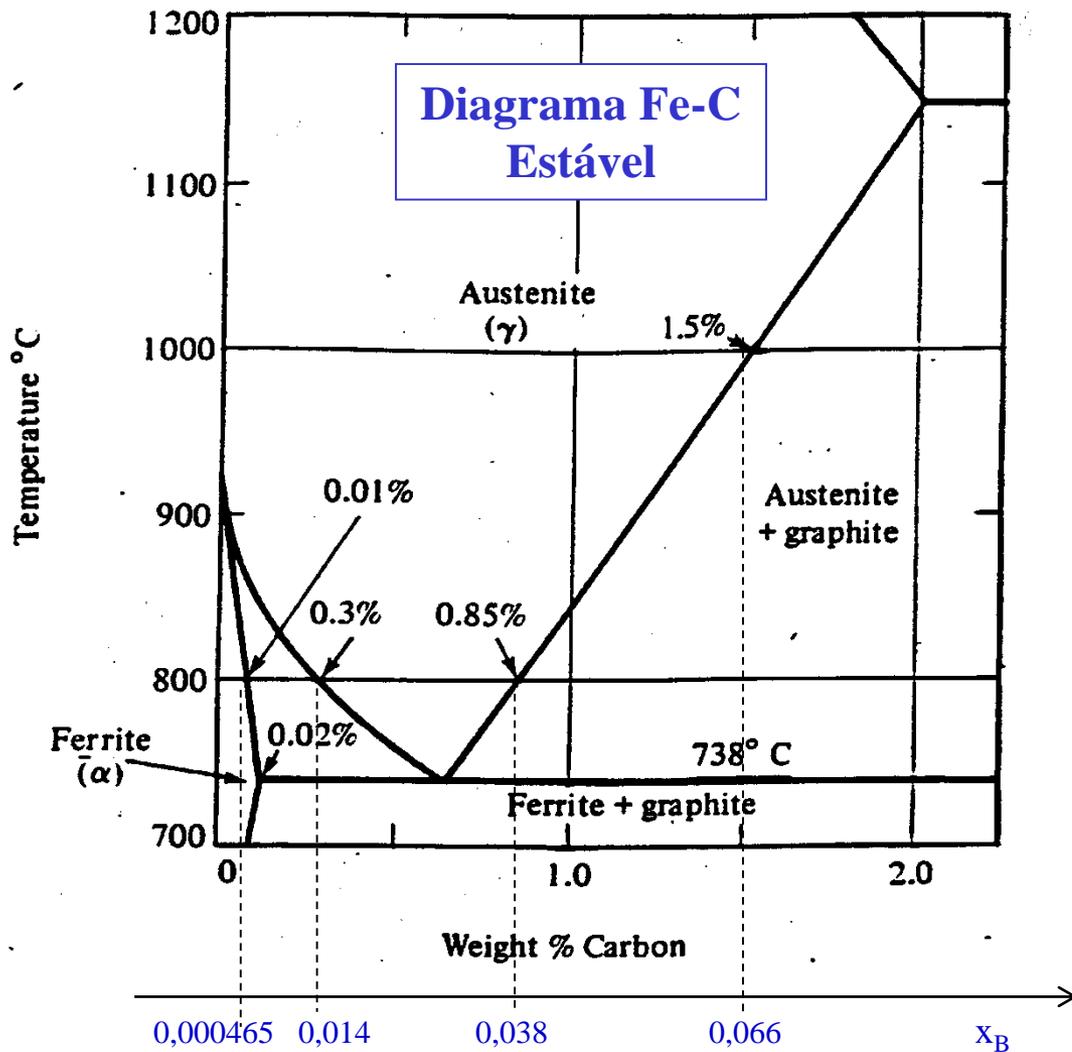


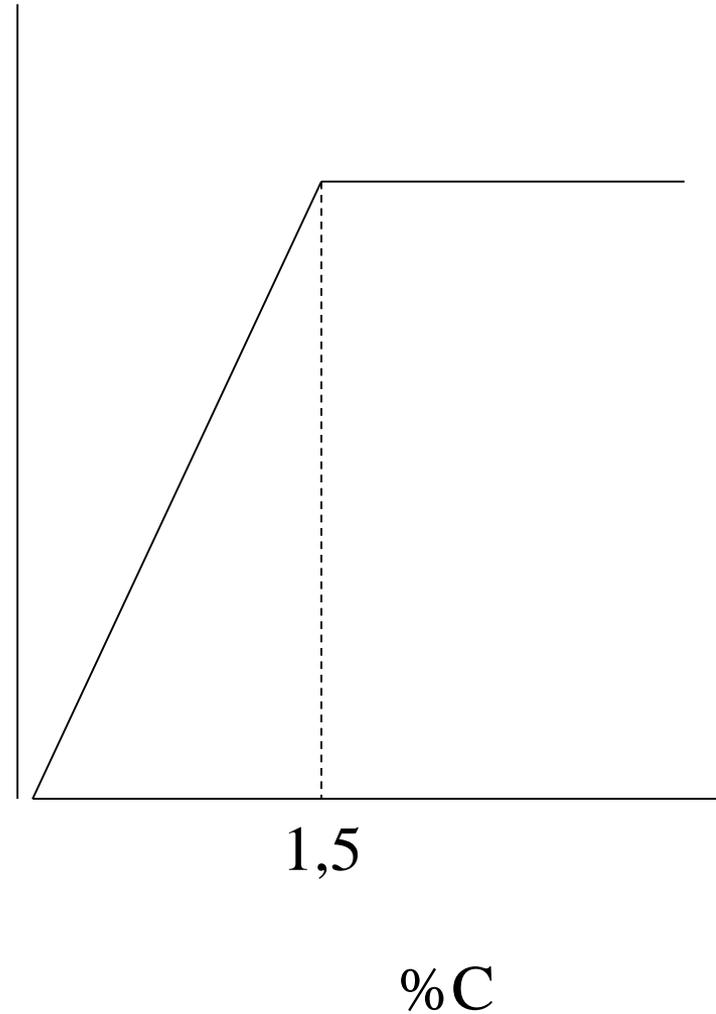


METMAT

TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES

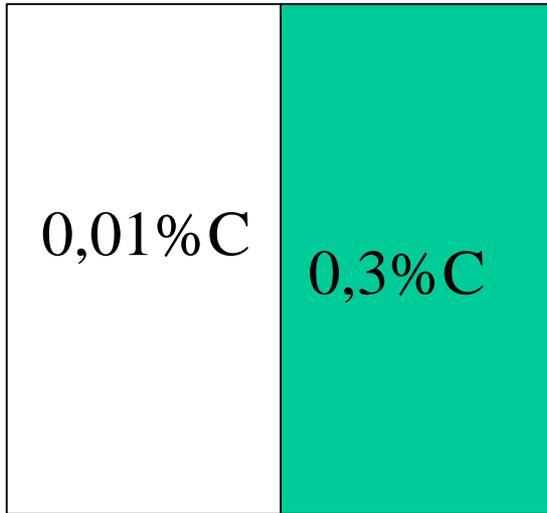


a

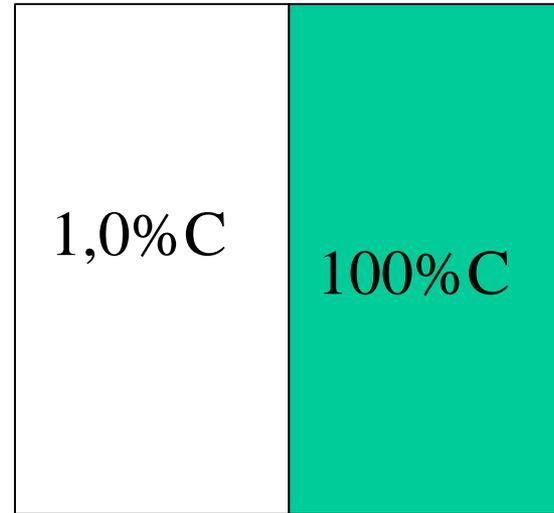


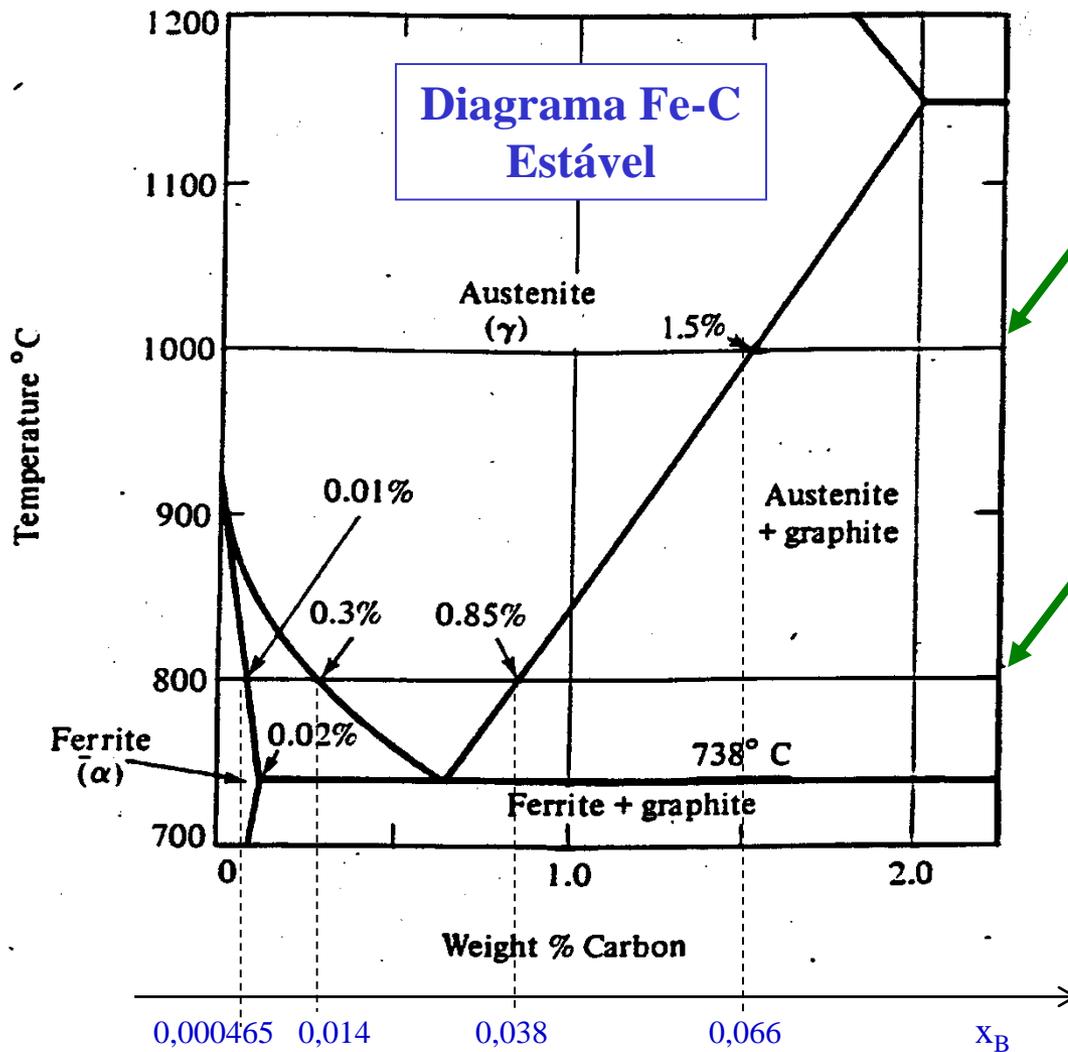
- No campo monofásico, atividade cresce com a concentração
- No campo bifásico, atividade é sempre constante: fases sem variação de composição química

800°C



1000°C





A 1000°C a liga Fe-C apresenta as fases γ ou mistura de γ com C_{grafite} .

A 800°C a liga Fe-C apresenta as fases α , γ e C_{grafite} , ou misturas delas.

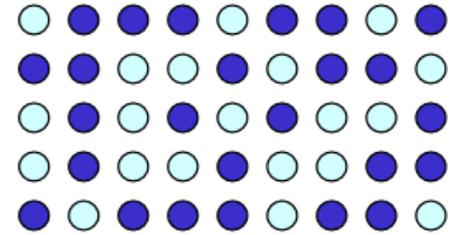
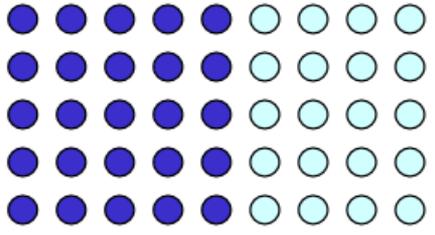
A maioria dos sistemas *não* apresenta solubilidade em todas as composições. Exemplo: Fe-C

Observar:

- o gráfico: a_C vs x_C para as duas temperaturas
- a relação entre μ_C vs a_C

Diagrama de fases estáveis para o sistema Fe-C. A escala para o campo de ferrita está expandida. Referência: ROSENQVIST, T. *Principles of Extractive Metallurgy*. Tokyo, MacGraw-Hill Kogakusha, LTD., 1974, Figure 4-13, p.112.

Solução Ideal



$$H_{MM} = H_{sol}$$

Interações A-A, B-B e A-B semelhantes

$$S_{MM} \neq S_{sol}$$

Configuração diferente

Para escala de atividade *Henriana*
fração molar (a'_B)

$$\ln \gamma'_B = \ln \gamma'_{B, \text{LeiHenry}} + x_B \frac{\partial \ln \gamma'_B}{\partial x_B} + x_C \frac{\partial \ln \gamma'_B}{\partial x_C} + x_D \frac{\partial \ln \gamma'_B}{\partial x_D} + x_E \frac{\partial \ln \gamma'_B}{\partial x_E}$$

$$\frac{\partial \ln \gamma'_B}{\partial x_i} = \epsilon_{B^i}$$

Parâmetro de Interação de "i" sobre "B".

$$\ln \gamma'_B = \ln \gamma'_{B, \text{LeiHenry}} + X_B \varepsilon'_B + X_C \varepsilon'_B + X_D \varepsilon'_B + X_E \varepsilon'_B$$

Mas, onde vale a Lei de Henry:

Então:

$$\gamma'_B = 1$$
$$\ln \gamma'_{B, \text{LeiHenry}} = 0$$

$$\ln \gamma'_B = X_B \varepsilon'_B + X_C \varepsilon'_B + X_D \varepsilon'_B + X_E \varepsilon'_B$$

Para escala de atividade *Henriana*

$$\%(h_B)$$

$$\log f_B = \log f_{B, \text{LeiHenry}} + \%B \frac{\partial \log f_B}{\partial \%B} + \%C \frac{\partial \log f_B}{\partial \%C} + \%D \frac{\partial \log f_B}{\partial \%D} + \%E \frac{\partial \log f_B}{\partial \%E}$$

$$\frac{\partial \log f_B}{\partial \%i} = e_B^i$$

Parâmetro de Interação de "i" sobre "B".

$$\log f_B = \log f_{B, \text{LeiHenry}} + \% B \cdot e_B^B + \% C \cdot e_B^C + \% D \cdot e_B^D + \% E \cdot e_B^E$$

Mas, onde vale a Lei de Henry:

Então:

$$f_B = 1$$

$$\log f_{B, \text{LeiHenry}} = 0$$

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



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

Novamente:

Esta expressão fornece a função *Coeficiente de Atividade* através dos *Parâmetros de Interação* dos demais solutos sobre o soluto de interesse ponderados pela composição química do sistema.

Experimentalmente, basta a determinação dos *Parâmetros de Interação* em função da temperatura e do solvente.

Considerando os parâmetros de interação de 2ª ordem, tem-se:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^o + \sum_{j=i}^n \varepsilon_i^j \cdot X_j + \sum_{j=i}^n \rho_i^j \cdot X_j^2 + \sum_j^{n-1} \sum_{k>j}^n \rho_i^{j,k} \cdot X_j \cdot X_k$$

$$\log f_i = \sum_{j=i}^n e_i^j \cdot \% j + \sum_{j=i}^n r_i^j \cdot \% j^2 + \sum_j^{n-1} \sum_{k>j}^n r_i^{j,k} \cdot \% j \cdot \% k$$

O último termo pode ser desprezado por sua pequena influência e disponibilidade

A partir de ε_B^j calcula-se e_B^j através das relações:

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

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

$$\varepsilon_B^j = \varepsilon_j^B$$

$$\text{Mol } j \cdot e_B^j = \text{Mol } B \cdot e_j^B$$

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

$i \rightarrow j \rightarrow$	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	0.22	—	—
C	0.028	0.043	0.043	—	0.24	0.14*	-0.097	—
Ca	—	-0.072	—	—	—	-0.34	(-0.002)	—
Ce	—	—	—	—	—	—	—	—
Cr	(-0.002)	—	—	—	—	0.021	—	—
Cu	—	—	—	—	—	-0.12	—	—
Ge	—	—	—	—	—	0.066	—	—
H	—	0.013	—	—	0.05	0.06	—	0.0
Ia	—	—	—	—	—	(0.15)	—	—
Mg	—	—	—	—	—	-0.07	—	—
Mn	—	—	—	—	—	—	—	—
Mo	—	—	—	—	—	-0.097	—	—
Nb	—	-0.028*	0.018	—	0.094*	0.13	—	—
Nd	—	—	—	—	—	-0.49	—	—
Ni	—	—	—	—	—	0.042	-0.067	—
O	—	-3.9*	—	-0.005	-2.6	-0.45	—	(-3)
Pb	—	0.021	—	—	—	0.13	—	—
Pd	—	—	—	—	—	0.066	—	—
Pt	—	—	—	—	—	—	—	—
Rh	—	—	—	—	—	—	—	—
S	—	0.035	0.0041	0.0042	0.13	0.11	—	—
Se	—	—	—	—	—	—	—	—
Si	—	0.058	—	—	0.20	0.18*	-0.067	—
Sn	—	—	—	—	—	0.37	—	—

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...



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	$-34740/T + 11.95$	—	—	—	—	—



TABLE III

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



$i \rightarrow j$	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	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 $r_{Al}^{Al} = 0.17/T - 0.0011$

$r_C^C = 8.94T + 0.0026$

$r_{Co}^{Ni} = 1.94T - 0.0003$

$r_{Si}^{Si} = 6.5T - 0.0055$

$i \rightarrow j$	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	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

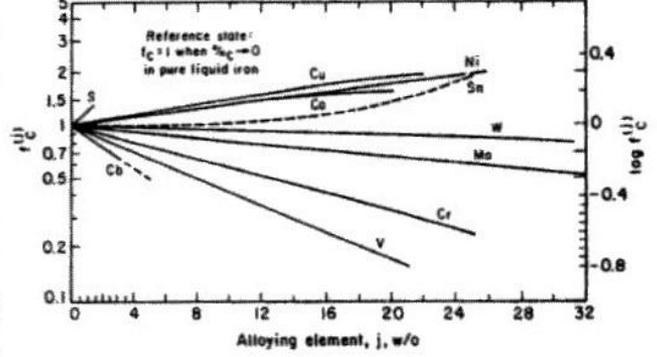


FIG. 21-13. Effect of alloying elements on the activity coefficient of carbon in liquid iron, 1560°C (2840°F).⁽²⁶⁾

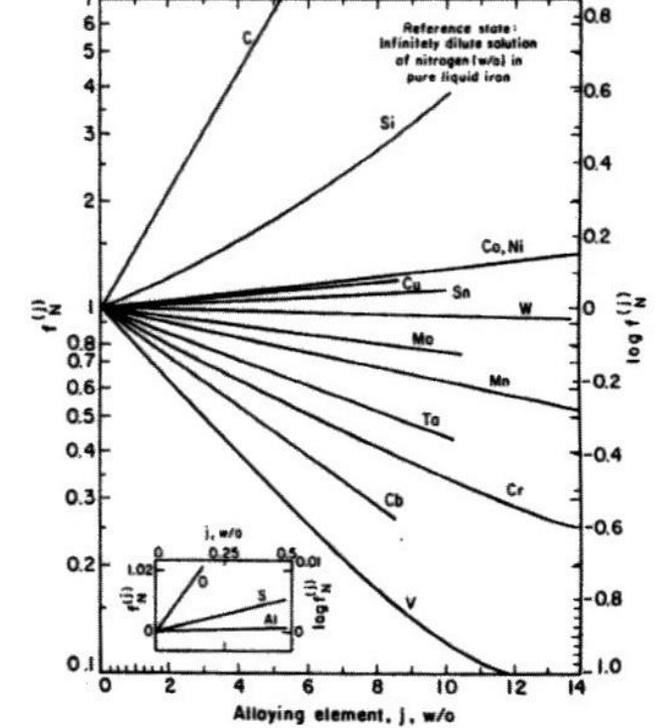
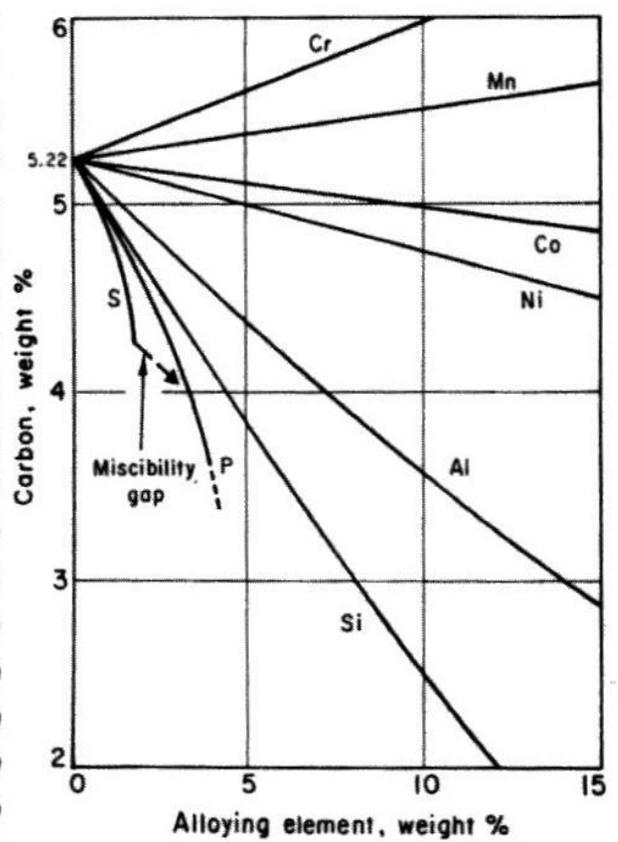


FIG. 21-15. Effect of alloying elements on the activity coefficient of nitrogen in liquid iron, 1600°C (2912°F). (Pehlke and Elliott,⁽³⁾ and Schenck et al.⁽⁴⁾)



Efeitos do 3º soluto no C e N

Para casa

- Determinar a relação entre a composição química e a solubilidade do C no Fe líquido a 1600°C.