



METMAT

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

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 ,



Óxido	Fração de ligação iônica	Característica do óxido
Na₂O	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	
Cr₂O₃	0,41	óxidos anfóteros
Fe₂O₃	0,36	
Al₂O₃	0,44	
TiO₂	0,41	
SiO₂	0,36	óxidos ácidos
P₂O₅	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 / %SiO₂** ... o mais usado em siderurgia
- Basicidade binária $V = X_{\text{CaO}} / X_{\text{SiO}_2}$
- Basicidade quaternária: $BQ = \frac{\%(\text{CaO} + \text{MgO})}{\%(\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5)}$
- Basicidade binária $BB' = \% \text{FeO} / \% \text{SiO}_2$... 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 O²⁻ 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

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 ...”

$$\Lambda_{th,i} = \frac{1}{1,36 \cdot (EP_i - 0,26)}$$

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

$\Lambda_{th,i}$... basicidade ótica teórica do componente i da escória

EP_i ... eletronegatividade de Pauling do componente i da escória(***)

χ_i ... fração catiônica equivalente

(*)Cuidado com os metais com mais de uma valência**

$$\chi_i = \frac{\text{mole fraction of component} \times \text{No. of oxygen atoms in oxide molecule}}{\sum (\text{mole fraction of component} \times \text{No. of oxygen atoms in oxide molecule})}$$

(*) 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
Al₂O₃	17	102	0,1017	0,61	3	0,22731	0,139
SiO₂	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
P₂O₅	1	141,9	0,0043	0,33	5	0,01602	0,005
CaF₂*	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

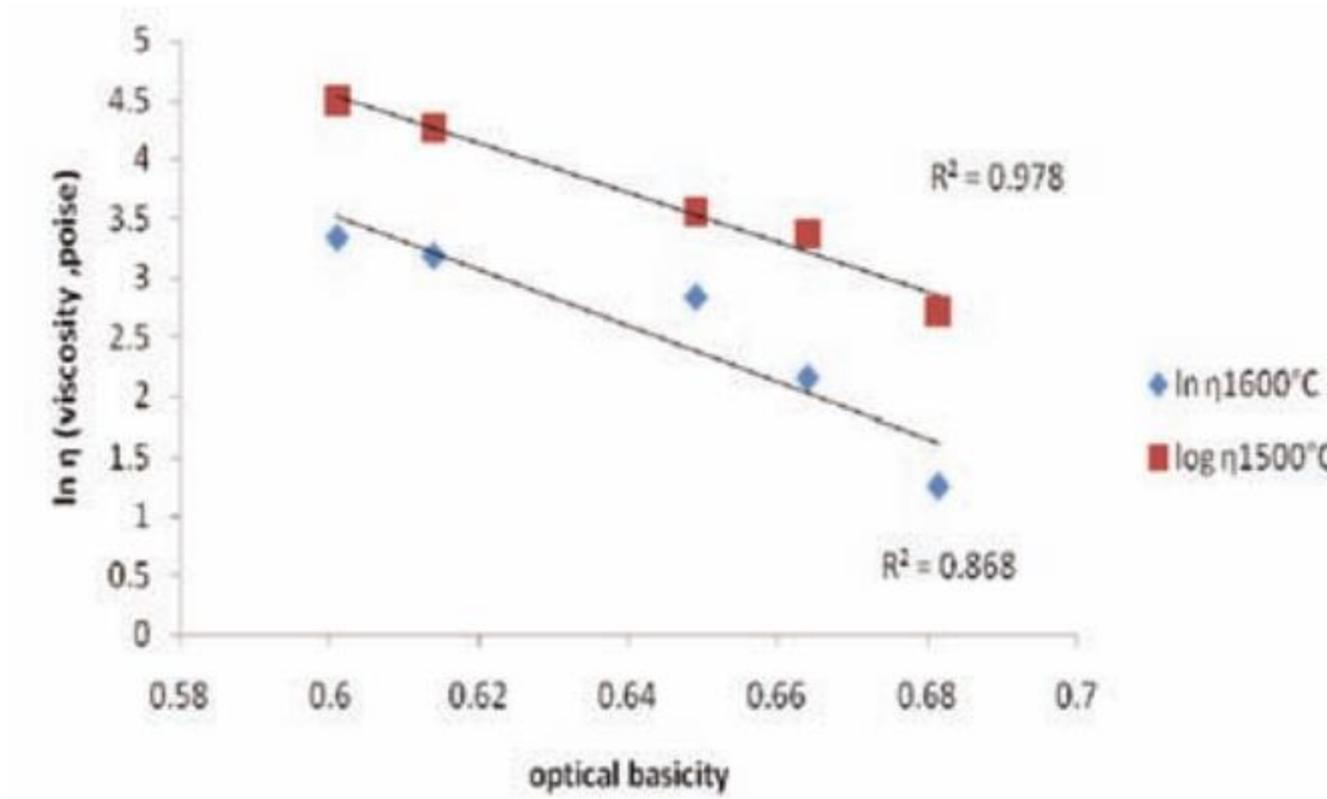
Fração catiônica equivalente (χ_i) :
$$\chi_i = \frac{X_i \cdot nO_i}{\sum (X_i \cdot nO_i)}$$

Basicidade ótica teórica da escória:
$$\Lambda_{th,escória} = \sum (\Lambda_{th,i} \cdot \chi_i)$$

Basicidade ótica de óxidos, fluoretos e cloretos

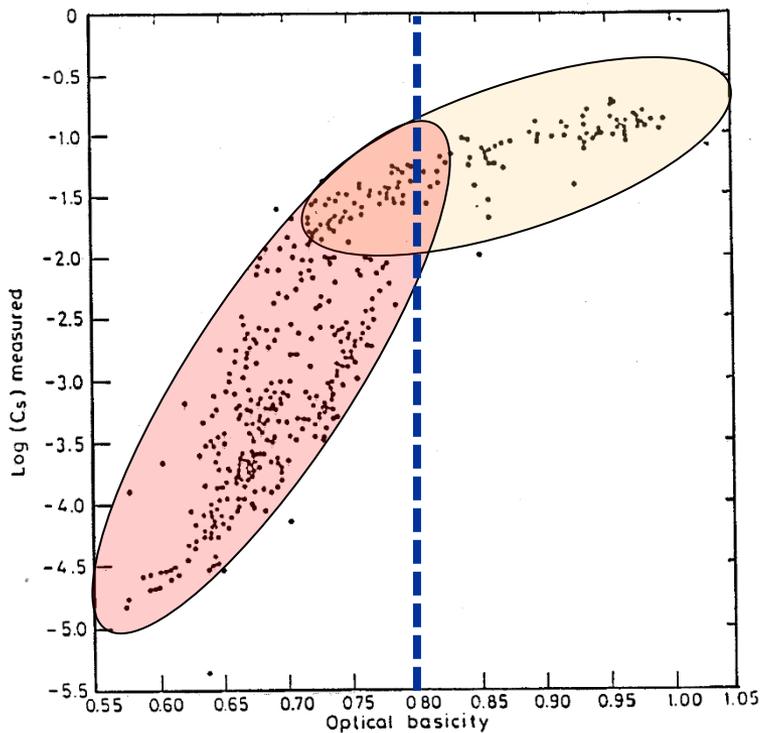
Substância	BO	Substância	BO	Substância	BO
Li ₂ O	1,06	ZnO	0,91	P ₂ O ₅	0,38
Na ₂ O	1,11	CuO	0,89	SO ₃	0,29
K ₂ O	1,16	B ₂ O ₃	0,42	MgF ₂	0,51
Rb ₂ O	1,17	Al ₂ O ₃	0,66	CaF ₂	0,67
Cs ₂ O	1,18	Fe ₂ O ₃	0,72	SrF ₂	0,72
MgO	0,92	Cr ₂ O ₃	0,77	BaF ₂	0,78
CaO	1,00	As ₂ O ₃	0,72	MgCl ₂	0,62
SrO	1,04	Sb ₂ O ₃	0,84	CaCl ₂	0,72
BaO	1,08	Bi ₂ O 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 ₂ O ₃	0,58	NaCl	0,68
NiO	0,92	TiO ₂	0,65		

Relações envolvendo Basicidade ótica



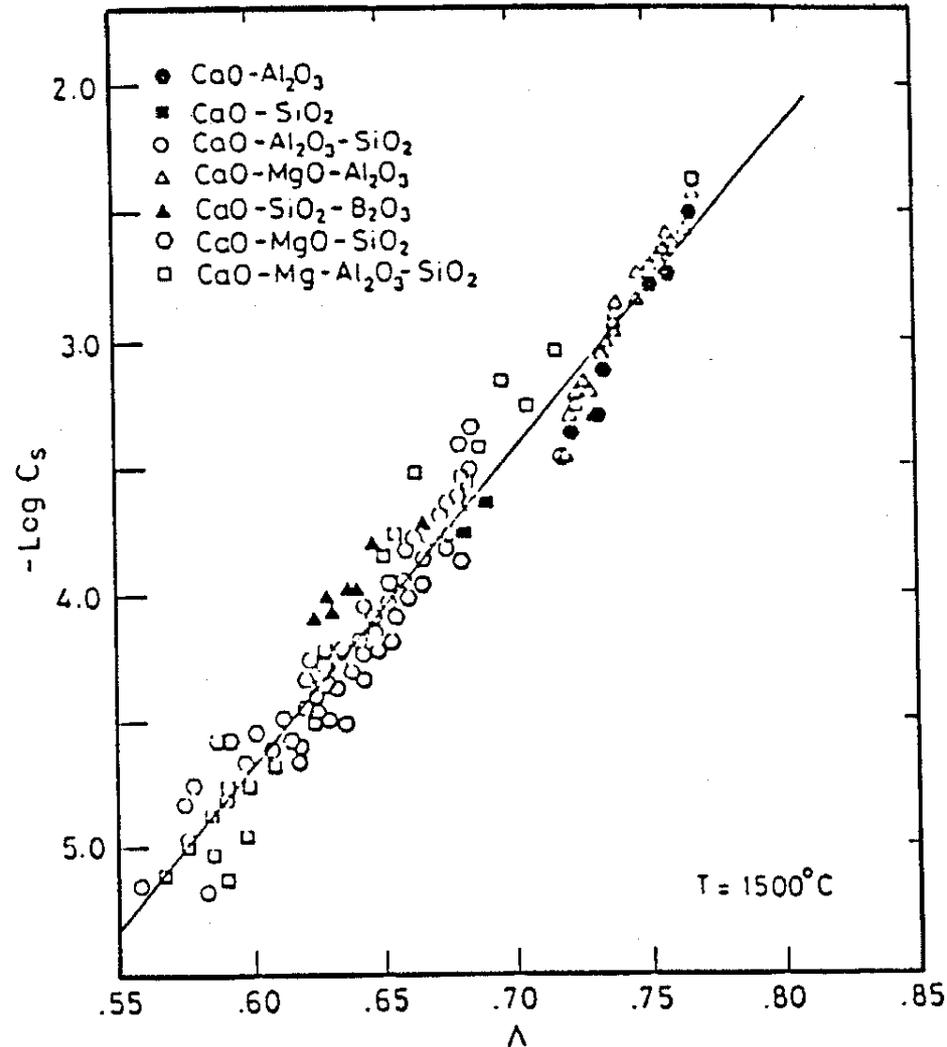
Relações envolvendo Basicidade ótica

Correlação entre capacidade de sulfeto (C_S) a 1500°C e a basicidade ótica



$$\Lambda < 0.8: \log C_S = 13.913 + 42.82 \Lambda + 23.82 \Lambda^2 - 11710 T^{-1} - 0.2223 (\%SiO_2) - 0.0227 (\%Al_2O_3)$$

$$\Lambda > 0.8: \log C_S = -0.6261 + 0.4808 \Lambda + 0.7917 \Lambda^2 - 1697 T^{-1} + \frac{2587 \Lambda}{T} - 5.144 \times 10^{-4} (\%FeO)$$



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

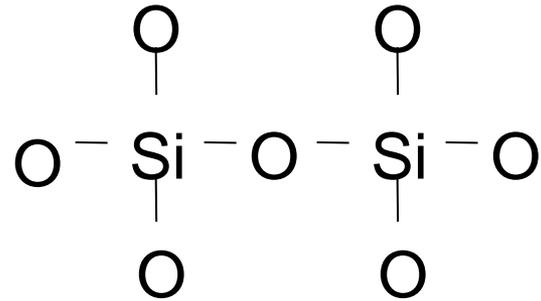
Viscosa – 1500-2000 poise

Muito viscosa > 3000 poise

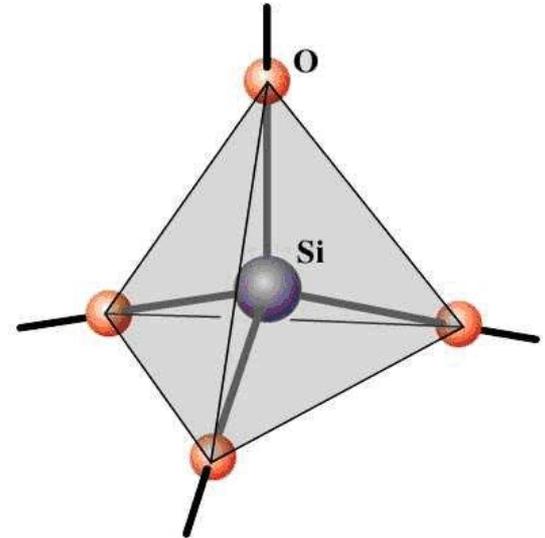
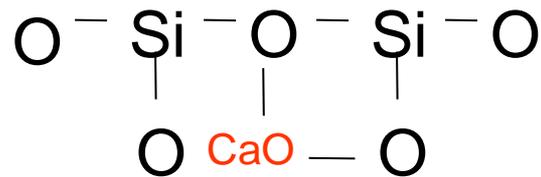
(aço líquido: ~6-7 cP; água a 25°C = 0,0089 P)

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

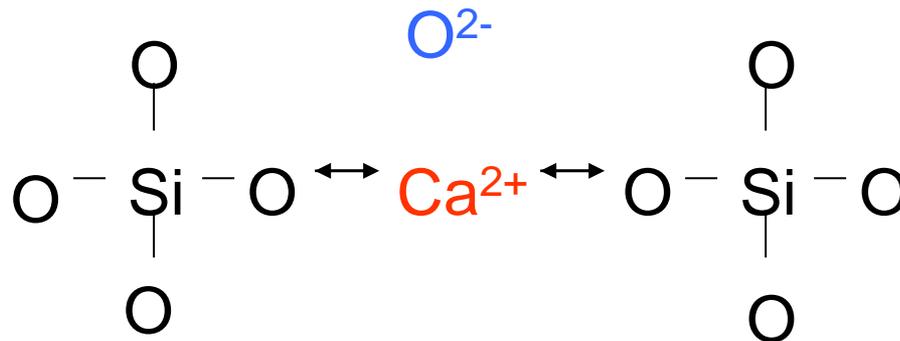
Estrutura da SiO_2



Com adição de CaO



TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

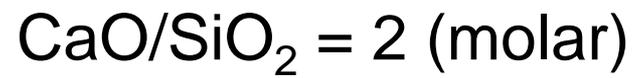
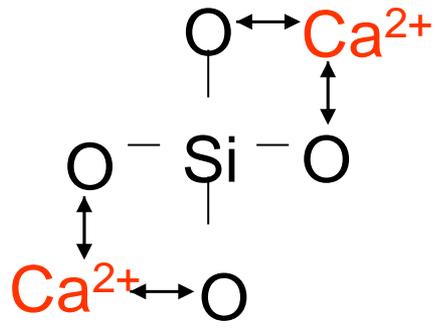


Ca²⁺ tem um “efeito dobradiça” fazendo a estrutura da SiO₂ mais flexível → decresce a viscosidade

- ↔ 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

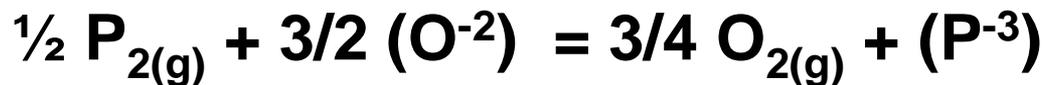
Capacidade de Fosfato e de Sulfeto

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

Equilíbrio escória/gás



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



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