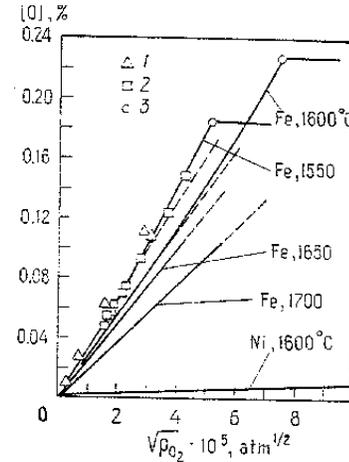


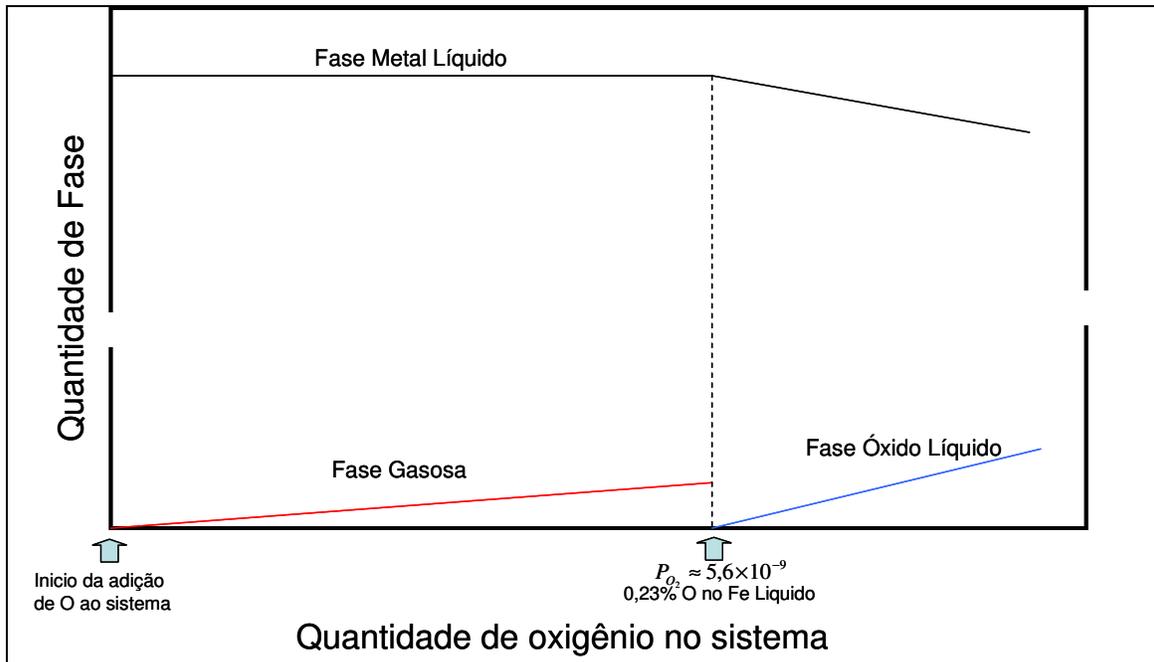
**EEIMVR-UFF Refino dos Aços I 1ª Verificação Junho 2009**

1. 1000 kg de ferro puro são colocados em um forno, mantido a 1600°C. A entrada de oxigênio no sistema é controlada e realizada lentamente, de modo a ir aumentando a pressão de O<sub>2</sub> no interior do forno. Não há mais nenhum elemento químico reagindo, no sistema. Ao fim do processo foram adicionados 3 kg de oxigênio ao sistema. Trace um gráfico mostrando o que acontece com as seguintes variáveis a medida que a pressão de oxigênio aumenta: (a) a quantidade de cada fase presente no sistema, (b) a composição de cada fase presente no sistema.



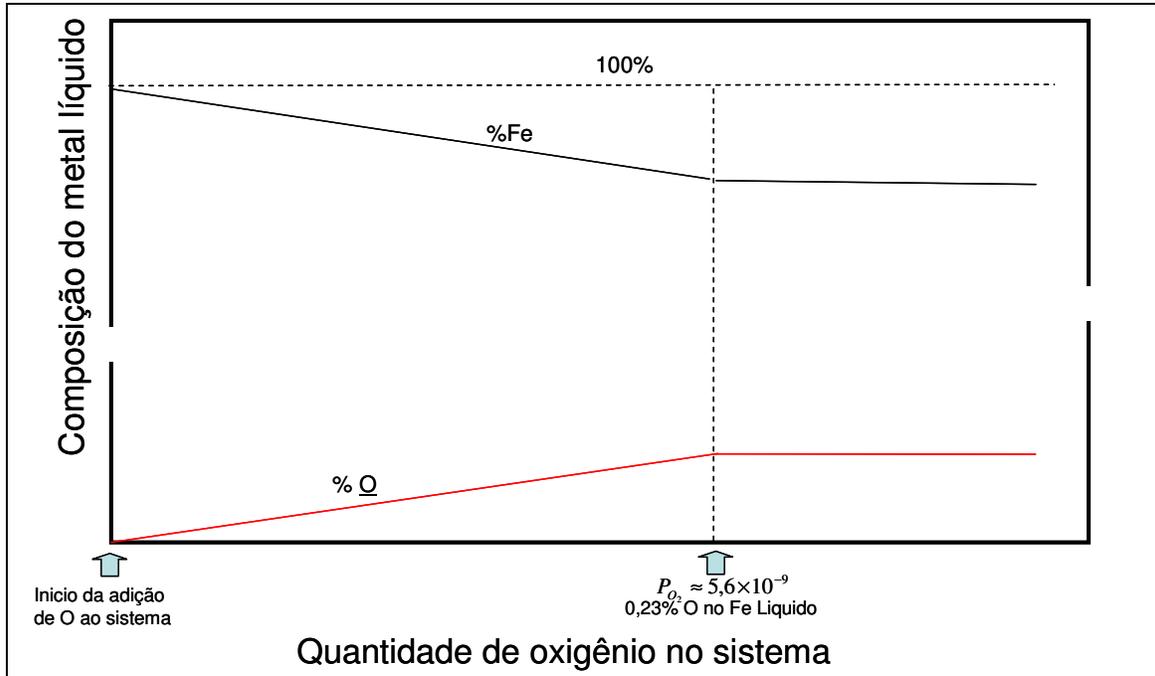
Os resultados da Lei de Sievert apresentados na figura indicam que, a 1600 °C, existe equilíbrio entre 2 fases: ferro líquido (com oxigênio dissolvido) e gás, até cerca de 0,23% de oxigênio dissolvido no aço e  $\sqrt{P_{O_2}} \approx 7,5 \times 10^{-5}$  ou  $P_{O_2} \approx 5,6 \times 10^{-9}$ . A partir deste ponto, ocorre a saturação do ferro líquido em oxigênio e a formação de uma nova fase, o óxido de ferro (“FeO”).

Como a adição total, aparentemente, é maior que 0,23%, um gráfico semi-quantitativo da quantidade de fases seria:



A quantidade das fases não está em escala. Observe que a quantidade da fase metal líquido deve aumentar um pouco, pois a medida que o oxigênio vai se dissolvendo no ferro, o peso de metal líquido aumenta. A quantidade de fase gasosa depende, naturalmente, do espaço livre para o gás ocupar, dentro do sistema.

Embora exista vapor de ferro no gás, a quantidade é pequena, pois a pressão de vapor do ferro nesta temperatura não é alta. Podemos considerar que o gás é sempre composto por oxigênio, apenas e que o óxido líquido, enquanto estiver em equilíbrio com o ferro, terá a composição constante (exigência do fato de haver equilíbrio: o potencial químico do oxigênio não pode variar, durante o equilíbrio). Assim, a única fase cuja composição varia, neste caso, será o metal líquido, até ficar saturado em oxigênio. A composição da fase óxido somente começaria a variar quando TODO o metal tivesse sido convertido a óxido e a fase metal líquido desaparecesse. Isto não ocorre com 0,3% de oxigênio no sistema.



2. Deseja-se produzir um aço IF com  $C=0,0025\%$  empregando vácuo. O aço inicial, antes do tratamento sob vácuo, tem  $C=0,05\%$  e  $O=0,06\%$ . O processo se passa a  $1650^\circ\text{C}$ . (a) Qual a maior pressão de CO aceitável no interior do desgaseificador para produzir este aço? (b) Qual seria o teor de oxigênio em equilíbrio com o teor de carbono final desejado? (c) É possível produzir este aço sem adição de oxigênio? Explique. (d) Qual seria o efeito da presença de FeO na escória da panela, durante este processo?

Itens c e d: A quantidade de carbono a ser consumido, na reação  $\underline{C} + \underline{O} \rightarrow \underline{CO}$  é de  $0,05 -$

$0,0025\% = 0,0475\%$ . Pela estequiometria, seriam necessários  $\frac{16}{12} \times 0,0475 = 0,063\%$  de

oxigênio. O sistema inicial não contém tanto oxigênio. Logo, seria necessário fornecer oxigênio adicional para produzir a descarburização desejada, simplesmente por causa do balanço de massa da reação. (Além disto, é importante ter oxigênio em excesso para favorecer a cinética da reação). A presença de FeO na escória pode funcionar como uma fonte adicional de oxigênio. A medida que o oxigênio do aço (inicialmente  $0,06\%$ ) for sendo reduzido pela descarburização, deve haver "reoxidação" pelo FeO da escória, através da reação:  $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe} + \underline{O}$ .

O item a está relativamente mal formulado. Do modo que foi formulado, “a maior pressão viável” é aquela que corresponde ao maior teor de oxigênio possível no aço. Como o processo se passa a 1650 °C, não foram fornecidos dados que permitam determinar este valor. Se usarmos o valor de 0,23% (do gráfico da questão 1, para 1600 °C) podemos determinar:

Reação	$\Delta H$	$-\Delta S$
$C(gr) + \frac{1}{2} O_2(g) = CO(g)$	-114400	-85,8
$C(gr) = \underline{C}$	22594	-42,26
$\frac{1}{2} O_2(g) = \underline{O}$	-115750	-4,63
$\underline{C} + \underline{O} = CO(g)$	-21244	-38,91

$$\Delta G = 0 = \Delta G^0 + RT \ln \frac{P_{CO}}{\%C\%O}$$

$$\frac{P_{CO}}{\%C\%O} = 407$$

Assim, para 0,0025% C e 0,23%O estarem em equilíbrio,

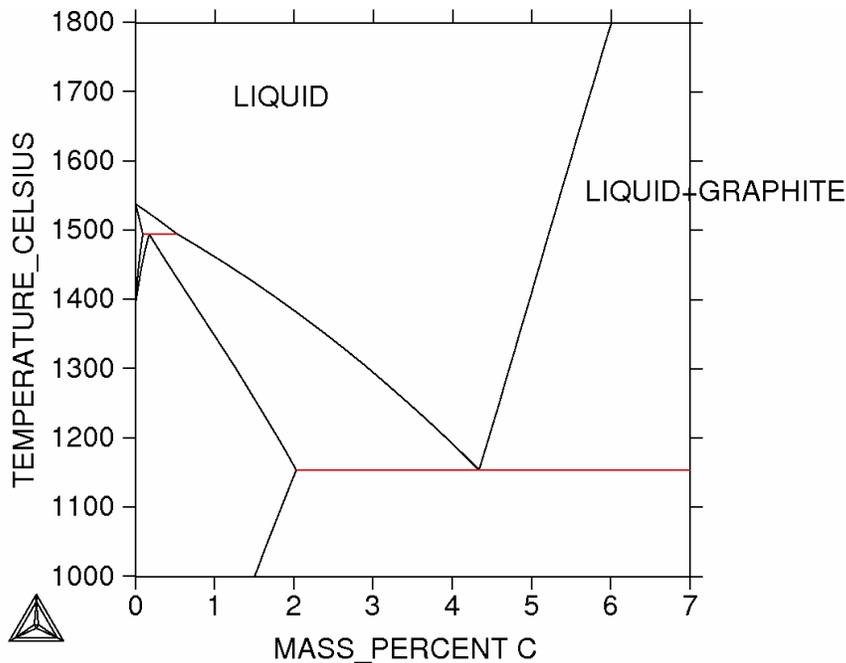
$$\frac{P_{CO}}{\%C\%O} = 407$$

$$P_{CO} = 407 \times 0,0025 \times 0,23 = 0,23 \text{ atm}$$

Termodinamicamente, pressões abaixo desta permitiriam produzir este teor de carbono, sem saturar o ferro em oxigênio. É evidente que não se trabalha com teores tão altos de oxigênio. Um cálculo mais interessante (e esta seria uma questão mais bem formulada) seria a determinação da pressão necessária para atingir-se este teor de carbono com um teor de oxigênio em equilíbrio de, por exemplo, 200ppm. Esta pressão seria de 0,02 atm, aproximadamente.

3. Um aço contendo 0,05% de carbono é mantido em um cadinho de grafita a 1600°C. O que ocorre com o aço?

Pelo diagrama ferro carbono sabe-se que Fe-C com 0,05% C a 1600 °C NÃO está em equilíbrio com grafita. Logo, o sistema buscará o equilíbrio, dissolvendo carbono da grafita no aço. O equilíbrio será atingido quando a composição for aquela indicada pela linha de início do campo bifásico L+Gr.

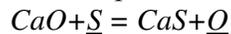


4. Uma escória, contendo 13%MgO, 47%CaO, 17%SiO<sub>2</sub> e 23%FeO está em equilíbrio com refratários contendo MgO puro, a 1600°C. Qual a atividade do MgO nesta escória?

*Se há equilíbrio, o potencial químico é o mesmo nas duas fases e, conseqüentemente, a atividade também. Se uma das fases é MgO puro, a atividade do MgO nesta fase é 1. Logo, a atividade do MgO na escória é 1.*

5. Um aço contém oxigênio e enxofre. Deseja-se realizar uma adição de cálcio para produzir sulfetos de cálcio e controlar a anisotropia da ductilidade do produto produzido. A formação de óxido de cálcio é indesejada e resultaria em menor eficiência do processo. Como seria possível estimar, a uma dada temperatura, as condições em que a adição de Ca produziria apenas CaS? (Não é necessário calcular, basta indicar quais cálculos seriam feitos.)

*Há “competição” entre a formação de CaO e de CaS, neste problema simplificado. Uma forma de estudar o problema seria avaliar o equilíbrio:*



*Tendo-se os dados termodinâmicos da formação do CaO e do CaS e da dissolução do S e do O no ferro, poder-se-ia calcular este equilíbrio. A “constante de equilíbrio” obtida, para uma pressão e temperatura definidos seria calculada como:*

$$\Delta G = 0 = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{\text{CaS}} \% \underline{\text{O}}}{a_{\text{CaO}} \% \underline{\text{S}}}$$

$$\frac{a_{\text{CaS}} \% \underline{\text{O}}}{a_{\text{CaO}} \% \underline{\text{S}}} = K(T)$$

Definida a temperatura e fixadas as atividades do oxido e do sulfeto, pode-se definir as condições de equilíbrio entre o oxido e o sulfeto: adições de cálcio em aços que, para um certo teor de enxofre, contenham MENOS oxigênio do que o calculado para o equilíbrio, resultarão na formação de CaS.

6. BÔNUS (Questão extra, que só pode aumentar a nota). Calcule o valor de  $\gamma^0$  do alumínio no ferro a 1680 °C.

Usando a definição de atividade e a Lei de Henry

$$\mu_{Al} - \mu_{Al}^0 = \Delta G_{Al}^{M1\%} = RT \ln a_{Al}$$

$$\Delta G_{Al}^{M1\%} = RT \ln a_{Al} = RT \ln \frac{\gamma_{Al}^0 M_{Fe} 1\%}{100 M_{Al}}$$

$$\Delta G_{Al}^{M1\%} = RT \ln \frac{\gamma_{Al}^0 M_{Fe}}{100 M_{Al}}$$

$$-63178 - 27,91 \times (1680 + 273) = 8,314 \times (1680 + 273) \ln \frac{\gamma_{Al}^0 56}{100 \times 27}$$

$$\gamma_{Al}^0 = 0,034$$