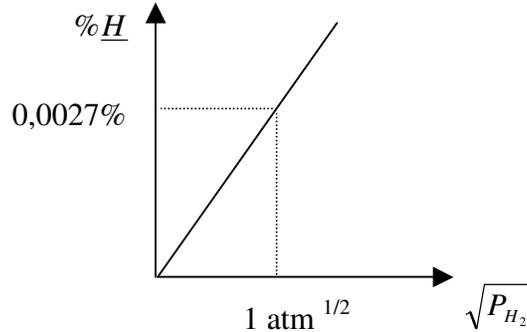


UFF Refino dos Aços 2003, Maio, 1ª Verificação- Gabarito
André Costa e Silva

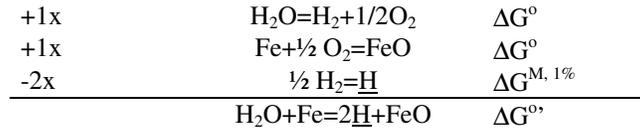
1.1 A Lei de Sievert descreve a dissolução dos gases nos metais. Sievert observou que esta dissolução ocorre de forma atômica. A expressão da Lei de Sievert para a dissolução do hidrogênio no Ferro é:

$$\frac{1}{2} H_2 = \underline{H} \quad \% \underline{H} = K \sqrt{P_{H_2}}$$

A constante pode ser determinada com base nos dados apresentados: $K = 0,0027 \frac{\%}{atm^{1/2}}$



1.2 So o FeO está em equilíbrio com o aço,



Logo, se é possível considerar a atividade ou o teor de FeO como indicadores da oxidação:

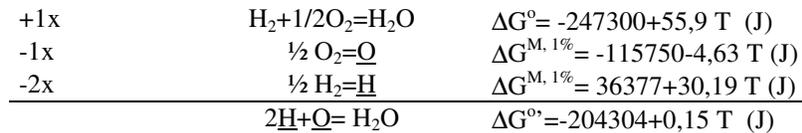
$$\Delta G = 0 = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{\%H^2 a_{FeO}}{P_{H_2O}} K \quad 0 = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{\%H^2 (\gamma_{FeO} k) \% FeO}{P_{H_2O}}$$

para uma determinada escória a uma temperatura definida:

$$\% \underline{H}^2 \% FeO = K P_{H_2O}$$

Assim, se todos os dados termodinâmicos listados forem conhecidos, é possível construir as curvas da figura, indicando o equilíbrio entre FeO e H. Observa-se que a oxidação do banho previne a absorção de H.

1.3 Se o FeO é eliminado, tem-se o equilíbrio direto do oxigênio e hidrogênio dissolvidos com a umidade do ar.



$$\Delta G = 0 = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_{H_2O}}{\% \underline{H}^2 \% \underline{O}} \quad 204304 - 0,15T = RT \ln \frac{P_{H_2O}}{\% \underline{H}^2 \% \underline{O}}$$

$$\%H^2 \%O = 2,04 \times 10^{-6} P_{H_2O}$$

$$\%H^2 \%O = 1,63 \times 10^{-8}$$

A 1600C

$$\%H^2 = \frac{1,63 \times 10^{-8}}{0,0004}$$

$$\%H = 0,0064\%$$

Verificamos que a 1 atm de H₂, o valor de %H era 27ppm. Observa-se que com o aço bem desoxidado há um potencial significativo de dissolução de hidrogênio. Evidentemente, este teor de hidrogênio (64ppm) não estará em equilíbrio com a pressão real de hidrogênio existente no ar!

$$2. \mu_{Al} - \mu_{Al}^0 = RT \ln a_{Al}$$

Para soluções diluídas, mostramos também que $a_{Al} \cong \frac{M_{Fe} \gamma_{Al,Fe}^0}{100M_{Al}} \%Al$

Assim $\Delta G^M = \mu_{Al} - \mu_{Al}^0 = RT \ln a_{Al} \cong RT \ln \frac{M_{Fe} \gamma_{Al,Fe}^0}{100M_{Al}} \%Al$

$$\Delta G^M \cong RT \ln \frac{M_{Fe} \gamma_{Al,Fe}^0}{100M_{Al}} \%Al = RT \ln \frac{M_{Fe} \gamma_{Al,Fe}^0}{100M_{Al}} + RT \ln \%Al$$

$$\Delta G_{Al1\%,Fe}^M = RT \ln \frac{M_{Fe} \gamma_{Al,Fe}^0}{100M_{Al}} = -63178 - 27,91T$$

Considerando os valores das massas atômicas, o valor de $\gamma_{Al,Fe,1600C}^0 = 0,029$

3.1 Para o processo de desfosforação conforme a reação de oxidação: $2P + 5O + 3O^{-2} = 2PO_4^{-3}$
O aumento da atividade dos reagentes e a diminuição da atividade do produto favorecem a reação. Logo, aço oxidado (a_O), escória básica (a_{O-2}) e escória que tenha capacidade de abaixar a atividade do ion fosfato favorecem a reação.

Por outro lado, uma reação de oxidação, exotérmica, é favorecida pela redução da temperatura.

3.2 Para que se consiga elevada partição de P entre escória e metal, em condições redutoras, é necessário trabalhar com potencial de oxigênio muito baixo. O potencial de oxigênio normalmente reinante na oxidação do aço é compatível com elevada partição de P entre escória e metal, quando o produto é o ion fosfato.

3.3 Constituintes chamados “básicos” da escória (principalmente CaO) se dissociam e fornecem o ion O²⁻. Quando a escória é suficientemente básica, há concentração (e atividade) elevada deste ion na escória, viabilizando tanto a de-P em condições oxidantes como a de-S em condições redutoras.

3.4 Quando reduzimos a atividade do O no aço, através da desoxidação na panela, o equilíbrio da desfosforação é alterado, deslocando-se para a “esquerda”, isto é, levando a dissociação do ion fosfato e absorção de P pelo aço. A melhor maneira de se evitar a reversão de P é evitar a passagem da escória (contendo fosfato) do forno para a panela.

4.

+1x	3Cr+2O ₂ =Cr ₃ O ₄	ΔG°= -388432+90 T (cal)
-4x	C+½ O ₂ =CO	ΔG°= 114400-85,8 T (J)
-3x	Cr=Cr	ΔG ^{M, 1%} = 19246-46,86 T (J)
	3Cr+4CO= Cr ₃ O ₄ +4C	ΔG°=-2142868+850,68 (J)

$$\Delta G = 0 = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{\%C^4 a_{Cr_3O_4}}{P_{CO}^4 \%Cr^3} K \quad 0 = -2142868 + 850,68T + RT \ln \frac{(0,05)^4 0,87}{(0,1)^4 (14)^3}$$

$$0 = -2142868 + 850,68T + RT \ln \frac{(0,05)^4 0,87}{(0,1)^4 (14)^3} K \quad 2142868 = 850,68T + 39,1T$$

T=2408 K

ou

+1x	$3Cr+4O=Cr_3O_4$	$\Delta G^{\circ} = -276432+119,7 T$ (cal)
-4x	$C+\frac{1}{2} O_2=CO$	$\Delta G^{\circ} = 114400-85,8 T$ (J)
-3x	$Cr=Cr$	$\Delta G^{M, 1\%} = 19246-46,86 T$ (J)
4x	$\frac{1}{2} O_2=O$	$\Delta G^{M, 1\%} = -115750+4,63 T$ (J)
	$3Cr+4CO = Cr_3O_4+4C$	$\Delta G^{\circ} = -2142868+850,68 T$ (J)

T=2068 K

Porque se obtém duas respostas diferentes? Observe que os dados do problema são inconsistentes, pois:

+1x	$3Cr+2O_2=Cr_3O_4$	$\Delta G^{\circ} = -388432+90 T$ (cal)
-4x	$\frac{1}{2} O_2=O$	$\Delta G^{M, 1\%} = -115750+4,63 T$ (J)
-3x	$Cr=Cr$	$\Delta G^{M, 1\%} = 19246-46,86 T$ (J)
	$3Cr+4O=Cr_3O_4$	$\Delta G^{\circ} = -291711+119,13(cal)$

Não confirma o dado para esta reação.

4.1 Observando-se a relação entre as atividades, verifica-se que o aumento da atividade do óxido de cromo favorece o deslocamento da reação para a “esquerda” resultando em C mais baixo para um mesmo Cr no aço.

4.2 A variação de energia livre associada a oxidação do carbono a CO se torna cada vez menor (“mais negativa”) com o aumento da temperatura. A oxidação do Cr tem efeito oposto. A maior temperatura favorece a oxidação do C, portanto, favorecendo a obtenção de aço com mais baixo %C.

4.3 A aproximação usada para a Lei de Henry, no nosso método, envolve um erro associado ao fato de que se assume que a proporcionalidade entre composição química e atividade é constante para qualquer composição e a premissa de que um mol de aço pesa, aproximadamente, o mesmo que um mol de Fe. Como o Cr desvia pouco da idealidade no Fe ($\gamma_{Cr,Fe,1600}^0 = 1,14$) e a massa atômica do Cr é bastante próxima a do Fe, a extensão viável de aplicação da lei de Henry é considerável.

Calculando com um modelo mais complexo e usando dados do banco de dados TCFE3, observa-se que o $\gamma_{Cr,Fe,1600}^0$ varia relativamente pouco para ampla faixa de composição química.

