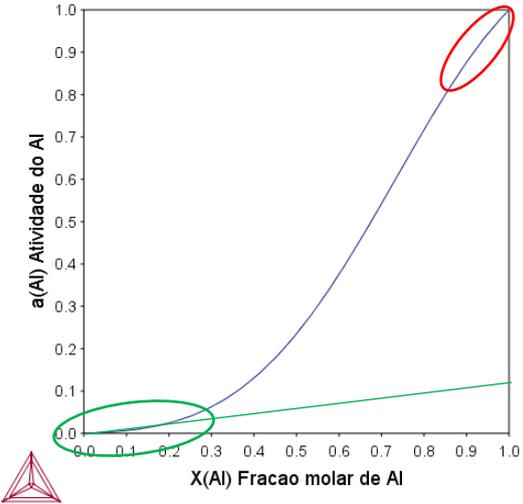
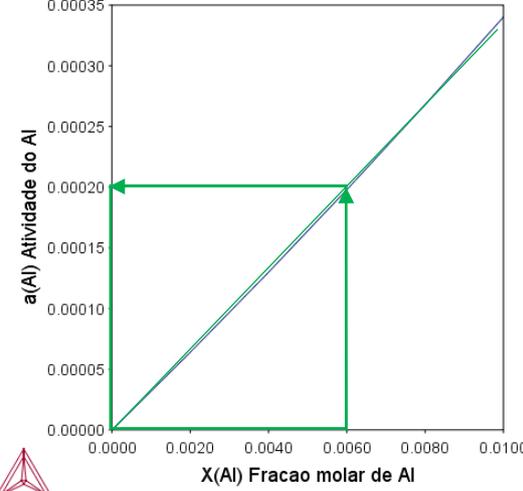


1. A Figura 1 mostra a atividade do Al em soluções Fe-Al a 1600°C. 1.1 Indique, no gráfico, a região aproximada onde se aplicam a lei de Raoult e a lei de Henry e apresente expressões matemáticas para estas leis, no caso do Al. 1.2) A Figura 2 mostra a região de menores concentrações de Al. Qual o valor de γ_{Al}^0 ? 1.3) Lembrando que $a_i \cong \frac{\gamma_i^0 M_{Fe}}{100 M_i \% i}$ calcule o valor de $\Delta G_{Al}^{1\%}$ a esta temperatura.

	<p>1.1 Lei de Raoult (vermelho) Na região onde a concentração de aproxima de 1, a atividade se aproxima da fração molar. Matematicamente:</p> $X_{Al} \rightarrow 1 \quad a_{Al} \approx X_{Al}$ <p>ou $\lim_{X_{Al} \rightarrow 1} \frac{a_{Al}}{X_{Al}} = 1$</p> <p>Lei de Henry (verde)</p> $\lim_{X_{Al} \rightarrow 0} \frac{a_{Al}}{X_{Al}} = \gamma_{Al}^0$ <p>Ou: Na região onde a solução é diluída</p> $\frac{a_{Al}}{X_{Al}} \approx \gamma_{Al}^0$
<p>Figura 1. Sistema Fe-Al, 1600C</p>	
	<p>1.2 Um valor aproximado de γ_{Al}^0 pode ser obtido calculando-se o coeficiente angular da "reta" do gráfico.</p> $\gamma_{Al}^0 = \frac{a_{Al}}{X_{Al}} \approx \frac{0.0002}{0.006} = 0.033$ <p>(Observe que na tabela de Turkdogan o valor é de 0.029)</p>
<p>Figure 2. Sistema Fe-Al, 1600C, escala expandida</p>	<p>1.3 $a_i \cong \frac{\gamma_i^0 M_{Fe}}{100 M_i \% i}$</p> <p>E, portanto,</p> $\begin{aligned} (\mu_{Al} - G_{Al}^0) &= RT \ln a_{Al} = RT \ln \frac{\gamma_{Al}^0 M_{Fe}}{100 M_{Al}} \% Al \\ &= RT \ln \frac{\gamma_{Al}^0 M_{Fe}}{100 M_{Al}} \% Al \\ &= RT \ln \frac{\gamma_{Al}^0 M_{Fe}}{100 M_{Al}} + RT \ln \% Al \end{aligned}$ <p>Para 1%</p> $\begin{aligned} \Delta G_{Al}^{1\%} &= RT \ln \frac{\gamma_{Al}^0 M_{Fe}}{100 M_{Al}} \\ &= 8.314 \times 1873 \\ &\quad \times \ln \frac{0.033 \times 56}{100 \times 27} \end{aligned}$ $\Delta G_{Al}^{1\%} = -113473 \text{ J/mol}$ <p>Pela tabela de Turkdogan</p>

	$\Delta G_{Al}^{1\%} = -63178 - 27.91 \times 1873$ $= -115453 \text{ J/mol}$
--	--

2. Um aço é desoxidado com Al desde 0.06%O até 0.0004%O, formando aproximadamente 1.27kg de Al_2O_3 /t aço a 1600°C. Considere 1t de aço como base de cálculo e assumas as seguintes simplificações: (a) as variações de entalpia associada a solução do Al e do O no aço podem ser desprezadas (b) a entalpia de formação da Al_2O_3 não varia com a temperatura (c) o sistema final pode ser aproximado como 1t de Fe. Qual o aumento da temperatura causado pela formação de Al_2O_3 ?

Heats of Formation of Compounds from Elements at 298°K, Kilocalories

Compound	Heat of formation per Kg of:	Heat of formation per Kg. of:
Al_2O_3	-7405.49	Al
CO	-2199.83	C
CO_2	-7830.97	C
CaC_2	-351.80	Ca
CaO	-3779.94	Ca
CaS	-3131.24	Ca

Enthalpy Changes Due to Temperature

Material	298 to 1000K		1400 to 2000K		
	Mean specific heat	$H_{1000}-H_{298}$ Kcal/Kg	$H_T-H_{298} = A + BT$, Kcal/Kg		
Al	0.390	274	- 7.2	0.2813	a
Al_2O_3	0.261	183	- 8.4	0.3200	b
CaO	0.210	147	-104.0	0.3200	d
CaS	0.210	147	-104.0	0.3200	f
Fe	0.148	104	- 46.3	0.1969	-
Fe_3C	0.157	110	-	-	-
FeO	0.184	129	- 17.4	0.2366	-
Fe_3O_4	0.217	153	-	-	e
Fe_2O_3 fume	0.214	150	- 68.2	0.2173	-
Fe_2O_3 slag	0.214	150	-114.5	0.3200	b

Massas atômicas

Fe	55.85
Al	27
O	16
Si	28
N	14
Nb	92
Ca	40
S	32

Se não há perdas nem entradas de calor, e o processo se passa a pressão constante, a entalpia inicial é igual a entalpia final.

$$H_i = H_f$$

Se fossemos fazer o cálculo rigorosamente teríamos o estado inicial como sendo o Fe+O a 1600C e o Al temperatura ambiente, "no chão" da aciaria. A adição do Al causaria uma pequena variação de entalpia ao entrar em solução no ferro (embora a entalpia de solução por mol seja grande, estamos adicionando muito pouco Al, para 1t de aço (como podemos saber que a entalpia de solução é grande? Veja a tabela de Turkdogan, usada na questão 1: O $\Delta H_{Al}^{1\%} = -63178 \text{ J/mol}$. É um valor exotérmico considerável, mas metade do que o Si causaria, por exemplo- isto é só informação- não faz parte da solução!)

Então podemos aproximar a entalpia inicial como sendo a entalpia de uma tonelada de ferro a 1600C (de acordo com as aproximações permitidas pelo enunciado)

$$H_i = 1000 \text{ kg} \times \frac{(-46.3 + 0.1969 \times 1873) \text{ kcal}}{\text{kg}} = 322494 \text{ kcal}$$

A entalpia final será a entalpia da tonelada de aço + a entalpia da alumina a temperatura final do sistema (T). Se a entalpia de formação não varia com a temperatura, a entalpia da alumina será

$$H_{Al_2O_3} = 1.27 \text{ kg} \times \frac{(-8.4 + 0.2813 \times T) - 3919.18 \text{ kcal}}{\text{kg}}$$

E a entalpia do aço é

$$H_{\text{aço}} = 1000 \text{kg} \times \frac{(-46.3 + 0.1969 \times T) \text{kcal}}{\text{kg}}$$

$$H_{\text{final}} = 1000 \text{kg} \times \frac{(-46.3 + 0.1969 \times T) \text{kcal}}{\text{kg}} + 1.27 \text{kg} \times \frac{((-8.4 + 0.2813 \times T) - 3919.18) \text{kcal}}{\text{kg}}$$

$$H_{\text{final}} = -46300 + 196.9 \times T - 10.67 - 4977.4 + 0.357 \times T$$

$$H_{\text{final}} = -51288 + 197.26 \times T$$

$$322494 = -51288 + 197.26 \times T$$

$$T \cong 1895 \text{K} \cong 1622 \text{C}$$

3. Um aço é oxidado pelo sopro de oxigênio até atingir 0.05%C a 1650°C. Suponha que existe equilíbrio no aço e entre o aço e a escória, neste forno. Suponha que, no interior do forno, pode-se considerar que $P_T = 1 \text{atm}$ e $X_{\text{CO}} = 1$. 3.1 Qual será o teor de oxigênio no aço, neste momento? 3.2 Qual será a atividade do FeO na escória, neste momento, considerando que o Fe satura em oxigênio, formando FeO, com 0.26%O. 3.3 Se os dados de Basu, Lahiri e Seetharaman forem corretos (Figura 3), qual deve ser a fração molar de FeO nesta escória?

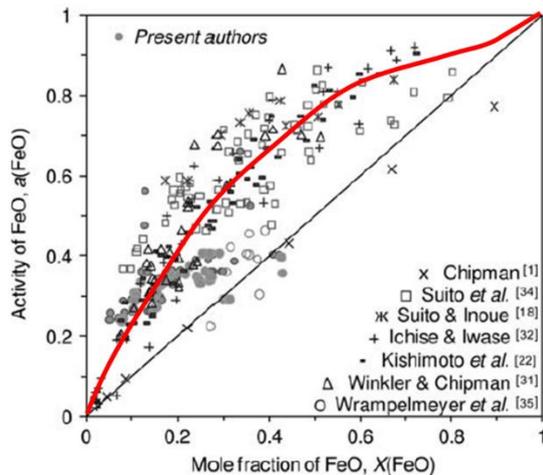


Fig. 4—Effect of FeO concentration on its activity, as reported by others.

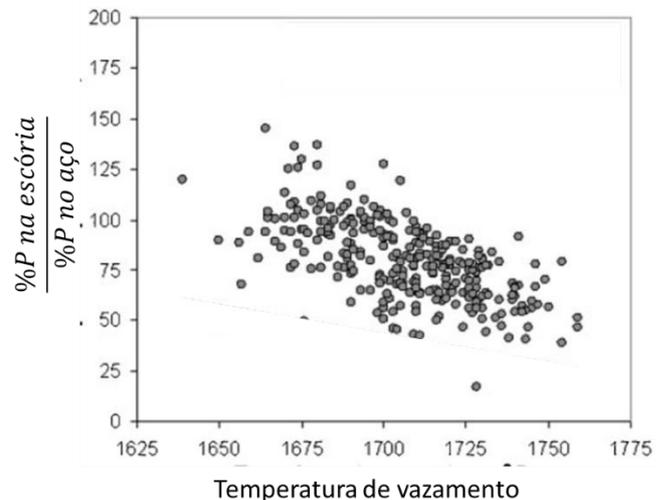


Figura 3. Dados de Basu S, Lahiri AK, Seetharaman S. Activity of Iron Oxide in Steelmaking Slag. Metallurgical and Materials Transactions B. junho de 2008;39(3):447–56.

Figura 4. Partição de P $\frac{\%P \text{ na escória}}{\%P \text{ no aço}}$ em função da temperatura de vazamento em um conversor.

Este problema tem duas soluções possíveis com os dados apresentados.

A primeira envolve combinar os equilíbrios $\text{C} + \text{O} = \text{CO}$ e $\text{Fe} + \text{O} = \text{FeO}$. De qualquer forma, é preciso passar pelo equilíbrio $\text{C} + \text{O}$, descrito abaixo.

A segunda envolve calcular o equilíbrio $\text{C} + \text{O} = \text{CO}$ e usar o dado da saturação do aço em oxigênio, lembrando que neste ponto $a_{\text{FeO}} = 1$

1	$C + \frac{1}{2} O_2 = CO$	-114400 - 85,8 T (J)
-1	$C = \underline{C}$	22594 - 42,26 T (J)
-1	$\frac{1}{2} O_2 = \underline{O}$	-115750 - 4,63 T (J)
	$\underline{C} + \underline{O} = CO$	-21244 - 38,91 T (J)

(verifique que tanto o ΔH como o $T\Delta S$ são negativos para a formação do CO)

Para 1650C

$$\Delta G^{0'} = -96068 \text{ J/mol}$$

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

$$\frac{P_{CO}}{\%C\%O} = 407 \quad \text{como } P_{CO}=1 \text{ (Lei de Dalton e dados do problema), } \%C\%O=0.0025$$

Para um teor de C de 0.05% teremos, em equilíbrio, 0.05% (500ppm) de oxigênio.

Na saturação do aço temos o equilíbrio entre $\%O$ e o FeO:

$$\frac{\%O}{a_{FeO}} = \frac{0.26}{1} = \frac{0.05}{a_{FeO}^{fs}}$$

Onde a_{FeO}^{fs} é atividade de FeO no fim do sopro. O valor obtido é de aproximadamente 0.19.

Consultando a linha vermelha do gráfico a fração molar de FeO na escória (quanto FeO vai ser "perdido" na escória) é $X_{FeO} \approx 0.1$.

A outra solução envolve o cálculo do equilíbrio FeO usando os dados de energia livre de formação e de solução das tabelas de Turkdogan.

1	Fe	+	1/2O2	=	FeO	-225500	41.3
-1			1/2O2	=	<u>O</u>	-115750	-4.63
	Fe	+	<u>O</u>	=	FeO	-109750	45.93
a 1650							
1923							
-21426.6							
$0 = \Delta G_{\square}^{0'} + RT \ln \frac{a_{FeO}}{\%O}$							
$\frac{a_{FeO}}{\%O} = e^{\frac{-\Delta G_{\square}^{0'}}{RT}}$							
3.819743							

O valor de saturação assim calculado (com atividade do FeO=1) é de $\%O=0.26$ e o resultado é o mesmo acima, portanto.

4. A Figura 4 mostra a o efeito da temperatura de vazamento, no conversor, sobre a razão entre a quantidade de P na escória e no aço. 4.1 Apresente a reação iônica de desfosforação em meio oxidante. 4.2 Cite os

fatores termodinâmicos que favorecem a desfosforação. 4.3 A Figura 4 está de acordo com estes fatores? Porque?

4.1



4.2 Fatores termodinâmicos

Oxidação do aço pois aumenta a atividade do O ("lado" dos reagentes).

Escória básica pois aumenta a atividade do O^{-2} ("lado" dos reagentes).

Temperatura relativamente baixa pois é uma reação de oxidação, exotérmica.

Escória com solubilidade elevada para o ion fosfato (para que sua atividade permaneça baixa- está no "lado" dos produtos).

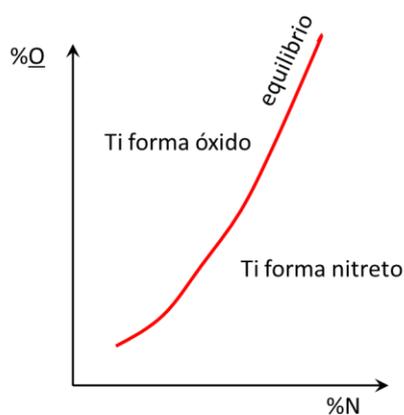
4.3 Sim. O aumento da temperatura de fim de sopro diminui a relação entre o P na escória e P no aço. Ou, com o aumento da temperatura a transferência de P do metal para a escória é menor.

Questões "bônus" (qualquer uma das duas pode aumentar sua nota- não diminuir nem passar de 10. Só é permitido fazer UMA questão bônus)

5. Em alguns aços, Titânio é adicionado para formar nitretos ou carbonitretos. Entretanto, o Ti também tem elevada afinidade pelo oxigênio. Explique, mostrando os dados que usaria e a(s) reação(ões) que avaliaria, como é possível determinar o teor de oxigênio máximo em um aço para que o Ti adicionado forme nitreto de titânio e não óxido de titânio no aço líquido a 1600C.

1x	$Ti + 1/2 N_2 = TiN$	ΔG_{TiN}^{of}
-1x	$Ti + O_2 = TiO_2$	$\Delta G_{TiO_2}^{of}$
-1x	$1/2 N_2 = \underline{N}$	$\Delta G_N^{1\%}$
2x	$1/2 O_2 = \underline{O}$	$\Delta G_O^{1\%}$
	$TiO_2 + \underline{N} = TiN + 2 \underline{O}$	$\Delta G^{O'}$

Com este valor de $\Delta G^{O'}$ é possível avaliar o equilíbrio $TiO_2 + \underline{N} = TiN + 2 \underline{O}$. Quando ΔG for zero haverá equilíbrio entre o óxido e o nitreto, indicando que o titânio tem igual afinidade pelo oxigênio e pelo nitrogênio, neste ponto. O equilíbrio dividirá o espaço em duas regiões, como mostra a figura abaixo. Observando a figura, é fácil determinar, para um teor de nitrogênio, a partir de qual teor de oxigênio haveria a formação de óxido. Assim, o aço deveria ser desoxidado com outro elemento antes da adição do Ti.



6. O Boro no aço pode melhorar a temperabilidade. Se mantido em solução até temperaturas mais baixas pode, também, remover o nitrogênio de solução na ferrita. Entretanto, o B tem elevada afinidade pelo N e pode reagir com este elemento ainda no aço líquido. Conhecido o teor de N do aço e o teor de B que desejamos adicionar, como é possível calcular o teor de Ti a adicionar para "proteger" o B do N no aço líquido a 1600°C?

1x	$B + 1/2N_2 = BN$	ΔG_{BN}^{0f}
-1x	$Ti + 1/2N_2 = TiN$	ΔG_{TiN}^{0f}
1x	$Ti = \underline{Ti}$	$\Delta G_{Ti}^{1\%}$
-1x	$B = \underline{B}$	$\Delta G_B^{1\%}$
	$TiN + \underline{B} = BN + \underline{Ti}$	$\Delta G^{0'}$

Com este valor de $\Delta G^{0'}$ é possível avaliar o equilíbrio $TiN + \underline{B} = BN + \underline{Ti}$. Quando ΔG for zero haverá equilíbrio entre os dois nitretos, indicando que o nitrogênio tem igual afinidade pelo boro e pelo titânio, neste ponto. O equilíbrio dividirá o espaço em duas regiões. É preciso que a adição de titânio seja suficiente para consumir o nitrogênio do aço até restar, no mínimo, a quantidade de titânio em solução em equilíbrio com o B que desejamos manter em solução. (observar que é preciso conhecer o teor de N inicial)