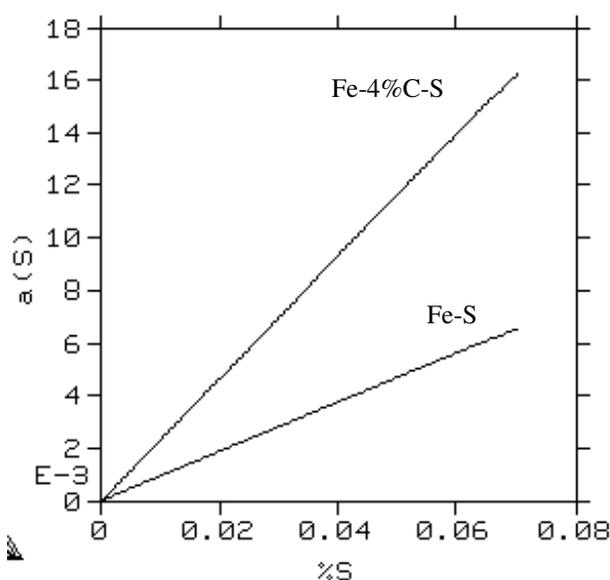


## Interações entre Solutos

Até aqui, tratamos todos os sistemas como se os solutos  $i$  e  $j$  se comportassem nas soluções Fe- $i$ - $j$  como se comportam nas soluções Fe- $i$  e Fe- $j$ , ou seja, como se os dois solutos ignorassem a presença um do outro. Esta premissa é razoável quando tem-se soluções muito diluídas e os solutos não tem forte interação entre eles. Entretanto, há casos importantes em siderurgia em que estas condições não são atendidas, como mostra o exemplo abaixo, para o sistema Fe-C-S.



Atividade do enxôfre a 1600°C no sistema Fe-S e no sistema Fe-4%C-S

Em vários casos, o comportamento dos solutos é alterado pela presença de um outro soluto na solução.

Uma maneira de tratar o problema seria tabular dados para todas as possíveis soluções e concentrações. É evidente que este método não é um método prático para a solução de problemas.

Outra maneira, freqüentemente empregada, é a descrição das propriedades das soluções multicomponentes (ex: Fe-C-S) através de modelos que incorporem os desvios relativos aos sistemas binários relevantes (Fe-S e Fe-C, no mínimo).

Wagner analisou o comportamento destas soluções e propôs um formalismo matemático que se ajusta bastante bem ao comportamento real das soluções multicomponentes, diluídas. Este formalismo é, até hoje, empregado na solução de problemas de siderurgia.

## O Formalismo de Wagner

Wagner propôs uma expansão em série do logaritmo do coeficiente de atividade do soluto  $i$ , em função da concentração dos demais solutos (onde o solvente tem índice 1 isto é  $X_1 = 1$ )

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^0 + \sum_{j=2}^c \varepsilon_i^j X_j + \sum_{j=2}^c \rho_i^j X_j^2 + \dots$$

Da observação desta equação, é evidente que, quando não ocorre interação alguma, o coeficiente de atividade permanece inalterado. Por outro lado, é importante observar que o coeficiente  $\varepsilon_i$  pode existir, tendo um valor que expressa o desvio do comportamento do soluto em relação a Lei de Henry.

A fonte de dados mais empregada para os diversos coeficientes desta expansão, chamados coeficientes de interação, é G.K. Sigworth, J.F. Elliot, *The Thermodynamics of Liquid Dilute Iron Alloys*, Metal Science, vol 8, 1974, p298.

Em geral, entretanto, é mais conveniente empregar-se a concentração em percentagem em peso, ao invés de fração molar. Neste caso, tem-se:

$$\gamma_i = f_i \gamma_i^0$$

$$\log f_i = \sum_{j=2}^c e_i^j (\% j) + \sum_{j=2}^c r_i^j (\% j)^2 + \dots$$

É importante observar que os coeficientes de interação estão relacionados entre si, de forma mais ou menos complexa. No caso da concentração expressa em fração molar:

$$\varepsilon_i^j = \varepsilon_j^i$$

Quando a concentração é expressa em percentagem em peso, entretanto, a relação é um pouco mais complexa:

$$e_j^i = \frac{M_j}{M_{ij}} e_i^j + 0,434 \times 10^{-2} \frac{M_i - M_j}{M_i}$$

e

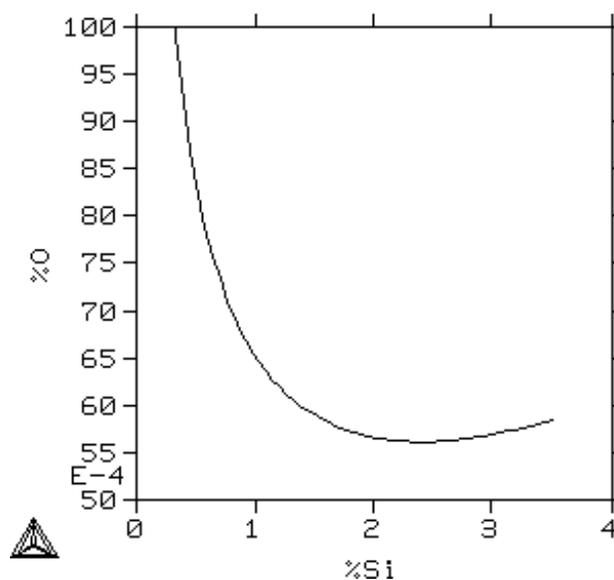
$$\varepsilon_i^{ji} = \frac{M_j}{M_{solv}} e_i^j + \frac{M_{solv} - M_j}{M_{solv}}$$

É difícil definir em que faixa de composição e para quais elementos os coeficientes de interação devem ser considerados nos cálculos. De forma geral, as seguintes sugestões podem ser oferecidas:

- Elementos que formam compostos tendem a interagir na solução. Quanto mais estável o composto, tanto maior a interação.
- A interação se torna relevante quando o teor de pelo menos um dos elementos que interagem é “elevado.”
- Algumas interações importantes em ligas a base de Fe são:

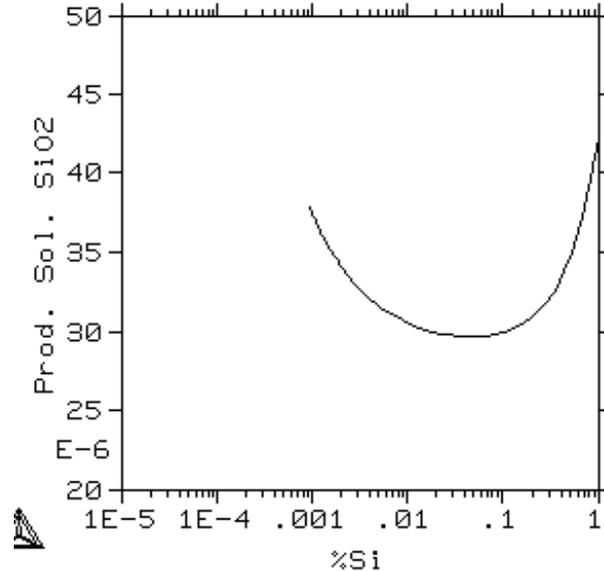
- C e S interagem, em especial no gusa (C=4%), quando o aumento da atividade do S causado pelo C é considerável.
- C e Ni interagem em especial em aços inoxidáveis (Ni>6%), quando o aumento da atividade do C causado pelo Ni é considerável.
- O e Cr interagem significativamente em aços inoxidáveis (>12% Cr).
- O e Al interagem significativamente para teores de Al>0.1% (assim como **todos** os desoxidantes)
- O e Ca interagem significativamente.
- C e Si interagem significativamente, em especial na austenita, onde 1% de Si é suficiente para alterar a atividade do C.

O comportamento do sistema Fe-Si-O quando se considera os coeficientes de interação é apresentado a seguir:



Equilíbrio Si-O com SiO<sub>2</sub> no ferro líquido a 1600°C. Coeficientes de interação considerados.

Uma maneira interessante de visualizar o efeito da interação é realizar um gráfico do produto de solubilidade do óxido, e observar como ele deixa de ter um valor constante, e passa a depender da concentração dos solutos.



Produto de solubilidade  $\%Si\%O_2$  (em Fe líquido em equilíbrio com  $SiO_2$ ) a 1600 °C

É evidente que o valor calculado para o produto de solubilidade sem considerar os coeficientes de interação ( $3 \times 10^{-5}$ ) só é válido para faixas intermediárias de concentrações dos dois solutos.

Isto pode ser observado se equacionarmos o cálculo do produto de solubilidade considerando os coeficientes de interação.

Para tal devemos observar que a expressão para a atividade do soluto e para a quantidade parcial molar será agora (no caso do silício, por exemplo):

$$\Delta \bar{G}_{Si} = \bar{G}_{Si} - G_{Si}^0 = RT \ln a_{Si} = RT \ln \frac{\gamma_{Si} 55,85}{100 M_{Si}} \% \underline{Si}$$

onde

$$\gamma_{Si} = f_{Si} \gamma_{Si}^0$$

Assim, pode-se substituir o valor de  $\gamma$  na equação:

$$\Delta \bar{G}_{Si} = \bar{G}_{Si} - G_{Si}^0 = RT \ln a_{Si} = RT \ln \frac{\gamma_{Si}^0 55,85}{100 M_{Si}} f_{Si} \% \underline{Si}$$

Seguindo o formalismo anterior:

$$\Delta \bar{G}_{Si} = RT \ln a_{Si} = RT \ln \frac{\gamma_{Si}^0 \cdot 55,85}{100 M_{Si}} + RT \ln(f_{Si} \% \underline{Si})$$

$$\Delta \bar{G}_{Si} = RT \ln a_{Si} = \Delta G_{Si}^{1\%} + RT \ln(f_{Si} \% \underline{Si})$$

Assim, observa-se que a dependência dos coeficientes de interação pode ser agrupada com a dependência da concentração, de modo a que os valores tabelados de  $\Delta G^{1\%}$  possam ser usados.

Desenvolvendo os cálculos de equilíbrio, obtém-se:

$$\frac{a_{SiO_2}}{(f_{Si} \% Si)(f_O \% O)^2} = K(T)$$

para uma atividade da sílica constante, tem-se:

$$(f_{Si} \% Si)(f_O \% O)^2 = k_2(T)$$

$$\log f_{Si} \log \% Si \log f_O^2 \log \% O^2 = k_3$$

Substituindo as relações para  $f_{Si}$  e  $f_O$ , considerando que apenas os coeficientes de primeira ordem ( $e$ ) são relevantes:

$$e_{Si}^{Si} \% Si + e_{Si}^O \% O + \log \% Si + 2 \times (e_O^O \% O + e_O^{Si} \% Si) + 2 \log \% O = k_3$$

$$\log \% \underline{Si} + 2 \log \% \underline{O} = k_3 - (e_{Si}^{Si} \% \underline{Si} + e_{Si}^O \% \underline{O} + 2 \times (e_O^O \% \underline{O} + e_O^{Si} \% \underline{Si}))$$

Observa-se que, quando os coeficientes de interação podem ser desprezados, obtém-se a relação estabelecida anteriormente para o produto de solubilidade:

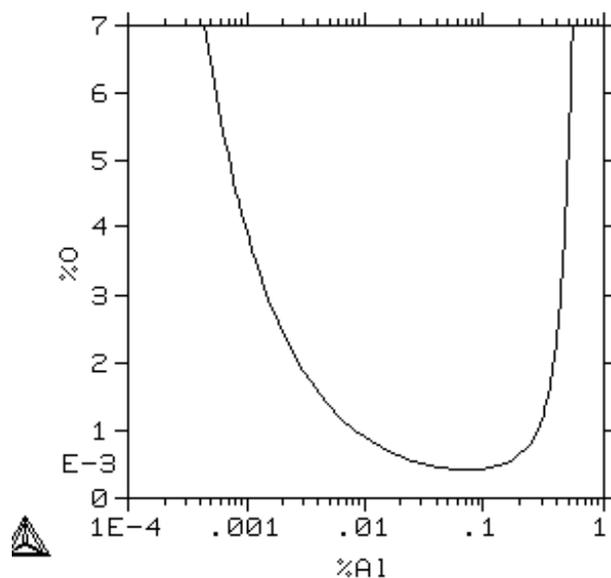
$$\log \% \underline{Si} + 2 \log \% \underline{O} = k_3$$

Quando os coeficientes de interação não podem ser desprezados, o termo linear em composição a direita da equação não é nulo. Em particular, quando a interação é negativa, como no exemplo silício-oxigênio no ferro líquido, os coeficientes são negativos e ocorre um **aumento** do termo do lado direito da equação, sempre que os teores de silício ou de oxigênio são significativos.

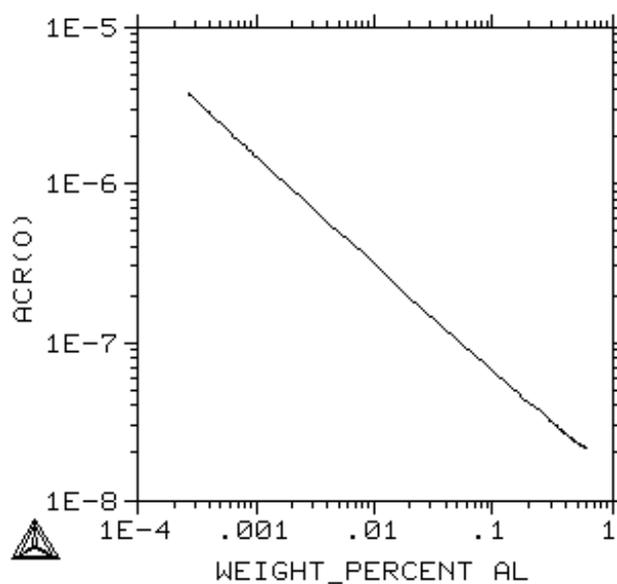
**Nota Importante:** Apesar de que o teor de oxigênio em solução **umenta** com o aumento do teor de silício na faixa em que a interação é significativa, isto ocorre porque o silício **diminui** a atividade do oxigênio. Isto torna complexo o processamento destes aços, em especial sua desoxidação e sua interação com refratários!

Naturalmente, a solução das equações resultantes é mais difícil, e isto, em geral, leva a que os coeficientes de interação sejam ignorados.

No caso de desoxidantes fortes como o alumínio, a interação é ainda mais significativa:



Equilíbrio Fe-O-Al  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a 1600°C levando em consideração os coeficientes de interação.



Atividade do oxigênio no equilíbrio descrito acima. Observar que a atividade decresce continuamente com a %Al.

## O Sistema Ferro- Oxigênio

### Diagrama de Equilíbrio de Fases

O oxigênio apresenta considerável solubilidade no ferro líquido, porém tem solubilidade muito baixa nas fases sólidas do ferro, como indica o o diagrama de equilíbrio abaixo:

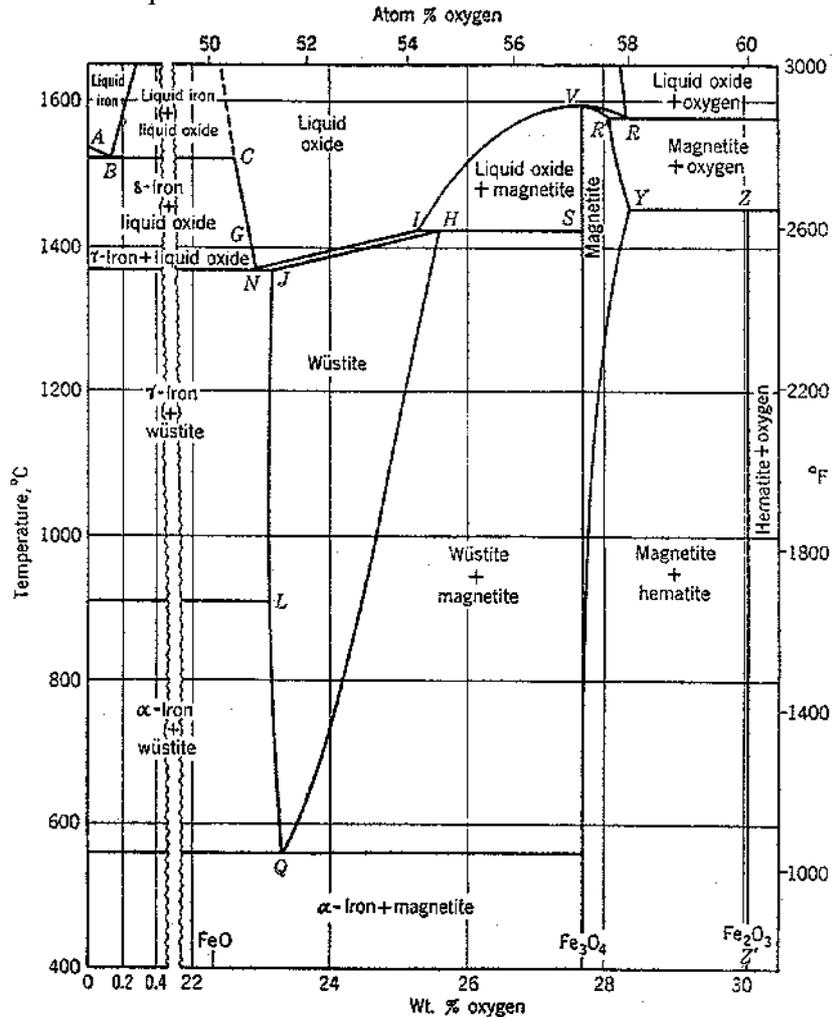


Diagrama de equilíbrio Fe-O (Darken). Comparar os pontos indicados por letras maiúsculas com o diagrama  $\log p_{O_2}$  vs  $1/T$  para o mesmo sistema

A elevada solubilidade do oxigênio no ferro líquido possibilita seu emprego como agente de refino eficiente pois diversas reações que envolvem este elemento podem ocorrer entre oxigênio dissolvido e outro soluto dissolvido no banho, não limitando a cinética, portanto à reações que envolvam o contato gás-soluto (banho).

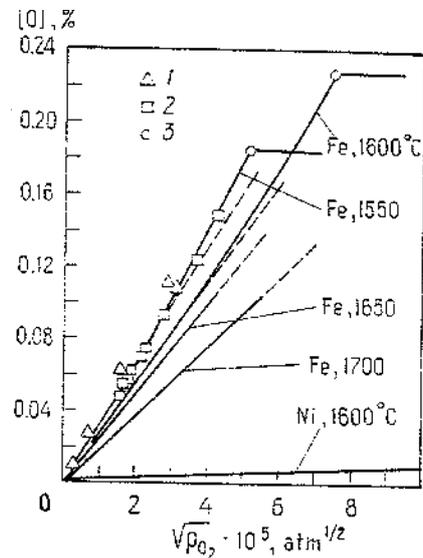
Por outro lado, a baixa solubilidade do oxigênio nas fases sólidas leva a precipitação de óxidos durante a solidificação, se o teor de oxigênio em solução não for reduzido significativamente após o refino. Como estes óxidos têm baixo ponto de fusão, esta redução do teor de oxigênio

(desoxidação) é essencial, se fragilidade a quente causada pela fusão do óxido e fragilidade a frio causada pela precipitação dos óxidos no fim da solidificação devem ser evitadas.

É interessante observar a presença de uma região de imiscibilidade no campo líquido (domo ou “gap” de miscibilidade). Acima do limite de solubilidade de oxigênio no ferro (este teor depende da temperatura, como pode ser observado no diagrama) ocorrem duas fases líquidas.

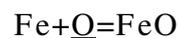
A atividade do oxigênio no ferro líquido obedece a Lei de Sievert, como discutido em capítulo anterior.

A Figura abaixo, mostra a relação entre a pressão de oxigênio sobre o banho de ferro líquido e o teor de oxigênio dissolvido no banho.



O coeficiente angular das retas é a constante da Lei de Sievert (ex:  $1600^{\circ}\text{C } \%O = 2621 p_{O_2}$ ). Observa-se, nestes gráficos, que o teor de oxigênio dissolvido não cresce indefinidamente com o aumento da pressão do gás, mas atinge um limite máximo. Observe que este limite de saturação é compatível, naturalmente, com os dados do diagrama de equilíbrio de fases, uma vez que expressam o mesmo fenômeno.

Uma maneira adicional de obter o limite de saturação em oxigênio do ferro líquido é através do equilíbrio:



Cuja constante de equilíbrio é:

$$\frac{a_{FeO}}{a_{Fe} \%O} = K(T) \quad \frac{a_{FeO}}{a_{Fe} \%O} \approx \frac{1}{1 \times \%O} = K(T)$$

$$\log \%O = -\frac{6380}{T} + 2,765 \quad (\text{Turkdogan, 1996})$$

Exercício:

Usando os dados de  $\Delta G^0$  da reação  $Fe + \frac{1}{2}O_2 = FeO$  e  $\Delta G^{1\%}$  da dissolução do oxigênio no ferro ( $\frac{1}{2}O_2(g) = O$ ) de "Electric Furnace Steelmaking", obtenha uma expressão para o teor de oxigênio de saturação (em equilíbrio com "FeO") no ferro líquido.

Nota: O óxido de ferro "FeO", tanto no estado líquido como no estado sólido não tem exatamente esta estequiometria. Cálculos mais precisos devem levar em consideração este fato.

Além do limite de solubilidade, os dados termodinâmicos permitem também calcular a constante da Lei de Sievert, ou seja, a relação entre pressão de  $O_2$  e  $\%O$  antes da saturação.

Para tal, observa-se que:

$$\frac{1}{2}O_2 = O \quad \Delta G^{1\%} = -28000 - 0,69T(\text{cal})$$

$$\Delta G^{1\%} = \overline{\Delta G}_{O_2}^{1\%} = \frac{1}{2}RT \ln p_{O_2} = RT \ln \sqrt{p_{O_2}}$$

$$\text{mas } \sqrt{p_{O_2}} = \frac{\%O}{K_{\text{Sievert}}}$$

$$-28000 - 0,69T(\text{cal}) = RT \ln \frac{\%O}{K_{\text{Sievert}}} = RT \ln \frac{1}{K_{\text{Sievert}}}$$

Uma maneira alternativa de apresentar o diagrama de equilíbrio Fe-O é um gráfico de potencial químico do oxigênio versus temperatura.

Alternativamente, Darken apresentou este mesmo diagrama como  $1/T$  versus  $\log P_{O_2}$ , como mostra a figura abaixo. Como  $T$  e  $P_{O_2}$  são potenciais termodinâmicos neste caso, os equilíbrios bi-fásicos se apresentam como linhas, e os equilíbrios tri-fásicos como pontos. Superposto a este gráfico estão colocadas linhas de isso-atividades do ferro. Os pontos notáveis do diagrama ferro-oxigênio estão indicados por letras maiúsculas tanto no diagrama de equilíbrio convencional como neste diagrama.

Exercício: Confirme a correlação entre os pontos notáveis dos dois diagramas Fe-O fornecidos por Darken.

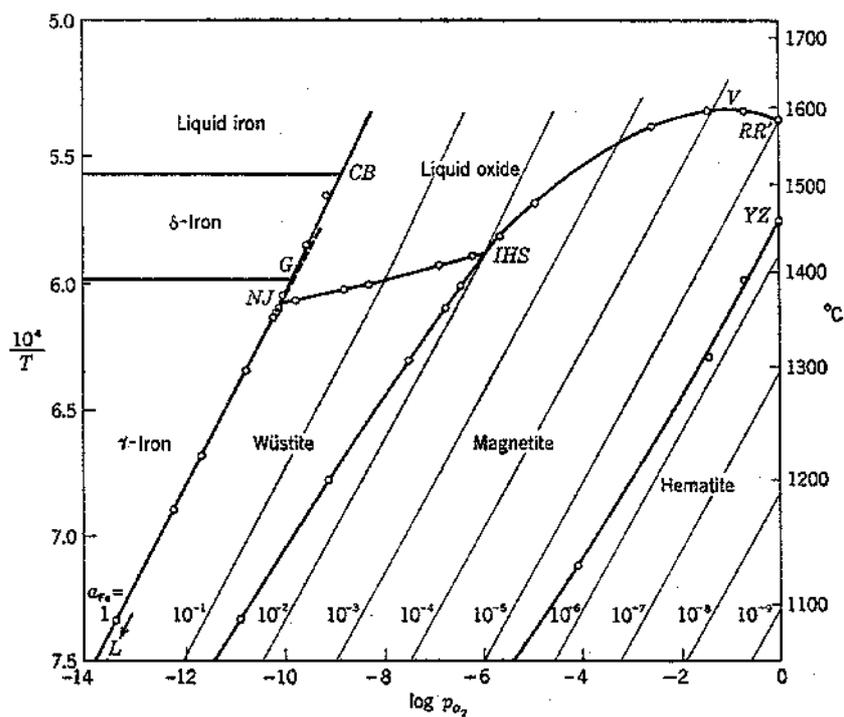


Diagrama  $\log p_{O_2}$  vs  $1/T$  proposto por Darken para o sistema Fe-O

Exercício:

Assumindo equilíbrio termodinâmico, qual o mais baixo teor de carbono dissolvido no aço é possível obter em um conversor, a 1600°C supondo que  $P_{CO} = 1 \text{ atm}$  e  $a_{FeO} = 1$  na escória?

