

Equilíbrio de Fases

Ana M. Segadães, DECV—UA

UFRN, 2011

*A excelência não é um ato, é um hábito
(somos aquilo que fazemos consistentemente)*

Aristóteles

A. M. Segadães, "Diagramas de Fases—Teoria e Aplicação em Cerâmica", Edgard Blücher, São Paulo, 1987

Conteúdo geral

- ➔ Parte 1: Revisão de definições e conceitos
 - A Regra das fases
 - O equilíbrio de fases das substâncias puras
 - Sistemas de dois componentes
 - ◆ A Regra da alavanca
 - O equilíbrio de fases dos sistemas binários
 - ◆ Eutéticos, peritéticos e monotéticos
 - Sistemas binários complexos
- ➔ Parte 2: Sistemas de três componentes
- ➔ Parte 3: Estudo de casos

Conteúdo: parte 2

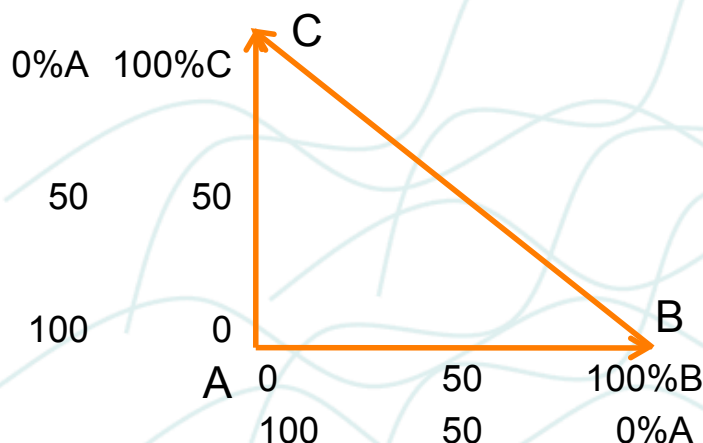
- Sistemas de três componentes
 - O triângulo de Gibbs
 - A Regra da alavanca planar
- Sistemas ternários isomórficos
- Sistemas ternários com duas fases sólidas
- O equilíbrio invariante em sistemas ternários
- Sistemas de tipo eutético
- Formação de compostos
 - Sistemas de tipo peritético
- Sistemas ternários complexos

3

Sistemas ternários

Sistemas de três componentes, A+B+C:

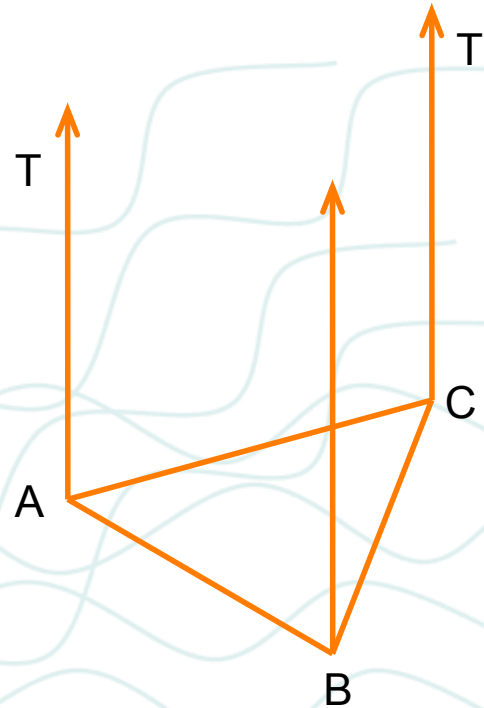
- **Variáveis independentes:** quatro, a pressão, a temperatura e duas composições ($\%C = 100 - \%A - \%B$);
- **Representação gráfica da composição:** duas dimensões (no plano), i.e. **um triângulo** (*triângulo de Gibbs*);



4

Sistemas ternários

- Representação gráfica completa (4 variáveis): impossível no espaço a três dimensões;
- Representação gráfica a pressão constante (sistemas condensados): dimensões XX e YY para as duas composições (no plano), dimensão ZZ para a temperatura, i.e. um **prisma triangular**.



5

Modelo espacial

- unicamente por razões geométricas, usa-se um prisma recto triangular equilátero, cuja base é o *triângulo de composições* ou triângulo de Gibbs;
- aresta vertical do prisma (vértice da base): componente puro;
- face do prisma (lado da base): sistema binário, sem o componente da aresta vertical oposta;
- pontos no interior do prisma (ou do triângulo da base): misturas de três componentes.

6

Terceiro componente

- Com a introdução do terceiro componente, todos os equilíbrios ganham **mais um grau de liberdade**:
- as áreas de cristalização primária de cada componente são substituídas por **volumes de cristalização primária**;
- nas curvas univariantes binárias (nas faces do prisma), começam (ou terminam) **superfícies divariantes** ternárias:
 - duas fases em equilíbrio, uma infinidade de linhas conjugadas
- nos pontos invariantes binários (três fases) nascem **linhas univariantes** (intersecção de duas superfícies divariantes):
 - três fases em equilíbrio, um único triângulo conjugado
- a intersecção de três linhas define um **ponto invariante**:
 - quatro fases em equilíbrio

7

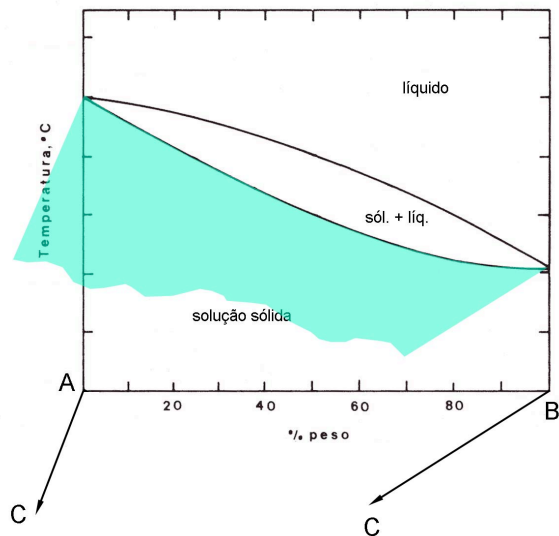
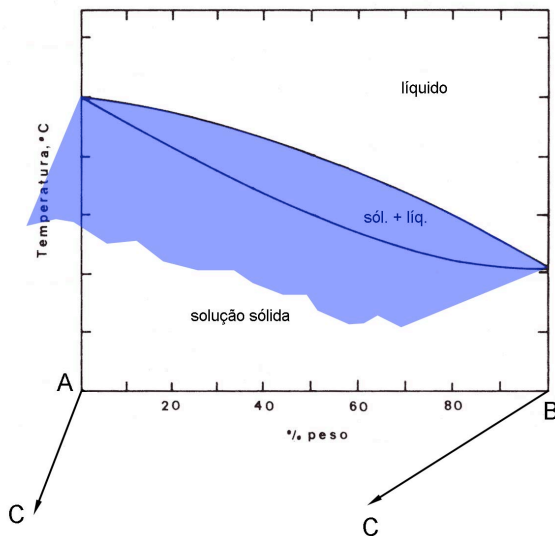
Sistemas isomórficos

- **Solubilidade sólida completa (mútua) dos três componentes**: no sistema só é possível o equilíbrio de duas fases;
- se nos três sistemas binários (faces do prisma) não existirem equilíbrios invariantes, no sistema ternário também não existirão equilíbrios invariantes.

8

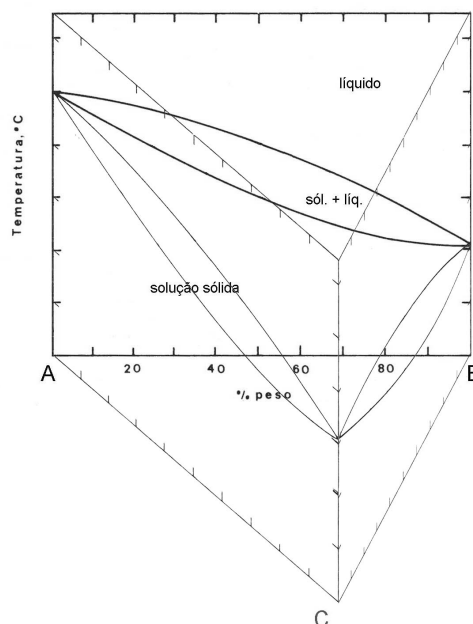
Modelo espacial

- nas curvas univariantes binárias (nas faces do prisma), começam (ou terminam) **superfícies divariantes** ternárias;
- as linhas *Liquidus* e *Solidus* binárias estendem-se para o interior do prisma formando as superfícies *Liquidus* e *Solidus*;



10

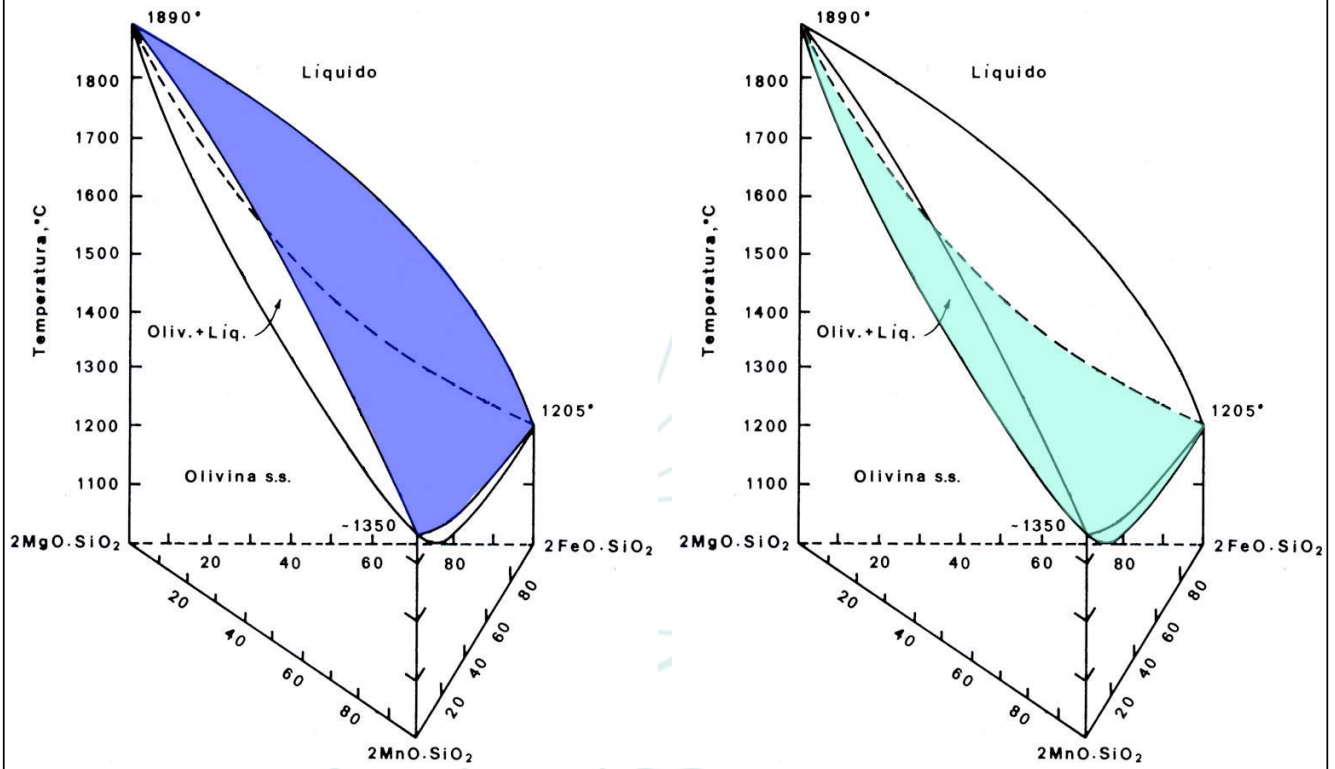
Modelo espacial



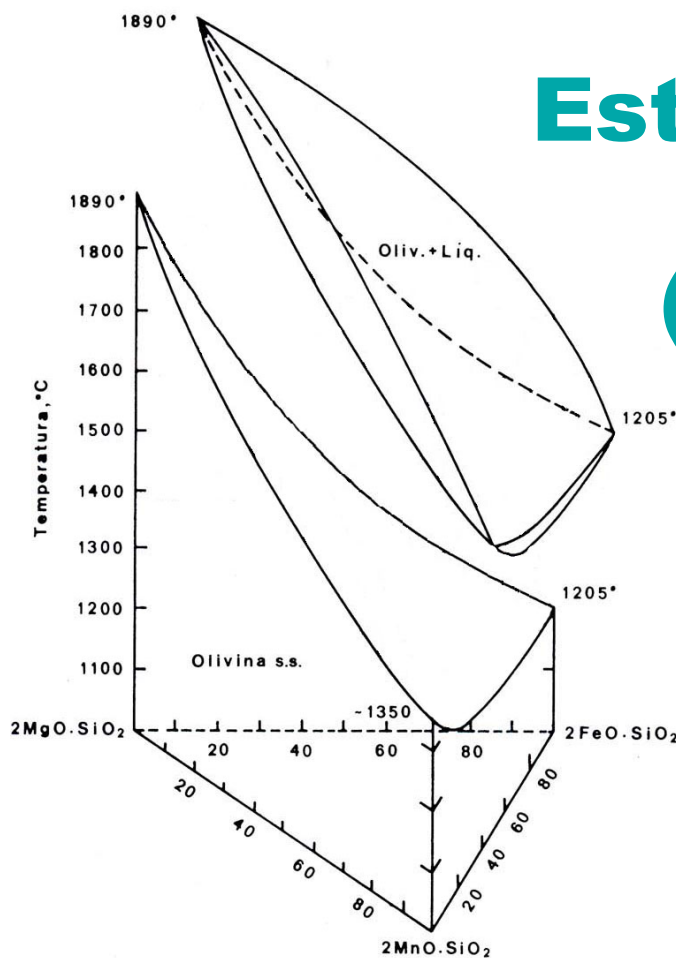
C

C

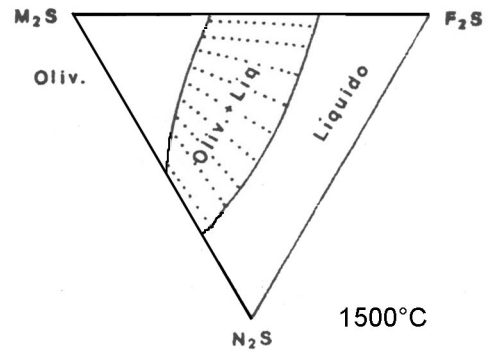
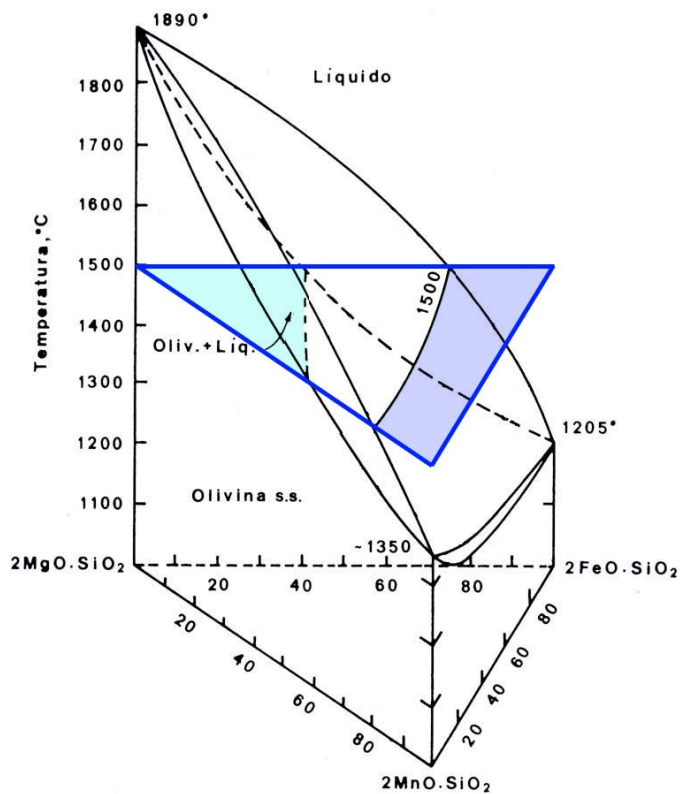
Liquidus e Solidus



Estabilidade de fases (volumes)

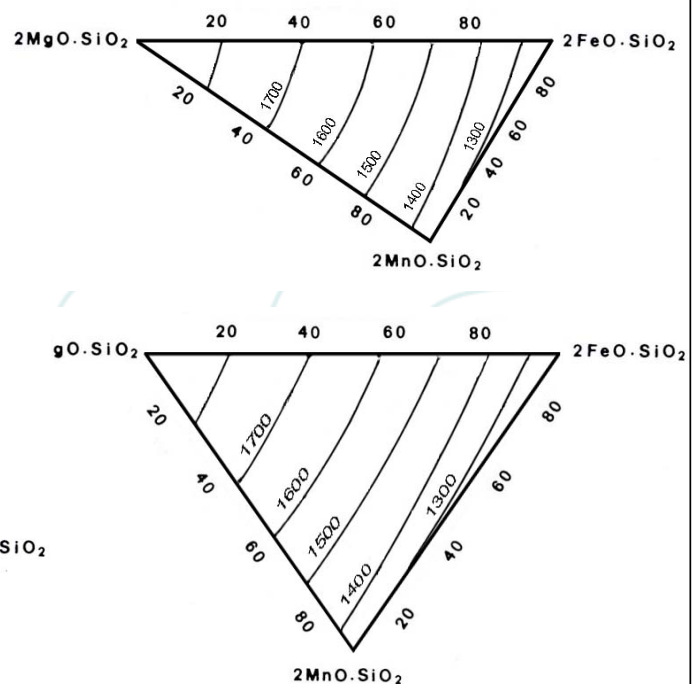
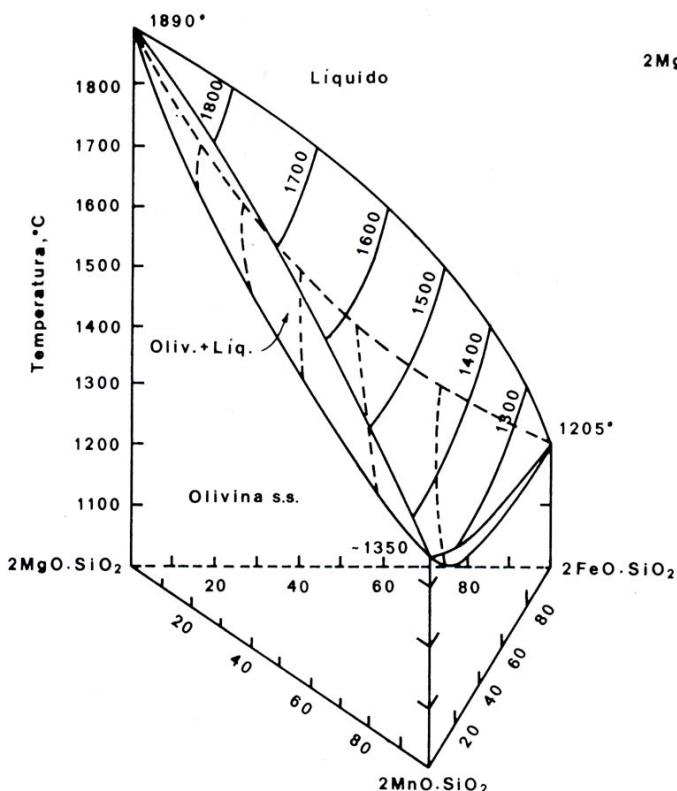


Secções isotérmicas



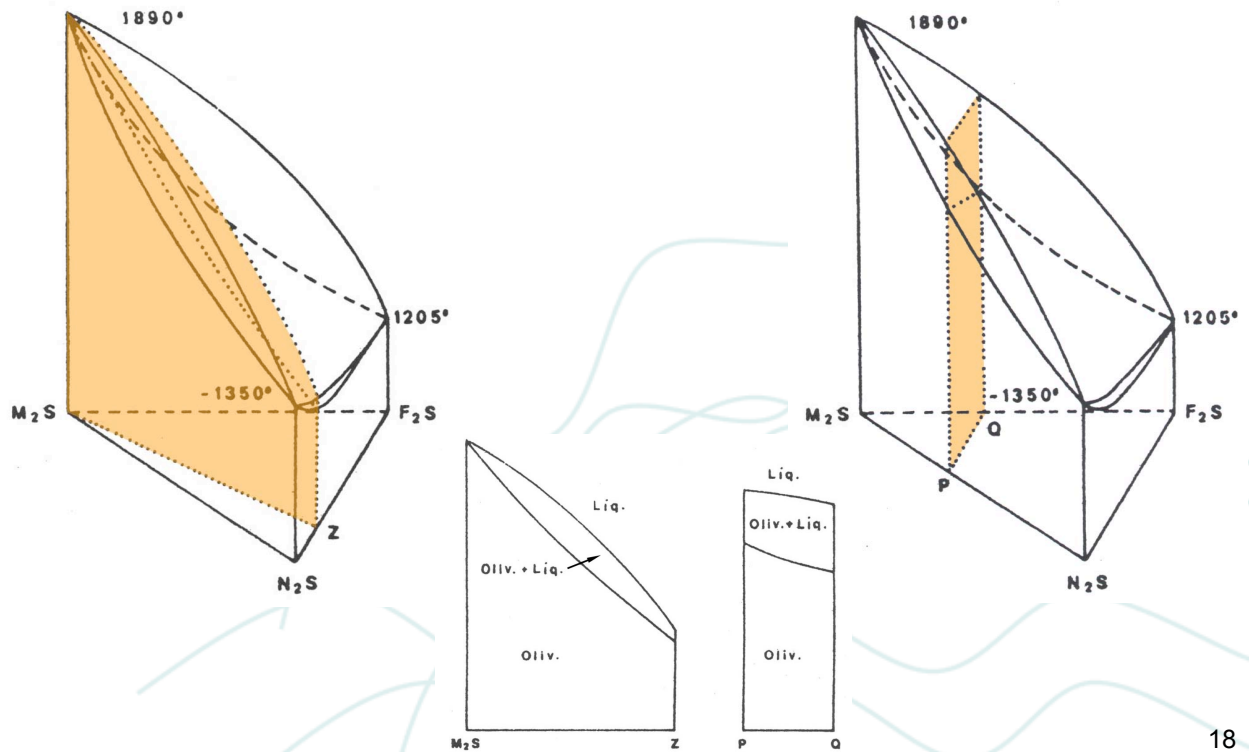
16

Isotérmicas *Liquidus*



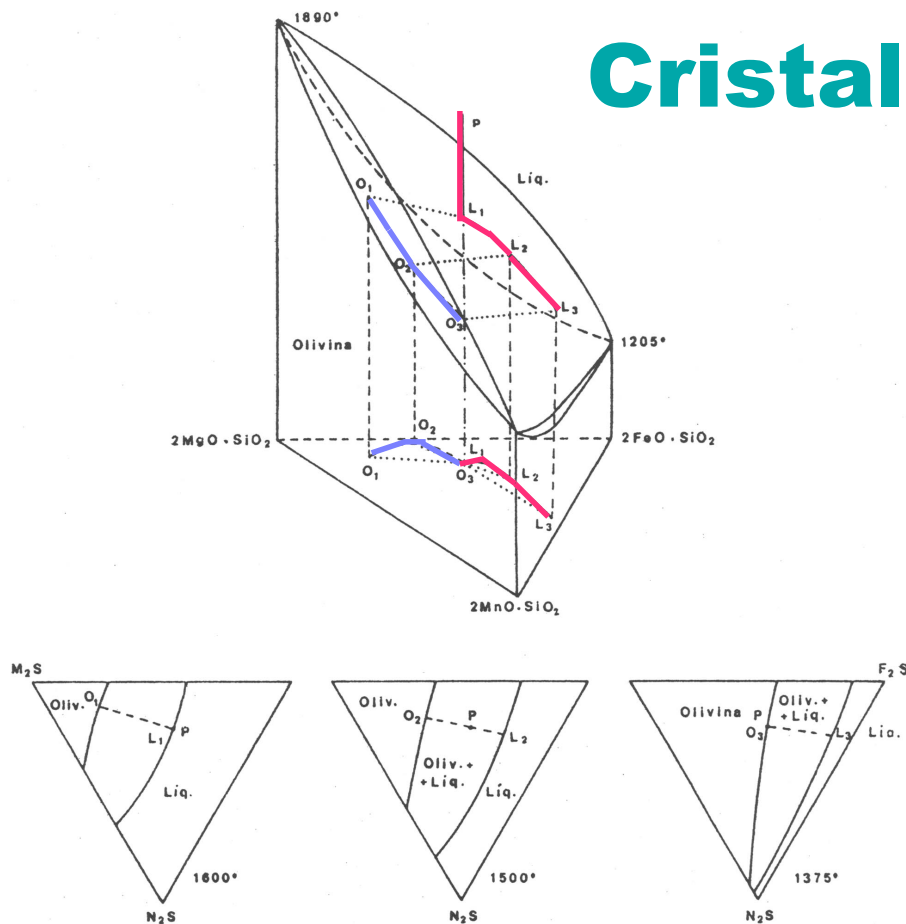
17

Secções verticais



18

Cristalizações

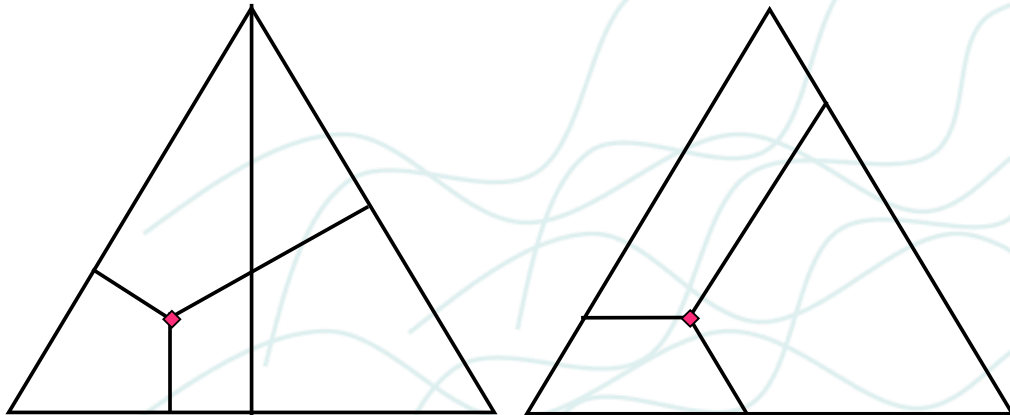


19

O Triângulo de Gibbs

→ propriedades geométricas dos triângulos: são usadas para marcar as composições

- altura do triângulo = soma das alturas
- lado do triângulo = soma das paralelas.



20

A regra da alavanca

Composição resultante da mistura de outras duas ou equilíbrio de 2 fases

($F=2$, $C=3 \rightarrow V=2$):

→ alavanca simples (linha conjugada)

$$\% a = (m-b)/(a-b) \cdot 100 \%$$

$$\% b = (a-m)/(a-b) \cdot 100 \%$$

Composição resultante da mistura de outras três ou equilíbrio de 3 fases

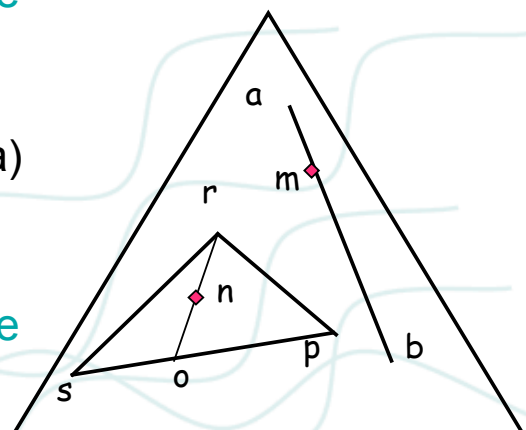
($F=3$, $C=3 \rightarrow V=1$):

→ alavanca planar (triângulo conjugado)

$$\% r = (n-o)/(r-o) \cdot 100 \%,$$

$$\% s = [(r-n)/(r-o)] \cdot (o-p)/(s-p) \cdot 100 \%$$

$$\% p = [(r-n)/(r-o)] \cdot (s-o)/(s-p) \cdot 100 \%$$



21

Exercício

Considere o triângulo de Gibbs de um sistema A-B-C.

- Marque no triângulo as composições de (1) a (5).
- Calcule e represente no diagrama as composições que resultariam das misturas de (1) com (2) e (3) nas proporções X, Y e Z.
- Qual a composição de (3) em termos de (2), (4) e (5)?
- Qual a composição de (5) em termos de A, C e (3)?

	%A	%B	%C
(1)	—	45	55
(2)	10	20	70
(3)	33,3	33,3	33,3
(4)	40	60	—
(5)	45	15	40

	%(1)	%(2)	%(3)
X	50	—	50
Y	30	—	70
Z	30	30	40

Conteúdo: parte 2

- Sistemas de três componentes
 - O triângulo de Gibbs
 - A Regra da alavanca planar
- Sistemas ternários isomórficos
- Sistemas ternários com duas fases sólidas
- O equilíbrio invariante em sistemas ternários
- Sistemas de tipo eutético
- Formação de compostos
 - Sistemas de tipo peritético
- Sistemas ternários complexos