

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

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

4

Sistemas com duas fases sólidas

- Mudanças de fase a pressão constante: o equilíbrio de duas fases ($F=2$), por imposição da Regra das Fases para sistemas condensados, é um equilíbrio bivariante (cada fase movimenta-se sobre uma **superfície**):

$$C = 3, F = 2 \rightarrow V = C+1-F = 2$$

- Quando duas superfícies *Liquidus* (bivariante) se intersectam, formam uma **linha fronteira** (vale univariante) que contém as composições de todas as fases líquidas que podem coexistir em equilíbrio com essas duas fases sólidas:

$$C = 3, F = 3 \rightarrow V = C+1-F = 1$$

- estas são as curvas univariantes que começam (ou terminam) nos pontos invariantes binários (nas faces do prisma).

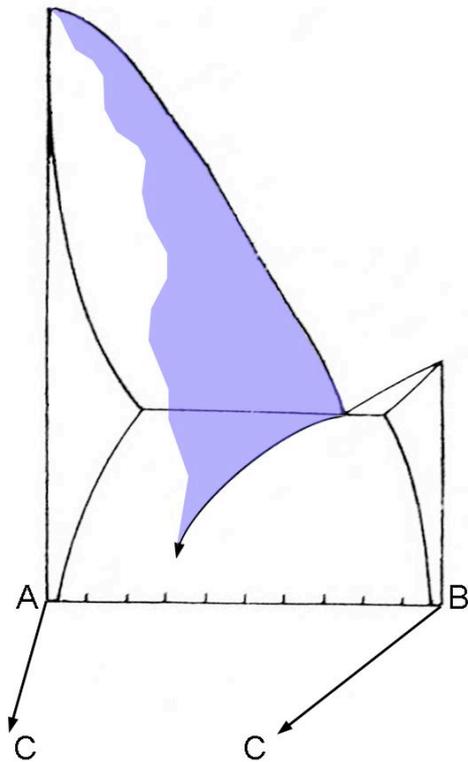
5

Equilíbrio de três fases

- o equilíbrio de três fases num sistema ternário condensado é univariante ($C = 3, F = 3, V = C + 1 - F = 1$);
- se só existem três fases, um líquido e as duas soluções sólidas, **no sistema não podem existir pontos invariantes**;
- o equilíbrio univariante ternário começa (e termina) num **equilíbrio invariante binário**;
- a cada temperatura, as composições dos dois sólidos e a do líquido que com eles está em equilíbrio (sobre a superfície *Liquidus*) estão ligadas por um **triângulo conjugado** (isotérmico, horizontal) ao qual se pode aplicar a regra da alavanda;
- com a variação da temperatura, a composição de cada uma das três fases descreve **uma linha**.

6

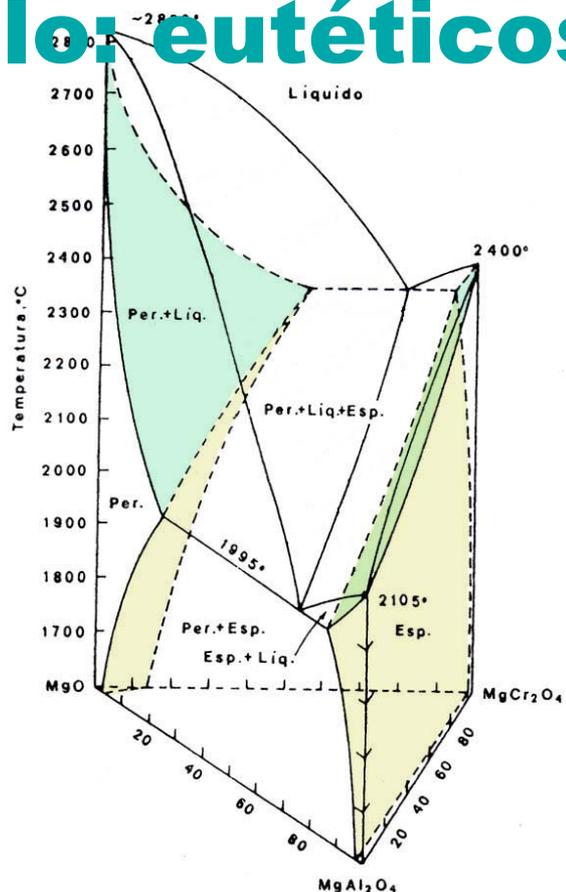
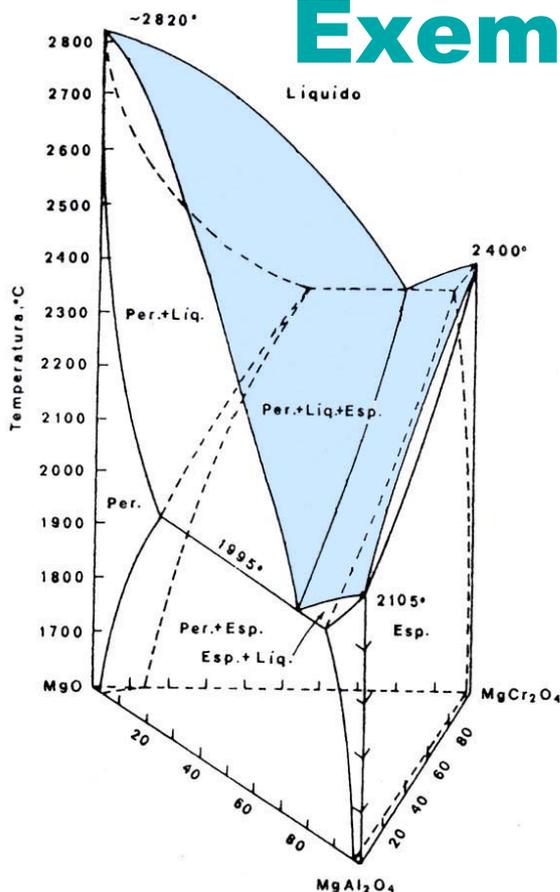
Modelo espacial



- as áreas de cristalização primária de cada componente são substituídas por **volumes de cristalização primária**;
- nos pontos invariantes binários (nas faces do prisma), começam (ou terminam) **curvas univariantes ternárias**;
 - sobre a superfície *Líquidus* do volume de cristalização primária de cada componente encontram-se as composições de todas as fases líquidas que podem coexistir em equilíbrio com essa fase sólida.

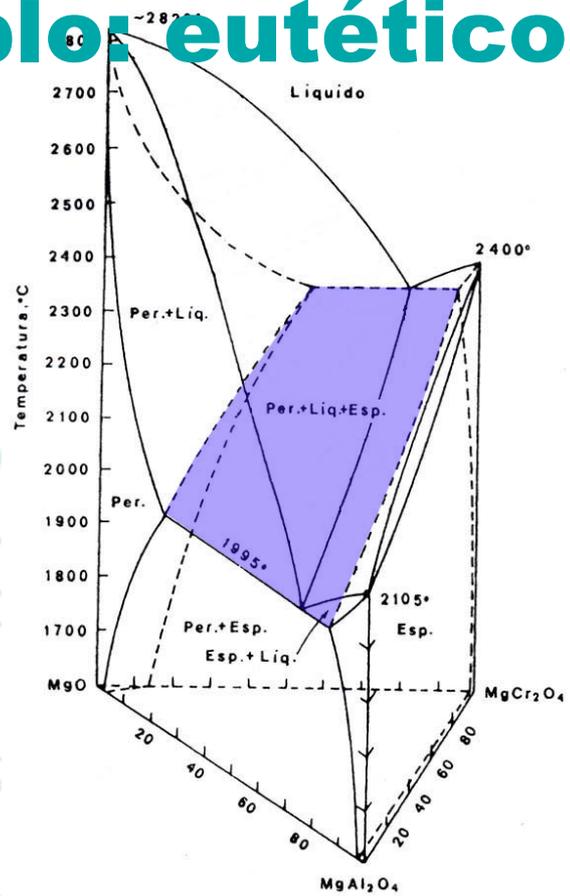
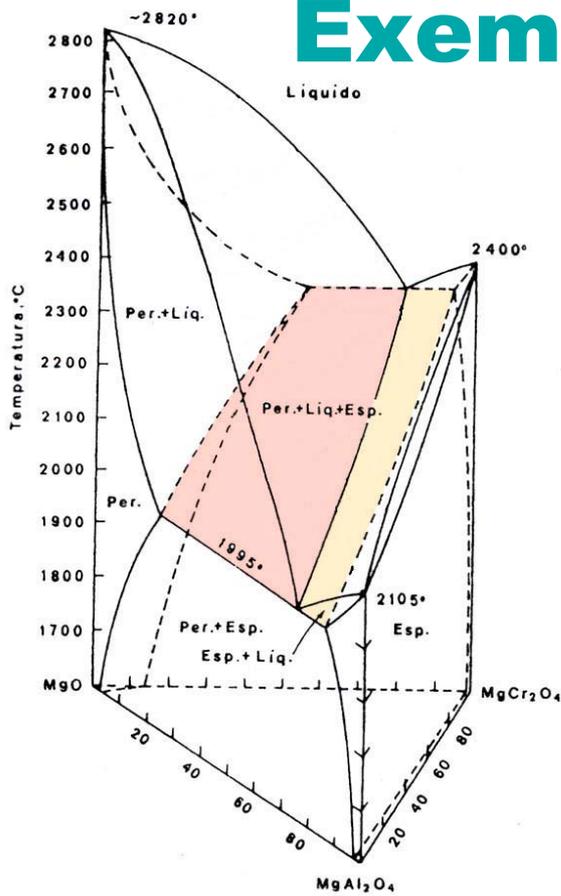
7

Exemplos eutéticos

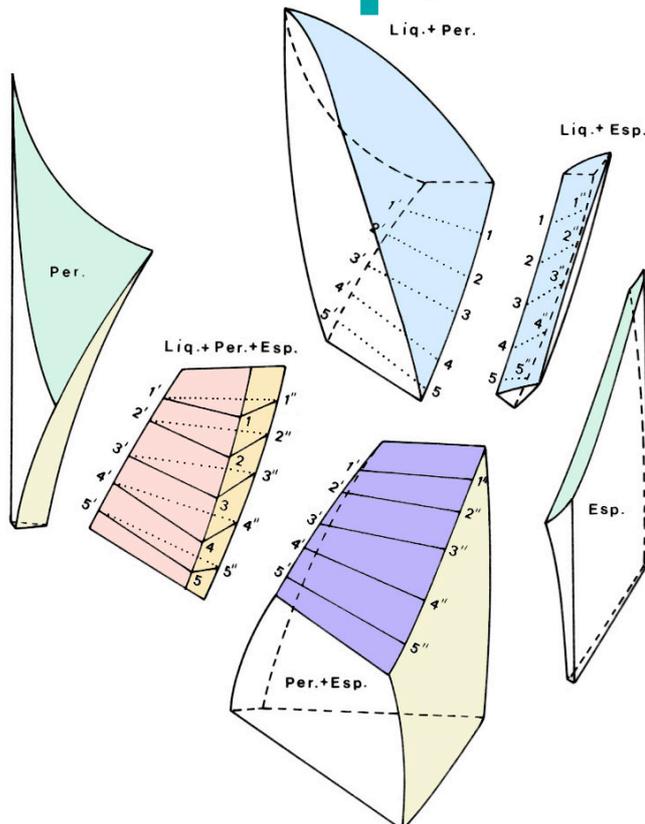


9

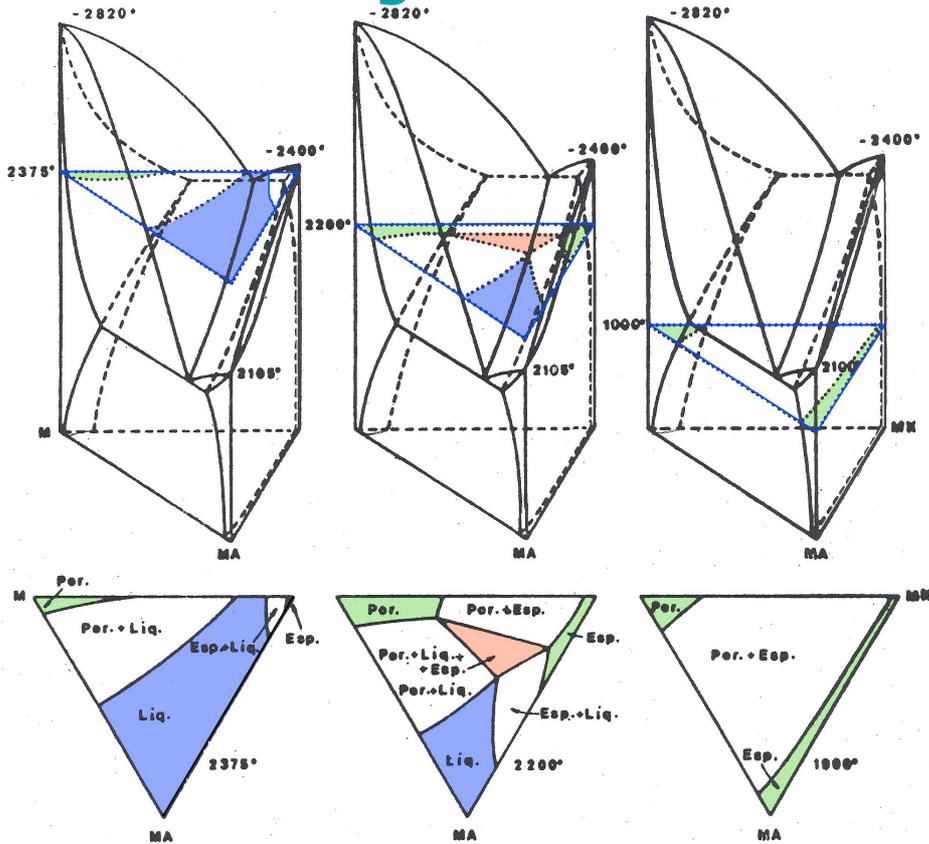
Exemplo: eutéticos



Exemplo: eutéticos

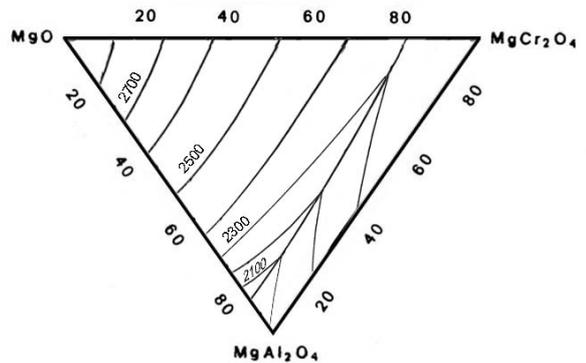
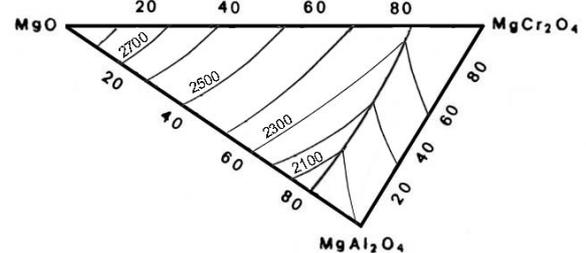
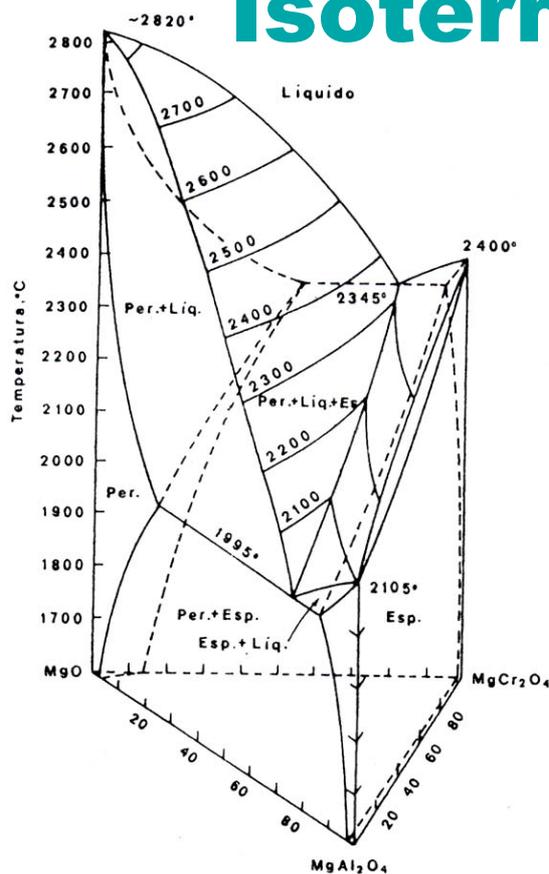


Secções isotérmicas



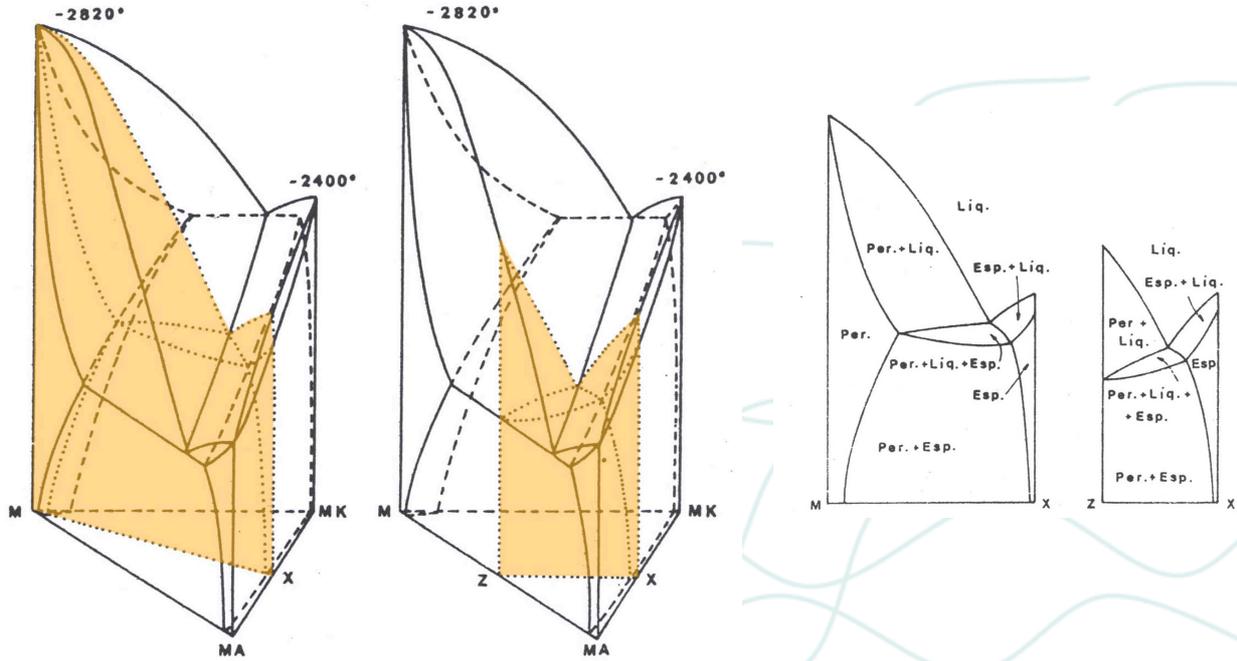
12

Isotérmicas Liquidus

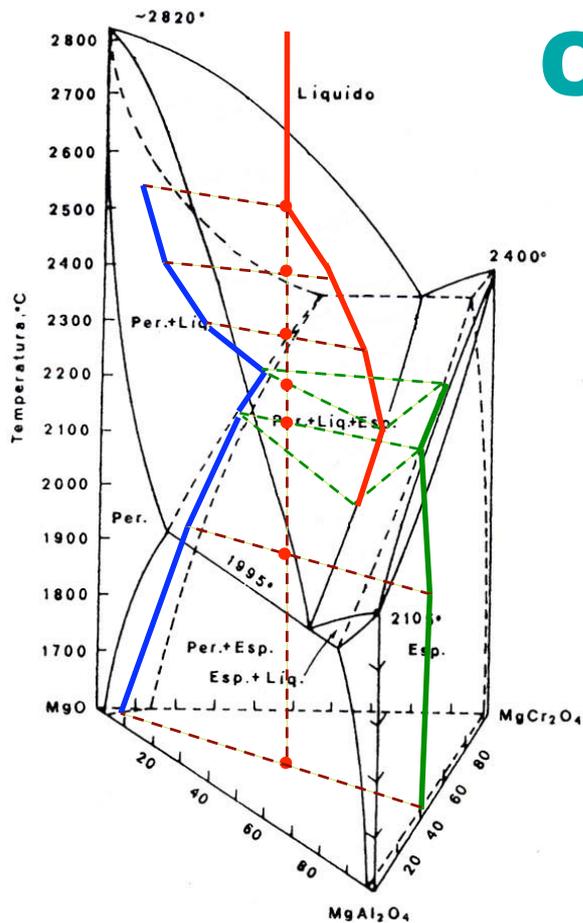


13

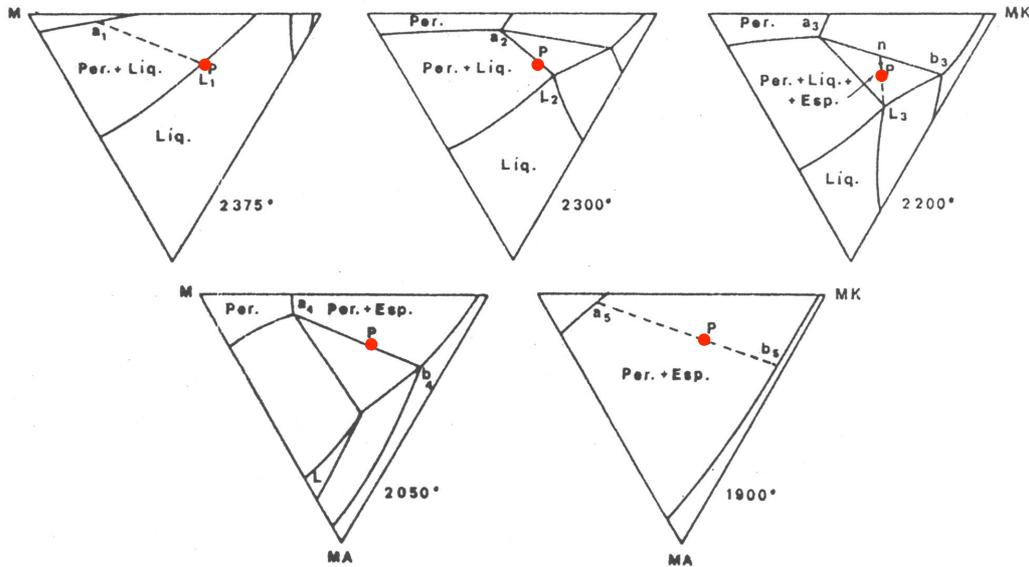
Secções verticais



Cristalizações

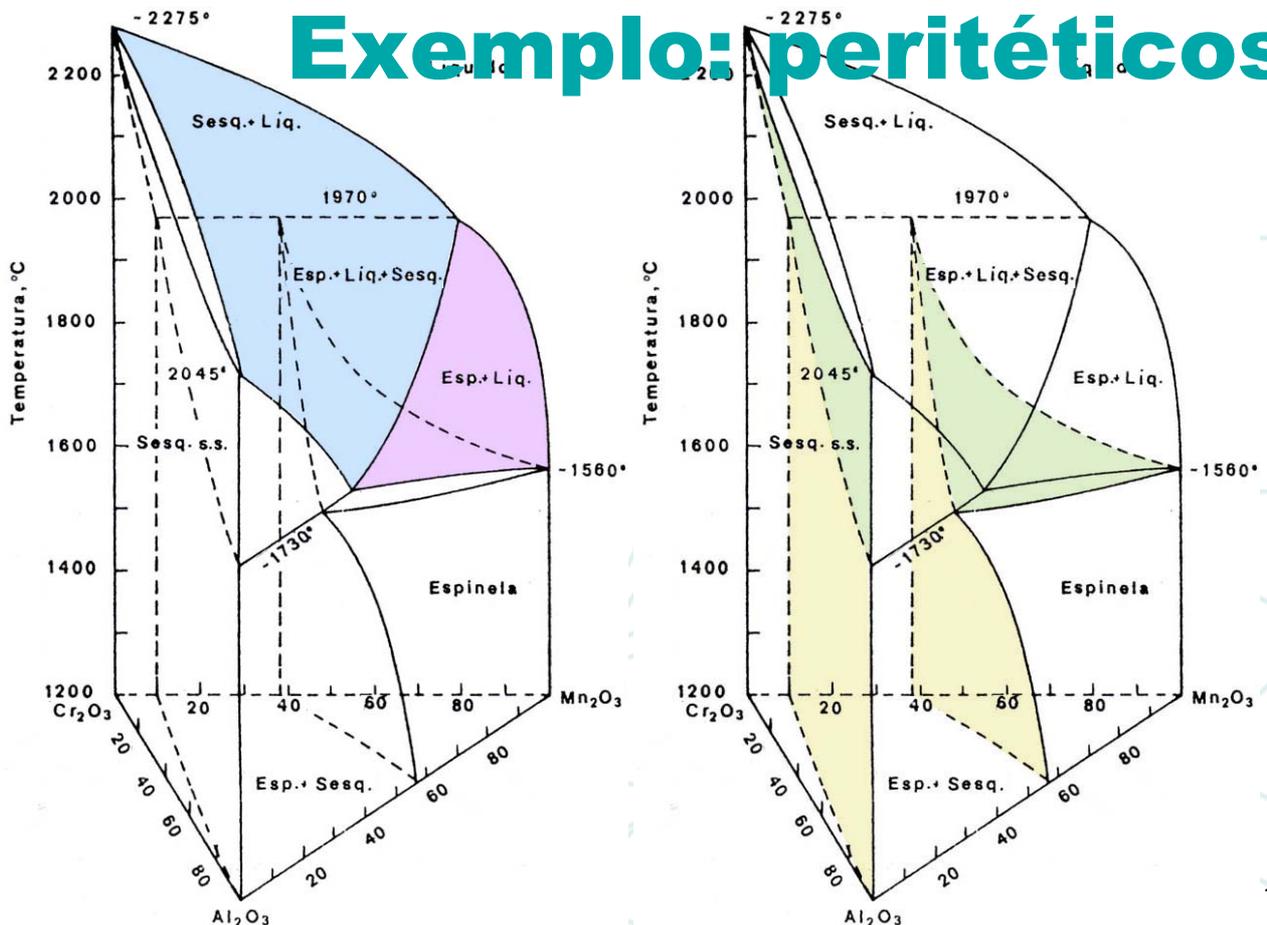


Cristalizações



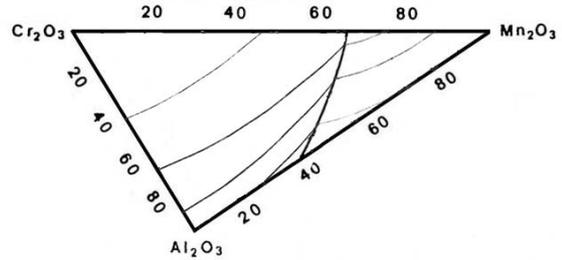
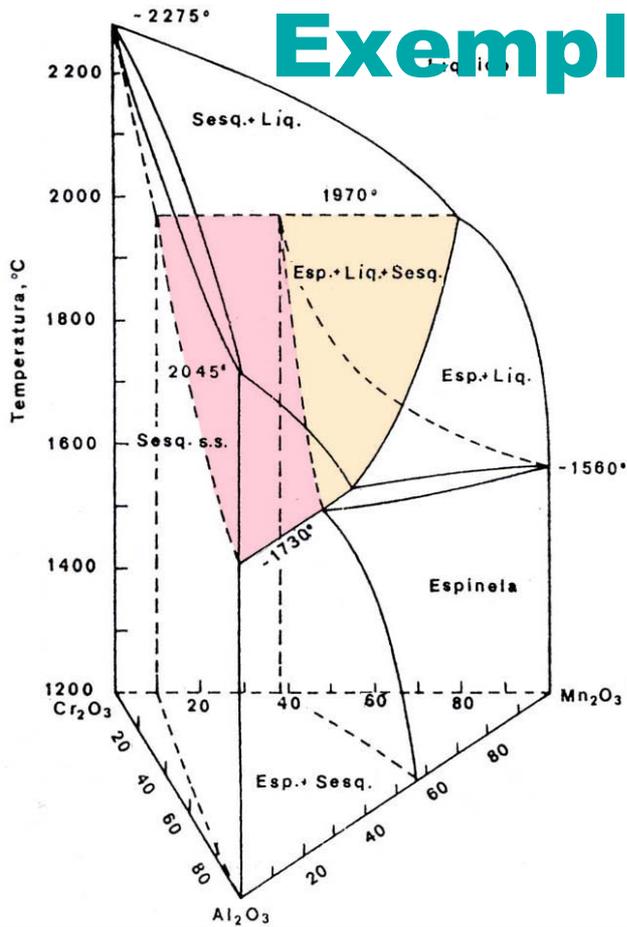
16

Exemplo: peritéticos

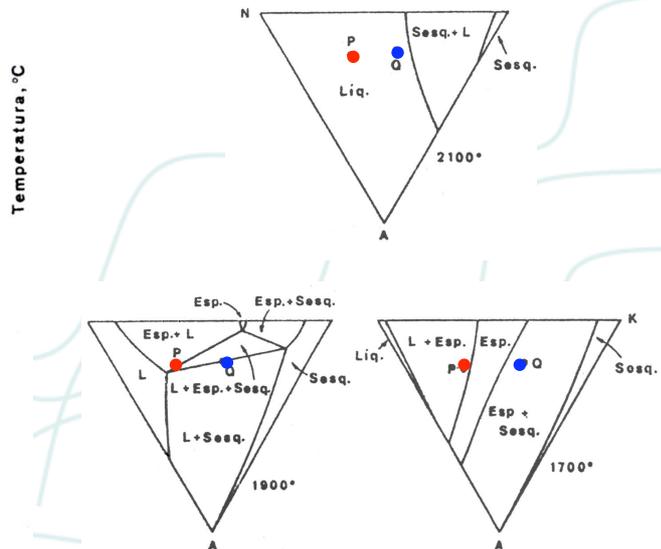
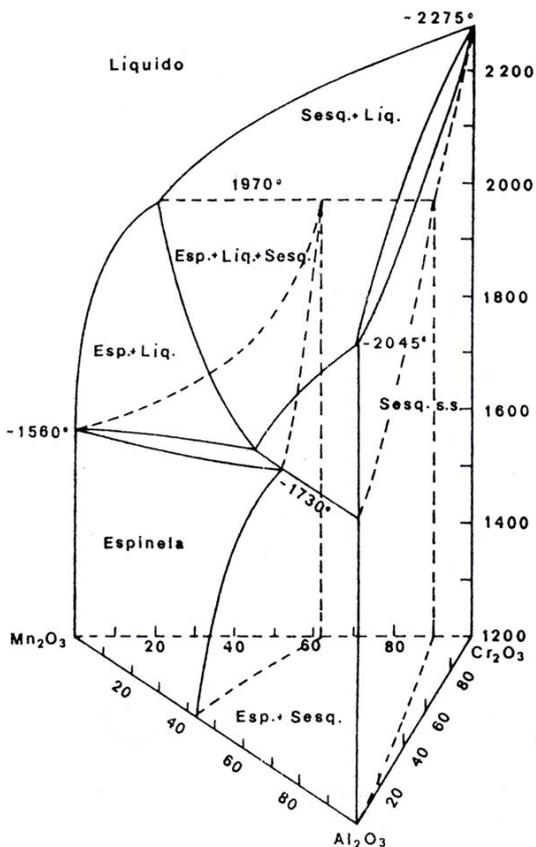


18

Exemplo: peritéticos

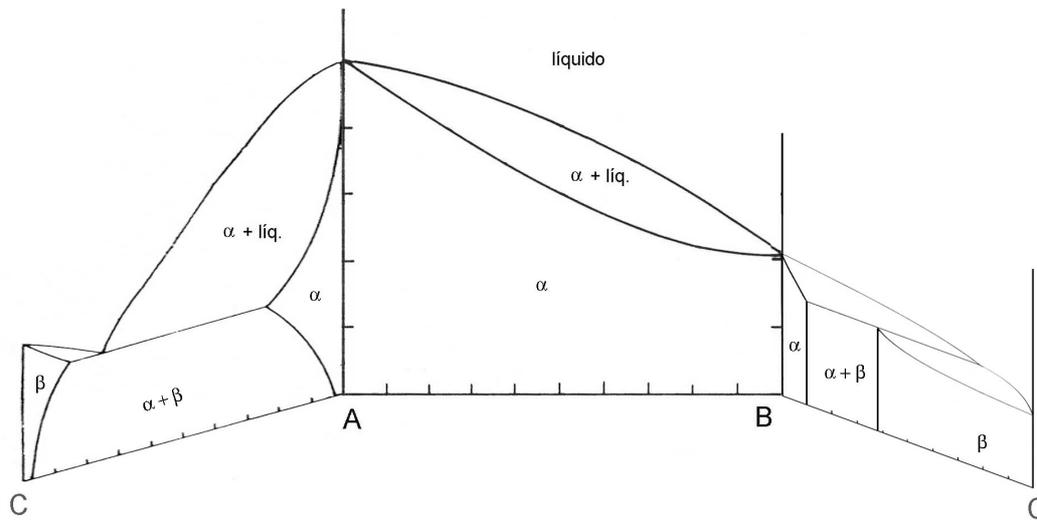


Cristalizações



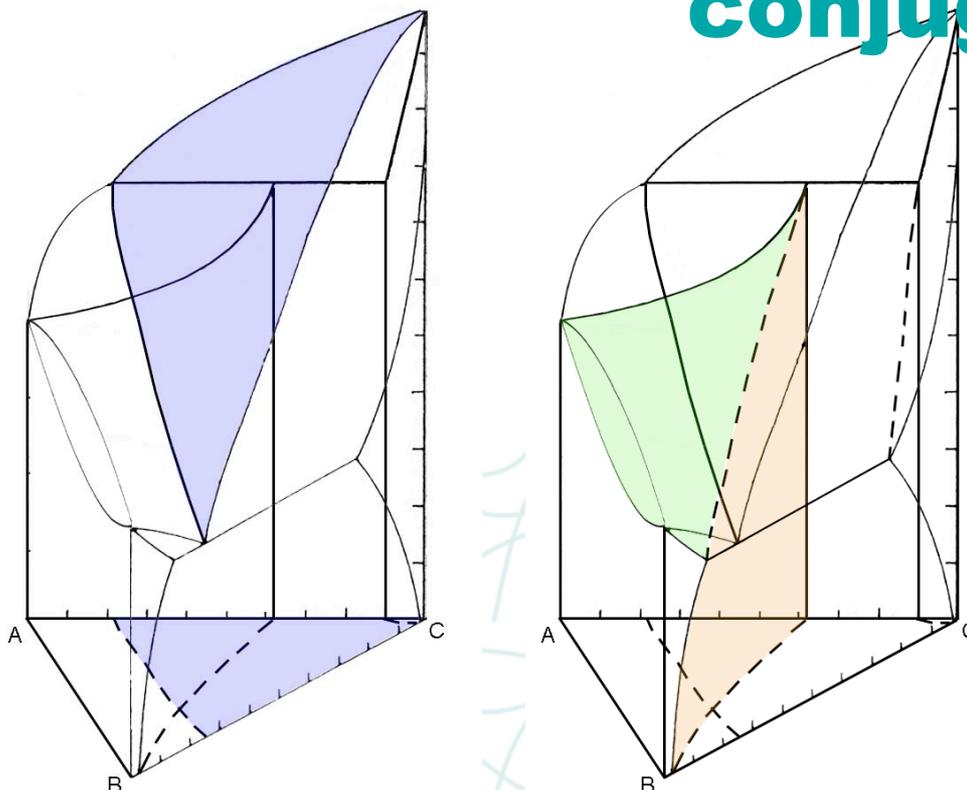
Exemplo: eutético e peritético

→ os dois sistemas binários com miscibilidade sólida parcial não têm que ser do mesmo tipo (*i.e.* ambos eutéticos ou ambos peritéticos):



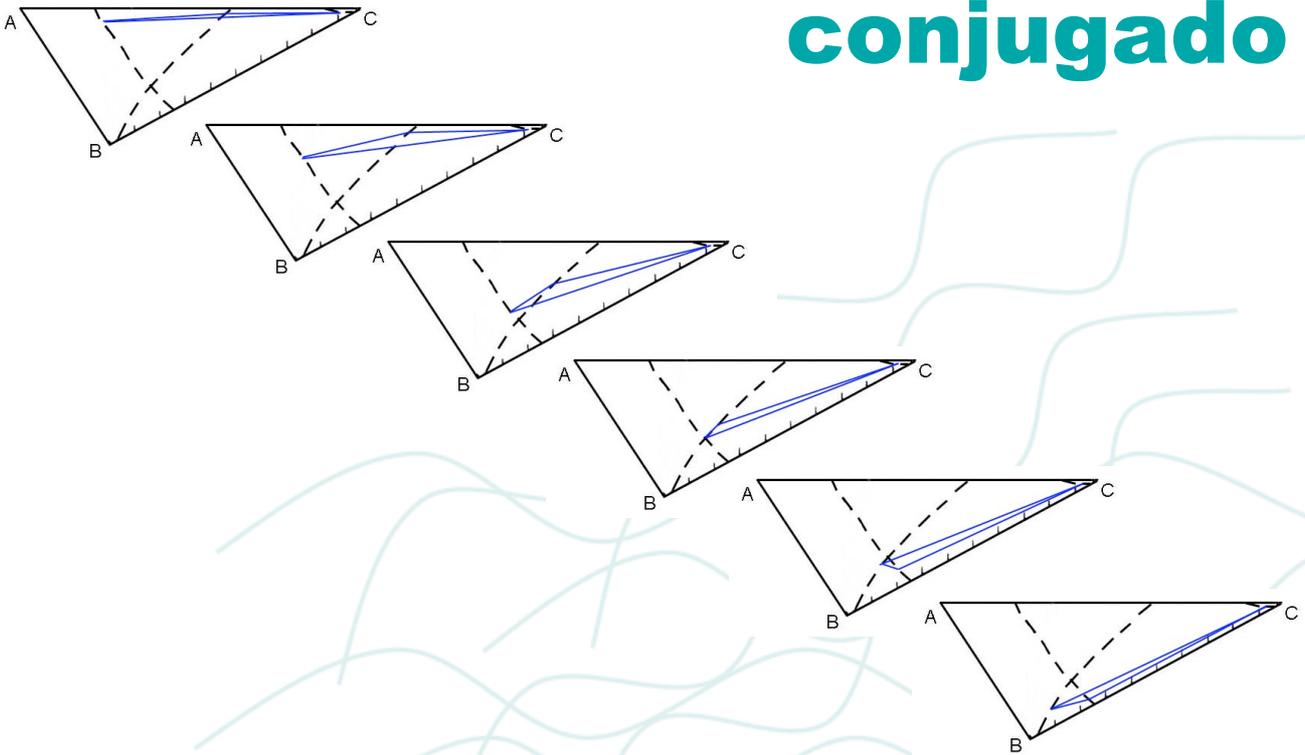
21

Inversão do triângulo conjugado



23

Inversão do triângulo conjugado



24

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

25