

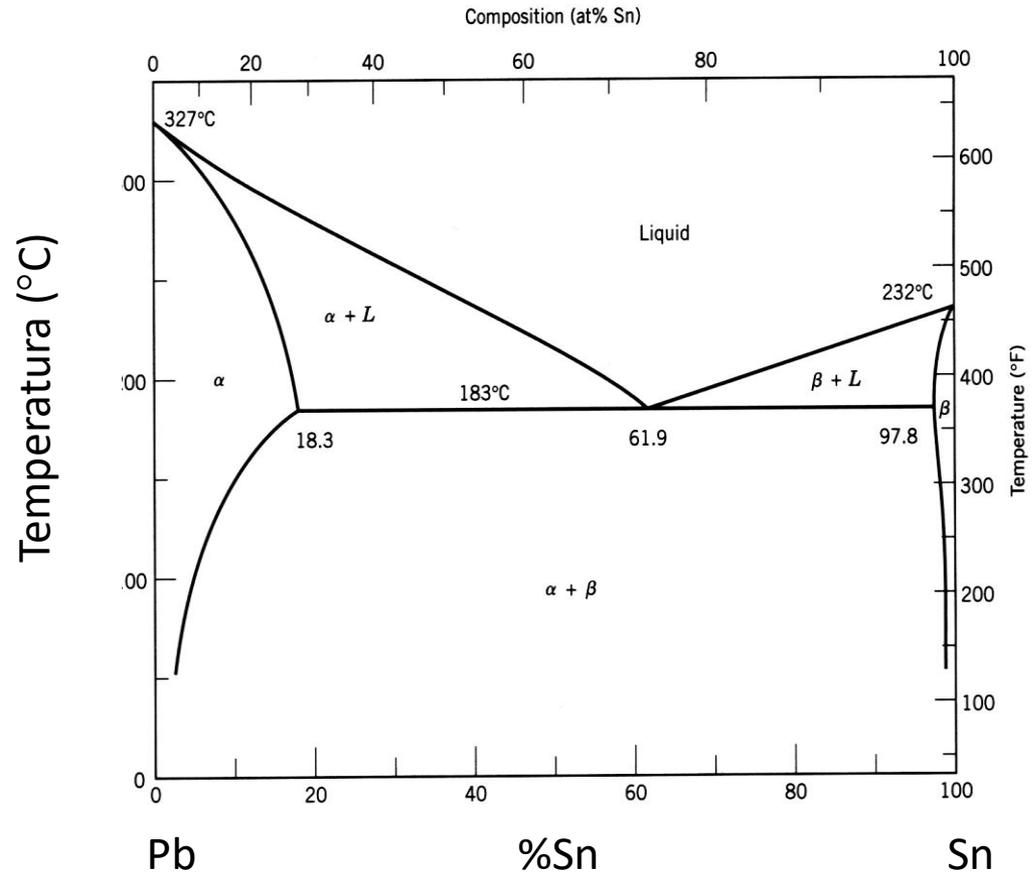
# DIAGRAMAS DE FASES (DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO)

Augusto Camara Neiva

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

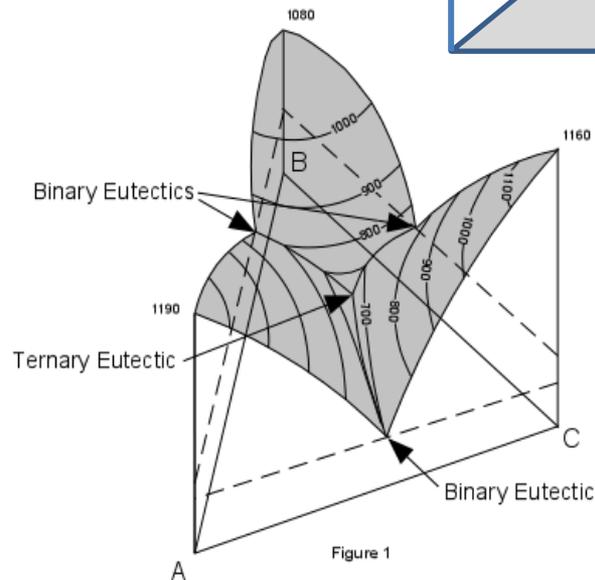
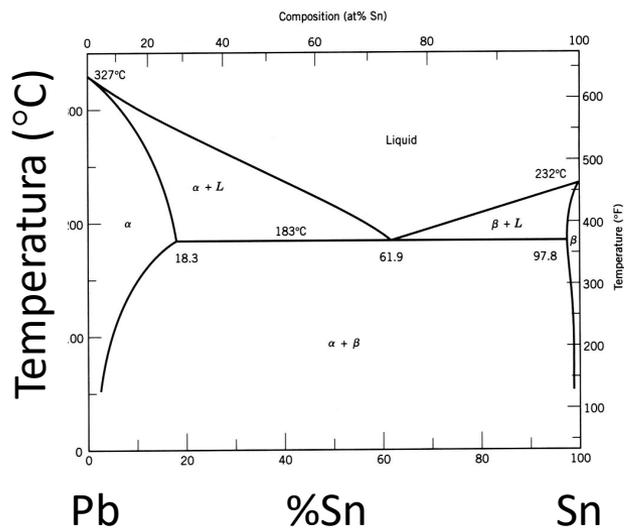
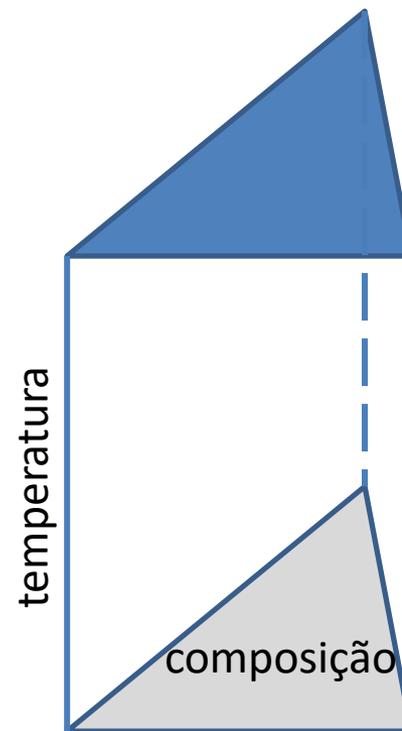
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Quais tipos de diagramas de equilíbrio (ou “diagramas de fases”) serão abordados nestas apresentações?



Quais tipos de diagramas de equilíbrio (ou “diagramas de fases”) serão abordados nestas apresentações?

## binários



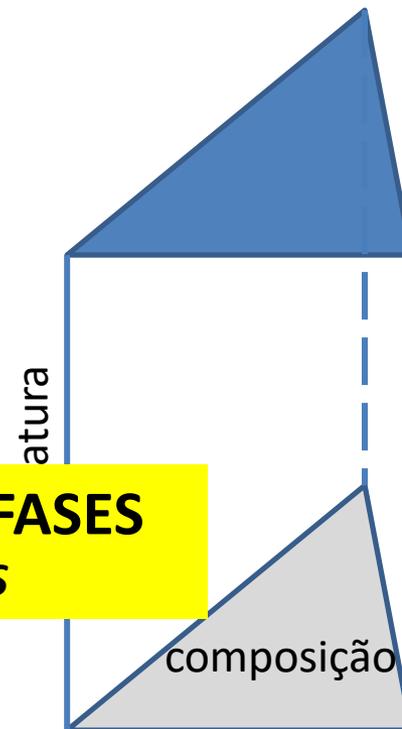
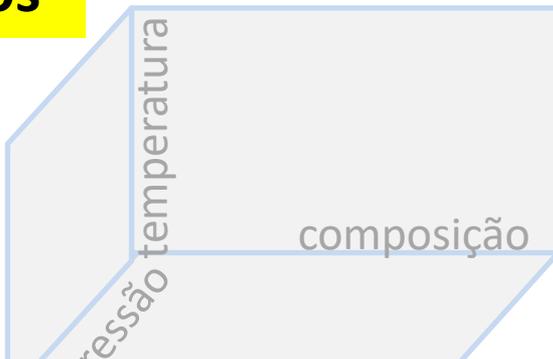
## ternários

Figure 1

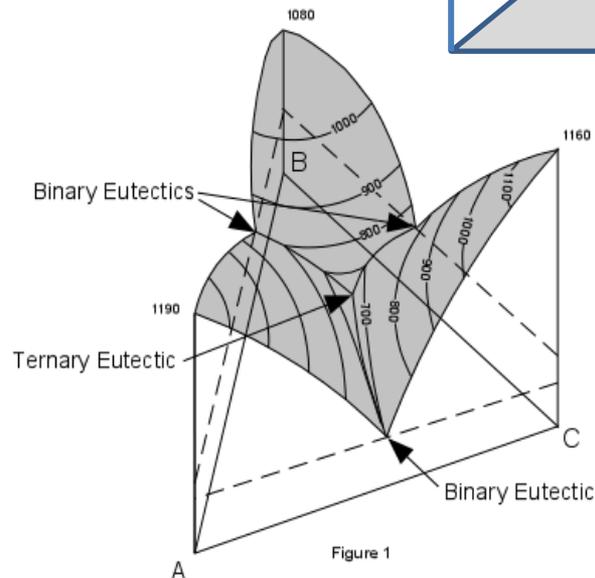
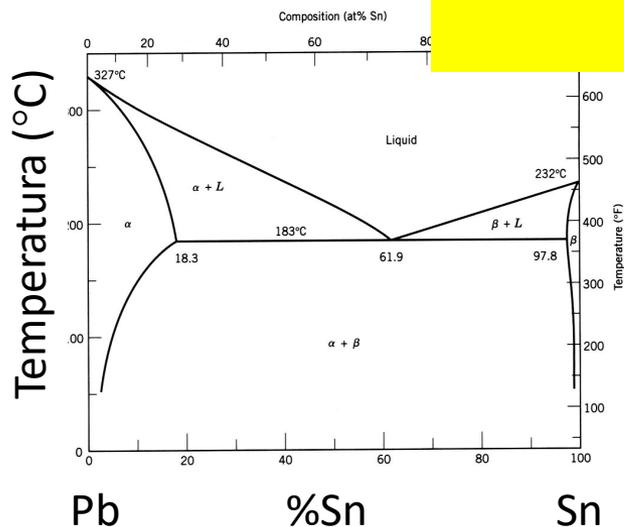


Quais tipos de diagramas de equilíbrio (ou “diagramas de fases”) serão abordados nestas apresentações?

**binários**



**LINHAS DE FRAÇÃO ZERO DAS FASES**  
**ZERO PHASE FRACTION (ZPF) LINES**



**ternários**



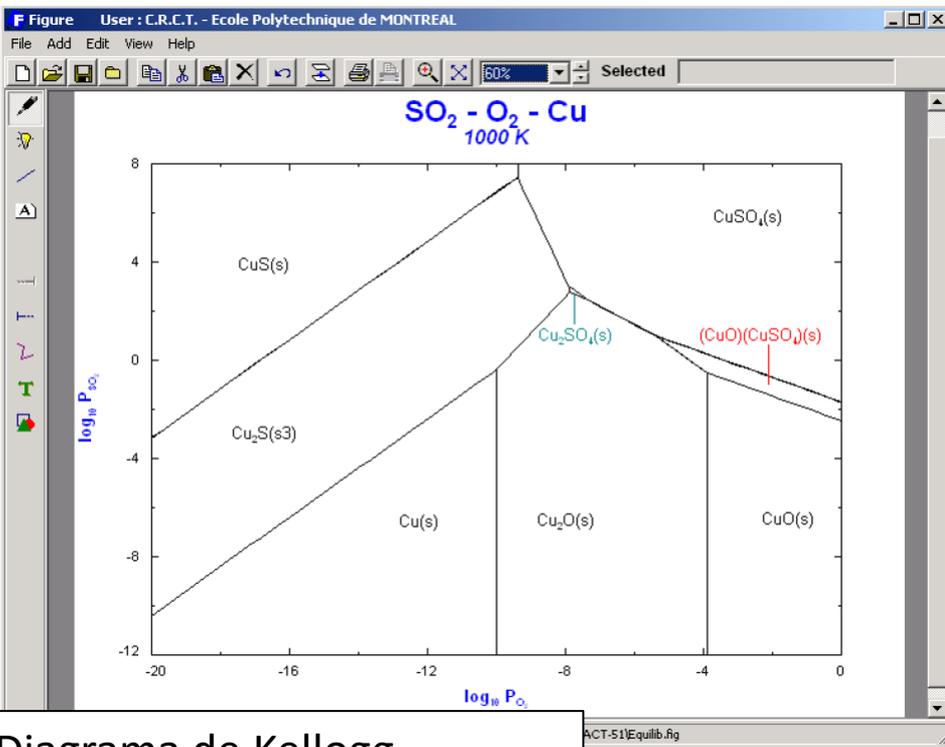
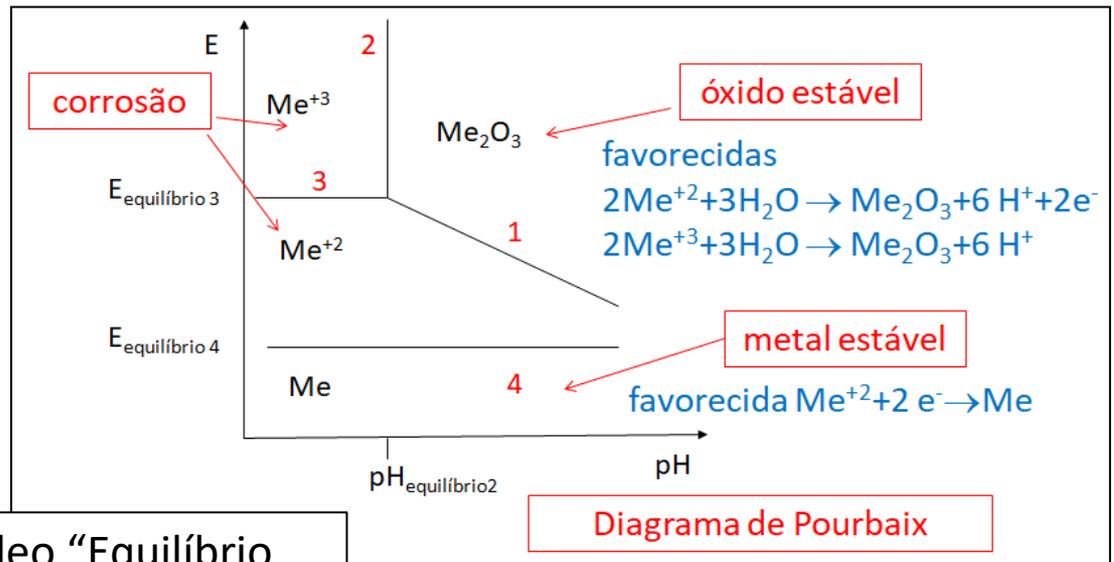


Diagrama de Kellogg  
Fonte: Manual do FactSage

**DIAGRAMAS DE  
PREDOMINÂNCIA, POR  
EXEMPLO, PODEM SER  
CONSIDERADOS  
DIAGRAMAS DE FASES.**

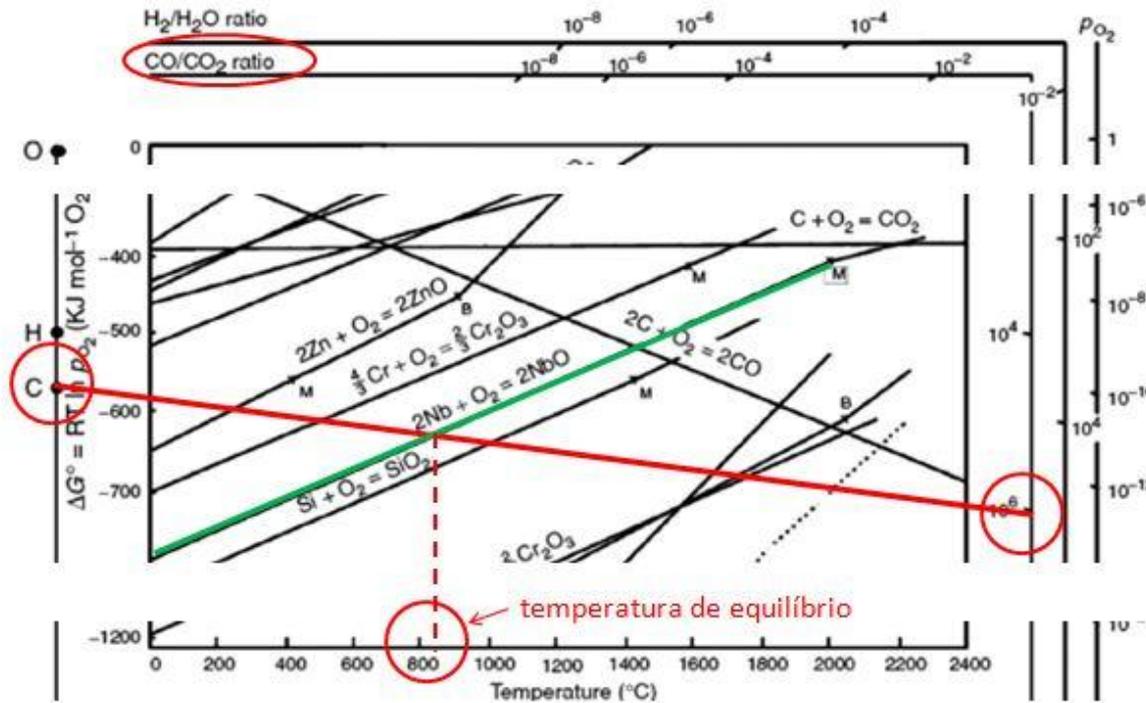
**MAS NÃO IREMOS  
ABORDÁ-LOS NESTA  
SÉRIE**

**Os Diagramas de  
Pourbaix, por exemplo,  
estão na nossa série  
sobre Eletroquímica**



Fonte: vídeo “Equilíbrio  
Eletroquímico – Pourbaix”

Exemplo 3: Redução de NbO por CO em atmosfera com  $p_{CO_2}/p_{CO} = 10^6$

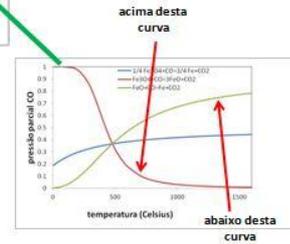
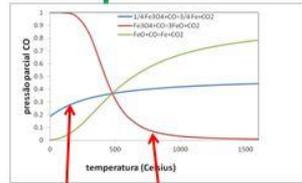
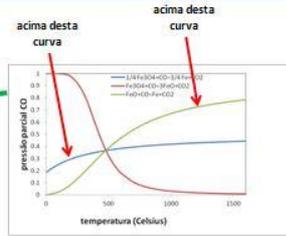
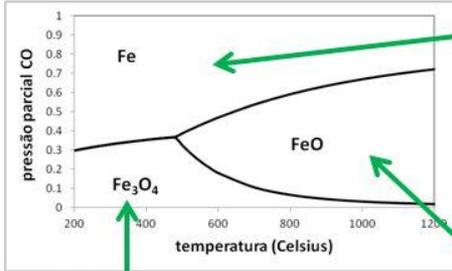


Os Diagramas de Ellingham, por exemplo, estão na nossa série sobre Termodinâmica e Físico-Química

Portanto, nesta relação de pressões, NbO pode ser reduzido por CO apenas acima da temperatura de equilíbrio

Fonte: vídeo “Diagramas de Ellingham”

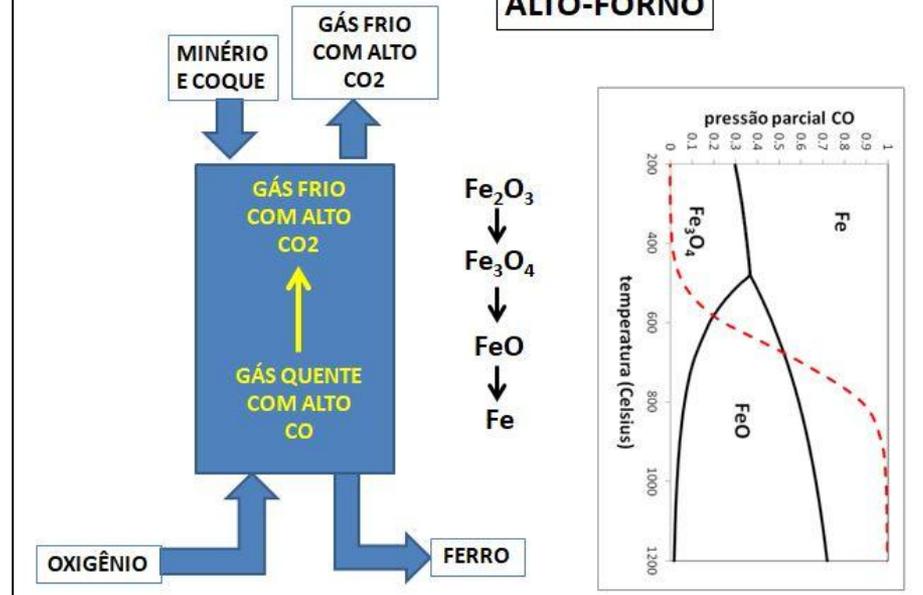
## Juntando tudo



Os Diagramas de Boudouard estão na nossa série sobre Termodinâmica e Físico-Química

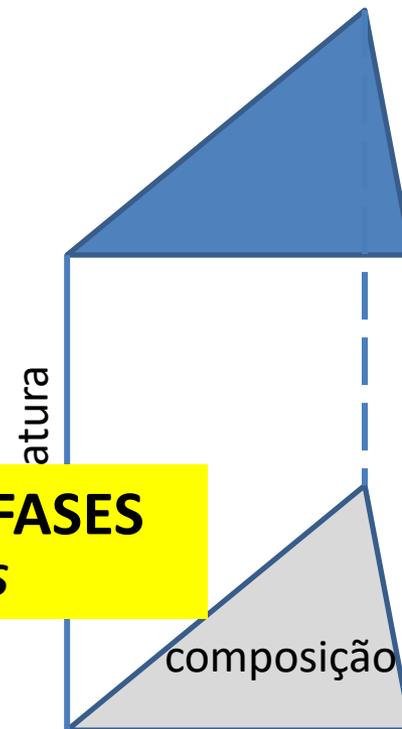
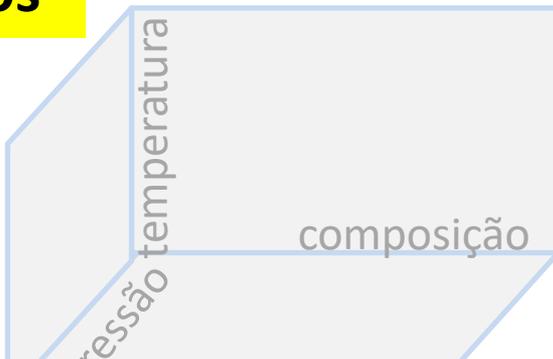
Fonte: vídeo "Diagramas de Boudouard"

## ALTO-FORNO

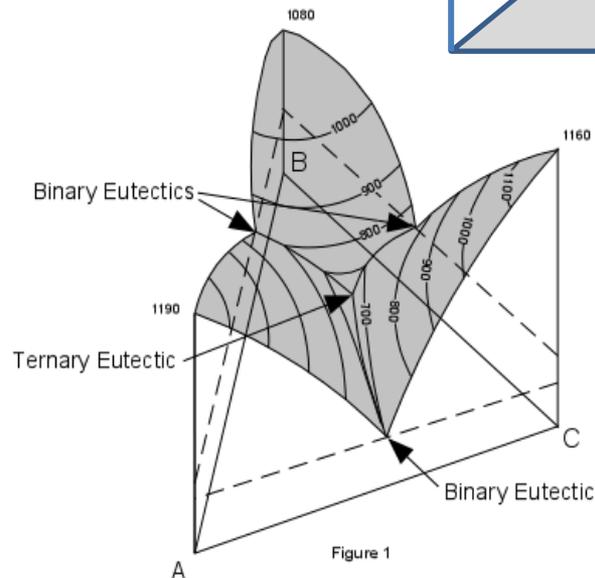
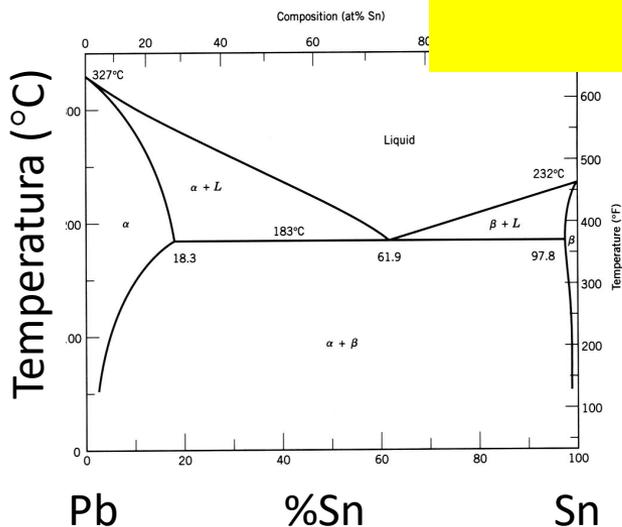


Quais tipos de diagramas de equilíbrio (ou “diagramas de fases”) serão abordados nestas apresentações?

**binários**



**LINHAS DE FRAÇÃO ZERO DAS FASES**  
**ZERO PHASE FRACTION (ZPF) LINES**



**ternários**



# VÍDEOS DESTA SÉRIE

diagramas-1-intro-regra\_das\_fases  
diagramas-2-solidificação-fora-de-equilíbrio  
diagramas-3-fundamentos  
diagramas-4-regra\_da\_alavanca-power\_point  
diagramas-5-regra\_da\_alavanca-o\_filme

**binários**

extra – segunda lei da termodinâmica e energia livre de Gibbs

diagramas-6-ternários-1  
diagramas-7-ternários-2  
diagramas-8-ternários-3....

**ternários**

**e os quaternários?**

**e sistemas com mais de  
quatro componentes?**

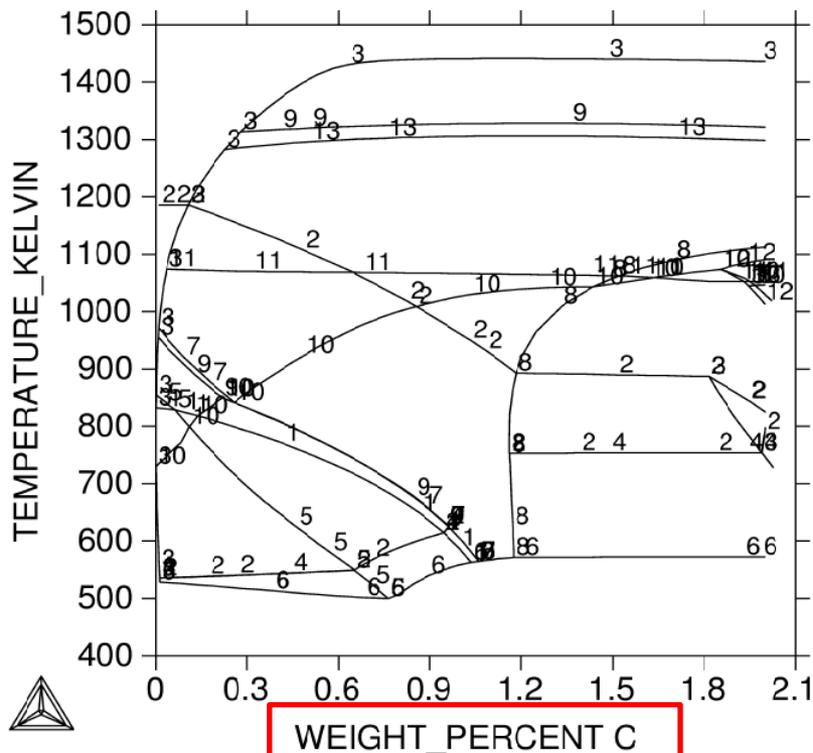
# DÁ PARA REPRESENTAR GRAFICAMENTE SISTEMAS COM MAIS DE QUATRO COMPONENTES?

DÁ... PODEMOS, POR EXEMPLO, DEFINIR RESTRIÇÕES NA COMPOSIÇÃO E VER O EFEITO DE CADA COMPONENTE

Liga Fe/Al/B/C/Co/Cr/Cu/P/S/Si/Ti

THERMO-CALC (2017.08.25:13.40) :  
 DATABASE:SSOL

P=100000, N=1, W(AL)=5E-4, W(B)=4.5E-5, W(CO)=1.3E-4, W(CR)=1.46E-1, W(CU)=7E-4,



- 1:\*CR3SI
- 2:\*CR2P
- 3:\*CEMENTITE
- 4:\*FE2P1
- 5:\*SIGMA
- 6:\*HCP\_A3#1
- 7:\*CR2B\_ORTH
- 8:\*M3C2
- 9:\*MOB
- 10:\*M6C
- 11:\*LAVES\_PHASE
- 12:\*KSI\_CARBIDE
- 13:\*LIQUID

## **DIAGRAMAS-1 - INTRODUÇÃO – REGRA DAS FASES**

**início**

**quais diagramas iremos abordar**

**dois comentários**

**campos de aplicação**

**o que é uma fase**

**liga Pb-Sn com 62%Sn**

**campos do diagrama**

**equilíbrio de 3 fases**

**graus de liberdade**

**regra das fases**

**regra das fases - dedução**

**precisa ser obedecido?**

## DIAGRAMAS-1 - INTRODUÇÃO – REGRA DAS FASES

**início**

**quais diagramas iremos abordar**

**dois comentários**

**campos de aplicação**

**o que é uma fase**

**liga Pb-Sn com 62%Sn**

**campos do diagrama**

**equilíbrio de 3 fases**

**graus de liberdade**

**regra das fases**

**regra das fases - dedução**

**precisa ser obedecido?**

**lê-se na horizontal**



?

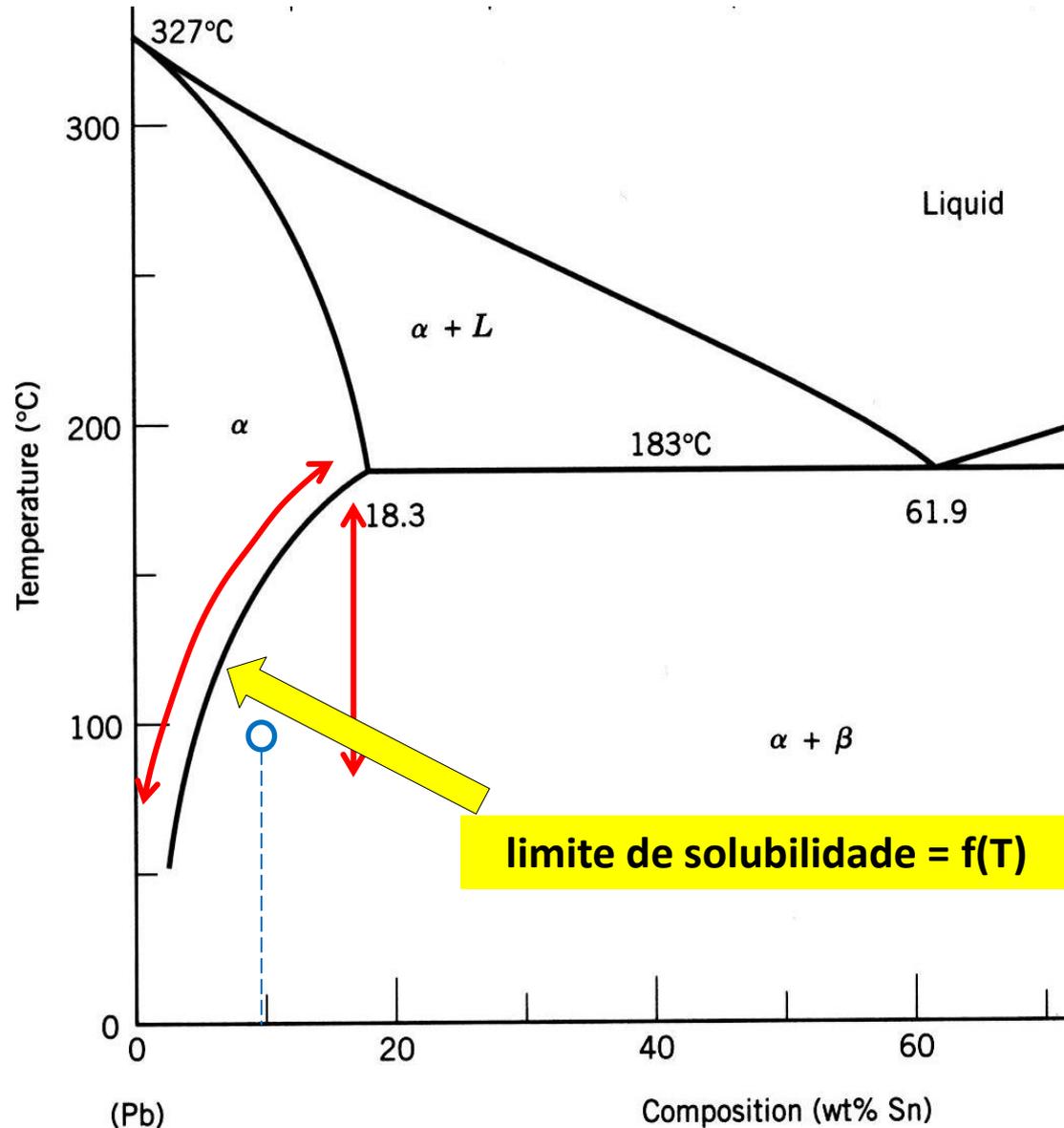
**limites de solubilidade**

# GRAUS DE LIBERDADE: NOSSA VONTADE VERSUS A DA NATUREZA

Se tivermos duas fases, nenhuma das composições das fases é igual à composição da liga.

Existe uma dependência entre composição da fase e temperatura (dada pelas curvas *solvus* ou pelas curvas *solidus*). Portanto, podemos definir ou a temperatura ou a composição de uma das fases.

Temos, portanto, apenas um grau de liberdade.



## DIAGRAMAS-1 - INTRODUÇÃO – REGRA DAS FASES

**início**

**quais diagramas iremos abordar**

**dois comentários**

**campos de aplicação**

**o que é uma fase**

**liga Pb-Sn com 62%Sn**

**campos do diagrama**

**equilíbrio de 3 fases**

**graus de liberdade**

**regra das fases**

**regra das fases - dedução**

**precisa ser obedecido?**

**Termodinâmica proíbe transições,  
mas não proíbe estados.**

## DIAGRAMAS-2 – SOLIDIFICAÇÃO FORA DE EQUILÍBRIO

início

solidificação 1 em equilíbrio

solidificação de composição eutética

solidificação com alfa pró-eutético

solid/ primária fora do equilíbrio

comparando sequências

composição de alfa fora do equilíbrio

pode ocorrer reação eutética aqui?

solidificação peritética

**NO EQUILÍBRIO E**

## **DIAGRAMAS-2 – SOLIDIFICAÇÃO FORA DE EQUILÍBRIO**

início

solidificação 1 em equilíbrio

solidificação de composição eutética

solidificação com alfa pró-eutético

solid/ primária fora do equilíbrio

comparando sequências

composição de alfa fora do equilíbrio

pode ocorrer reação eutética aqui?

solidificação peritética

## SOLIDIFICAÇÃO EM EQUILÍBRIO (difusão rápida no estado sólido)



A composição química do cristal mantém-se uniforme, com a redistribuição contínua dos átomos

## SOLIDIFICAÇÃO FORA DO EQUILÍBRIO (difusão lenta no estado sólido)



Cada camada do cristal conserva a composição em que foi formada.

Em ambos os casos, a camada mais externa em cada momento tem a composição de equilíbrio para a temperatura em questão.



## DIAGRAMAS-3 - FUNDAMENTOS

G como função de temperatura e composição

$$G = f(T)$$

$$G = f(\text{composição})$$

delta S de mistura

delta H de mistura

delta G de mistura

duas fases

potencial químico

montando um diagrama peritético

montando diagrama eutético

## DIAGRAMAS-3 - FUNDAMENTOS

**G** como função de temperatura e composição

$$G = f(T)$$

$$G = f(\text{composição})$$

delta S de mistura

delta H de mistura

delta G de mistura

duas fases

potencial químico

montando um diagrama peritético

montando diagrama eutético

**A B C D E F G H I J K L M**  
**N O P Q R S T U V X Y Z**

## DIAGRAMAS-3 - FUNDAMENTOS

**G** como função de temperatura e composição

$$G = f(T)$$

$$G = f(\text{composição})$$

delta S de mistura

delta H de mistura

delta G de mistura

duas fases

potencial químico

montando um diagrama peritético

montando diagrama eutético

A B C D E F **G** **H** I J K L M  
N O P Q R S T U V X Y Z

$$G = H - TS$$

Gibbs

VÍDEO EXTRA: SEGUNDA LEI DA  
TERMODINÂMICA

## DIAGRAMAS-3 - FUNDAMENTOS

G como função de t e composição

$$G = f(T)$$

$$G = f(\text{composição})$$

delta S de mistura

delta H de mistura

delta G de mistura

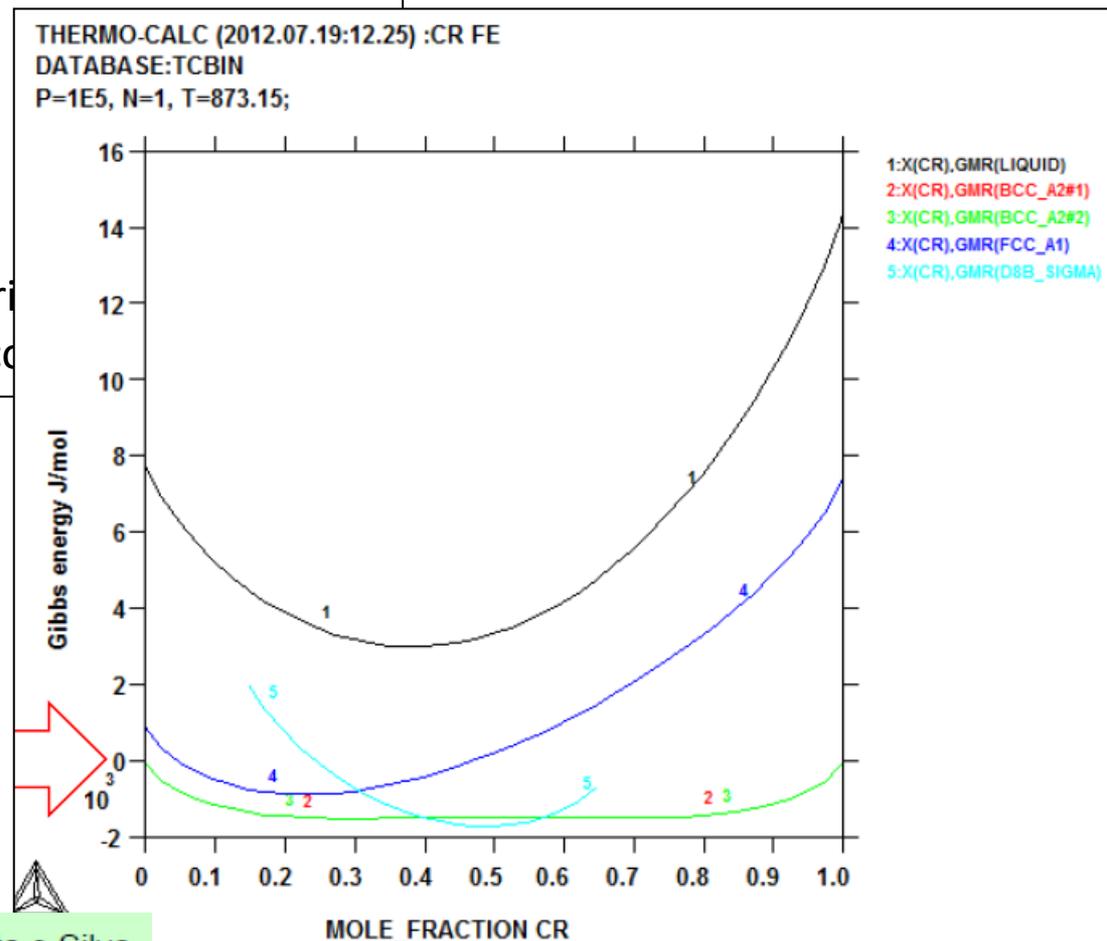
duas fases

potencial químico

montando um diagrama peritético

montando diagrama eutético

**EU PRECISO MESMO  
DISSO?**

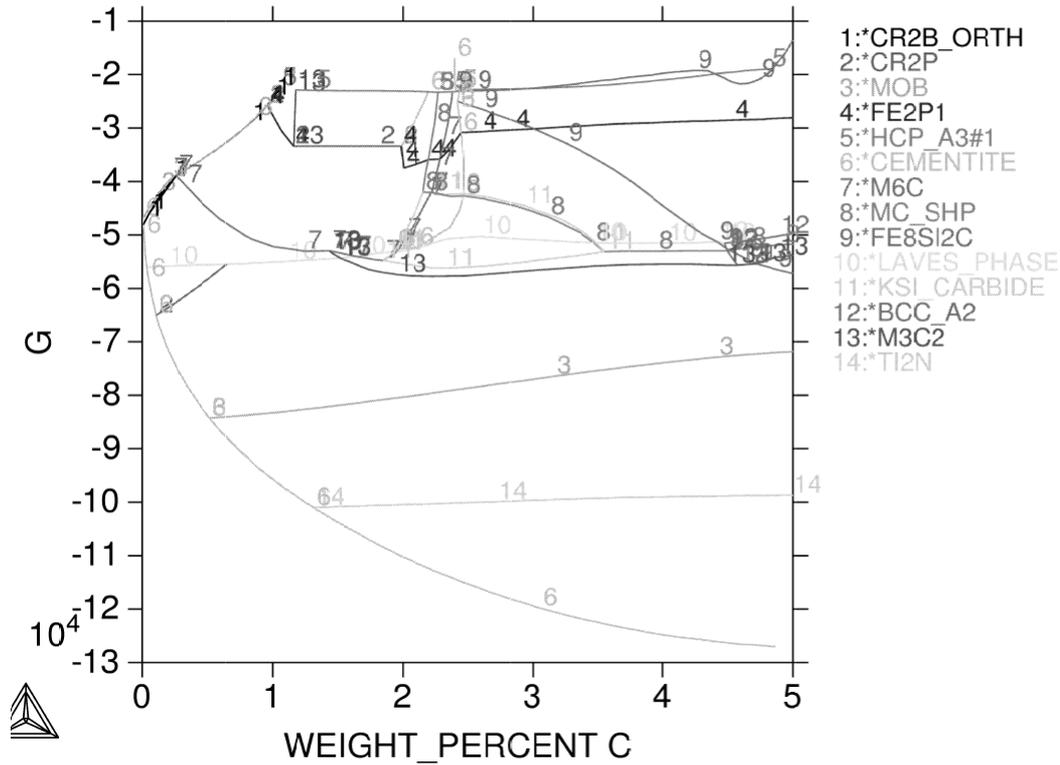


Usando Thermo-calc (até diagramas binários)  
(Parte 2)

© 2005, 2007, 2014 André Luiz V. da Costa e Silva

THERMO-CALC (2017.08.25:12.20) :  
DATABASE:SSOL

P=100000, N=1, W(AL)=5E-4, W(B)=4.5E-5, W(CO)=1.3E-4, W(CR)=1.46E-1, W(CU)=7E-4,



out by user Augusto on 2017.08.25:12.20

## DIAGRAMAS-4 – REGRA DA ALAVANCA – POWER POINT

início

aviso

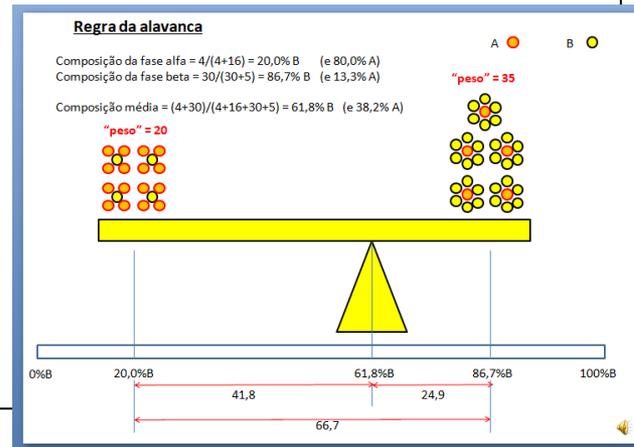
introdução

contando átomos

alavanca

exemplo

fora do equilíbrio



## DIAGRAMAS-5 – REGRA DA ALAVANCA – O FILME

início

nosso sistema

solidificando

tentando com dois tipos de arranjo

regra da alavanca

composições químicas

fração das fases

um balanço

alavanca

## DIAGRAMAS-6 - TERNÁRIOS-1

início

introdução

prisma triangular

maneiras de representar

composições

regra da alavanca para duas fases

alavanca para três fases

exemplo de perspectiva

superfícies liquidus

calhas e eutético ternário

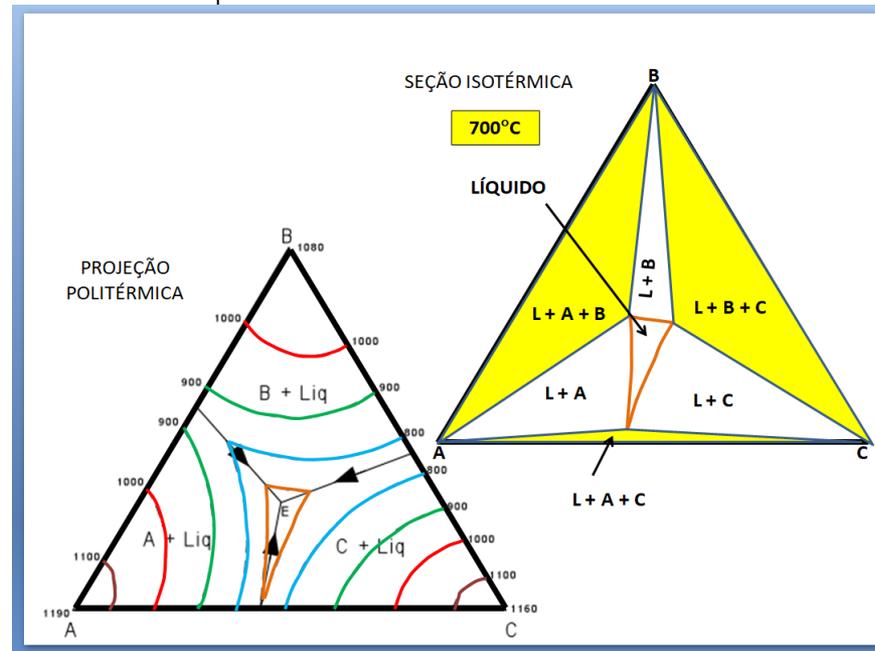
projeção politérmica

seções isotérmicas

campos de três fases

em direção ao eutético ternário

reação eutética ternária



## DIAGRAMAS-7 - TERNÁRIOS-2

sequência de solidificação

regra da alavanca com duas fases

chegando na calha

três fases: triângulo

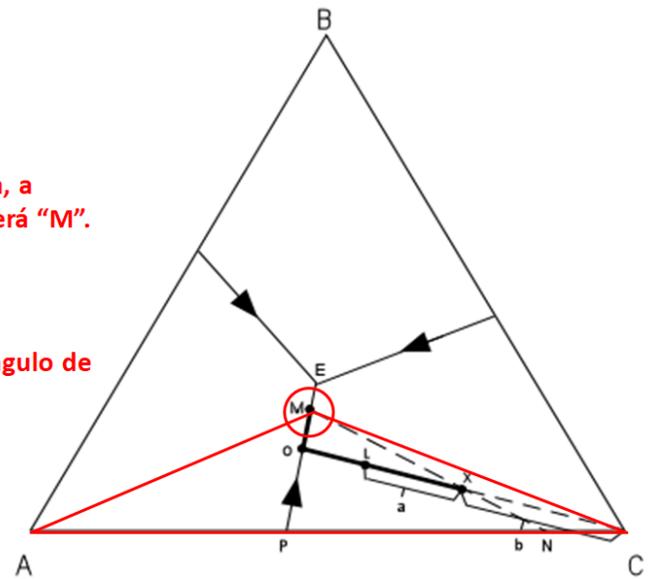
chegando no eutético ternário

caminho inteiro

comentário final

A uma dada temperatura, a composição do líquido será "M".

Podemos desenhar o triângulo de correlação A-M-C



# E mais sobre ternários

## SEQUÊNCIA DE TEMPERATURAS

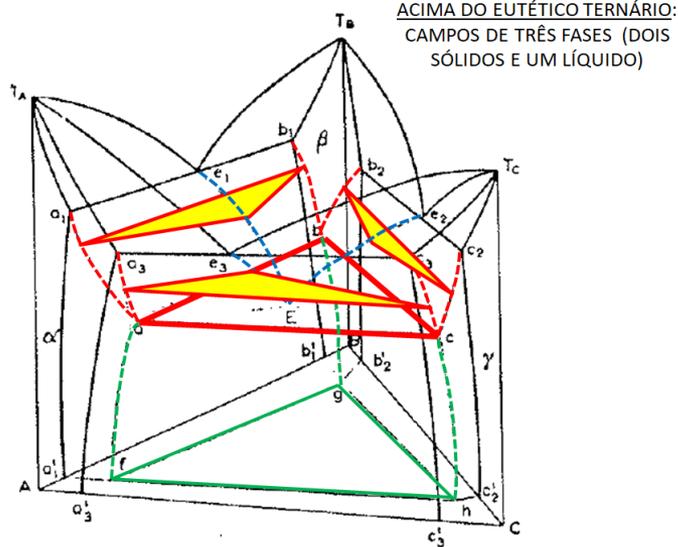
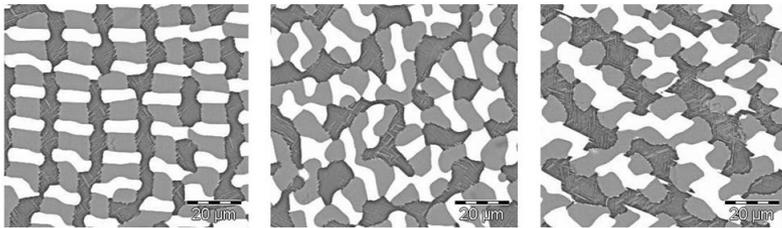


Figura do Prince, com acréscimo de tudo que for colorido

## EXEMPLOS DE MICROESTRUTURAS COM EUTÉTICOS TERNÁRIOS



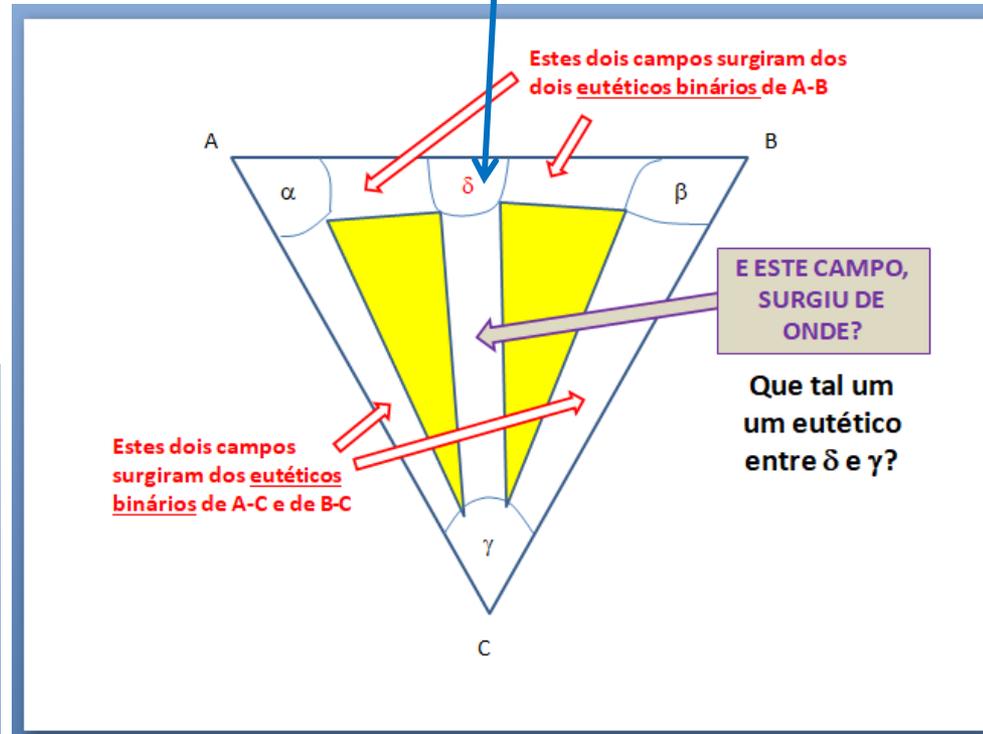
Example of three eutectic morphologies found on the same cross section of the same sample.

White phase is Ag<sub>2</sub>Al,  
Light gray phase is Al<sub>2</sub>Cu  
Darker phase with precipitation is solid solution aluminum.

**Comentário 1:** Não se observa uma fase primária, nem eutéticos com apenas duas fases. Assim, a composição desta liga deve ser exatamente a do líquido eutético ternário.

<http://www.uab.edu/engineering/metals/industry/eutectic>

## Fase intermetálica

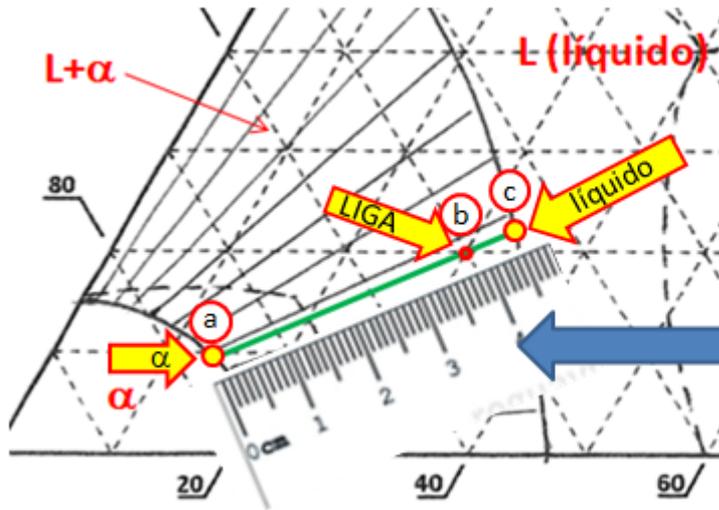


Estes dois campos surgiram dos eutéticos binários de A-C e de B-C

ESTE CAMPO, SURTIU DE ONDE?

Que tal um eutético entre  $\delta$  e  $\gamma$ ?

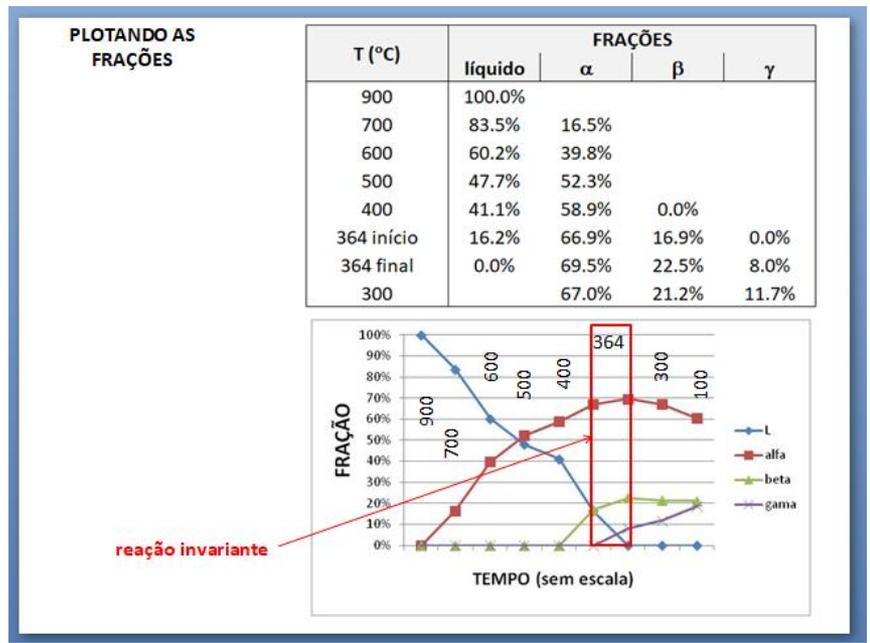
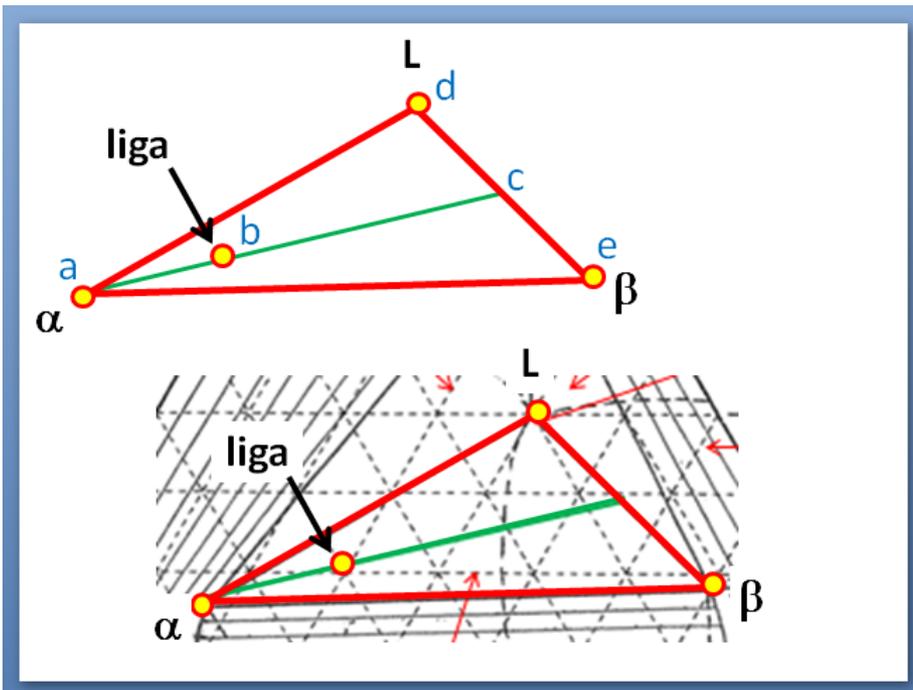
# E mais sobre ternários



Para determinar as frações das fases  $\alpha$  e líquido (regra da alavanca), utilizamos as três composições.

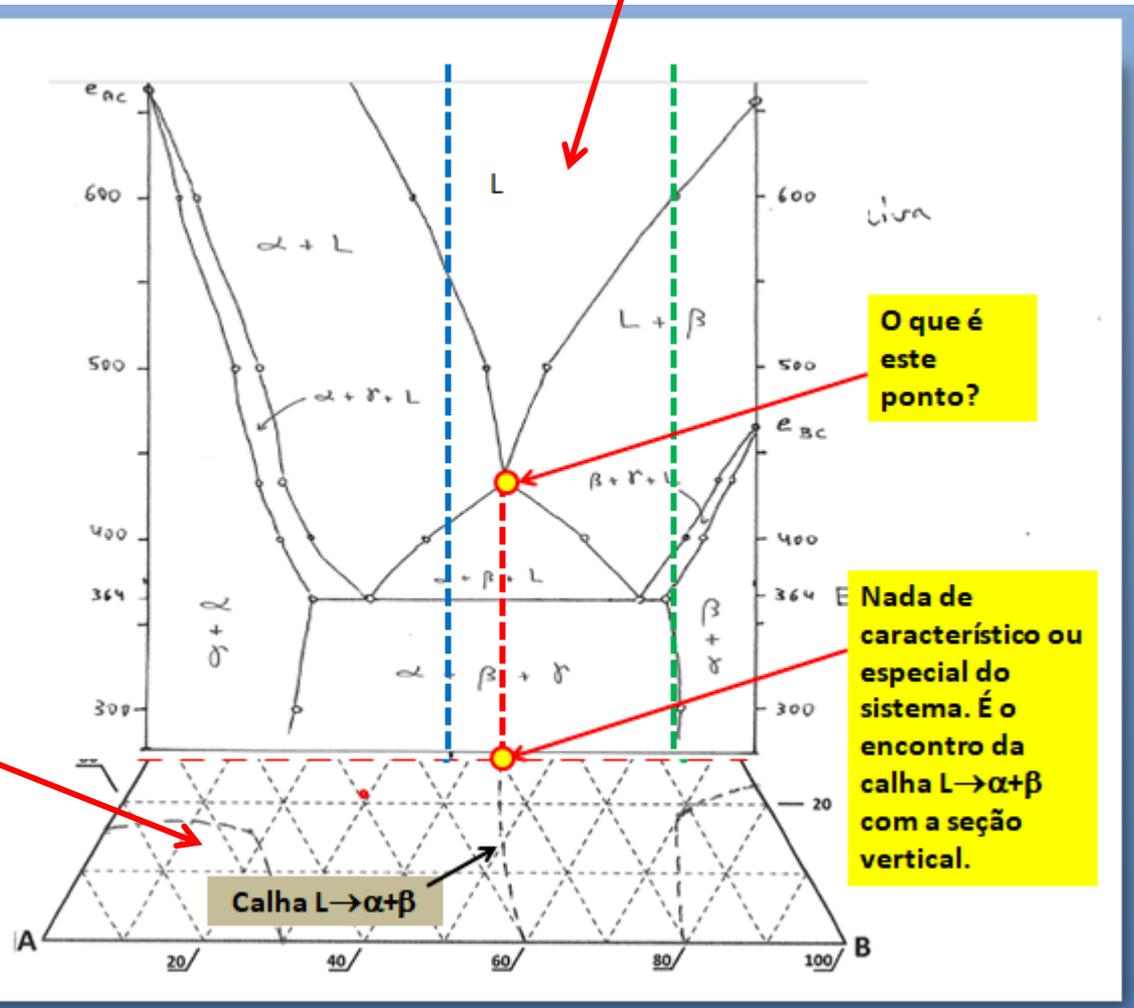
Poderíamos fazer isto analiticamente (utilizando matrizes, por exemplo), mas é mais simples medirmos as distâncias com uma régua.

Regra da alavanca



# E mais sobre ternários

Seção vertical



O que é este ponto?

Nada de característico ou especial do sistema. É o encontro da calha  $L \rightarrow \alpha + \beta$  com a seção vertical.

Seção isotérmica

Calha  $L \rightarrow \alpha + \beta$

# VÍDEOS DESTA SÉRIE

diagramas-1-intro-regra\_das\_fases  
diagramas-2-solidificação-fora-de-equilíbrio  
diagramas-3-fundamentos  
diagramas-4-regra\_da\_alavanca-power\_point  
diagramas-5-regra\_da\_alavanca-o\_filme

**binários**

extra – segunda lei da termodinâmica e energia livre de Gibbs

diagramas-6-ternários-1  
diagramas-7-ternários-2  
diagramas-8-ternários-3....

**ternários**

obrigado