

# Diagramas de Equilíbrio

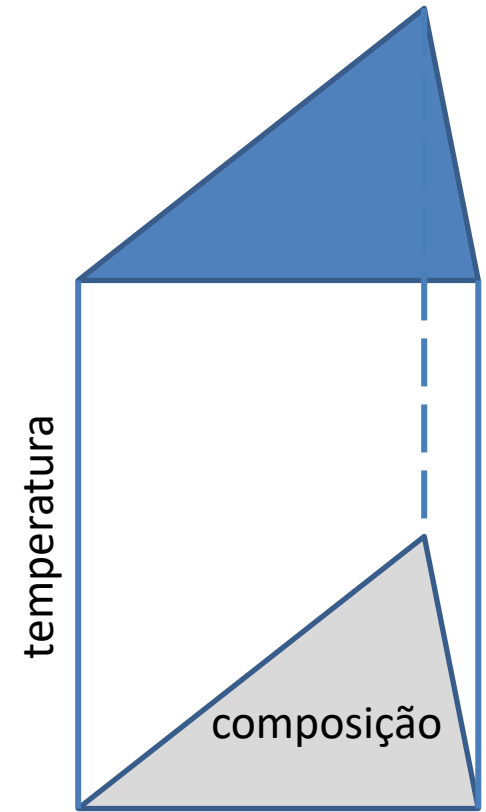
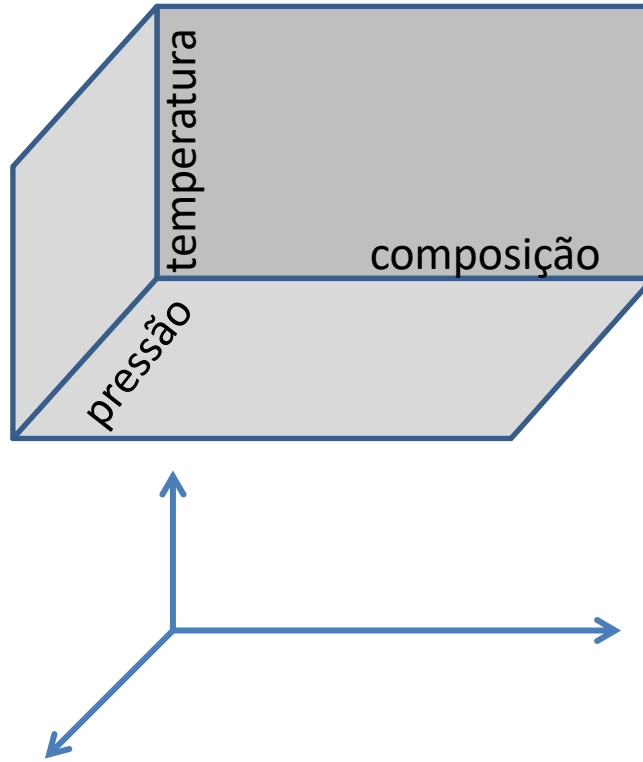
Introdução. Regra das Fases.

Augusto Camara Neiva

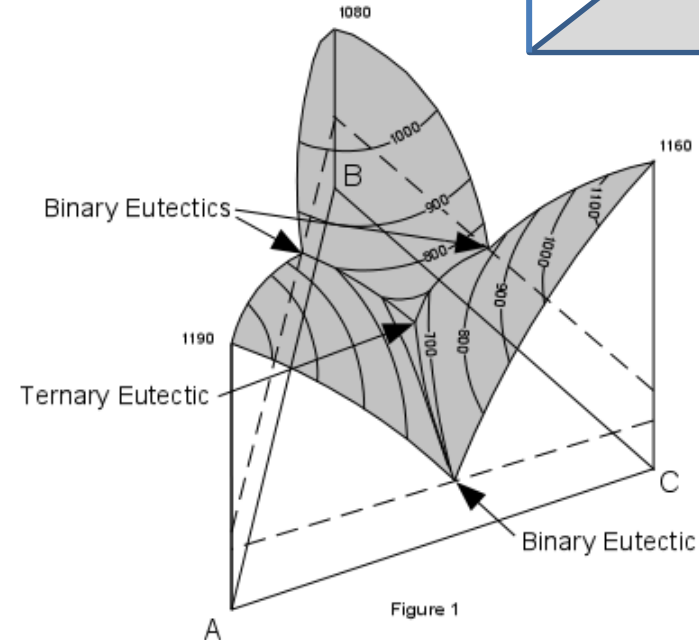
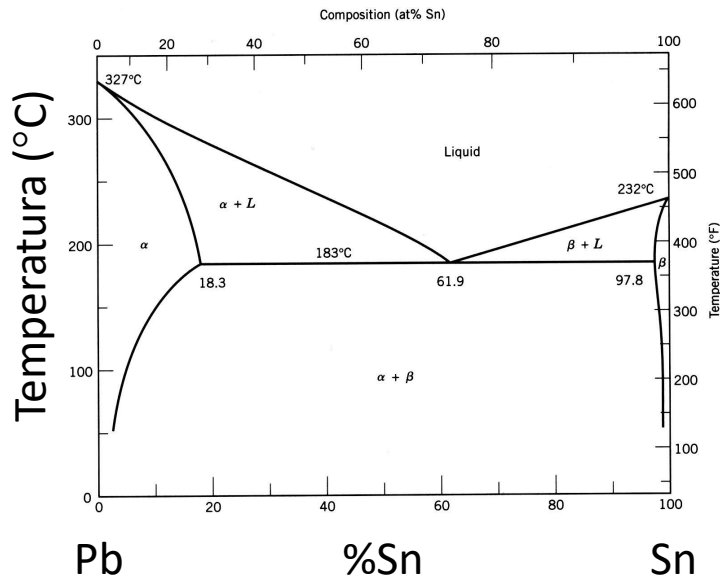
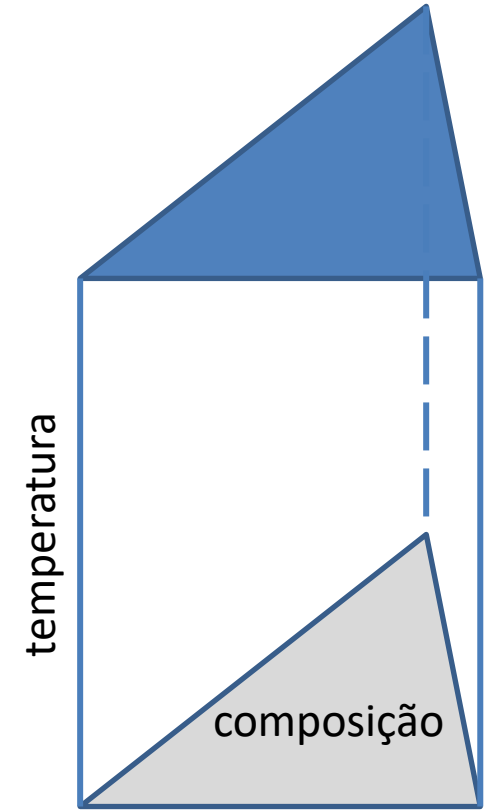
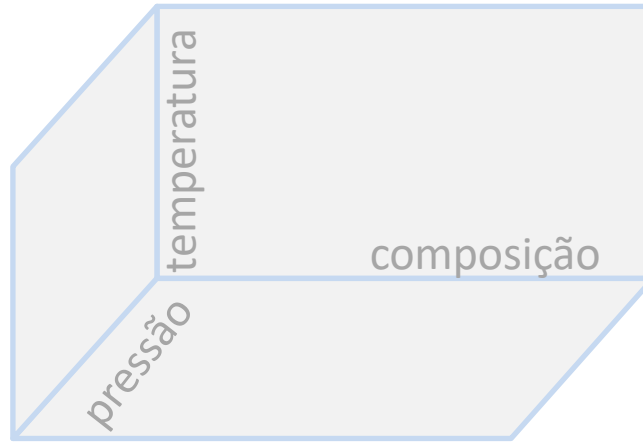
Escola Politécnica da USP



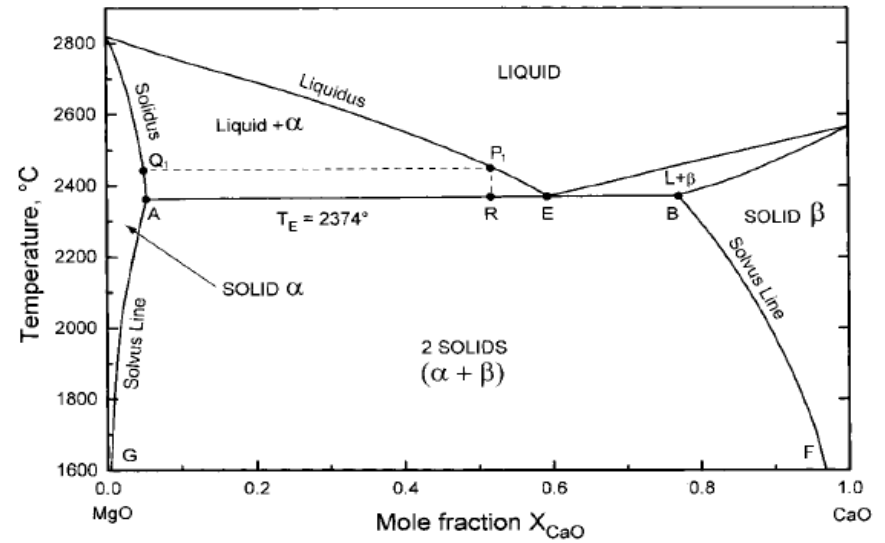
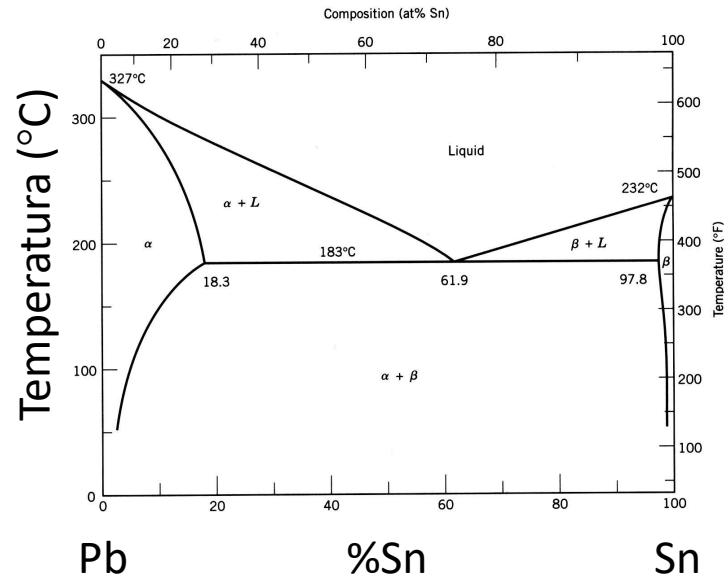
Quais tipos de diagramas de equilíbrio (ou “diagramas de fases”) serão abordados nestas apresentações?



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



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



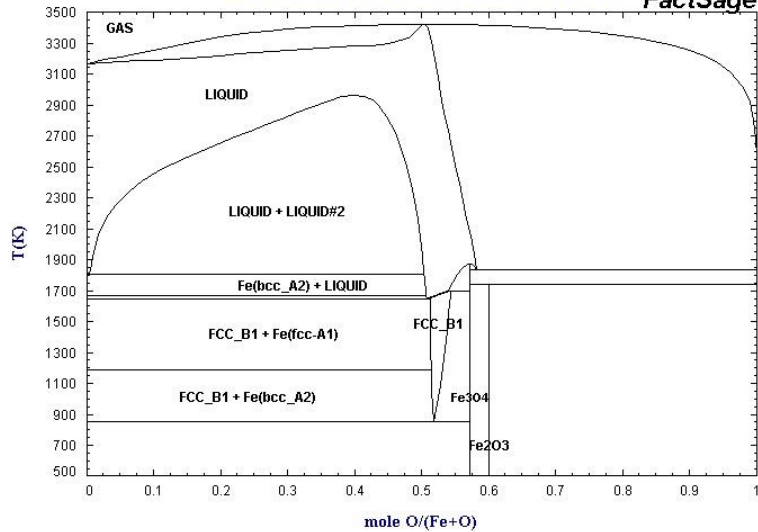
MgO-CaO

Fe-O  
(redução de minérios)

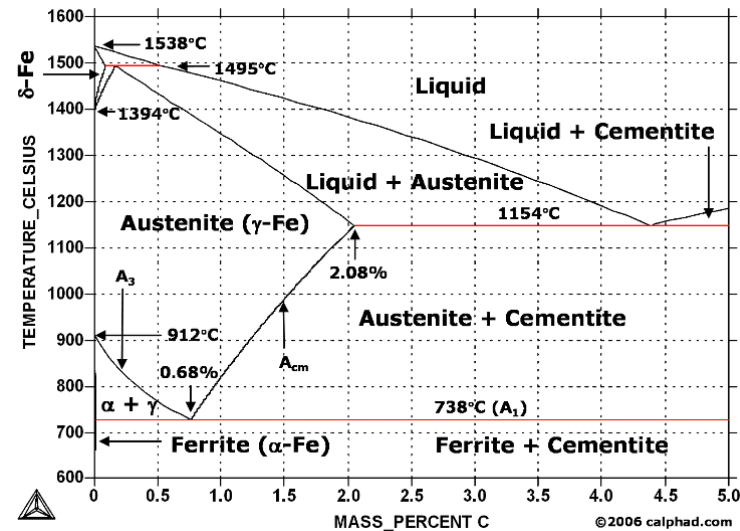
Fe - O

Data from SGnucl - SGTE nuclear database (2004)

FactSage



Fe-C  
(microestrutura de aços)



## DOIS COMENTÁRIOS:

### 1) SÓ TEREMOS EXEMPLOS COM TEMPERATURA? E A PRESSÃO, COMO É QUE FICA?

Para sólidos e líquidos, o efeito da pressão é pequeno. Para gases, é enorme. A maioria dos exemplos deste curso será para sólidos e líquidos, com pressão fixa (atmosférica, usualmente).

### 2) SÓ DOIS COMPONENTES?

A maioria dos materiais tem mais que dois elementos. Alguns elementos são propositais, outros são impurezas. Diagramas com dois ou três elementos são muito utilizados. Começaremos com diagramas binários (dois elementos ou dois componentes).



# ENGENHARIA DE MATERIAIS (metálicos, cerâmicos e poliméricos)

DESENVOLVIMENTO E SELEÇÃO DE MATERIAIS

DESENVOLVIMENTO E SELEÇÃO DE PROCESSOS

MATÉRIAS-PRIMAS

PROCESSO

PRODUTO

USO

PROCESSAMENTO DE MINÉRIOS  
REDUÇÃO  
REFINO

FUNDIÇÃO  
SINTERIZAÇÃO  
TRANSFORMAÇÃO MECÂNICA  
TRATAMENTOS TÉRMICOS  
ELETRODEPOSIÇÃO  
MANUFATURA ADITIVA  
NANOTECNOLOGIA  
etc

GEOMETRIA  
MICROESTRUTURA

ANÁLISE DE FALHAS  
CORROSÃO

CARACTERIZAÇÃO



# ENGENHARIA DE MATERIAIS (metálicos, cerâmicos e poliméricos)

DESENVOLVIMENTO E SELEÇÃO DE MATERIAIS

DESENVOLVIMENTO E SELEÇÃO DE PROCESSOS

MATÉRIAS-PRIMAS

PROCESSO

PRODUTO

USO

PROCESSAMENTO DE MINÉRIOS  
REDUÇÃO  
REFINO

FUNDIÇÃO  
SINTERIZAÇÃO

TRANSFORMAÇÃO MECÂNICA

TRATAMENTOS TÉRMICOS  
ELETRODEPOSIÇÃO  
MANUFATURA ADITIVA  
NANOTECNOLOGIA  
etc

GEOMETRIA

MICROESTRUTURA

ANÁLISE DE FALHAS  
CORROSÃO

CARACTERIZAÇÃO

**DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO SÃO UTILIZADOS EM TODOS ESTES CAMPOS**



# ENGENHARIA DE MATERIAIS (metálicos, cerâmicos e poliméricos)

DESENVOLVIMENTO E SELEÇÃO DE MATERIAIS

DESENVOLVIMENTO E SELEÇÃO DE PROCESSOS

MATÉRIAS-PRIMAS

PROCESSO

PRODUTO

USO

PROCESSAMENTO DE MINÉRIOS  
REDUÇÃO

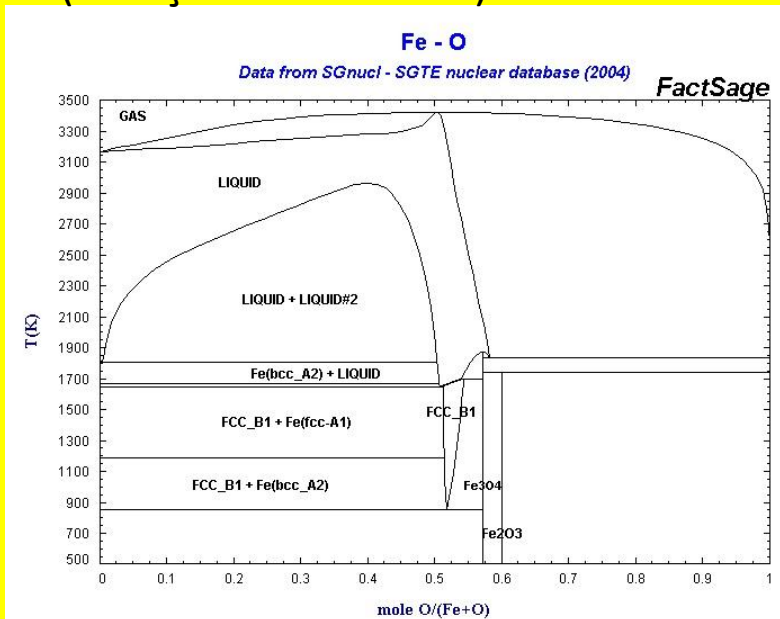
FUNDIÇÃO  
SINTERIZAÇÃO  
TRANSFORMAÇÃO MECÂNICA

GEOMETRIA  
MICROESTRUTURA

ANÁLISE DE FALHAS  
CORROSÃO

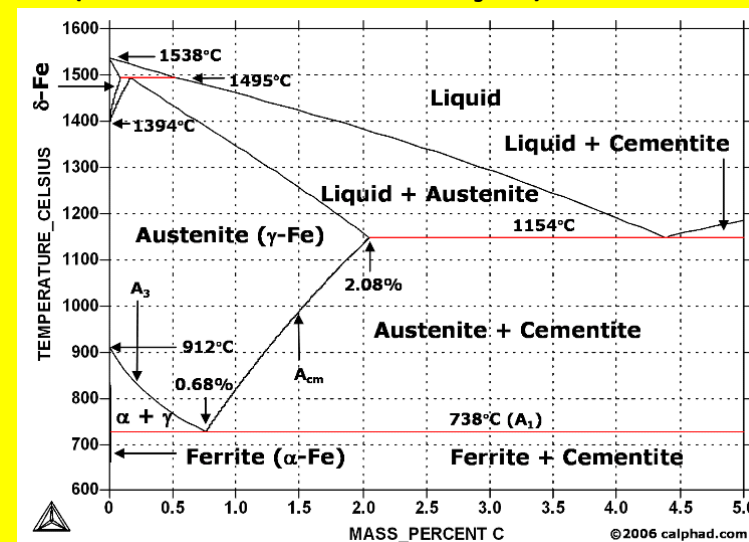
R

Fe-O  
(redução de minérios)



CARACTERIZAÇÃO

Fe-C  
(microestrutura de aços)





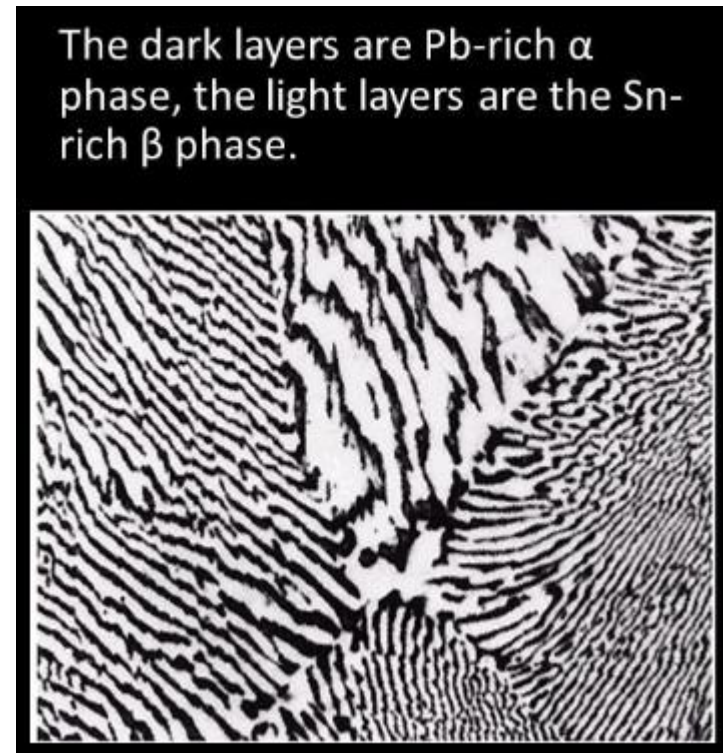
## O que é uma fase

Nas ciências físicas, **uma fase é uma região do espaço** (um sistema termodinâmico) **ao longo da qual todas as propriedades físicas de um material são essencialmente uniformes**. Exemplos de propriedades físicas incluem densidade, índice de refração, magnetização e composição química.

Wikipedia

## MICROESTRUTURA

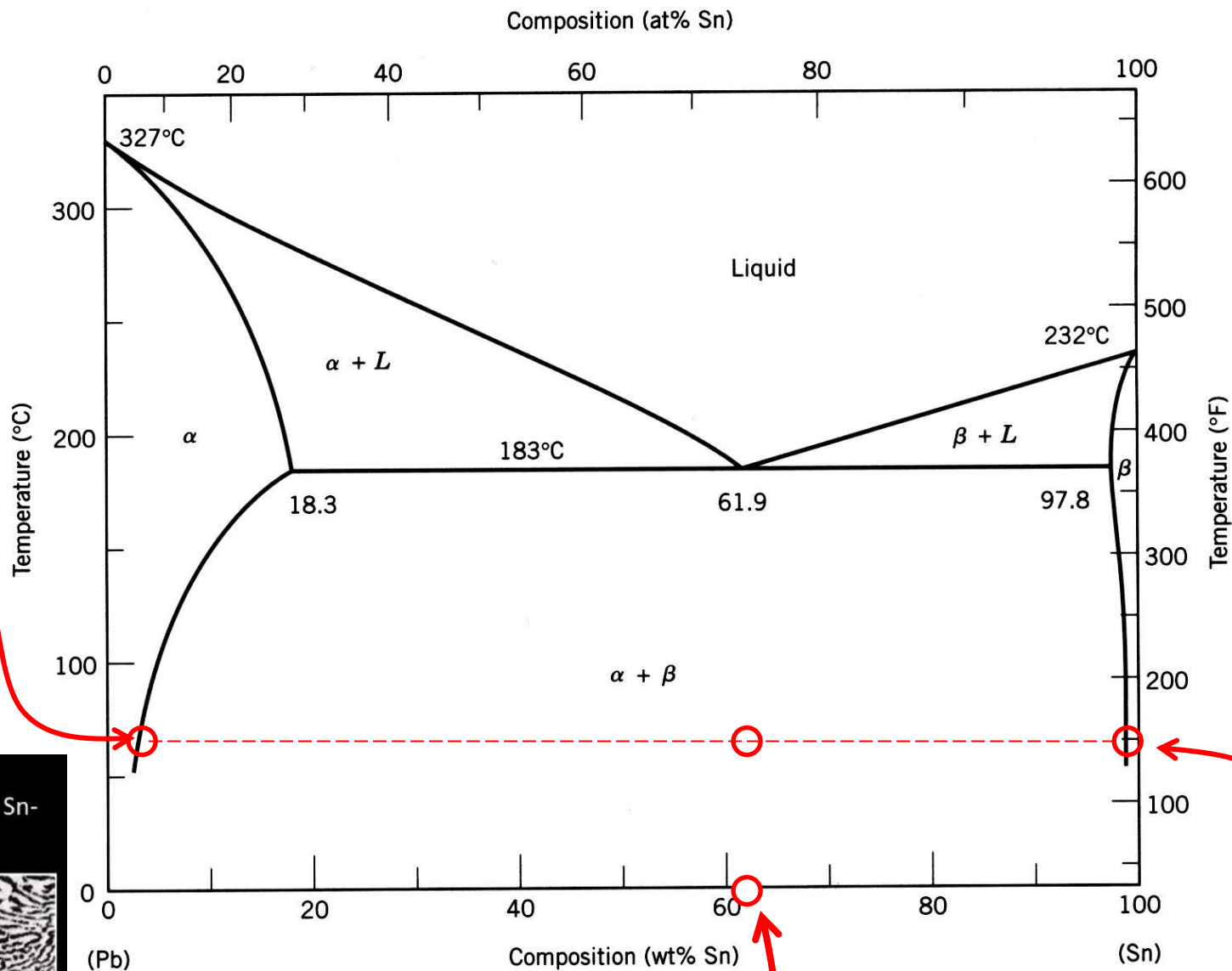
DUAS FASES →



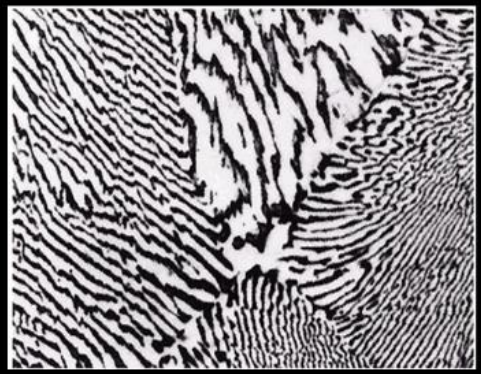
<https://slideplayer.com/slide/6095130/>



fase escura  
( $\alpha$ , CFC)



The dark layers are Pb-rich  $\alpha$  phase, the light layers are the Sn-rich  $\beta$  phase.



composição média da liga

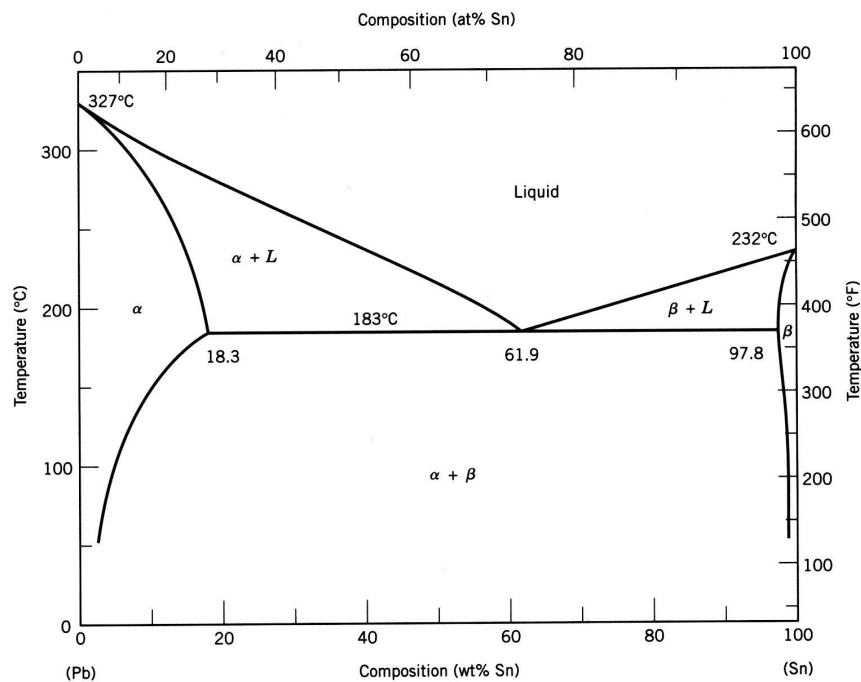
fase clara  
( $\beta$ , CCC)



# REPETINDO: Começaremos com diagramas binários (dois elementos ou dois componentes).

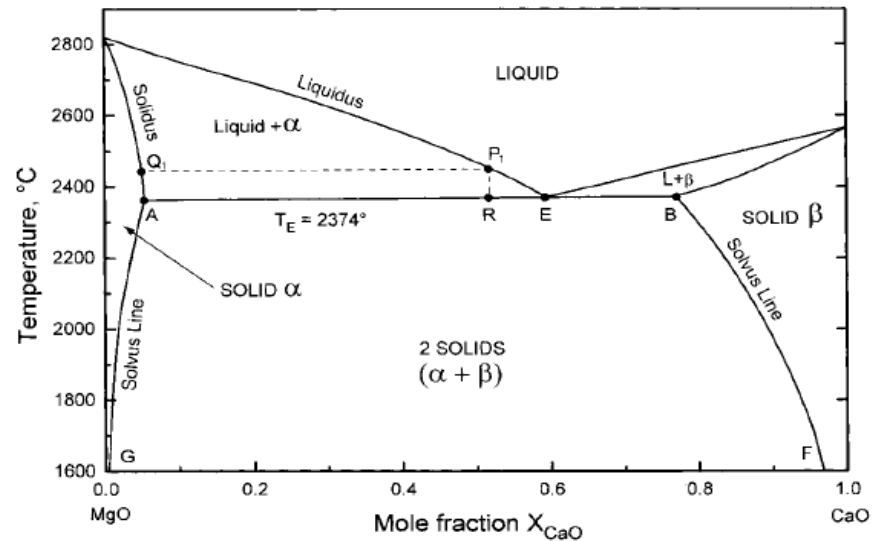


como assim?



## Pb-Sn

(componentes elementares)

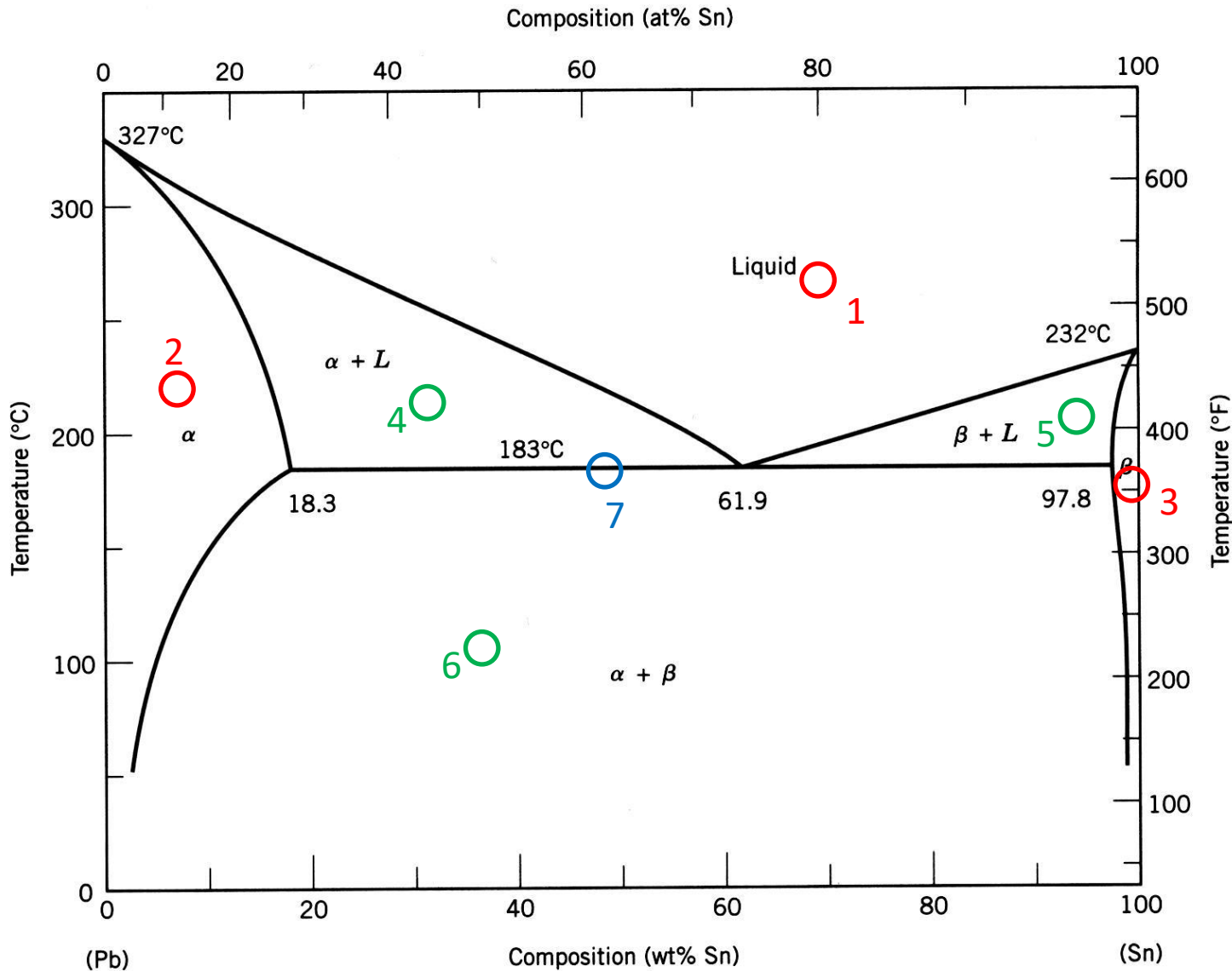


## MgO-CaO

Na verdade, trata-se de uma seção do sistema ternário Mg-Ca-O, com uma restrição de composição.



# CAMPOS DO DIAGRAMA



**Pontos 1, 2 e 3:**  
campos de uma  
fase

**Pontos 4, 5 e 6:**  
campos de duas  
fases

**Ponto 7:**  
campo de  
três fases



# LIMITE DE SOLUBILIDADE

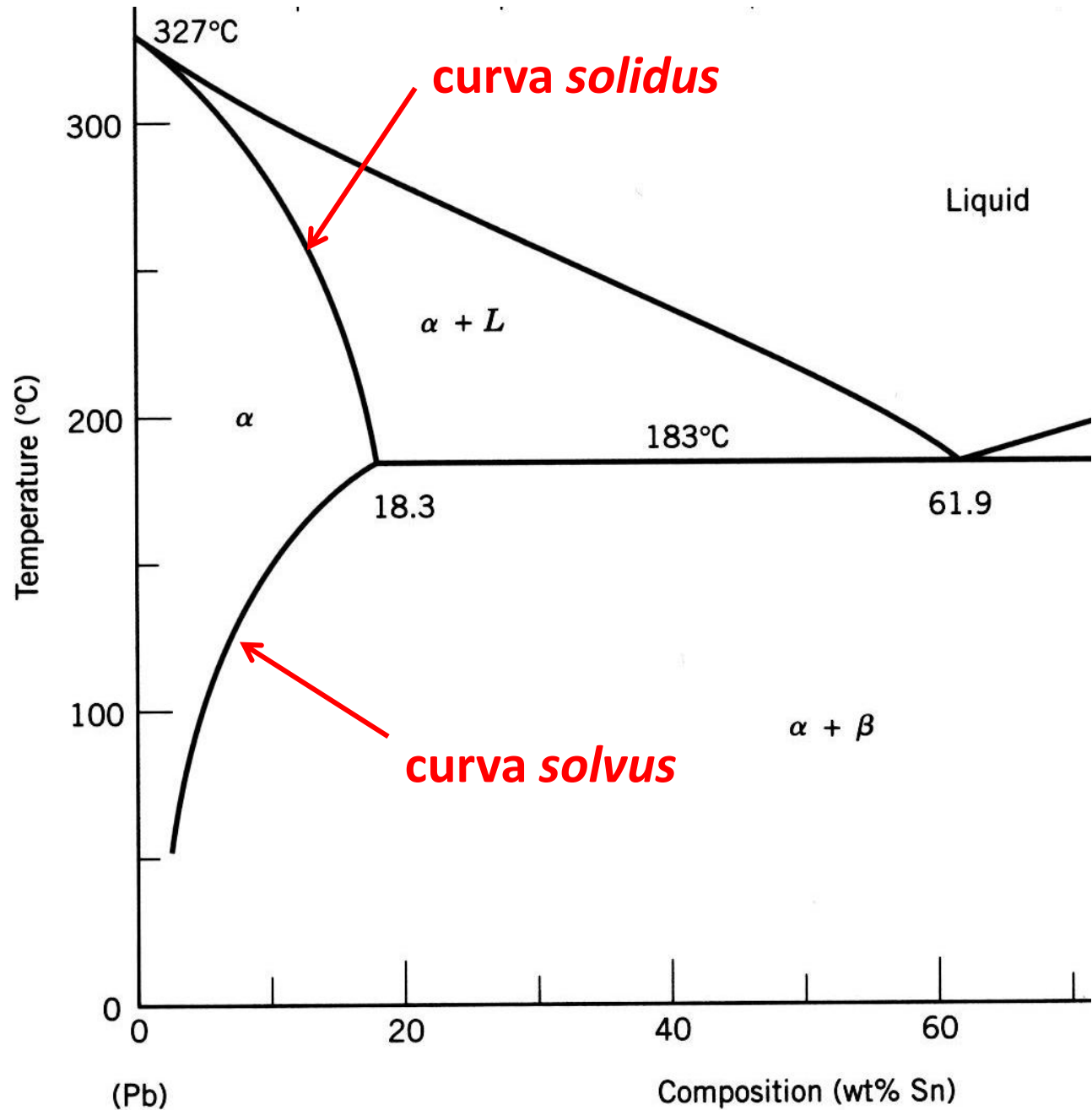
## CAMPOS SÓLIDOS DE UMA FASE

Por exemplo, campo  $\alpha$ .

A fase  $\alpha$  é um sólido CFC formado por Pb puro (0%Sn) ou Pb com um pouco de átomos dissolvidos de Sn.

Qual o **limite de solubilidade** de Sn em  $\alpha$ ?

Depende da temperatura. É dado pelas curvas *solidus* e *solvus*.



# LIMITE DE SOLUBILIDADE

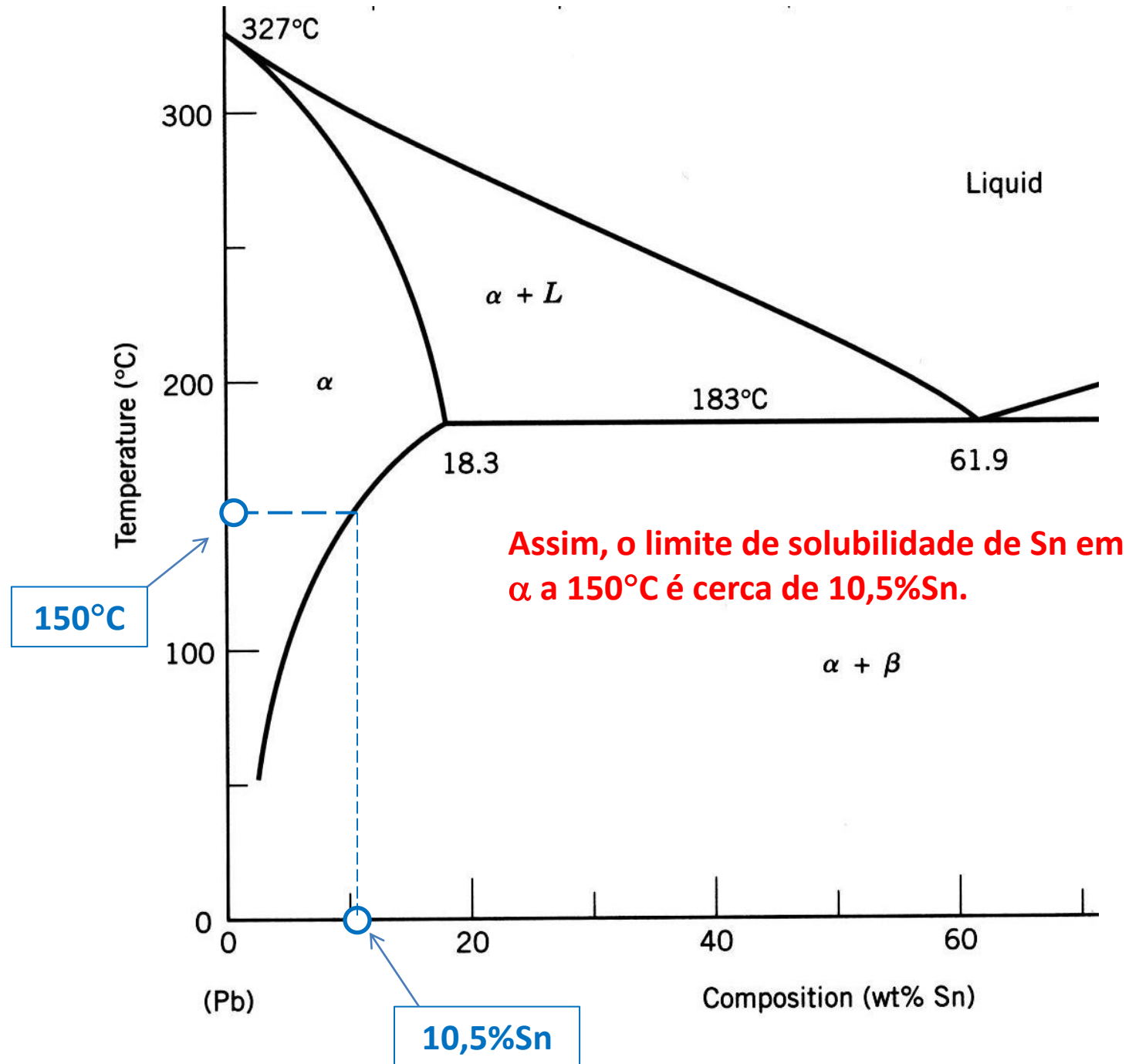
## CAMPOS SÓLIDOS DE UMA FASE

Por exemplo, campo  $\alpha$ .

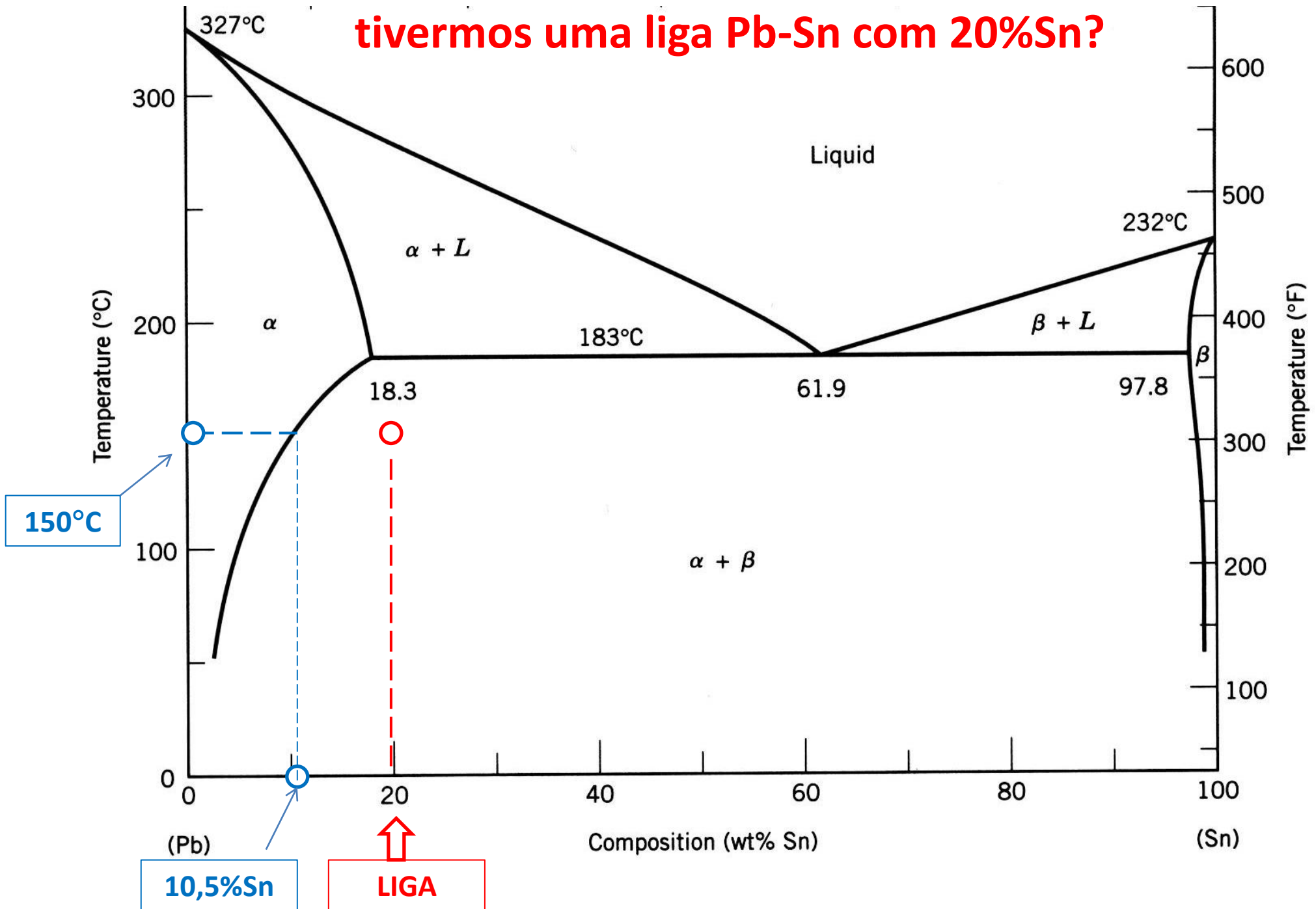
A fase  $\alpha$  é um sólido CFC formado por Pb puro (0%Sn) ou Pb com um pouco de átomos dissolvidos de Sn.

Qual o **limite de solubilidade** de Sn em  $\alpha$ ?

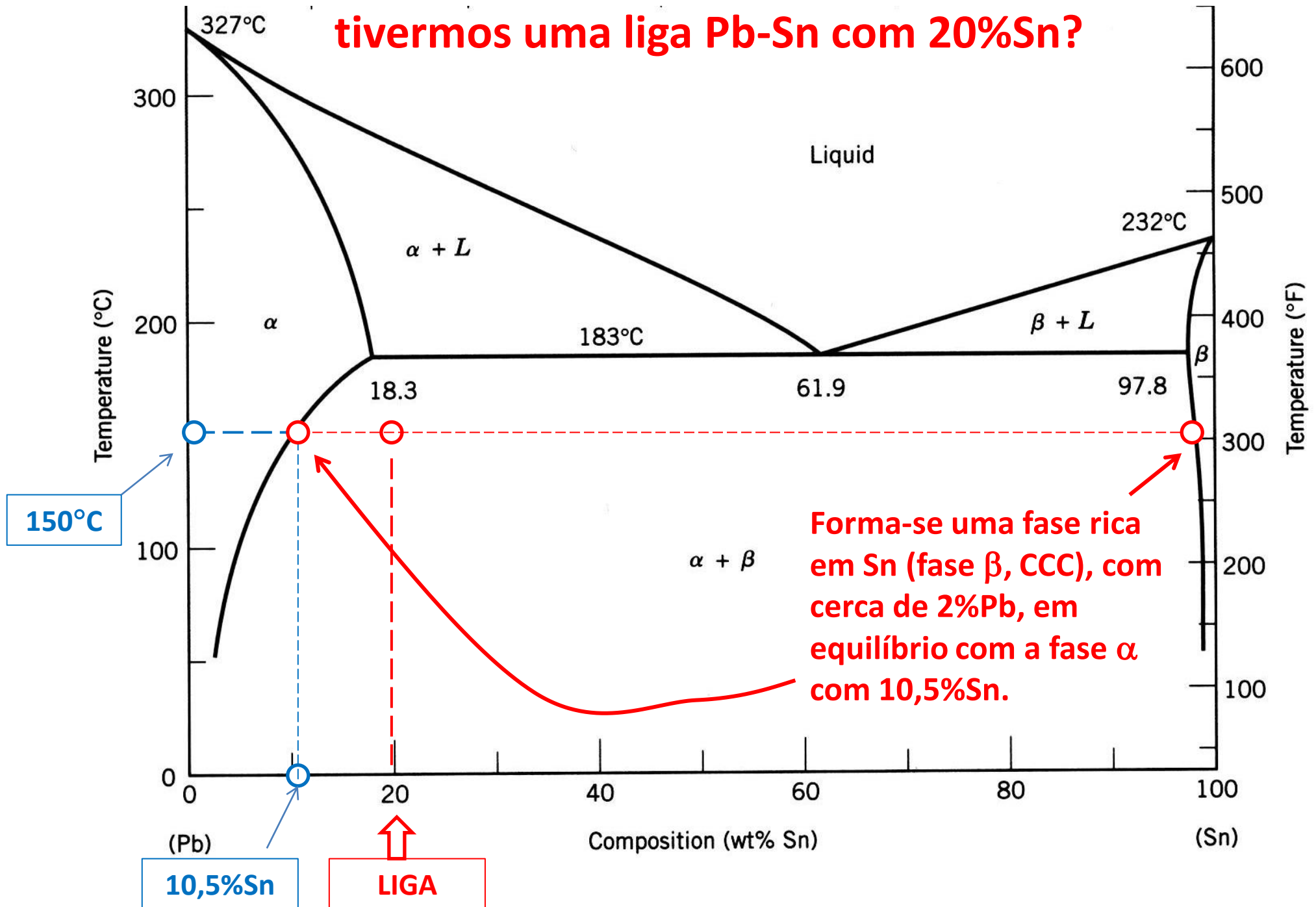
Depende da temperatura. É dado pelas curvas *solidus* e *solvus*.



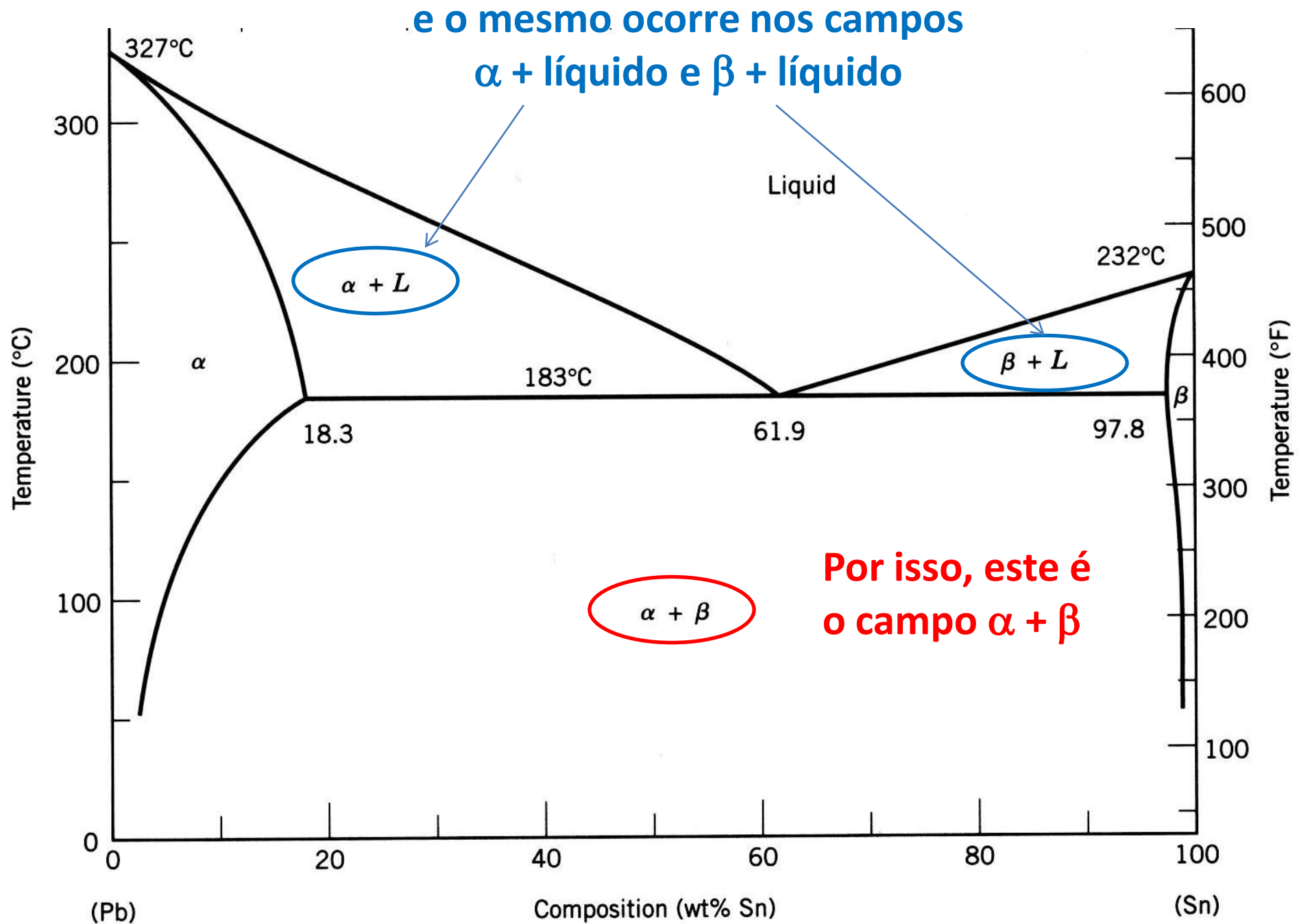
# O que acontece com o Sn restante se tivermos uma liga Pb-Sn com 20%Sn?



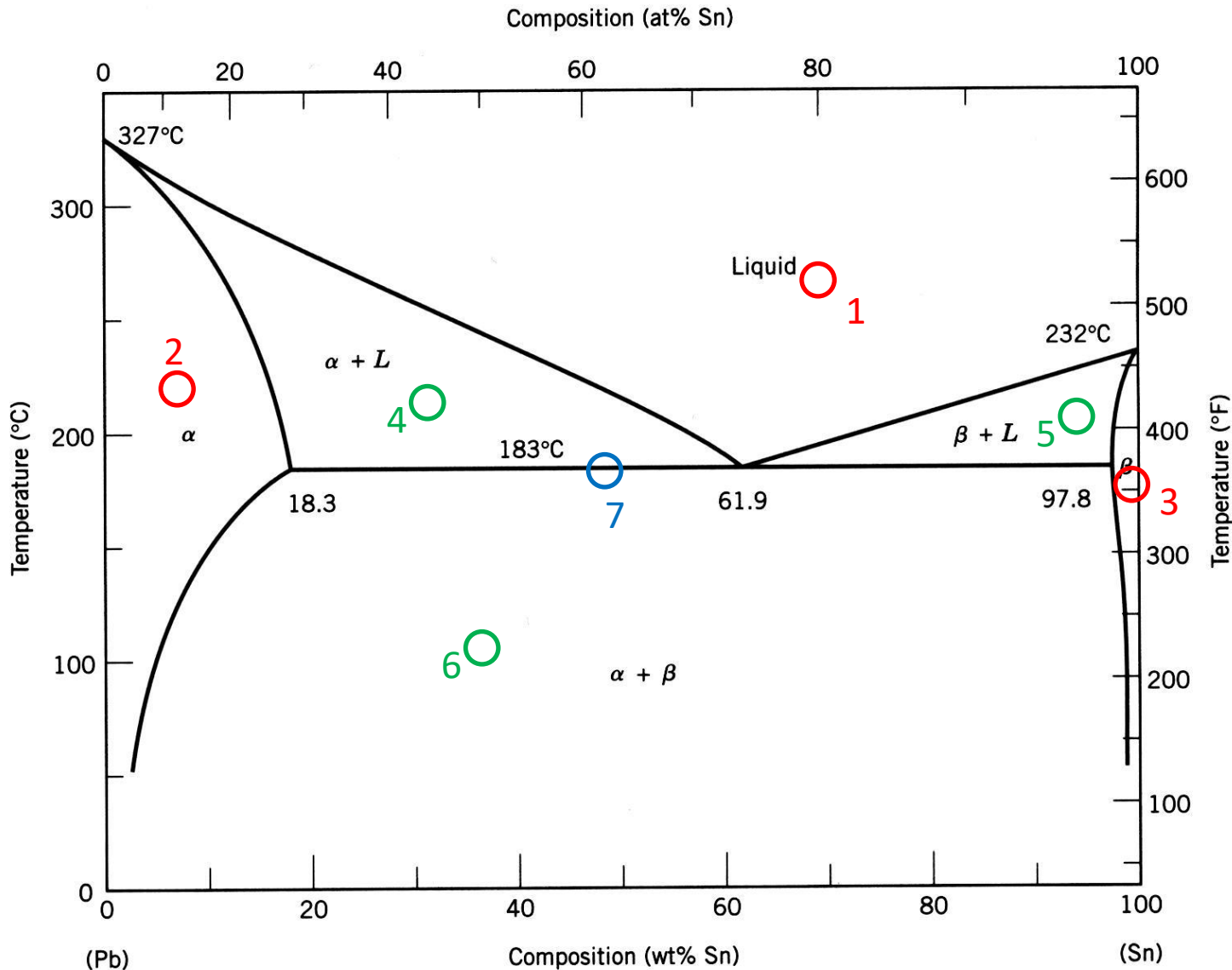
# O que acontece com o Sn restante se tivermos uma liga Pb-Sn com 20%Sn?







# CAMPOS DO DIAGRAMA



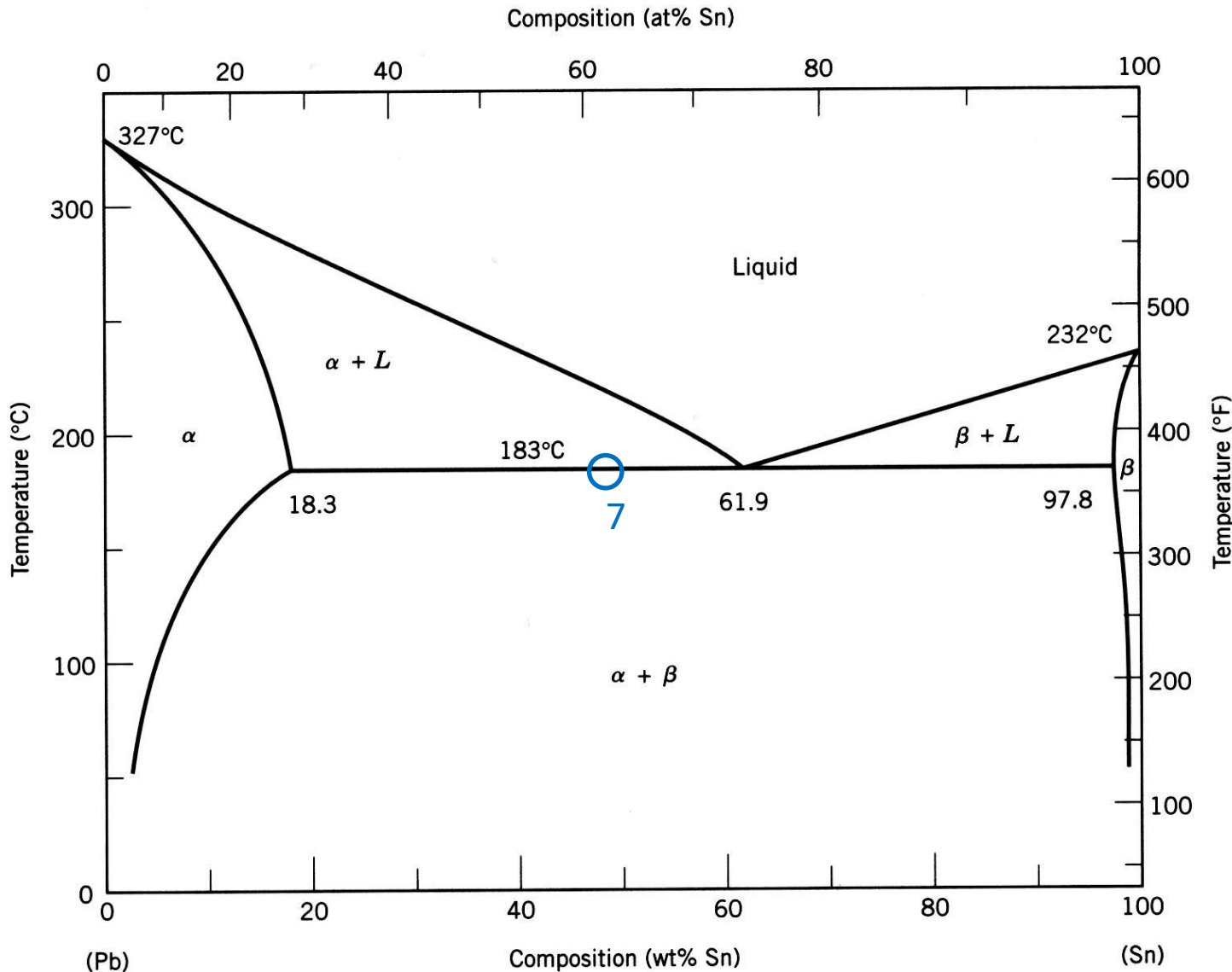
**Pontos 1, 2 e 3:**  
campos de uma  
fase

**Pontos 4, 5 e 6:**  
campos de duas  
fases

**Ponto 7:**  
campo de  
três fases



# CAMPOS DO DIAGRAMA



Pontos 1, 2 e 3:  
campos de uma  
fase

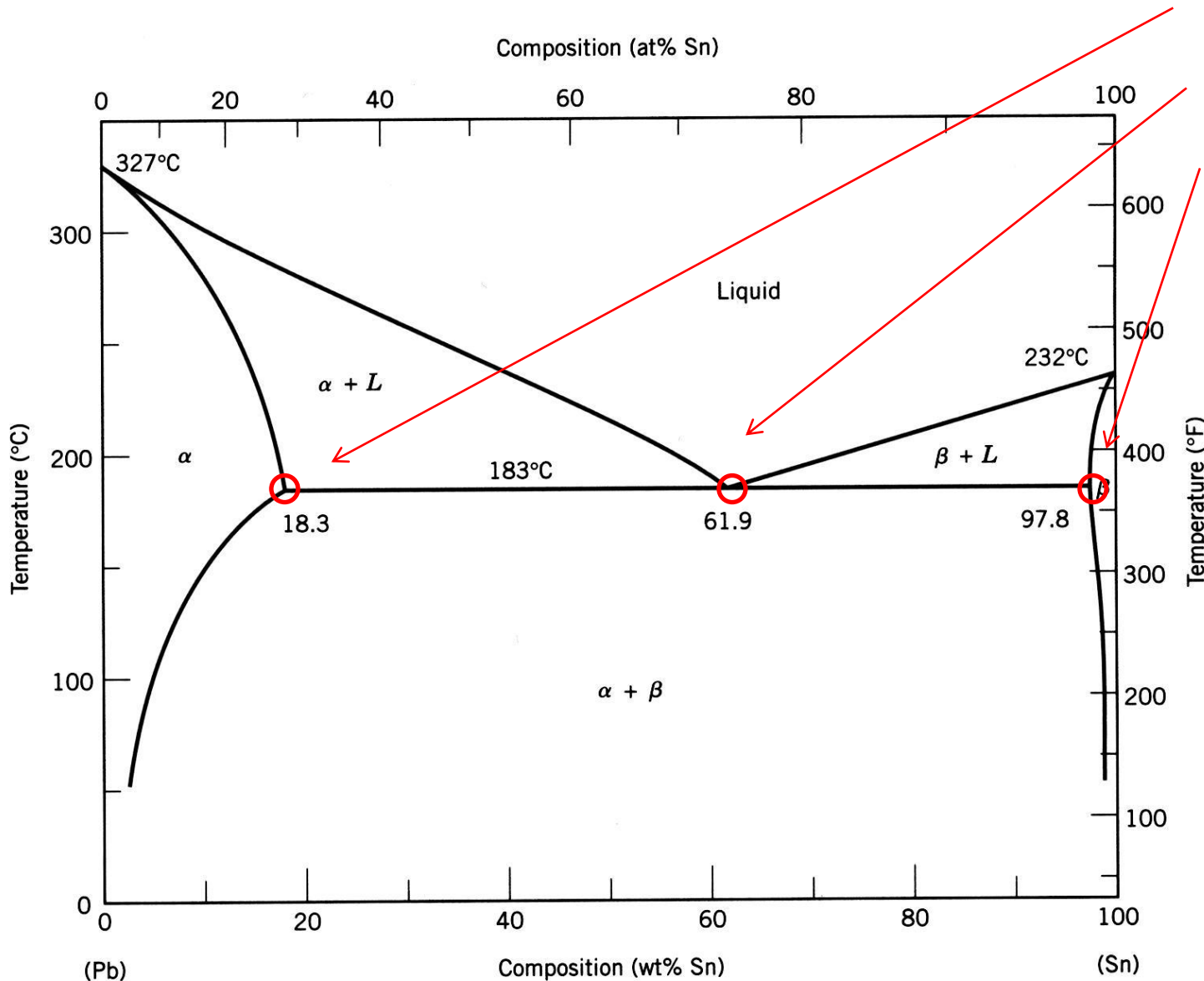
Pontos 4, 5 e 6:  
campos de duas  
fases

**Ponto 7:**  
campo de  
três fases

**ONDE ESTÁ  
ESTE CAMPO?**



# CAMPOS DO DIAGRAMA



O campo 7 na verdade corresponde aos três pontos vermelhos: fases  $\alpha$ ,  $\beta$  e L, com composições fixas, na temperatura de 183°

Ponto 7:  
campo de três fases

**ONDE ESTÁ ESTE CAMPO?**



# EXEMPLO DE SOLIDIFICAÇÃO: LIGA COM 30%Sn

Partimos de um líquido a, digamos, 300°C.

A cerca de 255 °C, começa a se formar a fase  $\alpha$ , com cerca de 12%Sn (reação  $L \Rightarrow \alpha$ ).

À medida que a temperatura decresce, a quantidade de  $\alpha$  aumenta (v. Regra da Alavanca, mais adiante).

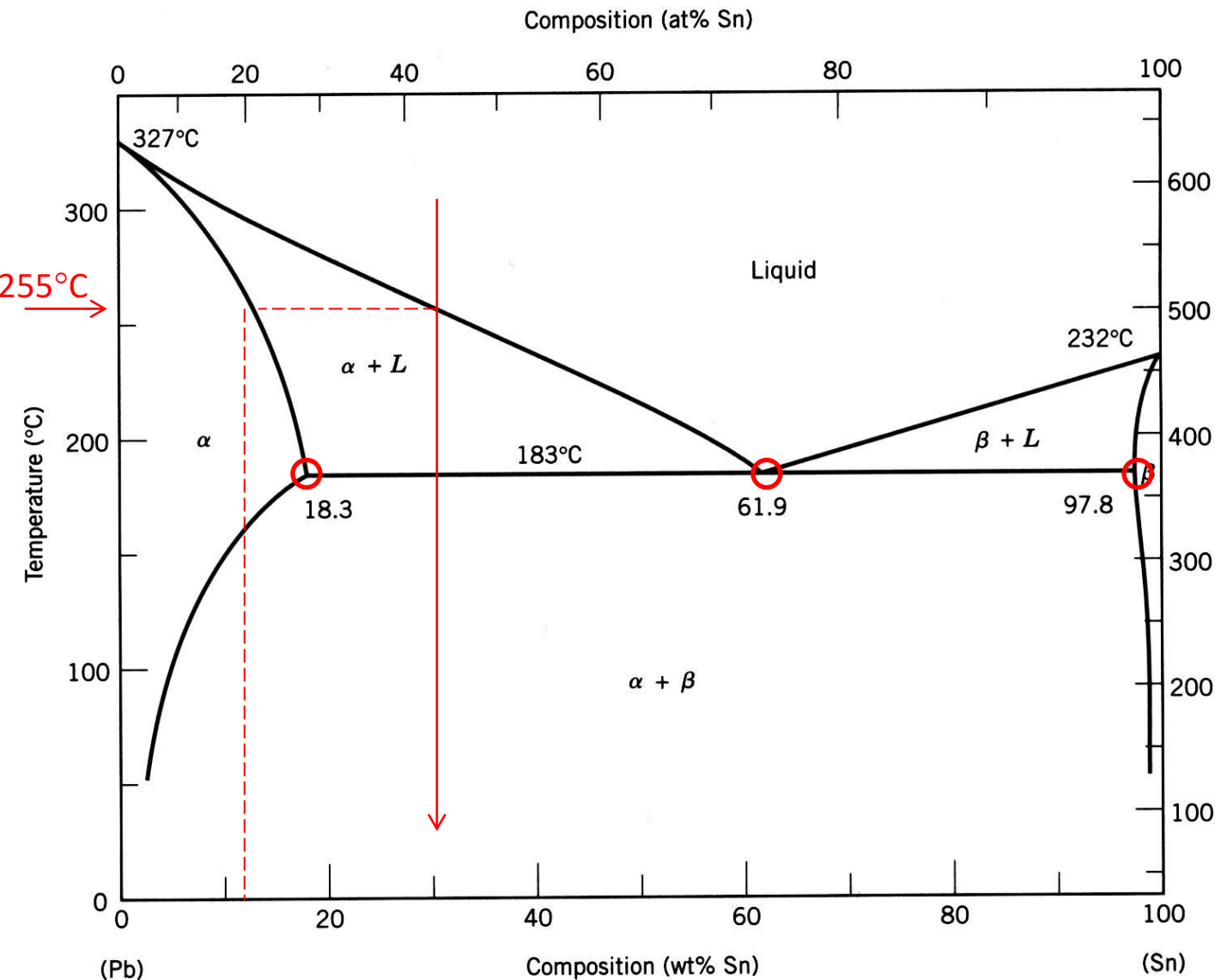
Quando chegamos a 183°C, a quantidade de  $\alpha$  é cerca de 73%, e a de líquido é o restante, 27%.

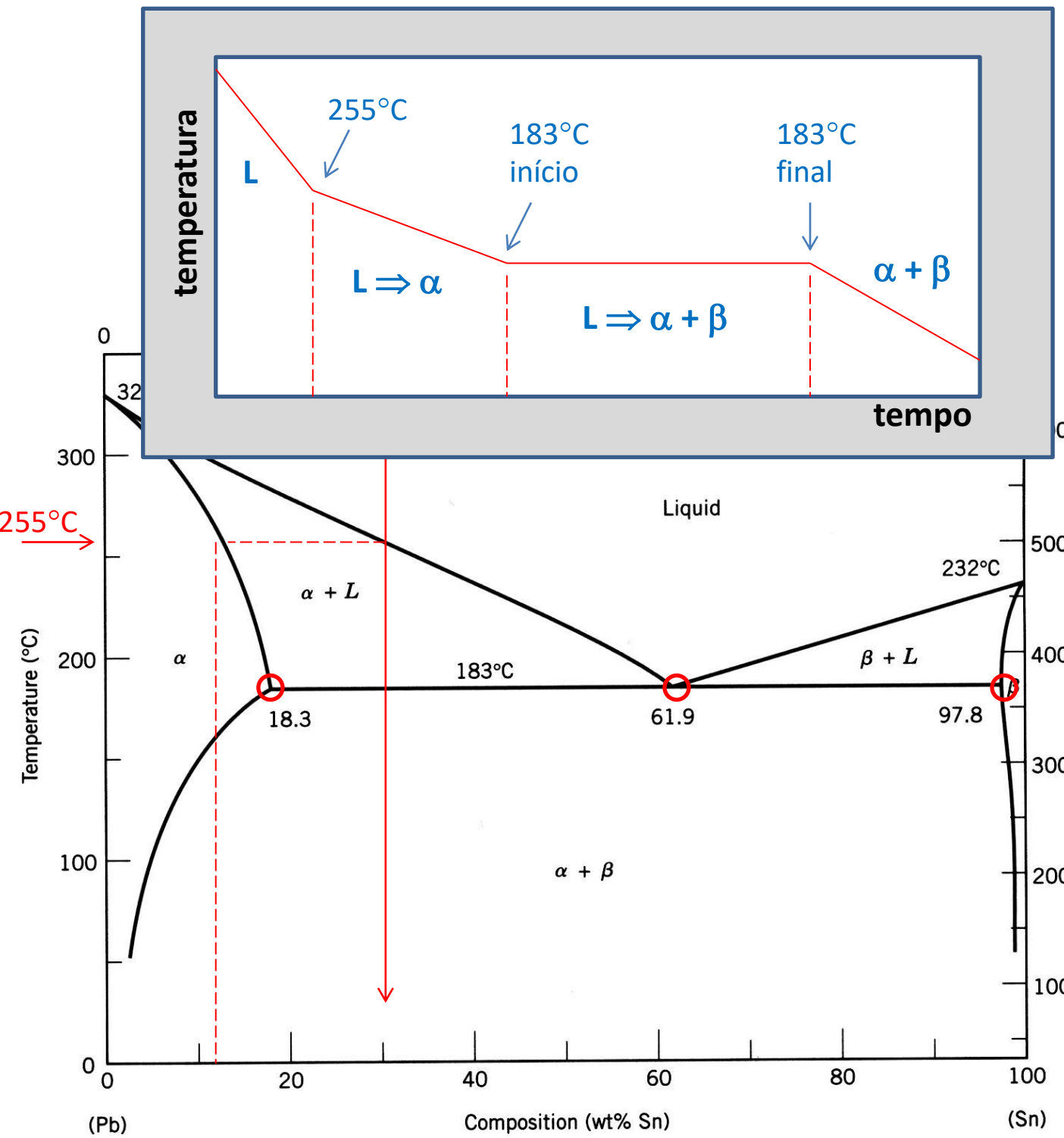
Entretanto, logo abaixo, só teremos sólidos:  $\alpha$  e  $\beta$ .

Não podemos passar instantaneamente de uma situação com 27% de líquido para uma situação sem líquido.

Assim, a temperatura fica fixa em 183°C até o líquido se esgotar, formando-se  $\beta$  e um pouco mais de  $\alpha$ , pela reação:  $L \Rightarrow \alpha + \beta$ .

Abaixo de 183°C, temos apenas  $\alpha + \beta$ .





Partimos de um líquido a, digamos, 300°C.

A cerca de 255 °C, começa a se formar a fase  $\alpha$ , com cerca de 12%Sn (reação  $L \Rightarrow \alpha$ ).

À medida que a temperatura decresce, a quantidade de  $\alpha$  aumenta (v. Regra da Alavanca, mais adiante).

Quando chegamos a 183°C, a quantidade de  $\alpha$  é cerca de 73%, e a de líquido é o restante, 27%.

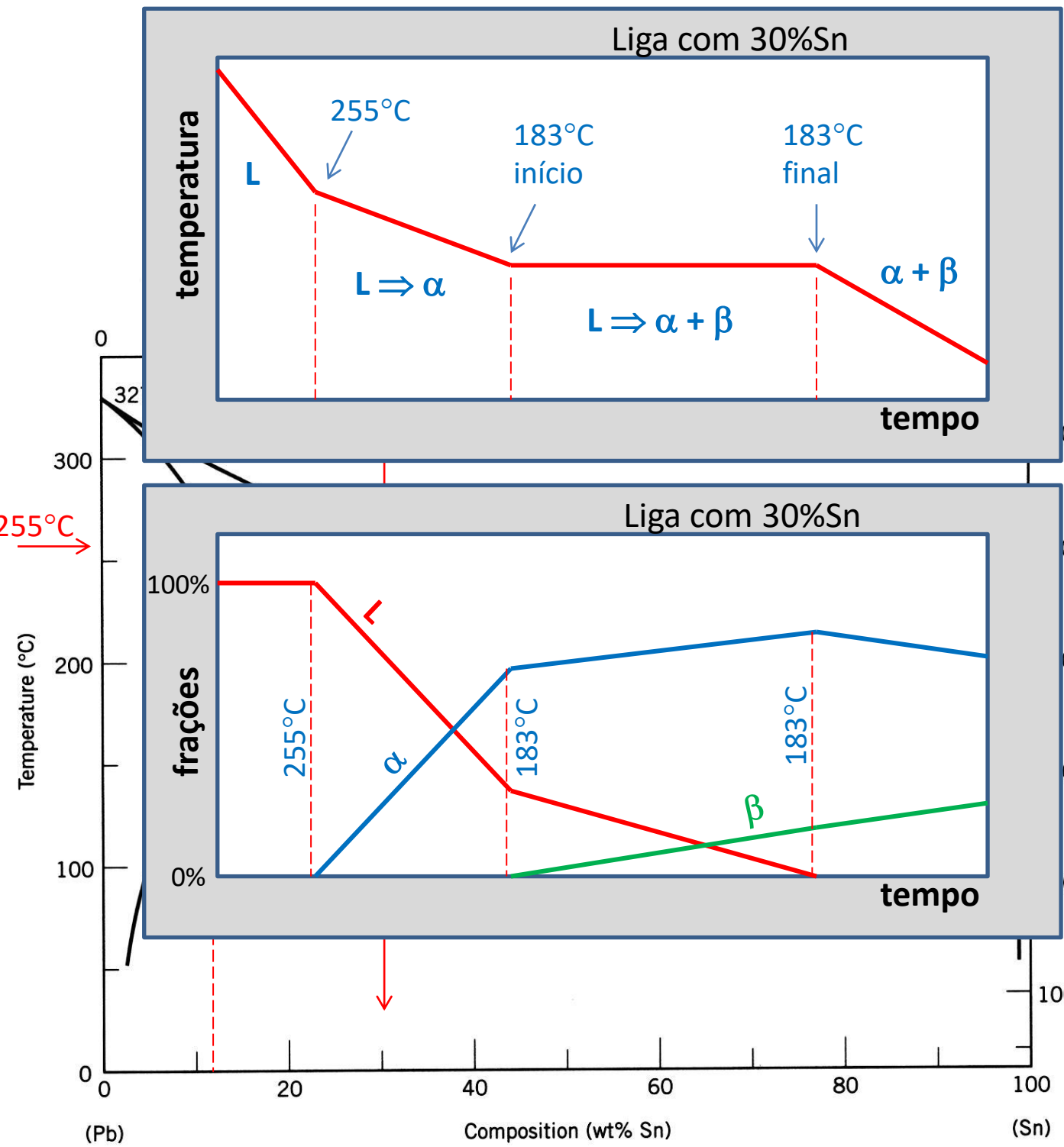
Entretanto, logo abaixo, só teremos sólidos:  $\alpha$  e  $\beta$ .

Não podemos passar instantaneamente de uma situação com 27% de líquido para uma situação sem líquido.

Assim, a temperatura fica fixa em 183°C até o líquido se esgotar, formando-se  $\beta$  e um pouco mais de  $\alpha$ , pela reação:  $L \Rightarrow \alpha + \beta$ .

Abaixo de 183°C, temos apenas  $\alpha + \beta$ .





Partimos de um líquido a, digamos, 300°C.

A cerca de 255 °C, começa a se formar a fase α, com cerca de 12%Sn (reação L ⇒ α ).

À medida que a temperatura decresce, a quantidade de α aumenta (v. Regra da Alavanca, mais adiante).

Quando chegamos a 183°C, a quantidade de α é cerca de 73%, e a de líquido é o restante, 27%.

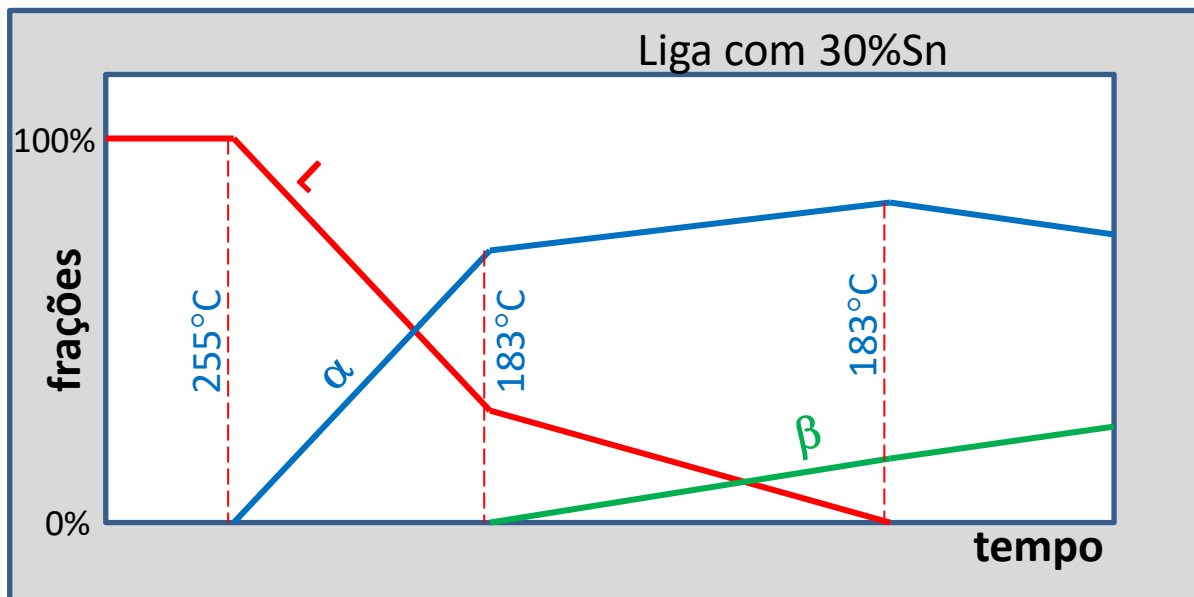
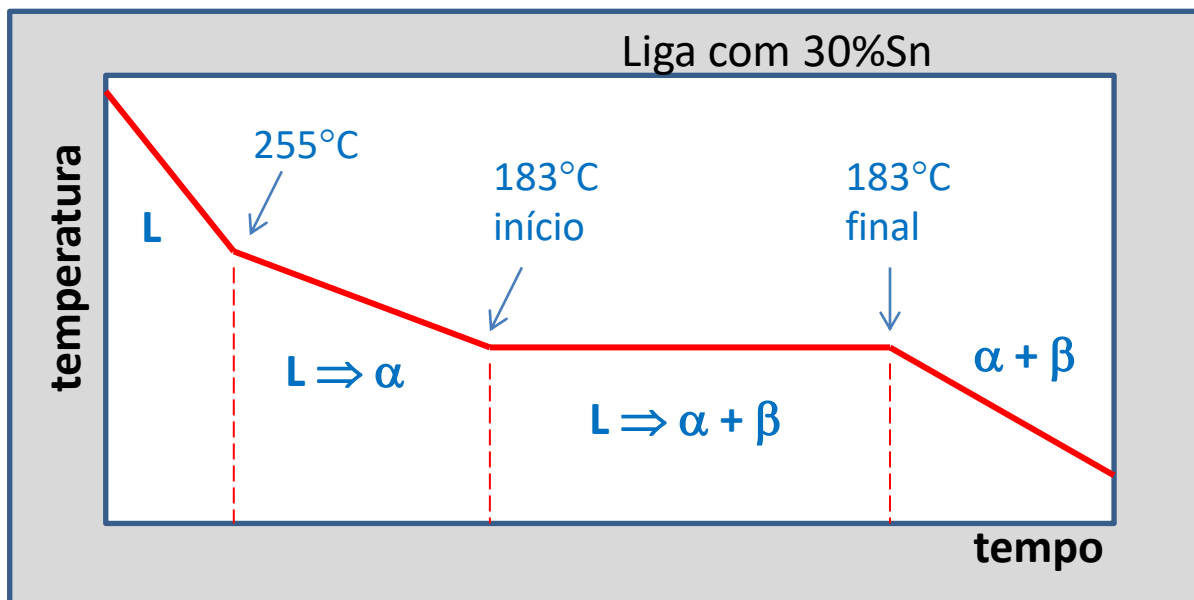
Entretanto, logo abaixo, só teremos sólidos: α e β.

Não podemos passar instantaneamente de uma situação com 27% de líquido para uma situação sem líquido.

Assim, a temperatura fica fixa em 183°C até o líquido se esgotar, formando-se β e um pouco mais de α, pela reação: L ⇒ α + β.

Abaixo de 183°C, temos apenas α + β.





A reação  $L \Rightarrow \alpha + \beta$  chama-se “reação eutética”.

O equilíbrio  $L / \alpha / \beta$  chama-se “equilíbrio eutético”.

Ele é um dos chamados “equilíbrios invariantes”, pois envolve composições constantes das fases, e temperatura constante.

Nos sistemas binários (dois componentes), os equilíbrios invariantes envolvem três fases.

O equilíbrio invariante tem zero graus de liberdade. Ou seja, não temos poder de definir nem composições nem temperatura. Quem define é a natureza.





# GRAUS DE LIBERDADE: NOSSA VONTADE VERSUS A DA NATUREZA

Sempre temos poder de definir a composição da liga.

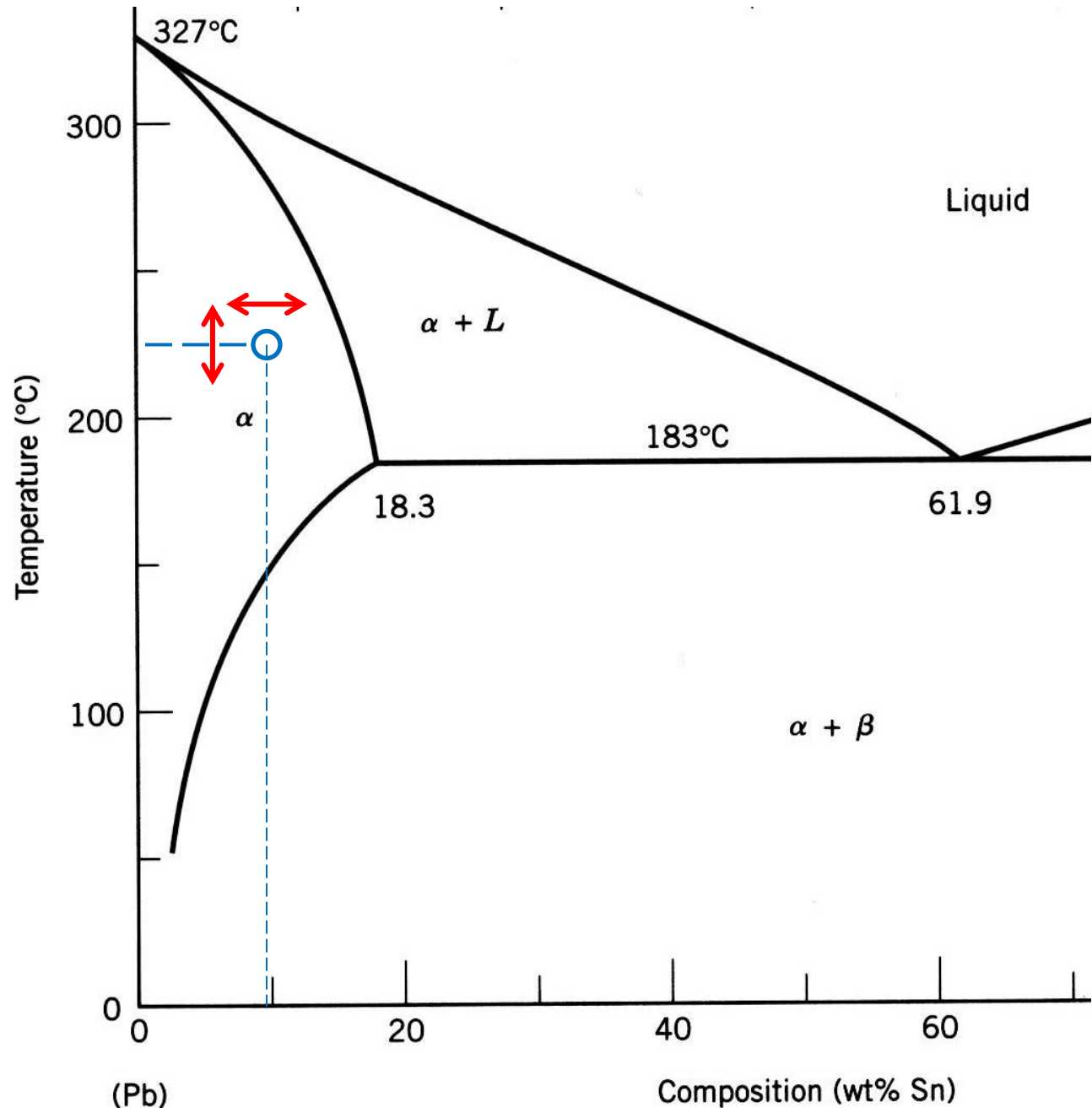
Podemos ter, ou não, poder de definir a temperatura e as composições da fases.

Vamos supor equilíbrio.

Se tivermos apenas uma fase, a composição da fase é a composição da liga.

Portanto, podemos definir a composição da fase. E também podemos definir a temperatura.

Temos, portanto, dois graus de liberdade.

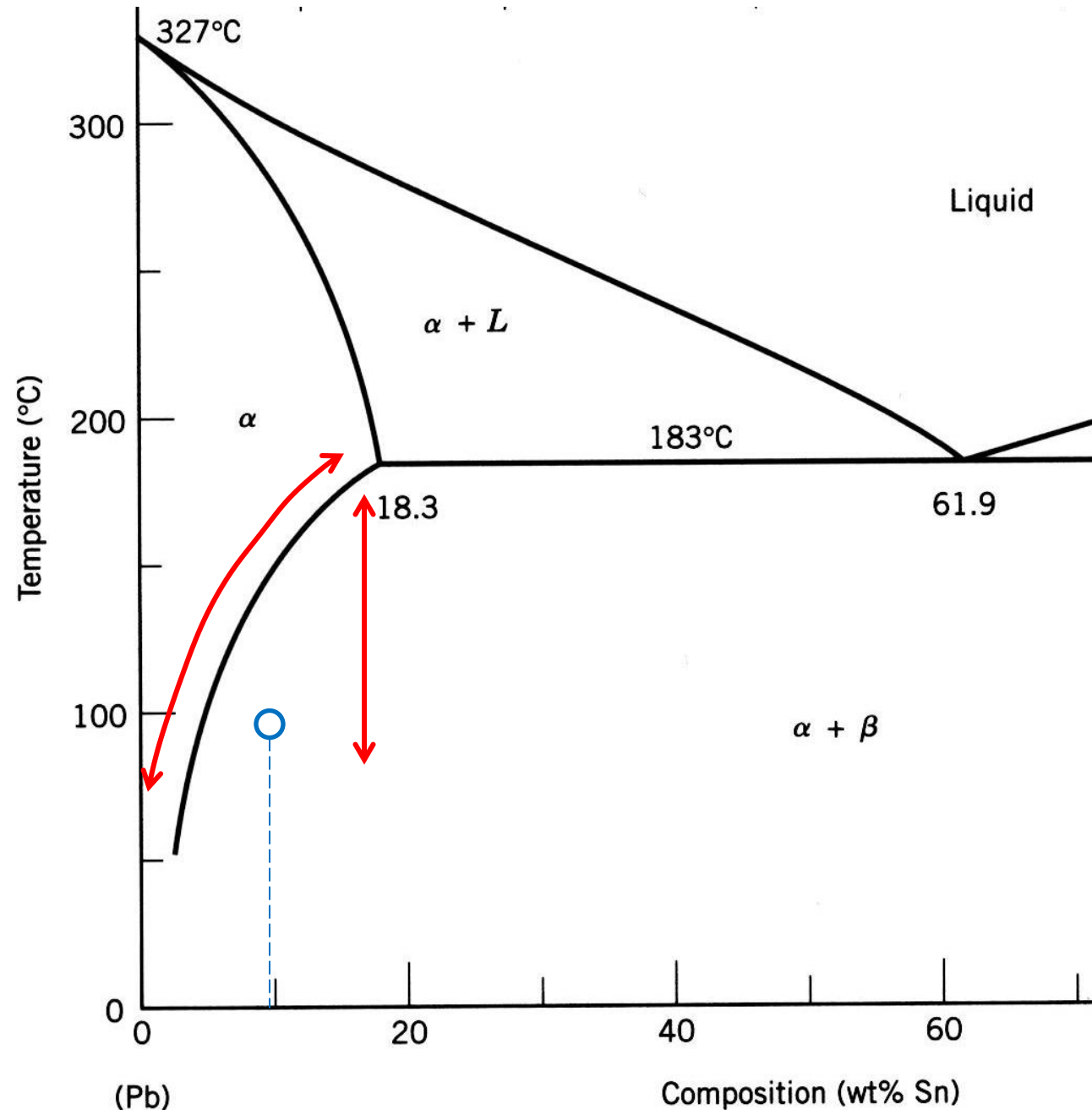


# GRAUS DE LIBERDADE: NOSSA VONTADE VERSUS A DA NATUREZA

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.

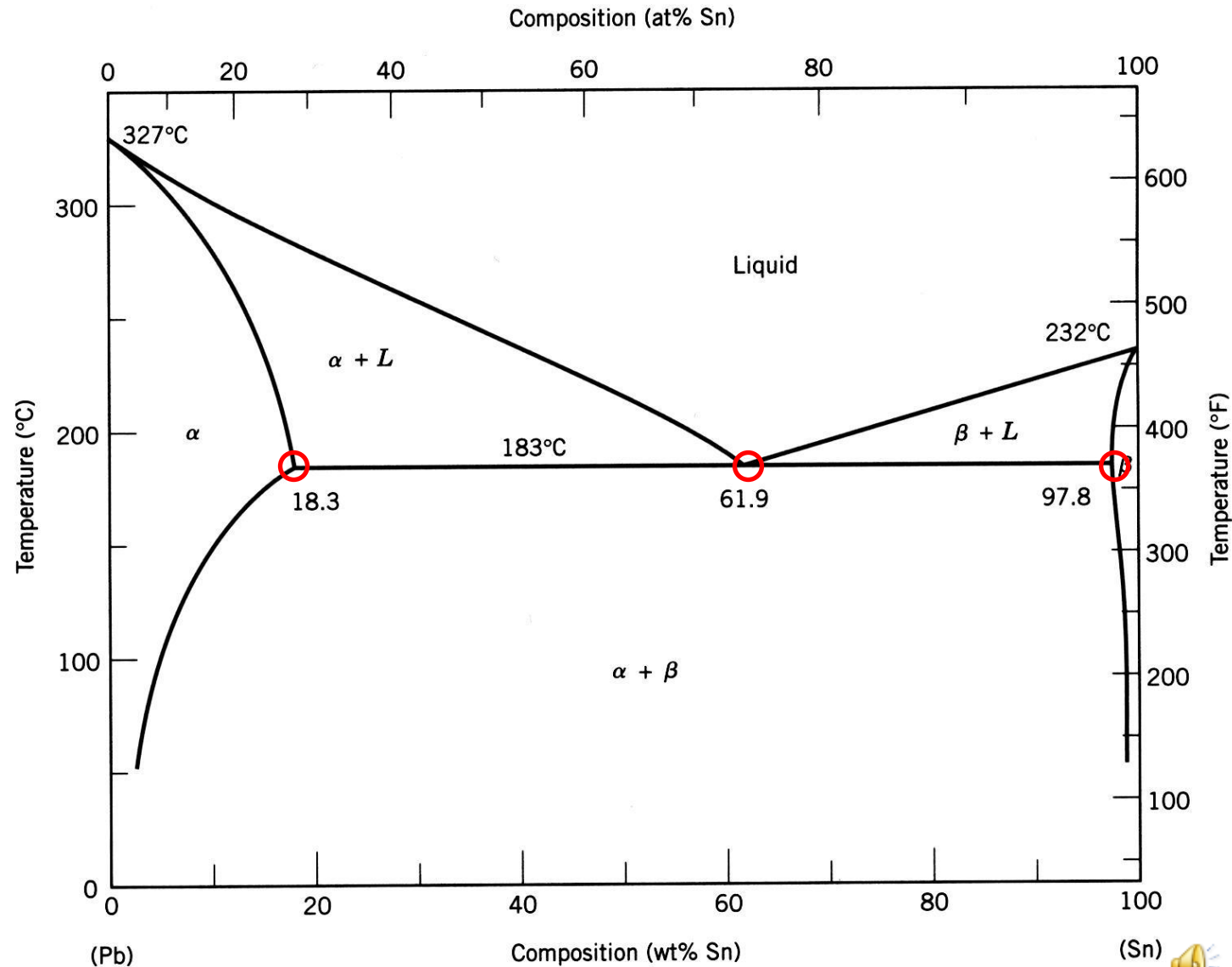
Temos, portanto, apenas um grau de liberdade.



# GRAUS DE LIBERDADE: NOSSA VONTADE VERSUS A DA NATUREZA

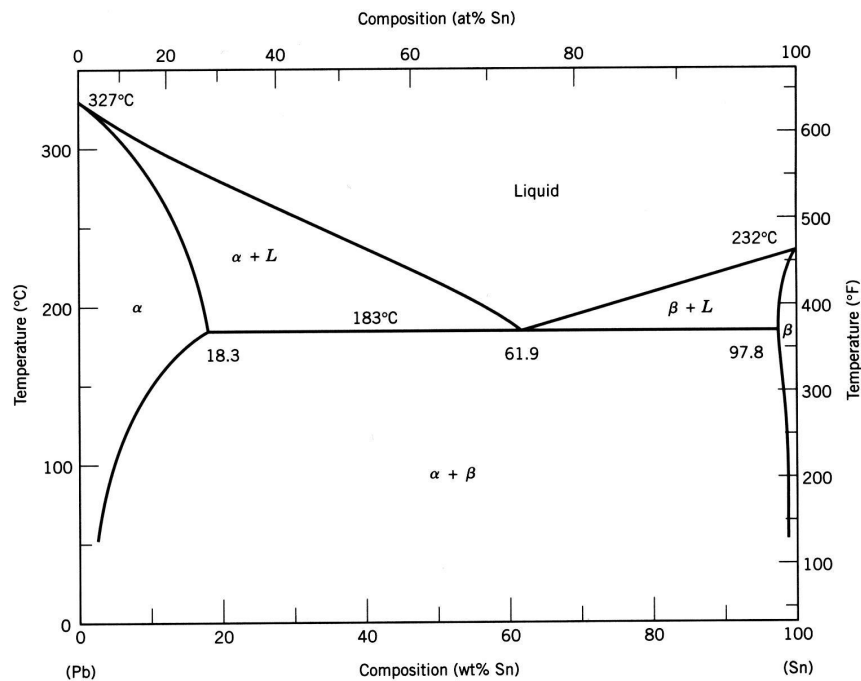
Se tivermos três fases, como já vimos, não temos poder nem sobre a temperatura nem sobre as composições.

Temos zero graus de liberdade.



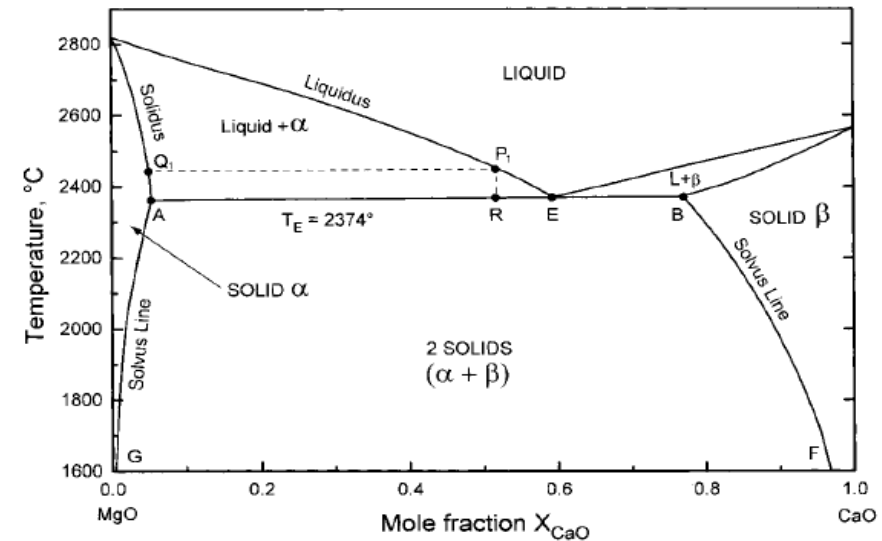
# Dois elementos ou dois componentes? Utilizaremos o termo mais geral: “componentes”.

como assim?



## Pb-Sn

(componentes elementares)



## MgO-CaO

Na verdade, trata-se de uma seção do sistema ternário Mg-Ca-O, com uma restrição de composição.



# REGRA DAS FASES DE GIBBS

$$L = C - F - R + 2$$

$$L = C - F - R + 1$$

para p e T livres

para p contante e T livre

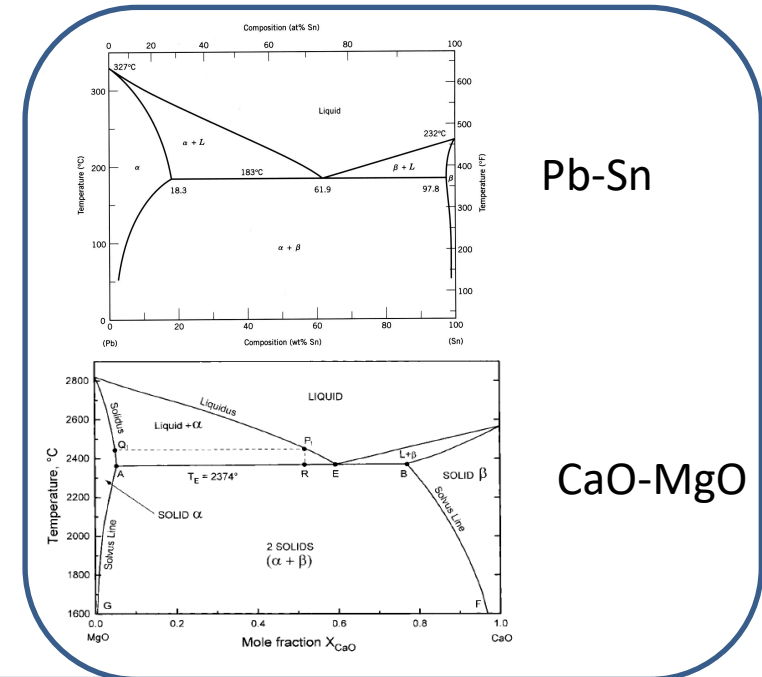
onde L: graus de liberdade

C: número de componentes

F: número de fases

R: número de restrições

	C	F	R	L para pressão constante
binário	2	1	0	2 (temperatura e composição)
binário	2	2	0	1 (temperatura ou uma composição)
binário	2	3	0	0 (nada)



## NÚMERO DE RESTRIÇÕES: EXEMPLO

O diagrama CaO-MgO pode ser considerado binário, com dois componentes (CaO e MgO). Mas pode também ser considerado ternário, com três componentes (Ca, Mg e O) e uma restrição (teor molar de O igual à soma dos teores molares de Ca e Mg).

	C	F	R	L para pressão constante
ternário	3	1	1	2 (temperatura e composição)
ternário	3	2	1	1 (temperatura ou uma composição)
ternário	3	3	1	0 (nada)



## DEDUÇÃO DA REGRA DAS FASES

O termo “diagramas de equilíbrio” refere-se a equilíbrio termodinâmico. Estes diagramas foram concebidos a partir de bases termodinâmicas, supondo equilíbrios sob pressão e temperatura constantes. Com estas restrições, a minimização da energia livre de Gibbs (G) de um dado sistema corresponde ao equilíbrio.

Isto corresponde a dizer que o potencial químico  $\mu$  de cada elemento deve ser igual em todas as fases. Para três componentes (A, B e C) e duas fases ( $\alpha$  e  $\beta$ ), teríamos:

$$\mu_A(\alpha) = \mu_A(\beta) \quad \mu_B(\alpha) = \mu_B(\beta) \quad \mu_C(\alpha) = \mu_C(\beta) \quad (3 \text{ equações})$$

Ou seja, para cada componente há F-1 equações. Assim, para C componentes, existem C(F-1) equações. Assim:

$$n_{\text{relações}} = C(F-1) + R \quad (\text{número de equações} + \text{número de restrições})$$

O número de variáveis é dado pelo número de composições, mais pressão e temperatura:

$$n_{\text{composições}} = F(C-1) \quad (\text{número de componentes menos 1, para cada fase})$$

$$n_{\text{variáveis}} = F(C-1) + 2 \quad (\text{número de composições, pressão e temperatura})$$

O número total de graus de liberdade é dado pelo número total de variáveis menos o número total de relações entre elas. Temos:

$$L = n_{\text{variáveis}} - n_{\text{relações}} = [F(C-1) + 2] - [C(F-1) + R] = C - F - R + 2$$

Se não considerarmos a pressão:

$$L = n_{\text{variáveis}} - n_{\text{relações}} = [F(C-1) + 1] - [C(F-1) + R] = C - F - R + 1$$



## Comentário importante

A termodinâmica, em especial sua segunda lei, dá a seguinte informação sobre um dado processo:

- a) O processo pode ocorrer
- ou
- b) O processo não pode ocorrer

Ou seja, ela nunca afirma que um processo vai ocorrer.

Assim, um diagrama de equilíbrio pode não ser obedecido, e a Regra das Fases pode não ser obedecida. Mesmo quando não totalmente obedecidos, eles são extremamente úteis.

Não obedecer significa apenas que o sistema não está em equilíbrio. E nós sabemos lidar com isso.

Por exemplo, o diagrama de equilíbrio estável Fe-C não é obedecido nos aços, que, no equilíbrio, deveriam apresentar a fase grafita, mas, em vez dela, apresentam o carboneto  $\text{Fe}_3\text{C}$ , cuja formação envolve muito menos difusão que a da grafita. Entretanto, é possível, tanto do ponto de vista prático como do ponto de vista teórico, ignorar a possibilidade de formação da grafita e, assim, elaborar diagramas de equilíbrio (metaestável) que correspondem à realidade dos aços.

