

# Diagrama de fases

Diego J. Raposo

[djrs@poli.br](mailto:djrs@poli.br)

[diegoraposo@hotmail.com](mailto:diegoraposo@hotmail.com)



# Cronograma

- Definições e conceitos **básicos** (fases + solubilidade + equilíbrios estável e metaestável);
- Regra das fases de **Gibbs**;
- **Diagramas** de fase em condições de equilíbrio estável;
  - Diagramas **unários** (pressão-temperatura);
  - Diagramas **binários** (pressão-composição ou temperatura-composição);
- Sistemas binários **isomorfos**:
  - Diagrama binário (temperatura-composição) – fases, composição e **regra da alavanca**;
  - Desenvolvimento de **microestrutura**;



# Definições e conceitos básicos

- **Constituinte:** espécie química definida;
- **Fase (F):** características físicas e químicas uniformes ao longo do material;
- **Mistura:** porção da matéria com mais de um constituinte ou mais de uma fase;
- **Componente (C):** constituinte de uma mistura cuja quantidade pode ser variada de maneira independente;
- **Soluto/solvente:** constituinte em menor/maior quantidade;



Componentes vs. Constituintes

# Definições e conceitos básicos

- **Sistema:**
  - Porção do espaço com uma ou mais substâncias (temperatura e composição definidas);
  - Mistura de certos componentes com temperatura definida mas composição variável.
- **Mistura homogênea (solução):** mais de um constituinte em uma única fase;
- **Mistura heterogênea:** um ou mais constituintes em diferentes fases no sistema.



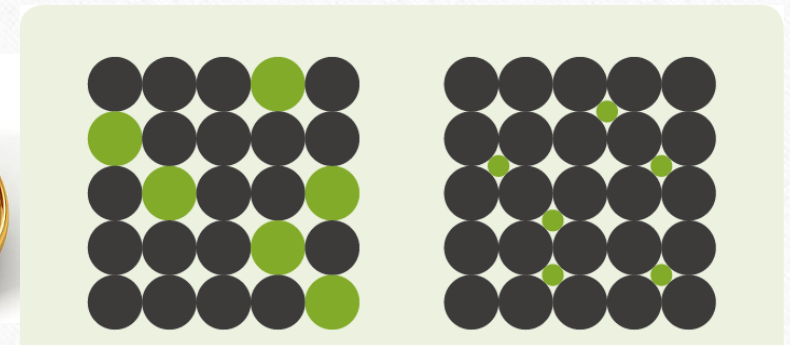
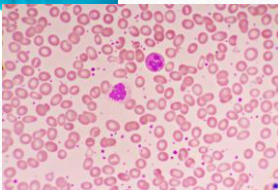
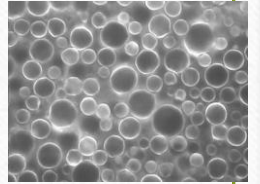
Aço carbono

Ferro fundido





# Exemplos de misturas



Ligas mono ou polifásica: depende do diagrama de fases

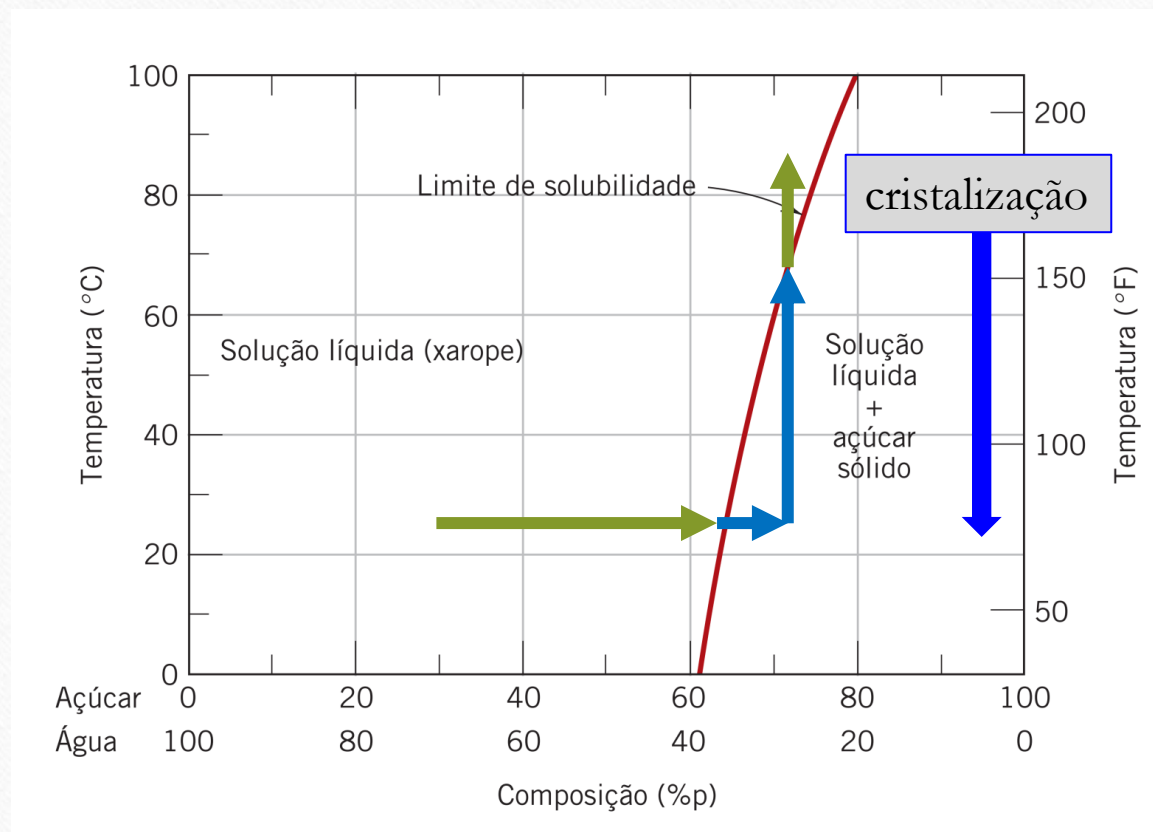
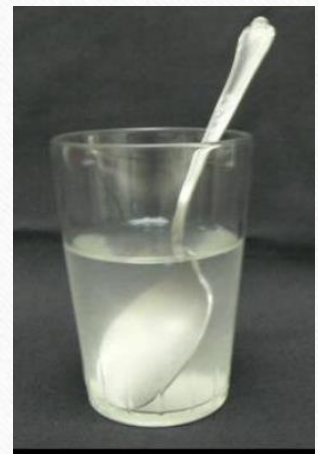
# Solubilidade e soluções em líquidos

- **Água e etanol:** completamente miscível/solúvel, miscível/solúvel em todas as proporções.
- **Água e *n*-octano:** completamente imiscível/insolúvel;
- **Água e açúcar:** miscível (p, T, c)
  - Solução (insaturada): diluída, concentrada;
  - Solução saturada;
  - Solução supersaturada;



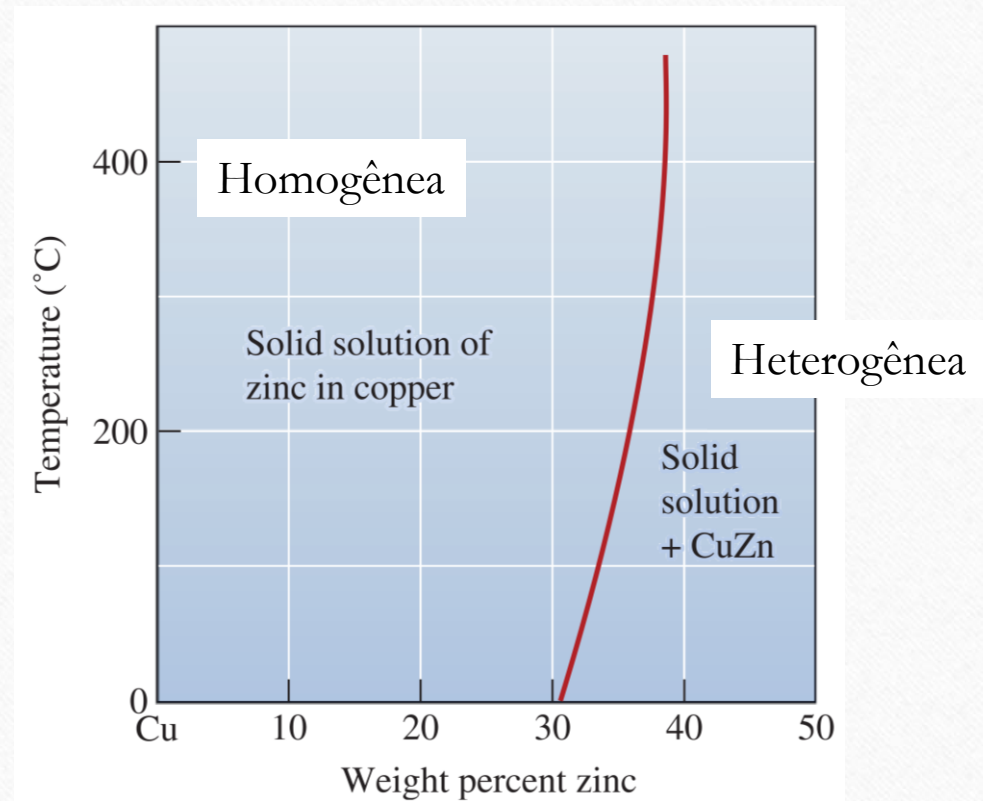


# Solubilidade e soluções em líquidos



# Soluções sólidas

- Metais + impurezas: soluções sólidas (misturas homogêneas) ou uma mistura heterogênea (com duas ou mais fases);
- Para saber quantas fases há em uma mistura e suas propriedades é preciso entender como interpretar o **diagrama de fases** no equilíbrio estável (mesmo quando desejamos propriedades que dependem de equilíbrios metaestáveis).



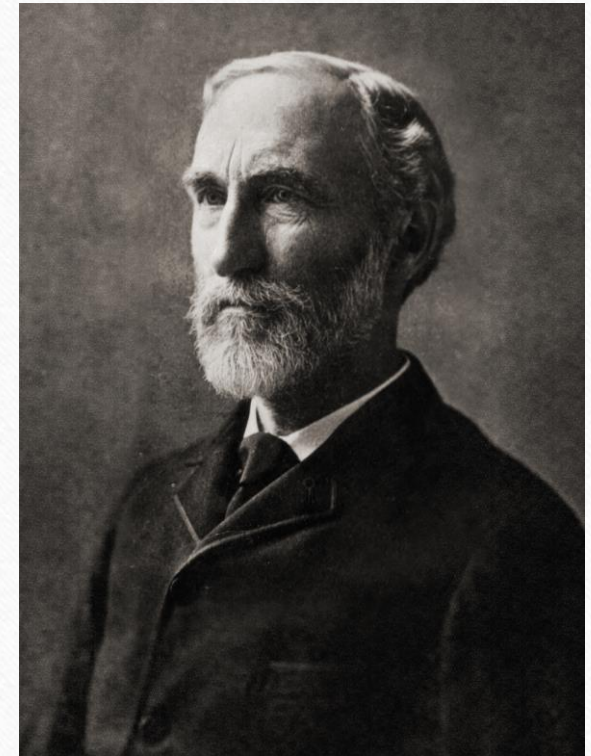


# Regra das fases de Gibbs

- Sistemas dependem da pressão (p), temperatura (T) e concentração (c) de seus componentes (composição). Quaisquer outras variáveis podem ser expressas como função delas;
- **Josiah Willard Gibbs** provou que o número de variáveis independentes que podem variar em um sistema,  $F$ , segue a relação:

$$F = C - P + 2$$

$$n^{\circ} \text{ de variáveis} = n^{\circ} \text{ de componentes} - n^{\circ} \text{ de fases} + 2$$



$$F = C - P + 2$$

Água pura



$$C = 1, P = 1$$

$$F = 2$$

$p$  e  $T$  variam  
 $c$  é uma função dessas duas

Quaisquer pontos fora das linhas:

$C = 1, P = 1, F = 2$  ( $p$  e  $T$  ind.)

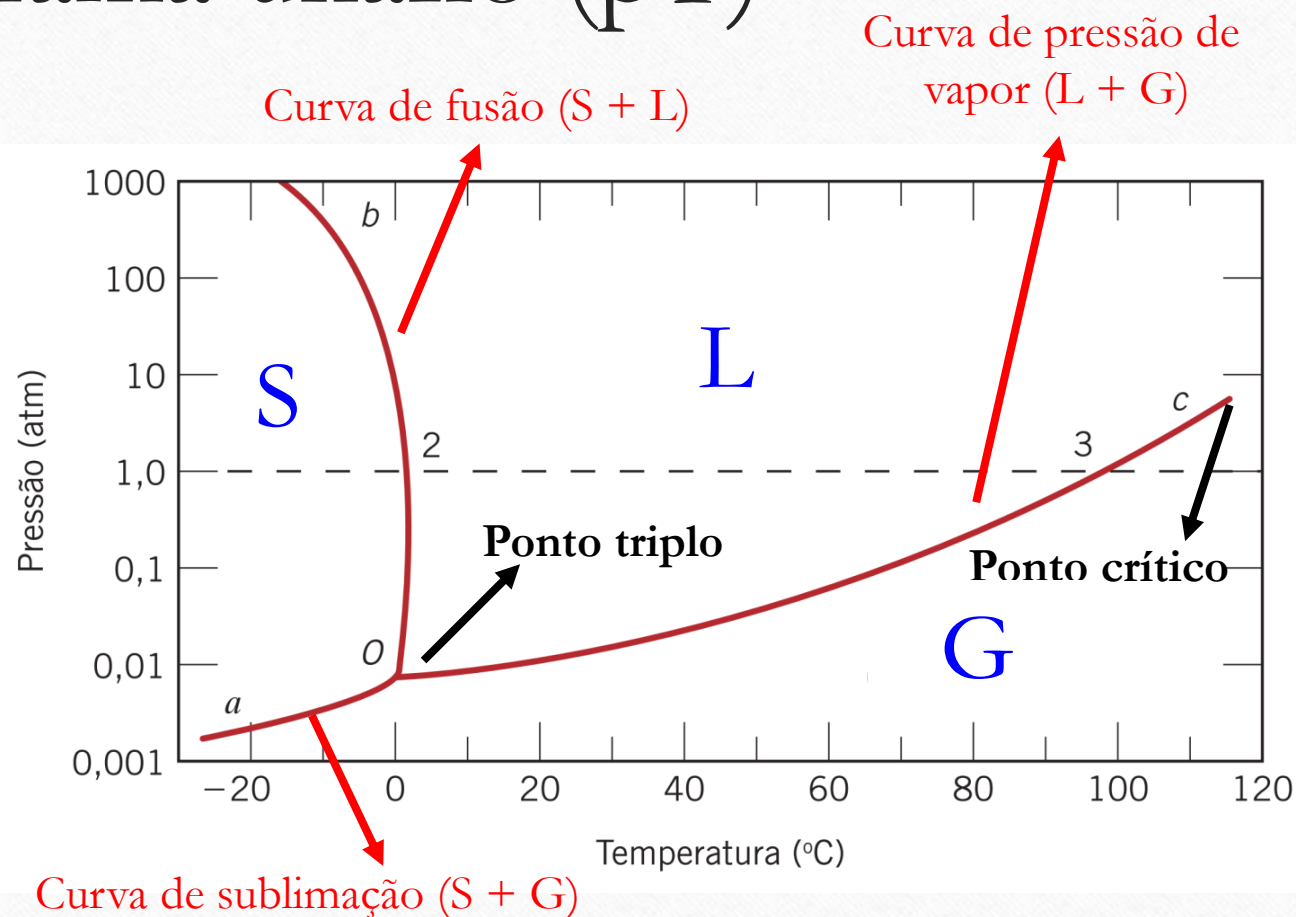
Curvas de coexistência:

$C = 1, P = 2, F = 1$  ( $p$  ou  $T$ )

**Ponto triplo:**

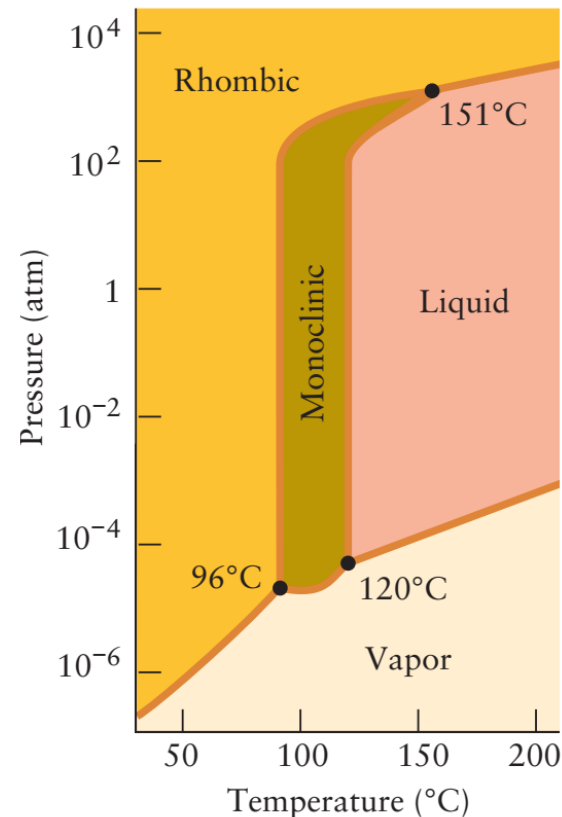
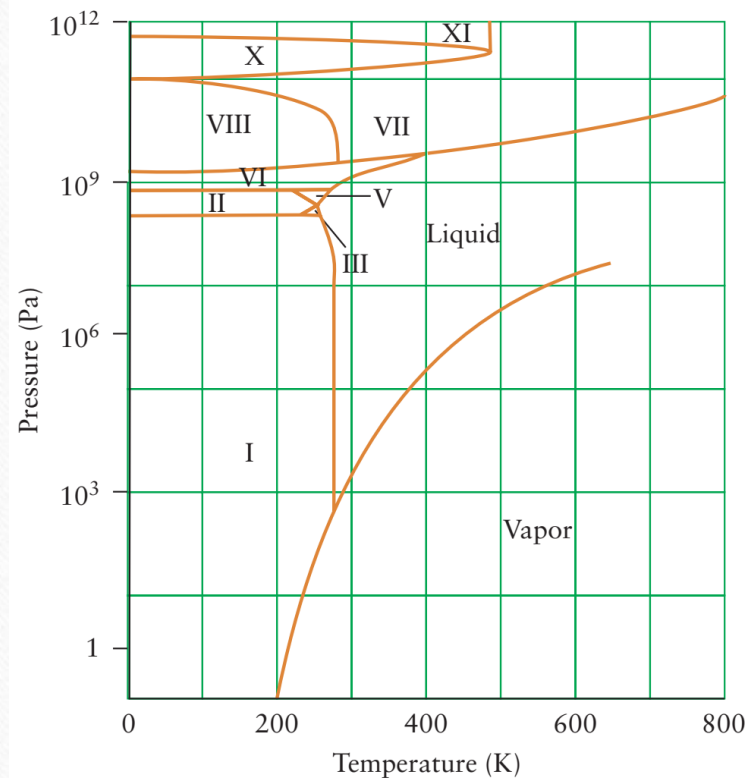
$C = 1, P = 3, F = 0$  ( $p$  e  $T$  fixos)

## Diagrama unário (pT) ou pressão-temperatura





# Diagrama unário (pT)



Para componente puro ( $C = 1$ ),  $F$  pode ser no máximo 3. Embora possam haver mais de 3 fases diferentes no diagrama  $pT$ , *não há um ponto com mais de três fases coexistindo!*

# Diagramas binários

Apenas esse nos interessa,  
pois desejamos variar a  
composição para melhorar  
material

- Mistura binária:  $C = 2$ ;
- Misturas heterogêneas:
  - Açúcar + água:

$$c_S = \frac{n_S}{V} \quad c_A = \frac{n_A}{V}$$

$c_i$ : concentração molar de  $i$  (mol/L)

$n_i$ : quantidade de  $i$  (mol)

$V$ : volume total da solução (L)

Escala de conc. boa para quando soluto é apenas parcialmente miscível no solvente

## Solução insaturada



$$C = 2, P = 1$$

$$F = 3$$

Pode variar  $p$ ,  $T$

ou  $c$  de um dos componentes

**Ex.:** se fixa  $c_S$ ,  $c_A$  é determinado

## Solução saturada



$$C = 2, P = 2$$

$$F = 2$$

Pode variar *apenas dois*:

$p$  e  $T$  (pois  $c$  é fixo)



# Diagramas binários

- Misturas homogêneas (soluções):

- Benzeno + tolueno:

$$C = 2, P = 1 \rightarrow F = 3$$

$p$ ,  $T$  e  $x_E$  (ou  $x_A$ ) variam

$$x_E = \frac{n_E}{n_E + n_A}$$

$$x_A = \frac{n_A}{n_E + n_A}$$

$x_i$ : fração molar de  $i$  (*adimensional*)

$n_i$ : quantidade de  $i$  (mol)

Escala de concentração boa para quando soluto é totalmente miscível no solvente

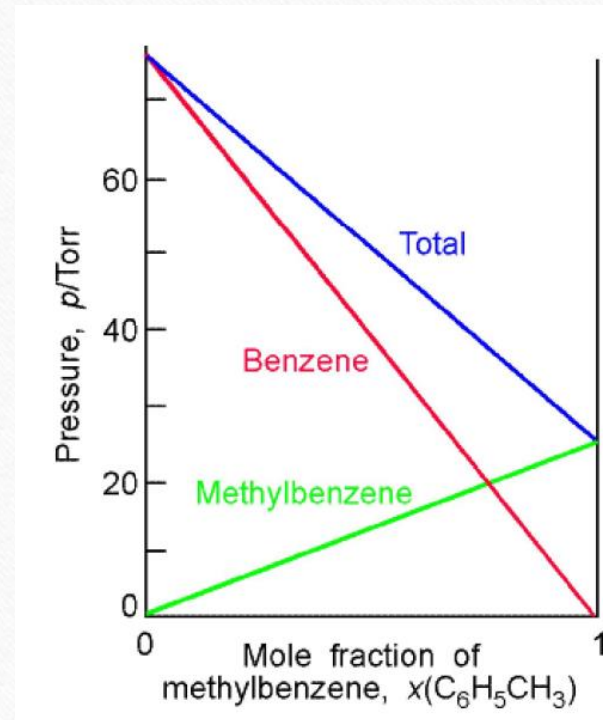


Diagrama  
pressão-composição

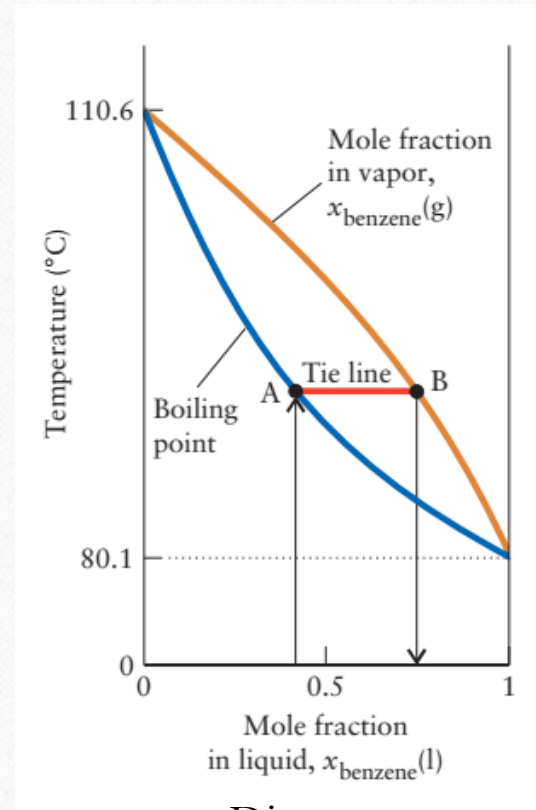
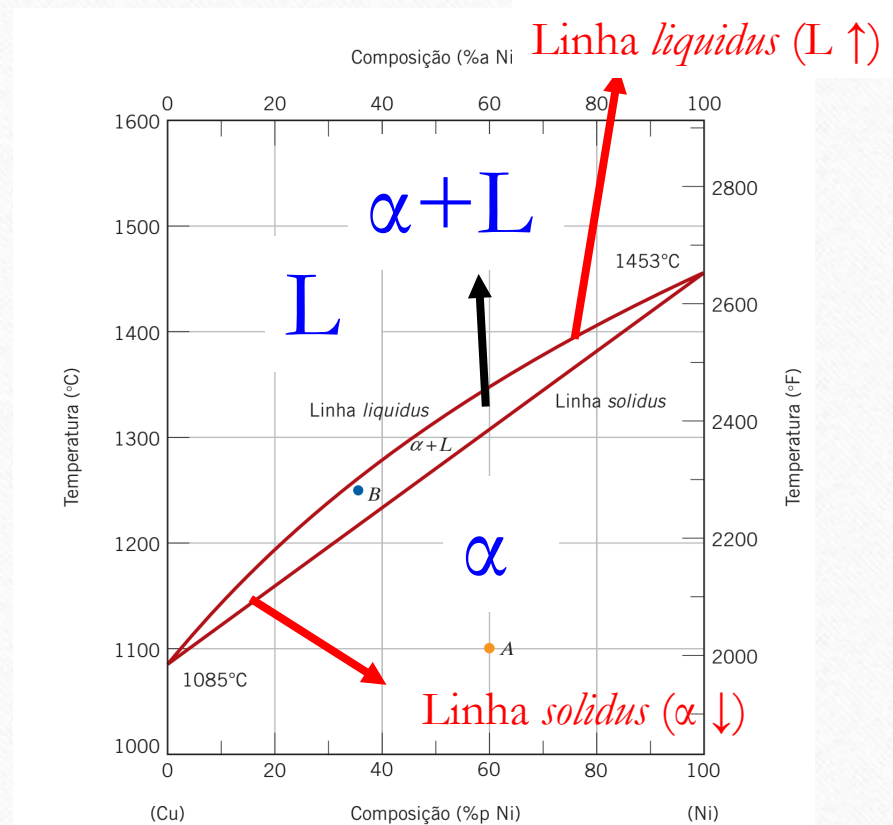


Diagrama  
temperatura-composição

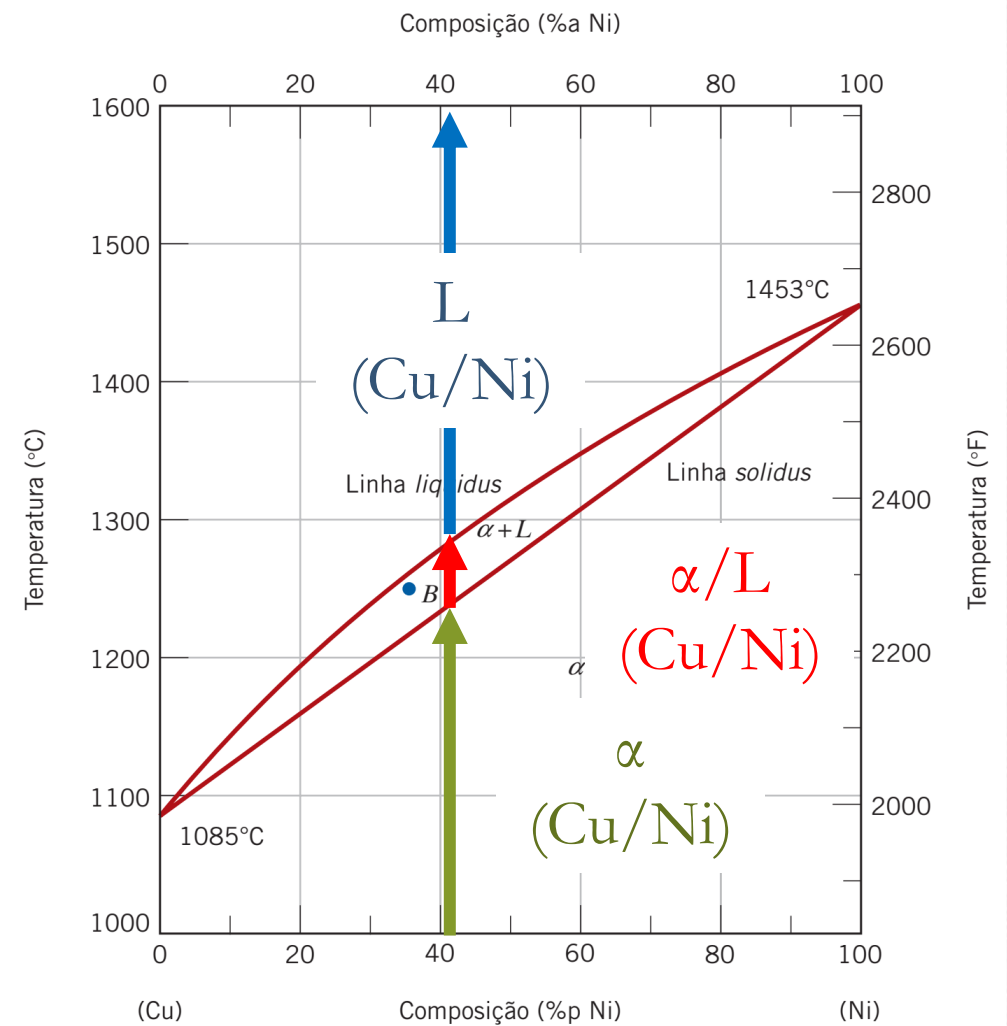
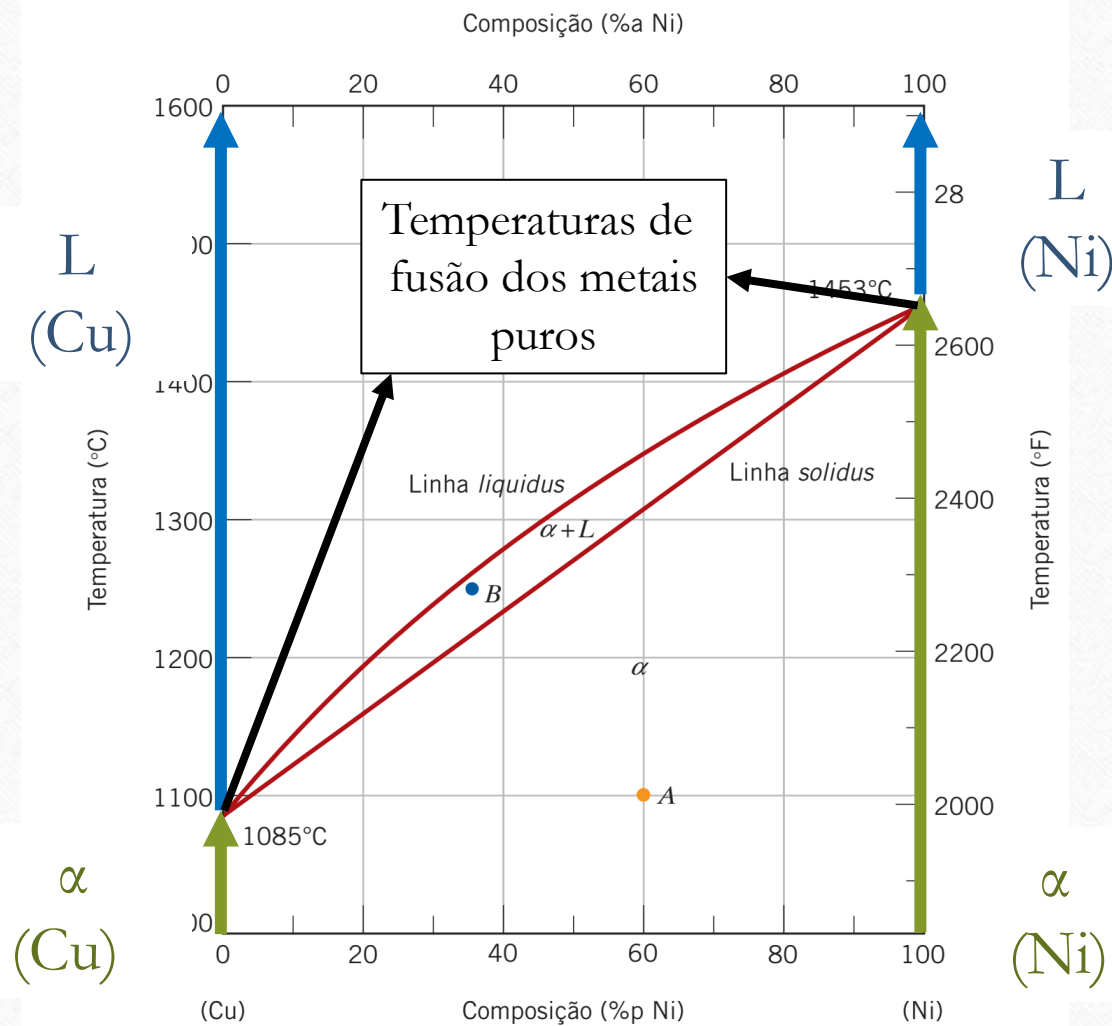
# Diagramas binários de ligas isomorfas

- Sistema Ni + Cu;



**Sistema isomorfo:**  
componentes  
completamente  
solúveis entre si  
tanto na fase **sólida**  
quanto na **líquida**

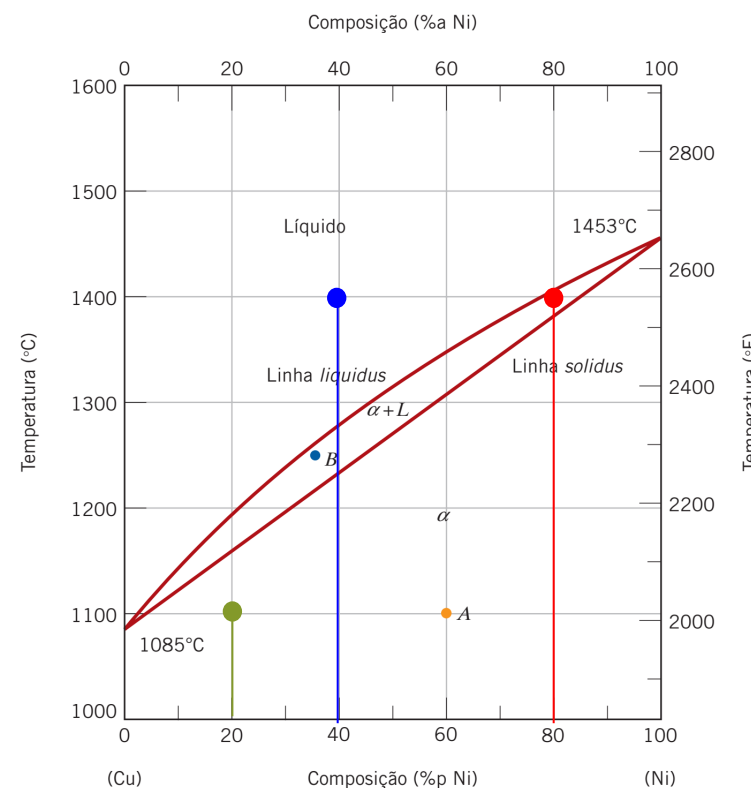




# Informações do diagrama

- Especificando um ponto no diagrama de temperatura-composição, podemos dizer com relação a liga:
  - Quais e quantas fases;
  - Quanto de cada componente;
  - Quanto de cada fase;

[Observe que enquanto que o número de componentes em diagramas binários é fixo e igual a dois, o número de fases pode exceder esse valor]



Cu/Ni: 80/20  
 $T = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$   
**1 fase:  $\alpha$**

Cu/Ni: 60/40  
 $T = 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$   
**1 fase: L**

Cu/Ni: 20/80  
 $T = 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$   
**2 fases:  $\alpha$ /L**



## PERGUNTAS E PROBLEMAS

### Limite de Solubilidade

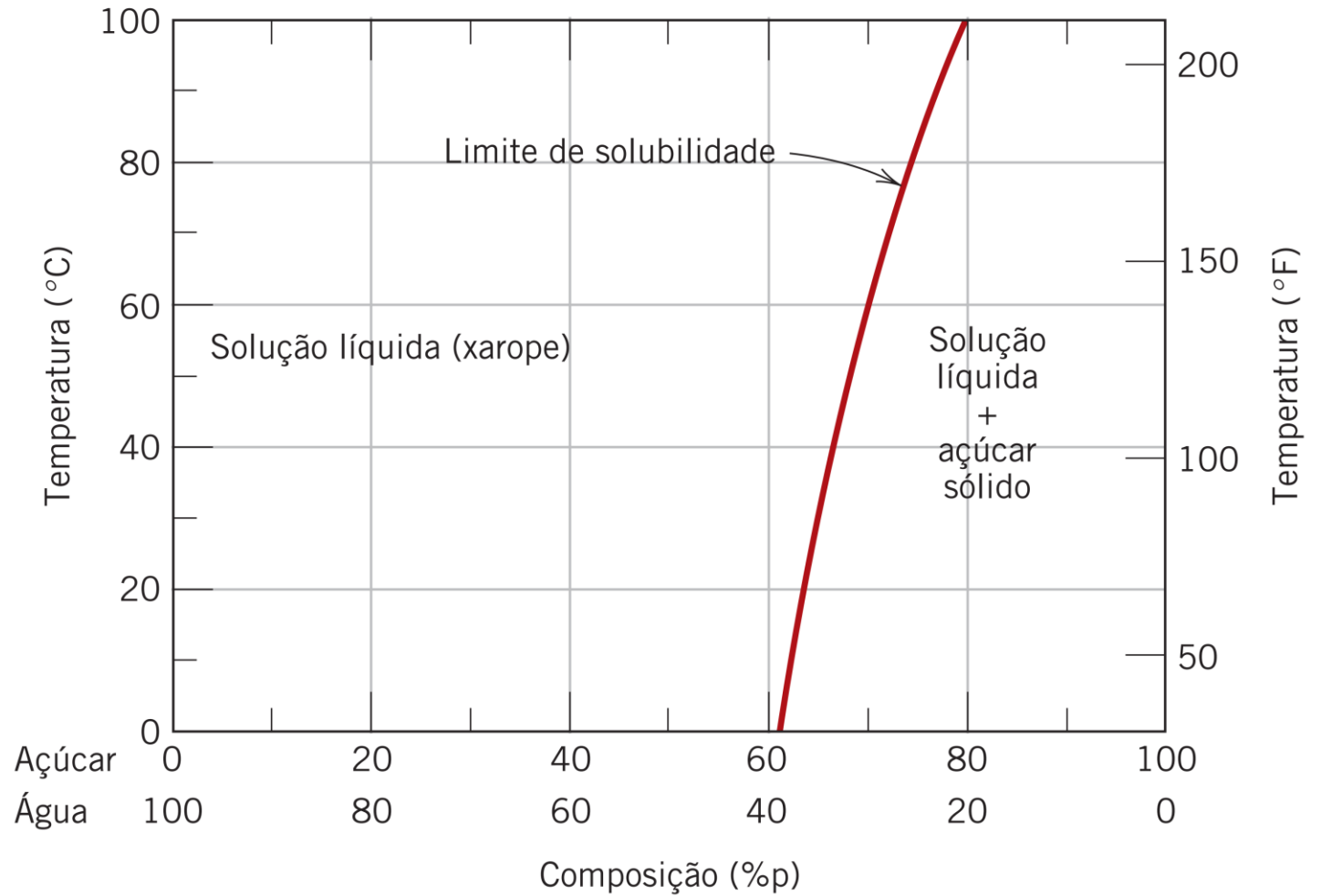
**9.1** Considere o diagrama de fases açúcar-água da Figura 9.1.

**(a)** Que quantidade de açúcar dissolverá em 1000 g de água a 80°C (176°F)?

**(b)** Se a solução líquida saturada da parte (a) for resfriada até 20°C (68°F), parte do açúcar precipitará como um sólido. Qual será a composição da solução líquida saturada (em %p açúcar) a 20°C?

**(c)** Que quantidade do açúcar sólido sairá da solução no resfriamento até 20°C?

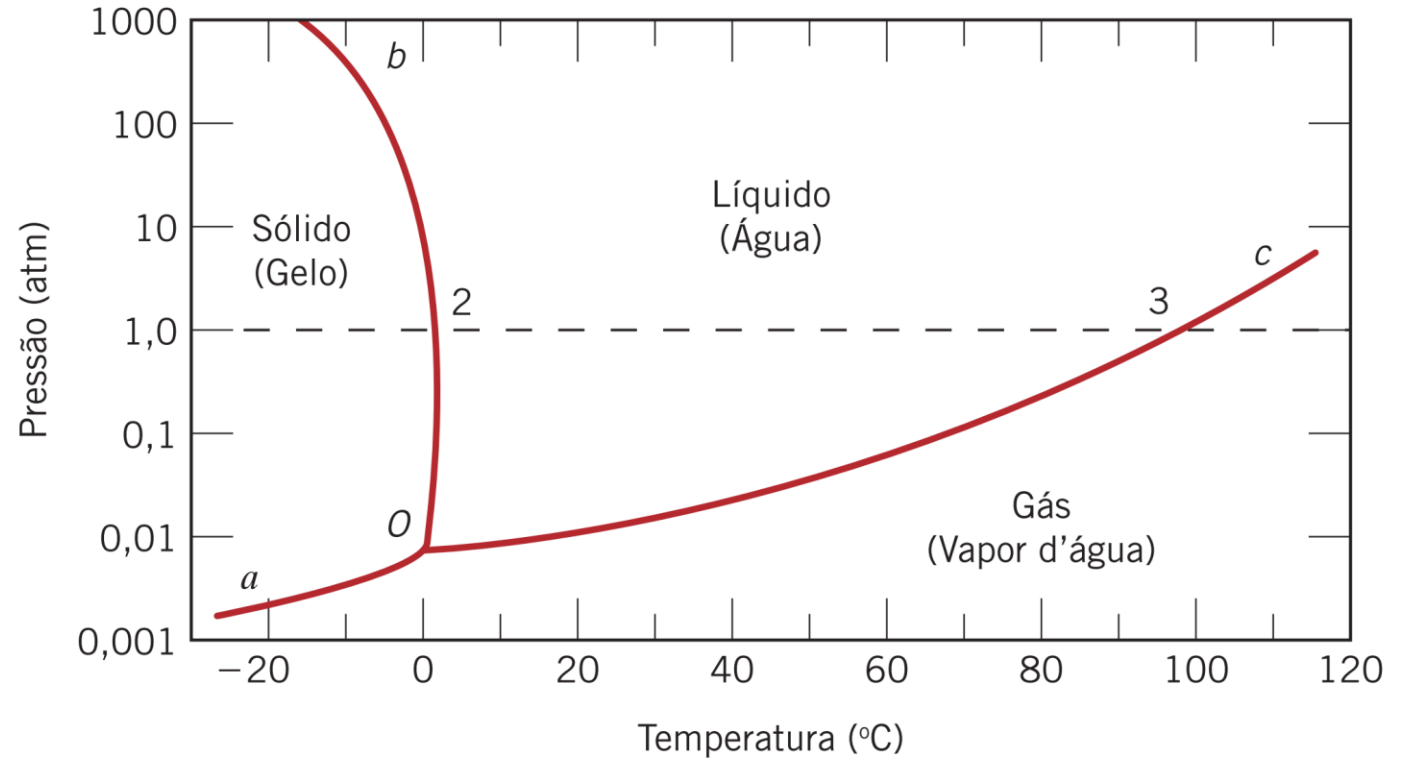
- 9.1** (a)  $m_S = 2846$  g;  
(b)  $C_L = 64$  %p açúcar;  
(c)  $m_S = 1068$  g



**Diagramas de Fases de Um Componente (ou Unários)**

**9.5** Considere uma amostra de gelo a  $-15^{\circ}\text{C}$  e 10 atm de pressão. Usando a Figura 9.2, que mostra o diagrama de fases pressão-temperatura para  $\text{H}_2\text{O}$ , determine a pressão à qual a amostra deve ser elevada ou reduzida para fazer com que ela **(a)** se funde e **(b)** se sublime.

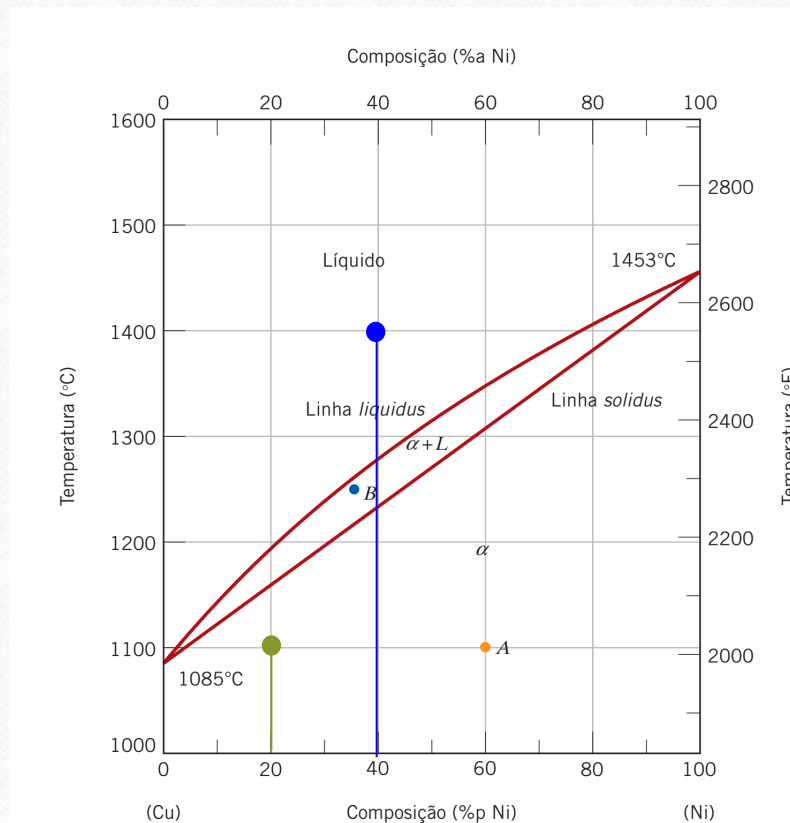
**9.5 (b)** A pressão deve ser reduzida para aproximadamente 0,003 atm





# Quanto de cada componente (Cu/Ni)

- Regiões com 1 fase:
  - Posição da liga no diagrama;



Cu/Ni: 80/20  
T = 1100 °C  
1 fase:  $\alpha$   
80% de Cu  
20% de Ni

Cu/Ni: 60/40  
T = 1400 °C  
1 fase: L  
60% de Cu  
40% de Ni

# Quanto de cada componente (Cu/Ni)

- Regiões com múltiplas fases:

- Interseção da linha de amarração com as linhas *liquidus* e *solidus*.

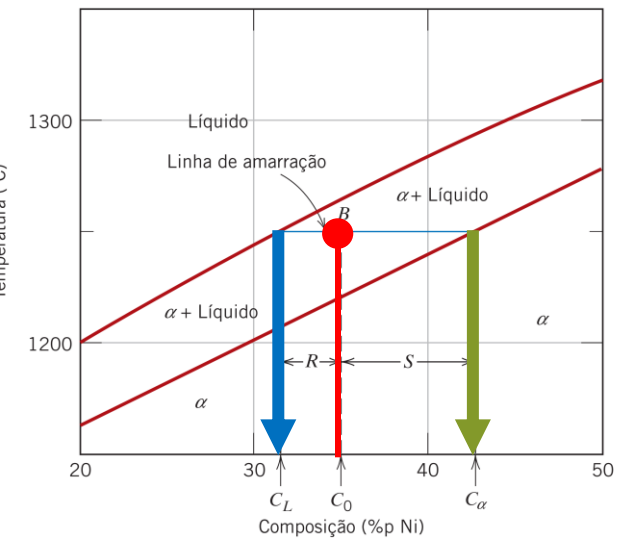
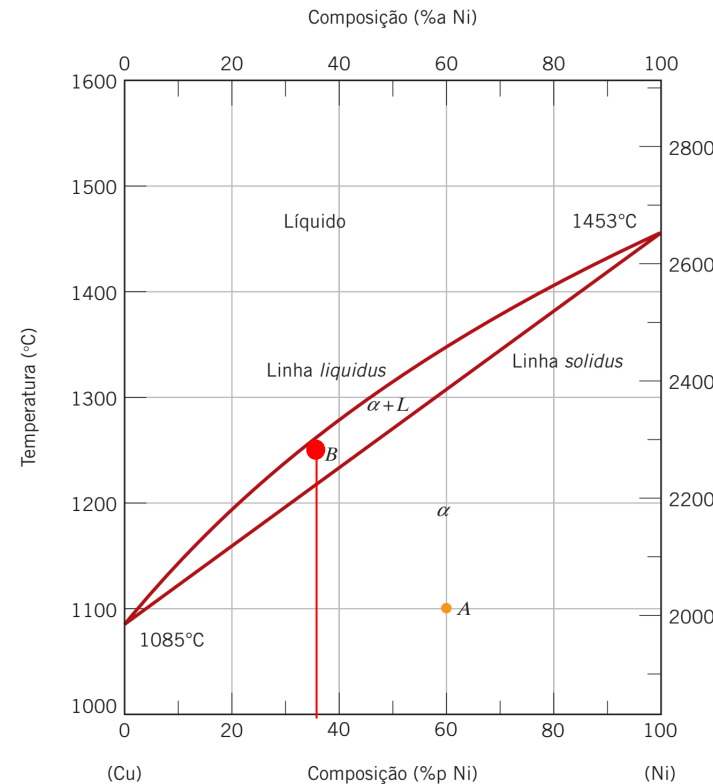
Cu/Ni: 65/35

$T = 1250\text{ }^{\circ}\text{C}$

2 fases:  $\alpha$ /L

Em L:  
31,5% de Ni  
68,5% de Cu

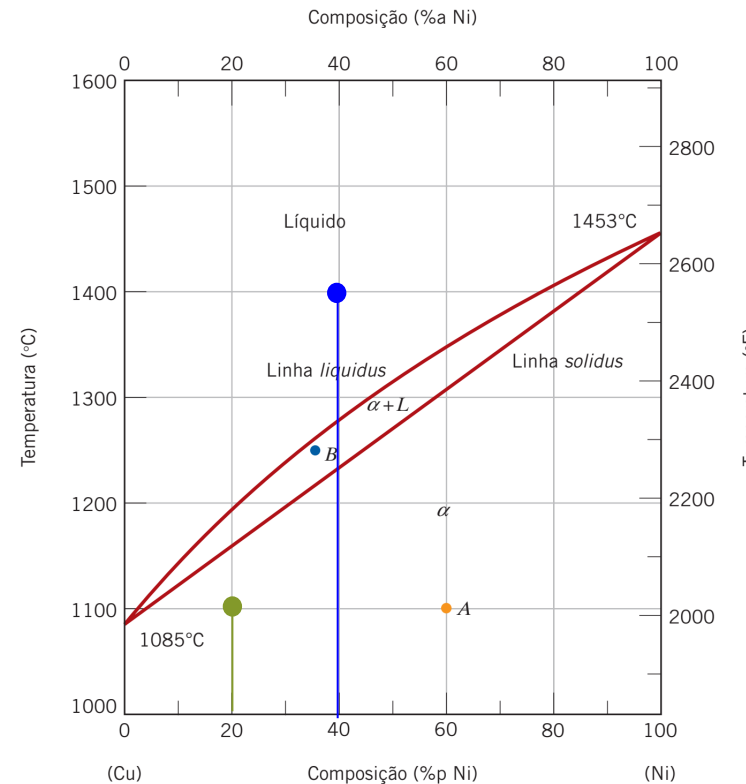
Em  $\alpha$ :  
42,5% de Ni  
57,5% de Cu





# Quanto de cada fase ( $\alpha$ /L)

- Regiões com 1 fase:
  - Posição da liga no diagrama;



Cu/Ni: 80/20

T = 1100 °C

1 fase:  $\alpha$

80% de Cu

20% de Ni

100% de  $\alpha$

Cu/Ni: 60/40

T = 1400 °C

1 fase: L

60% de Cu

40% de Ni

100% de L

# Quanto de cada fase ( $\alpha/L$ )

- Regiões com múltiplas fases:

- Regra da alavanca.

$$W_{\alpha} = \frac{C_0 - C_L}{C_{\alpha} - C_L}$$

$$W_L = \frac{C_{\alpha} - C_0}{C_{\alpha} - C_L}$$

Cu/Ni: 65/35

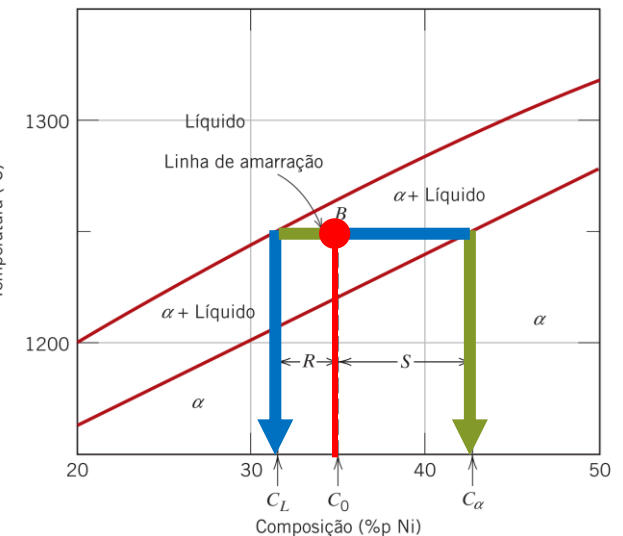
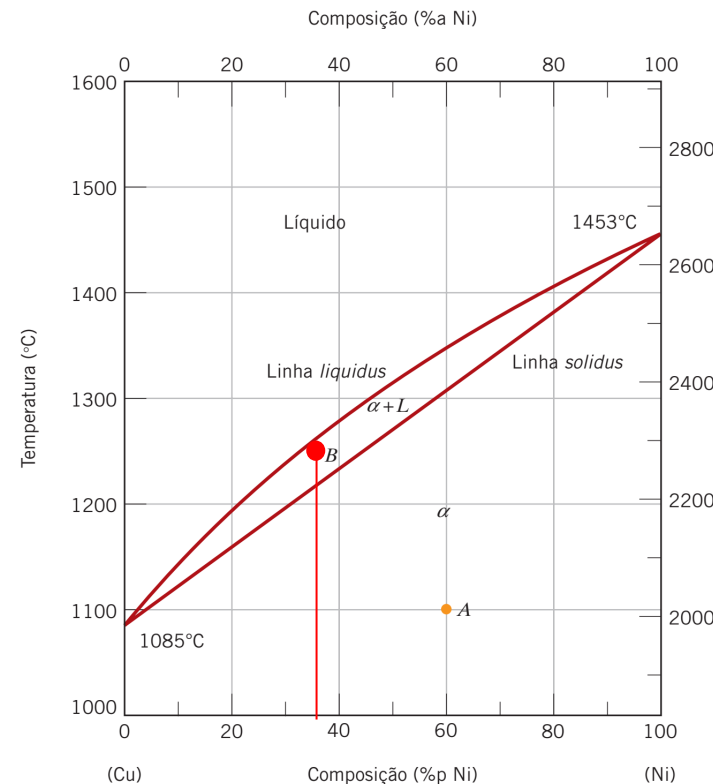
T = 1250 °C

2 fases:  $\alpha/L$

Percentual por  
Massa da liga  
(incluindo Cu e Ni)

$$W_L = \frac{42,5 - 35}{42,5 - 31,5} = 0,68$$

$$W_{\alpha} = \frac{35 - 31,5}{42,5 - 31,5} = 0,32$$





# Deduza a regra da alavanca

---

- Definições;
- Etapa 1 (conservação da massa total);
- Etapa 2 (conservação da massa de um componente em fases distintas);
- Etapa 3 (combinação para resultado final).