



Diagramas de Fases Ternários

Tecnologia de Materiais Cerâmicos e Vidros I

2006-2007

3. Diagramas de fases ternários

São diagramas de fases entre 3 componentes que mostram as fases presentes e as suas composições a várias temperaturas

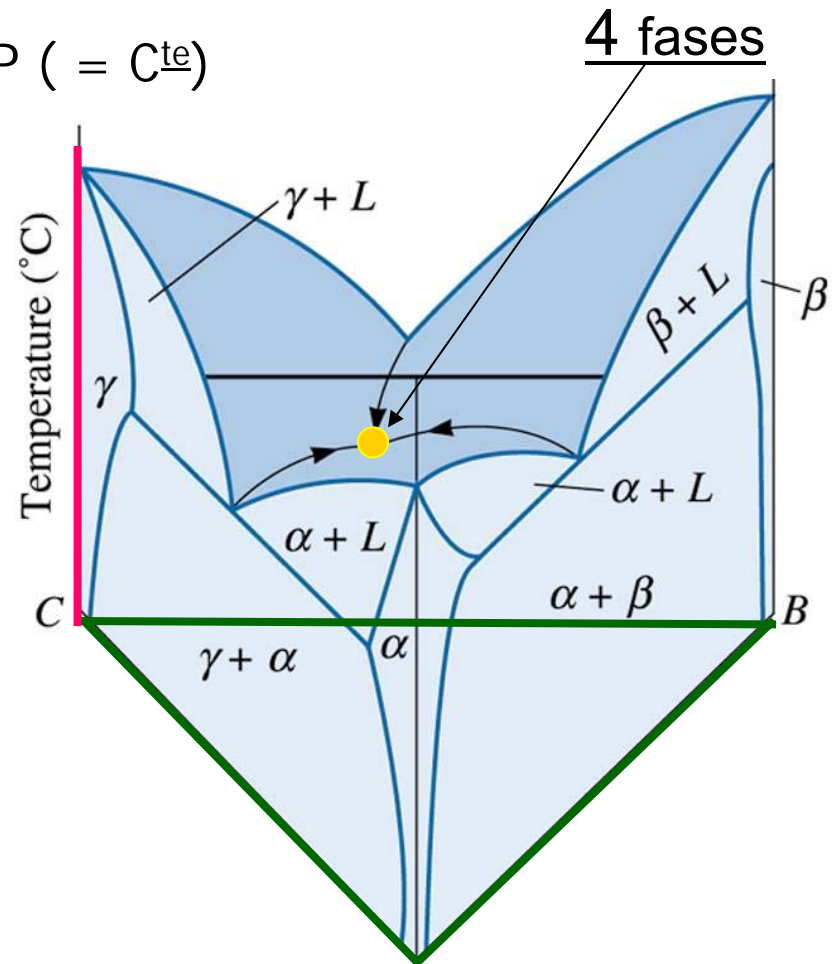
- 3 componentes + temperatura + P (= C^{te})

Triângulo para os eixos de composições (*triângulo de Gibbs*)

Eixo vertical para temperatura

$$F + V = C + 2 \rightarrow F + V = 3 + 2$$

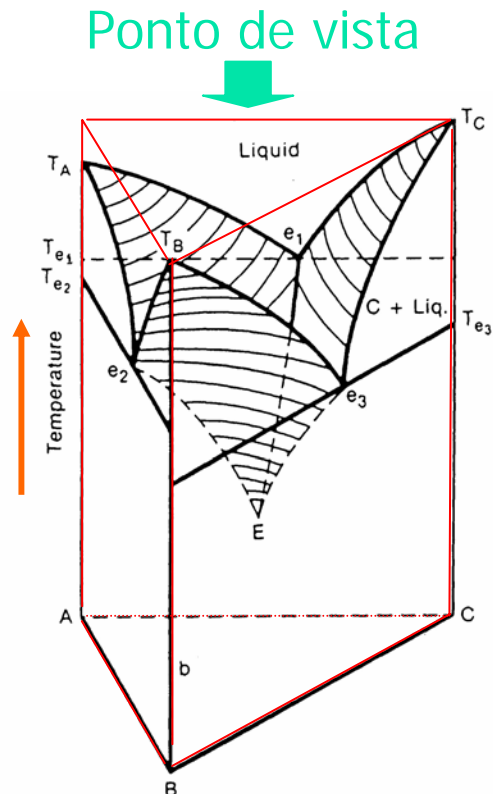
$$P = C^{\text{te}} \rightarrow V = 4 - F$$



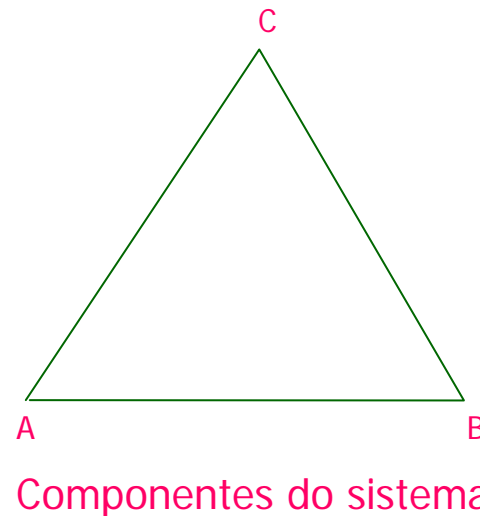
Diagramas de fase ternários

Modelo do prisma

- Os diagramas de fase ternários são representações a duas dimensões de um sistema tridimensional. O modelo é um prisma recto triangular equilátero, cuja base representa o triângulo de composições e o eixo vertical representa a **temperatura**



- Cada aresta do prisma (vértice da base) representa um componente puro
- Cada face (lado da base) representa um sistema binário



Linhas → Superfícies

Solidus

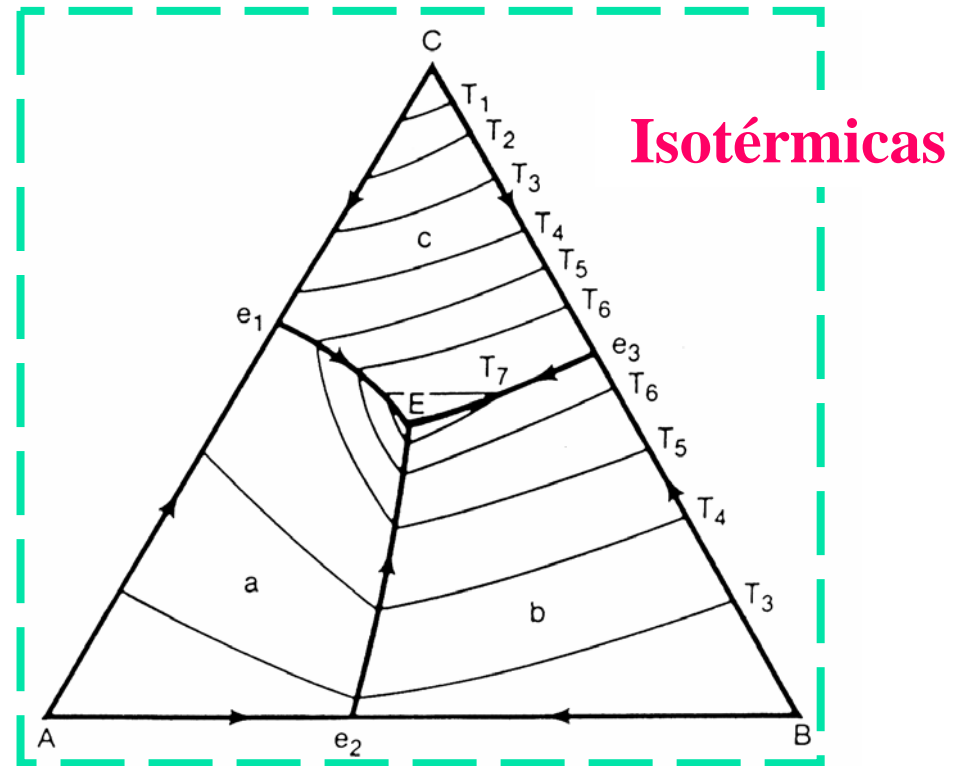
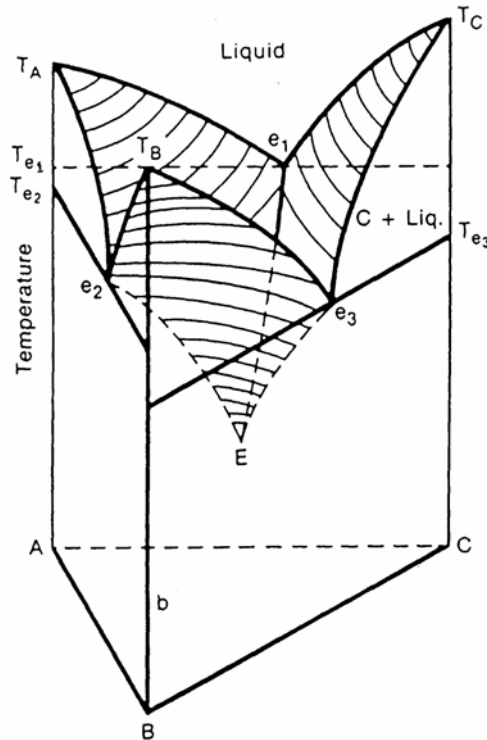
Liquidus

Superfícies → Volumes

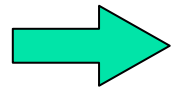
campos de cristalização

Diagramas de fase ternários modelo do prisma (cont.)

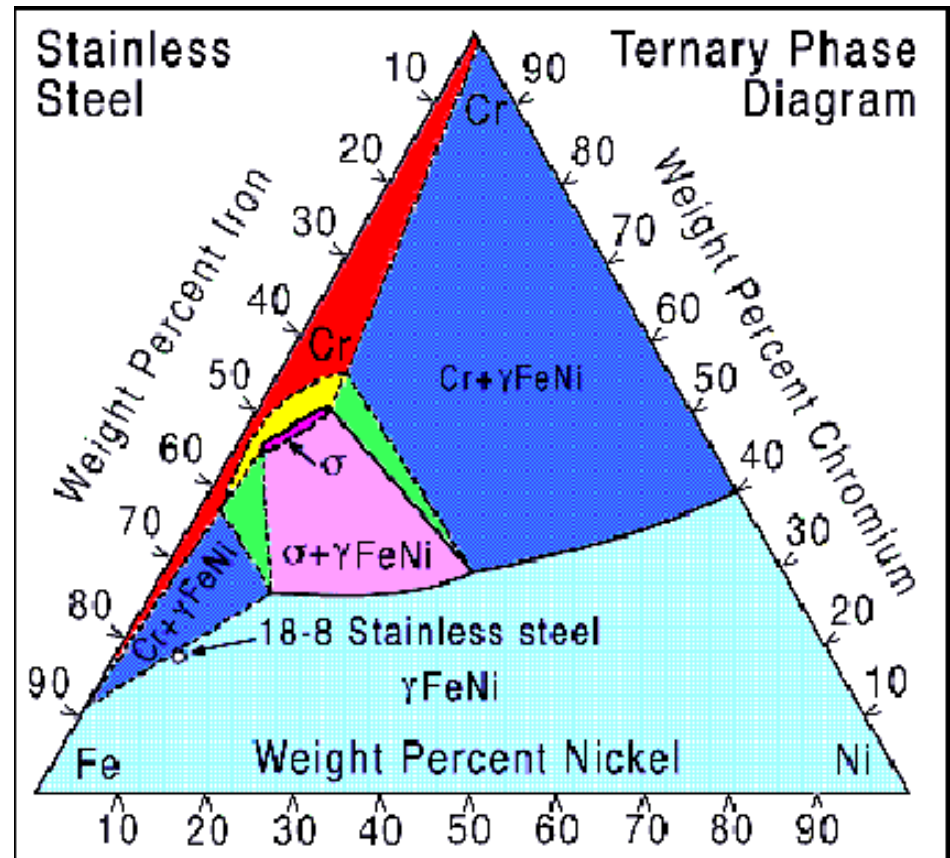
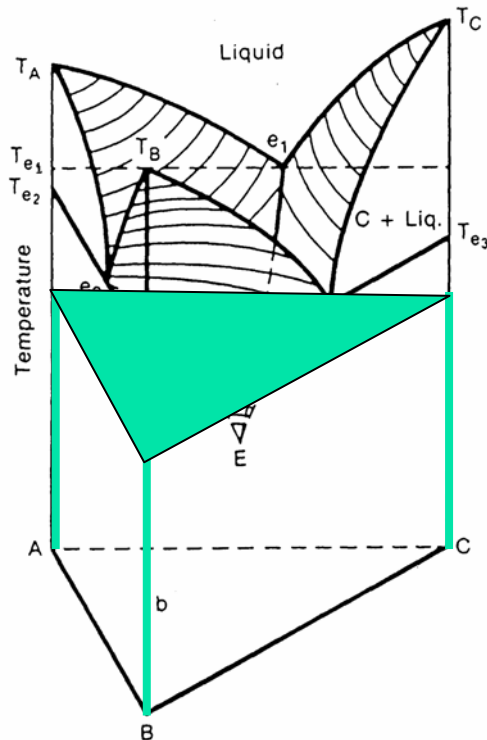
- As faces do prisma são formadas por diagramas de fase dos dois componentes que se representam na base
- A projecção horizontal corresponde à vista da superfície liquidus com fronteiras entre os campos de cristalização



Habitualmente os diagramas são **politérmicos**



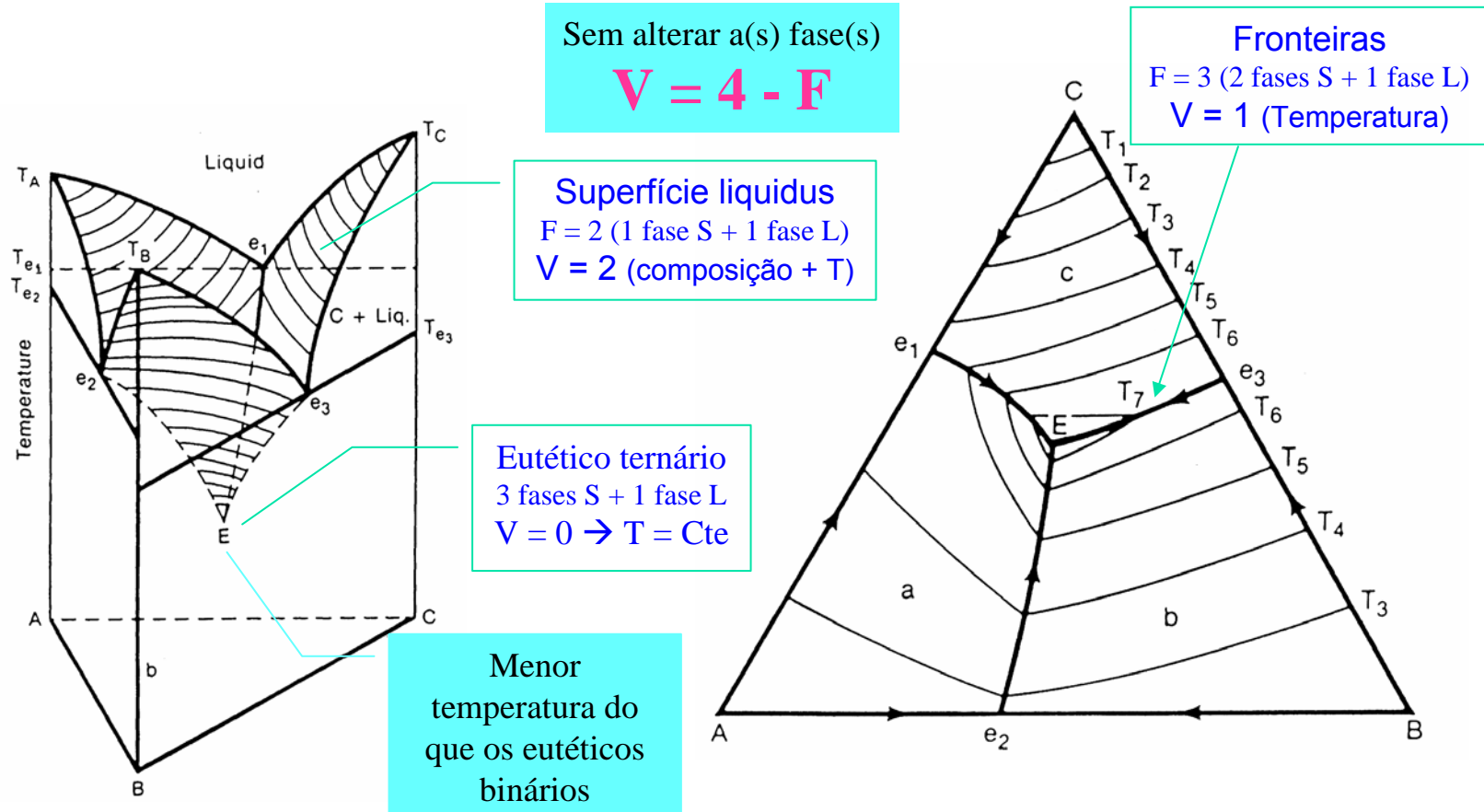
Mas ... pode representar-se apenas uma **secção isotérmica**



3.1. Alguns sistemas característicos

3.1.1. Reacção eutética ternária: $L \leftrightarrow A+B+C$

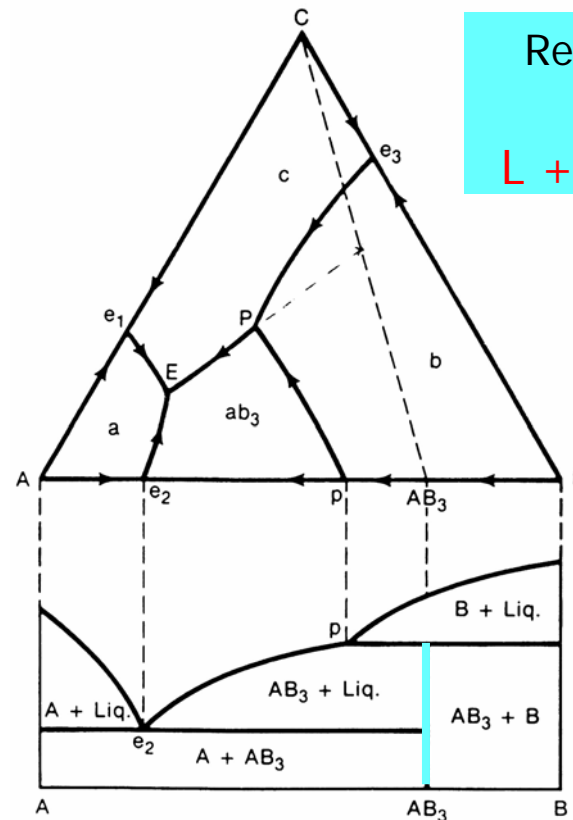
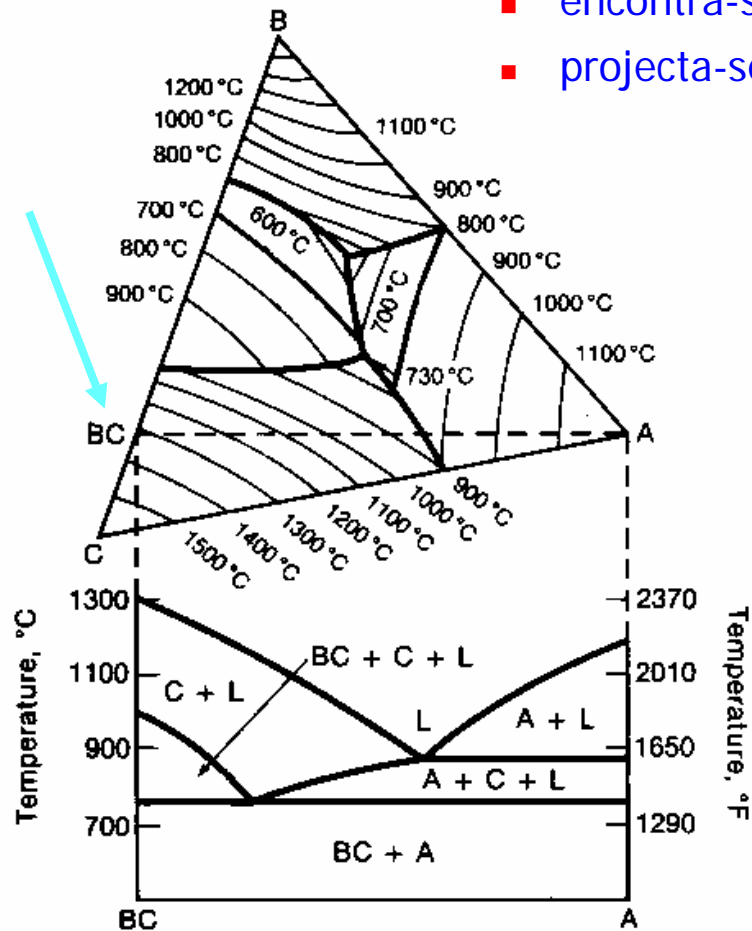
- Fronteiras de 3 campos de cristalização primária
- Isotérmicas



3.1. Alguns sistemas característicos

3.1.2. Sistema ternário com composto binário de fusão incongruente

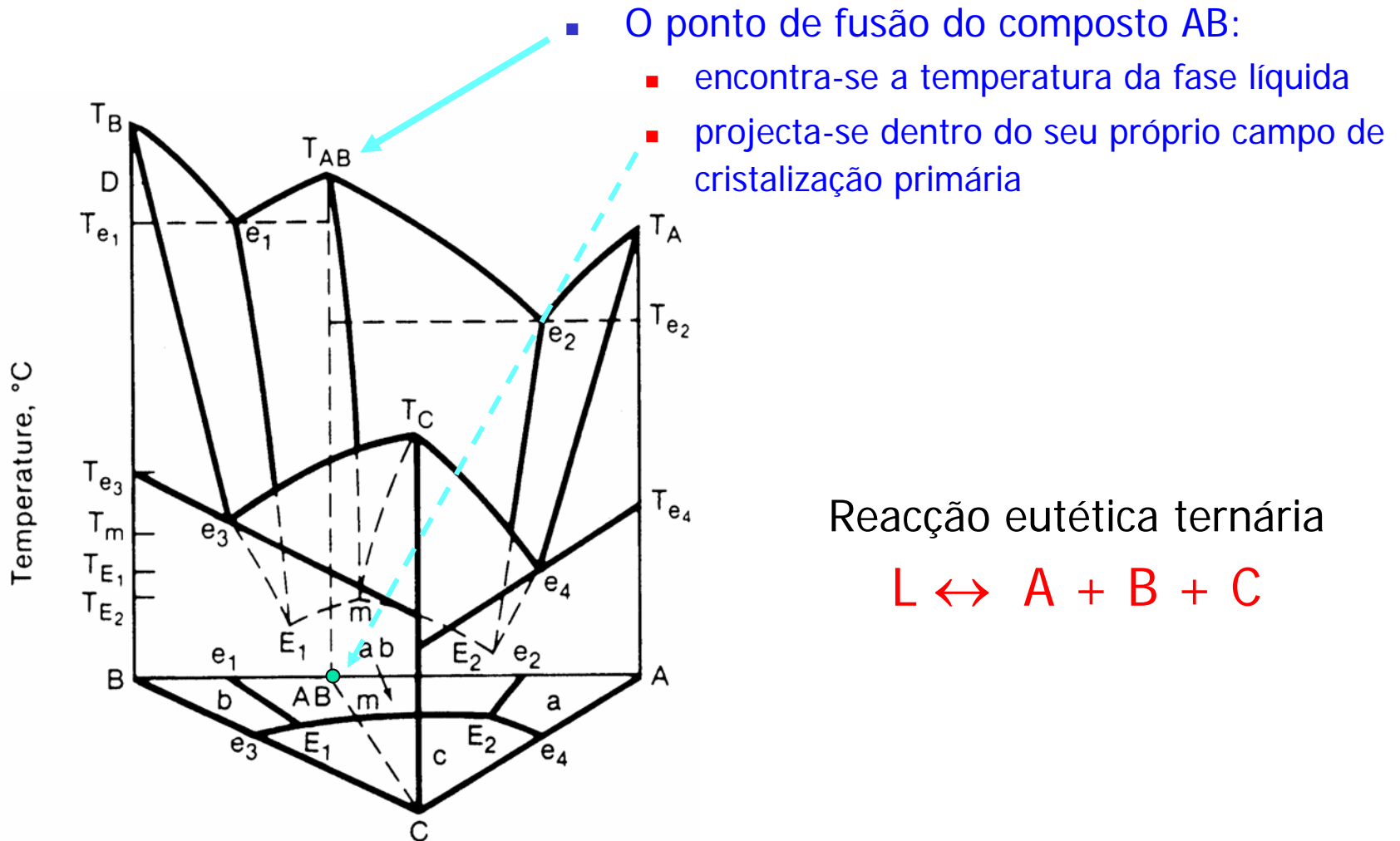
- O ponto de fusão do composto BC:
 - encontra-se abaixo da temperatura da fase líquida
 - projecta-se fora do seu próprio campo de cristalização primária



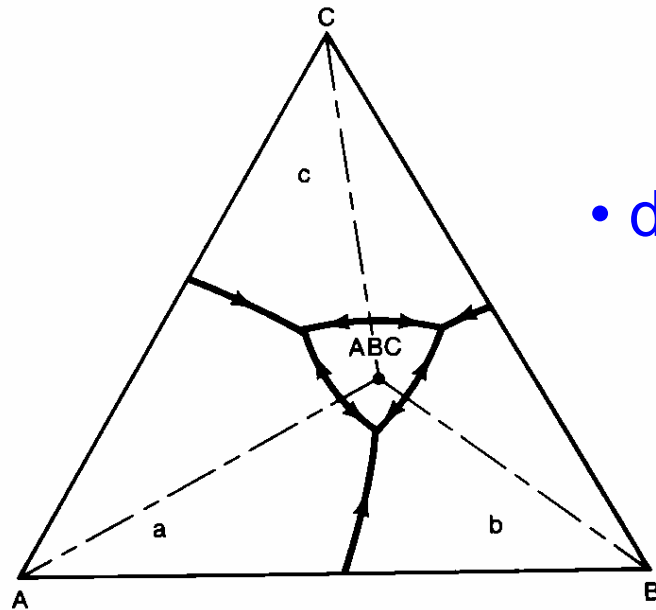
Reacção peritética ternária
 $L + B \leftrightarrow AB + C$

3.1. Alguns sistemas característicos

3.1.3. Sistema ternário com composto binário de fusão congruente

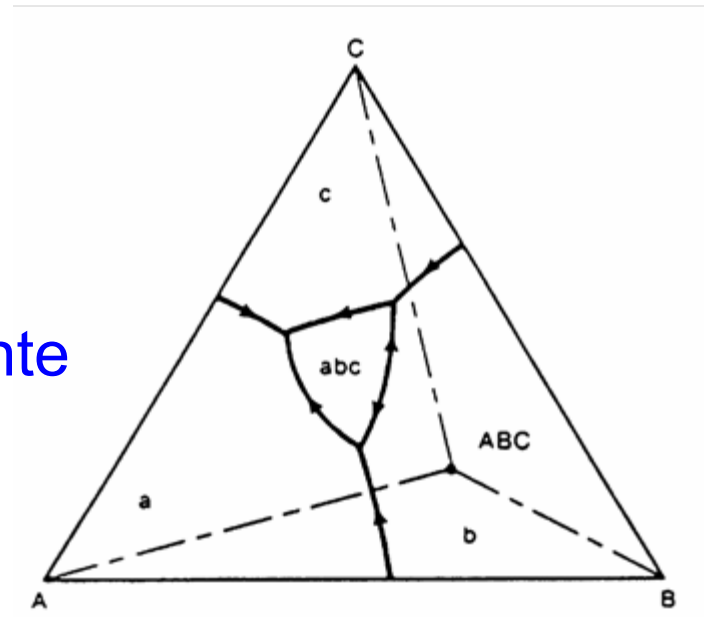


3.1. Alguns sistemas característicos
3.1.4. Sistema ternário com compostos ternários:



- de fusão congruente

- de fusão incongruente

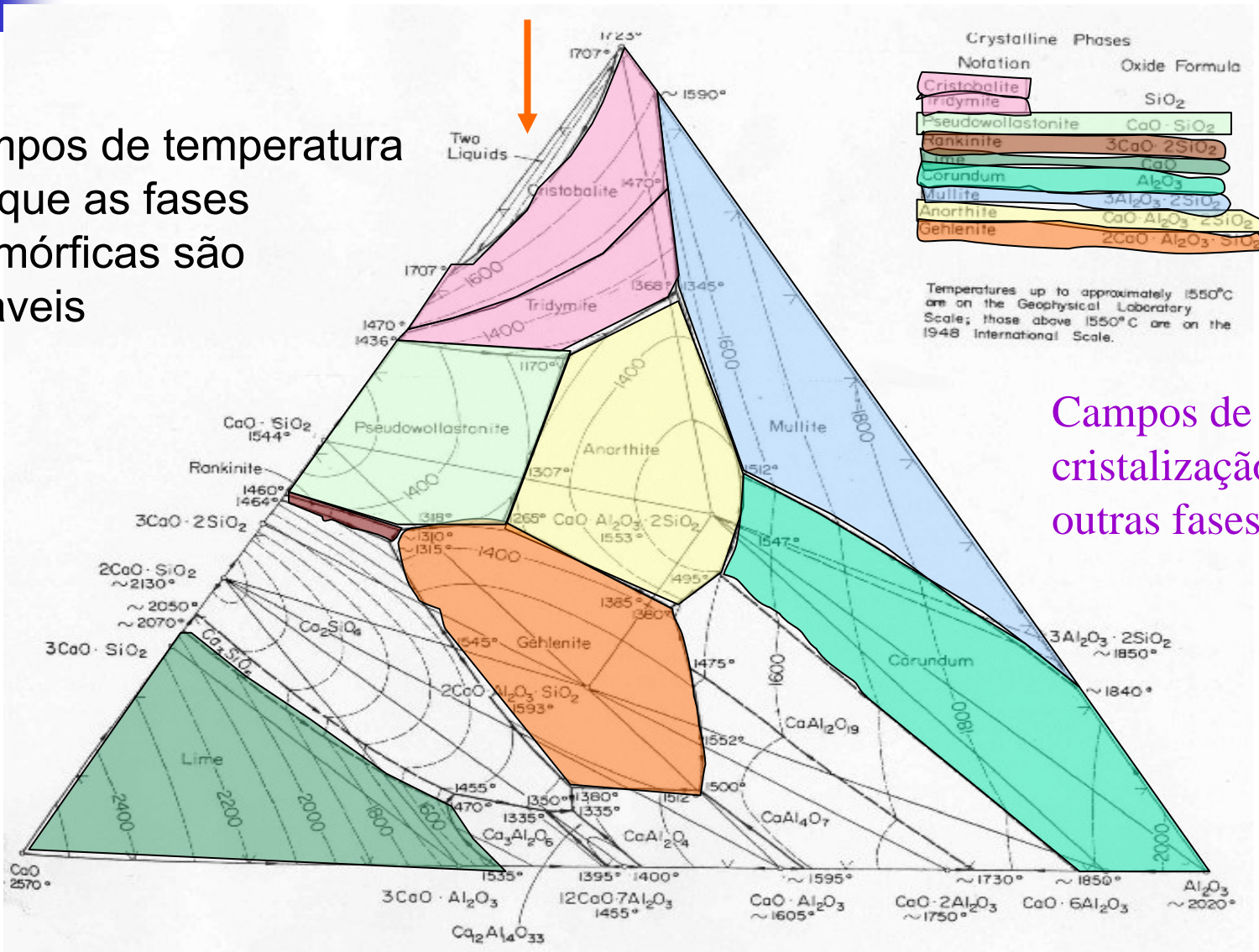


3.1. Alguns sistemas característicos

3.1.5. Sistema ternário com transformações polimórficas

3.1.6. Líquidos imiscíveis

Campos de temperatura em que as fases polimórficas são estáveis



Campos de cristalização de outras fases

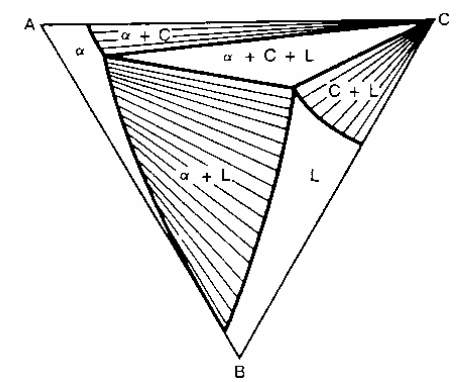
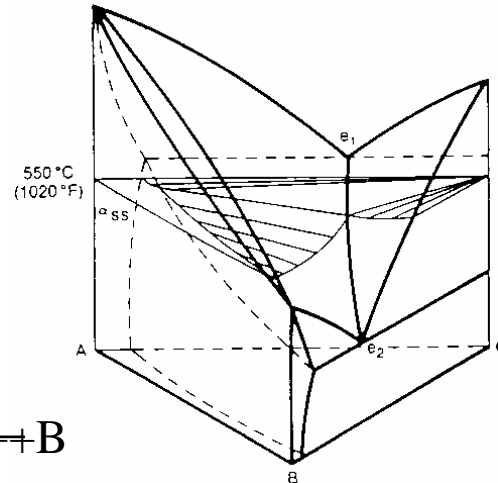
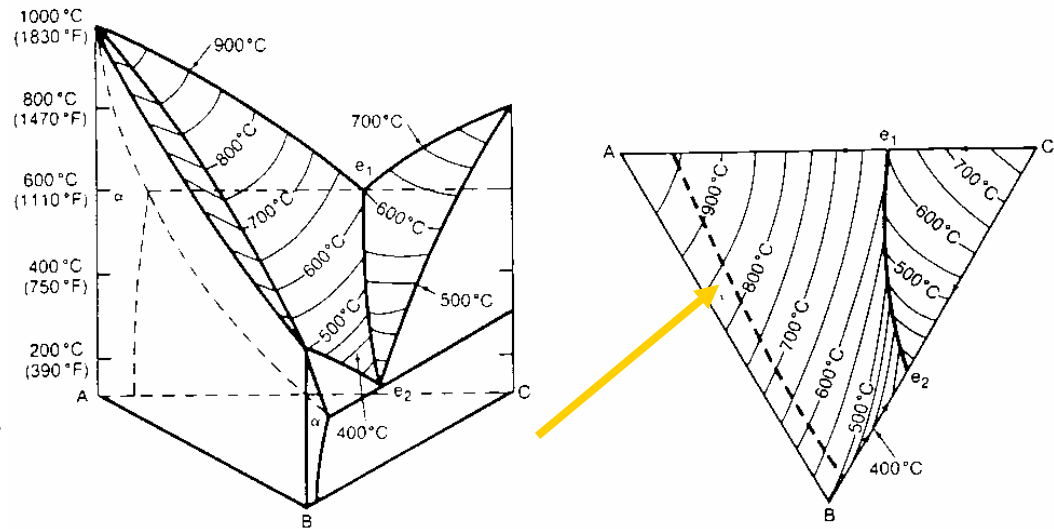
3.1. Alguns sistemas característicos

3.1.7. Solução sólida em sistemas ternários

- A figura exemplifica a solução sólida completa entre A e B e solução sólida parcial de C em A e em B
- Nos diagramas ternários as regiões de solução sólida são indicadas por linhas ponteadas
- A identificação das fases é mais cómoda em secções isotérmicas do diagrama
- A solução sólida entre 2 componentes é também identificada por linhas cruzadas ligando as respectivas composições:

solução total: A+++++++B

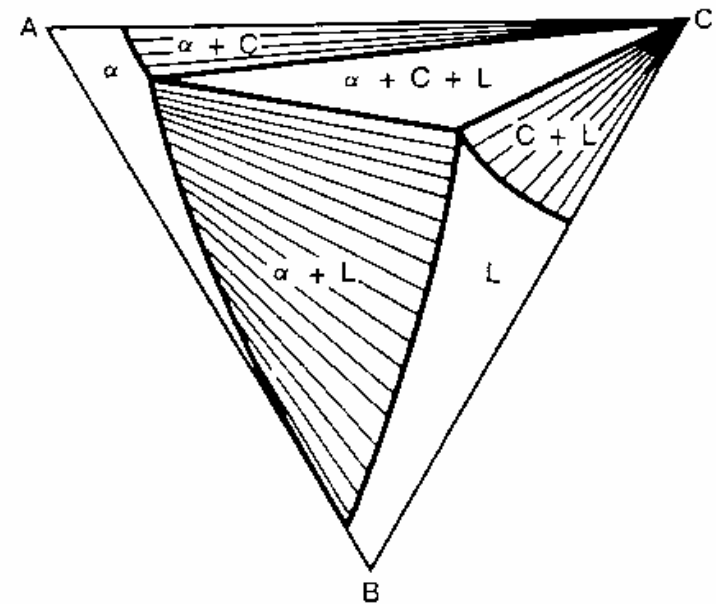
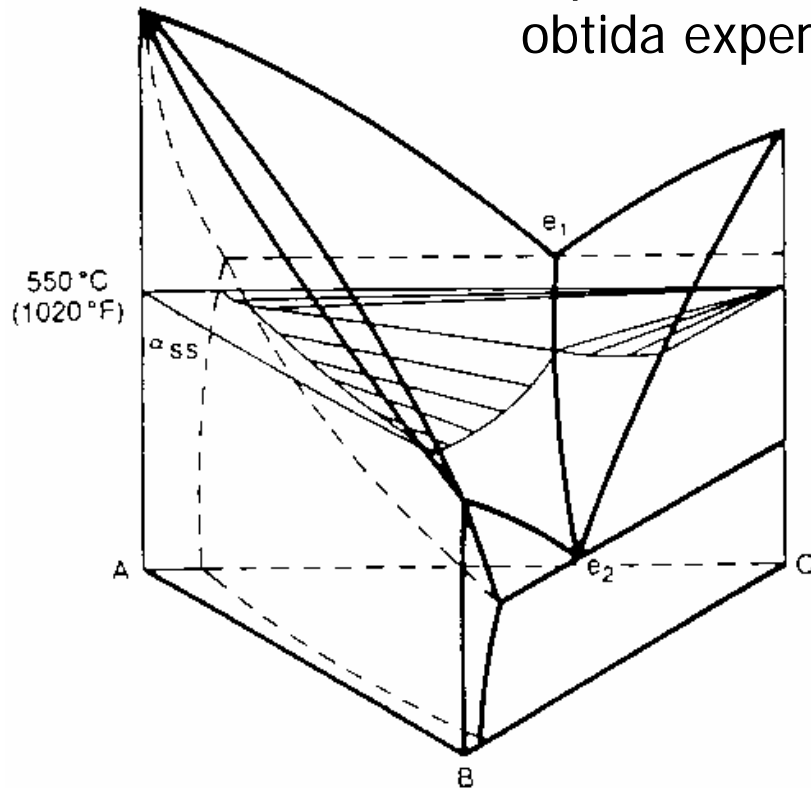
solução parcial: A+++++B



Secção isotérmica para T = 550°C

Secções isotérmicas e linhas conjugadas

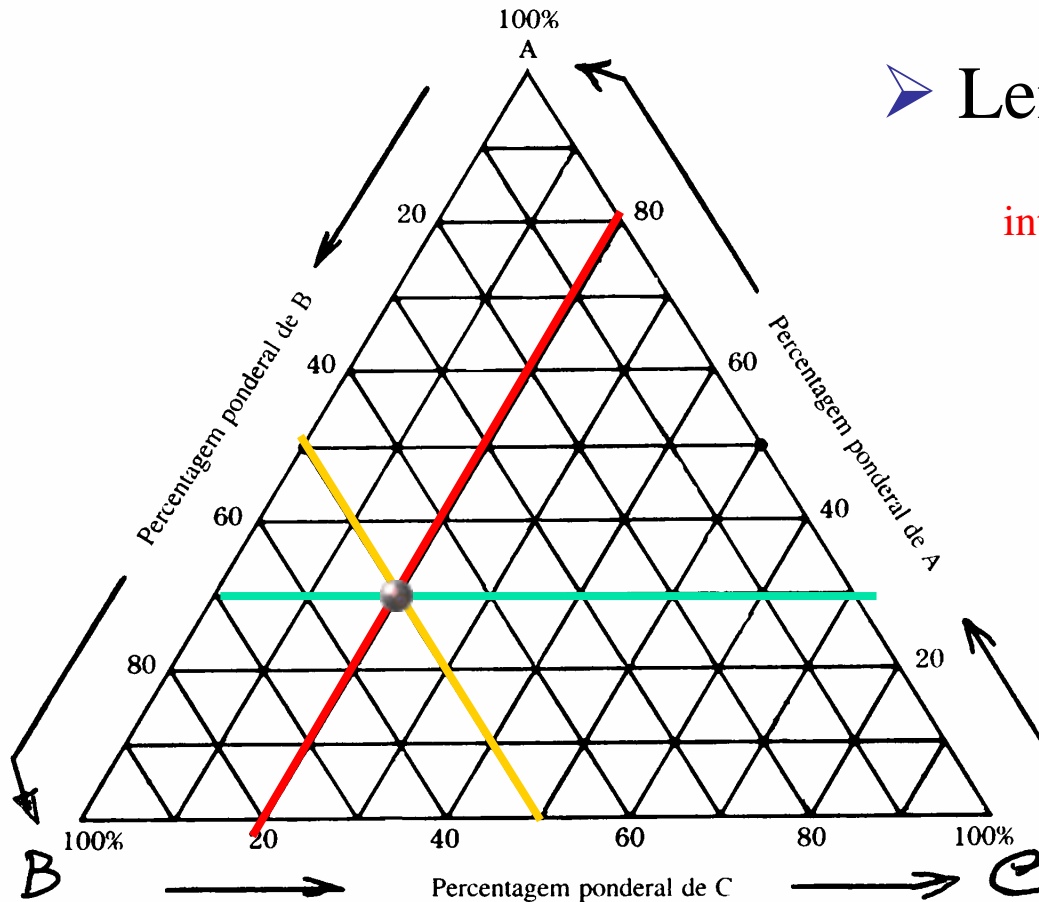
- Linhas conjugadas a temperaturas diferentes têm direcções diferentes
- A posição das linhas conjugadas deve ser obtida experimentalmente



3.2. Determinação da composição

➤ Leitura directa

intersecção de paralelas ao lado oposto ao componente com a sua escala



$$A\% = 30\%$$

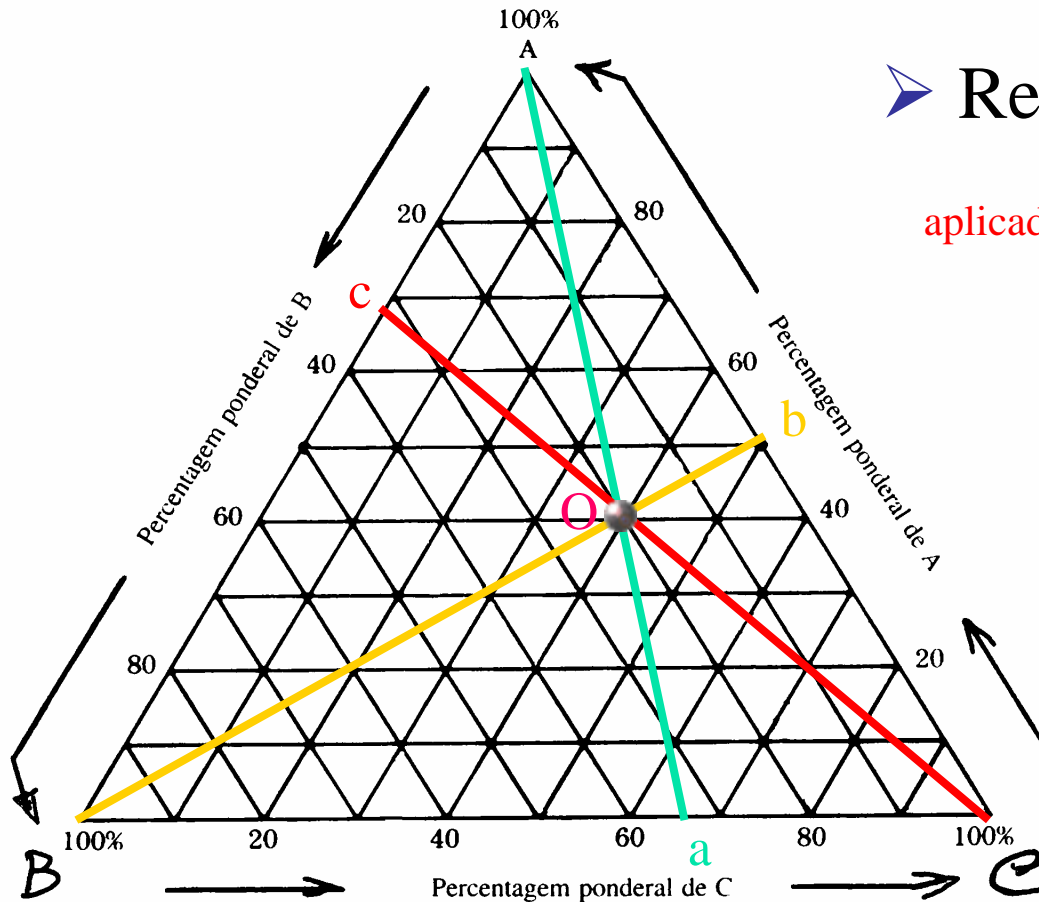
$$B\% = 50\%$$

$$C\% = 20\%$$

3.2. Determinação da composição (cont.)

➤ Regra da alavanca

aplicada entre a intersecção com o lado oposto e o componente a determinar

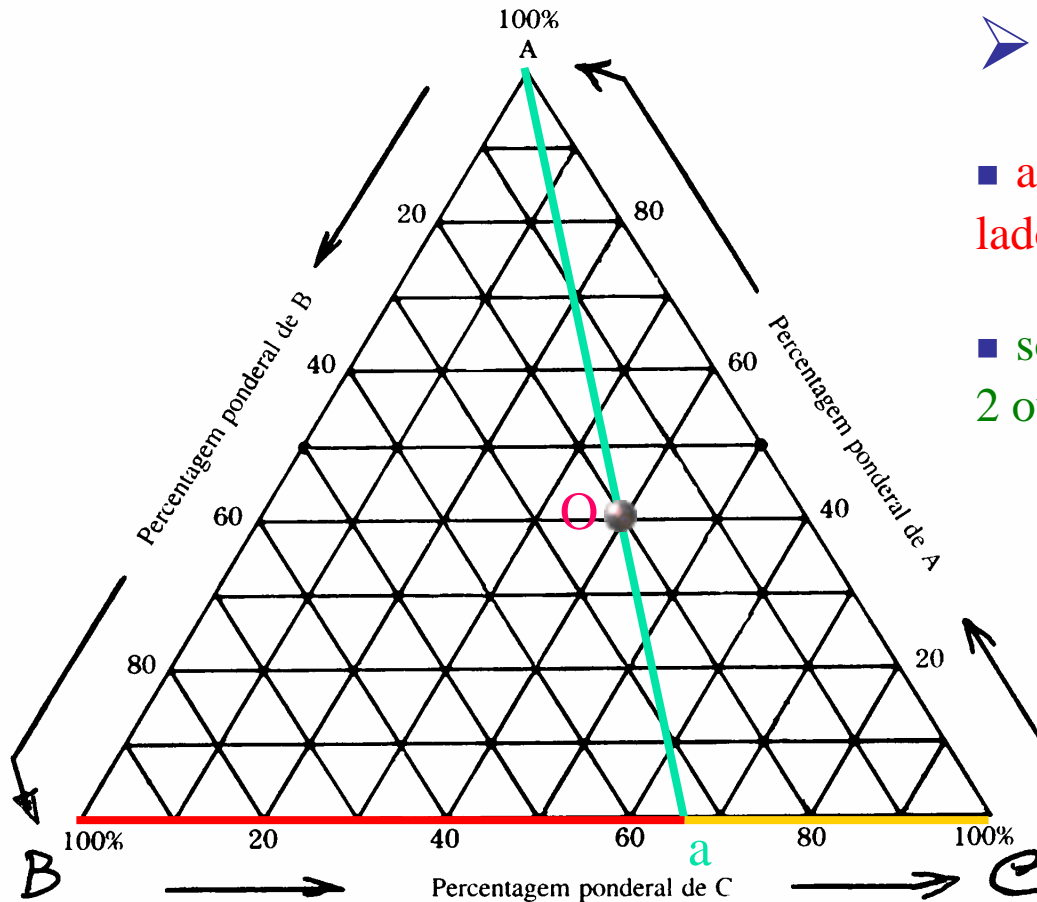


$$A\% = \frac{Oa}{Aa}$$

$$B\% = \frac{Ob}{Bb}$$

$$C\% = \frac{Oc}{Cc}$$

3.2. Determinação da composição (cont.)



➤ Regra da alavanca

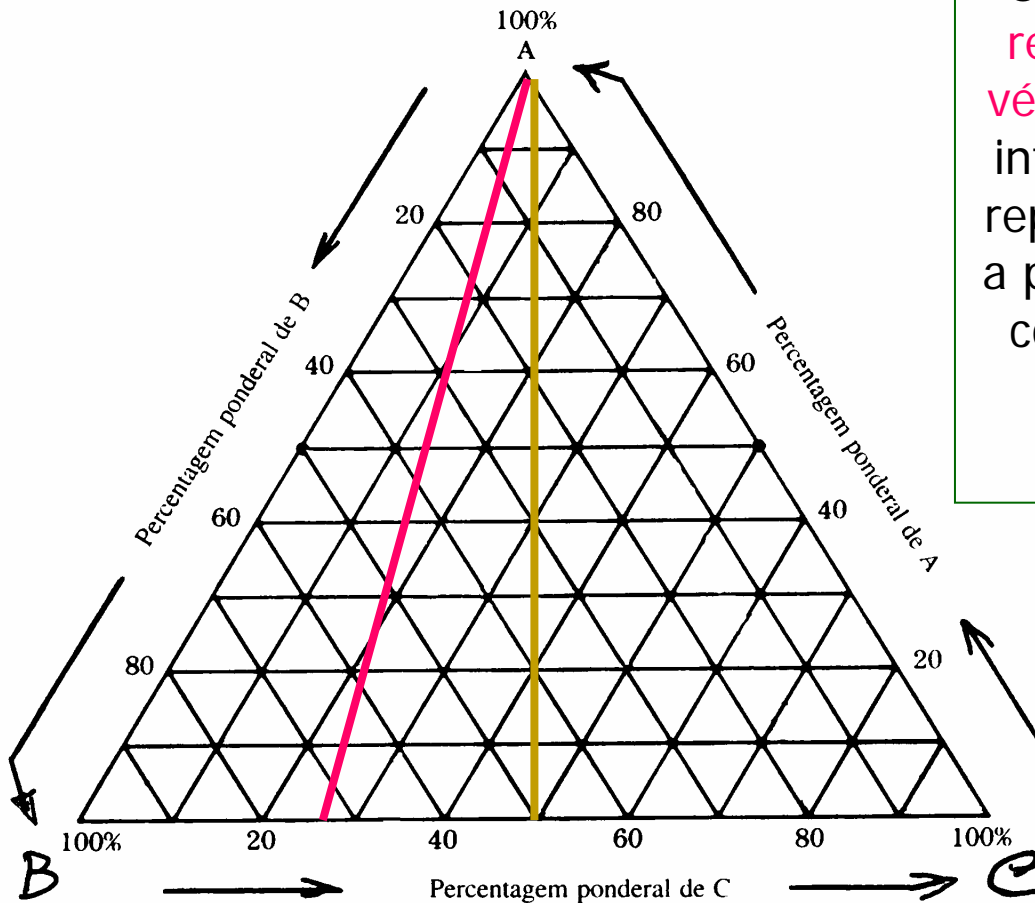
- aplicada entre a intersecção com o lado oposto e o componente a determinar
- sobre o lado oposto para determinar os 2 outros componentes

$$A\% = \frac{Oa}{Aa}$$

$$B\% = \frac{AO}{Aa} \times \frac{aC}{BC}$$

$$C\% = \frac{AO}{Aa} \times \frac{aB}{CB}$$

3.3. Propriedades do triângulo de Giggs

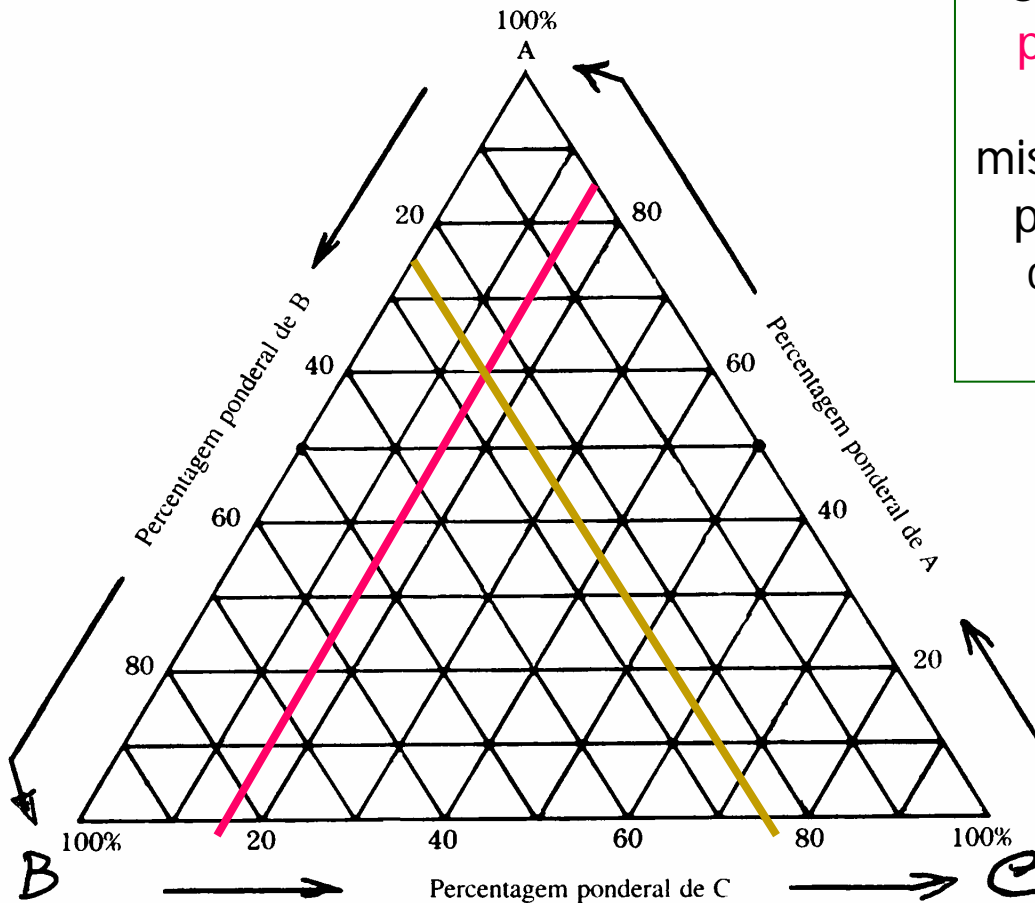


Os pontos de qualquer **linha recta que passe por um dos vértices do triângulo** (ex. A) e intersecte o lado oposto (BC) representam misturas em que a proporção dos componentes correspondentes aos outros dois vértices (B e C) é **constante**

$$\%B + \%C = C^{te}$$

$$\%B = \%C = C^{te}$$

3.3. Propriedades do triângulo de Giggs (cont)

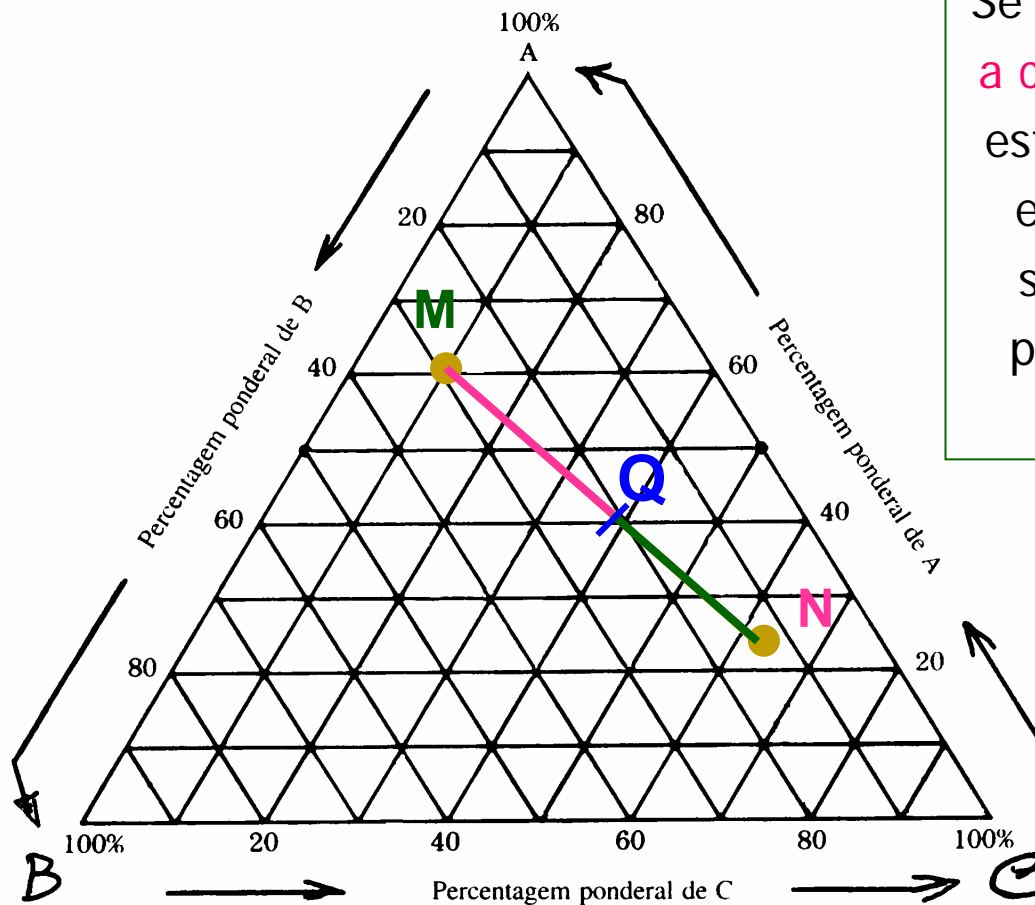


Os pontos de qualquer linha paralela a um dos lados do triângulo representam misturas em que é constante a proporção do componentes correspondente ao vértice oposto a esse lado

$$\%C = C^{te}$$

$$\%B = C^{te}$$

3.3. Propriedades do triângulo de Giggs (cont)

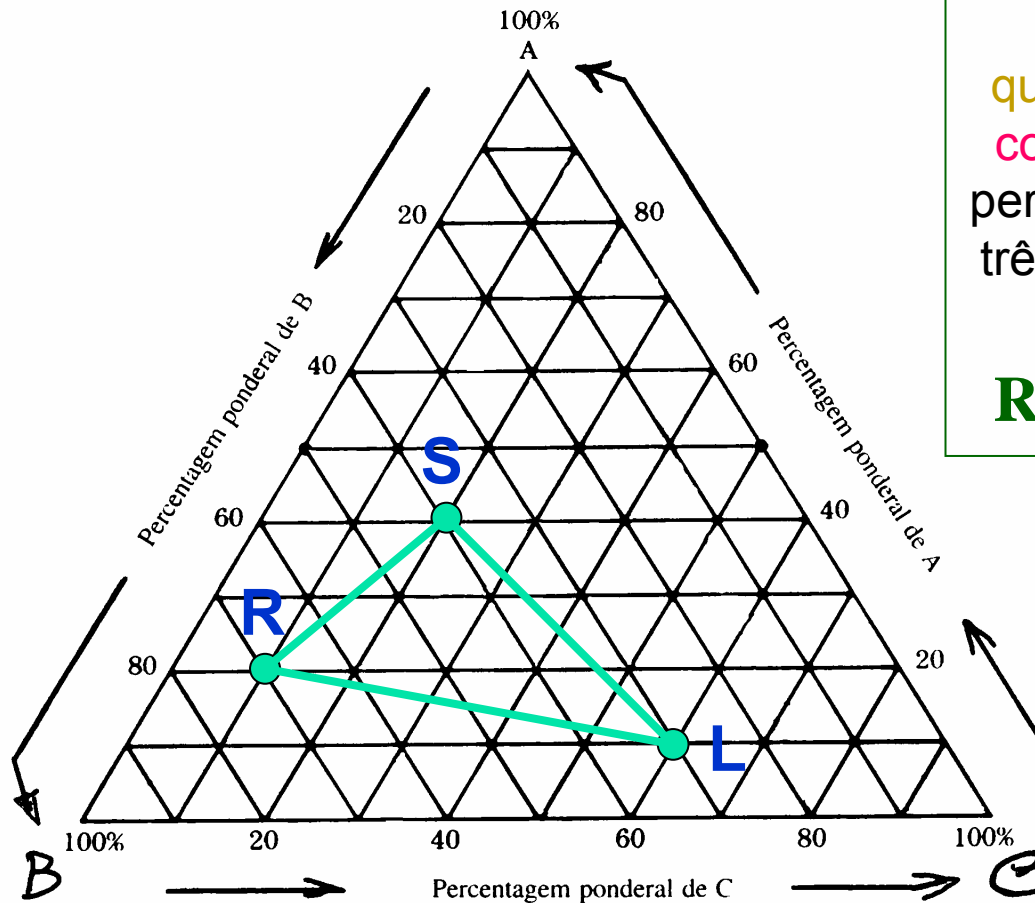


Se se **juntarem duas misturas M e N** a **composição da mistura resultante** está sobre o segmento de recta MN e num ponto tal que divida esse segmento em dois inversamente proporcionais às quantidades das misturas originais

Regra da Alavanca

Se **uma mistura se decompõe em duas fases**, **essas fases estão nos extremos** de um segmento de recta que passa pela composição da mistura original
Linha conjugada

3.3. Propriedades do triângulo de Giggs (cont)



Se se juntarem três misturas quaisquer num sistema ternário, a composição da mistura resultante pertence ao triângulo formado pelas três misturas originais e localiza-se no seu centro de gravidade

Regra da Alavanca Planar

Inversamente quando uma mistura se desdobra em três fases de composições diferentes, essas três fases definem um triângulo, em cujo centro de gravidade se localiza a mistura original

Triângulo conjugado

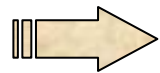
As regras de determinação da composição verificam-se mesmo para triângulos irregulares

3.4. Análise isoplethal em diagrama de fases ternário

- É o estudo do teor de fases e da composição de cada fase no arrefecimento de um sistema desde o líquido até à solidificação, ou ...
- Definições:

Linha de Alkemade

Liga as projecções dos pontos de fusão de 2 compostos com fronteira comum



O teorema de Alkemade permite definir a evolução da temperatura ao longo das fronteiras entre campos de cristalização

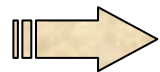
Triângulo de compatibilidade (triângulo conjugado)

É o menor triângulo formado por 3 linhas de Alkemade:

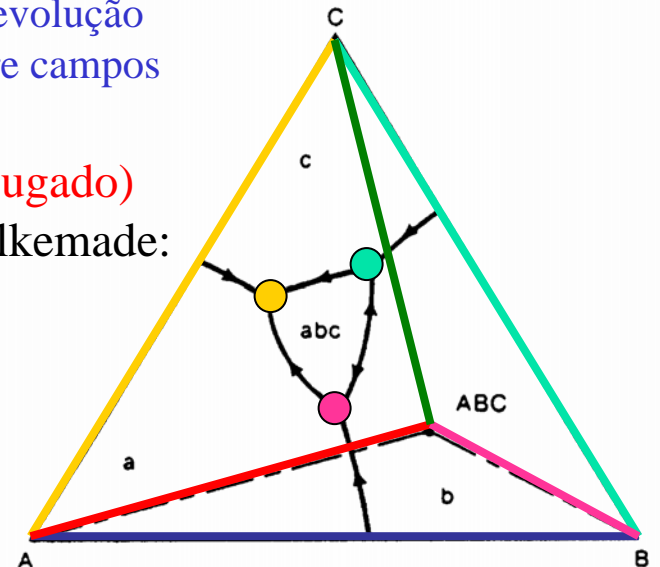
A-C-ABC

A-B-ABC

B-C-ABC



Indica a composição do sólido no final da cristalização

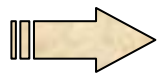


3.4. Análise isoplethal em diagrama de fases ternário

■ Definições (cont.):

Campo de cristalização primária

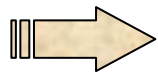
É a projecção da zona de cristalização, a partir do liquidus, de um componente (fase) do sistema



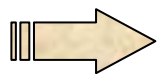
Indica o primeiro sólido que cristaliza no arrefecimento

Percurso de cristalização

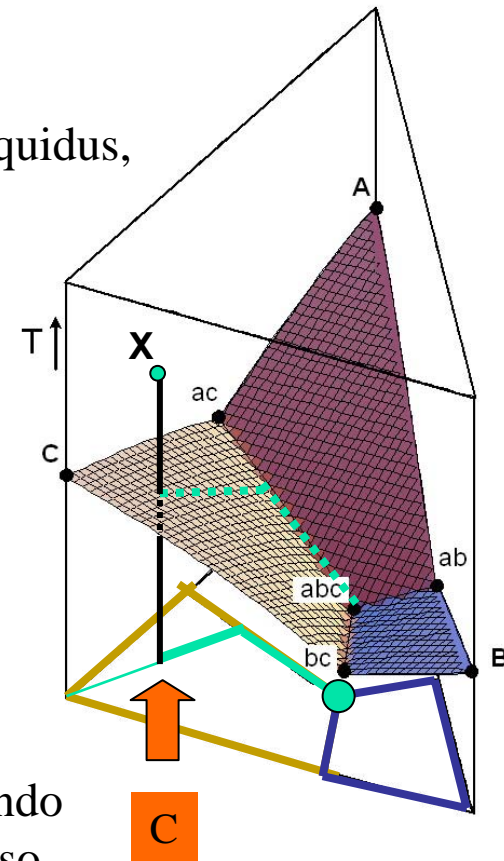
É o caminho seguido pela projecção da fase líquida durante o arrefecimento de um composto



Indica a composição do líquido durante o arrefecimento



A **composição do sólido** determina-se usando linhas conjugadas relativamente ao percurso do líquido



A microestrutura de X sólido é: uma fase primária + constituinte secundário de 2 fases + constituinte terciário de 3 fases

Análise isoplethal: as 3 questões a responder

Para a mistura com a composição sugerida

➤ Qual é o campo de cristalização primária?

- É o campo de AB

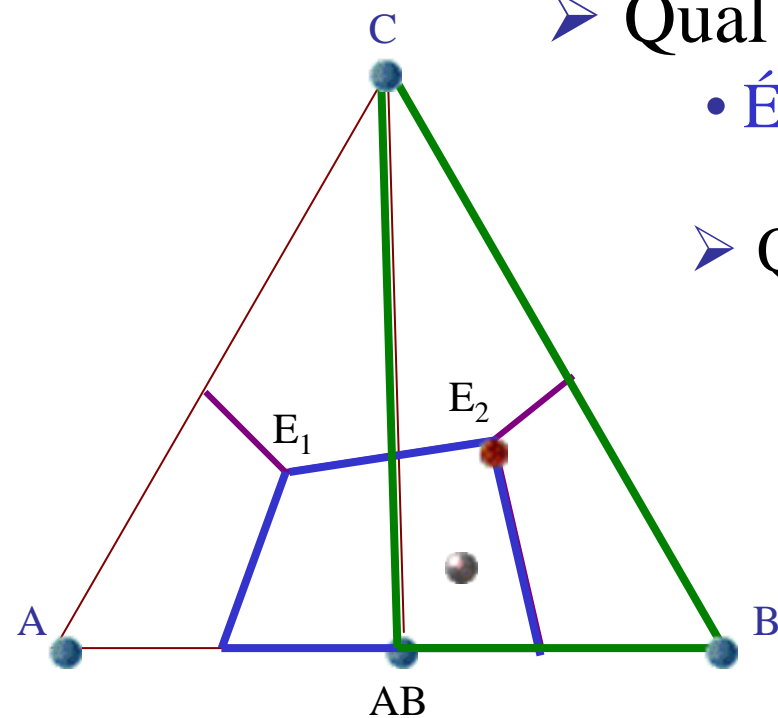
➤ Qual é o triângulo de compatibilidade?

- C-AB-B

➤ Qual é o ponto invariante?

- É o ponto que tem na sua composição os 3 elementos que aparecem nos vértices do triângulo de compatibilidade

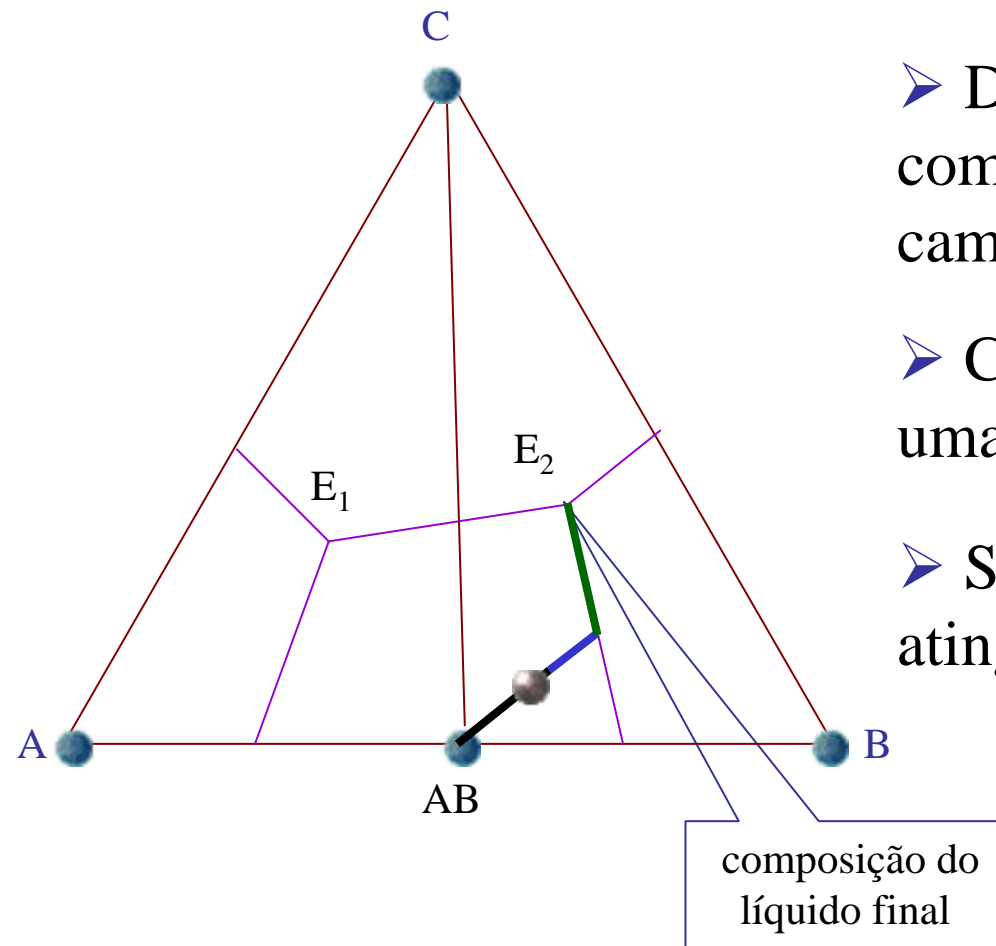
- neste caso é E_2



Linhas de Alkemade

Linhas de fronteira

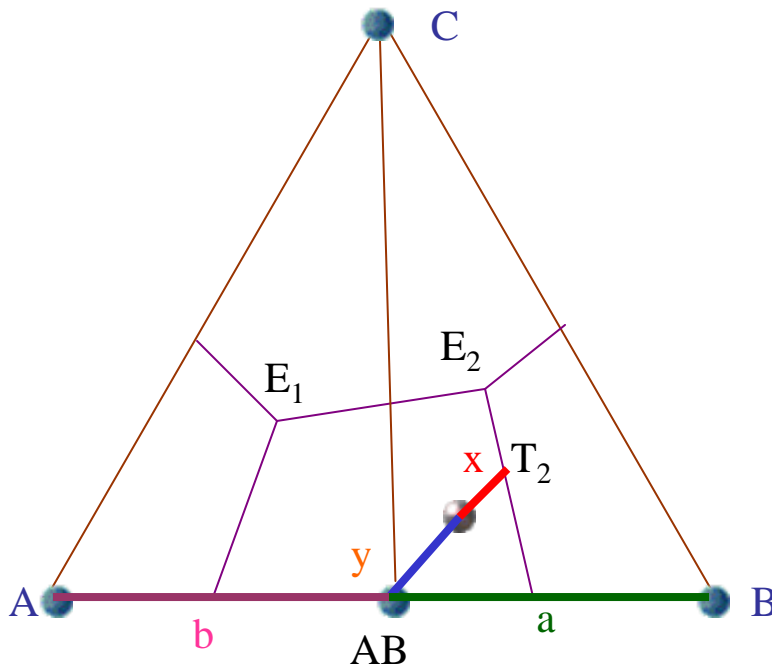
Análise isoplethal: percurso de cristalização



- Desenhar uma linha que ligue a composição inicial à composição do campo de cristalização primária
- Continuar a linha até chegar a uma fronteira
- Seguir a linha de fronteira até atingir o ponto invariante

composição do líquido final

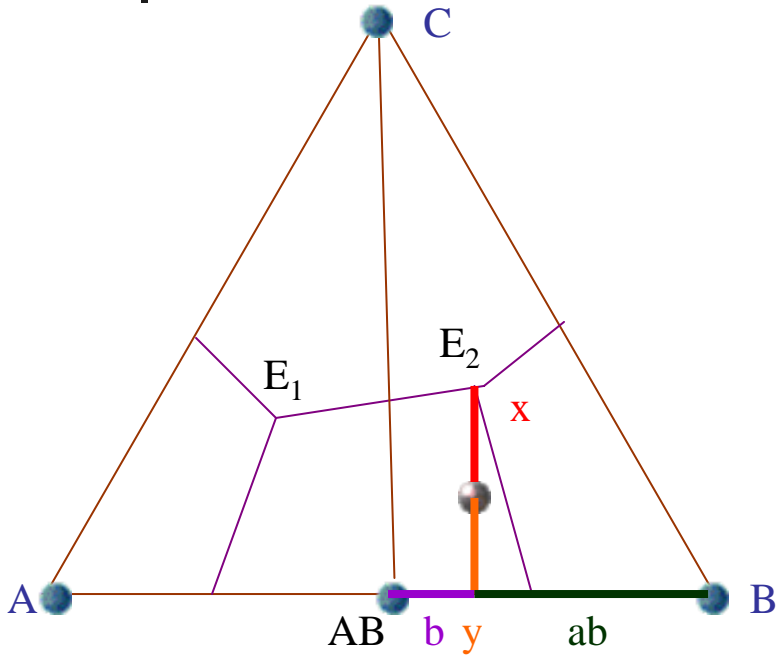
Análise à temperatura T_2



- Acima de T_2 há sólido AB e líquido
- O teor de fases (AB e líquido) é dado pela **linha conjugada xy**
- A composição do líquido determina-se no ponto de T_2
- Para temperatura inferior a T_2 começa a cristalizar B (há AB + B + L)

Temperatura	Teor de fases	Composição de cada fase			Composição do sistema		
		A	B	C	A	B	C
$T_2(+)$	% L						
	% AB						
$T_2(-)$	% AB						
	% B						

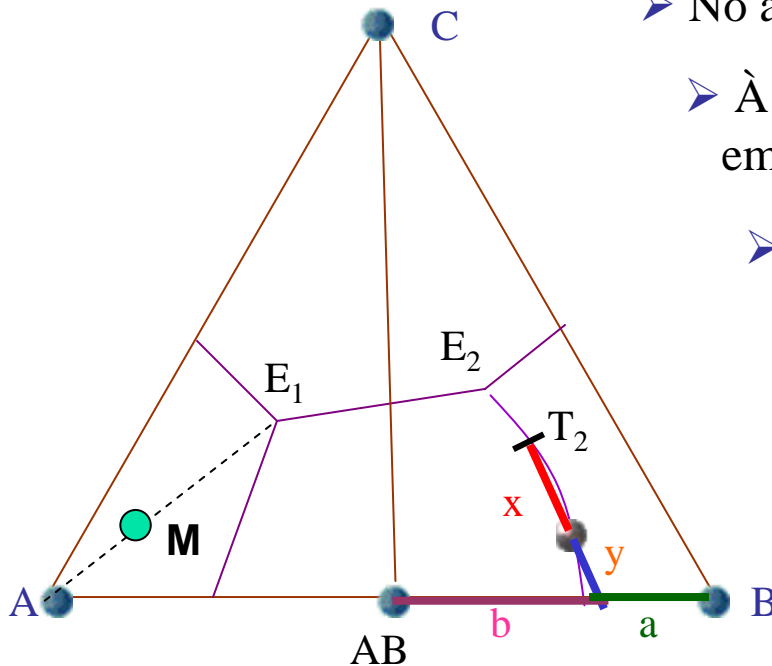
Análise a temperatura pouco superior a T_E



- Acima de T_E há sólido AB+ B e líquido
- Os teores de sólido e líquido determinam-se pela **linha conjugada xy**
- A composição do líquido determina-se no ponto de E_2
- Os teores de AB e B no sólido determinam-se pela **linha conjugada A-y-B**

Temperatura	Teor de fases	Composição de cada fase			Composição do sistema		
		A	B	C	A	B	C
$T_E(+)$	% L						
	% AB+B						
	B						

Cristalização de uma mistura de composição sobre uma fronteira



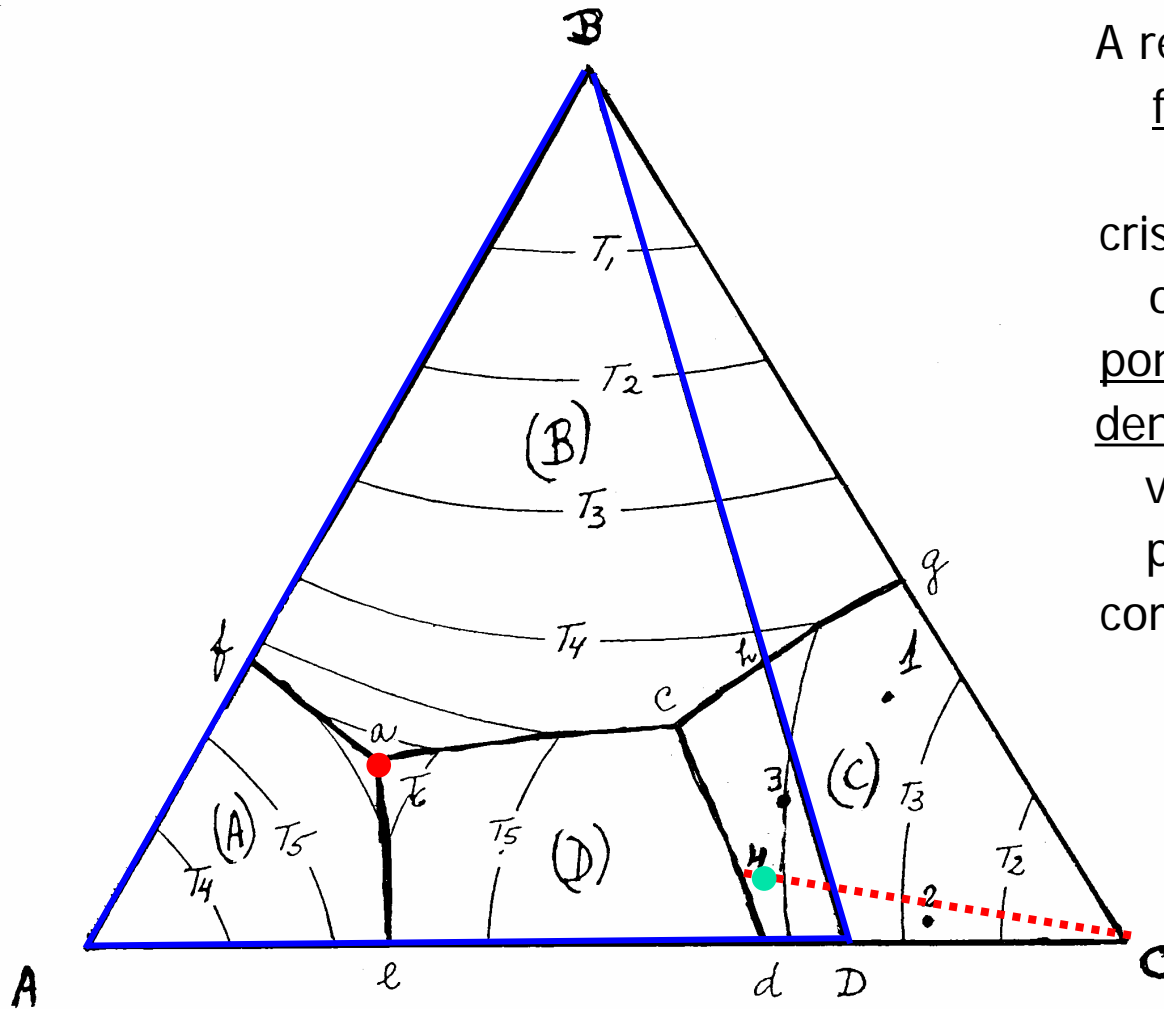
- No arrefecimento segue a linha de fronteira
- À temperatura T_2 cristaliza um sólido AB+B que está em equilíbrio com líquido
- O teor de fases (sólido e líquido) é dado pela **linha conjugada xy**
- A composição do líquido determina-se no ponto de reacção (T_2)
- A composição do sólido determina-se aplicando a regra da alavanca à linha AB-B

Temperatura	Teor de fases	Composição de cada fase			Composição do sistema		
		A	B	C	A	B	C
T_2	% L =						
	% S =						

Percurso de cristalização da mistura M ??

Cristalização sobre a fronteira entre dois campos de cristalização

É possível?



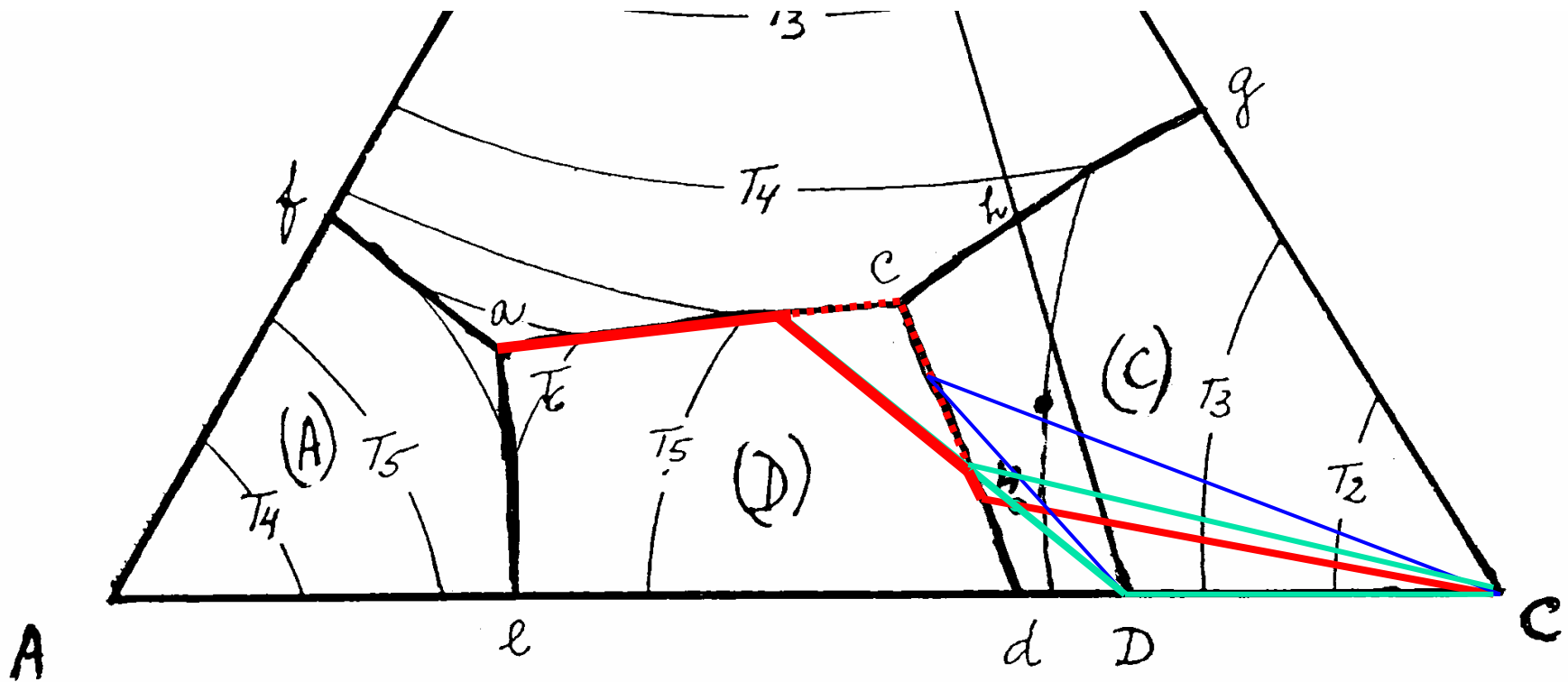
A reacção segue ao longo de fronteiras de separação entre campos de cristalização, na condição de o percurso ser tal que o ponto inicial se situe sempre dentro de um triângulo cujos vértices são o líquido do ponto de reacção e os 2 componentes da fase sólida.

- O ponto 4 está no triângulo de compatibilidade ABD
- A fase líquida extingue-se no ponto a
- Do ponto inicial até à fronteira a reacção segue a linha C4

Cristalização sobre a fronteira entre dois campos de cristalização

É possível?

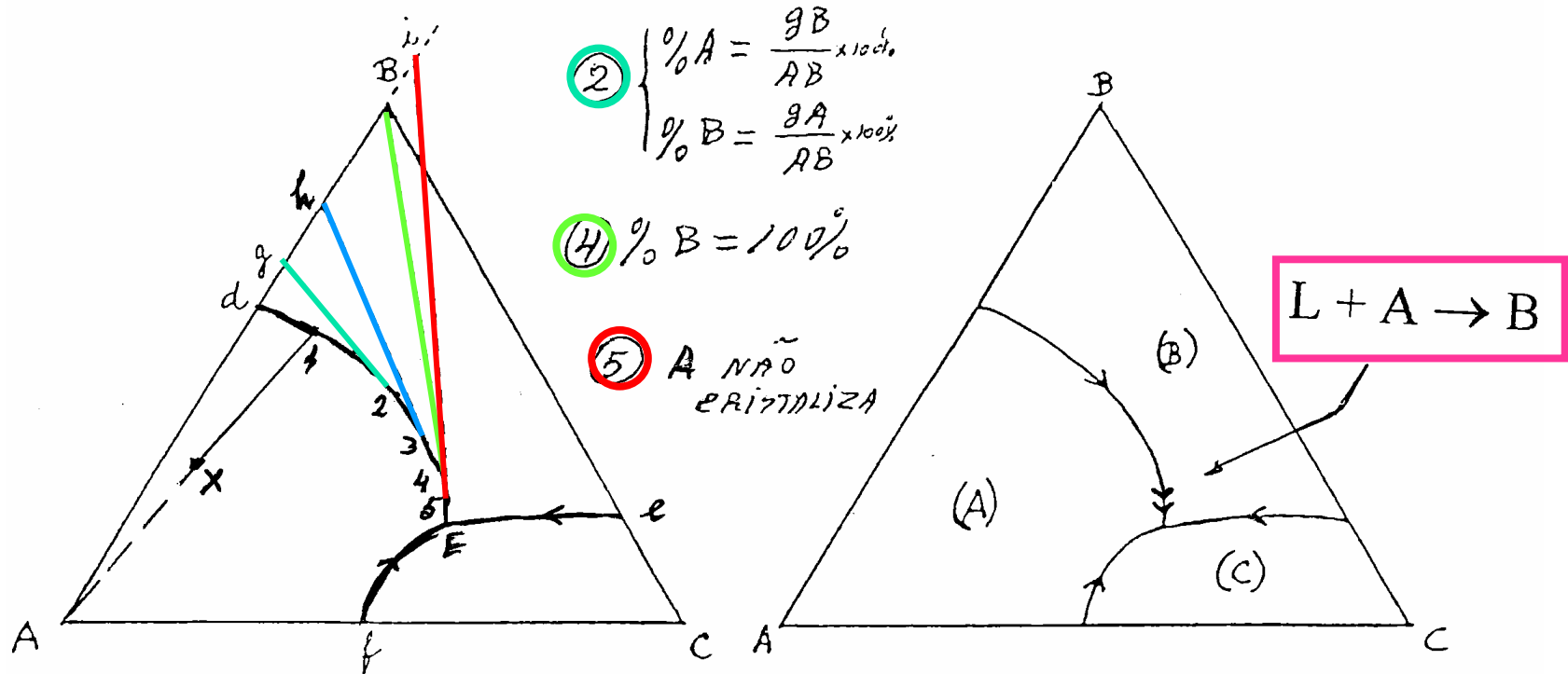
A reacção segue ao longo de fronteiras de separação entre campos de cristalização, na condição de o percurso ser tal que o ponto inicial se situe sempre dentro de um triângulo cujos vértices são o líquido do ponto de reacção e os 2 componentes da fase sólida.



Cristalização sobre a fronteira entre dois campos de cristalização

Cristalizam ambos os componentes, ou apenas um?

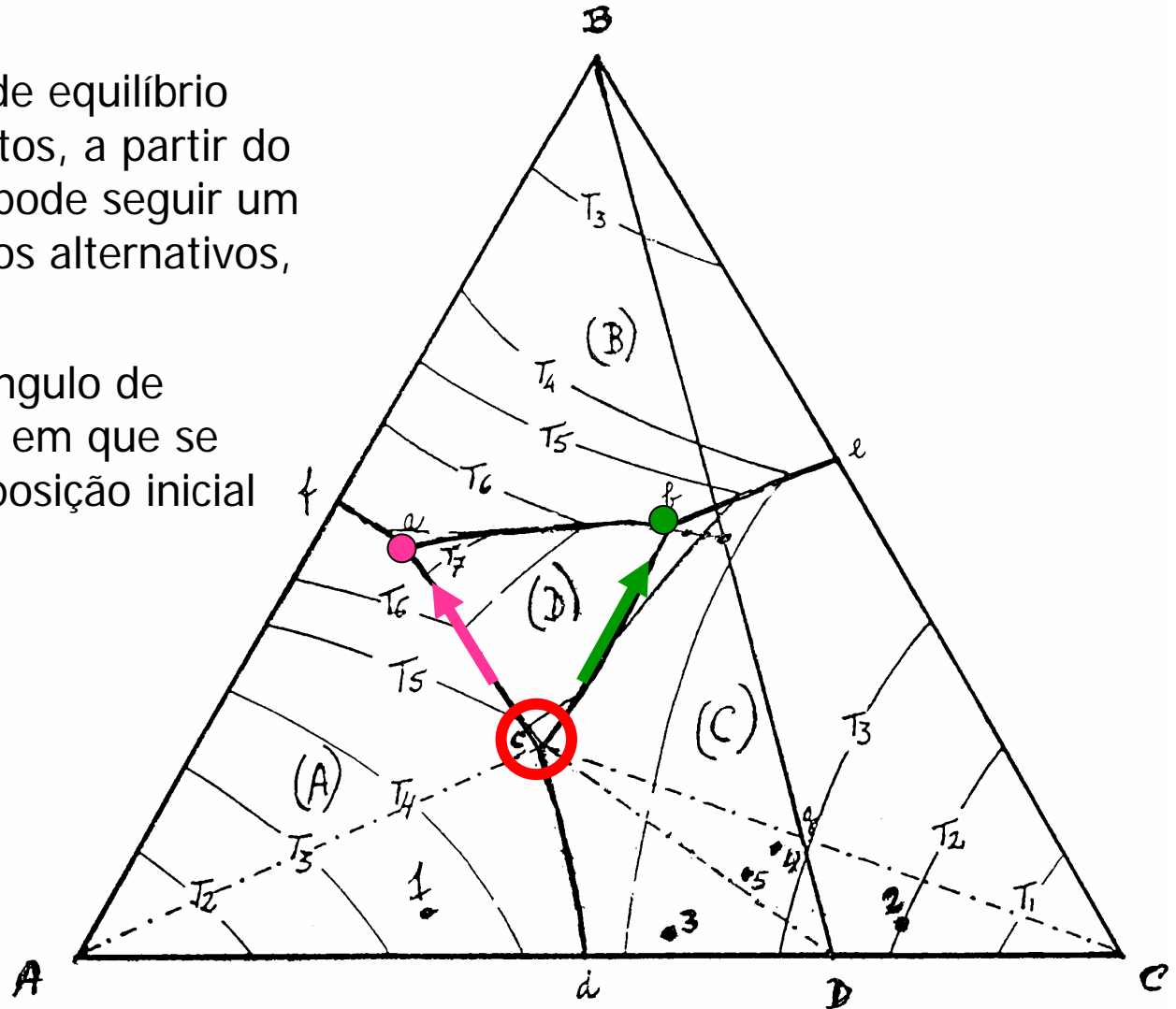
- Ao longo de uma fronteira cristalizam do líquido as duas fases vizinhas, ou apenas uma delas, conforme a intersecção da **tangente à fronteira** com a respectiva **linha de Alkemade**.
- As percentagens de (A e B) que num ponto da fronteira entre (A e B) estão a cristalizar do líquido determinam-se a partir da intersecção da tangente à curva nesse ponto com a linha de Alkemade (AB)



Durante o arrefecimento pode ocorrer a **RESSORÇÃO** de um dos componentes antes cristalizados

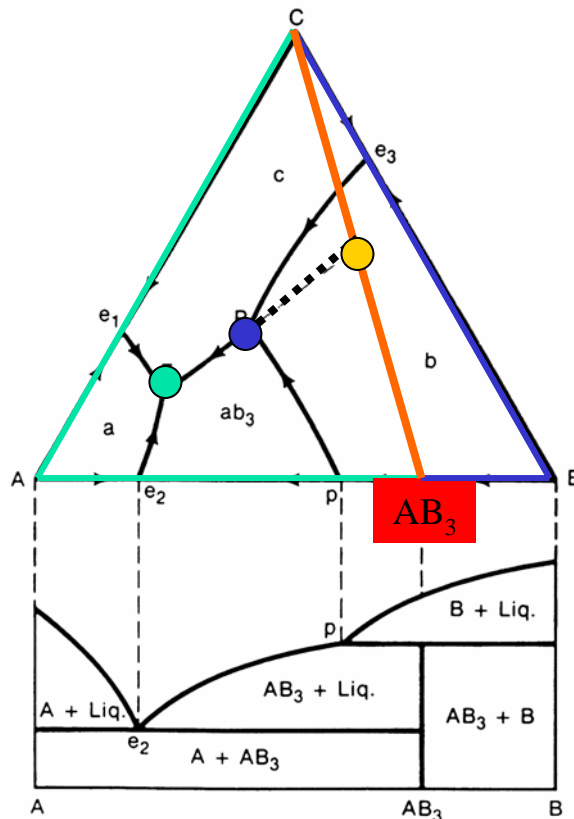
Reacção distributiva ternária

- ... é um ponto de equilíbrio entre 3 compostos, a partir do qual a reacção pode seguir um de dois percursos alternativos,
- conforme o triângulo de compatibilidade em que se projecta a composição inicial



Sistema ternário com composto binário AB de fusão incongruente

■ Reacção peritética ternária $L + B \leftrightarrow AB + C$



O ponto de fusão do composto AB_3 encontra-se fora do seu próprio campo de cristalização primária

AB_3 - C é uma linha de Alkemade \rightarrow evolução da temperatura

\rightarrow note-se um máximo virtual de temperatura

\rightarrow O triângulo de compatibilidade C-A- AB_3 \rightarrow envolve composição ... final com solidificação no eutético E

\rightarrow O triângulo de compatibilidade C-B- AB_3 \rightarrow envolve composição ... final com solidificação no peritético P