

**Universidade de São Paulo**  
**Instituto de Física de São Carlos - IFSC**

## **Chapter 9**

**Multicomponent, heterogeneous systems**

**(DeHoff: *Thermodynamics in Materials Science*)**

**Prof. Dr. José Pedro Donoso**

# Capítulo 9

## 9.1 - The description of multiphase, multicomponent systems

The thermodynamic apparatus needed to describe multiphase systems is based on the definition of extensive properties and mathematical relations.

## 9.2 - Conditions for Equilibrium

## 9.3 - The Gibbs phase rule: $f = c - p + 2$ ( $p$ phases and $c$ components)

## 9.4 - The structure of phase diagrams

Unary systems

Binary phase diagrams

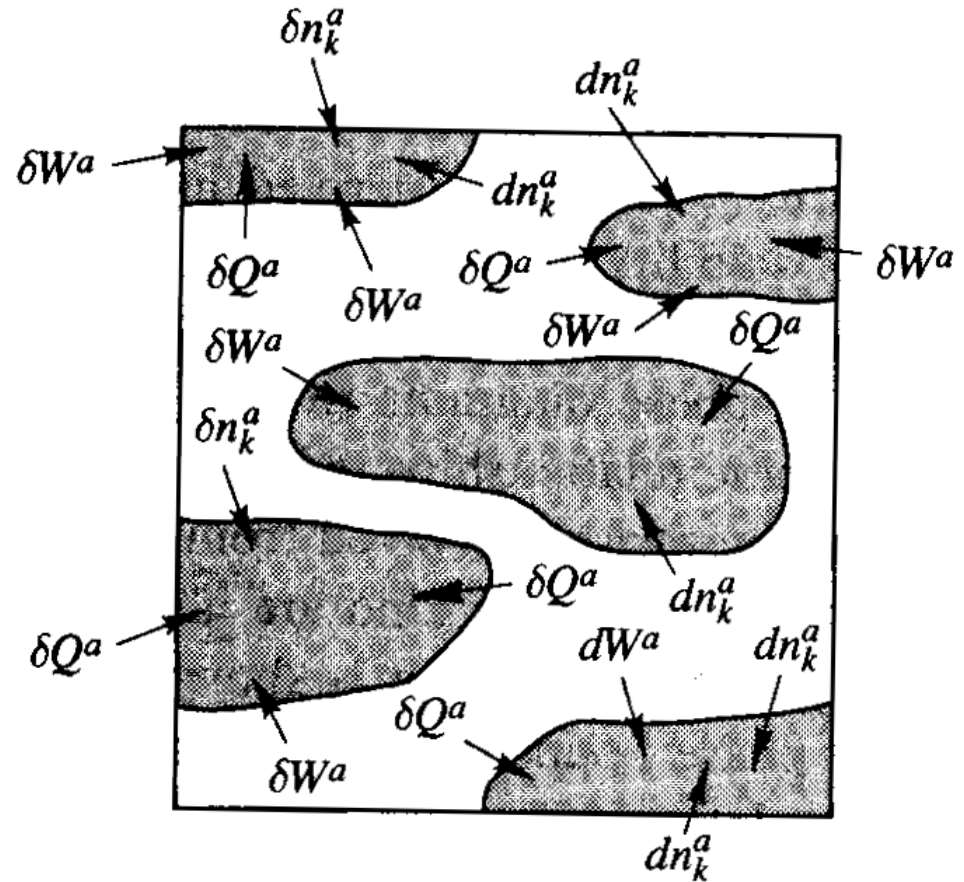
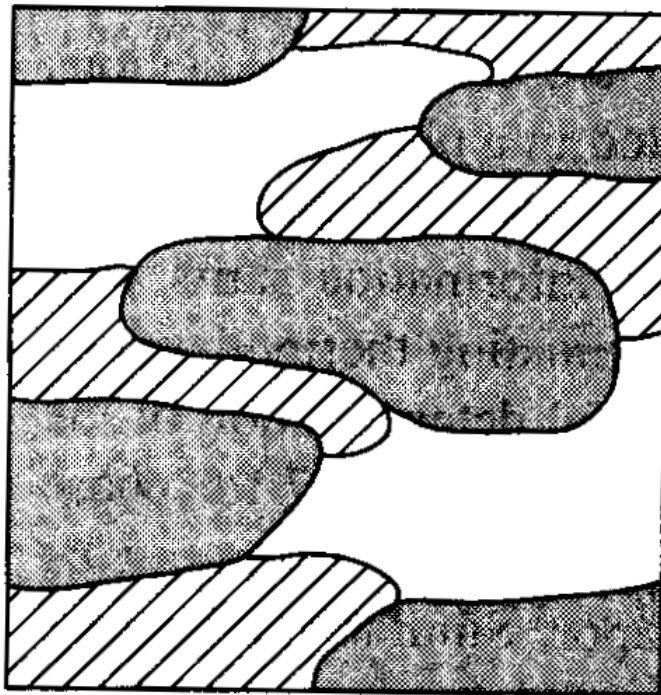
Ternary phase diagrams

## 9.5 - The interpretation of phase diagrams. The lever rule for tie lines

## 9.6 - Applications of phase diagrams in materials science

# The description of multiphase, multicomponent systems

Microestrutura com 3 fases: a fase  $\alpha$  troca calor, trabalho e materia com as outras fases



## Descrição de um sistema multifase e multicomponentes

Para as propriedades extensivas  $V'$ ,  $S'$ ,  $U'$ ,  $H'$ ,  $F'$  e  $G'$ , o valor da propriedade para o sistema é a soma dos valores das partes:

$$B'_{sys} = \sum_{\alpha=1}^P B'^{\alpha}$$

Para uma mudança de estado, a mudança em  $B'_{sys}$  é a soma das mudanças que experimenta cada fase:

$$dB'_{sys} = \sum_{\alpha=1}^P dB'^{\alpha}$$

A mudança na entropia para uma mudança de estado é:

$$dS'_{sys} = \sum_{\alpha=1}^P \left[ \frac{1}{T^{\alpha}} dU'^{\alpha} + \frac{P^{\alpha}}{T^{\alpha}} dV'^{\alpha} - \frac{1}{T^{\alpha}} \sum_1^c \mu_k^{\alpha} dn_k^{\alpha} \right]$$

**The thermodynamic apparatus needed to describe multiphase systems is based on the definition of extensive properties and mathematical relations.**

## Condições de Equilíbrio

Sistema de duas fases:  $\alpha$  e  $\beta$  e  $c$  componentes (em cada fase)

Mudança de entropia:

$$dS'_{sys} = dS'^{\alpha} + dS'^{\beta}$$

$$dS^{\alpha} = \frac{1}{T^{\alpha}} dU^{\alpha} + \frac{P^{\alpha}}{T^{\alpha}} dV^{\alpha} - \frac{\mu^{\alpha}}{T^{\alpha}} dn^{\alpha} \qquad dS^{\beta} = \frac{1}{T^{\beta}} dU^{\beta} + \frac{P^{\beta}}{T^{\beta}} dV^{\beta} - \frac{\mu^{\beta}}{T^{\beta}} dn^{\beta}$$

Num sistema **isolado**,  $U'_{sys}$ ,  $V'_{sys}$  e  $n_{k,sys}$  ( $k = 1, \dots, c$ ) não podem mudar

$$\Rightarrow dU'_{sys} = 0 \Rightarrow dU'^{\alpha} = dU'^{\beta}$$

$$dS_{sys} = \left( \frac{1}{T^{\alpha}} - \frac{1}{T^{\beta}} \right) dU^{\alpha} + \left( \frac{P^{\alpha}}{T^{\alpha}} - \frac{P^{\beta}}{T^{\beta}} \right) dV^{\alpha} - \left( \frac{\mu^{\alpha}}{T^{\alpha}} - \frac{\mu^{\beta}}{T^{\beta}} \right) dn^{\alpha}$$

$$\frac{1}{T^{\alpha}} - \frac{1}{T^{\beta}} = 0 \Rightarrow T^{\alpha} = T^{\beta}$$

$$\frac{P^{\alpha}}{T^{\alpha}} - \frac{P^{\beta}}{T^{\beta}} = 0 \Rightarrow P^{\alpha} = P^{\beta}$$

$$\frac{\mu^{\alpha}}{T^{\alpha}} - \frac{\mu^{\beta}}{T^{\beta}} = 0 \Rightarrow \mu^{\alpha} = \mu^{\beta}$$

## Estendendo estas condições de equilíbrio para $p$ -fases

$$T^I = T^{II} = \dots = T^P \quad \Rightarrow \quad (p-1) \text{ eq. indepentes}$$

$$P^I = P^{II} = \dots = P^P$$

$$\mu_1^I = \mu_1^{II} = \dots = \mu_1^P$$

$$\mu_c^I = \mu_c^{II} = \dots = \mu_c^P$$

Número fileiras:  $(2 + c)$

<b>Numero total de equações: <math>n = (p - 1)(2 + c)</math></b>
--

J. W. Gibbs (1875): qual o número de variáveis independentes que definem o estado termodinâmico de um sistema?

- Sistema **unário**: duas variáveis:  $T$  e  $P$
- Solução homogênea:  $T$ ,  $P$  e  $X_k$
- Sistema multifases: ?

**Fase I :**  $T^I, P^I, X_1^I, \dots, X_c^I$

**Fase II :**  $T^{II}, P^{II}, X_1^{II}, \dots, X_c^{II}$   $\Rightarrow (c + 1)$  variáveis

**Fase  $p$  :**  $T^P, P^P, X_1^P, \dots, X_c^P$

**Numero total de variáveis do sistema:**  $m = p(1 - c)$

## Regra de fases de Gibbs:

O número de graus de liberdade:  $f = m - n$

$$\begin{aligned} m &= p(1 - c) \\ n &= (p - 1)(2 + c) \end{aligned} \quad \Rightarrow \quad \boxed{f = c - p + 2}$$

- Sistema **unário**:  $c = 1, p = 1 \rightarrow f = 2$  (ex:  $T, P$ )
- Sistema **binário**:  $c = 2, p = 1 \rightarrow f = 3$  (ex:  $T, P, X_2$ )
- Sistema de  $c$  componentes e uma fase  $\rightarrow f = c + 1$

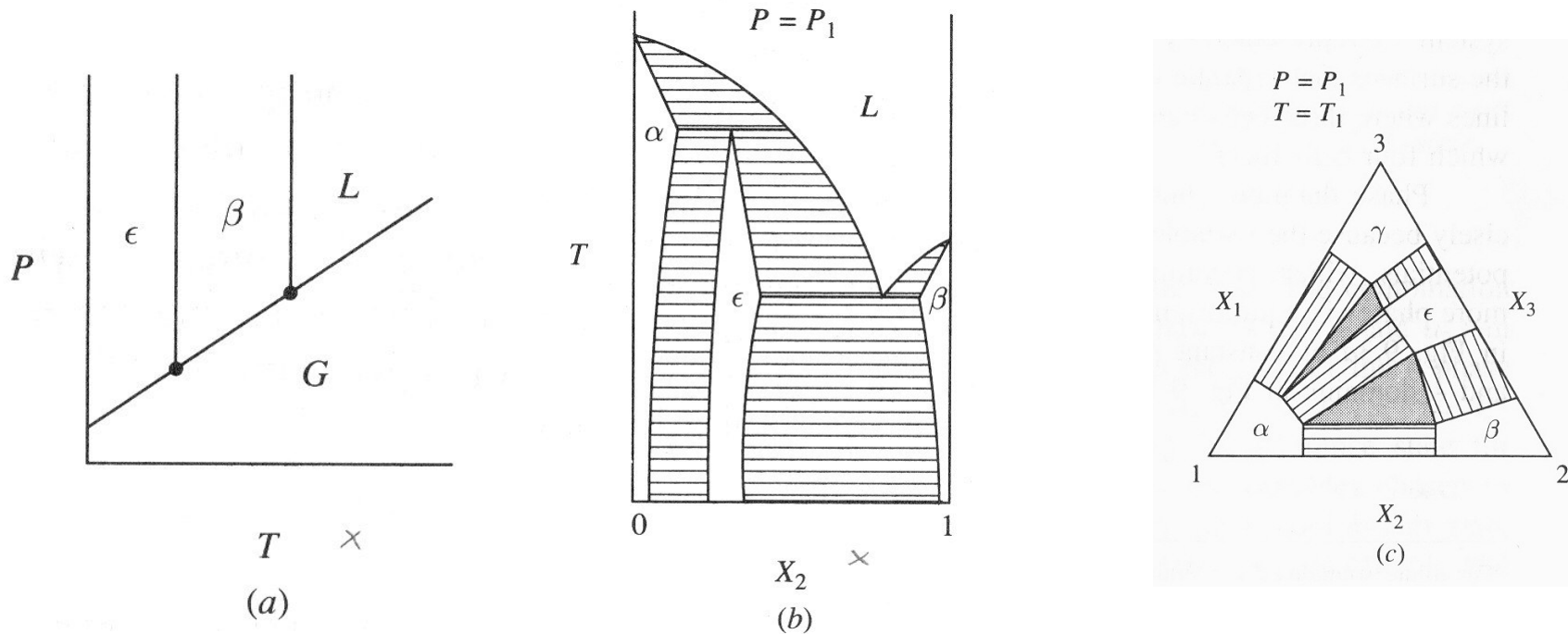
### Exemplos

1 – **solda**: liga 0.5Pb : 0.5Sn. A 200° C,  $c = 2$  (Pb,Sn) e  $p = 2$  (s,L)  $\Rightarrow f = 1$

2- **CaCO<sub>3</sub>(s), CaO(s) e CO<sub>2</sub>(g)**:  $c = 2$  (CaO e CO<sub>2</sub>)

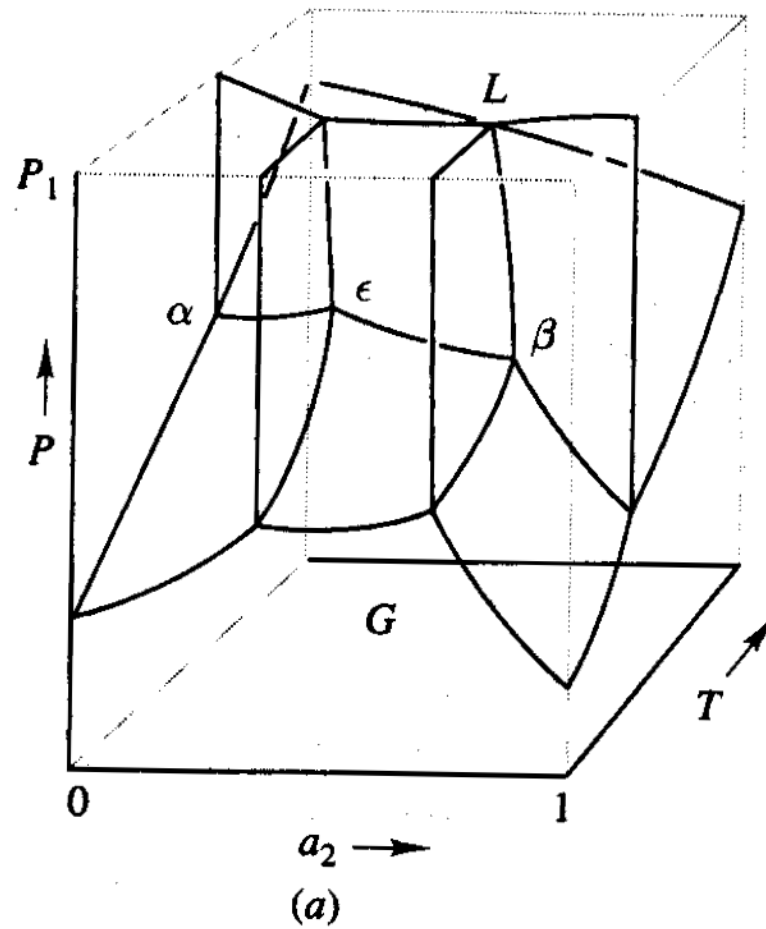


## 9.4 – The structure of phase diagrams

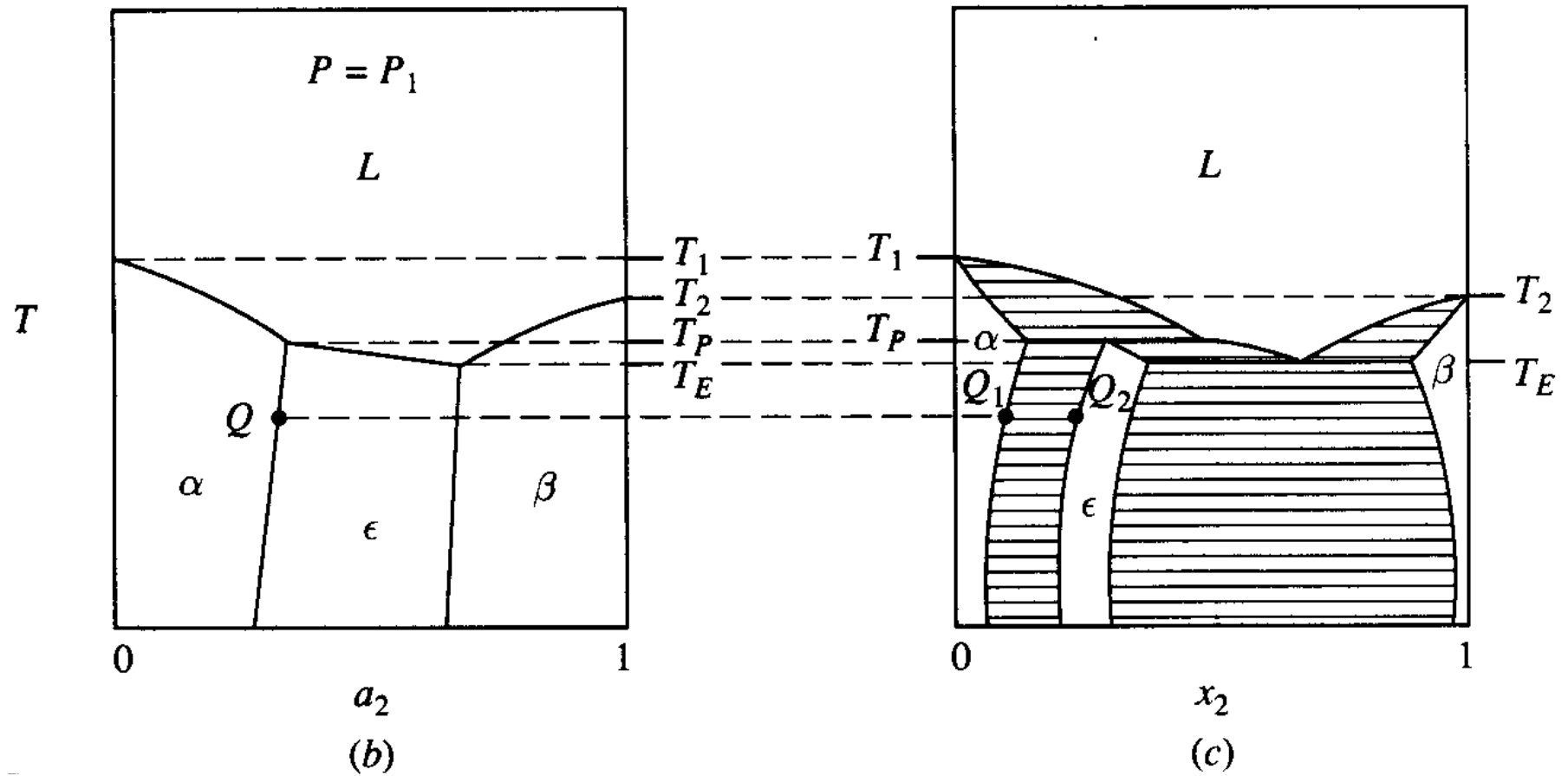


- (a)** Sistema unario ( $c = 1$ ) ; **(b)** sistema binário ( $c = 2$ ,  $P$  constante) e **(c)** sistema ternário ( $c = 3$ ),  $P$  e  $T$  fixos

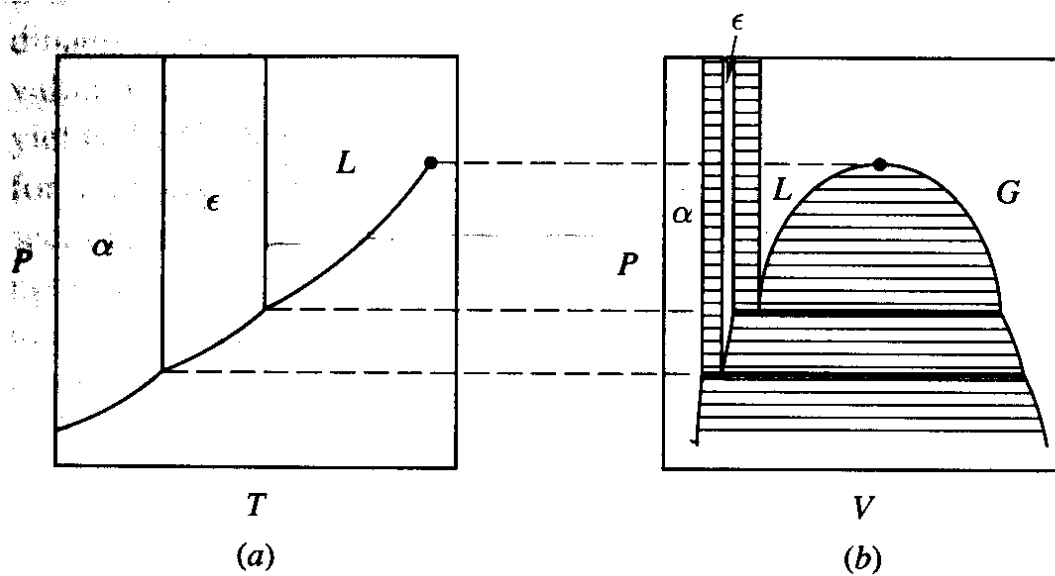
**Diagrama de fases:** representação gráfica de domínios de estabilidade das várias classes de estruturas que podem existir no sistema em equilíbrio



**Figura 9.3:** Diagrama de fases ( $T, P, a_2$ ) de um sistema binário



**Figura 9.3 (b)** seção a  $P$  constante; **(c)** representação no espaço  $(T, X_2)$   
 Os diagramas indicam quantas fases coexistem em cada ponto, quais são essas fases e a quantidade presente em cada fase **(c)**

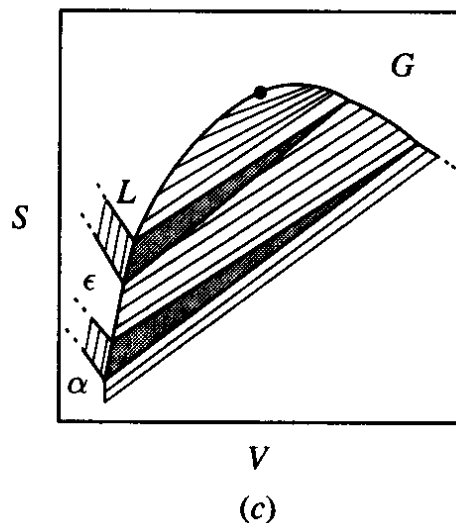


**Figura 9.4:** representação do mesmo diagrama de fases unario:

(a) As duas variáveis  $T$  e  $P$  são potenciais termodinâmicos

(b) uma das variáveis,  $P$ , é um potencial termodinâmico

Estados de equilíbrio conetados por linhas horizontais: *tie lines*



(c) Nenhuma das variáveis é um potencial termodinâmico  
Estados de equilíbrio conetados por linhas **não** horizontais

## 9.5 - The interpretation of phase diagrams

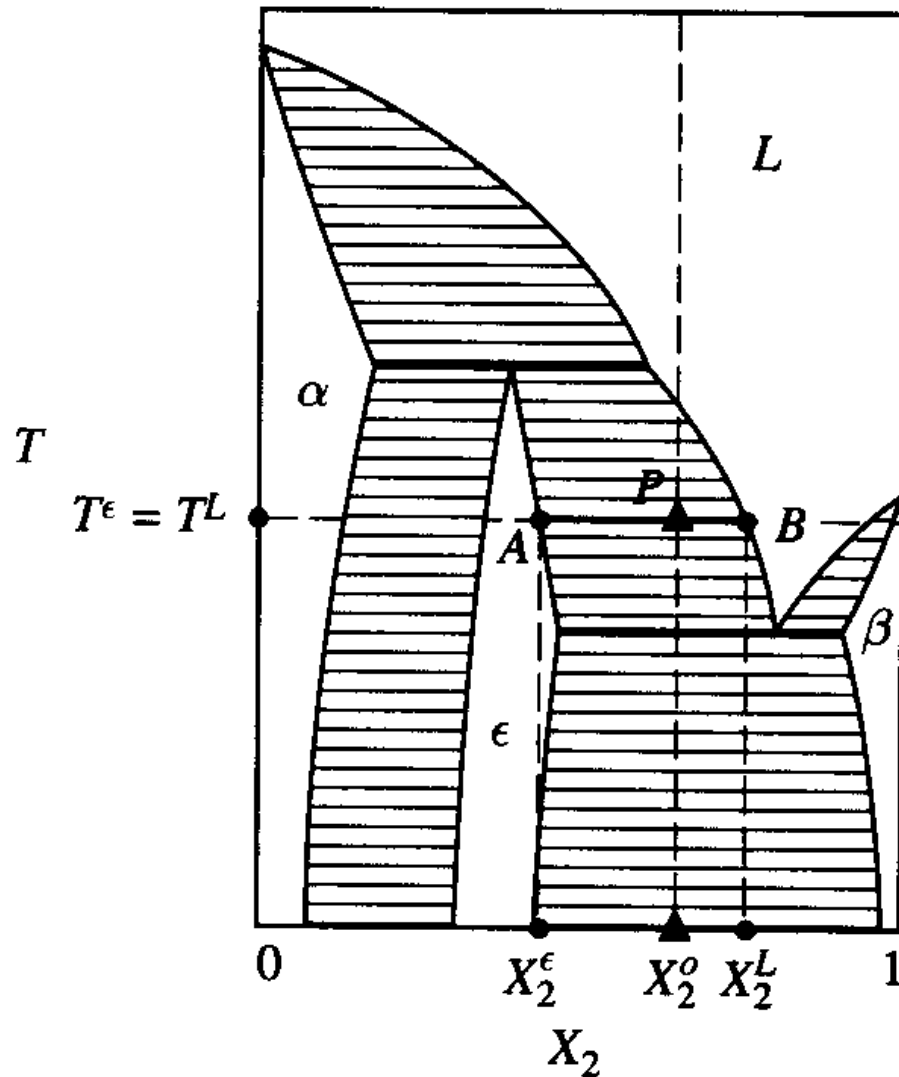


Figura 9.9:

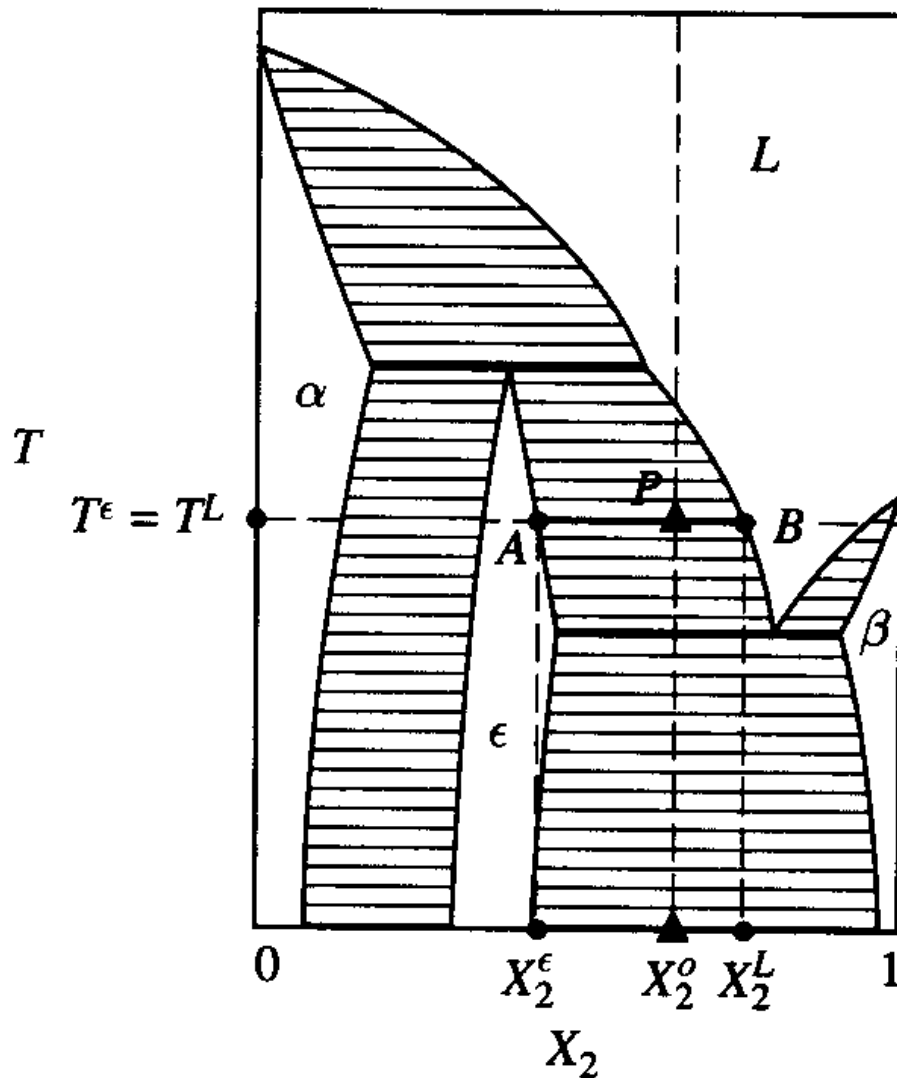
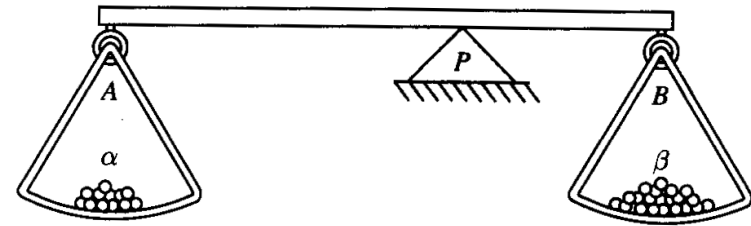
No ponto  $P$  coexistem 2 fases:  $\epsilon$  e  $L$

A linha  $A-B$  é a **linha de amarração** que conecta as composições de equilíbrio para as fases  $\epsilon$  e  $L$  na temperatura da linha:

$$\Rightarrow T^\epsilon = T^L \text{ em } X_2^\epsilon \text{ e em } X_2^L$$

A **regra da alavanca** (*lever rule*) permite determinar as quantidades relativas das duas fases

## Regra da Alavanca para linhas de amarração



Ponto **P**: mistura das duas fases:  $\epsilon$  e L

**Fase  $\epsilon$**  :  $X_2^\epsilon, T^\epsilon$     **Fase L**:  $X_2^L, T^L$  ( $T^\epsilon = T^L$ )

$$n_T X_2^0 = n^\epsilon X_2^\epsilon + n^L X_2^L$$

A fração de moles em cada fase é:

$$f^\epsilon = \frac{X_2^L - X_2^0}{X_2^L + X_2^\epsilon} = \frac{PB}{AB}$$

$$f^L = 1 - f^\epsilon = \frac{X_2^0 - X_2^\epsilon}{X_2^L + X_2^\epsilon} = \frac{AP}{AB}$$

## Applications of phase diagrams in material science

$T_0$ : o material é fundido e equilibrado

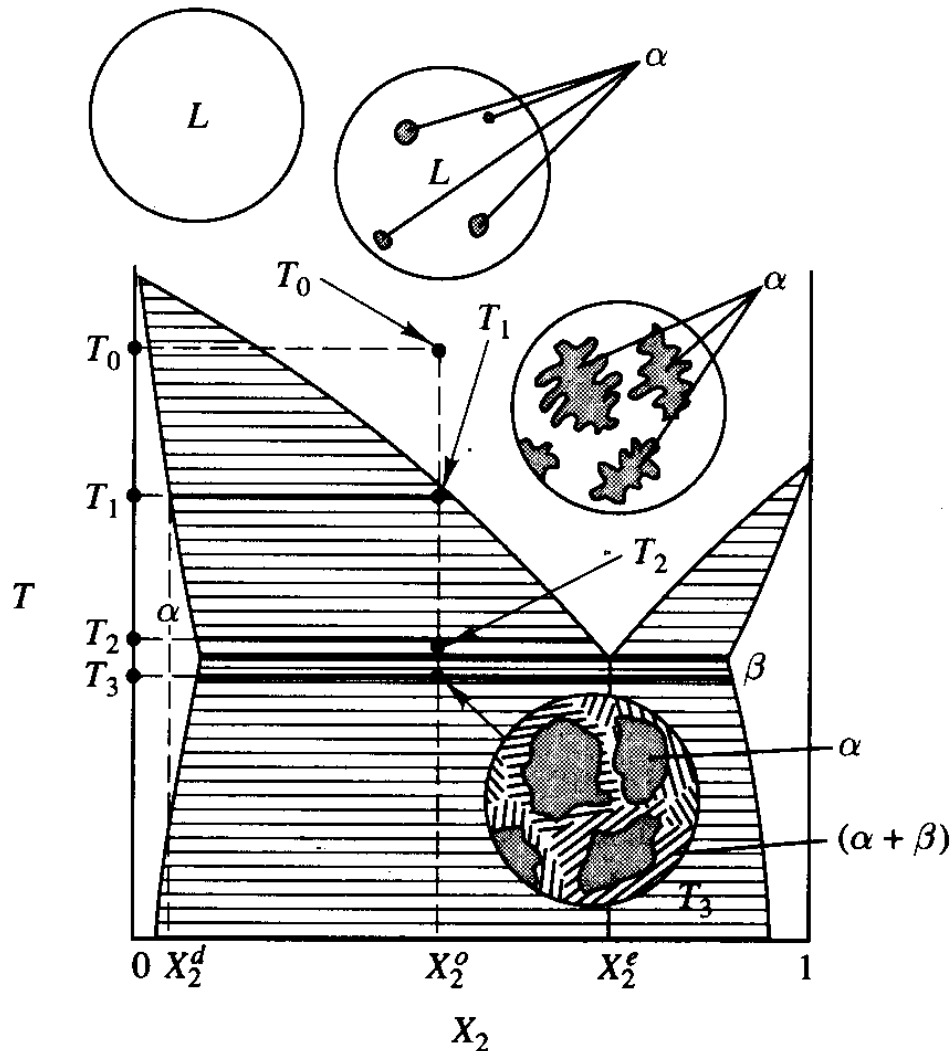
$T_0 \rightarrow T_1$  o sistema cruza a região ( $\alpha + L$ )

Em  $T_1$ : pequena quantidade de  $\alpha$  de composição  $X_2^\alpha$  no liquido de composição ligeiramente mais rica em componente do que  $X_2^0$ . Partículas  $\alpha$  começam a nuclear e crescer

$T_1 \rightarrow T_2$  aumenta a quantidade de  $\alpha$

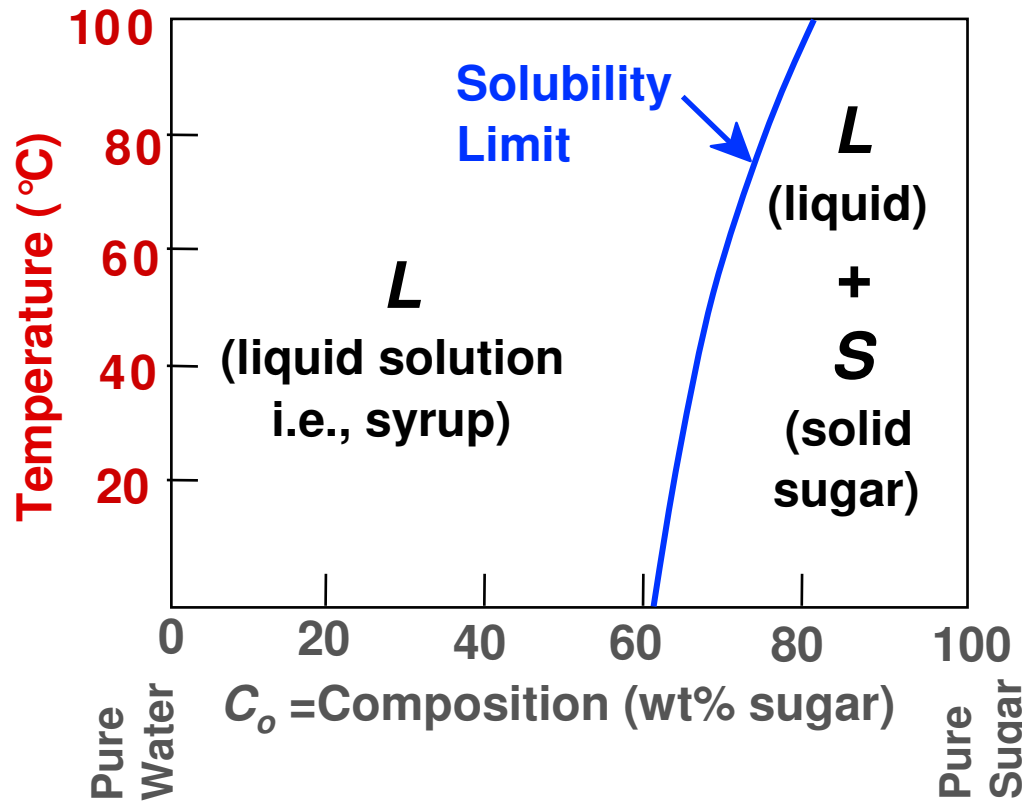
Em  $T_2$ :  $X_2^\alpha = 40\%$  e  $X_2^L = 60\%$

Em  $T_3$ : o sistema consiste de duas fases sólidas ( $\alpha + \beta$ ), quantidades relativa 70%  $\alpha$  e 30%  $\beta$ , e mais o liquido solidificado



## Sistema água – açúcar ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ )

Sucrose/Water Phase Diagram



Callister: *Ciência e engenharia de materiais.*

Inicialmente forma-se uma solução

Introduzindo mais açúcar, a solução torna-se mais concentrada  
No limite de solubilidade, a solução fica saturada com açúcar.

As adições seguintes se sedimentam no fundo do recipiente porque a solução não é capaz de dissolver mais açúcar

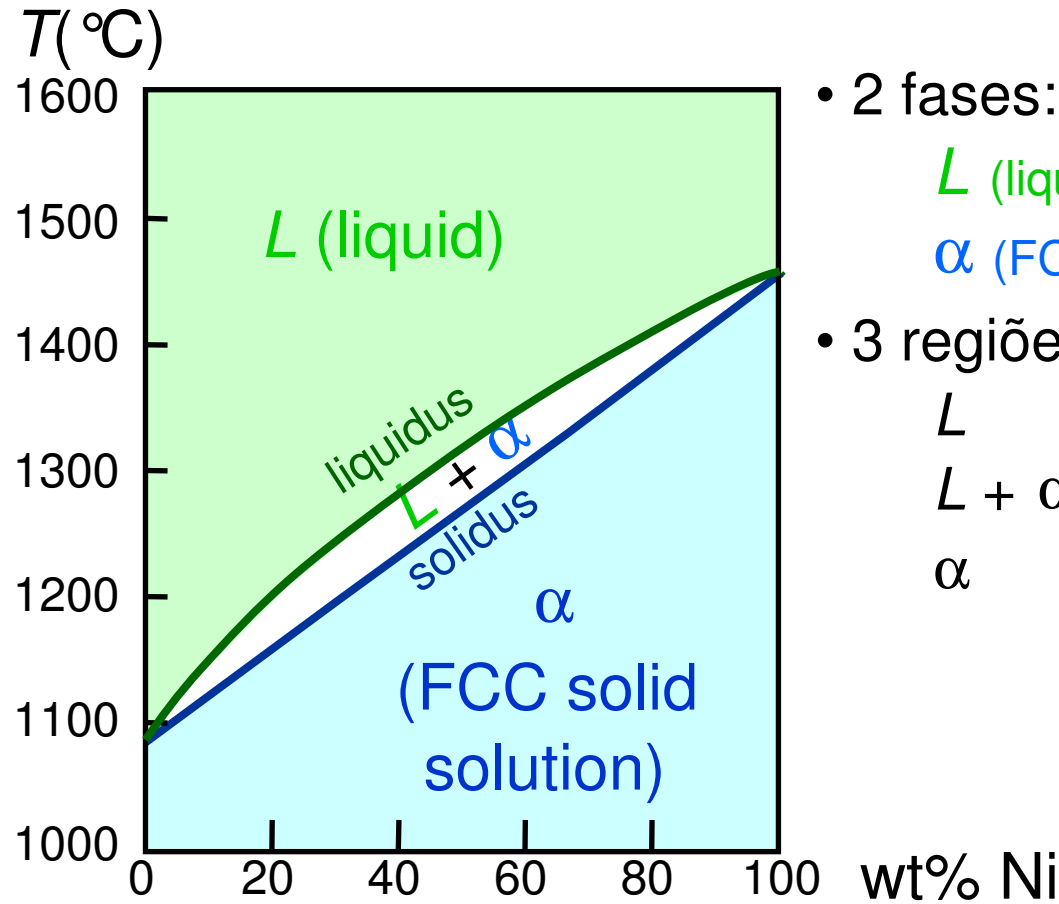
A solubilidade max. a 20° C do açúcar na água é de 65%p

O sistema consiste agora de duas substâncias separadas:

- 1-uma solução de água – açúcar
- 2-cristais solidos de açúcar



## Sistema Cu - Ni



• 2 fases:

$L$  (líquido)

$\alpha$  (FCC solução sólida)

• 3 regiões:

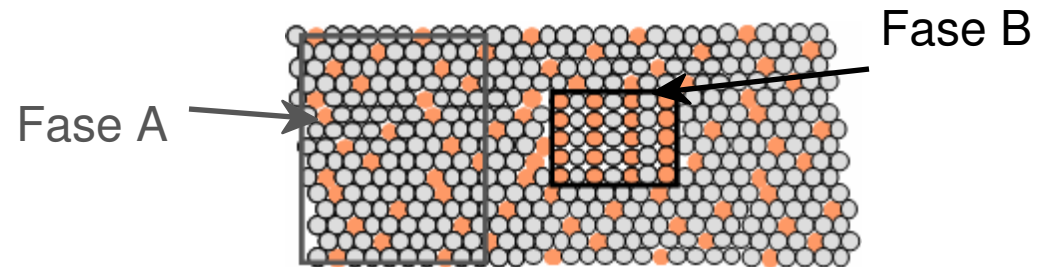
$L$

$L + \alpha$

$\alpha$

**Cobre:**  $T_f = 1085^{\circ}\text{C}$ ; estrut. FCC

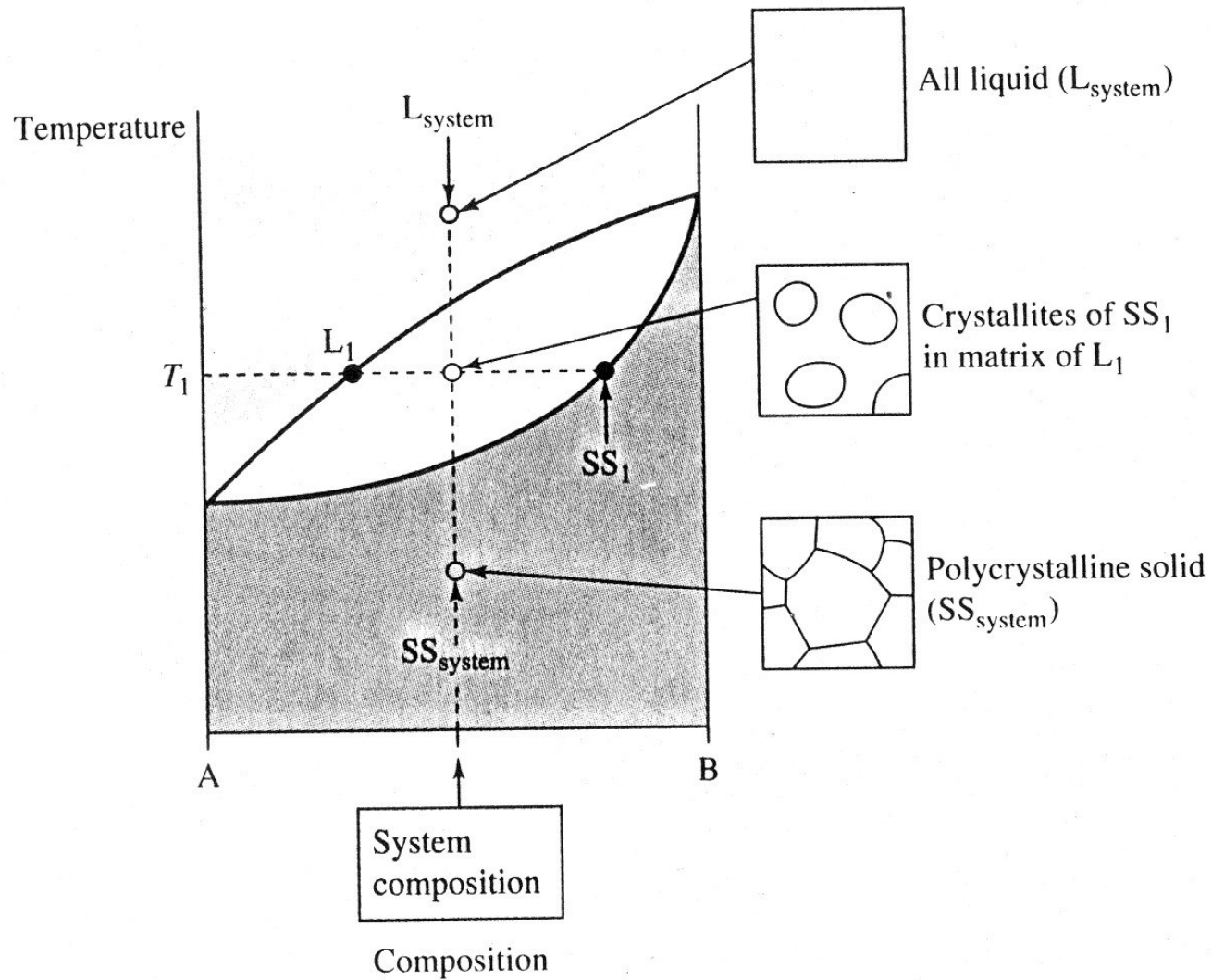
**Níquel:**  $T_f = 1453^{\circ}\text{C}$ ; estrut. FCC



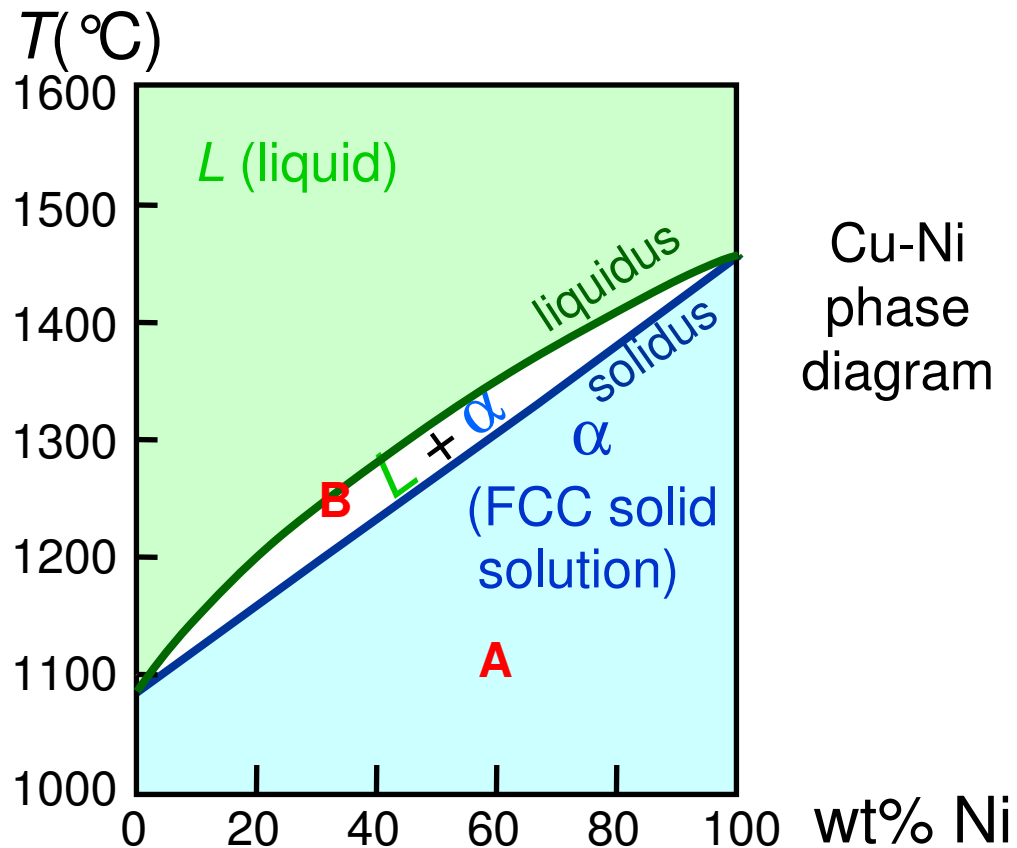
• Nickel atom

• Copper atom

## Microestruturas num sistema binario



## Sistema Cobre – Níquel



Callister: *Ciência e Engenharia de Materiais*

O líquido ( $L$ ) consiste em uma solução homogênea, composta por Cu e por Ni

A **fase  $\alpha$**  consiste em uma solução sólida que contém tanto Cu como Ni e que possui uma estrutura cristalina cúbica de faces centradas (FCC)

A  $T \leq 1080^{\circ}\text{C}$  o cobre e o níquel são mutuamente solúveis um no outro no estado sólido, para qualquer composição.

**A** : liga composição 60%Ni – 40% Cu a  $1100^{\circ}\text{C}$ . Fase presente:  $\alpha$

**B** : liga composição 35%Ni - 65%Cu a  $1250^{\circ}\text{C}$ . Fase  $\alpha$  e L em equilíbrio. Problema: determinar a composição (em %p Ni e %p Cu) tanto para a fase  $\alpha$  como para a fase líquida.

$$C_0 = 35 \text{ wt\% Ni}$$

A  $T_A = 1320^\circ\text{C}$ :

Só Líquido (L)

$$C_L = C_0 (= 35 \text{ wt\% Ni})$$

A  $T_D = 1190^\circ\text{C}$ :

Só Sólido ( $\alpha$ )

$$C_\alpha = C_0 (= 35 \text{ wt\% Ni})$$

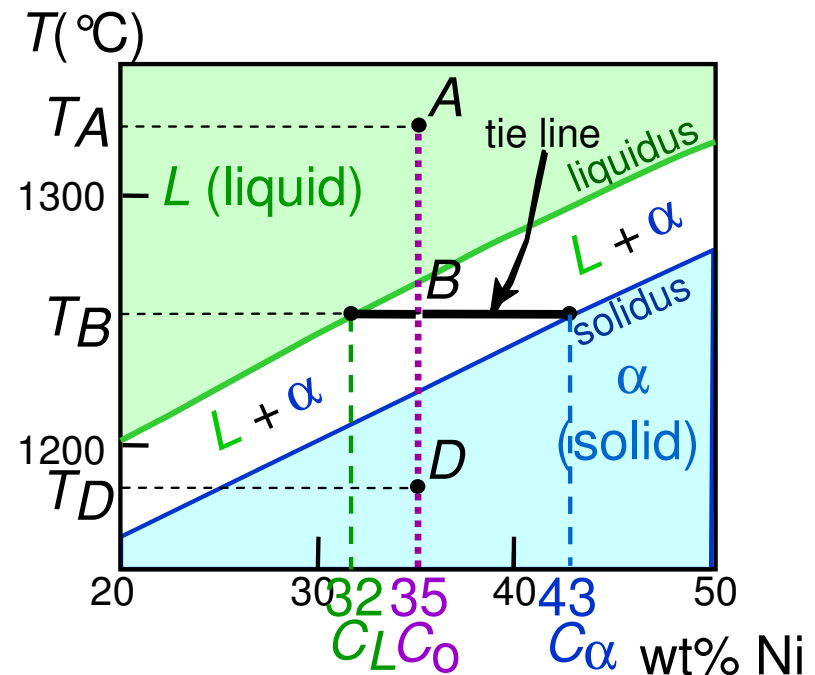
A  $T_B = 1250^\circ\text{C}$ :

$\alpha$  e L

$$C_L = C_{\text{liquidus}} (= 32 \text{ wt\% Ni aqui})$$

$$C_\alpha = C_{\text{solidus}} (= 43 \text{ wt\% Ni aqui})$$

## Fases presentes



Adapted from Fig. 9.3(b), *Callister 7e*.  
 (Fig. 9.3(b) is adapted from *Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys*, P. Nash (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, 1991.)

$$C_0 = 35 \text{ wt\% Ni}$$

$T_A$ : Só Liquid (L)

$$W_L = 100 \text{ wt\%}, W_\alpha = 0$$

$T_D$ : Só Solid ( $\alpha$ )

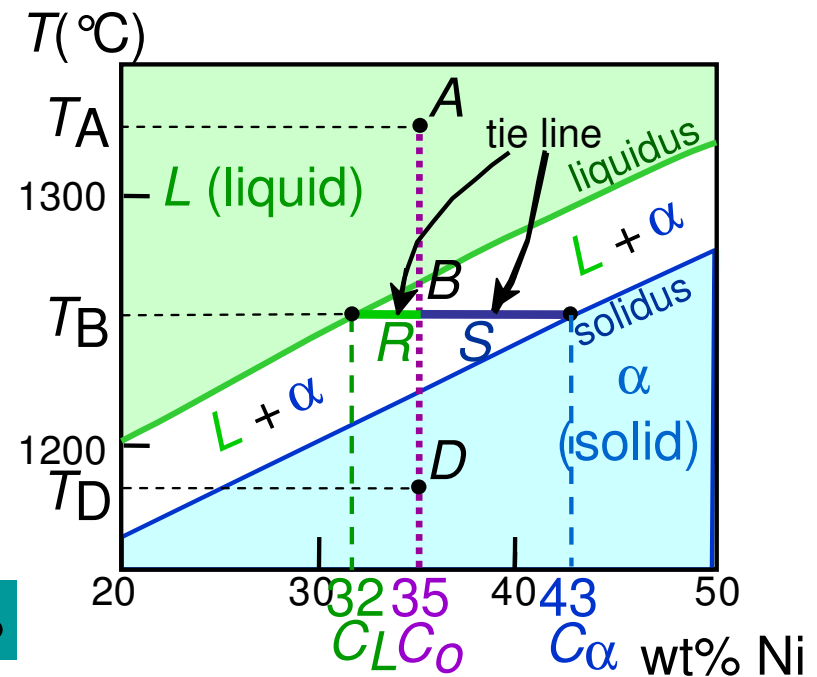
$$W_L = 0, W_\alpha = 100 \text{ wt\%}$$

$T_B$ :  $\alpha$  e L

$$W_L = \frac{S}{R+S} = \frac{43 - 35}{43 - 32} = 73 \text{ wt\%}$$

$$W_\alpha = \frac{R}{R+S} = 27 \text{ wt\%}$$

## Determinação das quantidades das fases

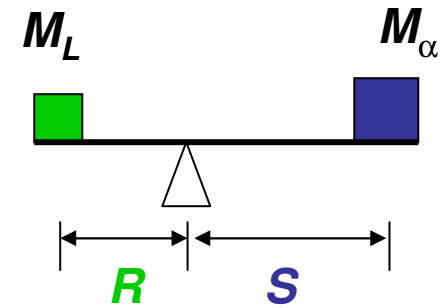
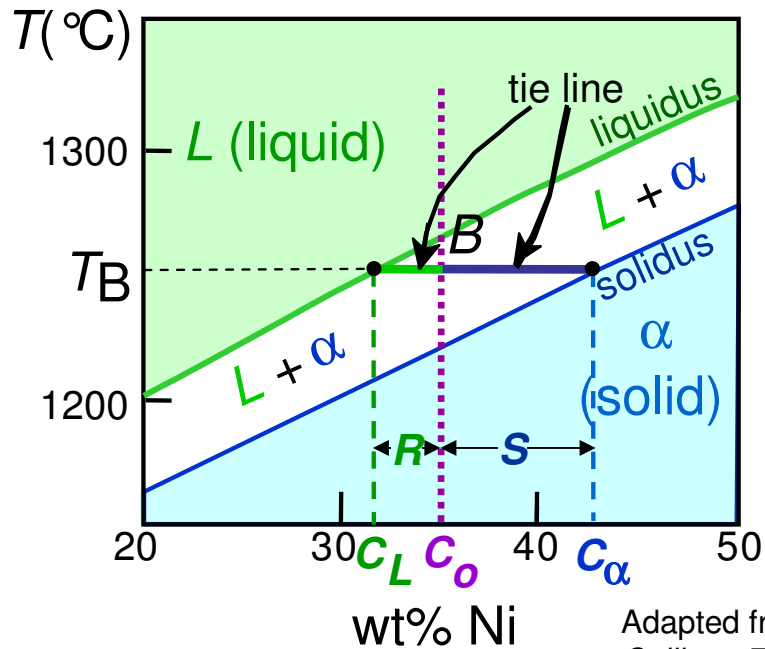


Adapted from Fig. 9.3(b), Callister 7e.

(Fig. 9.3(b) is adapted from *Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys*, P. Nash (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, 1991.)

## Regra da alavanca

$W_L$  e  $W_\alpha$ : fração em massa para as respectivas fases L e  $\alpha$

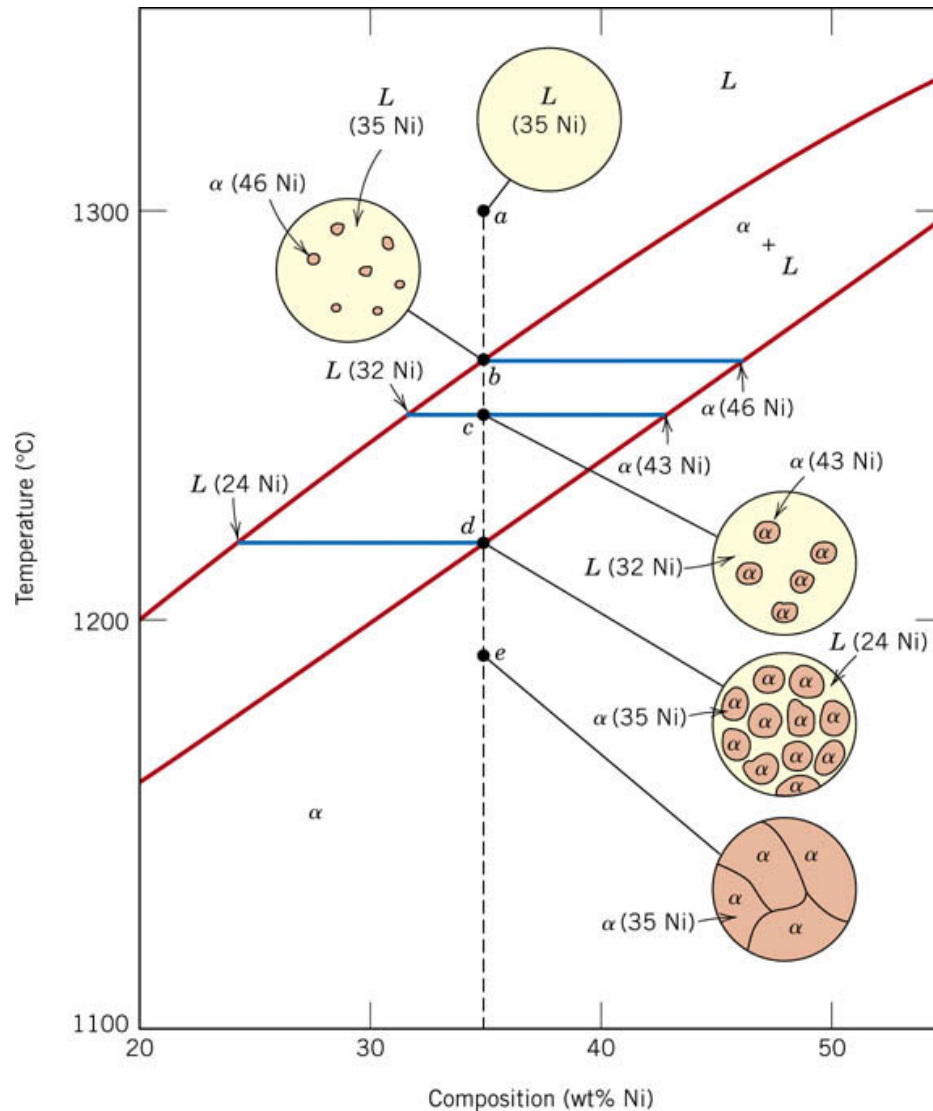


$$M_\alpha \cdot S = M_L \cdot R$$

$$W_L = \frac{M_L}{M_L + M_\alpha} = \frac{S}{R + S} = \frac{C_\alpha - C_0}{C_\alpha - C_L}$$

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

## Resfriamento em condições de equilíbrio da liga 35%Ni – 65%Cu



- (a) 1300 °C: a liga está completamente L composição 35%p Ni – 65%p Cu.
- (b) ~1260 °C : o primeiro sólido  $\alpha$  começa a se formar. Composição 46%Ni - 54%Cu  
A composição do líquido ainda é L(35 Ni)

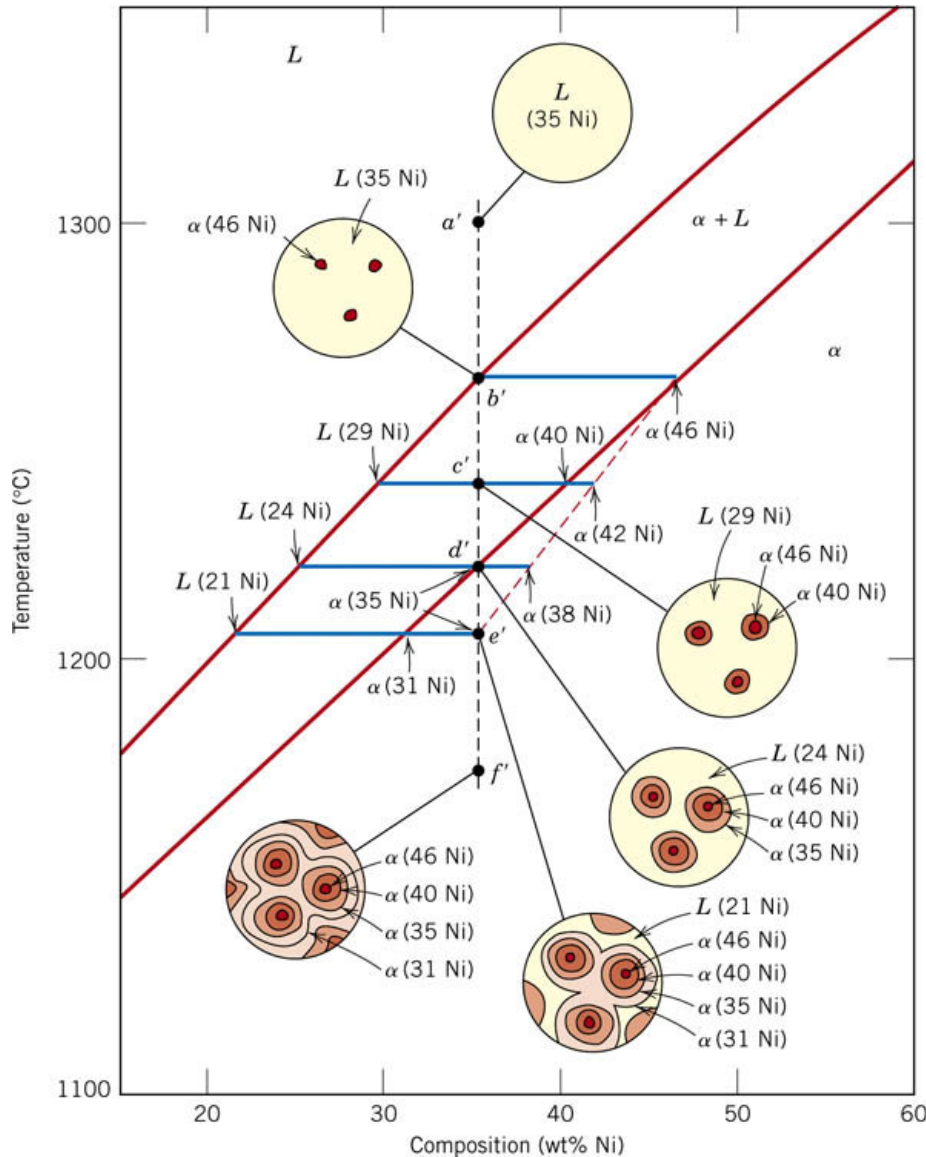
*A composição global da liga permanece inalterada no processo, mais há uma redistribuição de Ni e Cu entre as fases*

- (c) 1250 °C : a composição da fase L é 32%Ni - 68%Cu, e a fase  $\alpha$  43%Ni - 57%Cu

- (d) 1220 °C; composições: sólido 35% Ni – 65%Cu; Líquido 24%Ni – 76%Cu

- (e) O resto de fase líquida se solidifica. O produto final é uma solução sólida policristalina de fase  $\alpha$ , 35%Ni – 65%Cu

## Resfriamento fora das condições de equilíbrio



A curva solidus no diagrama de fases se desloca para maiores teores de Ni (linha tracejada)

(**d'**) para taxas de resfriamento em condições de equilíbrio, a solidificação deve estar completada. Na condição atual ainda existe uma proporção apreciável de  $L$

(**e'**) a solidificação atinge seu termino

(**f'**) a figura mostra a microestrutura do material totalmente sólido

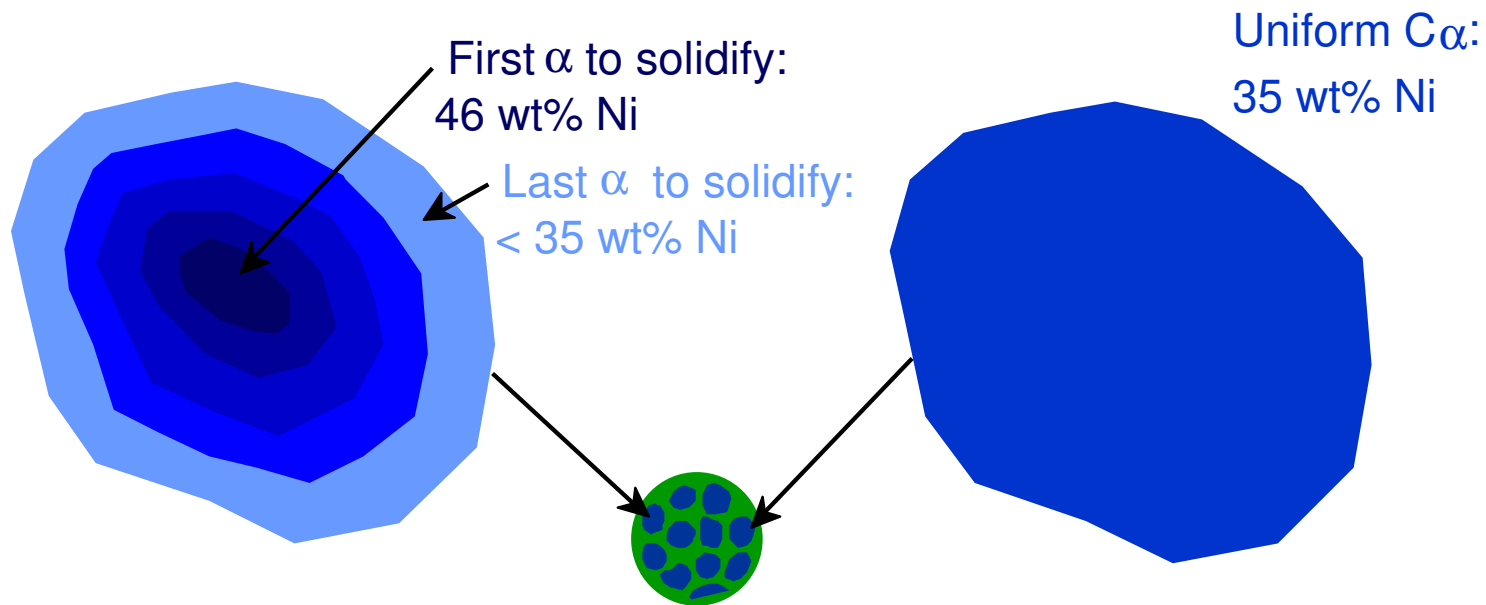


- $C_\alpha$  changes as we solidify

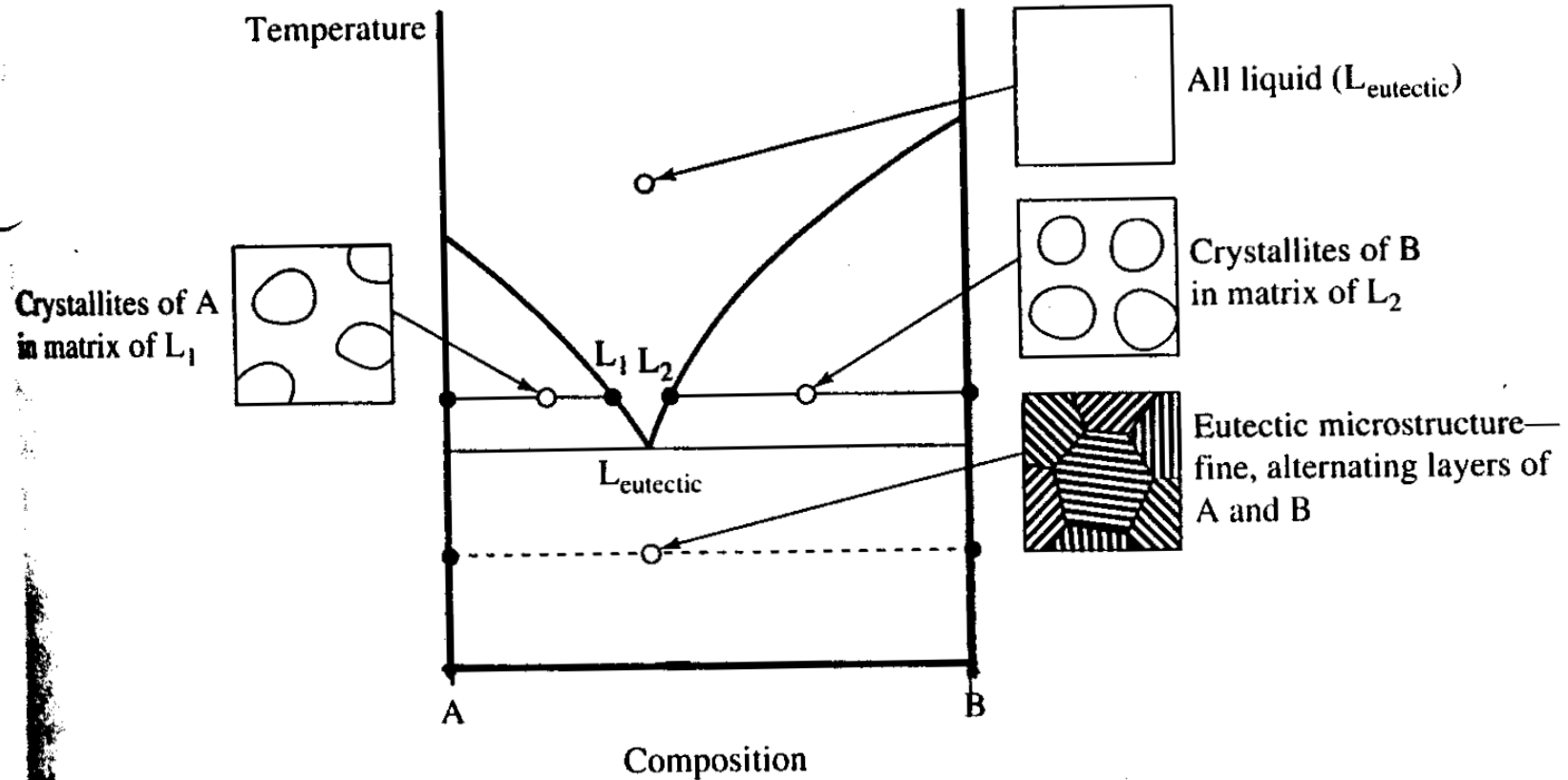
First  $\alpha$  to solidify has  $C_\alpha = 46$  wt% Ni.  
Last  $\alpha$  to solidify has  $C_\alpha = 35$  wt% Ni.

- Fast rate of cooling:  
Cored structure

- Slow rate of cooling:  
Equilibrium structure

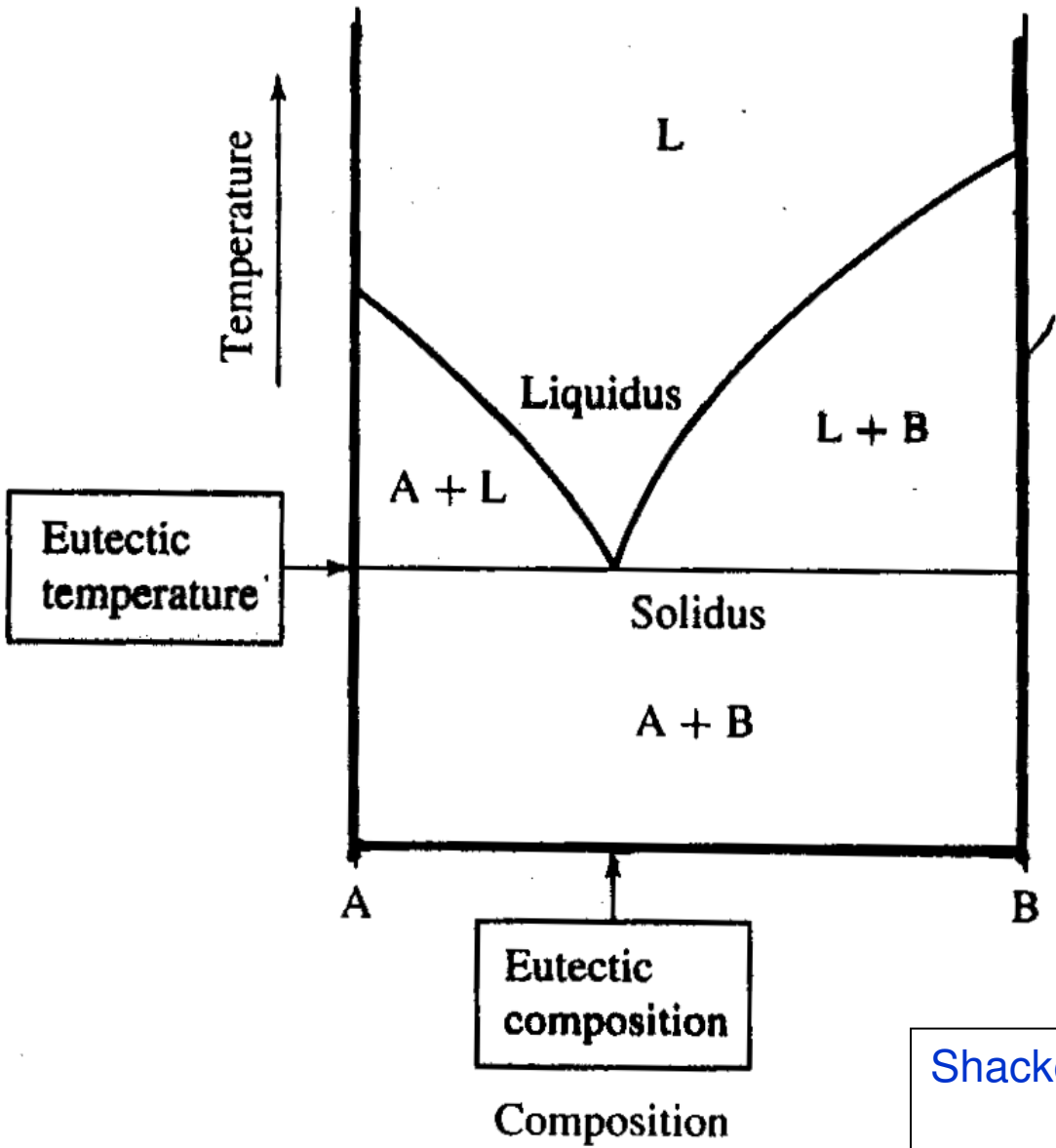


## Microestruturas numa solução sólida binária



Shackelford: *Introduction to Materials Science for Engineers*

**Composição eutética**



Shackelford: *Introduction to Materials Science for Engineers*

# Sistema Cu-Ag

- 3 single phase regions

( $L$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ )

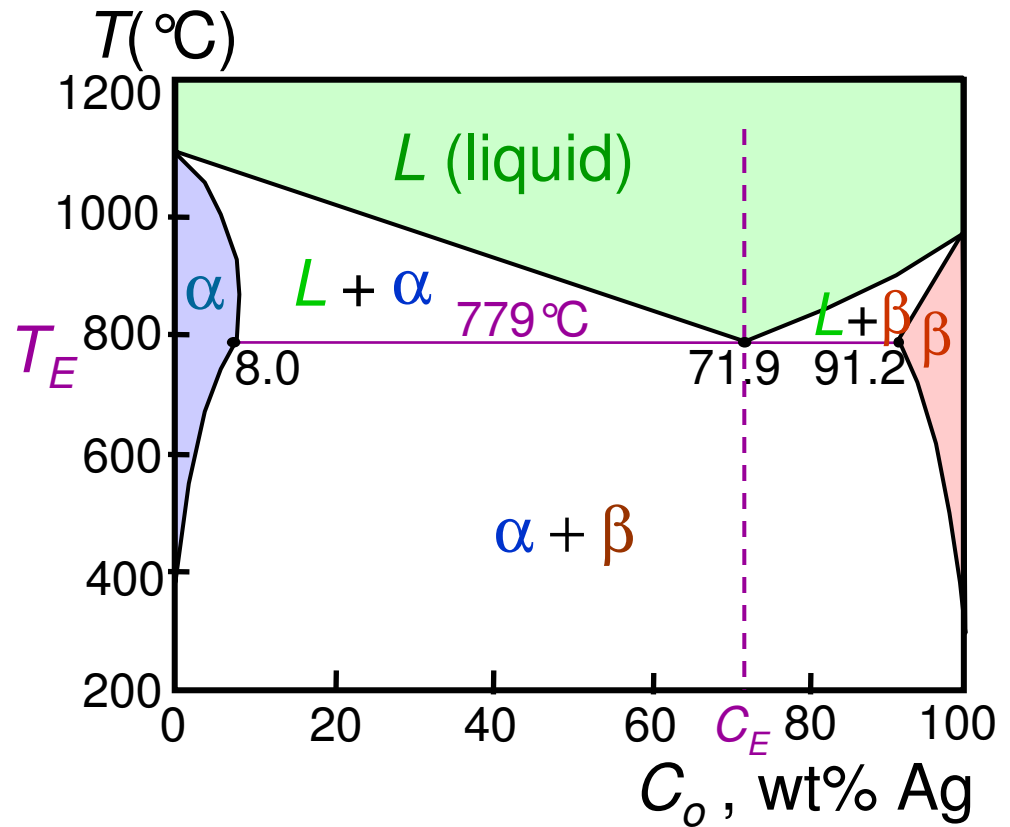
- Limited solubility:

$\alpha$ : mostly Cu

$\beta$ : mostly Ag

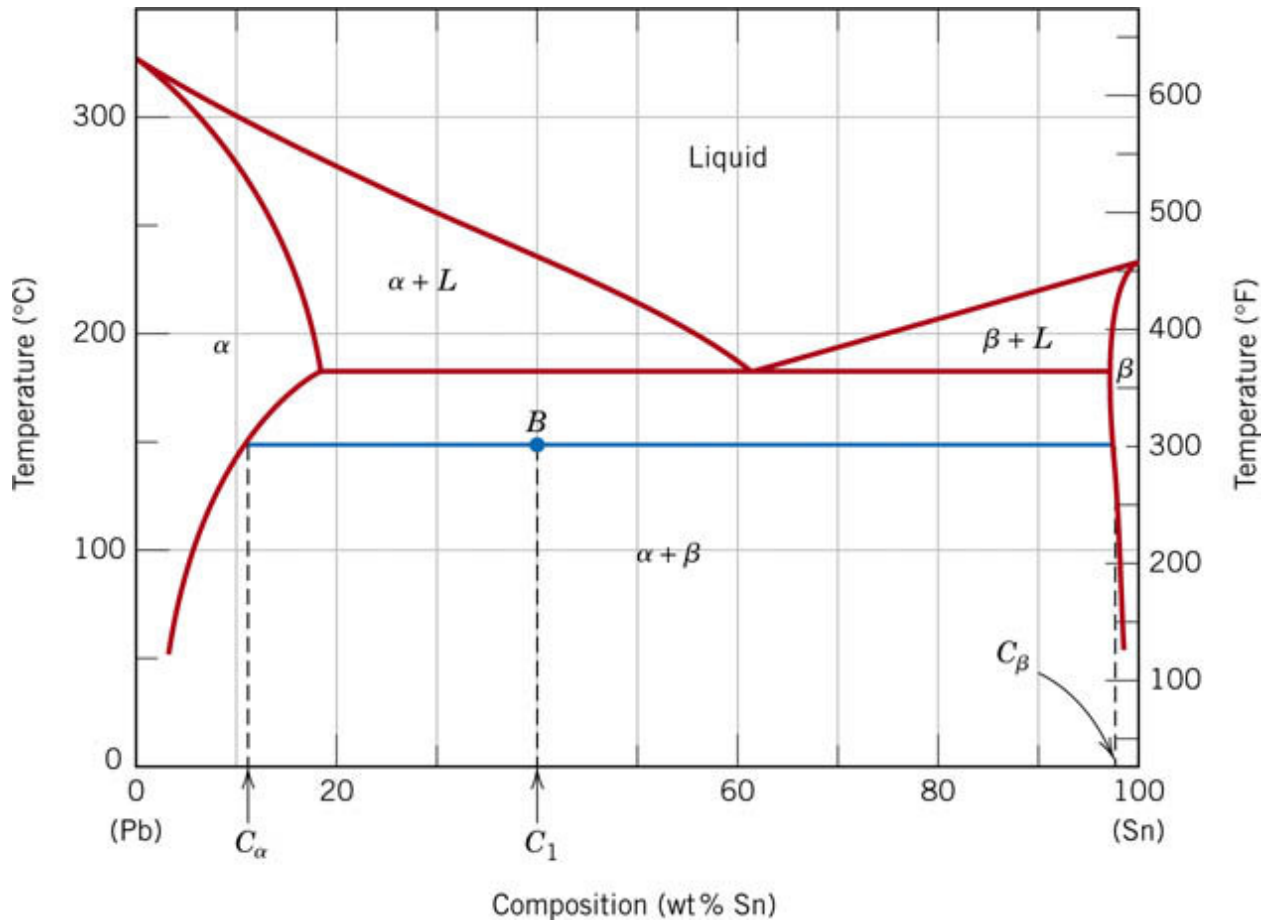
- $C_E$ ,  $T_E$  : eutectico

(71.9%p Ag, 779 C)



Adapted from Fig. 9.7,  
Callister 7e.

## Diagrama de fases do sistema chumbo - estanho



Liga 40%Sn – 60%Pb

$T = 150\text{ C}$

Quais fases estão presentes?

Quais são suas proporções?

Callister: *Ciência e Engenharia de Materiais*. Fig.9.8

- For a 40 wt% Sn-60 wt% Pb alloy at 150°C

--compositions of phases:

$$C_o = 40 \text{ wt\% Sn}$$

$$C_\alpha = 11 \text{ wt\% Sn}$$

$$C_\beta = 99 \text{ wt\% Sn}$$

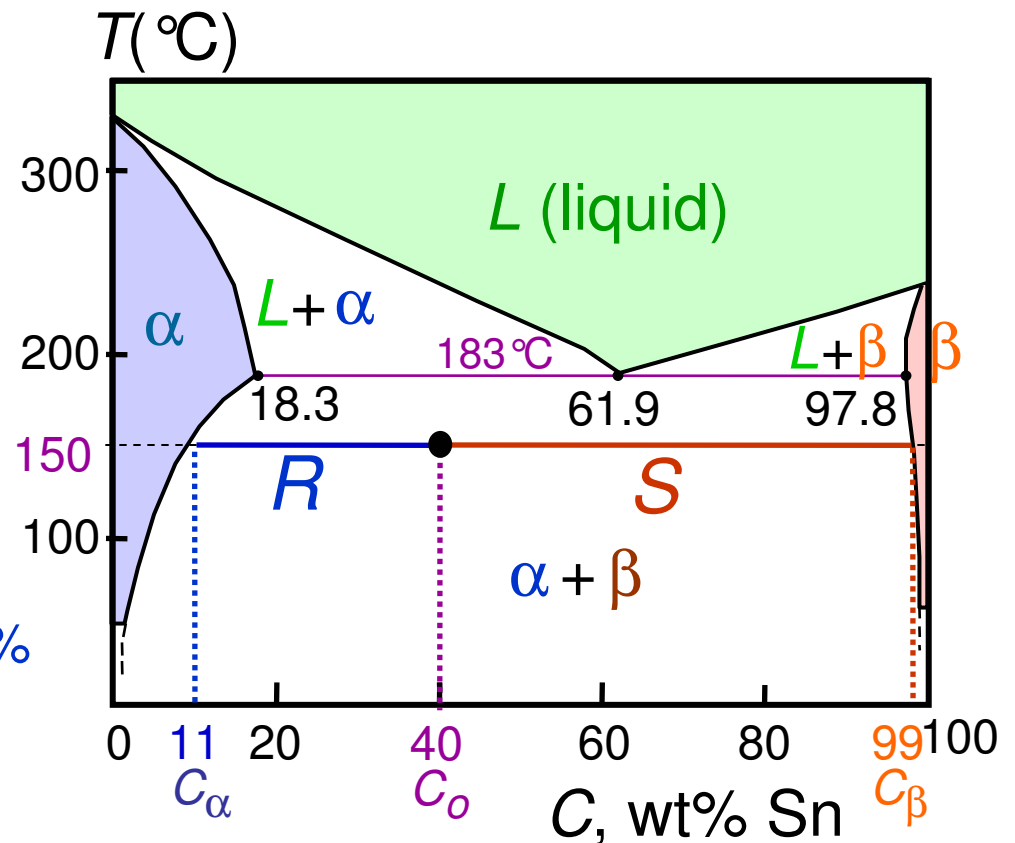
--the relative amount of each phase:

$$W_\alpha = \frac{S}{R+S} = \frac{C_\beta - C_o}{C_\beta - C_\alpha}$$

$$= \frac{99 - 40}{99 - 11} = \frac{59}{88} = 67 \text{ wt\%}$$

$$W_\beta = \frac{R}{R+S} = \frac{C_o - C_\alpha}{C_\beta - C_\alpha}$$

$$= \frac{40 - 11}{99 - 11} = \frac{29}{88} = 33 \text{ wt\%}$$



Adapted from Fig. 9.8,  
Callister 7e.

- For a 40 wt% Sn-60 wt% Pb alloy at 200 °C

--compositions of phases:

$$C_O = 40 \text{ wt\% Sn}$$

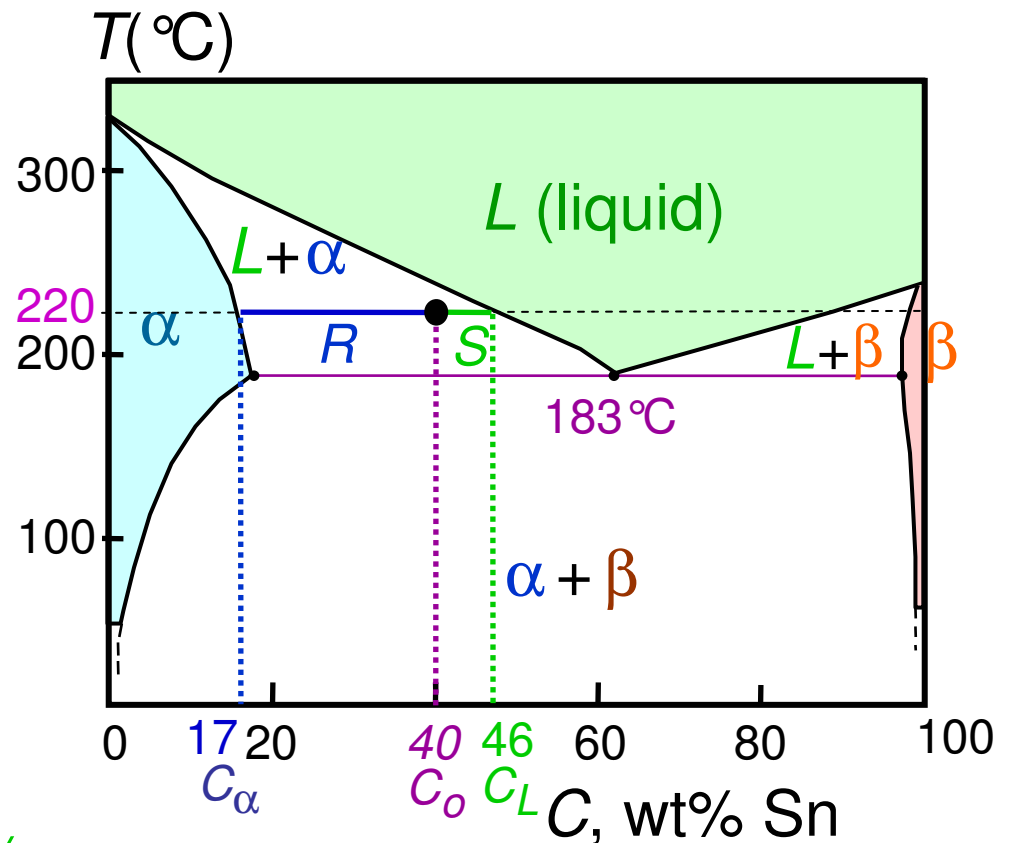
$$C_\alpha = 17 \text{ wt\% Sn}$$

$$C_L = 46 \text{ wt\% Sn}$$

--the relative amount of each phase:

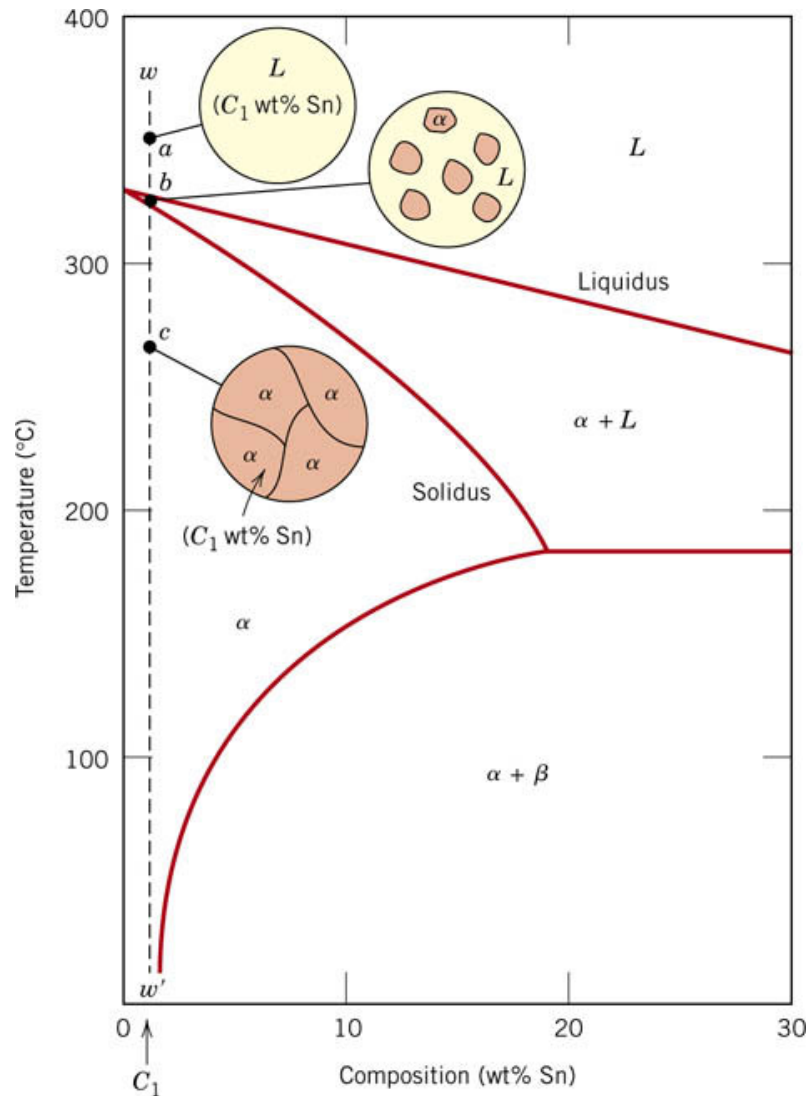
$$W_\alpha = \frac{C_L - C_O}{C_L - C_\alpha} = \frac{46 - 40}{46 - 17} = \frac{6}{29} = 21 \text{ wt\%}$$

$$W_L = \frac{C_O - C_\alpha}{C_L - C_\alpha} = \frac{23}{29} = 79 \text{ wt\%}$$



Adapted from Fig. 9.8, Callister 7e.

## Microestruturas na liga Pb – Sn na composição $C_1$



Resfriamento a partir da região líquida

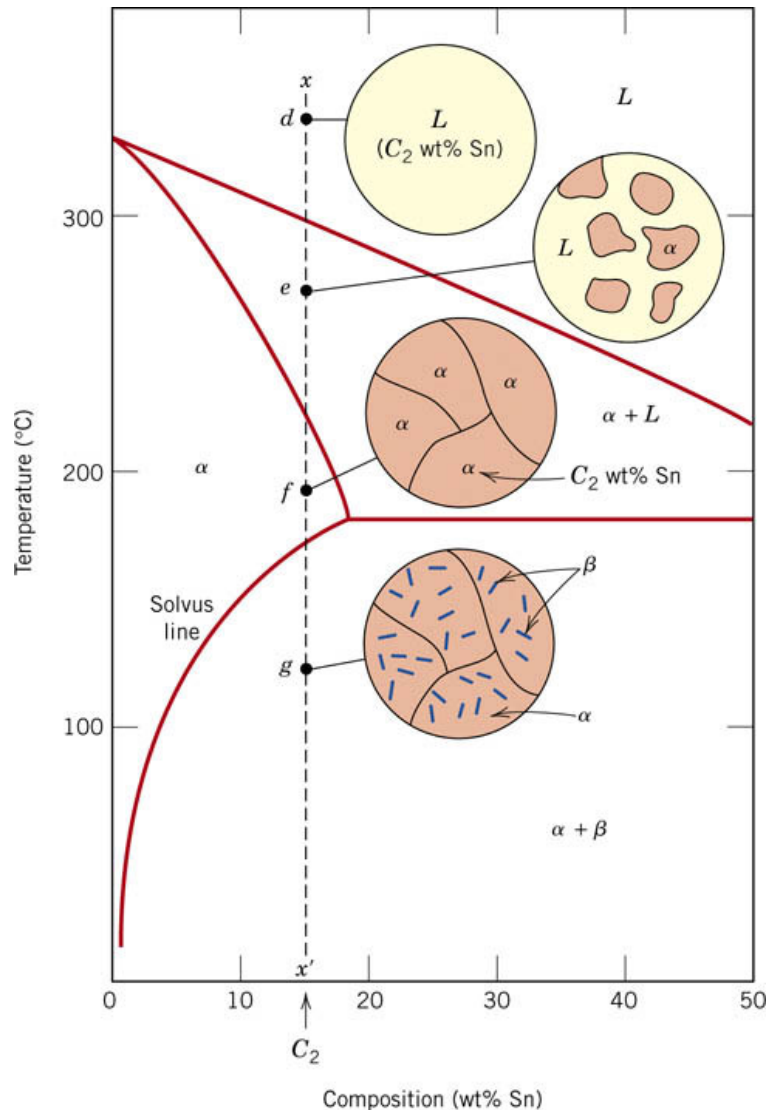
**330 °C**: a fase sólida começa a se formar

A solidificação atinge o seu termino onde a linha vertical cruza a curva solidus  
A liga resultante é policristalina com composição uniforme  $C_1$

Callister: *Ciência e Engenharia de Materiais*. Fig.9.9, 10



## Microestruturas na liga Pb – Sn na composição $C_2$



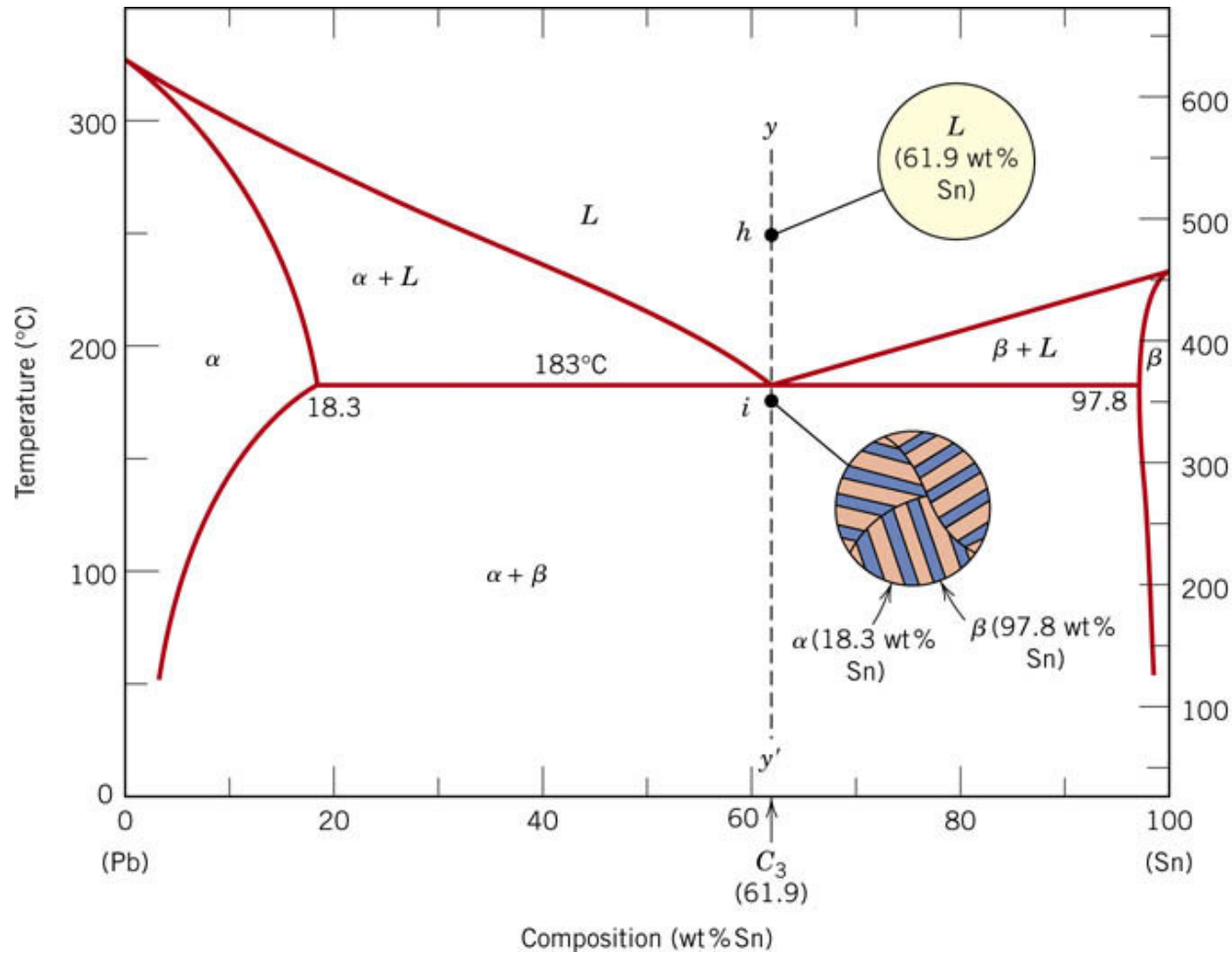
Resfriamento a partir da região líquida. As alterações que ocorrem são semelhantes as do caso anterior

**Ponto  $f$ :** a microestrutura consiste em grãos de fase  $\alpha$  com composição  $C_2$

**Ponto  $g$ :** com o cruzamento da curva *solvus*, a solubilidade da fase  $\alpha$  é excedida, o que resulta na formação de partículas de fase  $\beta$

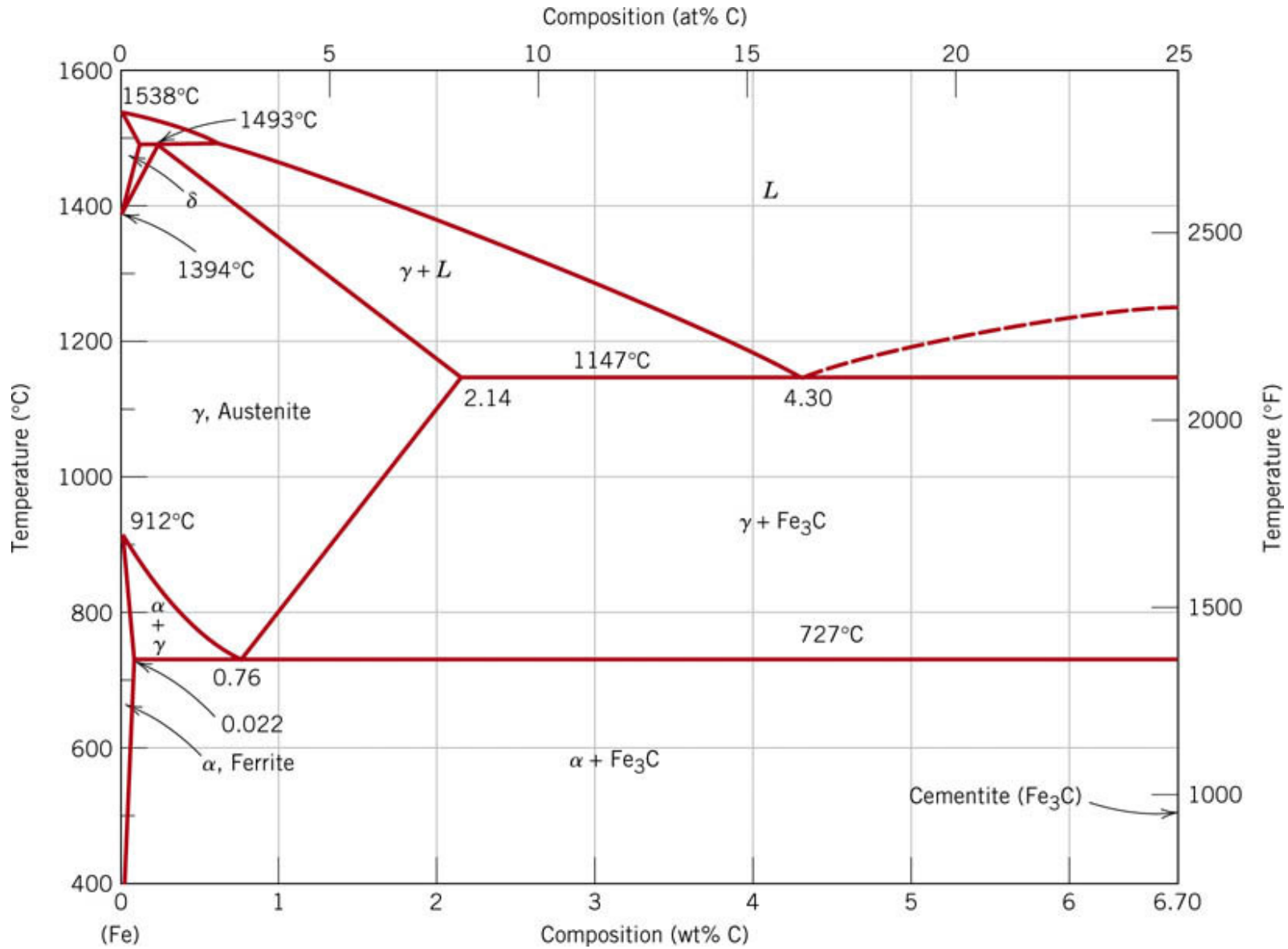
Com o prosseguimento do resfriamento, essas partículas  $\beta$  cresceram de tamanho.

## Microestruturas da liga Pb – Sn na composição eutética

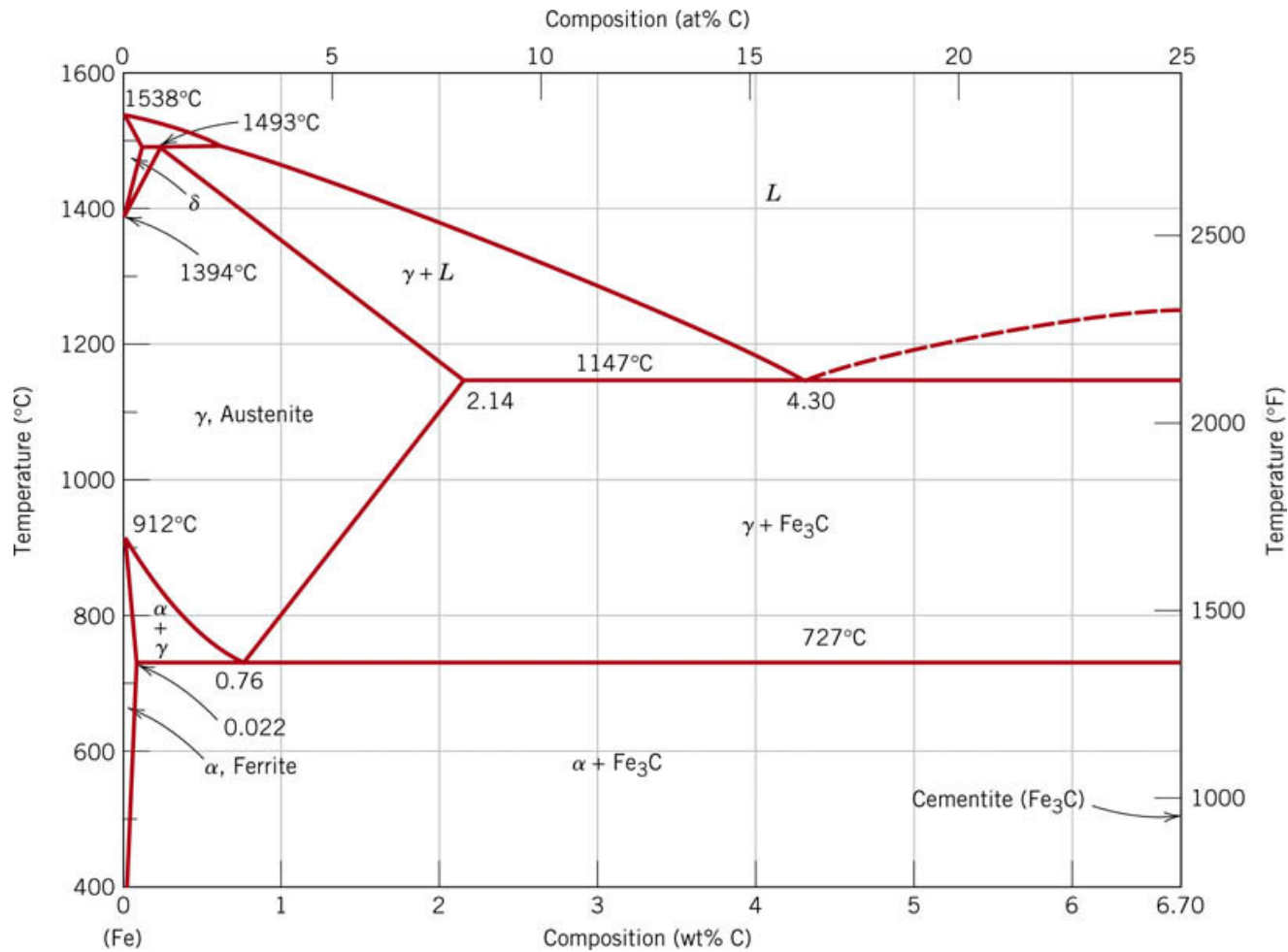


Esta microestrutura consiste em camadas alternadas de uma solução sólida de fase  $\alpha$  rica em Pb (camadas escuras) e de uma solução sólida de fase  $\beta$  rica em Sn (camadas claras)

# Ferro - Carbono



Callister: *Ciência e Engenharia de Materiais*. Fig.9.22

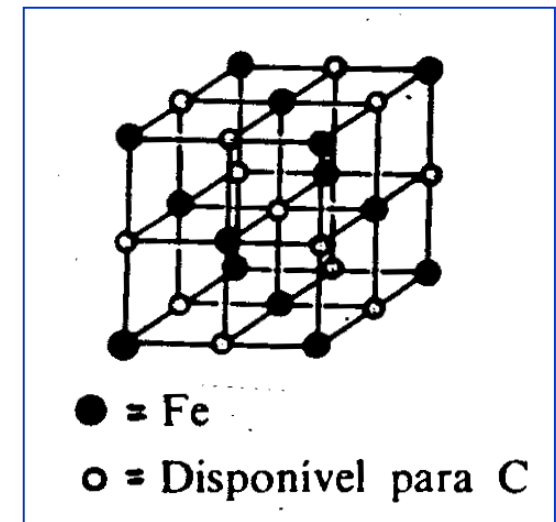
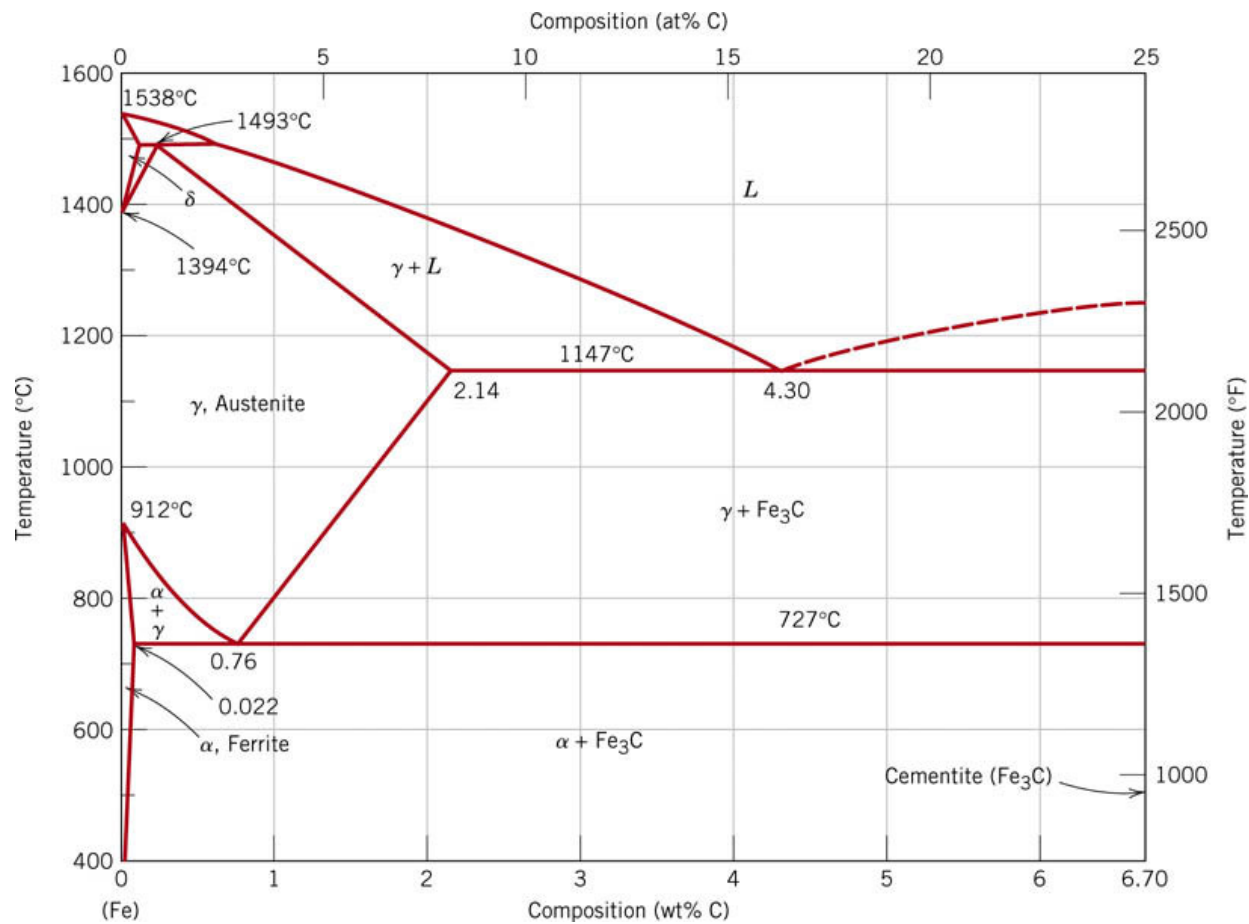


**T ambiente** : **ferrita α**, estrutura cúbica de corpo centrado, CCC

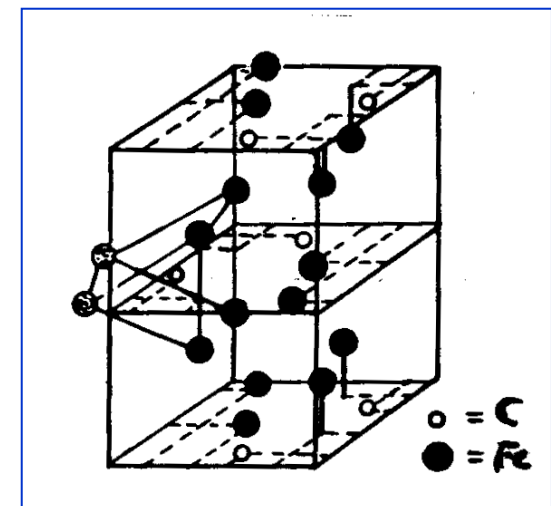
**912 °C**: transformação polimórfica para **austenita** ou **Fe-γ**, estrutura CFC

**1394 °C** :a austenita reverte para uma fase com estrutura CCC, a **ferrita δ**, que finalmente funde a 1538 °C

Na composição **6.7p% C**, se forma a **cementita, Fe<sub>3</sub>C** (linha vertical)

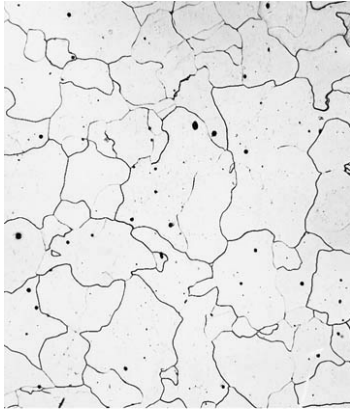


**Austenita Fe-γ**

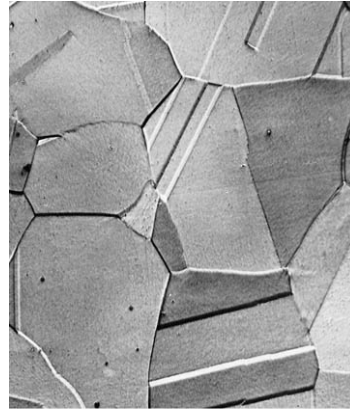


**Cementita Fe<sub>3</sub>C**

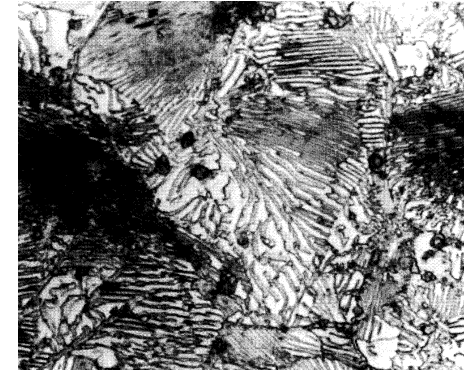
Este diagrama de fases poderia ser identificado como Fe – Fe<sub>3</sub>C, uma vez que a cementita á agora considerada uma componente.



(a)



(b)



**(a) Ferrita  $\alpha$ :** relativamente macia, pode ser tornada magnética abaixo de 768 °C. A solubilidade máxima de carbono na ferrita é 0.022 %p a 727 °C. O carbono influencia de maneira significativa suas propriedades mecânicas.

**(b) Austenita** ou **Ferro  $\gamma$ .** Esta fase não é estável abaixo de 727 °C. A solubilidade máxima do carbono na austenita é de 2.14%p a 1147 °C. As transformações de fases envolvendo a austenita são muito importantes no tratamento térmico de aços.

**(c) Perlita.** Quando dois sólidos não se dissolvem um no outro aparece uma dispersão inhomogênea. Na perlita se formam bandas de ferrita e cementita.

## **Classificação das ligas ferrosas com base no teor de carbono:**

**Ferro** : contém menos de 0.008%p de C. Composto exclusivamente pela ferrita

**Aços**: de 0.008 a 2.14%p de C. Sua microestrutura consiste de fase  $\alpha$  e de  $\text{Fe}_3\text{C}$

Aços inoxidáveis: altamente resistentes a corrosão. A liga contém uma alta concentração de cromo além de níquel e molibdênio. Exemplos:

**aço 409** (componentes automotivos): 0.8 de C + 11 Cr + 0.5 Ni + 0.75 Ti (em %p)

**aço 304** (proc. de alimentos e vasos criogênicos): 0.08 de C + 19 Cr + 9 Ni + 2Mn

**Ferros fundidos comerciais**: contém de 2.14 a 4.5%p de Carbono

As ligas dentro dessa faixa de composição fundem a 1150 – 1300 °C, sendo derretidos com facilidade nas fundições.

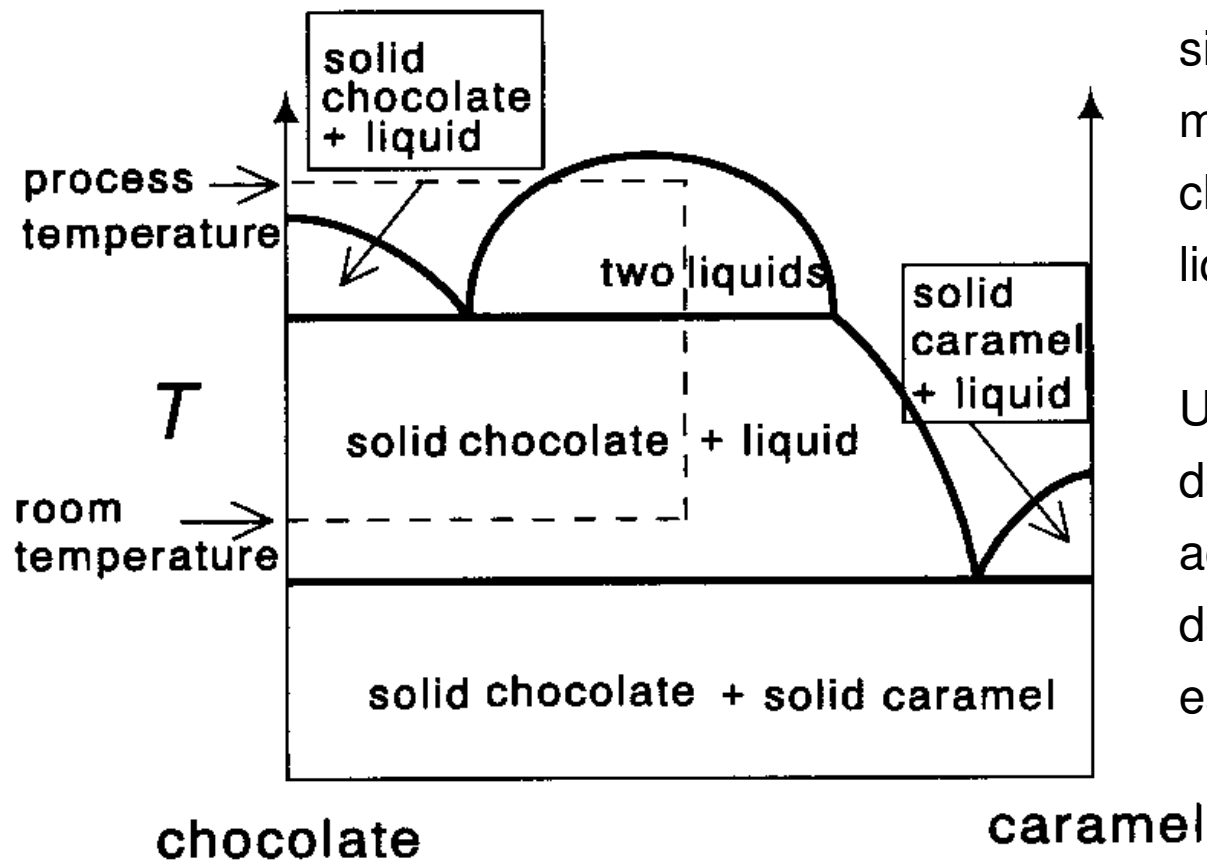
### **Exemplos de ferros fundidos:**

**SAE G2500**: 3.2-3.5 de C+ 2.2 de Si+ 0.8 Mn. Matriz: ferrita + perlita (fab.de pistões)

**ASTM A56**: 3.5-3.8 de C+ 2-2.8 de Si+ 0.05 Mg. Matriz: perlita (válvulas e bombas)

**3510**: 2.3-2.7 de C+ 1.0-1.75 de Si+ 0.5 Mn. Matriz: ferrita (engenharia de altas T)

## Diagrama de fases chocolate - caramelo



Este diagrama de fases tem sido proposto para explicar o mecanismo da fabricação de chocolate com caramelo líquido no seu interior

Uma proporção determinada de chocolate e caramelo é aquecida até a temperatura de processamento e, a seguir esfriada até  $T$  ambiente.

Este procedimento causaria uma separação de fases em **chocolate sólido** e uma **fase líquida rica em caramelo**



## Problemas propostos pelo autor

- 9.3** - Gibbs phase rule: sistema de três componentes (Cu, Zn e Ni) contendo quatro fases ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e L)
- 9.4** - Construir o diagrama de fases da água
- 9.6** - Considerar o diagrama no espaço  $(T, X_2)$  da fig. 10.20. Construir o correspondente diagrama de fases no espaço  $(T, a_2)$
- 9.10** - Uma liga Co - Ni ( $X_{Ni} = 0.2$ ) aquecida a 1600 K. Descrever o processo de oxidação.
- 9.11** - Diagrama de fases da figura 9.14: descrever a precipitação de partículas de  $\beta$  na matriz de  $\alpha$  na liga binária