

Ordenamento da Fase Beta no Sistema Cu-Mn-Sn

MARC ANDRÉ MEYERS (1)
C. O. RUUD (2)
C. S. BARRETT (3)

O tipo de ordenamento ocorrendo na fase beta do sistema Cu-Mn-Sn foi estabelecido mediante difração por raios-X. A análise quantitativa foi feita para a composição estequiométrica Cu₂MnSn. As fases de baixa temperatura existindo no domínio da fase beta foram analisadas por microsonda eletrônica e raios-X. O composto intermetálico Cu₂MnSn e uma solução sólida de manganês foram identificados.

1. INTRODUÇÃO

Em 1898 Friederich Heusler (1) descobriu que certas ligas Cu-Mn-Sn e Cu-Mn-Al eram ferromagnéticas. Verificou-se posteriormente que o ferromagnetismo estava associado à fase β (2,3). Esta solução sólida é ordenada e estável a temperaturas superiores a 400°C, podendo ser retida à temperatura ambiente mediante têmpera. A mais alta magnetização nas ligas Cu-Mn-Sn (M_s = 660 emu cm⁻³) é encontrada à composição Cu₂MnSn (4). A fase β é ordenada e de corpo centrado com uma superestrutura cúbica de face centrada. Um modelo para a estrutura ordenada foi proposto (4,5) mas não chegou a ser verificado. Uma investigação de uma série de ligas por Valentiner (6) resultou na descoberta de um composto intermetálico estável a baixas temperaturas, identificado como Cu₂MnSn ou Cu₃Mn₂Sn. Mais tarde, Gladyshevskii et al. (7) confirmaram a existência do composto Cu₂MnSn. Taglang e Asch (8) encontraram porém Cu₃Sn como produto da decomposição de Cu₂MnSn a temperatura ambiente.

Em virtude das muitas dúvidas deixadas pelos trabalhos já citados decidiu-se fixar como objetivos desta investigação:

- Determinação das fases de temperatura ambiente para as ligas no domínio de β.
- Determinação sistemática do modelo para o ordenamento.

2. RELATO DO TRABALHO

Os metais usados na preparação das ligas tinham grau de pureza não inferior a 99,9%. Precauções especiais tiveram que ser tomadas na fusão das ligas, devido à alta pressão de vapor e reatividade do manganês. A fusão foi feita em um forno por indução, sob atmosfera de argônio e em um cadinho de alumina. A liga foi resfriada por jato de hélio; o propósito deste jato foi de acelerar o resfriamento e assim evitar a macrosegregação. As ligas foram analisadas por microsonda, constatando-se que seria necessário um tratamento de homogeneização. Em consequência procedeu-se a um tratamento de 280 a 600°C em atmosfera de argônio. Após o resfriamento as ligas destinadas a difração foram reduzidas a pó. As ligas foram posteriormente encapsuladas em atmosfera controlada e solubilizadas por 3 h a 600°C. As cápsulas foram então lançadas em um banho de água a 0°C e quebradas por intermédio de um martelo de vidro, para evitar contaminação. Este procedimento teve por objetivo produzir um resfriamento muito rápido e a retenção de grande quantidade da fase ordenada β.

As análises das estruturas foram feitas em difratômetro, sendo as intensidades das linhas medidas por um contador por integração.

Fases de temperatura ambiente — A seção isotérmica do diagrama ternário Cu-Mn-Sn a aproximadamente 600°C representada na figura 1 mostra a fronteira do domínio da fase β e as composições das ligas preparadas. A liga 5 corresponde à composição estequiométrica Cu₂MnSn. As ligas resfriadas lentamente mostraram, mediante fotografias Debye-Scherrer, a presença de um mínimo de três fases. A fase mais importante tinha estrutura do tipo C 15 e seus parâmetros de rede estão mostrados na tabela I. Os parâmetros de rede podem ser considerados constantes, apesar da significativa variação na composição das ligas. O valor a = 6,980 Å é a média dos cinco valores. Gladyshevskii et al (7)

Contribuição Técnica n.º 1.271. Apresentada ao XXX Congresso Anual da ABM; junho/julho de 1975; Rio de Janeiro RJ.

(1) Membro da ABM. Professor Adjunto; Seção de Ciência dos Materiais e Centro de Pesquisa de Materiais — IME; Rio de Janeiro RJ.

(2) Chefe do Laboratório para Análise de Estruturas; Denver Research Institute; University of Denver; Colorado, EUA.

(3) Professor; Dept. Chemical and Metallurgy; University of Denver; Colorado, EUA.

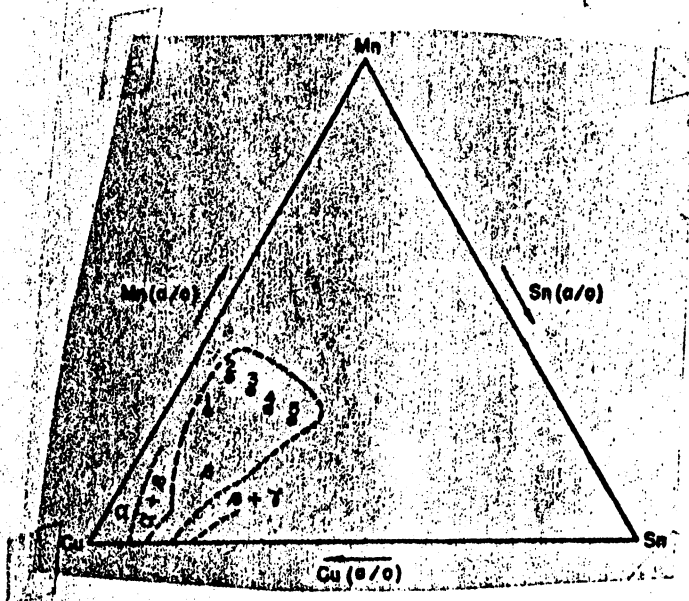


Fig. 1 — Região de domínio da fase β e composição das ligas ($T \sim 600^\circ\text{C}$).

acharam que o composto Cu, Mn Sn tinha a $a = 6,988 \pm 0,003 \text{ \AA}$. Análise por microsonda eletrônica estabeleceu a composição de Cu, Mn Sn para o composto, com uma precisão de $\pm 4 \text{ at.}\%$. Conclui-se daí que a fase C 15 identificada no presente trabalho é um composto intermetálico (pela constância no parâmetro da rede) e que corresponde ao composto Cu, Mn Sn descrito por Gladyshevskii.

TABELA I — Parâmetros de rede da fase C 15.

Número	Liga			Parâmetro (\AA)
	Composição em at. %			
	Cu	Mn	Sn	
1	64,8	26,5	8,7	$6,982 \pm 0,002$
2	57,8	32,3	10,1	$6,969 \pm 0,014$
3	55,8	29,6	15,1	$6,981 \pm 0,002$
4	52,7	27,1	20,2	$6,984 \pm 0,002$
5	50,1	24,8	25,1	$6,984 \pm 0,009$

Além disto, foi mostrada a presença de uma fase consistindo em manganês quase puro, com pequenas adições de cobre (0,40-2,29 at.%) e estanho (0,09-0,41 at.%) em solução sólida. Os padrões de Debye-Scherrer não permitiram determinar se se tratava de manganês α ou β . Uma terceira fase de temperatura ambiente também estava presente como um fino precipitado; ela não pôde porém ser identificada. Não foi observada a presença de Cu, Sn contradizendo os resultados obtidos por Tagland e Asch⁽⁹⁾.

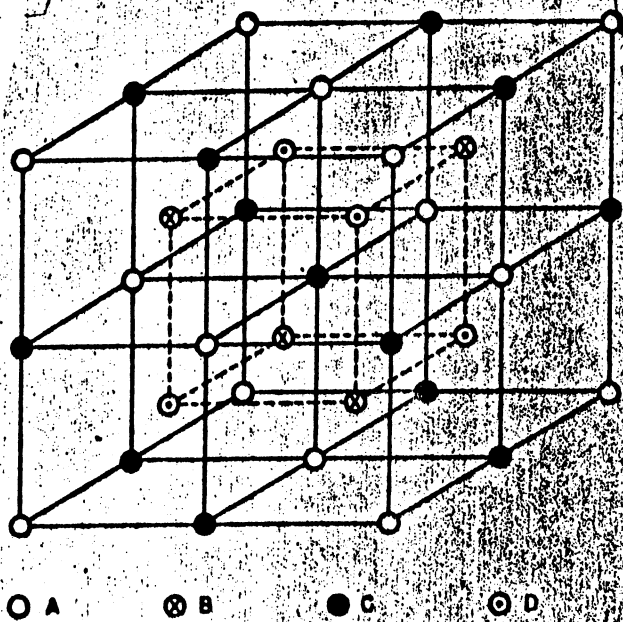


Fig. 2 — A fase β do sistema Cu-Mn-Sn.

Ordenamento de longo alcance — A discussão que se segue mostra como foi estabelecido o modelo para o ordenamento ocorrendo na fase β , para a composição Cu, Mn Sn.

A figura 2 mostra a estrutura da fase β , cúbica de corpo centrado e a superestruturada cúbica de face centrada. As posições atômicas foram divididas em quatro tipos e foram designadas por A, B, C e D. O ordenamento foi determinado mediante análise por raios X semelhante à empregada por O. Heusler⁽⁹⁾, e Bradley e Rodgers⁽¹⁰⁾ para o sistema Cu-Mn-Al. A análise é dificultada pela proximidade dos números atômicos do cobre e manganês, resultando em fatores de espalhamento quase idênticos. Conseqüentemente, torna-se difícil detectar o ordenamento entre estes átomos. Este problema pode porém ser contornado mediante aplicação do fenômeno de dispersão anômala. Quando o comprimento da onda incidente λ é próximo ao comprimento de onda λ_K do pico de absorção K do elemento espalhador, o fator de espalhamento atômico deste elemento vê-se consideravelmente reduzido. Dos tubos disponíveis, Cu $K\alpha$ e Fe $K\alpha$ eram os que permitiam melhor discriminação entre os átomos de cobre e manganês. A variação dos fatores de espalhamento para os átomos de cobre, manganês e estanho está mostrada nas figuras 3 e 4, para radiações incidentes de Fe $K\alpha$ e Cu $K\alpha$, respectivamente. As correções de dispersão usadas na presente investigação provêm de Bradley e Rodgers⁽¹⁰⁾, e de tabelas⁽¹¹⁾. O fator de espalhamento dos átomos de manganês para a radiação Fe $K\alpha$ é bem abaixo do normal devido à dispersão anômala; o de cobre retém seu valor normal para esta radiação. Inversamente, o fator de espalhamento de cobre para Cu $K\alpha$ é muito baixo, enquanto que para o ferro

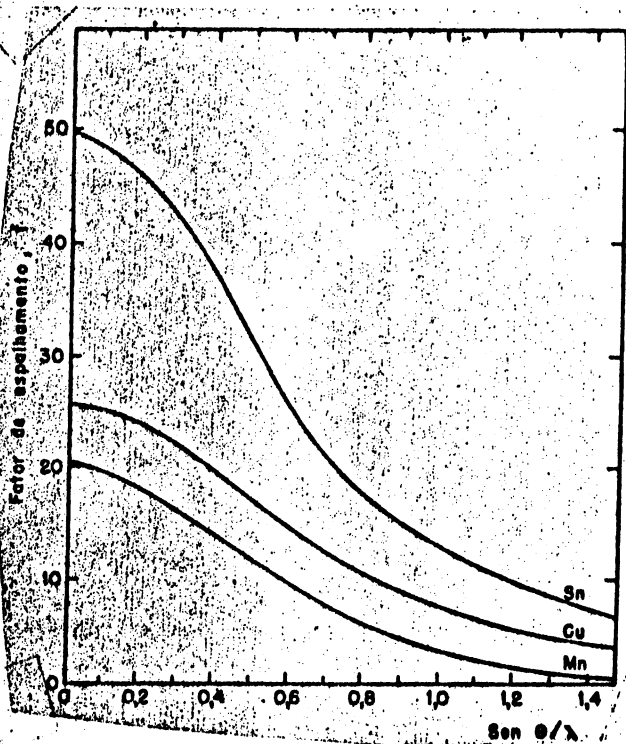


Fig. 3 — Fatores de espalhamento para Cu, Mn e Sn, corrigidos para a radiação incidente Fe K α .

ele é normal. A discriminação entre os átomos de manganês é bem mais acentuada para Fe K α que para Cu K α , como se pode depreender das figuras 3 e 4.

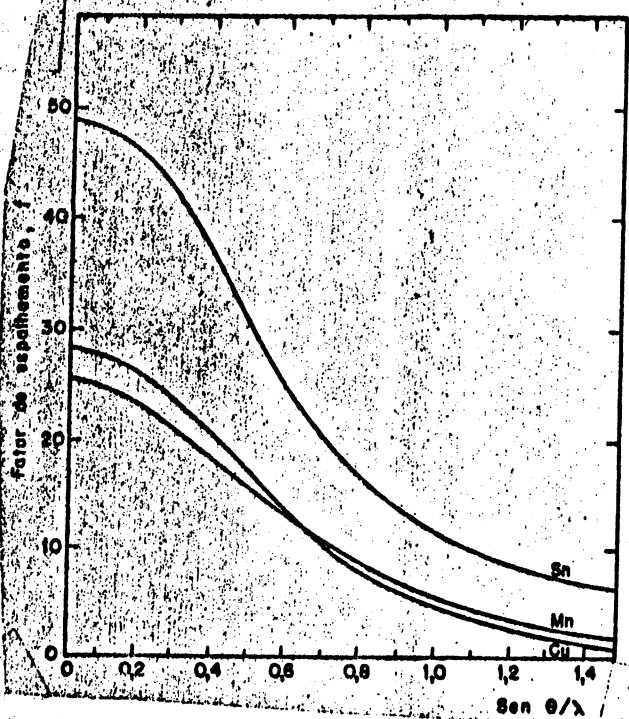


Fig. 4 — Fatores de espalhamento para Cu, Mn e Sn, corrigidos para a radiação incidente Cu K α .

A célula unitária da fase β , mostrada na figura 2, possui dezesseis locais atômicos. Exprimindo-se suas posições pelos índices de Miller, e atribuindo-se aos diferentes locais distintos fatores de estrutura f_A, f_B, f_C, f_D , chega-se facilmente à obtenção dos fatores de estrutura. Três tipos de reflexão são possíveis:

- $\Sigma h = 4n$: 220,400,422... linhas fundamentais
- $\Sigma h = 4n-2$: 200,222,420... linhas de superrede
- $\Sigma h = 2n+1$: 111,311,331... linhas de superrede

Três modelos para ordenamento foram considerados no seguinte trabalho. As posições dos átomos de Cu, Mn e Sn, com referência aos locais da figura 2, estão dados na tabela II.

TABELA II — Modelos teóricos para o ordenamento.

Modelo	Posição atômica			
	A	B	C	D
1	Cu	Mn	Cu	Sn
2	Cu ou Mn	Cu ou Mn	Cu ou Mn	Sn
3	Mn	Cu	Cu	Sn

As intensidades das linhas para os modelos teóricos (1), (2) e (3) foram calculados pela expressão:

$$I = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} p |F|^2 \exp\left(-\frac{B \sin^2 \theta}{2}\right)$$

Os termos componentes desta expressão, bem como as fontes dos quais seus valores foram tomados são estes:

$$\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} : \text{fator de polarização de Lorentz}^{(12)}$$

$$P : \text{fator de multiplicidade}^{(10)}$$

$$F : \text{fator de estrutura}^{(10, 11)}$$

$$\exp\left(-\frac{B \sin^2 \theta}{2}\right) : \text{fator de temperatura}^{(11)}$$

(B = 0,3)

Os resultados dos cálculos dos modelos (1), (2) e (3) referentes à tabela II e dos resultados experimentais estão indicados nas tabelas III e IV. A tabela III se refere à radiação incidente de Cu K α e a tabela IV a Fe K α . As intensidades estão comparadas à da reflexão 220, para a qual foi arbitrado o valor 1.000. A comparação entre as diversas

intensidades para $\text{Cu K}\alpha$ na tabela III indica que o modelo (2) é o menos realista (principalmente pela reflexão 222). $\text{Fe K}\alpha$ permite uma melhor discriminação como pode ser visto na tabela IV. O modelo (1) é francamente favorecido (principalmente pelas reflexões 111, 200 e 420) em relação a (2) e (3). Pode-se depreender disto que o modelo de ordenamento sugerido por Persson⁽⁵⁾, e Carapella e Hultgren⁽⁴⁾ em analogia com resultados obtidos no sistema Cu-Mn-Al está confirmado pela presente determinação sistemática das intensidades das reflexões dos modelos e comparação crítica com os resultados experimentais.

TABELA III — Intensidades calculadas e observadas das linhas para $\text{Cu K}\alpha$.

Linha	Modelo			Observado
	1	2	3	
111	130	115	108	110 ± 14
200	45	60	67	45 ± 24
220	1.000	1.000	1.000	1.000
311	58	51	49	62 ± 15
222	12	47	16	17 ± 1
400	133	133	133	143 ± 4
331	24	42	22	26 ± 6
420	14	17	18	32 ± 2
422	222	222	222	245 ± 5
511-333	13	13	12	—
440	63	63	63	76 ± 8

TABELA IV — Intensidades calculadas e observadas das linhas para $\text{Fe K}\alpha$.

Linha	Modelo			Observado
	1	2	3	
111	200	136	132	190 ± 22
200	34	76	103	47 ± 5
220	1.000	1.000	1.000	1.000
331	85	62	96	84 ± 27
222	7	18	24	11 ± 20
400	135	135	135	125 ± 56
331	29	25	22	17 ± 17
420	10	23	33	—
422	292	292	292	257 ± 32

Além da liga Cu_2MnSn (n.º 5 da Fig. 1), as quatro ligas restantes também exibiram as reflexões da super-rede características do ordenamento de longo alcance. Isto confirma as conclusões de Carapella e Hultgren⁽⁴⁾ de que o ordenamento existe em grande porção da região de domínio da fase β .

3. CONCLUSÕES

Confirmou-se a presença do composto intermediário Cu_2MnSn , com parâmetro de rede igual a $6,980 \pm 0,006 \text{ \AA}$. Encontrou-se também, para a composição de liga Cu_2MnSn , uma fase de temperatura ambiente consistindo em manganês quase puro, com pequenas quantidades de cobre e manganês em solução.

Estabeleceu-se o tipo de ordenamento ocorrendo na fase beta, para a composição Cu_2MnSn . Segundo o modelo estabelecido, os átomos de cobre ocupam as posições A e C, os de manganês as posições B e os de estanho, D (Fig. 2).

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio oferecido pelo Programa de Materiais de Engenharia da National Science Foundation (Grant GK-12527).

BIBLIOGRAFIA

- HEUSLER, F. — Über Manganbronze und über die Synthese Magnetisierbarer Legierungen aus Unmagnetischen Metallen. *Z. angew. chem.*, 17:264-270, 1904.
- HEUSLER, F. & TAKE, E. — The Nature of the Heusler Alloys. *Trans. Farad. Soc.*, 8:169-184, 1912.
- ROSS, A. D. — On the Magnetic Properties and Microstructure of the Heusler Alloys. *Trans. Farad. Soc.*, 18: 185-194, 1912.
- CARAPPELLA, L. A. & HULTGREN, R. — The Ferromagnetic Nature of the Beta Phase in the Copper-Manganese-Tin System. *Trans. AIME*, 147:232-242, 1942.
- PERSSON, E. — Über den Bau der Heuslerschen Legierungen. *Z. Physik*, 57:115-133, 1929.
- VALENTINER, S. — Zur Kenntnis des Systems Kupfer-Mangan-Zinn. *Z. Metallkunde*, 44:59-64, 1953.
- GLADYSHEVSKII, E. Z.; KRIPYAKEVICH, P. I.; TESLYUK, M. Y.; ZARECHNYUK, O. S. & KUZ'MA, Y. B. — Crystal Structures of some Intermetallic Compounds, *Soviet Physics. Crystallography*, 6:207-208, 1961.
- TAGLANG, P. & ASCH, G. — Etude paramagnétique et thermique de l'alliage de Heusler Mn Sn Cu. *Compt. Rend.*, 238:2500-2503, 1954.
- HEUSLER, O. — Kristallstruktur und Ferromagnetismus der Mangan-Aluminum-Kupfer Legierung. *Annal. d. Physik*, 19(5):155-201, 1934.
- BRADLEY, A. J. & RODGERS, J. W. — The Crystal Structure of the Heusler Alloys. *Proc. Roy. Soc. London*, 144A:340-359, 1934.
- International Tables for X-Ray Crystallography. Vol. III, p. 210-216, Birmingham, Kynoch Press, 1962.
- CULLITY, B. D. — Elements of X-Ray Diffraction. p. 477-480, Addison-Wesley Publishing Co., Inc., 1967.