

DETERMINAÇÃO CALORIMÉTRICA DAS ENTALPIAS DE FORMAÇÃO DAS LIGAS Cu – Mn – Sn

M. A. Meyers e M. T. Hepworth

RESUMO

As entalpias de formação de cinco ligas com composições próximas a Cu₂ Mn Sn foram determinadas a 298.16° K por intermédio de calorimetria por solução em estanho líquido.

ABSTRACT

The enthalpies of formation at 298.16° K of five alloys closely approaching the composition Cu₂ Mn Sn were determined by solution calorimetry with tin as a solvent.

INTRODUÇÃO

Os resultados deste trabalho já foram apresentados sucintamente em outra ocasião¹. Ligas ternárias de cobre e manganês exibindo ferromagnetismo são conhecidas como ligas Heusler^{2,3}. O ferromagnetismo está associado com uma fase beta; esta solução sólida é ordenada e estável a altas temperaturas, sendo retida a temperatura ambiente mediante resfriamento rápido. As mais altas magnetizações de saturação são encontradas à composição Cu₂ Mn X.

O objetivo inicial deste trabalho era o de determinar as entalpias de formação das ligas ordenadas e desordenadas e, conseqüentemente, as entalpias de ordenamento. As entalpias de formação de cinco ligas Cu – Mn – Sn com composições dentro do domínio da fase beta foram determinadas. As entalpias de ordenamento não puderam ser obtidas por limitações experimentais do calorímetro.

MATERIAL

Os materiais usados na preparação das ligas e no calorímetro 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 e foi constatado que fazia-se necessário um tratamento de homogenização. Em conseqüência disto procedeu-se a um tratamento de 280 horas a 600°C em atmosfera de argônio. Após o resfriamento as ligas foram trituradas e peneiradas para terem tamanho de partícula entre

16 e 32 mesh. Este tamanho de partículas apresentou dissolução mais uniforme no calorímetro. As ligas foram posteriormente encapsuladas em atmosfera controlada e solubilizadas por três horas 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. Este procedimento garantiu um resfriamento muito rápido e a retenção de grande parte da fase ordenada, como pôde ser comprovado mediante análise por raios X⁽⁴⁾.

A seção isotérmica do diagrama ternário Cu – Mn – Sn a aproximadamente 600°C representada na figura 1 mostra a fronteira do domínio da fase beta e as composições das ligas. A liga 5 corresponde à composição estequiométrica Cu₂ Mn Sn.

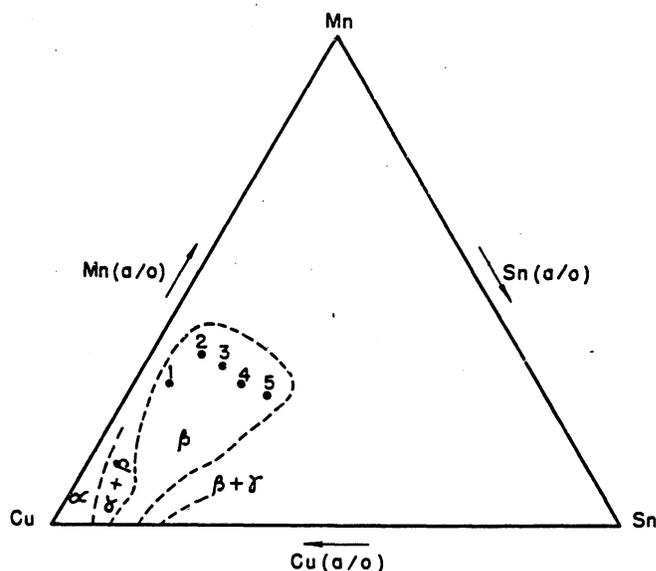


Fig. 1: Ligas Estudadas no Sistema Cu – Mn – Sn.

M.A. Meyers

Professor Adjunto, Ph.D., Seção de Ciência dos Materiais e Centro de Pesquisa de Materiais, do Instituto Militar de Engenharia, Pça. Gen. Tibúrcio, s/nº – ZC-82 – Urca – Rio de Janeiro, RJ – Brasil.

M.T. Hepworth

Professor e Coordenador, Ph.D., Dept. of Chemical Engineering and Metallurgy, University of Denver, Denver, Colorado, E.U.A.

TÉCNICA CALORIMÉTRICA

Usou-se, para a determinação das entalpias de formação das ligas, um calorímetro quasi-isotérmico por dissolução em estado líquido construído pelo Denver Research Institute⁵.

O processo ocorrendo na câmara de reação é a dissolução do material investigado em um banho de estanho líquido. As entalpias de solução podem ser obtidas diretamente dos efeitos caloríficos associados à dissolução dos metais e ligas. A determinação das entalpias de formação é feita a partir das entalpias de solução, aplicando-se o princípio de Hess.

Se T é a temperatura da câmara de reação e T_0 a temperatura do metal a ser testado, as seguintes reações são consideradas, para um liga $Cu_x Mn_y Sn_z$:

- (1) Cu (sólido, T_0) \rightarrow Cu (solução, T): ΔH_{Cu}^{sol}
- (2) Mn (sólido, T_0) \rightarrow Mn (solução, T): ΔH_{Mn}^{sol}
- (3) Sn (sólido, T_0) \rightarrow Sn (solução, T): ΔH_{Sn}^{sol}
- (4) $Cu_x Mn_y Sn_z$ (sólido, T_0) \rightarrow xCu (solução, T) + yMn (solução, T) + zSn (solução, T): $\Delta H_{Cu_x Mn_y Sn_z}^{sol}$

Os átomos de cobre e manganês formam soluções dilutas com o banho solvente, já que a massa da amostra é pequena em relação ao banho de estanho. Por isto, todas as interações secundárias entre átomos solutos distintos podem ser desprezadas. As soluções seguem então a mesma lei para os elementos separados e para a liga $Cu_x Mn_y Sn_z$. Pode-se então invocar o princípio de Hess. Tomando

$$x(1) + y(2) + z(3) - (4):$$

- (5) xCu (sólido, T_0) + yMn (sólido, T_0) + zSn (sólido, T_0) \rightarrow $Cu_x Mn_y Sn_z$ (sólido, T_0)

Assim:

$$\Delta H_{Cu_x Mn_y Sn_z}^f = x\Delta H_{Cu}^{sol} + y\Delta H_{Mn}^{sol} + z\Delta H_{Sn}^{sol}$$

É possível então determinar-se a entalpia de formação da liga $Cu_x Mn_y Sn_z$ a T_0 , com base nas entalpias de solução a T .

O calorímetro usado nesta investigação tem um limite operacional de $500^\circ C$. A parte central do aparelho consiste em três tubos idênticos, cada um capaz de receber um recipiente com o estanho líquido. Cada tubo é envolto em uma termopilha consistindo em 48 termopares associados em série, de tal maneira que suas forças eletromotrizes sejam aditivas. As junções externas dos termopares estão mergulhadas em um bloco maciço de alumínio com grande capacidade calorífica. Há sistemas de vácuo independentes para o bloco de alumínio e para os tubos centrais. Apenas dois dos três tubos são usados simultaneamente. O recipiente com o soluto é colocado em um deles; este é o tubo ativo. O outro tubo serve como referência e é chamado de passivo. As termopilhas dos tubos ativo e passivo são conectadas diferencialmente, de tal maneira que qualquer alteração na resultante da força eletromotriz é uma medida real da alteração de temperatura no tubo ativo, independentemente de flutuações de temperatura no bloco de alumínio. O solvente é continuamente agitado por uma pá rotativa.

Quando ocorre a dissolução de uma amostra as alterações de temperatura podem ser divididas em três etapas:

- a) A temperatura decresce rapidamente por absorção de calor pelo soluto.
- b) A temperatura continua a cair, ou aumenta, dependendo da reação, que pode ser endo ou exotérmica, respectivamente.
- c) A temperatura aproxima-se lentamente do valor inicial a uma taxa controlada pela transferência de calor entre a câmara de reação e o bloco de alumínio. Este retorno segue a lei exponencial de Newton.

A figura 2 mostra um resultado típico para uma reação endotérmica. No instante t_1 a curva quasi-isotérmica passa a ser uma exponencial. Este ponto marca o final da reação. A curva quasi-isotérmica pode ser transposta à adiabática mediante o uso de ΔT_{corr} ; para tal, mede-se a área A . O calor de reação é obtido diretamente de ΔT_{ad} e da capacidade calorífica do aparelho. E, como as reações se processam a pressão constante, os calores e entalpias de solução são iguais.

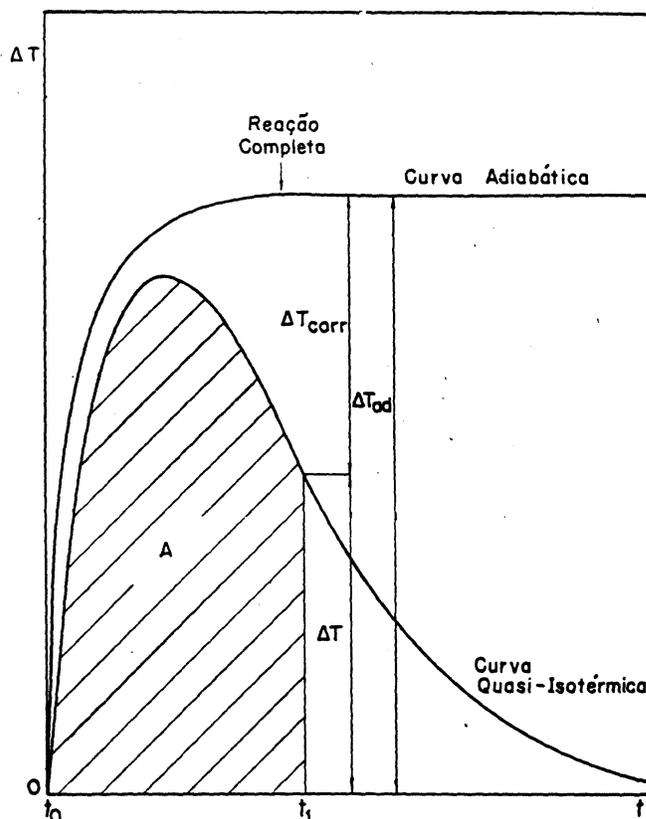


Fig. 2: Resultado Típico para Reação Endotérmica.

RESULTADOS e CONCLUSÕES

Os resultados obtidos estão iniciados na tabela 1. Os elementos foram lançados no recipiente de estanho a partir de uma temperatura de $25^\circ C$; em consequência disto, as entalpias de formação se referem a esta temperatura. As unidades químicas foram escolhidas de maneira a conter um átomo de manganês. Nota-se que o desvio-padrão foi muito elevado. Em decorrência disto não foi possível distinguir-se nenhuma diferença entre as ligas ordenadas e desordenadas.

TABELA 1

Entalpias de Formação em função da Composição no Sistema Cu – Mn – Sn.

Unidade Química	Liga	ΔH^f (cal/mol)
Cu _{2,445} Mn Sn _{0,215}	1	- 3400 ± 1000
Cu _{1,783} Mn Sn _{0,313}	2	- 3100 ± 1100
Cu _{1,828} Mn Sn _{0,510}	3	- 3900 ± 700
Cu _{2,020} Mn Sn _{1,012}	4	- 2200 ± 1000
Cu _{2,323} Mn Sn _{1,805}	5	- 1600 ± 1200

BIBLIOGRAFIA

1. Meyers, M.A. e Hepworth, M.T., Met. Trans., **3**, 2544 (1972).
2. Kouvel, J.S., Ternary Compounds of Iron-Group Metals, em *Intermetallic Compounds*, por J. Westbrook (Editor), J. Wiley and Sons, 556 (1967).
3. Heusler, F., Z. angew. chem., **17**, 260 (1904).
4. Meyers, M.A., Ruud, C.S. e Barrett, C.S., J. Appl. Cryst., **6**, 39 (1973).
5. Pool, M.J., Trans. TMS-AIME, **233**, 1711 (1965).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte recebido pelo Programa de Materiais de Engenharia da National Science Foundation (Grant GK – 12527).