CÁLCULO DE DENSIDADE DE LIGAS EUTÉTICAS BINÁRIAS

Rafael Cardoso Toledo^a, Filipe Estevão de Freitas, Chen Ying An^b, Irajá Newton Bandeira

Instituto de Pesquisas Espaciais – INPE, Laboratório Associado de Materiais e Sensores – LAS

Avenida dos Astronautas, 1758, 12245-970, São José dos Campos, SP, Brasil

^arafael@las.inpe.br, ^bchen@las.inpe.br

Resumo: Apresenta-se uma expressão geral para o cálculo da densidade de ligas eutéticas $M_{1-x}N_x$ em função da composição. Os valores de densidade calculados pela expressão são comparados com os dados experimentais de diversas ligas eutéticas disponíveis na literatura, e os resultados calculados confirmam a validade da aplicação da regra da mistura também para estas ligas.

Palavras-chaves: densidade de ligas, ligas eutéticas, ligas binárias

1 Introdução

A obtenção da expressão geral para a densidade de ligas eutéticas $M_{1-x}N_x$, em função da composição x ($0 \leq x \leq 1$), é baseada na regra da mistura, onde são consideradas as aditividades das massas e dos volumes dos elementos constituintes, como aquelas usadas na dedução da equação geral para a densidade de ligas binárias isomorfas (An, 1994). Também foi considerando que as fases da liga eutética são formadas por elementos químicos puros M e N , e estes devem possuir as propriedades físicas e químicas semelhantes, como na estrutura cristalina, raio atômico, eletro negatividade e valência, caso contrário, haverá a formação de fases intermediárias ou de compostos químicos. Por causa da relação existente entre a variação volumétrica e a entalpia de formação dos compostos, as reações exotérmicas podem provocar uma contração volumétrica de até aproximadamente 60% dos seus valores iniciais, impossibilitando o uso da regra da mistura (Swalin, 1964).

2 Teoria

Na regra da aditividade é considerada a ausência da variação do volume total durante a mistura, e deste modo, a densidade da liga eutética $M_{1-x}N_x$ pode se expressa por uma somatória linear dos produtos parciais de densidade e da fração volumétrica para cada componente:

$$\rho = f_M \rho_M + f_N \rho_N = \frac{(m_M + m_N)}{(V_M + V_N)} \quad (1)$$

onde f , ρ , m e V são respectivamente, a fração volumétrica, densidade, massa e volume.

Substituindo os volumes V_M e V_N pelos seus respectivos valores de densidade e de massa, e usando o recíproco da equação 1, temos que:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho_M} \frac{m_M}{m_M + m_N} + \frac{1}{\rho_N} \frac{m_N}{m_M + m_N} \quad (2)$$

A equação 2 estabelece uma relação linear entre o recíproco da densidade e a fração de massa dos elementos M e N , dados respectivamente por $P_M = m_M / (m_M + m_N)$ e $P_N = m_N / (m_M + m_N)$, onde $P_M + P_N = 1$. Esta equação é útil para determinação de densidade de ligas em função da fração de massa, sem o envolvimento direto da composição x .

Para introduzir a composição x como variável, a massa m correspondente a n átomos de um elemento é substituída por $m = nA/N_0$, onde A é a massa atômica e $N_0 = 6,02 \times 10^{23}$ é o número de Avogadro. Como a relação entre os átomos dos elementos M e N da liga é $n_N/n_M = x/(1-x)$, a relação entre as suas massas pode ser escrito como:

$$\frac{m_N}{m_M} = \frac{x}{(1-x)} \frac{A_N}{A_M} \quad (3)$$

Combinando as equações 2 e 3, a densidade, em que a composição x é a única variável, é finalmente expressa como:

$$\rho = \rho_M \frac{\left[1 - \left(1 - \frac{A_N}{A_M} \right) x \right]}{\left[1 - \left(1 - \frac{A_N \rho_M}{A_M \rho_N} \right) x \right]}, \quad (0 \leq x \leq 1) \quad (4)$$

onde as condições de contorno são $\rho_{(x=0)} = \rho_M$ e $\rho_{(x=1)} = \rho_N$.

A equação 4 também possibilita a determinação do perfil de composição longitudinal de cristais ou de ligas em geral, incluindo as eutéticas. A amostra é fatiada em pedaços com espessura aproximada de 1 mm com a serra de disco ou de fio adiamantado, cortadas perpendicularmente à direção axial de solidificação, e após a determinação da densidade de cada fatia pelo método hidrostático (Bowman, 1967), é possível o cálculo da composição média de cada uma delas por meio desta equação.

3 Discussões e resultados

Para o cálculo da densidade das ligas eutéticas por meio da equação 4, foram usados os dados da Tabela 1, onde estão listados os valores de densidade e de massa atômica dos elementos químicos constituintes de diversas ligas eutéticas encontrados na literatura (American Elements, 2008; Alchemy Castings Inc, 2010; Conquest Industries, 2010).

Tabela 1. Valores de densidade e de massa atômica dos elementos constituintes das ligas eutéticas.

Liga eutética $M_{1-x}N_x$ (% at)	ρ_M (g/cm^3)	A_M (g/mol)	ρ_N (g/cm^3)	A_N (g/mol)
Ag _{0,60} Cu _{0,40}	10,49	107,87	8,94	63,55
Al _{0,69} Ge _{0,31}	2,71	26,98	5,32	72,64
Al _{0,89} Si _{0,11}	2,71	26,98	2,33	28,09
Au _{0,56} Cu _{0,44}	19,32	196,97	8,94	63,55
Au _{0,58} Ni _{0,42}	19,32	196,97	8,90	58,69
Au _{0,71} Sn _{0,29}	19,32	196,97	7,27	118,71
Au _{0,73} Ge _{0,27}	19,32	196,97	5,32	72,64
Au _{0,81} Si _{0,19}	19,32	196,97	2,33	28,09
Bi _{0,53} In _{0,47}	9,78	208,98	7,13	114,82
Bi _{0,55} Pb _{0,45}	9,78	208,98	11,35	207,20
Cd _{0,55} Bi _{0,45}	8,65	112,41	9,78	208,98
Cd _{0,73} Zn _{0,27}	8,65	112,41	7,13	65,41
Ga _{0,84} In _{0,16}	5,90	69,72	7,13	114,82
In _{0,53} Sn _{0,47}	7,13	114,82	7,27	118,71
In _{0,74} Cd _{0,26}	7,13	114,82	8,65	112,41
In _{0,78} Bi _{0,22}	7,13	114,82	9,78	208,98
In _{0,97} Ag _{0,03}	7,13	114,82	10,49	107,87
Pb _{0,72} Cd _{0,28}	11,35	207,20	8,65	112,41
Pb _{0,84} Sb _{0,16}	11,35	207,20	6,697	121,76
Pb _{0,95} Ag _{0,05}	11,35	207,20	10,49	107,87
Sn _{0,56} Bi _{0,44}	7,27	118,71	9,78	208,98
Sn _{0,67} Cd _{0,33}	7,27	118,71	8,65	112,41
Sn _{0,75} Pb _{0,25}	7,27	118,71	11,35	207,20
Sn _{0,85} Zn _{0,15}	7,27	118,71	7,13	65,41
Sn _{0,94} Au _{0,06}	7,27	118,71	19,32	196,97
Sn _{0,96} Ag _{0,04}	7,27	118,71	10,49	107,87
Sn _{0,98} Cu _{0,02}	7,27	118,71	8,94	63,55
Zn _{0,89} Al _{0,11}	7,13	65,41	2,71	26,98

Na Tabela 2 estão listados as densidades de diversas ligas eutéticas obtidos da literatura e também aqueles calculados pela equação 4, além da diferença percentual (σ %) entre os dois valores.

Tabela 2. Comparação entre os valores de densidade das ligas eutéticas da literatura e dos calculados pela equação 4.

Liga eutética $M_{1-x}N_x$ (% at)	ρ_{Liga} (g/cm^3)		σ (%)
	Literatura (American Elements, 2008; Alchemy Castings Inc, 2010; Conquest Industries, 2010)	Calculado (equação 4)	
Ag _{0,60} Cu _{0,40}	10,01	10,00	0,10
Al _{0,69} Ge _{0,31}	3,71	3,71	0,00
Al _{0,89} Si _{0,11}	2,66	2,66	0,00
Au _{0,56} Cu _{0,44}	15,67	15,65	0,13
Au _{0,58} Ni _{0,42}	15,92	16,00	0,50
Au _{0,71} Sn _{0,29}	14,51	14,55	0,28
Au _{0,73} Ge _{0,27}	14,67	14,68	0,07
Au _{0,81} Si _{0,19}	15,40	15,63	1,49
Bi _{0,53} In _{0,47}	8,81	8,72	1,02
Bi _{0,55} Pb _{0,45}	10,44	10,43	0,10
Cd _{0,55} Bi _{0,45}	9,31	9,30	0,11
Cd _{0,73} Zn _{0,27}	8,35	8,34	0,12
Ga _{0,84} In _{0,16}	6,35	6,15	3,15
In _{0,53} Sn _{0,47}	7,3	7,20	1,37
In _{0,74} Cd _{0,26}	7,62	7,47	1,97
In _{0,78} Bi _{0,22}	7,99	7,85	1,75
In _{0,97} Ag _{0,03}	7,38	7,20	2,44
Pb _{0,72} Cd _{0,28}	10,51	10,76	2,38
Pb _{0,84} Sb _{0,16}	10,6	10,61	0,09
Pb _{0,95} Ag _{0,05}	11,33	11,33	0,00
Sn _{0,56} Bi _{0,44}	8,56	8,54	0,23
Sn _{0,67} Cd _{0,33}	7,68	7,66	0,26
Sn _{0,75} Pb _{0,25}	8,4	8,38	0,24
Sn _{0,85} Zn _{0,15}	7,27	7,26	0,14
Sn _{0,94} Au _{0,06}	7,78	7,73	0,64
Sn _{0,96} Ag _{0,04}	7,36	7,35	0,14
Sn _{0,98} Cu _{0,02}	7,31	7,28	0,41
Zn _{0,89} Al _{0,11}	6,60	6,61	0,15

Usando outros métodos de cálculos de densidade, Azad (Azad, 2005) e Stankus et al (Stankus, 2008) obtiveram, respectivamente, os valores de 10,64 g/cm³ e de 10,66 g/cm³ para a densidade da liga Bi_{0,55}Pb_{0,45}. Estes resultados apresentam uma diferença percentual de aproximadamente 2% do valor mostrado na Tabela 2 para esta liga, enquanto que a densidade obtida por meio da equação 4 possui uma diferença em torno de apenas 0,1%.

Experimentalmente, Khairulin *et al* (Khairulin, 2010) obtiveram um valor de 8,64 g/cm³ ($\sigma = 0,93\%$) para a densidade de Sn_{0,56}Bi_{0,44}, enquanto que o calculado pela equação 4 é de 8,54 g/cm³ ($\sigma = 0,23\%$).

4 Conclusão

Os resultados apresentados na Tabela 2 confirmam a validade da equação 4 para o cálculo da densidade das ligas eutéticas, onde inicialmente foi considerado que as duas fases da liga eram formadas por elementos químicos puros M e N , ao invés de soluções sólidas α e β , como ocorre normalmente. Por outro lado, uma vez que as soluções sólidas também são compostas por uma somatória linear dos produtos parciais de densidade e da fração volumétrica dos componentes puros, conclui-se que a validade da regra da mistura também pode ser estendida para as ligas eutéticas. A equação não pode ser aplicada para as ligas com uma fase formada com presença de reação química.

Agradecimentos

Agradecemos ao CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

Referências bibliográficas

- Alchemy Castings Inc. *Fusible Alloys*. Disponível em: < <http://www.alchemycastings.com/pdf/Fusible%20Alloys.pdf>>. Acessado em: 03/nov./2010.
- American Elements. *Indium bismuth tin alloy*. Disponível em: < <http://www.americanelements.com/biinsn.html>>. Acessado em: 09/abr./2008.
- An, C. Y.; *et al*. An exact density formula for substitutional solid solution alloys. *Journal of Materials Science Letters*, v. 13, p. 1051-1053, 1994.
- Azad, A. M. Critical temperature of the lead–bismuth eutectic (LBE) alloy. *Journal of Nuclear Materials*, v. 341, p. 45-52, 2005.
- Bowman, H.A.; *et al*. Procedure for high precision density determinations by hydrostatic weighing. *Journal of Research of the National Bureau of Standards-C*, v.71C, n.3, p.179-198, 1967.
- Conquest Industries. *Metal Alloys*. Disponível em: < http://www.cuttermaster.com/alloys_guide.php>. Acessado em: 03/nov./2010.
- Khairulin, R. A.; *et al*. The Density and Interdiffusion Coefficients of Bismuth-Tin Melts of Eutectic and Near-Eutectic Composition. *Teplofizika Vysokikh Temperatur*, v. 48, n. 2, p. 206-209, 2010.
- Stankus, S. V.; *et al*. The density and thermal expansion of eutectic alloys of lead with bismuth and lithium in condensed state. *Journal of Physics: Conference Series*, v. 98, p.1-8, 2008.
- Swalin, R.A. *Thermodynamics of Solids*, John Wiley and Sons, New York, N.Y., 1967.