



Caracterização de Ligas Magnéticas a Base de Terras-Raras Resfriadas Rapidamente

RESUMO

André Bussola Gagliotti
andregagliotti30@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil

Marcio Andreato Batista Mendes
marciomendes@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil

Bruno Daniel Gonçalves
brunogoncalves@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil

Nelson Delfino de Campos Neto
nelsonddcn@gmail.com
Universidade de São Paulo, São Carlos, São Paulo, Brasil

Cleber Santiago Alves
csalves@uem.br
Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil

Resumo – As ligas amorfas ou vidros metálicos são materiais metaestáveis nos quais não ocorre a formação da estrutura cristalina regular, onde se obtém uma configuração estrutural similar à do líquido congelado, onde os processos de nucleação e crescimento de uma fase cristalina podem ser cineticamente suplantados. Essa estrutura fornece propriedades muitas vezes melhores do que as ligas cristalinas. O efeito dessa estrutura amorfa no comportamento magnético e nas propriedades magnetocalóricas é de grande interesse tecnológico. Esse efeito é a habilidade de um material variar sua temperatura em função do campo magnético aplicado e é a propriedade responsável por empregar esses materiais em refrigeradores magnéticos, os quais são estudados para viabilização de sua produção e com isso a substituição do modelo convencional. Foi testado o critério $\log(R_c)$ para previsão de composições do sistema Gd-Ge-Si com alta tendência de fase amorfa (TFA). Foram adicionadas porções de Al, Co, Y e Fe em amostras distintas para ser feita a análise da influência de cada elemento na TFA e também nas propriedades magnéticas da liga $Gd_{5.09}Ge_{2.03}Si_{1.88}$. As ligas foram fundidas e refundidas pelo processo de fusão à arco em atmosfera de argônio, porém, após a refusão, o material foi resfriado em molde de cobre, chegando a uma taxa de resfriamento de 10^3 K/s. As amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), DRX e magnetometria.

Palavras-chave: Efeito Magnetocalórico. Refrigeração. Metais Vítreos. Resfriamento Rápido. Amorfização.

1 INTRODUÇÃO

A estrutura amorfa, ou vítrea, de acordo com Callister (2013, p.30) [1], é encontrada em materiais que não se cristalizam, ou seja, quando a ordem atômica de longo alcance está ausente. O metal fundido passa por processos de resfriamento rápido para que sua estrutura fique similar à do líquido congelado, onde o processo de nucleação e crescimento de uma fase cristalina podem ser vencidos cineticamente. Diversas características são alteradas com esse tipo de estrutura, entre elas, as propriedades magnetocalóricas e o comportamento magnético. O efeito magnetocalórico (EMC), é a base para o processo de refrigeração magnética, a qual pode substituir o processo convencional de compressão de gases, pois é mais eficiente e menos prejudicial ao meio ambiente. Este efeito foi descoberto por Warburg [2] e descreve o aquecimento e resfriamento de sólidos magnéticos através da variação de um campo magnético, ou seja, é a habilidade de um material resfriar com a retirada de um campo imposto, num processo adiabático.

No presente trabalho lingotes da liga ternária Gd-Ge-Si foram preparados pela fundição a arco dos metais, seguida de refusão e, então, solidificação em moldes de cobre no formato de cunha e cilíndrico. Isso proporcionou diferentes taxas de resfriamento e favorecimento de obtenção de estruturas amorfas ou metaestáveis. Alguns elementos foram adicionados separadamente com o intuito de aumentar a TFA e/ou os efeitos magnéticos. Alumínio e cobalto foram adicionados para aumentar a TFA, dificultando os mecanismos de cristalização durante a solidificação [3]. Ítrio foi adicionado para eliminar o oxigênio do líquido resfriado, formando óxido de ítrio (Y_2O_3), e para diminuir a temperatura *liquidus* [4]. Ferro foi adicionado com o intuito de alterar a temperatura de transição magnética e, assim, a temperatura de trabalho do EMC [5]. Além disso, o critério $\log(R_c)$ foi usado para prever composições da liga Gd-Ge-Si com alta capacidade de formação de estrutura amorfa. Esse critério é baseado na taxa crítica de resfriamento para formação de fase vítrea (R_c) e correlaciona dois fatores: a instabilidade mínima topológica (λ_{\min}) e o parâmetro termodinâmico (ΔH):

$$\log(R_c) = 10,081 - 18,116(\lambda_{\min} + \Delta H^{1/2}) \quad (1)$$

sendo

$\lambda_{\min} = \sum C_i \left| \frac{V_{m_i}}{V_{m_0}} - 1 \right|$, $\Delta H = (\Delta\Phi)^2 - k(\Delta n_{ws}^{1/3})^2$, C é a concentração mínima de soluto no solvente, V_m é o volume molar, Φ é a função trabalho, Δn_{ws} é a densidade eletrônica e k é uma constante [6, 7, 8].

2 METODOLOGIA

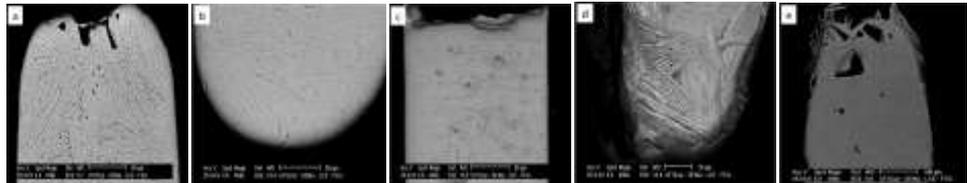
Foram produzidos cinco lingotes da liga $Gd_{5.09}Ge_{2.03}Si_{1.88}$ e, em algumas ligas, foram adicionados, separadamente, alumínio, cobalto, ítrio e ferro para verificar a influência desses elementos na TFA e no comportamento magnético. Além dessas ligas, foi utilizado o critério $\log(R_c)$ para obter composições do sistema Gd-Ge-Si com alta TFA, sendo que a composição com maior TFA foi a $Gd_{4.0}Ge_{3.2}Si_{2.8}$. A liga $Gd_{60}Co_{25}Al_{15}$ [9], a qual possui uma alta TFA (cilindros amorfos acima de 4 mm foram publicados), foi usada para verificar se a rota de processamento utilizada é eficaz para a obtenção de amostras de grande volume

amorfas. Para a fusão das ligas foi utilizado um forno a arco (AM Bühler) e para a refusão e resfriamento rápido em forma de cunhas foi utilizado o MAM-1 Bühler, todos com atmosfera de argônio. As microestruturas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), a natureza amorfa das amostras foi verificada por difração de raios X (DRX) e as propriedades magnéticas foram obtidas por análises magnéticas.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram obtidas amostras resfriadas rapidamente em formato de cunha, das quais foi analisada a ponta (espessura $\cong 100 \mu\text{m}$). Nas imagens de MEV mostradas na Figura 1 é possível notar um certo favorecimento quanto à direção de solidificação, característico da nucleação heterogênea causada pela parede dos moldes, a qual não apresenta uma superfície totalmente perfeita e polida devido ao intenso uso, servindo como substrato para tal comportamento. Também estão presentes trincas características de contração excessiva devido ao rápido resfriamento, e porosidades, as quais podem ser provenientes da falta de preenchimento do molde devido à viscosidade da liga, pela falta de fluxo de metal líquido que dificulta o escoamento necessário para compensação da contração de solidificação [10], ou devido à diferença de pressão entre as câmaras, que, para um valor ótimo difere entre as diferentes ligas processadas e leva-se muito tempo para chegar em um valor bom. Apesar das amostras serem constituídas da mesma liga primária (Gd-Ge-Si), a adição dos elementos (Y, Al, Fe e Co) levou a formação de estruturas distintas, tanto em tamanho de grãos como em suas morfologias.

Figura 1 - Micrografias da ponta das cunhas. a) $\text{Gd}_{5,09}\text{Ge}_{2,03}\text{Si}_{1,88}$; b) GdGeSi + Al; c) GdGeSi + Co; d) GdGeSi + Fe; e) GdGeSi + Y. Ataque: Nital

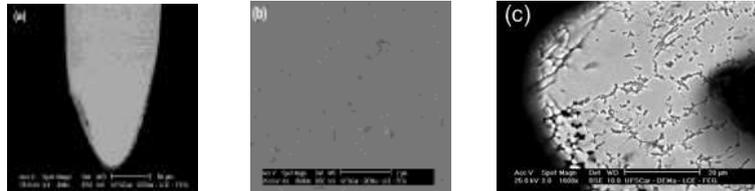


Como em nenhuma amostra havia sido constatada estrutura amorfa, foi feito um teste com uma liga da literatura com alta TFA para verificar se o procedimento adotado é eficaz para amorfização das ligas. No trabalho de Chen *et al.* [9], a liga $\text{Gd}_{60}\text{Co}_{25}\text{Al}_{15}$ apresentou estrutura amorfa em cilindros de até 5 mm de diâmetro, sendo que a solidificação ocorreu no mesmo sistema *push-pull* em um molde cilíndrico de cobre e, assim, foi escolhida essa amostra para teste. A Figura 2 (a) e (b) apresentam o resultado da análise de MEV dessa amostra, onde é possível notar a ausência de grãos ou morfologias regulares características de estruturas cristalinas. Entretanto, não é possível confirmar que a amostra está de fato amorfa somente com a análise metalográfica, mas já é um indício de que o equipamento possui as condições necessárias para refusão e aplicar altas taxas de resfriamento às ligas.

A Figura 2 (c) mostra a imagem de MEV da amostra $\text{Gd}_{4,0}\text{Ge}_{3,2}\text{Si}_{2,8}$ selecionada a partir do critério $\log(R_c)$, onde é possível notar regiões em que não há contornos de grãos, nem mesmo um crescimento orientado como observado

anteriormente. Na ponta da cunha são observadas regiões mais claras envoltas por regiões finas e mais escuras, as quais podem ser regiões amorfas e nanocristalinas respectivamente, porém, como citado anteriormente, não é possível afirmar isso com clareza sem outras caracterizações.

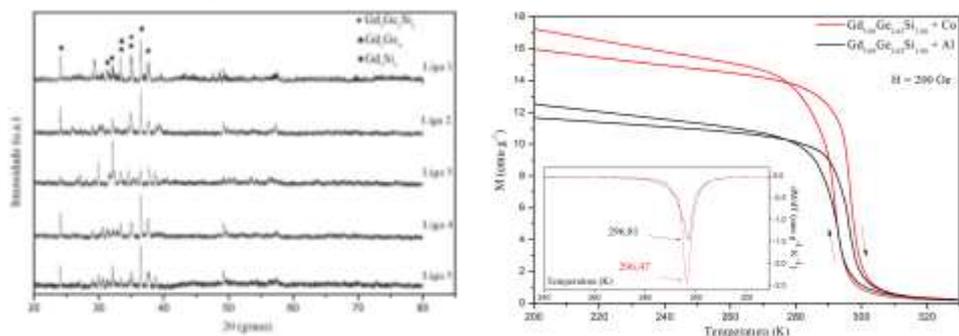
Figura 2 – MEV das cunhas. a) e b) $Gd_{60}Co_{25}Al_{15}$; c) $Gd_{4.0}Ge_{3.2}Si_{2.8}$.



Na Figura 3 (a) são mostrados os dados obtidos por DRX, os quais não são característicos de estruturas amorfas como era esperado. Difratogramas de estrutura amorfa apresentam uma região chamada de halo em torno de 45° , sem picos definidos por difração. Como são observados picos ao invés do halo, constata-se que estão presentes diversas fases cristalinas nas amostras. Porém, não há resultados de DRX da liga $Gd_{4.0}Ge_{3.2}Si_{2.8}$ até o momento.

A Figura 3(b) mostra a curva de magnetização (M) pela temperatura (T) para as ligas com adição de alumínio e cobalto com um campo magnética aplicado de 200 Oe. As duas composições apresentaram transição de 1ª ordem em torno de 300 K, características de uma transição magneto-estrutural, que apresenta alto valor de variação entrópica, favorável ao EMC. Também é possível notar a histerese térmica, um comportamento característico da liga $Gd_{5.09}Ge_{2.03}Si_{1.88}$ e deste tipo de transição magneto-estrutural [11, 12].

Figura 3 – a) Difratograma das amostras. b) Curvas MxT.



4 CONCLUSÕES

A partir das análises microscópicas da liga $Gd_{60}Co_{25}Al_{15}$ [9], conclui-se que foi possível obter estrutura amorfa e/ou nanocristalina com o equipamento utilizado. O critério $\log(R_c)$ foi capaz de prever composições com alta tendência de formação de fase amorfa, inclusive a $Gd_{4.0}Ge_{3.2}Si_{2.8}$, que foi processada neste trabalho. As estruturas observadas em sua análise microscópica provavelmente são regiões amorfas circundadas por regiões nanocristalinas. Apesar da estrutura amorfa não ter sido obtida na liga $Gd_{5.09}Ge_{2.03}Si_{1.88}$, nem nas ligas em que os elementos Fe, Al, Co e Y foram adicionados, deve ser realizado o estudo das fases cristalinas presentes, assim como a influência de cada elemento que foi adicionado no sistema.

Characterization of Magnetic Alloys from Rapidly Cooled Rare Earths

ABSTRACT

ABSTRACT - Amorphous alloys or metallic glasses are metastable materials in which the formation of the regular crystal structure does not occur, where a structural configuration similar to that of the frozen liquid is obtained, where the process of nucleation and growth of a crystalline phase can be kinetically supplanted. This structure provides properties many times better than the crystalline alloys. The effect of this amorphous structure on magnetic behavior and magnetocaloric properties is the great technological interest. This effect is the ability of a material to vary its temperature as a function of the applied magnetic field and is the property responsible for the use of these materials in magnetic refrigerators, which are studied to enable its production and thus the replacement of the conventional model. The $\log(R_c)$ criterion for the prediction of compositions in the Gd-Ge-Si system with high glass forming ability (GFA) was tested. Al, Co, Y and Fe portions were added in different samples to analyze the influence of each element on the GFA and also on the magnetic properties of the alloy $Gd_{5.09}Ge_{2.03}Si_{1.88}$. The alloys were melted and remelted by the argon arc melting process, but after remelting, the material was cooled in a copper mold, reaching a cooling rate of 10^3 K/s. The samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM), XRD and magnetometry.

KEYWORDS: Magnetocaloric Effect. Refrigeration. Metallic Glass. Rapid Cooling. Amorphization.

AGRADECIMENTOS

Os autores dirigem seus agradecimentos ao Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Ao Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Maringá (UEM). Ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Aos Professores Dr. Claudio S. Kiminami (DEMa), Dr. Piter Gargarella (DEMa), Dr. Marcelo O. Falcão (USP) e Dr. Ricardo Floriano (Unicamp). À Fundação Araucária pela ajuda financeira e ao CNPq (Universal N° 446725/2014-5).

REFÊRENCIAS

- [1] CALLISTER, W. D. Jr. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- [2] PECHARSKY, V. K. *et al.* **Thermodynamics of the magnetocaloric effect**. *Physical Review B*, vol. 64, n. 14, Setembro de 2001.
- [3] LI, S. *et al.* **Heavy rare earth based bulk metallic glasses with high thermal stability**. *Intermetallics*, n. 14, p. 592-595, 2006.
- [4] HAO, G. *et al.* **Role of yttrium in glass formation of Ti-based bulk metallic glasses**. *Rare Metals*, vol. 28, n. 1, p. 68, 2009.
- [5] SCHWARZ, B. **Magnetocaloric effect in Gd-based $Gd_{60}Fe_xCo_{30-x}Al_{10}$ metallic glass**. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, n. 322, p. 2298-2303, 2010.
- [6] INOUE, A.; TAKEUCHI, A. **Recent development and application products of bulky glassy alloys**. *Acta Materialia*, n. 59, p. 2243-2267, 2011.
- [7] OLIVEIRA, M. F. **Um novo critério para a formulação de ligas metálicas vítreas**. São Carlos, 2010, 91 f. Tese (livre docência) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [8] DÉO, L. P. *et al.* **Applying a new criterion to predict glass forming alloys in the Zr-Ni-Cu ternary system**. *Journal of Alloys and Compounds*, n. 553, p. 212-215, 2013.
- [9] CHEN, D.; TAKEUCHI, A.; INOUE, A. **Thermal stability and mechanical properties of Gd-Co-Al bulk glass alloys**. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, n. 17, p. 1220-1224, 2007.
- [10] COLPAERT, H. **Metalografia dos Produtos Siderúrgicos Comuns**. 4a ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2008.
- [11] MENDES, M. A. B. **Propriedades Magnéticas da Liga $Gd_{5.09}Ge_{2.03}Si_{1.88}$ Sinterizada em Fase Líquida de Sn**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Mestrado em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2008.
- [12] IMAMURA, W. **Processamento e caracterização de um compósito magnetocalórico com polímero condutor: PANi-CSA/ $Gd_{5.09}Ge_{2.03}Si_{1.88}$** . 2016. 214 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-

Graduação em Engenharia Mecânica, Centro de Tecnologia da Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2016.

Recebido: 31 ago. 2017.

Aprovado: 02 out. 2017.

Como citar:

GAGLIOTTI, A. B. et al. Caracterização de Ligas Magnéticas a Base de Terras Raras Resfriadas Rapidamente. In: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DA UTFPR, 22., 2017, Londrina. **Anais eletrônicos...** Londrina: UTFPR, 2017. Disponível em: <<https://eventos.utfpr.edu.br/sicite/sicite2017/index>>. Acesso em: 30 ago. 2017.

Correspondência:

André Bussola Gagliotti
Av. dos Pioneiros, 3131, Jd. Morumbi, Londrina, Paraná, Brasil.

Direito autoral:

Este resumo expandido está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição-NãoComercial 4.0 Internacional.

