

Caracterização estrutural, magnética e térmica de ligas a base de Gd e de Zr com estrutura metaestável

Structural, magnetic and thermal characterization of Gd and Zr based alloys with metastable structure.

RESUMO

Luiz Henrique Chueire Sturion
luizsturion@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil

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

Trata-se de trabalho onde foi realizada a caracterização térmica de ligas do sistema Zr-Ni-Cu com intuito de descobrir possíveis correlações existentes entre seus parâmetros físicos, químicos e térmicos. Após pesquisa teórica, foram compilados dados das temperaturas características T_g e T_x encontrados na literatura. Além disso, foram obtidos os valores destas temperaturas para cinco composições deste sistema ($Zr_{38,5}Ni_{22}Cu_{39,5}$; $Zr_{28,5}Ni_{27,5}Cu_{44}$; $Zr_{54}Ni_{23}Cu_{23}$; $Zr_{51,5}Ni_{31,5}Cu_{17}$ e $Zr_{29}Ni_{45}Cu_{26}$), já caracterizadas em trabalho de outro pesquisador, através de calorimetria diferencial de varredura (DSC). Estes valores foram compilados em forma de tabela e o valor do critério de tendência de formação de estrutura amorfa (TFA) ΔT_x foi calculado. Correlações entre as porcentagens atômicas dos elementos, as temperaturas e o critério ΔT_x foram feitas, onde constatou-se forte correlação entre a %at. de Zr e estes parâmetros, indicando que o aumento da porcentagem deste elemento traduz-se em maior facilidade de amorfização.

PALAVRAS-CHAVE: Metalurgia física. Vidros metálicos. Sistema Zr-Ni-Cu.

Recebido: 19 ago. 2019.

Aprovado: 01 out. 2019.

Direito autoral: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



ABSTRACT

In the present work, thermal characterization of alloys from the Zr-Ni-Cu system was made with the intent of uncovering possible correlations between their physical, chemical and thermal parameters. After theory research, the data found about this systems' characteristic temperatures, T_g and T_x , was compiled. Besides that, the values of these temperatures for five different compositions ($Zr_{38,5}Ni_{22}Cu_{39,5}$; $Zr_{28,5}Ni_{27,5}Cu_{44}$; $Zr_{54}Ni_{23}Cu_{23}$; $Zr_{51,5}Ni_{31,5}Cu_{17}$ e $Zr_{29}Ni_{45}Cu_{26}$), all previously characterized in another work, were obtained through Differential Scanning Calorimetry (DSC). These values were, then, compiled in a table and the value of the glass forming ability (GFA) criteria ΔT_x was calculated. Correlations between the elements' atomic percentages, temperatures and the ΔT_x criteria were made, which resulted in the discovery of a strong relation between the %at. Of Zr and these parameters, indicating that the increase in the former is directly translated into an easier amorphization.

KEYWORDS: Physical Metallurgy. Metallic glasses. Zr-Ni-Cu system.

INTRODUÇÃO

Sabe-se que a configuração dos átomos de um sólido qualquer pode apresentar-se de três maneiras diferentes: cristalina, quasicristalina e amorfa

sendo que, nos amorfos, não há periodicidade (translacional e rotacional), não existindo uma ordem de longo alcance (DEO, 2011, p.25).

Para conseguir altas taxas de resfriamento (R_c) – da ordem de $10^3 - 10^7$ K/s – que possibilitem a formação de metais amorfos e vítreos, algumas técnicas foram criadas, como o *melt-spinning*, onde o metal fundido é depositado em um disco giratório, formando uma fita metálica (DEO, 2011, p. 63 – 64).

Não apenas em métodos tal pesquisa se desenrolou, mas também em critérios de previsibilidade. Desde o início foram estudados critérios de tendência à formação de amorfo (TFA) para manipular a composição das ligas e conseguir diminuir a R_c e aumentar o volume de peças maciças amorfas para além de micrometros (DEO, 2011, p.22).

Neste sentido, os primeiros critérios de TFA foram de natureza empírica, sendo destaque os formulados por Inoue através de grande volume de dados de suas pesquisas de síntese de vidros metálicos (SURYANARAYANA; INOUE, 2018, p.62).

A partir disto, avanços no campo surgiram e outros critérios de avaliação de TFA foram criados, dentre os quais destacam-se alguns critérios que tem como base as temperaturas características, quais sejam, a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de cristalização (T_x) e a temperatura *liquidus* (T_l). O critério mais acessível destes é ΔT_x , que nada mais é que a diferença entre T_g e T_x ($T_g - T_x$) e mede a largura da região de líquido super-resfriado e sugere que, quanto maior seu valor nas ligas de vidros metálicos, mais a fase vítrea produzida é estável e resiste à cristalização (ou devitrificação). Contudo, outros existem, como T_{rg} , γ , γ_m , δ , α e β (MENDES, 2013, p. 17-19).

Estas temperaturas podem ser obtidas por meio do ensaio de calorimetria diferencial de varredura (DSC), que mede a diferença de energia entre uma amostra estudada e um material de referência quando submetidos a condições térmicas iguais.

Neste trabalho, foram estudadas possíveis correlações existentes entre estes critérios e outros parâmetros, físicos e químicos, utilizando ligas do sistema Zr-Ni-Cu com o intuito de verificar relações que permitam melhor previsibilidade da TFA no sistema. Foram utilizadas 5 composições, amorfizadas pelo método de *melt-spinning* e previamente caracterizadas por difração de raios-x (DRX), onde constatou-se sua amorfização. Além destas disponíveis, foram usados dados de outras composições amorfizadas pelo mesmo método, encontrados na literatura.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizadas fitas metálicas amorfizadas, em cinco composições diferentes. Estas fitas haviam sido caracterizadas no trabalho de DEO (2011), tendo sido estas composições selecionadas com base no critério $\text{Log}(R_c)$, que se fundamenta nos critérios de instabilidade topológica ($\lambda_{\min}$) e o critério termodinâmico da entalpia de mistura (Δh), representado pela Eq. (1).

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

Naquele trabalho, sete composições foram escolhidas, processadas por *melt-spinning* sendo seguidos os seguintes passos: os elementos individuais puros

(99,99% de pureza) foram fundidos em forno a arco elétrico com eletrodo de tungstênio em uma câmara de fusão com atmosfera controlada (Argônio 99,998%) e depositados em coquilha de cobre refrigerada a água, formando os lingotes; estes lingotes por sua vez foram fundidos por indução eletromagnética em cadinhos de quartzo com atmosfera de argônio e ejetados em roda de cobre que gira em alta velocidade, obtendo taxa de resfriamento da ordem de 10^5 - 10^6 K/min (DEO, 2011, p. 60-63). Posteriormente, foram caracterizadas por DRX, onde constatou-se sua amorfização (DEO, 2011, p. 75).

Das sete composições de fitas caracterizadas naquele trabalho, cinco foram utilizadas no presente trabalho, sendo listadas na Tabela 2 abaixo, com seus respectivos valores de Log(Rc).

Tabela 2 – Composições selecionadas e seu valor de Log(Rc).

Composição	Estequiometria	Log(Rc)
1 ^a	Zr _{38,5} Ni ₂₂ Cu _{39,5}	-2,804
2 ^a	Zr _{28,5} Ni _{27,5} Cu ₄₄	-0,955
3 ^a	Zr ₅₄ Ni ₂₃ Cu ₂₃	-1,283
4 ^a	Zr _{51,5} Ni _{31,5} Cu ₁₇	-0,657
5 ^a	Zr ₂₉ Ni ₄₅ Cu ₂₆	0,162

Fonte: Adaptado de DEO (2011, p.60).

Estas fitas foram cortadas em pequenos pedaços, selecionados em regiões que apresentavam menor fragilidade (o que significa maior taxa de resfriamento) sendo cortadas com tesoura previamente limpa. Cada amostra totalizou ao redor de $3,00 \pm 0,5$ mg.

As amostras cortadas foram colocadas em cadinho de alumínio. Realizou-se então o ensaio DSC, com taxa de 40K/min executando as seguintes etapas: Aquecimento da temperatura ambiente até 350°C; tratamento térmico durante 5 minutos a 350°C; resfriamento até 50°C; aquecimento até 550°C; resfriamento até 50°C e aquecimento final até 550°C.

Com estes ensaios foi obtido-se as temperaturas características T_g e T_x e, com estes dados e outros pesquisados em bibliografia, foram estudadas as correlações entre os parâmetros térmicos, físicos e químicos. Não foi possível obter T_i para o presente sistema uma vez que não foram encontrados os diagramas ternários em isothermas necessários para tal. Desta feita, apenas o critério ΔT_x foi estudado.

Os dados foram tratados por meio de recurso computacional e, para a força das relações encontradas, foi utilizado como parâmetro o coeficiente de determinação R^2 .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para conseguir realizar as análises acerca das correlações dos critérios com os parâmetros em estudo levantou-se, primeiramente, dados sobre as temperaturas características através de pesquisa na literatura e pelos ensaios de DSC realizados nas ligas disponíveis. A Tabela 3 contém os dados levantados através da pesquisa de artigos sobre o sistema em estudo (Zr-Ni-Cu).

Tabela 3 – Dados de temperaturas características levantados em pesquisa bibliográfica.

Composição	T_g (°C)	T_x (°C)	Fonte
Zr ₇₀ Cu ₂₀ Ni ₁₀	386	458	WANG, Huan-rong et al, 2003
Zr ₇₀ Cu ₂₀ Ni ₁₀	385	--	WANG, Huan-rong et al, 2002
Zr _{29,5} Cu _{19,8} Ni _{50,7}	419	437	FIRSTOV, G.s. et al., 2006

Fonte: Autoria própria (2019).

Além destes, foram utilizados os dados obtidos por DEO (2011) bem como os caracterizados neste trabalho. As composições utilizadas foram compiladas na Tabela 4, onde os valores com apóstrofo são os obtidos pela presente pesquisa.

Tabela 4 - Temperaturas características obtidas neste trabalho (com apóstrofo) e as obtidas por DEO (2011).

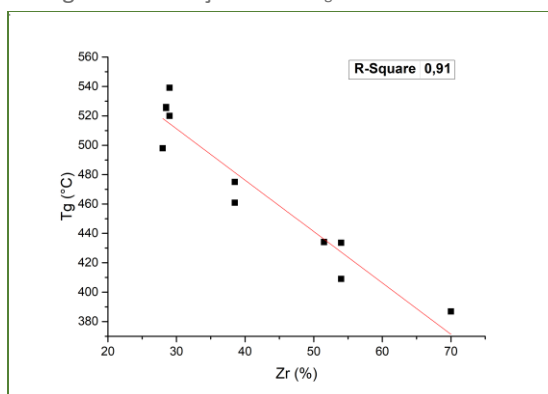
Composição	T_g (°C)	T_x (°C)	ΔT_x	T_g' (°C)	T_x' (°C)	$\Delta T_x'$
1 ^a	475	475	0	460,9	487,4	26,5
2 ^a	526	526	0	458,8	525,3	27,6
3 ^a	406	453	44	433,6	461,2	27,6
4 ^a	434	467	33	434,2	476,1	41,9
5 ^a	520	520	0	539,1	539,1	0
6 ^a	498	498	0	--	--	--

Fonte: Autoria própria (2019).

A 6^a composição tem a estequiometria de Zr_{51,5}Ni_{31,5}Cu₁₇. Nas situações onde não foi possível identificar T_g nas curvas obtidas, presumiu-se $T_g = T_x$. As divergências de valores devem-se a mudança de equipamentos e regiões de fita selecionadas, que podem ter tido taxas de resfriamento diferentes. Os dados de FIRSTOV et al. (2006) não foram utilizados por serem muito discrepantes.

A primeira relação estudada foi entre a porcentagem atômica (%at.) dos elementos, individualmente, com T_g . Disto, resultou que o elemento com maior coeficiente R^2 foi o Zr, com valor de 0,91, conforme observa-se na Figura 1.

Figura 1 – Relação entre T_g e %at. de Zr.



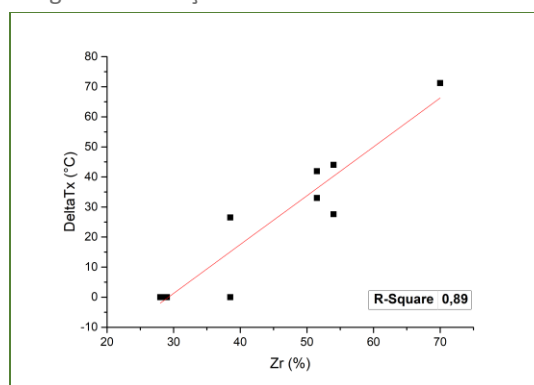
Fonte: Autoria própria (2019).

A mesma relação para o Ni resultou em R^2 de 0,68 e para o Cu, 0,60. Valores altos, mas inferiores ao do Zr, indicando que este é o elemento que tem maior impacto nesta temperatura característica.

O mesmo estudo foi feito em relação à T_x , onde constatou-se novamente que o Zr é o elemento dominante, com R^2 de 0,73. Quanto ao Ni obteve-se R^2 de 0,35 e para o Cu, de 0,20. Isto indica que a relação do Zr com T_g , embora não tão representativa - tendo em vista o valor de R^2 – é dominante quando se compara com os demais elementos.

Por fim, estudou-se a relação dos elementos com ΔT_x . Mais uma vez, a relação da %at. de Zr com este parâmetro foi a mais relevante, com R^2 de 0,89, conforme Figura 2. Cu obteve R^2 de 0,32 e Ni de 0,36.

Figura 2 – Relação entre ΔT_x e %at. de Zr.



Fonte: Autoria própria (2019).

Fica evidenciado que neste sistema ternário ocorre relação direta entre as temperaturas características e a %at. de Zr. Quanto maior a %at. de Zr, maior o ΔT_x , o que indica que maiores quantidades deste elemento permitem, em teoria, mais facilidade de amorfização da liga. Tal tendência já havia sido reportada por MARTÍNEZ et al. (2018, p.780) em estudo sobre moagem de alta energia e a sua influência sobre a amorfização de ligas deste sistema.

É possível que de posse das T_i para as presentes composições, outras relações que indicam a influência do percentual de Zr na TFA deste sistema fossem elucidadas uma vez que todos os demais critérios baseados nas temperaturas características utilizam-no. Este é, portanto, um tema que pode ser pesquisado em futuros trabalhos.

CONCLUSÃO

Conclui-se que, para o sistema ternário Zr-Ni-Cu, as relações obtidas entre as temperaturas características e as composições em análise indicam uma forte influência da %at. de Zr na amorfização da liga, uma vez que maiores quantidades de Zr indicam maior facilidade de amorfização, pois ocorre simultaneamente o aumento de ΔT_x .

A obtenção dos valores de T_i pode indicar novas relações que confirmem a observada, através dos demais critérios de TFA que utilizam esta temperatura característica.

AGRADECIMENTOS

Sinceros agradecimentos ao Prof. Dr. Marcio Andreato Batista Mendes, orientador deste projeto, à UTFPR pelo financiamento do mesmo e a todos os professores e colaboradores da UTFPR - Campus Londrina.

REFERÊNCIAS

DÉO, Leonardo Pratavieira. Verificação da precisão de um critério para a seleção de composições formadoras de vidro em ligas metálicas do ternário Zr-Ni-Cu. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

FIRSTOV, G.s. et al. Phase transformations in Zr–29.56at.% Cu–19.85at.% Ni melt-spun high-temperature shape memory alloy. *Materials Science And Engineering: A*, [s.l.], v. 438-440, p.816-820, nov. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2006.02.203>.

MARTÍNEZ, C. et al. Effects of Zr on the amorphization of Cu-Ni-Zr alloys prepared by mechanical alloying. *Journal Of Alloys And Compounds*, [s.l.], v. 765, p.771-781, out. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.04.259>.

MENDES, Marcio Andreato Batista. Aplicação e avaliação de critérios semi-empíricos para o desenvolvimento de novas ligas vítreas do sistema Ti-Cu-Ni. 2013. 195 f. Tese (Doutorado em Ciências Exatas e da Terra) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.

SURYANARAYANA, C.; INOUE, A.. *Bulk Metallic Glasses*. 2ª Ed. Boca Raton: CRC Press, 2018.

WANG, Huan-rong et al. Effect of cooling rate on crystallization of metallic Zr–Cu–Ni glass. *Journal Of Alloys And Compounds*, [s.l.], v. 350, n. 1-2, p.178-183, fev. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0925-8388\(02\)00970-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0925-8388(02)00970-2).

WANG, Huan-rong et al. Formation of nanocrystals in metallic Zr–Cu–Ni glass. *Journal Of Alloys And Compounds*, [s.l.], v. 347, n. 1-2, p.101-104, dez. 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0925-8388\(02\)00677-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0925-8388(02)00677-1).

YANG, Mujin et al. Experimental investigation of phase equilibria in the Zr–Cu–Ni ternary system. *International Journal Of Materials Research*, [s.l.], v. 108, n. 8, p.664-674, 11 ago. 2017. Carl Hanser Verlag. <http://dx.doi.org/10.3139/146.111529>.