



## Análise Térmica de Ligas de Zr Amorfas Rejuvenescida

## Thermal Analysis of Rejuvenated Amorphous Zr Alloys

Renan Luiz França Cardoso<sup>1</sup>, Márcio Andreato Batista Mendes<sup>2</sup>

### RESUMO

Os metais amorfos são materiais de interesse que surgem como proposta para aplicação no uso de materiais magnétocalóricos em virtude de apresentar excelentes propriedades magnéticas advindas de sua estrutura não cristalina. Além disso suas propriedades são desejadas para diversos âmbitos industriais, como alta dureza, resistência à abrasão e a corrosão, e alta permeabilidade magnética. Surgem limitações quanto a sua aplicação ao observar seu comportamento frágil em comparação com metais cristalinos, em decorrência da ausência de defeitos internos em sua estrutura, apresentando alta suscetibilidade a falha quando submetida principalmente a esforços trativos. Uma forma de aumentar a plasticidade de ligas amorfas é o tratamento de rejuvenescimento térmico por ciclagem criogênica, visando o aumento de plasticidade da liga amorfa em questão com o objetivo de tornar possível seu uso em diversas aplicações. Nesse estudo amostras de uma liga de Zr amorfa foram submetidas ao tratamento por ciclagem criogênica, sendo aplicados 10, 20, e 30 ciclos, com tempos de ciclo de 1 e 2 minutos. A caracterização do comportamento exibido pela liga foi realizada via DSC. Os resultados obtidos nesse trabalho possibilitam maior noção do comportamento de uma liga amorfa de Zr quando submetida a diferentes ciclos criogênicos para rejuvenescer a liga, ou seja, aumentar sua plasticidade, abrindo possibilidades de futuros estudos a serem desenvolvidos com ligas a base de Zr.

**PALAVRAS-CHAVE:** efeito magnétocalórico, ligas amorfas, rejuvenescimento térmico.

### ABSTRACT

Amorphous metals are materials of interest that are proposed for use in magnetocaloric applications due to their excellent magnetic properties resulting from their non-crystalline structure. Additionally, their properties are desirable for various industrial applications, such as high hardness, resistance to abrasion and corrosion, and high magnetic permeability. Limitations arise in their application when observing their brittle behavior compared to crystalline metals, due to the absence of internal defects in their structure, making them highly susceptible to failure, especially under tensile stress. One way to increase the ductility of amorphous alloys is through thermal rejuvenation treatment by cryogenic cycling, aiming to enhance the ductility of the specific amorphous alloy for use in various applications. In this study, samples of an amorphous Zr alloy were subjected to cryogenic cycling treatment, with 10, 20, and 30 cycles applied, with cycle times of 1 and 2 minutes. Characterization of the behavior exhibited by the alloy was performed using DSC. The results obtained in this work provide a better understanding of the behavior of an amorphous Zr alloy when subjected to different cryogenic cycles to rejuvenate the alloy, thus opening up possibilities for future studies with Zr-based alloys.

**KEYWORDS:** magnetocaloric effect, amorphous alloys, thermal rejuvenation.

### INTRODUÇÃO

A refrigeração é um processo globalmente utilizado, o hidrofluorcarboneto (HFC) é o refrigerante mais utilizado mundialmente desde a década de 90, o que é um grande problema ao meio ambiente devido à alta absorção de energia infravermelha apresentada por estes gases liberados na atmosfera.

Com o objetivo de minimizar uma das principais causas do aquecimento global, surgem os estudos sobre os materiais com efeitos magnétocalóricos (uma classe dentro dos efeitos *i*-calóricos), visando materiais que apresentam troca térmica de grande escala se mostrando eficazes, além de não resultar em danos significativos ao meio ambiente.

<sup>1</sup> Voluntário do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico (CNPQ). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil. E-mail: renancardoso@alunos.utfpr.edu.br.

<sup>2</sup> Docente no Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil. E-mail: marciomendes@utfpr.edu.br. ID Lattes: 7695641535327968.



Ligas amorfas a base de metais de transição apresentam boas propriedades magnétoalóricas, surgindo como alternativa promissora para utilização em regeneradores magnéticos visando a refrigeração em estado sólido.

Os metais amorfos são obtidos através de ligas metálicas que a partir do estado líquido solidificam-se a uma alta taxa de resfriamento, eliminando as condições necessárias para que se inicie o processo de difusão atômica, não ocorrendo a nucleação e posterior ordenamento dos átomos, resultando em uma estrutura não sequencial e desordenada, sendo comumente chamados de vidros metálicos.

Esses materiais apresentam grande potencial de aplicação em diversos segmentos devido a possuir propriedades com alta demanda industrial, sendo elas: alta dureza, alta permeabilidade magnética, efeito magnétoalórico, além de possuir resistência à abrasão e a corrosão. Todavia, essas ligas apresentam algumas restrições de aplicação, como suscetibilidade que o material tem a falhar quando submetido a esforços trativos, sendo essa alta suscetibilidade a falha tem como origem o fenômeno pelo qual as ligas amorfas se deformam, o *strain softening* (deformação por bandas de cisalhamento), que ocorre em virtude da ausência de discordâncias na estrutura do material (MENDES, 2013).

Em decorrência destas limitações, existe alta susceptibilidade a falha de ligas amorfas aplicadas em regeneradores magnéticos em virtude da sollicitação mecânica durante as oscilações de fluxo no trocador térmico.

A plasticidade de um material indica sua capacidade se deformar plasticamente. Ligas metálicas com estrutura amorfa deixam de ser materiais plásticos como os metais cristalinos, perdendo ou diminuindo grandemente sua capacidade de se deformar plasticamente sem falhar, onde pequenas deformações sob sollicitações mecânicas geram o risco de ocorrer falha catastrófica do material.

Diversas pesquisas estão sendo realizadas com o intuito de aumentar a plasticidade em ligas amorfas. Uma dessas técnicas é o rejuvenescimento por ciclagem térmica criogênica que consiste na submissão da amostra a uma variação de temperatura em ciclos com a utilização de nitrogênio líquido, até a liga atingir a temperatura criogênica. (BU et al, 2016).

O presente projeto de iniciação científica visou o estudo do aumento da plasticidade de ligas amorfas a base de Zr, buscando uma maior compreensão da rota de rejuvenescimento por ciclagem criogênica e da análise por meio de análises térmicas.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Para esse estudo, foram utilizadas liga metálica amorfa a base de Zr obtida no Laboratório de Materiais Amorfos e Nanocristalinos do DEMA/UFSCar. A liga foi preparada em um forno a arco voltaico e posterior processamento por resfriamento rápido suficiente para a obtenção da estrutura amorfa.

A ciclagem criogênica foi realizada por meio da exposição da amostra em nitrogênio líquido por determinado tempo e num determinado número de ciclos, conforme a tabela a seguir. As amostras rejuvenescidas foram analisadas num equipamento de calorimetria exploratória diferencial (DSC), da fabricante Shimadzu (modelo DSC-60), do laboratório do curso de Engenharia de Materiais da UTFPR-LD. Cada corrida foi realizada com taxas de aquecimento da liga a partir da temperatura ambiente, a 40°C/min, até 550°C e depois resfriadas e repetido o aquecimento para obtenção da linha base.

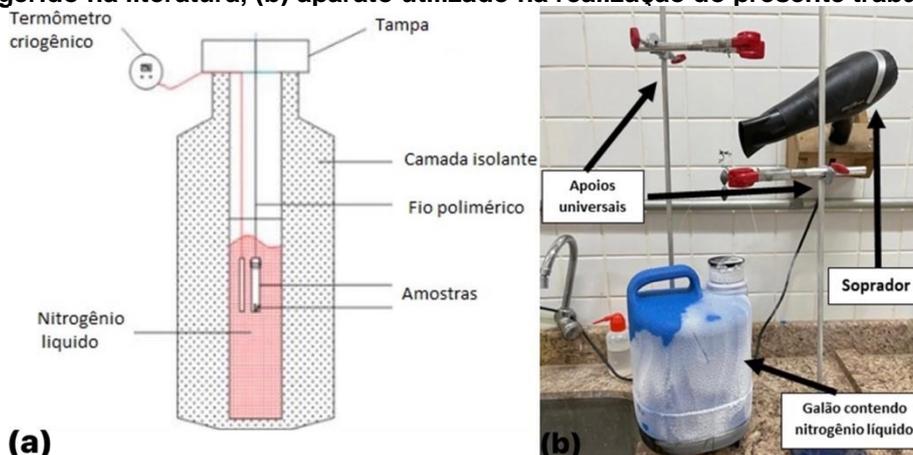
## APARATO PARA REJUVENESCIMENTO TÉRMICO POR CICLAGEM CRIOGÊNICA

O procedimento utilizado para a o rejuvenescimento das ligas de Zr foi realizado a partir de um aparato (Fig. 1) que consiste em um galão térmico com nitrogênio líquido onde

a amostra foi resfriada ciclo a ciclo, juntamente com um soprador posicionado logo acima da boca do galão, responsável pelo aquecimento da liga após imersão no galão, desta forma a liga foi submetida a uma constante variação de temperatura visando atingir a temperatura criogênica. A amostra foi transportada entre os ciclos com auxílio de um fio de nylon apoiado e um suporte universal, a ciclagem foi realizada manualmente e o controle do intervalo entre os ciclos foi feito com auxílio de um cronômetro. Foi realizada a amarração das amostras no fio de nylon juntamente com esferas de chumbo para garantir que a liga submergisse por completo durante a etapa de resfriamento de cada ciclo devido ao baixo peso das amostras a serem rejuvenescidas.

Os parâmetros utilizados para a ciclagem foram tempo de ciclo e número de ciclos (Quadro 1), seis amostras rejuvenescidas no processo de ciclagem térmica.

Figura 1 – Aparato utilizado para realização do rejuvenescimento das ligas, sendo (a) aparato sugerido na literatura, (b) aparato utilizado na realização do presente trabalho.



Fonte: (a) Adaptado de BU, et. Al., 2016, e (b): Autoria própria.

Quadro 1 – Especificação dos parâmetros definidos para a ciclagem (tempo e número de ciclos)

Experimento	Número de ciclos	Tempo de ciclo
1	10, 20, e 30	1 MINUTO/CICLO
2	10, 20, e 30	2 MINUTOS/CICLO

Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2023).

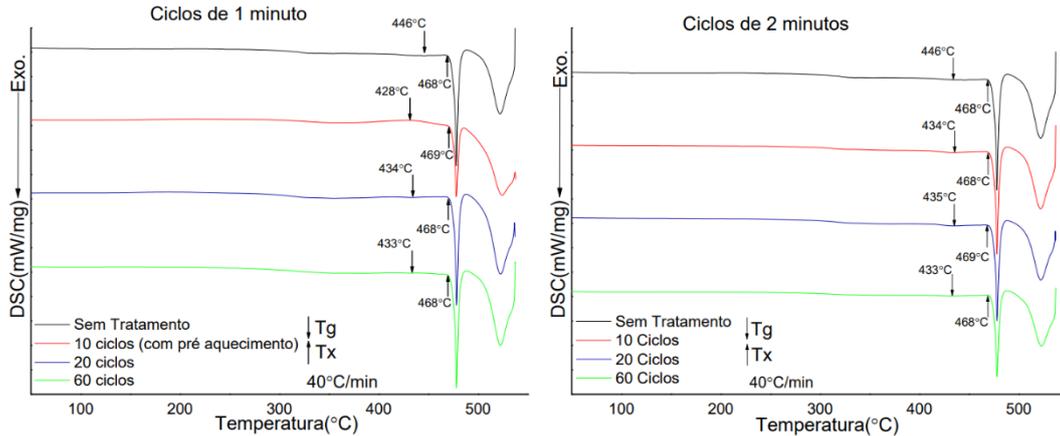
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A técnica de caracterização DSC foi utilizada em virtude da sua eficácia em demonstrar características térmicas de ligas metálicas amorfas, como a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e a temperatura onde se inicia o processo de cristalização ( $T_x$ ). O aumento de plasticidade obtido pela liga durante o tratamento por ciclagem criogênica pode ser analisado com base no aumento da entalpia apresentada pelas ligas, sendo indicada através de um aumento do fluxo de calor presente nas curvas DSC antes da liga atingir  $T_g$ . Assim, o cálculo da área sobre a curva onde houve esta variação do fluxo de calor fornece os valores de entalpia apresentado pelas ligas.

Na Figura 2 é mostrado curvas calorimétricas de varredura diferencial (DSC) das ligas rejuvenescidas, apresentando temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e temperatura de cristalização ( $T_x$ ), confirmando a formação de estrutura amorfa. Além disso, os valores de  $T_g$  e  $T_x$  estão de acordo com os valores reportados por Déo (2013), sendo isso um indicativo que a composição química da liga está correta, pois os valores desses

parâmetros térmicos são sensíveis à variação da composição química da liga. As amostras utilizadas nas análises no DSC são descartadas após o ensaio, pois elas se cristalizam acima de  $T_x$ .

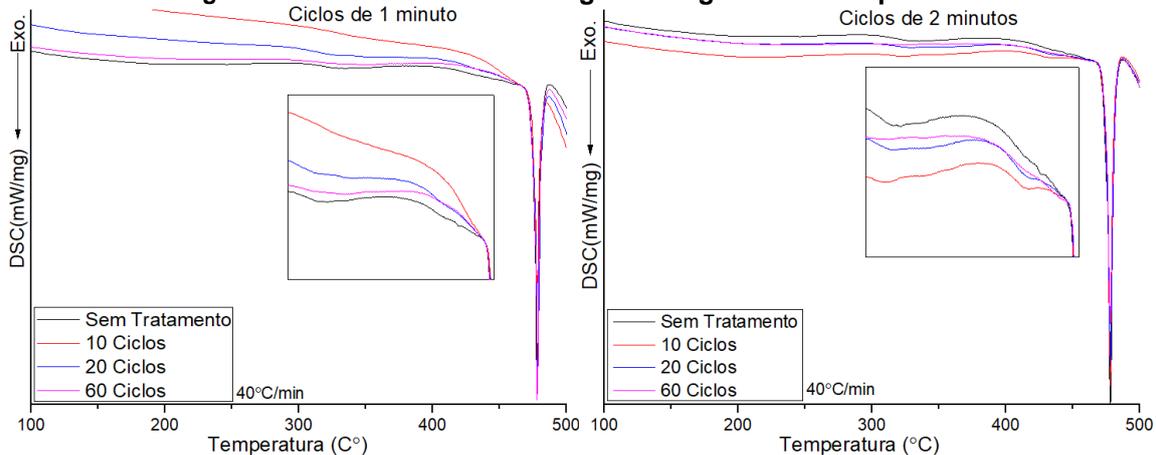
Figura 2 – DSC para as amostras rejuvenescidas por ciclagem criogênica com (a) ciclos de 1 minuto e (b) ciclos de 2 minutos.



Fonte: Autoria própria

Na Figura 3 são mostradas as curvas de DSC sobrepostas para melhor visualização das alterações estruturais causadas pela ciclagem criogênicas. Dentro dos termogramas é inserido um quadro com aumento da região de interesse. Sabe-se que o rejuvenescimento de uma liga metálica amorfa pode ser definido como uma espécie de excitação estrutural com o objetivo de trazer o material a um estado de maior energia interna e conseqüentemente maior volume livre (sem que haja a formação de fases cristalinas na microestrutura) (SAMAVATIAN et al., 2019, p.218). As curvas obtidas indicam que a ciclagem criogênica alterou o estado energético da estrutura amorfa antes da temperatura de cristalização ( $T_x$ ), indicando que houve um rejuvenescimento da liga. Na literatura é indicado que maiores rejuvenescimento em ligas a base de Zircônio ocorre ao redor de 10 ciclos, condizentes com as ciclagens de 2 minutos. Nas curvas de ciclagem de 1 minuto, houve problemas na captação dos dados de 10 ciclos, e essa análise precisa ser reavaliada em trabalhos futuros.

Figura 3 – Curvas DSC das ciclagens criogênicas sobrepostas.



Fonte: Autoria própria



A Tabela 1 apresenta uma comparação dos valores obtidos da entalpia de relaxação das ligas amorfas. A entalpia de relaxação é um forte indicativo da fração de volume livre presente na estrutura da liga, ou seja, a quantidade de defeitos, no caso das ligas amorfas a entalpia de relaxação está intimamente ligada ao seu mecanismo de deformação por bandas de cisalhamento. Pelos dados, nota-se que houve um aumento na entalpia de relaxação para as amostras com 10 e 20 ciclos de rejuvenescimento tanto para as amostras com ciclagem de 1 minuto quanto para as de 2 minutos. Devido aos problemas de captação de dados em relação a amostra de 10 ciclos com a ciclagem de 1 minuto, seu valor não pode ser considerado, sendo possível afirmar apenas que ocorre aumento na entalpia de relaxação até 20 ciclos em comparação com a amostra sem tratamento (0 ciclos). Para a ciclagem de 2 minutos houve aumento da entalpia de relaxação em comparação com a liga sem tratamento para 10 ciclos e 20 ciclos, onde a entalpia de relaxação atinge seu máximo em 20 ciclos. Tanto para a ciclagem de 1 minuto quanto para a de 2 minutos, a entalpia de relaxação diminui para ciclos maiores do que 20 e são até menores do que da amostra sem tratamento, isto ocorre devido a saturação dos defeitos internos da liga após 20 ciclos de rejuvenescimento por ciclagem criogênica.

**Tabela 1 – Entalpia de relaxação das amostras**

Tempo de Ciclos	1 min	2 min
Ciclos	$\Delta H_{rel}$ (J/mg)	$\Delta H_{rel}$ (J/mg)
0	50,91570	50,91570
10	61,64715	58,04224
20	54,63692	64,88908
60	37,03644	23,17842

Fonte: Autoria própria (2023).

## CONCLUSÃO

O objetivo principal desse projeto de iniciação científica voluntária foi alcançado em relação a montagem de uma rota para a realização da ciclagem térmica criogênica. O aumento da entalpia de relaxação, um dos parâmetros para se analisar o sucesso do rejuvenescimento térmico e consequente aumento da plasticidade, pode ser observado de maneira indireta, por análise das curvas de DSC. Para melhor análise do sucesso do rejuvenescimento térmico é proposto para trabalhos futuros refazer a análise de 10 ciclos no tempo de 1 minuto para comprovar sua entalpia de relaxação. Além disso, é percebido que os valores de entalpia não alteraram tanto para ciclos com tempos maiores, assim, é proposto para trabalhos futuros refazer o experimento com tempos menores (ciclos de 1 minuto e de 30 segundos) e com números de ciclos ao redor de 20, onde foi alcançado os valores máximos, e assim verificar a relaxação de entalpia máxima que essas ligas de Zr podem atingir. Depois disso, é sugerido fazer ensaios mecânicos para comprovar o aumento de plasticidade.

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Universidade Tecnológica Federal do Paraná Campus Londrina por disponibilizar os laboratórios para tornar a pesquisa possível.

## CONFLITO DE INTERESSE

Não há conflito de interesse.



## REFERÊNCIAS

BU, Fan et al. The effect of Thermal Cycling Treatments on the thermal Stability and Mechanical Properties of a Ti- Bases Bulk Metallic Glass Composite. **Metals**, [s.l.], v.6, n.11, p.274-285, 10 nov. 2016. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2075-4701/6/11/274/htm>. Acesso em: 04 mai. 2020.

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**, v. 553, p. 212-215, 2013.

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

SAMAVATIAN, M.; GHOLAMIPOUR, R.; AMADEH, A. A.; MIRDAMADI, S.. Role of tensile elastostatic loading on atomic structure and mechanical properties of Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>5</sub>Al<sub>10</sub> bulk metallic glass. **Materials Science And Engineering**: Volume 753, Páginas 218223, 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2019.03.058>.