

PROPRIEDADES MECÂNICAS E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE LIGAS DO SISTEMA Cu-Zr

C. A. Rosiak ⁽¹⁾, V. M. Chad ⁽¹⁾, M. M. Medeiros ⁽¹⁾, G. C. Coelho ⁽²⁾ C. A. Nunes⁽²⁾
P. A. Suzuki ⁽²⁾, J. C Pereira⁽²⁾

(1) Universidade Federal de Mato Grosso - UFMT, (2) Universidade de São Paulo-
USP

camilarosiak@outlook.com

RESUMO

Tendo em vista as divergências nos estudos das fases intermetálicas do binário Cu-Zr, este trabalho visa encontrar um critério de formação de vidro que seja universal, verificando as reações invariantes das ligas. A avaliação é baseada no diagrama de fases atualmente aceito, através da avaliação experimental consistente das propriedades mecânicas, de análises metalográficas, em microscópio ótico e eletrônico de varredura, difratometria de raios X e EDS (Espectrometria de Energia Dispersiva). Desta maneira, a análise da sequência de solidificação das composições permitiu confirmar a existência e a estabilidade das fases intermetálicas de composição eutética do sistema em questão, verificando assim coerência entre o diagrama atualmente aceito e os resultados experimentais, e assim contribuindo nos estudos da formação de ligas amorfas no sistema Cu-Zr-Al. O estudo das propriedades mecânicas foi importante para relacionar o valor da microdureza com o aumento do teor de cobre.

Palavras-chave: Diagrama Cu-Zr, Sistema Cu-Zr-Al, Caracterização microestrutural.

INTRODUÇÃO

Se tratando dos metais amorfos do sistema binário Cu-Zr a facilidade de formação de uma estrutura vítrea está relacionada com a estabilidade termodinâmica das fases intermetálicas ⁽¹⁾, bem como as propriedades mecânicas do binário, as quais também estão estreitamente relacionadas com as propriedades mecânicas das fases ⁽²⁻⁴⁾. Por esse motivo diversas pesquisas têm dado enfoque às propriedades termodinâmicas e mecânicas dos compostos intermetálicos do metal amorfo Cu-Zr ⁽⁵⁾, tornando tais propriedades pontos fundamentais no estudo do binário.

De acordo com o diagrama binário Cu-Zr ⁽⁶⁻⁷⁾, existem oito compostos intermetálicos do sistema da liga Cu-Zr, nomeadamente CuZr₂, CuZr, Cu₁₀Zr₇, Cu₈Zr₃, Cu₅₁Zr₁₄, Cu₅Zr, Cu₂Zr e Cu₅Zr₈. Entre eles, a fase CuZr tem recebido considerável atenção na avaliação das propriedades estruturais, eletrônicas e elásticas ⁽⁸⁾.

As propriedades termodinâmicas e a estabilidade de fase dos compostos intermetálicos do binário têm sido bastante exploradas. Por exemplo, em 1984 e 2008, Lou e Turchanin relataram a existência das fases Cu₅Zr, Cu₅₁Zr₁₄, Cu₈Zr₃, Cu₁₀Zr₇, CuZr, CuZr₂ ⁽⁹⁾. Já em 1985, Saunders relatou a existência destas mesmas fases, com exceção da fase Cu₅Zr.

Em, em 2003, Záitsev et al. realizou um estudo termodinâmico sobre os compostos intermetálicos da liga Cu-Zr e obteve a evidência da existência das fases Cu₂Zr e Cu₅Zr₈ ⁽¹⁰⁾.

Em 2007, Ghosh realizou um estudo dos compostos intermetálicos do sistema Cu-Zr e descobriu que as fases Cu₅Zr, Cu₈Zr₃, Cu₁₀Zr₇ e CuZr₂ são estáveis a 0 K, enquanto Cu₅₁Zr₁₄ é metaestável a 0K ⁽¹¹⁾. Em 2008, Yamaguchi et al. mediu experimentalmente as entalpias padrão das fases Cu₉Zr₂, Cu₅₁Zr₁₄, Cu₈Zr₃, Cu₁₀Zr₇ e CuZr₂ a 298,15 K ⁽¹²⁾. Em 2010, Zhou et al. investigou a estabilidade de fase dos compostos intermetálicos por cálculos e métodos experimentais e concluiu que as fases Cu₅₁Zr₁₄ e CuZr₂ são estáveis, enquanto Cu₅Zr, Cu₁₀Zr₇, CuZr e Cu₅Zr₈ são metaestáveis a 0 K ⁽¹³⁾. Também em 2010, Kang relatou a existência das fases Cu₉Zr₂, Cu₅₁Zr₁₄, Cu₈Zr₃, Cu₂₄Zr₁₃, Cu₁₀Zr₇, CuZr, Cu₅Zr₈ e CuZr₂ ⁽¹⁴⁾.

posteriormente submetidas a pelo menos cinco etapas de fusão para garantir a homogeneidade composicional.

As amostras foram cortadas na máquina de corte de precisão e embutidas a frio. A preparação das mesmas para análise via Microscópio Ótico (MO) e Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) seguiu os padrões usuais de metalografia, ou seja, embutimento seguido de lixamento manual com lixas à base de SiC, na sequência de 120 a 1200. O polimento foi feito inicialmente com pasta de diamante (1 μm) e dispersante, em seguida foi utilizada uma suspensão de sílica coloidal (OP-S), permitindo assim a visualização da microestrutura.

As imagens em MEV foram obtidas no modo elétrons retro espalhados. O equipamento utilizado foi o da marca Hitachi modelo TM3000. Para a identificação de algumas fases foram feitas análises de EDS (Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X). Para os experimentos de difração de raios X as seguintes condições foram adotadas: tensão de 40 kV; corrente de 30 mA; ângulo (2θ) variando de 15 a 40°; passo angular de 0,05° e tempo de contagem por ponto de 5s. As análises foram realizadas à temperatura ambiente, sob radiação $\text{CuK}\alpha$ com filtro de Mo. As fases presentes foram identificadas por simulação de difratogramas (programa Powder Cell) ⁽¹⁶⁾ usando as informações cristalográficas compiladas por Pearson e Calvert ⁽¹⁷⁾.

Foram avaliadas as propriedades mecânicas das amostras através de um ensaio de microdureza Vickers (HV).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos serão apresentados em ordem crescente de cobre.

Amostra 2,2Cu97,8Zr

A amostra 2,2Cu97,8Zr apresenta uma microestrutura completamente do tipo eutética (**Figura 2a**) composta pelas fases $\text{CuZr}_2 + \text{Zr (rt)}$, confirmando a composição do líquido eutético indicada no diagrama Cu-Zr da **Figura 1** para esta transformação invariante, no valor de 2,2%at.Cu. Estas fases ($\text{CuZr}_2 + \text{Zr (rt)}$) foram confirmadas por difração de raios X (DRX) (**Figura 2b**). Por meio da análise de EDS foi encontrada uma porcentagem atômica média da fase eutética de

2,302% Cu e 97,698% Zr, também confirmando a composição da reação eutética do diagrama atualmente aceito.

Foram realizadas, na amostra, dez medidas de microdureza, as quais resultaram em uma média de 213,1 HV e um desvio padrão de 9,25 HV.

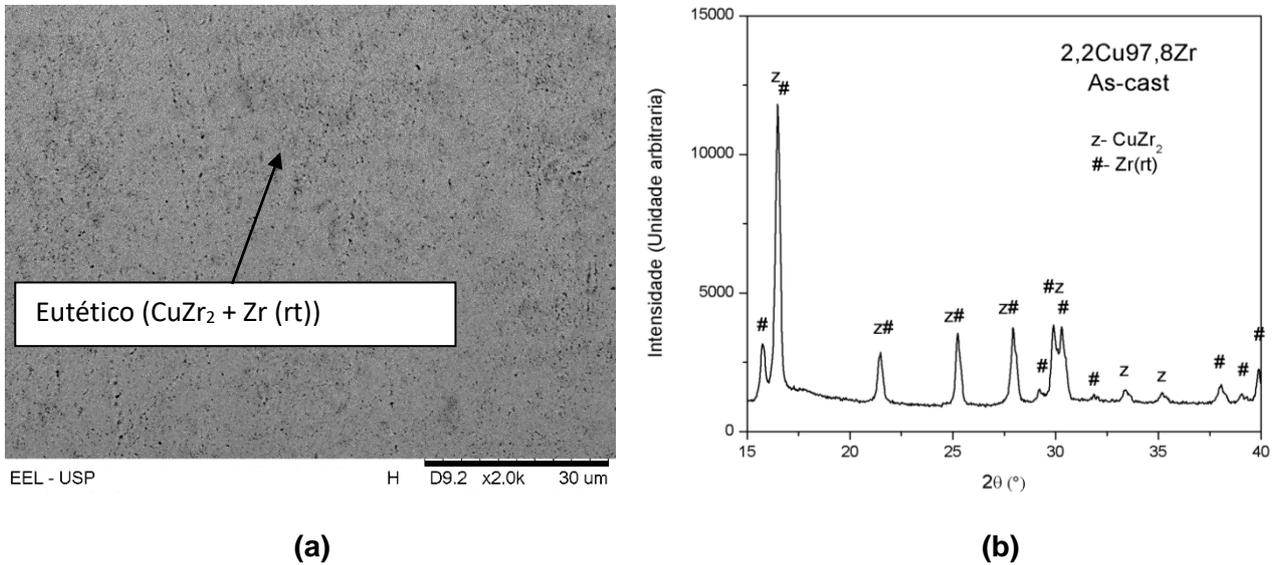


Figura 2- (a) Micrografia da liga 2,2Cu97,8Zr, obtida via MEV no estado bruto de fusão (2000x) (b) Difratograma da liga 2,2Cu97,8Zr no estado bruto de fusão.

Amostra 27,6Cu72,4Zr

A amostra 27,6Cu72,4Zr também apresentou uma microestrutura completamente do tipo eutética (**Figura 3a**). Nesta amostra as fases presentes do eutético são CuZr₂ + Zr (ht), confirmando a composição do líquido indicada no diagrama Cu–Zr da **Figura 1** para esta transformação invariante, no valor de 27,6%at.Cu. Estas fases (CuZr₂ + Zr (ht)) foram confirmadas por difração de raios X (DRX) (**Figura 3b**). É importante ressaltar, que a fase Zr apresenta uma transformação alotrópica Zr (ht) ↔ Zr (rt), de acordo com o diagrama atualmente aceito (**Figura 1**). Essa transformação alotrópica do Zr foi confirmada pela presença da fase Zr (rt) na amostra 2,2Cu97,8Al e pela presença da fase Zr (ht) na amostra 27,6Cu72,4Zr.

Por meio da análise de EDS foi encontrada uma porcentagem atômica média da fase eutética de 28,273% Cu e 71,727% Zr.

Foram realizadas, na amostra, dez medidas de microdureza, as quais resultaram em uma média de 359,6 HV e um desvio padrão de 20,75HV.

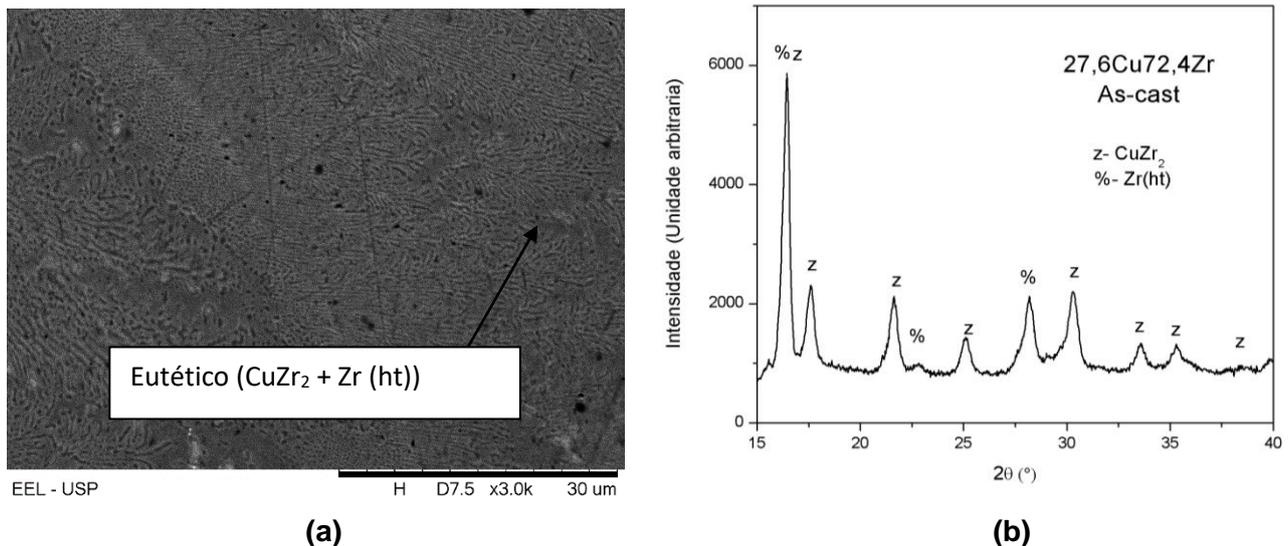


Figura 3- (a) Micrografia da liga 27,6Cu72,4Zr, obtida via MEV no estado bruto de fusão (3000x)
(b) Difratoograma da liga 27,6Cu72,4Zr no estado bruto de fusão.

Amostra 45,7Cu54,3Zr

A amostra 45,7Cu54,3Zr também apresentou uma microestrutura completamente do tipo eutética (**Figura 4a**). As fases presentes foram CuZr₂ e CuZr, confirmadas por difração de raios X (DRX) (**Figura 4b**). O diagrama atualmente aceito (**Figura 1**), propõe um eutético composto pelas fases CuZr + Cu₅Zr₈, porém a fase Cu₅Zr₈ não foi identificada na amostra 45,7Cu54,3Zr. Segundo a literatura, a fase Cu₅Zr₈ foi investigada em 2003 por Záitsev et al. o qual através de um estudo termodinâmico sobre as fases intermetálicas do sistema Cu-Zr evidenciou a existência da fase Cu₅Zr₈. Em 2010, Zhou et al. investigou a estabilidade de fase dos compostos intermetálicos por cálculos e métodos experimentais e concluiu que as fases Cu₅Zr₈ é metaestável a 0 K. Outros autores, Saunders N. (1985), Lou M. (1984) e Turchanin M.A. (2008), também concluíram que a fase Cu₅Zr₈ não é estável no sistema Cu-Zr.

Por meio da análise de EDS (Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X) foi encontrada uma porcentagem atômica média da fase eutética de 46,657% Cu e 53,343% Zr.

Foram realizadas, na amostra, dez medidas de microdureza, as quais resultaram em uma média de 457,9 HV e um desvio padrão de 13,95 HV.

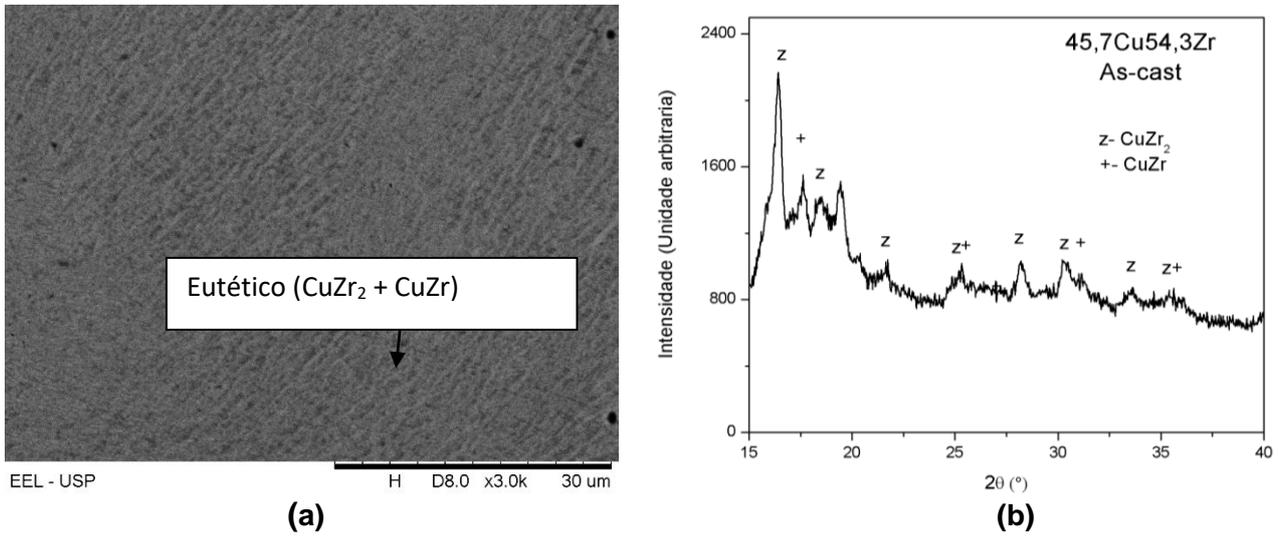


Figura 4- (a) Micrografia da liga 45,7Cu54,3Zr, obtida via MEV no estado bruto de fusão (3000x) (b) Difratoograma da liga 45,7Cu54,3Zr no estado bruto de fusão.

Amostra 56Cu44Zr

A microestrutura da amostra 56Cu44Zr é apresentada na **Figura 5a**. Essa composição, de acordo com o Diagrama Cu-Zr (**Figura 1**), atualmente aceito, deveria apresentar uma microestrutura tipicamente eutética com a presença das fases Cu₁₀Zr₇ e CuZr (ht). A presença da fase eutética foi confirmada no MEV (**Figura 5a**). A análise de raios X confirmou da fase (**Figura 5b**) e a análise de EDS indicou uma proporção de 43.903% Zr e 56.097% Cu. Foram realizadas, na amostra, dez medidas de microdureza, as quais resultaram em uma média de 646,45 HV e um desvio padrão de 13,6 HV.

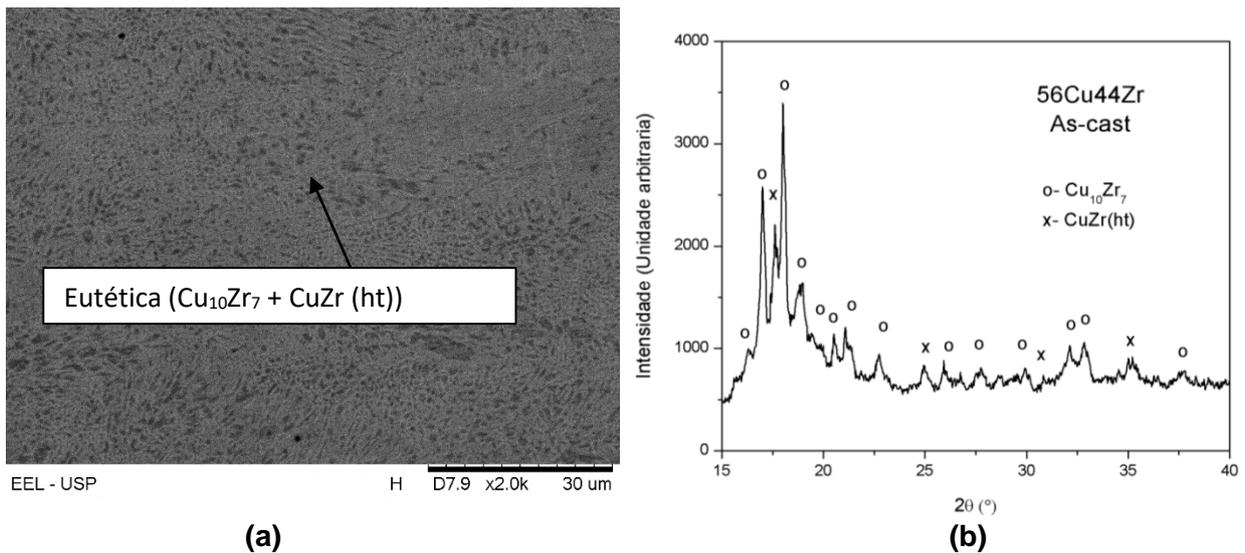


Figura 5- (a) Micrografia da liga 56Cu44Zr, obtida via MEV no estado bruto de fusão (2000x) (b) Difratoograma da liga 56Cu44Zr no estado bruto de fusão.

Amostra 61,8Cu38,2Zr

A microestrutura da amostra 61,8Cu38,2Zr é apresentada na **Figura 6a**. Observa-se na microestrutura a presença de uma fase branca em formato de agulhas. Esta fase não foi identificada pela análise de raios X, devido a uma quantidade muito pequena presente na amostra. As demais fases presentes foram identificadas como sendo as fases $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ e Cu_8Zr_3 (**Figura 6b**). A análise de EDS indicou uma proporção de 27,998% Zr e 72,002% Cu para a fase Cu_8Zr_3 e uma proporção de 40,880% Zr e 59,120% Cu para a fase $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$. A fase branca também foi medida por EDS indicando um valor de 70,361% Zr e 29,639% Cu, o que parece ser a fase CuZr_2 .

Segundo o diagrama atualmente aceito (**Figura 1**), esta amostra deveria apresentar formação peritética da fase $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$, através da reação do líquido com a fase $\text{Cu}_{24}\text{Zr}_{13}$, em seguida a solidificação terminando com a decomposição do líquido eutético em $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7 + \text{CuZr}$. Porém a fase CuZr não foi identificada nesta amostra. Analisando o estudo de diversos autores citados na revisão bibliográfica, podemos considerar algumas hipóteses para ajudar a interpretar a sequência de solidificação desta amostra: (i) em 2008 Turchanin indica que a fase $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ se forma congruentemente; (ii) alguns autores, como Lou M.Y em 1984 e Turchanin M.A. em 2008, sugerem que a fase CuZr sofre decomposição eutetóide em $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7 + \text{CuZr}_2$ e dessa maneira a fase clara (agulhas) seria a fase CuZr_2 , esse fato explicaria a análise de EDS, a qual apresentou uma composição de 70,361% Zr e 29,639% Cu, ou seja, uma composição próxima a fase referida; (iii) no entanto, não se pode descartar a possibilidade de que a fase CuZr tenha sido desestabilizada por pequenas contaminações por outros elementos intersticiais, como por exemplo, oxigênio e nitrogênio, muito embora a preparação das amostras tenha sido em atmosfera de argônio de alta pureza, buscando evitar tais problemas. Estas hipóteses poderiam ser confirmadas com a preparação de outra amostra, variando as condições de fusão, para analisar em que condição a fase na forma de agulha irá aparecer.

Foram realizadas, na amostra, dez medidas de microdureza, as quais resultaram em uma média de 665,95 HV e um desvio padrão de 14,21 HV.

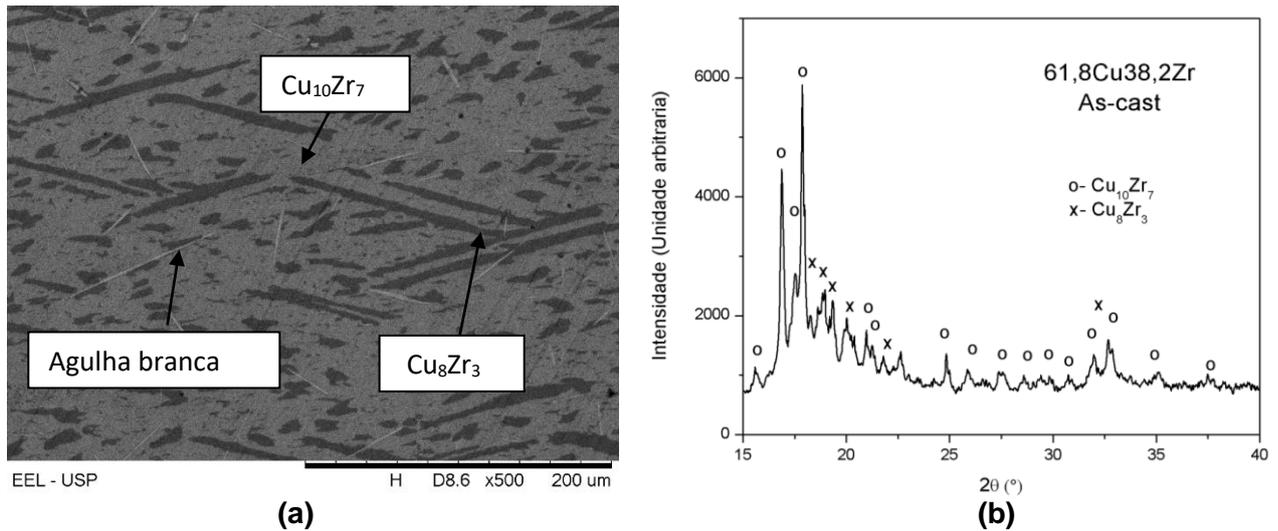


Figura 6- (a) Micrografia da liga 61,8Cu38,2Zr, obtida via MEV no estado bruto de fusão (500x) (b) Difratograma da liga 61,8Cu38,2Zr no estado bruto de fusão.

Amostra 91,4Cu8,6Zr

A microestrutura da amostra 91,4Cu8,6Zr (**Figura 7a**) indica a precipitação primária de Cu. A solidificação termina com a decomposição eutética do líquido remanescente em Cu + Cu_9Zr_2 . De acordo com o diagrama atualmente aceito (**Figura 1**), esta amostra deveria apresentar uma microestrutura tipicamente eutética composta por Cu + Cu_9Zr_2 . O resultado sugere que a amostra apresentou perda significativa de Zr durante a fusão. Com isso, sua composição nominal se encontra ligeiramente a esquerda de 8,6% at. Zr, indicado no diagrama. O resultado de EDS confirma a perda de Zr, indicando uma porcentagem atômica média da amostra de 93,775% Cu e 6,245% Zr.

As fases Cu + Cu_9Zr_2 foram confirmadas por difração de raios X (DRX) (**Figura 7b**). Também foram confirmadas por EDS, onde a fase escura (fase primária) apresentou porcentagem atômica de 99,774% Cu e 0,256% Zr, e a fase clara presente no eutético apresentou 81,265% Cu e 18,735% Zr.

Foram realizadas, na amostra, dez medidas de microdureza, as quais resultaram em uma média de 161,6HV e um desvio padrão de 22,70 HV, esse resultado não condiz com o esperado, pois a dureza deveria aumentar em função do aumento composicional de cobre. Contudo, acredita-se que devido ao processo de fusão que a amostra foi submetida houveram perdas do teor de

cobre, o que foi confirmado pela análise global de EDS da amostra a qual apresentou uma porcentagem atômica de 93.755% Cu e 6.245% Zr.

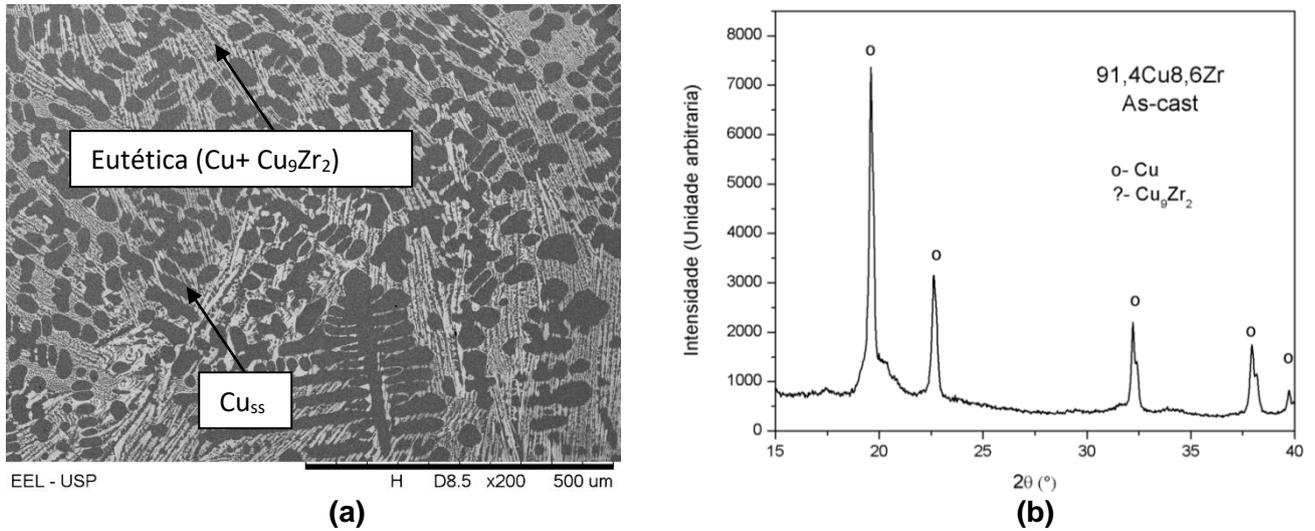


Figura 7- (a) Micrografia da liga 91,4Cu8,6Zr, obtida via MEV no estado bruto de fusão (200x)
(b) Difratograma da liga 91,4Cu8,6Zr no estado bruto de fusão.

CONCLUSÕES

A análise da sequência de solidificação das ligas permitiu reavaliar e confirmar as reações invariantes envolvendo a fase líquida do binário. Foi possível verificar uma concordância satisfatória entre os resultados experimentais com o diagrama Cu-Zr, atualmente aceito.

As amostras 2,2Cu97,8Zr e 27,6Cu72,4Zr apresentaram microestrutura completamente do tipo eutética, como o previsto no diagrama (**Figura 1**). A amostra 45,7Cu54,3Zr indicou uma microestrutura completamente do tipo eutética composta pelas fases CuZr₂ e CuZr. Contudo, o diagrama atualmente aceito (**Figura 1**), propõe um eutético composto pelas fases CuZr + Cu₅Zr₈, entretanto a fase Cu₅Zr₈ não foi identificada na amostra 45,7Cu54,3Zr sendo que em alguns diagramas a mesma não é mencionada.

A amostra 56Cu44Cu apresentou uma microestrutura correspondente com a prevista no diagrama. A amostra 61,8Cu38,2Zr, apresentou formação de agulhas de tonalidade branca, gerando dúvidas a respeito da consistência do diagrama proposto. As fases presentes foram identificadas como sendo as fases

$\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ e Cu_8Zr_3 . A microestrutura da amostra 91,4Cu8,6Zr indicou a precipitação primária de Cu, terminando a solidificação com a decomposição eutética, sendo que o diagrama previa um apenas essa microestrutura completamente eutética. A amostra apresentou perda significativa de Zr durante a fusão, alterando sua composição nominal.

Através das medidas de microdureza foi possível constatar que o aumento da mesma se dá com o aumento do teor de Cu. A amostra 91,4Cu8,6Zr demonstrou uma dureza inferior ao esperado, possivelmente devido à perda de cobre, decorrente do processo de fusão. Dessa forma, foi possível obter uma avaliação experimental das composições eutéticas do diagrama Cu-Zr, o qual irá contribuir para o desenvolvimento de vidros metálicos em massa.

BIBLIOGRAFIA

- (1) KABAN, I., JÓVÁRI, P., KOKOTIN, V., SHULESHOVA, O., BEUNEU, B., SAKSL, K., GREER, A. L. *Local atomic arrangements and their topology in Ni-Zr and Cu-Zr glassy and crystalline alloys. Acta Materialia*, v.61, p.2509, 2013.
- (2) K.F. KELTON, Glass-forming alloys: Order at the interface. *Nat. Mater*, v.12, p.473, 2013.
- (3) D.C. HOFMANN, Shape memory bulk metallic glass composites. *Science*, v.329, p.1294, 2010.
- (4) C. TANG, P. HARROWELL, Anomalously slow crystal growth of the glass-forming alloy CuZr. *Nat. Mater*, v.12, p.507, 2013.
- (5) HOFMANN, D.C., Designing bulk metallic glass matrix composites with high toughness and tensile ductility". *Nature*, v.451, p. 1082, 2008.
- (6) KNELLER, E., KHAN, Y., AND GORRES, U., The Alloy System Copper-Zirconium: Part II. Crystallization of the Glasses from $\text{Cu}_{70}\text{Zr}_{30}$; to $\text{Cu}_{26}\text{Zr}_{74}$. *Z. Metallkd.*, vol. 77, n. 3, p. 152-163, 1986.
- (7) H. Okamoto, *J. Phase Equilib. Diff.*, v.29, p.204, 2008.
- (8) S. PAULY, Microstructural heterogeneities governing the deformation of $\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{47.5}\text{Al}_5$ bulk metallic glass composites. *Acta Mater.*, v.57, p.5445, 2009.
- (9) M. A. TURCHANIN, M.A., AGRAVAL, P.G. & ABDULOV, A.R., Phase equilibria and thermodynamics of binary copper systems with 3d-metals. III. Copper-chromium system. *Powder Metall. Met. Ceram.*, v.47, p.428, 2008.
- (10) ZAITSEV, A.I. AND ZAITSEVA, N.E., Thermodynamic Properties of Intermetallic Compounds and Solid Solutions in the Cu-Zr System. *Teplofiz. Vys. Temp.*, v.41, n.1, p.42, 2003.

- (11) G. GHOSH, First-principles calculations of structural energetics of Cu–TM (TM = Ti, Zr, Hf) intermetallics. *Acta Mater*, v.55, p.3347, 2007.
- (12) YAMAGUCHI, K., SONG, Y.C., YOSHIDA, T., AND ITAGAKI, K., Thermodynamic investigation of the Cu–Zr system. *Journal of Alloys and Compounds*, v.452, p.73, 2008.
- (13) ZHOU, S.H. AND NAPOLITANO, R.E., Phase stability for the Cu–Zr system: First-principles, experiments and solution-based modeling. *Acta Materialia*, v.58, p.2186, 2010.
- (14) KANG, D.H. AND JUNG, I.H., Critical thermodynamic evaluation and optimization of the Ag–Zr, Cu–Zr and Ag–Cu–Zr systems and its applications to amorphous Cu–Zr–Ag alloys. *Intermetallics*, v.18, p.815–833, 2010.
- (15) WANG, W.H., DONG, C., AND SHEK, C.H., Bulk metallic glasses. *Materials Science and Engineering*, v.44, p.45-89, 2004.
- (16) KRAUS, W.; NOLZE, G. PowderCell for windons (version2.3). Federal Institute for Materials Research and Testing, 1999.
- (17) PEARSON, P.; CALVERT, L. D. Pearsons Handbook of Crystallographic Data for intermetallic phases. 2nd ed. Materials Park: ASM International, 1991.

MECHANICAL PROPERTIES AND CHARACTERIZATION OF Cu-Zr ALLOYS SYSTEM

ABSTRACT

Considering the discrepancy in the studies of the Cu-Zr alloy's intermetallic phases, this paper aims to find a universal glass-forming criterion, verifying the invariant reactions of the alloy. The evaluation is based on the currently accepted phase diagram and consistente of experimental evaluation of mechanical properties, metallography analysis, optical and scanning electron microscope, X-ray difratometry and EDS (Energy Dispersive Spectrometry). Thus, the analysis of the compositions solidification enabled the confirmation of the existence and stability of intermetallic phases of the eutetic composition of the reffered system, hence verifying the consistency between the diagram and experimental results, thereby contributing to the studies of the amorphous alloys formation in the Cu-Zr-Al system. The study of mechanical properties was important to relate the value of hardness with increasing copper percentage.

Keywords: Diagram Cu-Zr, Cu-Zr-Al System, Microstructural Characterization.