



MICROESTRUTURA DE LIGAS DE ZIRCÔNIO AMORFAS E CRISTALINAS SOLIDIFICADAS RAPIDAMENTE

WALDEMAR ALFREDO MONTEIRO
Depto. Metalurgia Nuclear - IPEN/CNEN - SP
GEORGE HUMBERTO BEZERRA
Lab. Cristalografia - IFUSP



SUMÁRIO

Neste trabalho relatamos estudos microestruturais da solidificação rápida da liga Zr-30% at Cu, composição-limite rica em Zr para obtenção da fase amorfa. As fitas foram preparadas pelo método "melt spinning" onde a taxa de resfriamento é da ordem de 10^6 K/s. Utilizando-se microscopia eletrônica de transmissão, constatou-se a presença de regiões amorfas e cristalinas. A microestrutura observada apresentou grãos finos ($0,5 \mu\text{m}$) cujo crescimento foi radial com tensoes internas.

INTRODUÇÃO

O interesse pelos materiais solidificados rapidamente tem crescido substancialmente nesta última década. Nestes anos, os estudos de suas propriedades mecânicas, magnéticas, elétricas, térmicas, etc revelaram que esses materiais são dotados de grande importância científica e tecnológica. Importante lembrar que várias de suas propriedades superam as dos materiais cristalinos atualmente empregados em diversos campos de atividade [1].

A necessidade de se entender a estrutura e propriedades de sólidos não cristalinos está aumentando devido ao importante papel que eles desempenham no desenvolvimento desta nova classe de materiais. Consequentemente, a caracterização estrutural de sistemas desordenados tem-se tornado em um campo que está se expandindo rapidamente nos últimos anos.

Um dos aspectos básicos e bastante crítico é o próprio processo de solidificação rápida dos materiais que pode ser realizado utilizando-se variadas técnicas ("sputtering", "splat cooling", "melt spinning", etc).

Neste trabalho apresentamos os resultados dos estudos microestruturais, por microscopia eletrônica de transmissão, da solidificação rápida da liga Zr-Cu que é a mais estudada dentre as ligas metal-metal, produzidas por tempera líquida no estado amorfo [2]. A composição escolhida para este estudo, Zr-30% at Cu, está próxima da composição limite para obtenção da fase amorfa [3], daí o interesse das análises microestruturais realizadas, observando-se o surgimento ou não de regiões cristalinas durante a solidificação propriamente dita.

DETALHES EXPERIMENTAIS

Convenientemente quantidades de Cu e Zr foram fundidas em um forno de fusão a arco voltáico, em atmosfera de argônio de pureza elevada, para produzir a composição Zr-30% at Cu. O lingote foi fundido várias vezes para assegurar homogeneidade. Deste lingote homogeneizado foram preparadas as fitas de vidro metálico, pelo método "melt spinning", com o qual conseguimos taxas de resfriamento da ordem de 10^6 K/s. A espessura média das fitas foi de $50 \mu\text{m}$. Foram realizadas medidas de difração de raios-X (radiação Cu $K\alpha$, monocromador de grafite) para verificar a cristalinidade da amostra. A partir das fitas, foram preparadas as amostras para observação no microscópio eletrônico de transmissão, utilizando-se polimento eletrolítico com jato duplo. As observações foram feitas em um microscópio eletrônico de transmissão (MET) JEM-200 C (200 kV).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nós encontramos por MET que supostas amostras cuja falta de cristalinidade havia sido verificada pre-

viamente por medidas de raios-X, na realidade apresentavam microgrãos em algumas partes da fita solidificada rapidamente. As vezes, um material apresenta microcristalinidade que nem sempre a análise cristalográfica por difração de raios-X consegue detectar, em razão do comprimento de onda envolvido (para raios-X, é da ordem de $1,5 \text{ \AA}$; para elétrons, é da ordem de $0,05 \text{ \AA}$).

A microestrutura da figura 1a é uma região da amostra onde nós podemos constatar regiões cristalinas (C) e amorfas (A). Os correspondentes padrões de difração eletrônica são mostrados nas figuras 1b e 1c. Na região da microestrutura correspondente a estrutura amorfa pode-se observar alguns cristalitos bem pequenos que mudam localmente o contraste da imagem correspondente à microestrutura. Estes cristalitos dariam lugar a prováveis núcleos de solidificação.

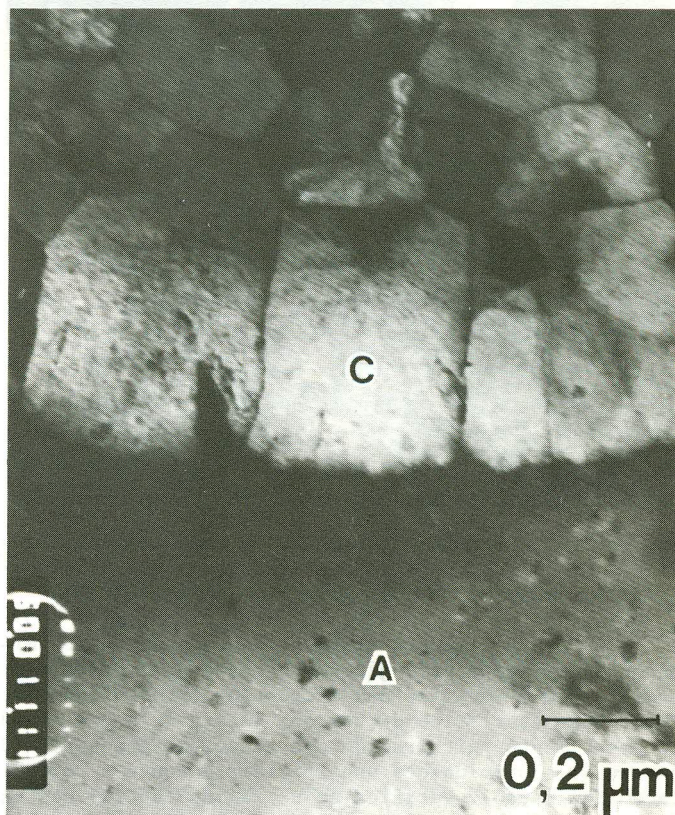


Figura 1a. Micrografia eletrônica em campo claro da liga Zr-30% at Cu mostrando regiões cristalina e amorfa.



Figura 1b. Padrão de difração da região cristalina observada.

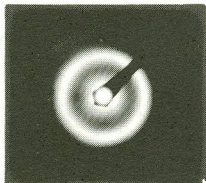


Figura 1c. Padrão de difração da região amorfa observada.

Certas regiões da amostra, polida eletroliticamente, revelaram aspectos microestruturais semelhantes ao da figura 2, onde uma quantidade de pequenos grãos cobre parte de grãos maiores. Aqui houve sobreposição dos microgrãos menores aos maiores devido ao próprio processo de solidificação rápida da fita.



Figura 2. Micrografia eletrônica em campo claro mostrando a sobreposição dos microgrãos aos grãos maiores.

A figura 3 mostra microestrutura onde vários microgrãos exibem morfologia relacionada a um crescimento radial, com o interior dos microgrãos apresentando contraste característico de tensões internas, que é devido ao crescimento muito rápido dos referidos grãos além de possíveis contaminações superficiais durante a solidificação (oxidação). Verifica-se na região central destes grãos um contraste diferente do resto do grão. A explicação plausível é que neste lugar iniciou-se a formação de um núcleo estável, disponível em qualquer parte da fita que está se solidificando, por uma reação polimórfica e que após isto, novos grãos são nucleados e cres-

cem a partir deste grão inicial (a superfície do primeiro cristal formado é um bom local para nucleação de outros cristais, onde se necessita uma energia de nucleação menor). Assim sendo, dá-se este crescimento preferencial, já que temos muitos crescimentos simultâneos de subgrãos a partir de um mesmo local, limitando também o tamanho final dos mesmos. No final do processo, tem-se um formato do tipo esferulítico [4 e 5].

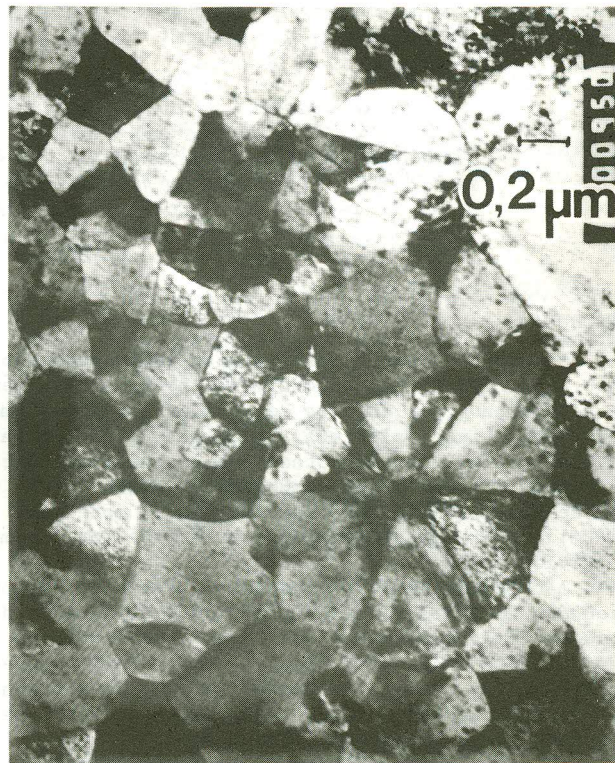


Figura 3. Micrografia eletrônica em campo claro mostrando a morfologia de crescimento radial dos grãos.

CONCLUSÕES

Os dados microestruturais obtidos no estudo da solidificação da liga Zr-30% at Cu indicam a importância deste método de análise na caracterização de materiais solidificados rapidamente. Estes dados supracitados vão complementar as informações obtidas por outras técnicas, tais como difração de raios-X ou de neutrons.

As regiões amorfas encontradas na liga Zr-30% at Cu apresentaram, algumas vezes, sítios de nucleação para formação de novos grãos, constatados pela presença de contraste diferenciado na imagem da microestrutura por microscopia eletrônica de transmissão e pela difração eletrônica.

As regiões microcristalinas da liga Zr-30% at Cu solidificada rapidamente apresentaram grãos cuja morfologia de crescimento é radial (formato esferulítico), com ocorrências de reações de crescimento polimórficas. Com isso houve uma limitação do tamanho final dos grãos obtidos (diâmetro médio menor que $0,5 \mu\text{m}$).

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a FAPESP pelo suporte financeiro ao co-autor deste trabalho (G.H.Bezerra).

REFERÊNCIAS

- [1] Proceedings of the Fifth International Conference on Rapidly Quenched Metals, Würzburg, Germany, September 3-7, 1984, ed. Steeb, S and Warlimont, H., vol. I e II, North-Holland, 1985.
- [2] Lampater, P., Steeb, S. and Gralath, E., "Neutron diffraction study on the metallic glass Cu₅₇-Zr₄₃, Z. für Naturforschung 38a, 1210 (1983).
- [3] Köster, U. and Herold, H., "Crystallization of metallic glasses" in "Glassy Metals I", ed. Güntherrodt, H.J. and Beck, H., Springer Verlag, pags 249-251, (1981).
- [4] Chadwick, G.A., "Metallography of phase transformation, Butterworths, pags. 58-158, (1972).
- [5] Oldfield, Geering and Tiller, The Solidification of Metals, Iron Steel Institute, publication 110, London, (1968).

SUMMARY

In this work we report microstructural studies of rapidly solidification of Zr-30% at Cu alloy. This composition was chosen because it is the Zr rich limit of glass formation range. The ribbons were prepared by melt spinning system (cooling rate is estimated in 10^6 K/s) and the average thickness of the ribbon was 50 μm . Specimens for transmission electron microscopy were prepared by double jet electropolishing to investigate the microstructure of the ribbon. It was observed amorphous and crystalline regions. In the crystalline regions occurred a radial growth morphology with stress contrast. The beginning of solidification is a polymorphous reaction and the shape of the micrograins is similar to spherulitic form. The average diameter of the grains are 0,5 μm or less.