

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

DENIS FELIPE DE BARROS

Projeção *liquidus* e seção isotérmica a 1200°C do sistema ternário Al-V-Zr.

Lorena
2023

DENIS FELIPE DE BARROS

Projeção *liquidus* e seção isotérmica a 1200°C do sistema ternário Al-V-Zr

Tese apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais na área de Materiais Convencionais e Avançados.

Orientador: Prof. Dr. Gilberto Carvalho Coelho

Versão Corrigida

Lorena

2023

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Barros, Denis Felipe de
Projeção liquidus e seção isotérmica a 1200°C do
sistema ternário Al-V-Zr / Denis Felipe de Barros;
orientador Gilberto Carvalho Coelho - Versão
Corrigida. - Lorena, 2023.
78 p.

Tese (Doutorado em Ciências - Programa de Pós
Graduação em Engenharia de Materiais na Área de
Materiais Convencionais e Avançados) - Escola de
Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.
2023

1. Sistema al-v-zr. 2. Projeção liquidus. 3. Seção
isotérmica a 1200°C. I. Título. II. Coelho, Gilberto
Carvalho, orient.

Dedico minha tese à minha esposa Natália
e à nossa querida filha Isabela.

AGRADECIMENTOS

Após mais de 13 anos na Escola de Engenharia de Lorena entre graduação, mestrado e doutorado é com muita felicidade que encerro mais esse ciclo e tenho muito a agradecer e recordar. O Departamento de Engenharia de Materiais foi minha casa desde 2010 e vou levar comigo infinitos momentos.

Agradeço à minha esposa Natália por sempre estar ao meu lado desde a época da graduação, sempre me encorajando e incentivando, e à nossa querida filha Isabela que traz felicidades em cada momento.

Agradeço aos meus queridos pais, Ana e Valber, por sempre me apoiarem nos momentos difíceis e sempre acreditarem em mim.

Ao meu orientador desde os tempos de iniciação científica, Prof. Dr. Gilberto Carvalho Coelho, por todos esses mais de 10 anos de orientação e companheirismo, sempre me incentivando e compartilhando conhecimento profissional e pessoal.

Aos meus avós por todo apoio e a confiança nos momentos decisivos de minha vida.

Ao Prof. Dr. Carlos Angelo Nunes por todo conhecimento transmitido e disposição em sempre ajudar no decorrer do trabalho.

Um agradecimento especial aos queridos amigos Júlio César e Danilo Abreu, por toda parceria e amizade nesses últimos anos, especialmente nas publicações.

Aos engenheiros Caio Barros e Vitória Silveira por todo suporte no decorrer do trabalho e especialmente por tê-los orientados no TCC, obrigado pela confiança.

A todos os meus queridos alunos do Colégio Técnico Industrial de Guaratinguetá que desde 2017 me acompanham nessa jornada do mestrado e doutorado.

Ao Prof. Dr. Nabil Chaia por todas as horas de discussões e interpretações desde o mestrado.

Aos meus colegas, Fulop, Fred, Caju, Alexandre, Lucas, Bruno, Paula e Luciano, por todo o companheirismo nesses anos.

A todos os funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais, incluo professores e técnicos, que sempre foram solícitos e atenciosos.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001 - n° Processo 88882.379234/2019-01.

RESUMO

BARROS, D. F. **Projeção *liquidus* e seção isotérmica a 1200°C do sistema ternário Al-V-Zr**. 2023. 78 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2023.

Ligas de Alta Entropia contendo Al-Nb-Ti-V-Zr estão sendo estudadas em nosso grupo de pesquisa visando ao desenvolvimento de ligas aeronáuticas para altas temperaturas utilizando Al e metais refratários e de alto ponto de fusão com baixa massa específica. Os diagramas de fases são ferramentas necessárias para o desenvolvimento e otimização de novas ligas, indicando melhores composições para obter uma estrutura monofásica em solução sólida. O objetivo do presente trabalho é a investigação experimental do sistema ternário Al-V-Zr. Ligas desse sistema foram fundidas em um forno a arco com cadinho de cobre refrigerado a água e eletrodo não consumível de tungstênio sob atmosfera de argônio. Parte das amostras foram analisadas em sua estrutura bruta de fusão e parte foram embrulhadas em folhas de Zr e tratadas a 1200°C por 10 dias para alcançar o equilíbrio termodinâmico, usando tubos de sílica em vácuo primário ($\sim 10^{-2}$ mbar). Para a observação das microestruturas, as amostras foram preparadas pelo método metalográfico padrão. As composições e microestruturas das amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS). A caracterização microestrutural das amostras foi complementada por difratometria de raios X (DRX) utilizando pó e radiação de Cu- k_{α} . Na literatura, é indicada a existência de duas fases ternárias para o sistema Al-V-Zr a 1100°C com estequiometrias $Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7}$ e $Zr_{13}V_2Al_5$. O presente trabalho propõe, pela primeira vez na literatura, a projeção *liquidus* do sistema Al-V-Zr. Os resultados indicaram que a fase ternária $Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7}$ é formada a partir do líquido. Os limites das regiões de precipitação primárias foram propostos, incluindo as transformações invariantes e monovariantes. A região de precipitação primária de $ZrAl_2$ estende-se para o interior da projeção *liquidus*, tendo limites comuns com a maioria das outras fases, exceto pelos aluminetos de vanádio. Nesse estudo, das duas fases ternárias reportadas na literatura, somente a fase $Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7}$ foi observada ser estável a 1200°C. Um outro composto ϵ foi observado, com protótipo Ti_2Ni , que pode ser uma fase estabilizada por oxigênio com estequiometria Zr_3V_3O .

Palavras-chave: Sistema Al-V-Zr. Projeção *liquidus*. Seção isotérmica a 1200°C.

ABSTRACT

BARROS, D.F. *Liquidus projection and isothermal section at 1200°C of the Al-V-Zr ternary system*. 2023. 78 p. Thesis (Doctoral of Science). Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2023.

High Entropy Alloys in the Al-Nb-Ti-V-Zr system are being investigated in our research group aiming at the development of aerospace alloys for high temperature applications, having Al and metals with low density and high melting points. Phase diagrams are a necessary tool for the development and optimization of new alloys, indicating compositions to obtain a single-phase structure in solid solution. In this study, the *liquidus* projection as well as the 1200°C isothermal section of Al-V-Zr system is experimentally investigated. Several alloys were arc-melted under titanium gettered argon, using non-consumable tungsten electrode in a water-cooled copper crucible. The alloys were cut into 2 pieces, one part of was analyzed in the as-cast condition and the other part was heat treated at 1200°C for 10 days sealed in silica tubes under primary vacuum ($\sim 10^{-2}$ mbar) in order to achieve the thermodynamic equilibrium. The compositions and microstructures of the alloys were investigated by scanning electron microscopy (SEM) and electron microanalysis (EDS). The crystallographic structures were determined by X-ray diffraction (XRD) on powder using Cu- α radiation. The existence of two ternary phases with the stoichiometry $Zr_{0.9}V_{0.4}Al_{2.7}$ and $Zr_{13}V_2Al_5$ at 1100°C is indicated in the literature. For the first time, the *liquidus* projection of the Al-V-Zr system is proposed, the results showing that the ternary phase $Zr_{0.9}V_{0.4}Al_{2.7}$ is formed from liquid. The limits of primary precipitation fields are proposed, including the ternary invariant and monovariant reactions. The $ZrAl_2$ primary precipitation region extends into the *liquidus* projection, limiting most of the others phases, except for vanadium aluminides. In this study, from the two ternary phases reported in the literature, only $Zr_{0.9}V_{0.4}Al_{2.7}$ was observed at 1200°C. In addition, another new compound ϵ with Ti_2Ni prototype was found, which may be a phase stabilized by oxygen with Zr_3V_3O stoichiometry.

Keywords: Al-V-Zr system. *Liquidus* projection. Isothermal section at 1200°C

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Limite escoamento versus temperatura para algumas HEAs | 17 |
| Figura 2 - Limite de resistência à tração versus Alongamento (%) para diferentes materiais | 17 |
| Figura 3 – Propriedades das HEAs contendo Al e metais refratários | 19 |
| Figura 4 - Diagrama de fases calculado (a) liga $Al_{1,5}CrFeMnTi$ e (b) isopleta de $Al_{1,5}CrFeMnTi_x$ | 20 |
| Figura 5 – Diagrama de fases reavaliado do sistema Al-V | 24 |
| Figura 6 – Diagrama de fases do sistema Al-Zr | 26 |
| Figura 7 – Diagrama de fases do sistema V-Zr | 30 |
| Figura 8 – Seções isotérmicas a 1100°C do sistema Al-V-Zr | 32 |
| Figura 9 – Seção Isotérmica adaptada da proposta por Zhu et al (2018) | 34 |
| Figura 10 – Seção Isotérmica proposta por Barros (2018) | 35 |
| Figura 11 – Resultados de DRX no estudo de Yurchenko et al (2017) | 36 |
| Figura 12 – Composições das amostras produzidas para o estudo do sistema Al-V-Zr. a) Amostras referentes à proposta de projeção <i>liquidus</i> e b) amostras referentes à proposta de seção isotérmica a 1200°C. | 37 |
| Figura 13- Projeção <i>liquidus</i> do sistema Al-V-Zr | 42 |
| Figura 14 - Micrografias das amostras brutas de fusão da região acima de 40 %at. V: a) Amostra #1.1, b) Amostra #1.4, c) Amostra #1.48 e d) Amostra #1.39 | 48 |
| Figura 15 - Micrografias das amostras brutas de fusão da região rica em V: a) Amostra #1.8, b) Amostra #1.10, c) Amostra #1.12, d) Amostra #1.14 e e) Amostra #1.19 | 52 |
| Figura 16 - Micrografias das amostras brutas de fusão da região próxima ao binário Al-Zr: a) Amostra #1.25, b) Amostra #1.26, c) Amostra #1.28, d) Amostra #1.53, e) Amostra #1.57 e f) Amostra #1.29 | 56 |
| Figura 17 - - Micrografias das amostras da região rica em Zr: a) Amostra #1.59, b) Amostra #1.31, c) Amostra #1.37 e d) Amostra #1.35 | 59 |
| Figura 18 - Seção isotérmica parcial a 1200°C do sistema Al-V-Zr para composições acima de 40 %at. Al | 63 |
| Figura 19 - Micrografia da amostra 2.14 após tratamento térmico a 1200°C/10d | 63 |
| Figura 20 - Seção isotérmica parcial a 1200°C do sistema Al-V-Zr para composições abaixo de 40 %at. Al. | 65 |
| Figura 21 – Micrografias das amostras contendo a fase ϵ em amostras tratadas a 1200°C/10d: a) Amostra #2.2 b) Amostra #2.5 c) Amostra #2.6 d) Amostra #2.8 | 67 |
| Figura 22 – Difratogramas que contém ϵ nas amostras 2.6 e 2.8 após tratamento térmico a 1200°C/10d | 68 |
| Figura 23 (a) Perfil composicional do par de difusão n°1 (V/Zr) superposto em sua seção transversal, (b) Perfil composicional do par de difusão n°2 ($Zr(V,Al)_2/(Zr)$) superposto em sua seção transversal | 70 |
| Figura 24 - Seção isotérmica completa a 1200°C do sistema Al-V-Zr | 72 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Transformações invariantes no sistema Al-V | 24 |
| Tabela 2 – Informações cristalográficas das fases sólidas estáveis no sistema Al-V | 25 |
| Tabela 3 – Transformações invariantes no sistema Al-Zr | 27 |
| Tabela 4 – Informações cristalográficas das fases sólidas estáveis no sistema Al-Zr | 28 |
| Tabela 5 – Transformações invariantes no sistema V-Zr | 30 |
| Tabela 6 – Informações cristalográficas das fases sólidas estáveis no sistema V-Zr | 31 |
| Tabela 7 - Transformações monovariantes ternárias propostas para o sistema Al-V-Zr..... | 43 |
| Tabela 8 - Composição das transformações invariantes envolvendo líquido do sistema Al-V-Zr | 44 |
| Tabela 9 - Composição nominal das amostras, caminho de solidificação e fases determinadas por MEV/EDS (região acima de 40%at. V) | 46 |
| Tabela 10 - Composição do precipitado primário de ZrV_2 e $ZrAl_2$ para determinar a posição da monovariante $U_{VII} - E_{III}$ | 47 |
| Tabela 11 - Composição nominal das amostras, caminho de solidificação e fases determinadas por MEV/EDS (região rica em Al)..... | 50 |
| Tabela 12 - Composição nominal das amostras, caminho de solidificação e fases determinadas por MEV/EDS (região próxima do binário Al-Zr)..... | 55 |
| Tabela 13 - Composição nominal das amostras, caminho de solidificação e fases determinadas por MEV/EDS (região rica em Zr)..... | 58 |
| Tabela 14 - Resultados das medidas de EDS e DRX das amostras tratadas a 1200°C para composições acima de 40 %at. Al | 62 |
| Tabela 15 – Resultados das medidas de EDS e DRX das amostras tratadas a 1200°C para composições abaixo de 40 %at. Al | 64 |
| Tabela 16 – Provável ocupação dos átomos na fase ϵ e ocupação dos átomos na fase Zr_3V_3O | 68 |

LISTA DE SIGLAS

| | |
|------|---|
| DRX | Difração de Raios X |
| EDS | <i>Energy Dispersive Spectroscopy</i> (Espectroscopia por Energia Dispersiva) |
| HEAs | <i>High Entropy Alloys</i> (Ligas de Alta Entropia) |
| MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura |

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 15 |
| 2 OBJETIVOS | 22 |
| 3 REVISÃO DA LITERATURA..... | 23 |
| 3.1 DIAGRAMAS DE FASES BINÁRIOS..... | 23 |
| 3.1.1 O Sistema Al-V..... | 23 |
| 3.1.2 O Sistema Al-Zr..... | 25 |
| 3.1.3 O Sistema V-Zr..... | 29 |
| 3.2 SISTEMA TERNÁRIO Al-V-Zr | 31 |
| 4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL..... | 37 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 41 |
| 6 CONCLUSÕES | 73 |
| 7 TRABALHOS FUTUROS | 74 |
| REFERÊNCIAS | 75 |

1 INTRODUÇÃO

Desde o começo do século XXI, foi introduzido um novo conceito de ligas metálicas que utilizam vários metais em proporções equimolares ou semi-equimolares, não possuindo um elemento base, como é comum em grande parte das ligas convencionais comercialmente utilizadas. Esse novo tipo de liga foi denominado Ligas de Alta Entropia (*High Entropy Alloys* – HEAs) (YEH *et al.*, 2004; CANTOR *et al.*, 2004; GAO *et al.* 2016; YE *et al.*, 2016). A primeira definição de HEA, dada por Yeh *et al.* (2004), é “ligas contendo cinco ou mais elementos químicos com porcentagens atômicas variando de cinco a trinta e cinco por cento”.

Com o passar do tempo, a definição de HEAs foi se transformando, sendo que a primeira levava em consideração apenas o número de elementos na composição do material e suas frações, porém atualmente tem-se estudado a adição de elementos em quantidades menores que 5% para modificar as propriedades. Segundo Gao *et al.* (2016), Ye *et al.* (2016) e Miracle e Senkov (2017), o conceito de HEAs já não está apenas atrelado ao número de elementos das ligas, devendo ser levado em consideração aspectos relativos à microestrutura do material, apresentando uma única fase em solução sólida desordenada, não existindo assim compostos intermetálicos que podem fragilizar o material. As fases intermetálicas são estruturas complexas e ordenadas, dificultando assim deformações plásticas no material e conseqüentemente diminuindo sua tenacidade à fratura (SENKOV *et al.*, 2010; YE *et al.*, 2016; GAO *et al.*, 2016)

Em seu estudo, Yeh *et al.* (2004) propõem que a entropia de mistura ideal de uma liga é máxima quando os elementos estão em proporções equiatômicas. Por esse fato, ao termos diferentes elementos em quantidades equiatômicas ou semi-equiatômicas, a alta entropia de mistura contribui para a estabilização de uma solução sólida desordenada em detrimento de outras fases intermetálicas.

Ao desconsiderarmos fatores cinéticos, a formação de uma nova fase no material é termodinamicamente controlada pela energia livre de Gibbs, G , e está relacionada com a entalpia, H , e a entropia S , como mostrada na equação (1.1).

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (1.1)$$

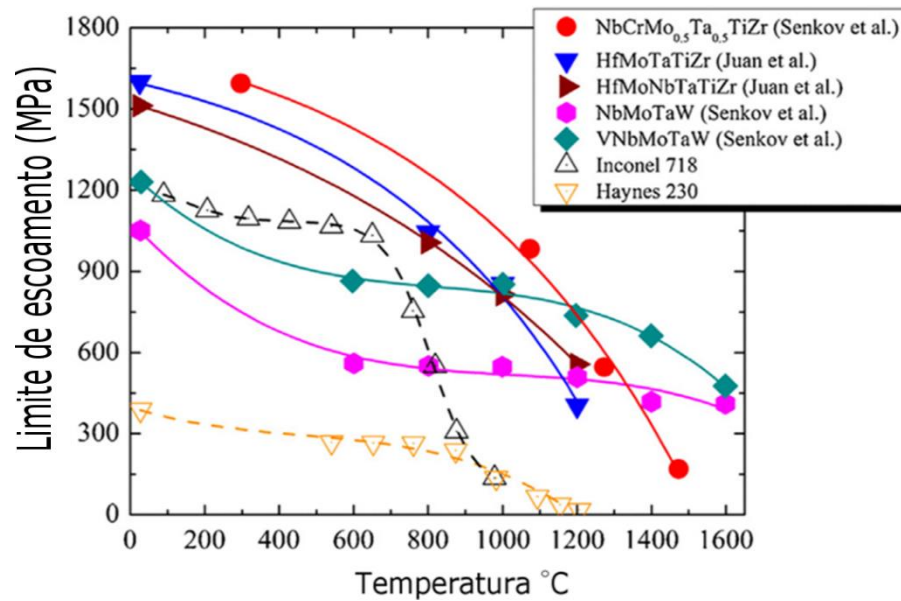
Na equação 1.1, o termo ΔG_{mix} é a energia livre de Gibbs da mistura, ΔH_{mix} é a entalpia de mistura, ΔS_{mix} é a entropia de mistura, e T é a temperatura absoluta na qual os elementos são misturados.

Conforme a equação 1.1, a alta ΔS_{mix} pode reduzir de forma significativa a energia livre de Gibbs em altas temperaturas, diminuindo assim a probabilidade de ordenamento e separação de fases, sendo mais provável a formação de uma solução sólida desordenada ao invés de compostos intermetálicos (YEH *et al.*, 2004). Os estudos mais recentes de HEAs indicam a presença de precipitados nanométricos em alguns sistemas que, porém devido a pequena dimensão, não comprometem o desempenho mecânico do material, podendo inclusive aumentar a sua resistência mecânica (GAO *et al.*, 2016; OWEN *et al.*, 2017;).

HEAs podem apresentar propriedades mecânicas superiores às ligas convencionais, possuindo alta tenacidade à fratura, limite de resistência comparável até mesmo ao das cerâmicas estruturais e relevante resistência à corrosão (YE, 2016). Segundo Yeh (2006), essas propriedades interessantes podem ser justificadas devido a alguns aspectos observados: I – estabilização de uma solução sólida desordenada em detrimento de fases intermetálicas devido ao efeito da alta entropia; II – difusão lenta que dificulta a nucleação e crescimento de uma segunda fase e III – intensa distorção no reticulado cristalino que geram tensões residuais elásticas na estrutura, dificultando a movimentação de discordâncias, resultando em um efeito endurecedor no material.

Ao formar uma única fase em solução sólida desordenada, torna-se interessante o uso de HEAs como materiais estruturais aplicados à altas temperaturas, pois possuem boa estabilidade microestrutural e alta resistência em temperaturas elevadas (YE *et al.*, 2016). Na Figura 1, está apresentado um gráfico de limite de escoamento *versus* temperatura para diferentes classes de HEAs e, para comparação, mostra-se o desempenho de duas superligas: Inconel 718 e Haynes 230. Ao analisarmos o comportamento das ligas em temperatura ambiente, observa-se que as HEAs possuem resistência mecânica equivalente ou superior às das superligas de Ni. O desempenho torna-se mais discrepante em temperaturas a partir de 600°C podendo observar uma diminuição acentuada do limite de resistência da Inconel 718. Em temperaturas ainda maiores, algumas HEAs podem apresentar limite de escoamento superior a 500 MPa, tornando um material interessante para aplicações em temperaturas superiores às das superligas de Ni.

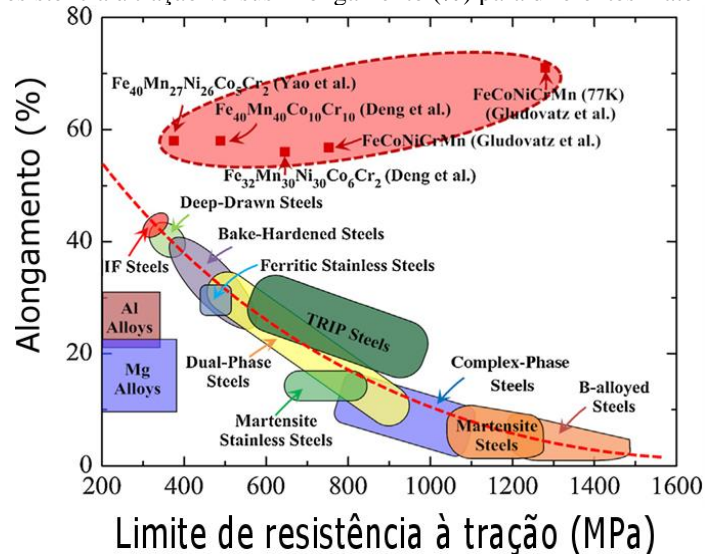
Figura 1 - Limite escoamento versus temperatura para algumas HEAs



Fonte: Adaptada de Ye *et al.* (2016)

Ao desenvolver um novo material, frequentemente é requerido um aumento de seu limite de resistência à tração, porém isso afeta negativamente a ductilidade do material, tornando-o mais frágil. Na Figura 2 mostra-se a resistência à tração de vários materiais com o seu respectivo alongamento percentual. Nota-se que as HEAs apresentam um comportamento interessante, pois podem possuir um alto limite de resistência (devido à intensa distorção no reticulado cristalino) e ainda assim grande ductilidade (devido à formação de solução sólida desordenada), garantindo uma maior tenacidade ao material (GAO *et al.*, 2016, MIRACLE; SENKOV, 2017).

Figura 2 - Limite de resistência à tração versus Alongamento (%) para diferentes materiais



Fonte: Adaptada de Ye *et al.* (2016)

Os primeiros estudos visando a aplicação de HEAs como materiais estruturais em altas temperaturas foram realizados por Senkov *et al.* (2010), utilizando metais refratários como Ta, W, Nb com a finalidade de aumentar a resistência mecânica e estabilidade microestrutural em temperaturas elevadas. Os resultados indicaram propriedades interessantes como apresentados na Figura 2, tendo alcançado e muitas vezes superado a resistência das superligas à base de Ni. Porém, ao adicionar metais de alta densidade, gerou-se um material com alta massa específica, impossibilitando sua aplicação como materiais estruturais para altas temperaturas na indústria aeroespacial.

O contínuo avanço no desenvolvimento das HEAs levou à produção de ligas com massa específica abaixo de $7,0 \text{ g/cm}^3$, como as estudadas por Senkova *et al.* (2013) e Melnick e Soolshenko (2017). A redução da massa específica foi gerada graças à utilização de metais de baixa massa específica, tais como Cr ($\rho=7,14 \text{ g/cm}^3$), Ti ($\rho=4,51 \text{ g/cm}^3$), V ($\rho=6,11 \text{ g/cm}^3$) e Zr ($\rho=6,51 \text{ g/cm}^3$). Com o objetivo de reduzir ainda mais a massa específica, Yurchenko *et al.* (2016) adicionaram Al ($\rho= 2,7 \text{ g/cm}^3$), um metal já muito utilizado na indústria aeroespacial devido à sua baixa massa específica. Um dos sistemas pesquisados pelos autores continha Al-Cr-Nb-Ti-V-Zr e obteve-se massa específica para suas ligas em torno de $6,23 - 6,47 \text{ g/cm}^3$ e limite de escoamento perto de 1200 MPa a 800°C e 305 MPa a 1000°C . Os resultados comprovam o efeito benéfico da adição de alumínio nas propriedades mecânicas e ainda foi observado um outro fator importante para as aplicações em altas temperaturas, o aumento da resistência à oxidação do material.

Um dos critérios de seleção na indústria aeroespacial é a resistência específica. Estudos recentes indicam que as HEAs com Al e metais de alto ponto de fusão e de baixa massa específica resultaram em ligas com grande resistência específica, superando até as ligas convencionais como Inconel 718 e Ti-6Al-4V. Na Figura 3(a), apresentam-se os valores de limite de escoamento específico *versus* ductilidade de várias ligas. Pode-se observar que a HEA contendo AlNbTiVZr_{0,5} apresenta grandes valores de resistência específica e ductilidade em torno de 50% no alongamento. Na Figura 3(b), são apresentados os valores de limite de escoamento específico para vários materiais em função da temperatura. Destaca-se o valor de aproximadamente $140 \text{ kPa m}^3 \text{ kg}^{-1}$ a 800°C para a liga AlNbTiVZr_{0,5} contra $100 \text{ kPa m}^3 \text{ kg}^{-1}$ para a liga Inconel 718. Observando os resultados, é possível notar que a adição de metais de baixa densidade junto com a adição de alumínio, contribuiu para a geração de um material estrutural com propriedades desejáveis para indústria aeroespacial (STEPANOV *et al.*, 2015).

Figura 3 – Propriedades das HEAs contendo Al e metais refratários

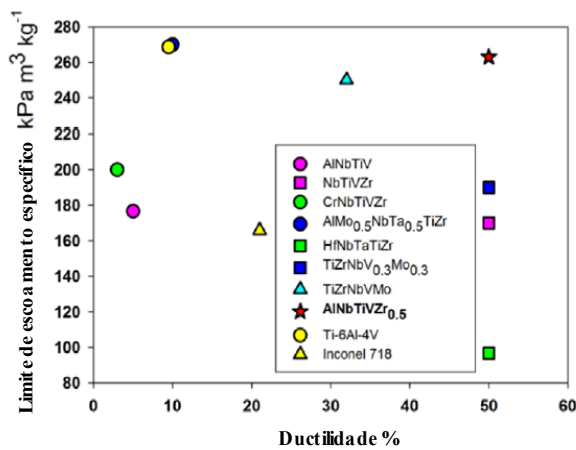


Fig. 3(a)

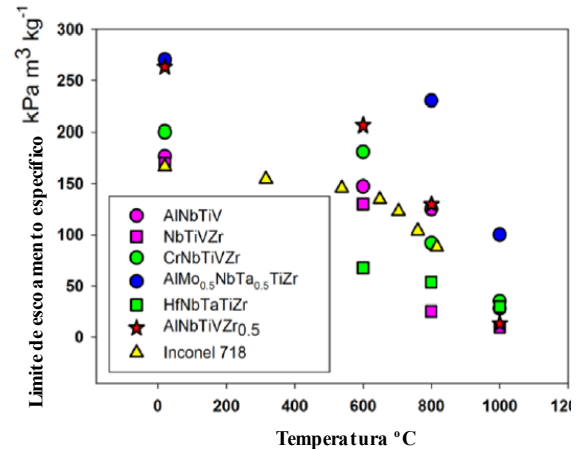


Fig. 3(b)

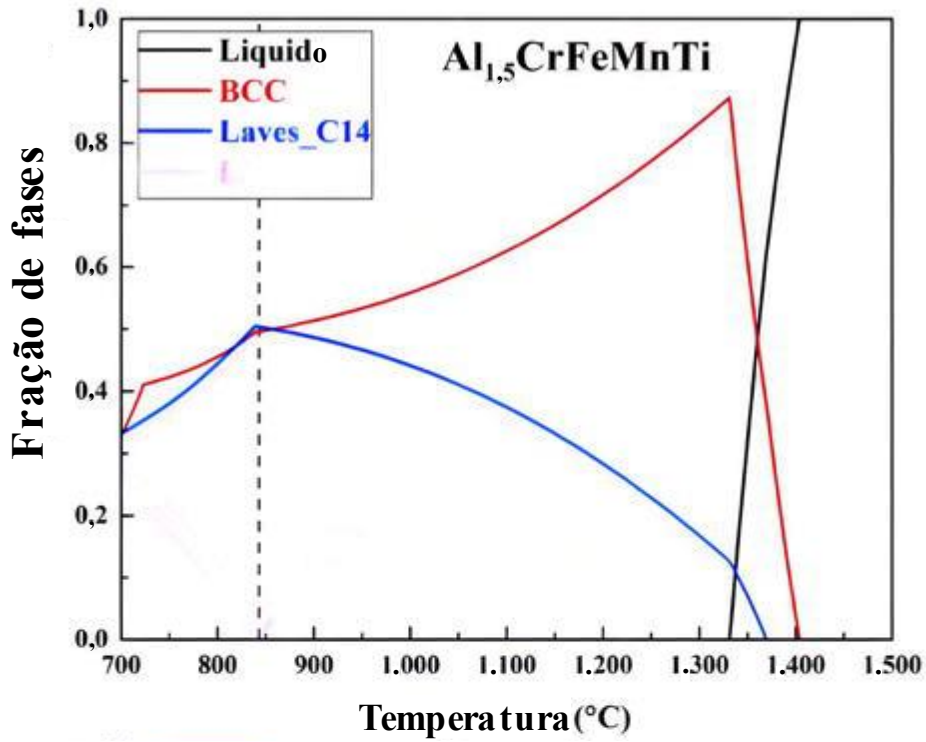
Fonte: Adaptada de Stepanov et al. (2015)

Nota a) Limite de escoamento específico pela ductilidade de várias ligas

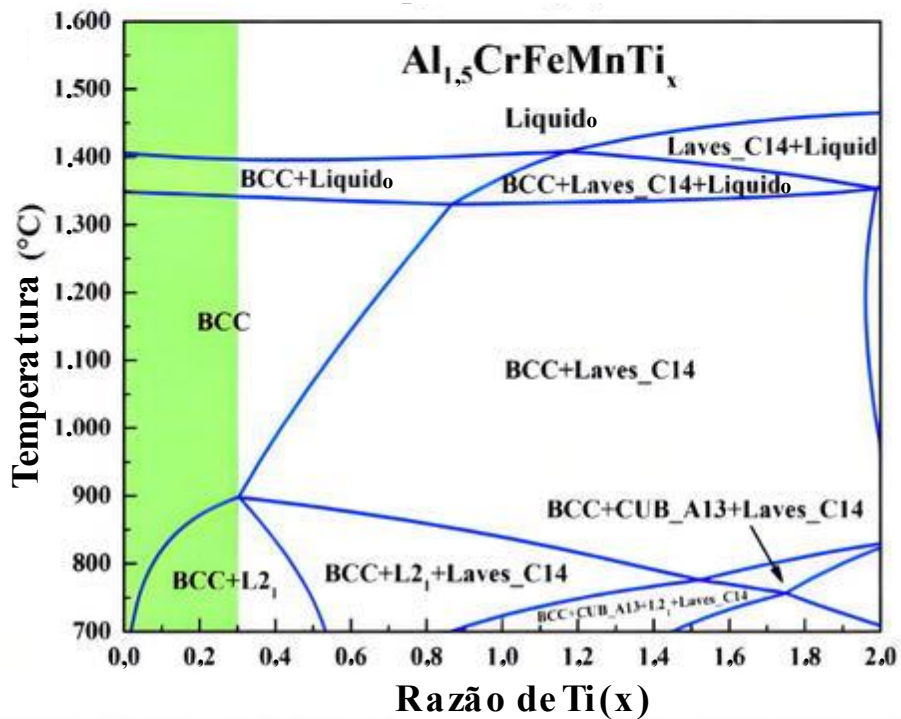
b) Limite de escoamento específico para várias ligas em relação a temperatura

O desenvolvimento de HEAs pode ser otimizado utilizando a termodinâmica computacional para identificar melhores composições e assim obter uma solução sólida desordenada estável em altas temperaturas. Na Figura 4(a), está apresentado um diagrama de fases calculado da fração de fases em função da temperatura para uma liga de composição $Al_{1.5}CrFeMnTi$. No caso das HEAs é desejável grande fração de uma solução sólida desordenada, algo que podemos determinar utilizando o diagrama. Já na Figura 4(b), está apresentada uma isopleta do sistema $Al_{1.5}CrFeMnTi_x$. Utilizando o diagrama é possível determinar em qual composição de Ti ocorre a formação de uma solução sólida única a partir de 900°C. Esses dois exemplos mostram como os diagrama de fases podem auxiliar no desenvolvimento de HEAs. Porém, para utilizar termodinâmica computacional no desenvolvimento de novas ligas há a necessidade de se obter bases de dados termodinâmicos confiáveis e, para isso, torna-se necessário ter resultados experimentais de sistemas binários e ternários limítrofes de um sistema multicomponentes para, após modelagem desses sistemas, extrapolar para um de ordem superior, como aqueles contendo cinco ou mais elementos como no caso das HEAs. (WANG; LI, 2023)

Figura 4 - Diagrama de fases calculado (a) liga $\text{Al}_{1,5}\text{CrFeMnTi}$ e (b) isopleta de $\text{Al}_{1,5}\text{CrFeMnTi}_x$
(a)



(b)



Fonte: Adaptado de Wang e Li (2023)

Uma das linhas de pesquisa do Grupo de Diagrama de Fases e Termodinâmica Computacional do Demar (EEL/USP) está voltada para o desenvolvimento de uma base de dados para auxiliar o desenvolvimento de HEAs contendo Al-Ti-V-MR1-MR2 (MR=Metal Refratário) para aplicação como materiais estruturais em altas temperaturas na indústria aeroespacial. Por esse objetivo, diversos estudos foram já publicados por nosso grupo abrangendo os sistemas ternários limítrofes do quinário Al-Nb-Ti-V-Zr, como os relacionados ao sistema Al-Nb-V: i - Seção isotérmica a 1200°C proposta por Santos *et al.* (2020a), ii – Projeção *liquidus* proposta por Santos *et al.* (2020b) e iii – Modelagem termodinâmica proposta por Santos *et al.* (2021). Outros sistemas envolvendo Ta e Cr também foram estudados, como o Al-Ti-Zr e Al-Ta-V, sendo propostas duas projeções *liquidus* por Abreu *et al.* (2020) e Abreu *et al.* (2023), assim como uma outra projeção *liquidus* envolvendo o sistema Al-Cr-V proposta por Barros *et al.* (2022). Sendo assim, torna-se importante e justificável a continuação dos estudos dos ternários, entre eles o sistema Al-V-Zr que é um dos outros ternários limítrofes do sistema multicomponentes Al-Cr-Nb-Ta-Ti-V-Zr.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Investigar experimentalmente o sistema ternário Al-V-Zr para assim entender melhor as relações de fases do sistema, visando o desenvolvimento de HEAs.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Propor uma projeção *liquidus* para o sistema Al-V-Zr;
- Complementar os estudos realizados durante o mestrado para propor uma seção isotérmica do sistema ternário Al-V-Zr a 1200°C.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 DIAGRAMAS DE FASES BINÁRIOS

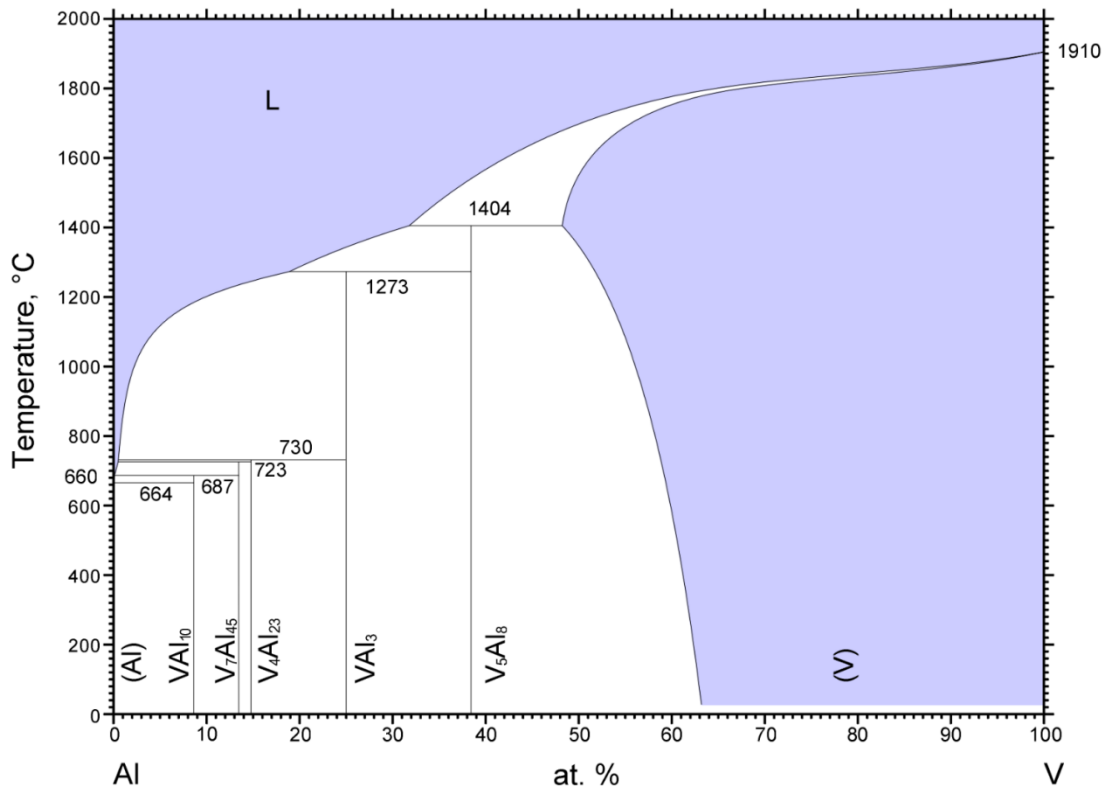
O desenvolvimento de novas ligas, particularmente das HEAs para aplicação em altas temperaturas, está intimamente relacionado com o estudo das relações de fases nos sistemas binários e ternários. O conhecimento sobre estes sistemas pode direcionar as pesquisas para as composições que geram uma microestrutura formada por uma única fase em solução sólida desordenada. Levando isso em consideração, é conveniente revisarmos os diagramas de fases limítrofes do sistema.

3.1.1 O Sistema Al-V

Atualmente, no sistema Al-V, existem 5 aluminetos estáveis – VAl_{10} , V_7Al_{45} , V_4Al_{23} , VAl_3 e V_5Al_8 – formados por transformações do tipo peritéticas. Um dos estudos que propuseram um diagrama completo para o sistema foi realizado por Richter e Ipsier (2000), sugerindo que os compostos VAl_3 e V_5Al_8 apresentam um intervalo de solubilidade.

Gong *et al.* (2004) utilizaram os resultados de Richter e Ipsier (2000) para propor uma modelagem termodinâmica para o sistema. Na Figura 5, está mostrado o diagrama proposto por Gong *et al.* (2004), na Tabela 1 estão apresentadas as transformações invariantes existentes no sistema, e as informações cristalográficas das fases estão mostradas na Tabela 2. Nota-se uma grande solubilidade de Al na fase (V) (46 %at. Al em 1404°C), comportamento favorável para aplicação em HEAs. O sistema foi também estudado por Huber e Richter (2010) que propuseram a estabilidade de um novo composto intermetálico, AlV, em temperaturas próximas a 500°C, porém nenhum outro estudo confirmou a estabilidade dessa fase. Recentemente, o sistema foi novamente modelado termodinamicamente por Lindahl *et al.* (2015) e Kroupa *et al.* (2017), apresentando resultados semelhantes aos estudos anteriores ao indicarem solubilidade para o composto V_5Al_8 além da grande solubilidade de Al na fase (V).

Figura 5 – Diagrama de fases reavaliado do sistema Al-V



Fonte: Gong *et al.* (2004)

Tabela 1 – Transformações invariantes no sistema Al-V

| Transformação | Temp °C | Tipo |
|---|------------|------------|
| $Al (100 \%at. Al) \leftrightarrow L$ | 660 | Fusão |
| $V (0 \%at. Al) \leftrightarrow L$ | 1910 | Fusão |
| $L + V_7Al_{45} \leftrightarrow VAl_{10}$ | 687 | Peritética |
| $L + (V) \leftrightarrow V_5Al_8$ | 1404 | Peritética |
| $L + V_5Al_8 \leftrightarrow VAl_3$ | 1273 | Peritética |
| $L + V_4Al_{23} \leftrightarrow V_7Al_{45}$ | 723 | Peritética |
| $L + VAl_{10} \leftrightarrow (Al)$ | 664 | Peritética |
| $L + VAl_3 \leftrightarrow V_4Al_{23}$ | 730 | Peritética |

Fonte: Gong *et al.* (2004)

Tabela 2 – Informações cristalográficas das fases sólidas estáveis no sistema Al-V

| Fase | Protótipo | Símbolo Pearson | Grupo Espacial | Parâmetro de Rede (nm) |
|-------------------------------------|---------------------------------|-----------------|---------------------------|--|
| (Al) | Cu | <i>cF4</i> | <i>Fm-3m</i> | a=0,40497 b=0,40497 c=0,40497 |
| VAl₁₀ | VAl ₁₀ | <i>cF176</i> | <i>Fd-3m</i> | a=1,4492 b=1,4492 c=1,4492 |
| V₇Al₄₅ | V ₇ Al ₄₅ | <i>mS104</i> | <i>C12/m1</i> | a=2,0827 b=0,7621 c=1,1081 $\beta = 128.92$ |
| V₄Al₂₃ | V ₄ Al ₂₃ | <i>hP54</i> | <i>P6₃/mmc</i> | a=0,7692 b=0,7692 c=1,704 |
| VAl₃ | TiAl ₃ | <i>tI8</i> | <i>I4/mmm</i> | a=0,3778 b=0,3778 c=0,8324 |
| V₅Al₈ | Cu ₅ Zn ₈ | <i>cI52</i> | <i>I-43m</i> | a=0,9234 b=0,9234 c=0,9234 |
| (V) | W | <i>cI2</i> | <i>Im-3m</i> | a=0,306 b=0,306 c=0,306 |

Fonte: Villars e Calvert (1997)

3.1.2 O Sistema Al-Zr

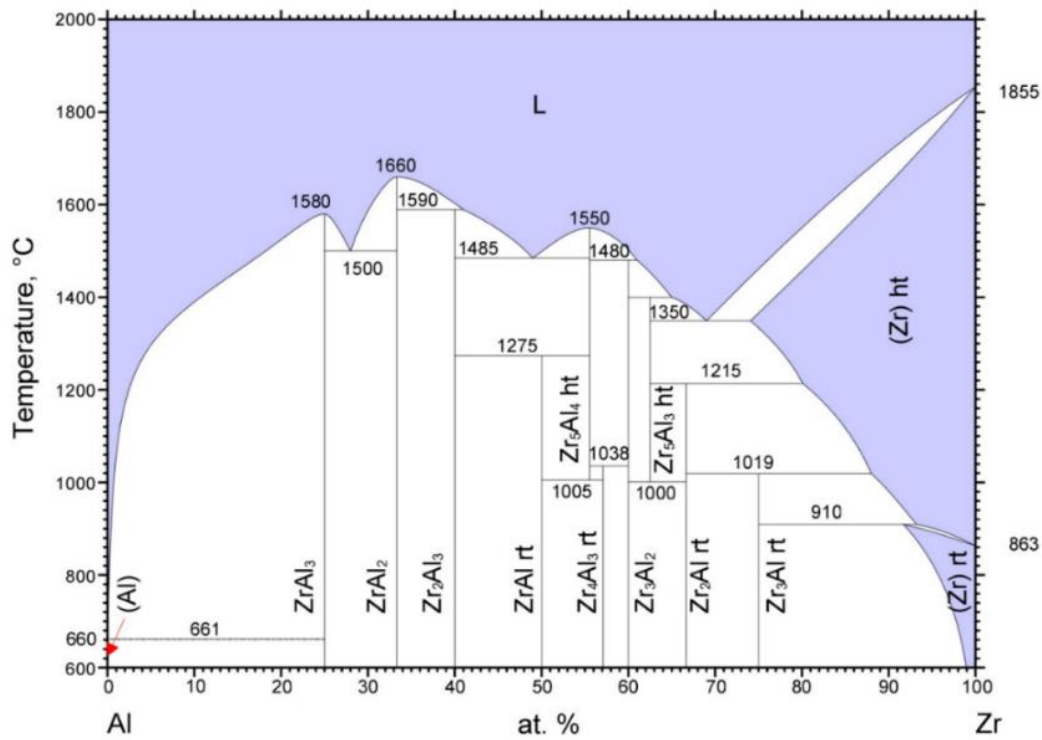
O diagrama de fases proposto por Okamoto (2002) é mostrado na Figura 6 e as transformações de fases existentes são listadas na Tabela 3. As informações cristalográficas das fases sólidas estáveis estão apresentadas na Tabela 4.

No sistema Al-Zr, dez compostos intermetálicos são considerados estáveis: Zr₃Al, Zr₂Al, Zr₅Al₃, Zr₃Al₂, Zr₄Al₃, Zr₅Al₄, ZrAl, Zr₂Al₃, ZrAl₂ e ZrAl₃, todos eles sendo considerados estequiométricos. Uma compilação dos dados da literatura foi realizada por Murray e Peruzzi (1992) que propuseram o primeiro diagrama completo. O sistema foi modelado termodinamicamente por Fischer e Colinet (2015) que consideraram a solubilidade máxima de 25 %at. Al no (Zr) ht, e a fase (Zr) rt solubilizando em torno de 7 %at. Al. A grande solubilidade de alumínio na fase (Zr) ht em altas temperaturas é algo desejável para aplicações envolvendo HEAs, pois aumenta a probabilidade da formação de uma solução sólida desordenada estável.

Na avaliação termodinâmica feita por Fischer e Colinet (2015), os compostos Zr₂Al₃, Zr₃Al₂ e Zr₅Al₃ formam-se por transformação do tipo peritética, os compostos ZrAl₃, ZrAl₂ e Zr₅Al₄ formam-se congruentemente a partir da fase líquida, e os compostos Zr₃Al, Zr₂Al,

Zr_4Al_3 e $ZrAl$ formam-se por uma transformação do tipo peritetóide. O composto $ZrAl_2$ – fase de Laves C14 – apresenta estabilidade em uma faixa maior de temperatura, sendo estável até 1660°C o que deve refletir em sua estabilidade relativa no ternário. Os autores Nandedkar e Delavignette (1982) identificaram o composto Zr_5Al_3 rt (estrutura hexagonal e protótipo Mn_5Si_3) como estável no binário Al-Zr. Porém, na literatura atual, o sistema somente apresenta a fase Zr_5Al_3 ht (estrutura tetragonal e protótipo W_5Si_3) como estável, tendo a fase de baixa temperatura sido considerada estabilizada por átomos intersticiais. Um estudo realizado por Kim *et al.* (1988) avaliou a estabilização da fase Zr_5Al_3 rt por intersticiais e, segundo os autores, a fase hexagonal é formada pela transformação da fase Zr_5Al_3 ht que se forma a partir do líquido e pela contaminação com átomos intersticiais, ocorre a mudança para a variável polimórfica Zr_5Al_3 rt.

Figura 6 – Diagrama de fases do sistema Al-Zr



Fonte: Okamoto (2002)

Tabela 3 – Transformações invariantes no sistema Al-Zr

| Transformação | Temp °C | Tipo |
|---|--------------------|-------------|
| $\text{Al} \leftrightarrow \text{L}$ | 660 | Fusão |
| $\text{Zr} \leftrightarrow \text{L}$ | 1855 | Fusão |
| $\text{L} \leftrightarrow \text{Zr}_2\text{Al}_3 + \text{Zr}_5\text{Al}_4$ | 1485 | Eutética |
| $\text{Zr}_2\text{Al}_3 + \text{Zr}_5\text{Al}_4 \leftrightarrow \text{ZrAl}$ | 1275 | Peritetóide |
| $\text{L} + \text{ZrAl}_2 \leftrightarrow \text{Zr}_2\text{Al}_3$ | 1590 | Peritética |
| $\text{L} \leftrightarrow \text{ZrAl}_2$ | 1660 | Congruente |
| $\text{L} \leftrightarrow \text{ZrAl}_3 + \text{ZrAl}_2$ | 1500 | Eutética |
| $\text{L} \leftrightarrow \text{ZrAl}_3$ | 1580 | Congruente |
| $\text{L} + \text{ZrAl}_3 \leftrightarrow (\text{Al})$ | 661 | Peritética |
| $\text{Zr}_5\text{Al}_4 \leftrightarrow \text{ZrAl} + \text{Zr}_4\text{Al}_3 \text{ rt}$ | 1005 | Eutetóide |
| $\text{L} \leftrightarrow \text{Zr}_5\text{Al}_4$ | 1550 | Congruente |
| $\text{Zr}_2\text{Al} + (\text{Zr}) \text{ ht} \leftrightarrow \text{Zr}_3\text{Al}$ | 1019 | Peritetóide |
| $\text{Zr}_5\text{Al}_4 \text{ rt} + \text{Zr}_3\text{Al}_2 \leftrightarrow \text{Zr}_4\text{Al}_3$ | 1040 | Peritetóide |
| $\text{L} + \text{Zr}_5\text{Al}_4 \leftrightarrow \text{Zr}_3\text{Al}_2$ | 1480 | Peritética |
| $\text{L} + \text{Zr}_3\text{Al}_2 \leftrightarrow \text{Zr}_5\text{Al}_3$ | 1400 | Peritética |
| $\text{Zr}_5\text{Al}_3 \leftrightarrow \text{Zr}_3\text{Al}_2 + \text{Zr}_2\text{Al}$ | 1000 | Eutetóide |
| $\text{Zr}_5\text{Al}_3 + (\text{Zr}) \text{ ht} \leftrightarrow \text{Zr}_2\text{Al}$ | 1215 | Peritetóide |
| $\text{L} \leftrightarrow \text{Zr}_5\text{Al}_3 + (\text{Zr}) \text{ ht}$ | 1350 | Eutética |
| $\text{Zr}_3\text{Al} + (\text{Zr}) \text{ ht} \leftrightarrow (\text{Zr}) \text{ rt}$ | 910 | Peritetóide |

Fonte: Okamoto (2002)

Tabela 4 – Informações cristalográficas das fases sólidas estáveis no sistema Al-Zr

| Fase | Protótipo | Símbolo Pearson | Grupo Espacial | Parâmetro de Rede (nm) |
|------------------------------------|---------------------------------|-----------------|---------------------------|-------------------------------------|
| (Al) | Cu | <i>cF4</i> | <i>Fm-3m</i> | a=0,40497 b=0,40497 c=0,40497 |
| (Zr) ht | W | <i>cI2</i> | <i>Im-3m</i> | a=0,3614 b=0,3614 c=0,3614 |
| ZrAl ₃ | ZrAl ₃ | <i>tI16</i> | <i>I4/mmm</i> | a=0,3999 b=0,3999 c=1,7283 |
| ZrAl ₂ | MgZn ₂ | <i>hP12</i> | <i>P6₃/mmc</i> | a=0,5282 b=0,5282 c=0,8448 |
| Zr ₂ Al ₃ | Zr ₂ Al ₃ | <i>oF40</i> | <i>Fdd2</i> | a=0,9601 b=1,3906 c=0,5574 |
| ZrAl rt | TiI | <i>oS8</i> | <i>Cmcm</i> | a=0,3353 b=1,0866 c=0,4266 |
| Zr ₅ Al ₄ ht | Ti ₅ Ga ₄ | <i>hP18</i> | <i>P6₃/mcm</i> | a=0,8447 b=0,8447 c=0,5810 |
| Zr ₄ Al ₃ rt | Zr ₄ Al ₃ | <i>hP7</i> | <i>P6/mmm</i> | a=0,5433 b=0,5433 c=0,5390 |
| Zr ₃ Al ₂ | Zr ₃ Al ₂ | <i>tP20</i> | <i>P4₂/mnm</i> | a=0,7630 b=0,7630 c=0,6998 |
| Zr ₅ Al ₃ ht | W ₅ Si ₃ | <i>tI32</i> | <i>I4/mcm</i> | a=1,1049 b=1,1049 c=0,5396 |
| Zr ₅ Al ₃ rt | Mn ₅ Si ₃ | <i>hP16</i> | <i>P6₃/mcm</i> | a=0,8181 b=0,8181 c=0,5682 |
| Zr ₂ Al rt | Co _{1.75} Ge | <i>hP6</i> | <i>P6₃/mmc</i> | a=0,4889 b=0,4889 c=0,5925 |
| Zr ₃ Al rt | Cu ₃ Au | <i>cP4</i> | <i>Pm-3m</i> | a=0,4392 b=0,4392 c=0,4392 |
| (Zr) rt | Mg | <i>hP2</i> | <i>P6₃/mmc</i> | a=0,3247 b=0,3247 c=0,5177 |

Fonte: Villars e Calvert (1997)

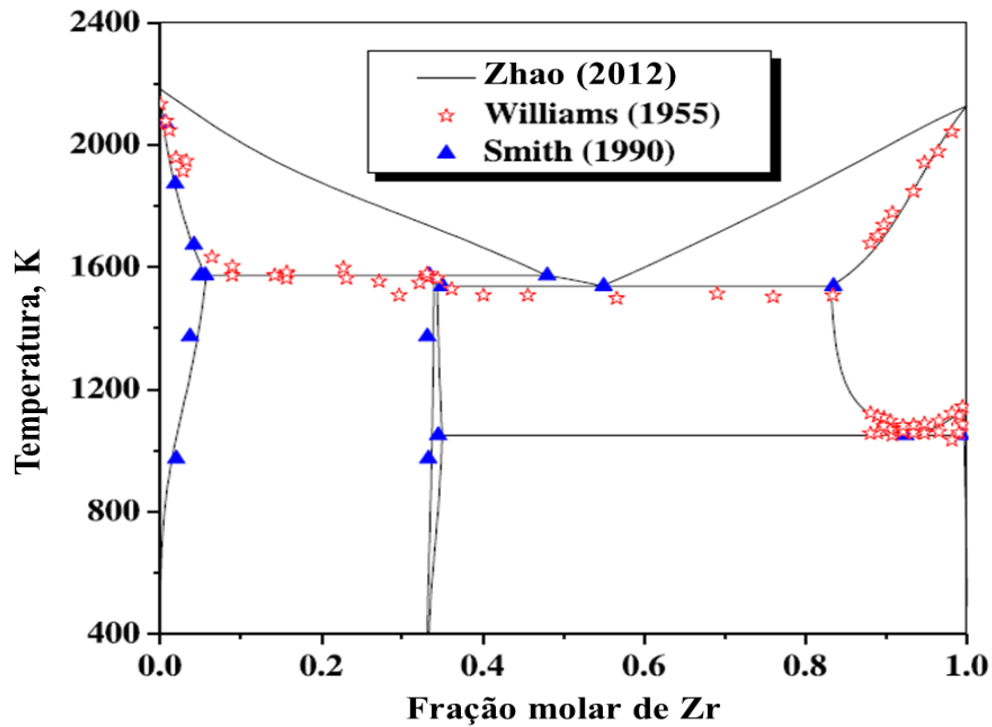
3.1.3 O Sistema V-Zr

Os primeiros estudos do sistema V-Zr foram realizados por Rostoker e Yamamoto (1954) propondo um diagrama parcial do sistema. Posteriormente, Williams (1955) fez a primeira proposta de um diagrama completo para o sistema e Petrova (1962) estudou a região de (Zr) ht. Todas as informações foram compiladas por Smith (1990), que propôs um novo diagrama de fases completo para o sistema. Observa-se, no diagrama do sistema V-Zr proposto por Zhao (2012), Figura 7, a existência de três transformações invariantes, uma de natureza eutética $L \leftrightarrow \text{ZrV}_2 + (\text{Zr}) \text{ ht}$, uma eutetóide $(\text{Zr}) \text{ ht} \leftrightarrow \text{ZrV}_2 + (\text{Zr}) \text{ rt}$ e uma peritética $L + (\text{V}) \leftrightarrow \text{ZrV}_2$. Na Tabela 5 estão apresentadas as transformações invariantes do sistema e as informações cristalográficas das fases sólidas estáveis estão listadas na Tabela 6.

O sistema V-Zr é o binário mais simples do ternário Al-V-Zr, apresentando cinco fases estáveis – L, (V), ZrV_2 , (Zr) rt e (Zr) ht, tendo apenas um composto intermetálico não estequiométrico ZrV_2 , fase de Laves C15, cujos limites de solubilidade foram investigados por Štrof *et al.* (2014).

A primeira modelagem termodinâmica do sistema foi feita por Servant (2005), utilizando os resultados de Smith (1990), porém em sua descrição o composto ZrV_2 foi considerado estequiométrico. Posteriormente, Zhao *et al.* (2012) utilizaram os dados de Williams (1955) e Smith (1990) para modelar o sistema V-Zr, reproduzindo os equilíbrios próximos dos propostos experimentalmente. Um estudo recente realizado por Cui *et al.* (2016), no qual foi realizada novamente uma modelagem de todo o sistema, realizando também experimentos críticos, reproduziu o sistema de maneira próxima aos resultados dos estudos experimentais, descrevendo um intervalo de solubilidade no composto ZrV_2 . Em um estudo feito por Voroshilov e Kuz'ma (1967), ao avaliarem o ternário B-V-Zr a 900°C, foi reportada a existência de um composto com estequiometria VZr_2 e protótipo Ti_2Ni , nenhum outro estudo tendo mostrado, até então, a existência de um composto com essa estequiometria no sistema binário V-Zr. Estudos posteriores como os de Khyzhun *et al.* (2012), Lototsky *et al.* (2005) e Zavaliy (1999) investigaram uma fase de tipo Ti_2Ni estabilizada por oxigênio com estequiometria $\text{Zr}_3\text{V}_3\text{O}_x$ ($x=0-1$).

Figura 7 – Diagrama de fases do sistema V-Zr



Fonte: Adaptado de Zhao (2012)

Tabela 5 – Transformações invariantes no sistema V-Zr

| Transformação | Temp ^o C | Tipo |
|--------------------------------------|---------------------|------------|
| V ↔ L | 1910 (2183 K) | Fusão |
| Zr ↔ L | 1855 (2128 K) | Fusão |
| (Zr) ht ↔ ZrV ₂ + (Zr) rt | 777 (1050 K) | Eutetóide |
| L + (V) ↔ ZrV ₂ | 1300 (1573 K) | Peritética |
| L ↔ ZrV ₂ + (Zr) ht | 1265 (1538 K) | Eutética |

Fonte: Zhao (2012)

Tabela 6 – Informações cristalográficas das fases sólidas estáveis no sistema V-Zr

| Fase | Protótipo | Símbolo Pearson | Grupo Espacial | Parâmetro de Rede (nm) |
|------------------|-------------------|-----------------|---------------------------|----------------------------------|
| (Zr) rt | Mg | <i>hP2</i> | <i>P6₃/mmc</i> | a=0,3247 b=0,3247 c=0,5177 |
| (Zr) ht | W | <i>cI2</i> | <i>Im-3m</i> | a=0,3614 b=0,3614 c=0,3614 |
| ZrV ₂ | MgCu ₂ | <i>cF24</i> | <i>Fd-3m O2</i> | a=0,743 b=0,743 c=0,743 |
| (V) | W | <i>cI2</i> | <i>Im-3m</i> | a=0,306 b=0,306 c=0,306 |

Fonte: Villars e Calvert (1997)

3.2 SISTEMA TERNÁRIO Al-V-Zr

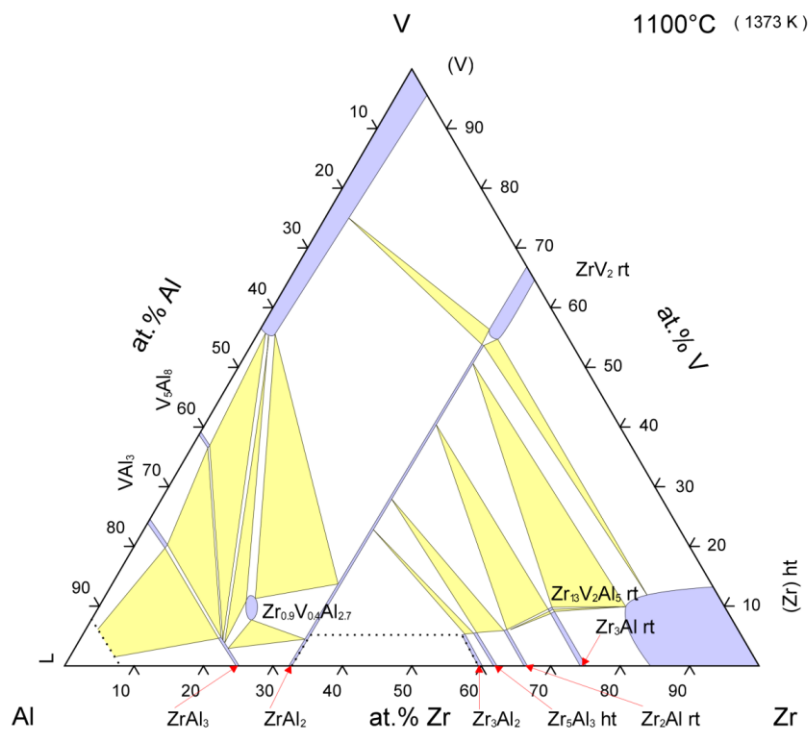
A primeira avaliação do sistema Al-V-Zr foi feita por Raman (1966), propondo uma seção isotérmica a 1100°C, mostrada na Figura 8(a), obtida a partir de caracterização microestrutural de amostras tratadas por 6 dias usando difratometria de raios X. O autor propôs a existência de dois compostos ternários: Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7} (de estrutura *cP4*, protótipo Cu₃Au) e Zr₁₃V₂Al₅ (de estrutura e protótipo desconhecida), uma baixa solubilidade de Zr na solução sólida rica em V e uma grande solubilidade de V em substituição ao Al na fase ZrAl₂, sua composição global chegando a aproximadamente 52 %at. V, e uma solubilidade considerável de Al (composição global de aprox. 10 %at. Al) em substituição ao vanádio na fase ZrV₂. Todos os compostos intermetálicos apresentam-se a Al constante (exceto ZrAl₂ e ZrV₂), com substituição mútua de V e Zr nestas fases. O autor não indicou os equilíbrios de fase envolvendo os compostos Zr₂Al₃, ZrAl e Zr₅Al₄ que são considerados estáveis no binário a 1100°C.

Uma revisão dos resultados foi feita por Guzei (1993), mostrada na Figura 8(b), que adaptou a seção isotérmica proposta por Raman (1966) a 1100°C, modificando os limites de solubilidade de alguns campos monofásicos. Na proposta de Guzei (1993), nota-se uma diminuição da solubilidade de Zr na solução sólida rica em V, porém o campo (Zr) ht foi pouco modificado. A fase Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7} é proposta como estequiométrica, enquanto no estudo de Raman (1966) essa mesma fase é representada por um campo de solubilidade dos três elementos. Na proposta de Guzei (1993), a fase Zr₁₃V₂Al₅ apresenta substituição de Zr por V e no estudo de Raman (1966) observa-se uma composição estequiométrica. A fase

ZrV_2 é proposta como estequiométrica em Zr na avaliação de Guzei (1993), enquanto no estudo de Raman (1966) a mesma fase admite uma solubilidade não negligenciável de Zr em relação à estequiometria ideal.

Um estudo realizado por Gangberg, Nowotony e Benesovsky (1965) propôs a estabilidade de um composto ternário de estequiometria $AlVZr$, fase de Laves C14 com protótipo $MgZn_2$, porém o composto sugerido por eles possui a mesma estrutura da fase $ZrAl_2$, portanto tratando-se da mesma fase, dentro do campo de solubilidade de V segundo a proposta de Raman (1966).

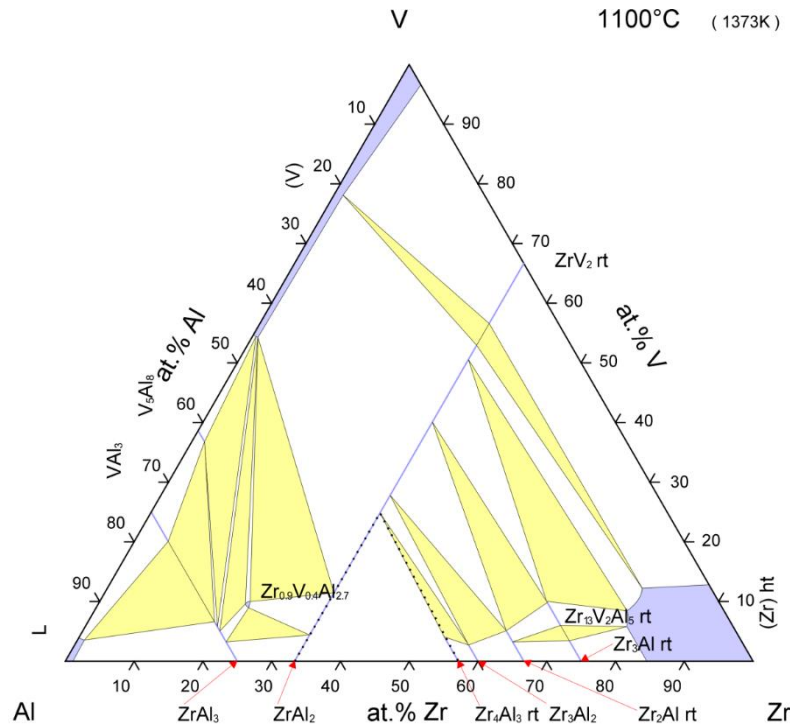
Figura 8 – Seções isotérmicas a 1100°C do sistema Al-V-Zr
(a)



(continua)

(conclusão)

(b)



Fonte: (a) Raman (1966)
(b) Guzei (1993)

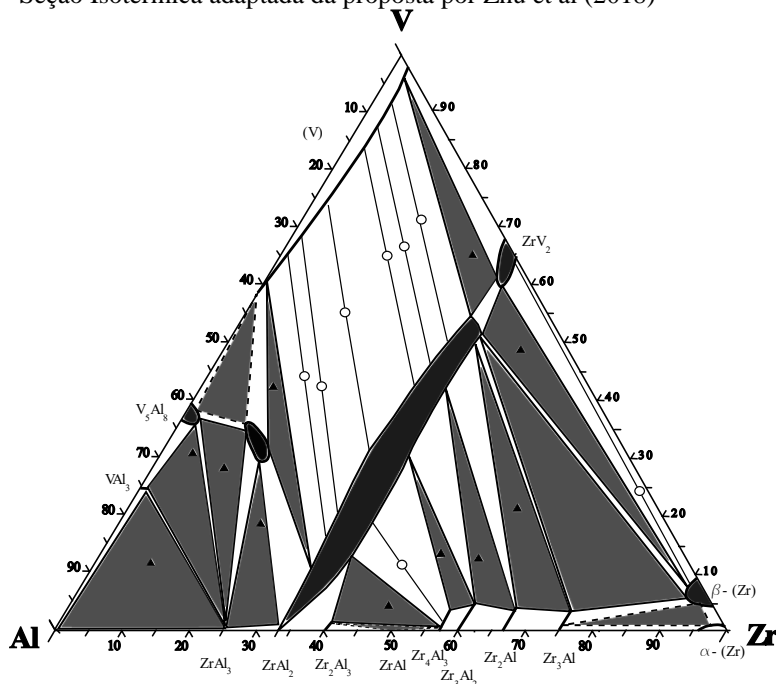
O sistema ternário também foi estudado por Zhu *et al.* (2018) que propuseram a seção isotérmica a 800°C, apresentada na

Figura 9, utilizando resultados de caracterização microestrutural (MEV/EDS, DRX) de amostras tratadas por 60 dias. Nesse estudo, as duas fases ternárias $Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7}$ e $Zr_{13}V_2Al_5$ rt propostas por Raman (1966) não foram observadas, porém uma nova fase ternária T com estrutura cristalina não determinada e composição aproximada de 55Al-35V-10Zr foi identificada, mostrando assim uma predisposição do sistema para existência de fases ternárias. Zhu *et al.* (2018) relataram também a grande solubilidade de V na fase $ZrAl_2$, em concordância com Raman (1966), porém indicaram que esta fase possui solubilidade não negligenciável de Zr em relação à estequiometria ideal. Diferentemente da proposta de Raman (1966), todos os aluminetos de Zr são indicados a Zr constante, com substituição mútua de Al e V nestes compostos. O autor indicou os equilíbrios de fase envolvendo os compostos Zr_2Al_3 , $ZrAl$ e Zr_4Al_3 que são considerados estáveis no binário a 800°C.

Barros (2018) propôs uma seção isotérmica do sistema a 1200°C, apresentada na Figura 10, indicando modificações em algumas das relações de fases propostas pelos estudos anteriores a partir de resultados de caracterização microestrutural (MEV-EDS, DRX) de 16

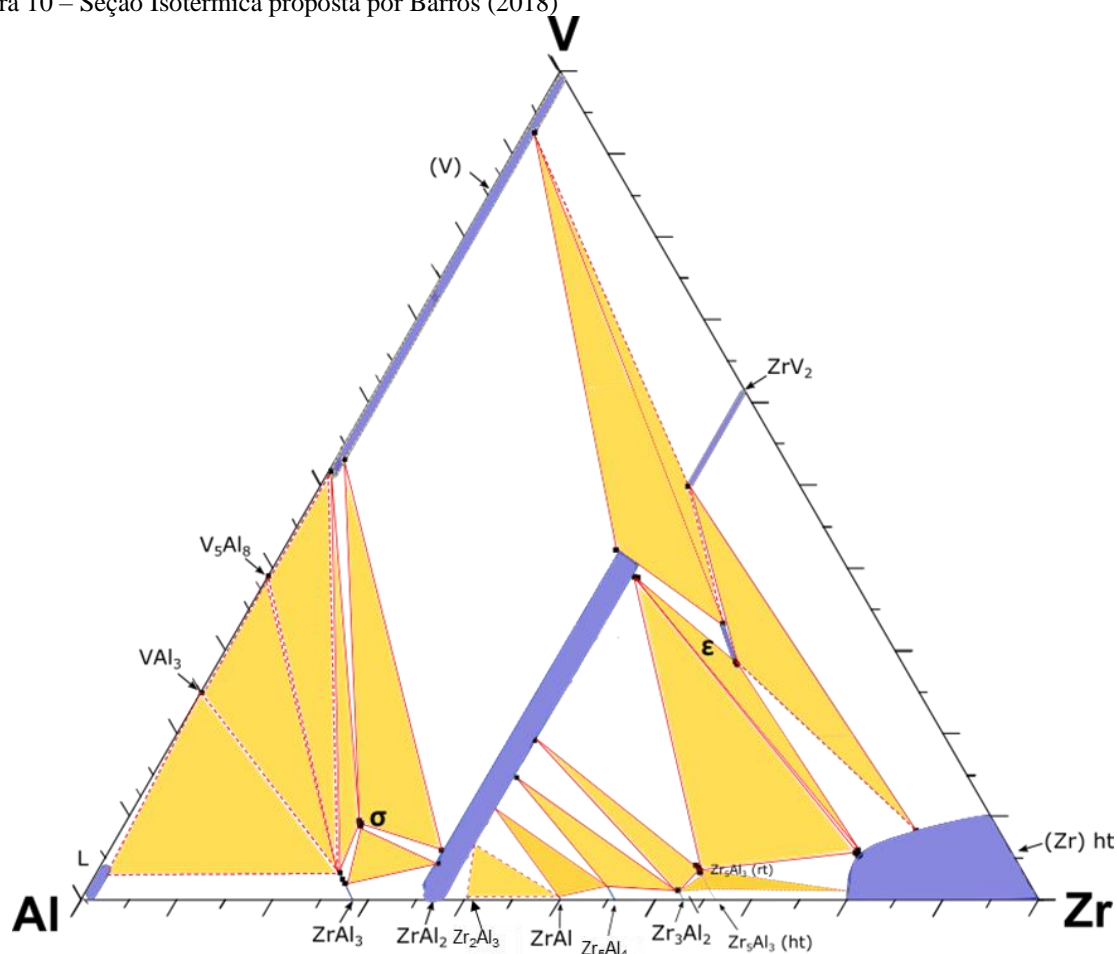
amostras tratadas termicamente por 10 dias. Os resultados indicaram a existência de uma nova fase ternária, denominada por ϵ , não reportada em nenhum estudo anterior, com protótipo Ti_2Ni , a mesma fase observada nos estudos de Voroshilov e Kuz'ma (1967) no binário V-Zr. Como discutido na revisão deste binário, as mais recentes avaliações do sistema não indicam a estabilidade dessa fase como binária, tendo sido considerada ser estabilizada por impurezas intersticiais que contaminaram as amostras em seu processo de produção. Barros (2018) considerou a possibilidade do alumínio exercer a mesma função estabilizadora desta fase no ternário. Em algumas de suas amostras, foi também observada a fase Zr_5Al_3 rt (protótipo $Mn_5Si_3 - D8_8$), considerada metaestável no binário Al-Zr. De forma semelhante à fase ϵ , Barros (2018) considerou a hipótese de ser outra nova fase ternária estabilizada pela adição de vanádio. Os aluminetos de Zr (exceto $ZrAl_2$) foram observados como estequiométricos em relação ao Al, com substituição de Zr por V seguindo a proposta de Raman (1966) ao invés da proposta de Zhu *et al.* (2018), porém sem ter determinado as composições desses aluminetos no binário. É importante ressaltar que as composições de todas as amostras apresentam desvio composicional superestimando o Zr em aproximadamente 3 %at. Por outro lado, o autor concorda com Zhu *et al.* (2018) a respeito da solubilidade não negligenciável de Zr na fase $ZrAl_2$. O autor indicou os equilíbrios de fase envolvendo os compostos $ZrAl$ e Zr_5Al_4 que são considerados estáveis no binário a $1200^\circ C$.

Figura 9 – Seção Isotérmica adaptada da proposta por Zhu et al (2018)



Fonte: Adaptado de Zhu (2018)

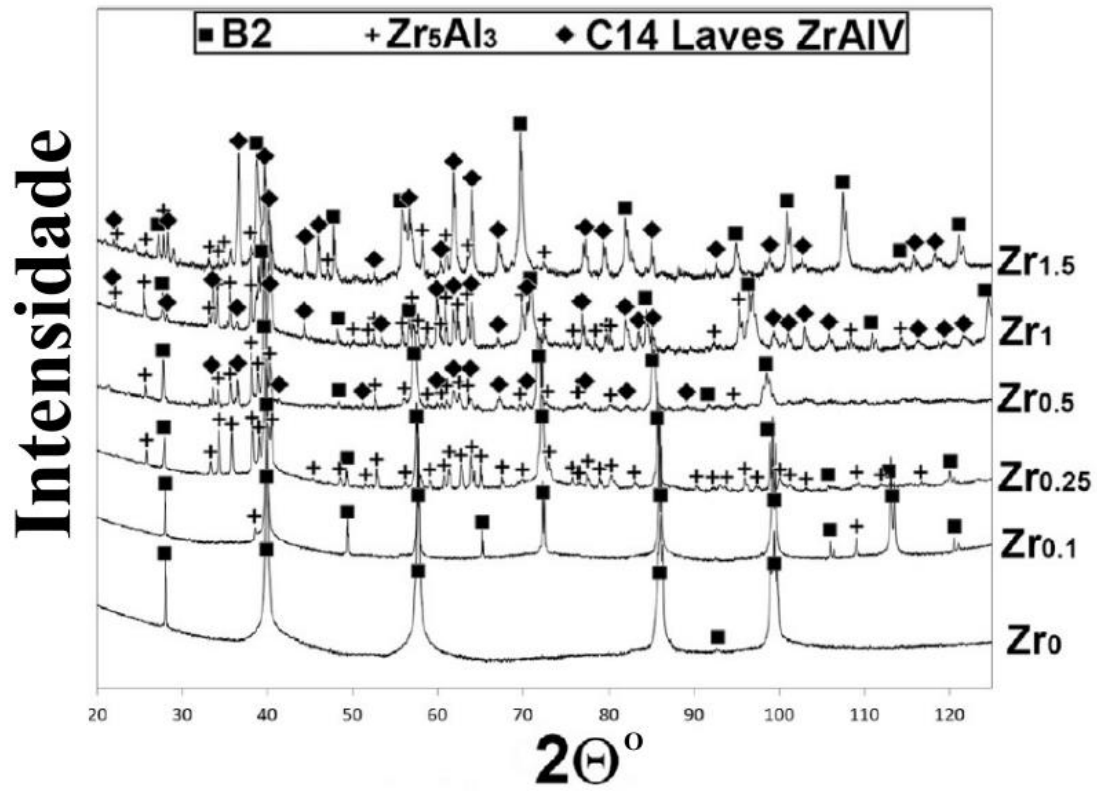
Figura 10 – Seção Isotérmica proposta por Barros (2018)



Fonte: Barros (2018)

Um estudo publicado por Yurchenko *et al.* (2017) avaliou a influência da adição de Zr em HEAs contendo AlNbTiVZr_x ($x=0$ a $1,5$) em ligas tratadas a 1200°C por 24 horas. Na Figura 11, são apresentados os difratogramas do estudo onde podemos destacar alguns resultados: a) Com o aumento no teor de Zr nas ligas, observa-se a tendência de formação de um equilíbrio envolvendo (Zr) ht, Zr_5Al_3 rt e ZrAl_2 , apresentados na Figura 11 respectivamente como B2, Zr_5Al_3 e C14 Laves ZrAlV , sendo um dos equilíbrios de fases propostos por Barros (2018) no ternário Al-V-Zr. b) No extremo de adição de Zr, amostra $\text{AlNbTiVZr}_{1,5}$, aparecem picos não identificados no DRX, podendo corresponder à fase ϵ proposta por Barros (2018), pertencente ao equilíbrio entre (Zr) ht, ZrAl_2 e ϵ , reportado por Barros (2018). O estudo de Yurchenko *et al.* (2017) corrobora a importância do estudo do sistema Al-V-Zr para o desenvolvimento de HEAs AlNbTiVZr , onde foram observadas algumas das relações de fases presentes no sistema ternário Al-V-Zr.

Figura 11 – Resultados de DRX no estudo de Yurchenko et al (2017)

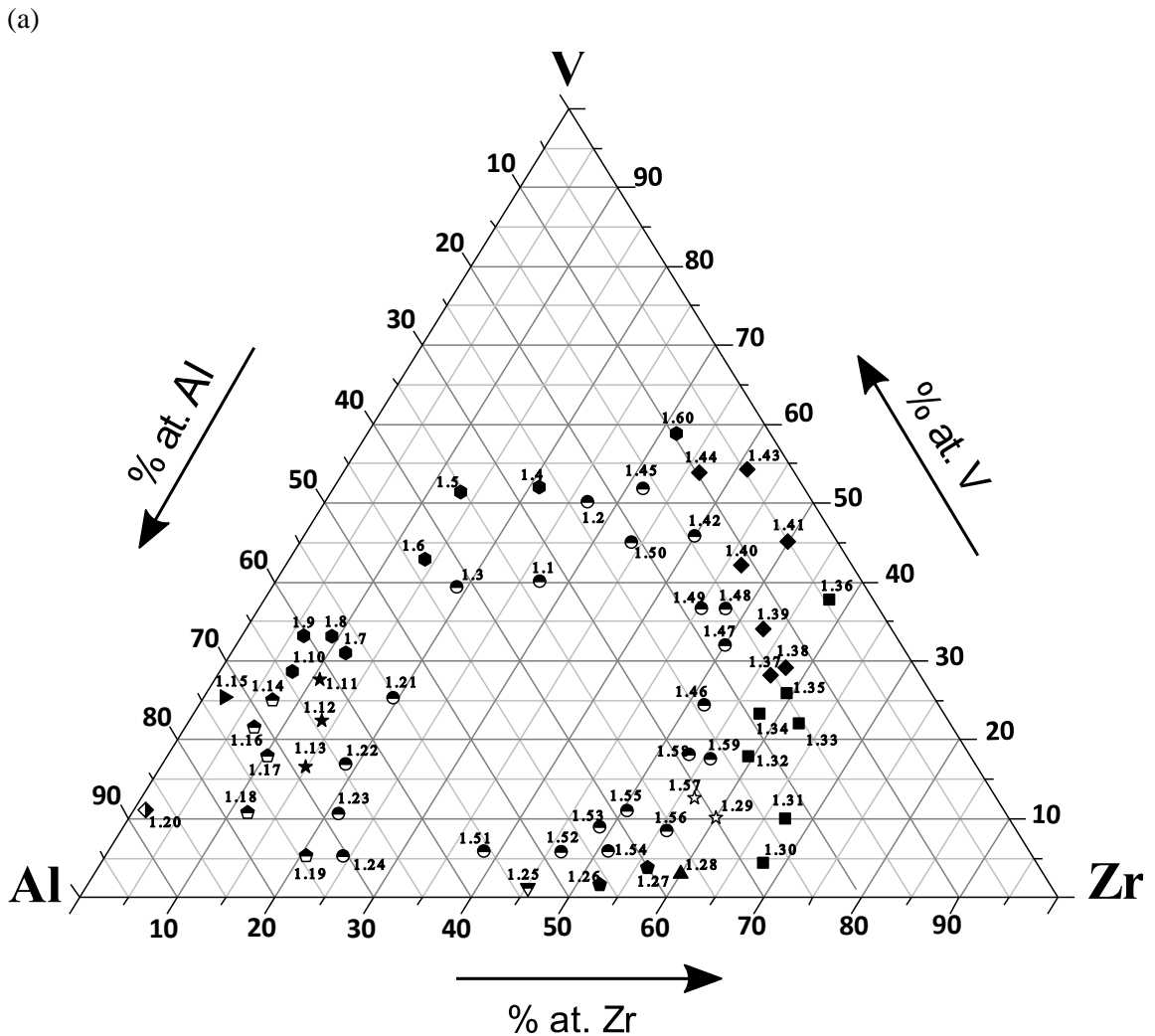


Fonte: Adaptado de Yurchenko *et al* (2017)

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Na Figura 12(a), estão indicadas as amostras utilizadas para a determinação da projeção *liquidus*. Em função do desvio de composição nas medidas por EDS observado nas amostras de Barros (2018) (superestimando os teores de Zr), foram feitas novas medidas de composição usando equipamento com calibrado com padrão físico. Na Figura 12(b), estão representadas amostras nas quais foram realizadas essas novas medidas de composição por EDS, além de novas amostras, destacadas com (*) 2.2, 2.4-2.8, 1.a-b e 2.a-b, confeccionadas para complementar os resultados obtidos na dissertação de mestrado de Barros (2018).

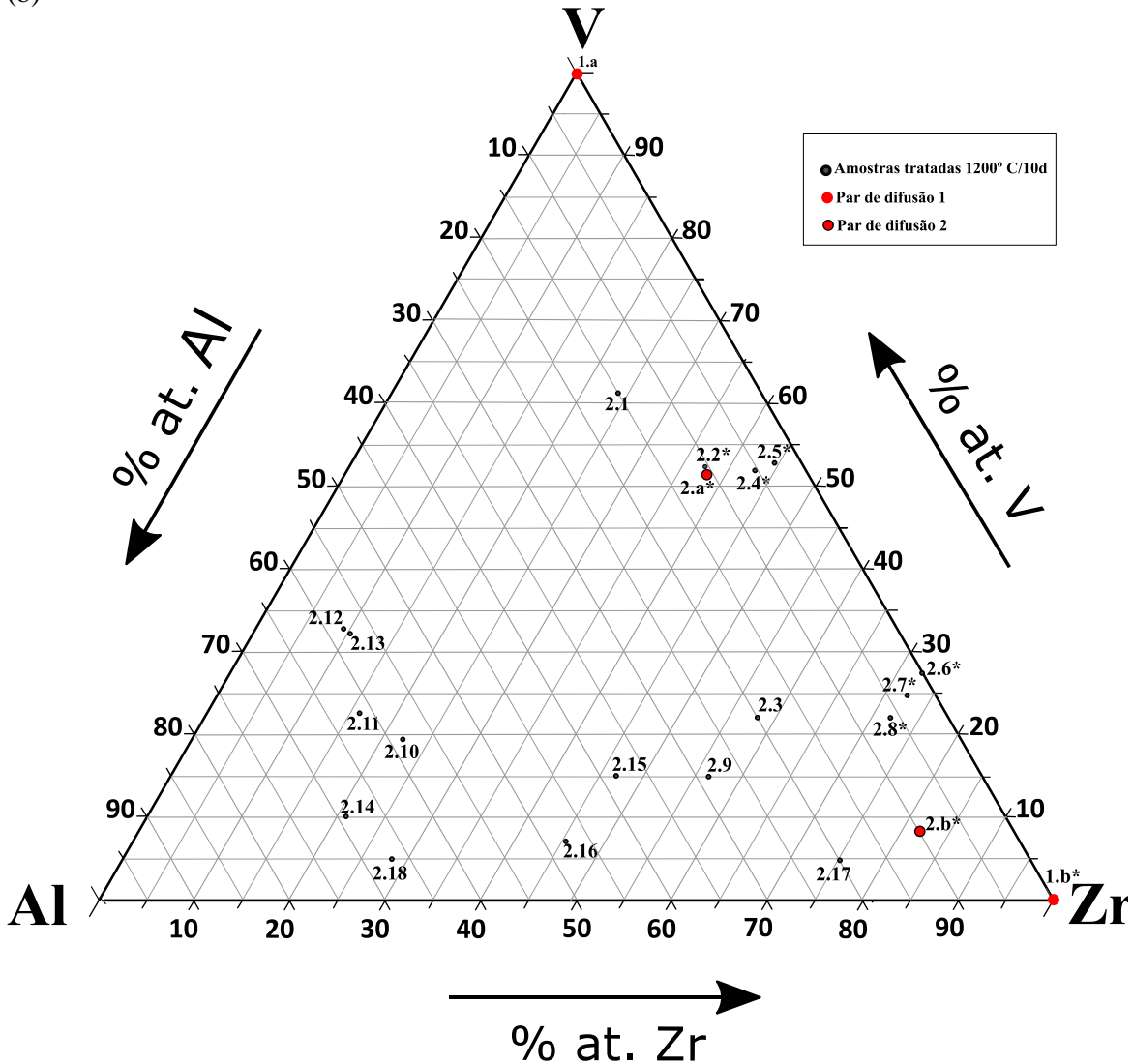
Figura 12 – Composições das amostras produzidas para o estudo do sistema Al-V-Zr. a) Amostras referentes à proposta de projeção *liquidus* e b) amostras referentes à proposta de seção isotérmica a 1200°C.



(continua)

(conclusão)

(b)



Fonte: Autoria própria

4.1 Fusão a arco

Os metais Al (min. 99,96 %p.), V (min. 99,70 %p.) e Zr (min. 99,2 %p.) foram pesados em balança de precisão de 0,1 mg. Posteriormente, as matérias-primas foram fundidas em forno a arco sob atmosfera de argônio com eletrodo não-consumível de tungstênio em cadinho de cobre refrigerado a água. Visando obter maior homogeneidade química, cada amostra foi fundida por 5 vezes, virando-a 180° após cada fusão. Antes da primeira fusão de cada amostra, foi realizado um procedimento de limpeza da atmosfera do forno a arco pelo estabelecimento de vácuo mecânico ($\sim 10^{-2}$ mbar) seguido pela injeção de argônio (grau analítico). Esse procedimento foi realizado quatro vezes com o intuito de obter

uma atmosfera com baixo teor de oxigênio/nitrogênio no interior do forno. Para minimizar ainda mais a possibilidade de presença de residuais no interior do forno, foi fundido um *getter* de titânio antes de cada uma das 5 fusões de cada amostra.

Após a fusão, as amostras foram cortadas ao meio em cortadeira de precisão usando disco de SiC e algumas delas submetidas a tratamento térmico. As duas metades foram novamente seccionadas para caracterização microestrutural por meio de DRX e MEV/EDS, tanto no estado bruto de fusão como após tratamento térmico.

4.2 Tratamento térmico

Os tratamentos térmicos foram realizados em forno tubular da marca Thermofisher, modelo Lindberg. As amostras foram encapsuladas à vácuo em tubos de sílica. Para maior proteção contra oxidação, as amostras foram envolvidas em folhas finas de zircônio antes do encapsulamento, servindo como *getter*. Os tratamentos térmicos foram feitos a 1200°C por 240 horas (10 dias), com as amostras sendo resfriadas ao ar/água ao final do processo.

4.3 Preparação metalográfica

As amostras foram embutidas a quente em baquelite para melhor manuseio nas etapas de lixamento e polimento. Após o embutimento, elas foram lixadas utilizando lixas de SiC de granulometria 300, 500, 800, 1200 e 2400 mesh, nessa ordem, em lixadeiras/politrizes com rotação de 300 RPM. Por fim, as amostras foram polidas nesses equipamentos com rotação de 600 RPM, utilizando suspensão de sílica coloidal com tamanho de partícula de 0,05 μm .

4.4 Caracterização microestrutural: MEV e EDS

Após a preparação metalográfica, as microestruturas das amostras foram caracterizadas por MEV em um equipamento de bancada, da marca HITACHI, modelo TM3000, com EDS Oxford (padrão eletrônico) para as amostras no estado bruto de fusão, assim como em um equipamento da marca Carl Zeiss, modelo EVO MA15, com EDS da marca Bruker, modelo X Flash 610 (padrão físico), para as amostras tratadas termicamente. Em ambos equipamentos, as micrografias foram obtidas no modo elétrons retroespalhados. Foram realizadas análises de EDS de campo em ampliações menores, em três regiões distintas de cada amostra, para a medição da composição química global e análises de EDS pontuais para

a medição da composição química de cada fase presente na microestrutura, realizadas em pelo menos 6 partículas de cada fase.

4.5 Caracterização microestrutural: DRX

Para análise complementar a identificação das fases presentes nas microestruturas das amostras, foram feitas medidas por difratometria de raios X utilizando o difratômetro Empyrean da empresa Panalytical. O ensaio foi realizado com radiação de Cu- α , ângulo de varredura de 10 a 90°, com passo angular de 0,02° e tempo de contagem de 150 s por passo. Os difratogramas obtidos foram analisados utilizando o software *PowderCell* (KRAUS; NOLZE, 1996) com as informações cristalográficas compiladas em Villars e Calvert (1997).

4.6 Pares de difusão

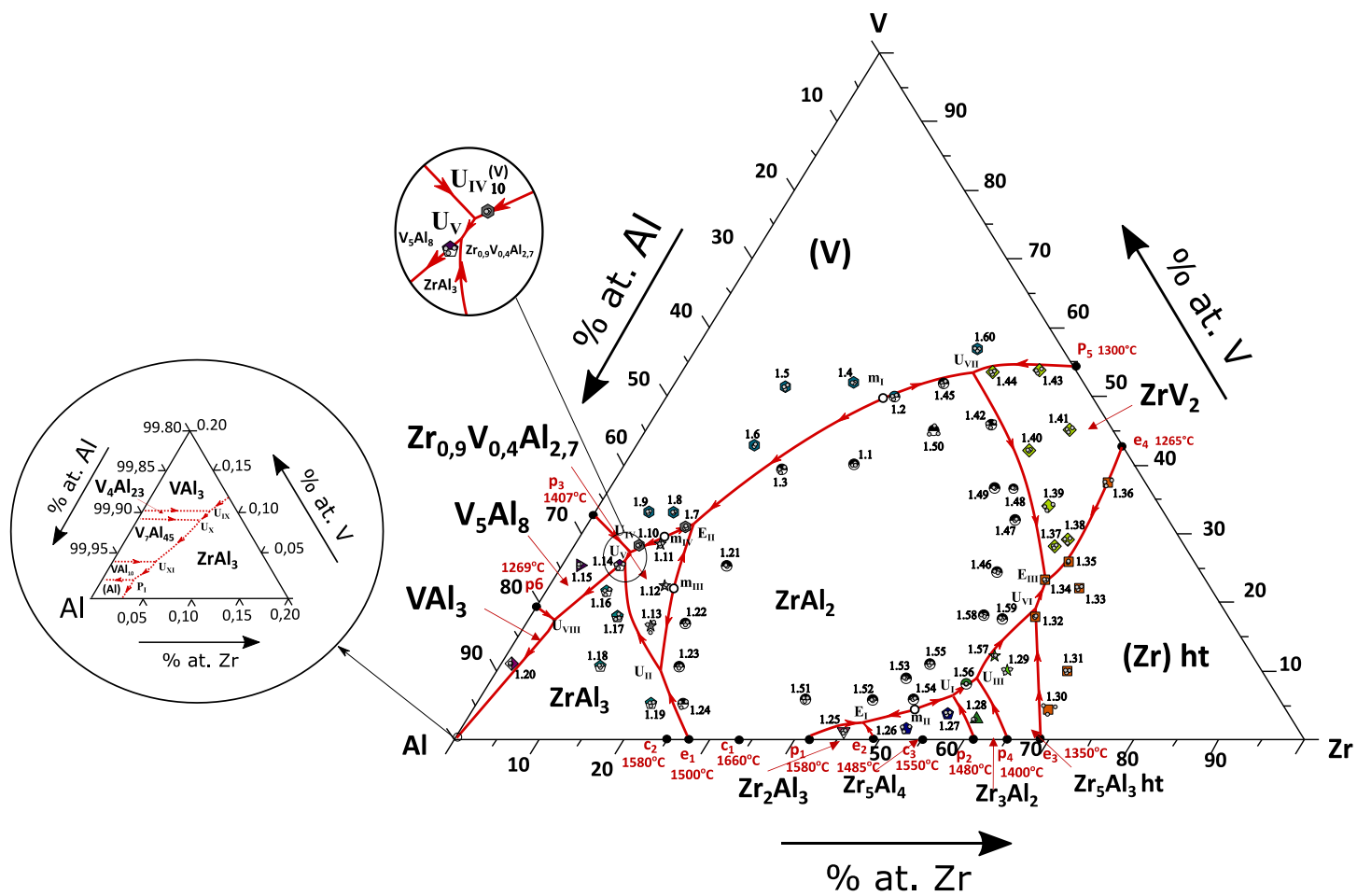
De maneira complementar o estudo das relações de fase no binário V-Zr e no ternário Al-V-Zr, foi utilizada a técnica de pares de difusão para investigar o equilíbrio de fases entre: (1) (V) – (Zr) ht no sistema binário e (2) Zr(V,Al)₂-C15/(Zr) no sistema ternário. O par de difusão n°1 foi confeccionado utilizando chapas de vanádio e zircônio (indicado como 1.a e 1.b na Figura 12(b)), e o par n°2 foi feito via fusão de amostras em forno à arco com composições 2.a 12Al-52V-36Zr e 2.b 10Al-8V-82Zr sendo posteriormente seccionado em pastilhas. Com a intenção de formar a fase Zr(V,Al)₂ – Laves C15 na pastilha 2.a, a amostra foi submetida a um pré-tratamento térmico a 1000°C/3d encapsulada em tudo de sílica sob vácuo. Os quatro cupons foram lixados até lixas de 1200 mesh, limpos em acetona e secos ao ar quente e polidos utilizando suspensão coloidal de Si. Os pares de amostras foram envolvidos externamente em folhas de Zr e unidos utilizando duas placas de aço inoxidável e mantidos em contato por um conjunto de parafusos e porcas, também de aço inoxidável, de forma a permitir a interdifusão dos elementos através da interface entre os cupons. Os conjuntos de pares de difusão foram colocados em tubos de sílica, selados em atmosfera de argônio e tratados termicamente a 1200°C por 24 horas. Sequencialmente, os pares de difusão foram resfriados ao ar, cortados transversalmente, lixados até lixas de 1200 mesh, limpos em acetona, secos ao ar quente e polidos utilizando suspensão coloidal de Si em uma politriz Vibromet por 16h para a realização de análise microestrutural por MEV em um equipamento Tescan modelo Mira com EDS Edax.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 - Projeção *liquidus*

As análises via MEV/EDS e DRX das amostras no estado bruto de fusão permitiram a determinação das extensões dos campos de precipitação primária da maior parte das fases (exceto na região rica em Al devido as transformações serem em temperaturas próximas dificultando a análise) assim como a identificação das naturezas das transformações monovariantes e invariantes ternárias. A proposta da projeção *liquidus* experimental está mostrada na Figura 13, com a indicação das composições nominais das amostras usando diferentes símbolos em cada região de precipitação primária de uma fase. Os três círculos plotados junto à composição nominal de cada amostra representam os limites das possíveis composições reais das amostras atribuindo a perda de massa de cada amostra durante a fusão totalmente a um dos elementos por vez. Os símbolos p^y , e^y e c^y correspondem respectivamente à composição do líquido nas transformações binárias peritéticas, eutéticas e congruentes, respectivamente. Os símbolos E_x , U_x e P_x correspondem às transformações invariantes ternárias de classe I, II e III e “ m_x ” são os máximos nas linhas monovariantes. Foram utilizadas, no total, 60 amostras para propor a projeção *liquidus* sendo confirmados experimentalmente 12 campos com diferentes precipitados primários. As transformações foram propostas baseando-se no caminho de solidificação das amostras, observando para onde a composição do líquido se desloca com o progresso da solidificação, as setas nas monovariantes indicam o sentido desse deslocamento com o decréscimo da temperatura seguindo as interpretações das microestruturas brutas de fusão de cada amostra. As transformações monovariantes ternárias são apresentadas na Tabela 7 e na Tabela 8 estão mostradas as composições estimadas e as transformações invariantes ternárias envolvendo o líquido, no total foram propostas 15 transformações, sendo 11 baseadas nos resultados experimentais e 4 baseadas na extrapolação utilizando os binários limítrofes.

A fim de organizar a discussão, os resultados serão divididos em quatro seções com base na projeção *liquidus*: (1) região acima de 40%at. V – amostras próximas a U_{VII} , (2) região rica em Al com %at. Al acima de ~60%, (3) região próxima ao binário Al-Zr – amostras nas proximidades de m_{II} e (4) região rica em zircônio – nas proximidades de E_{III} . Devido a dificuldades experimentais na identificação dos precipitados primários para composições acima de 96%at. Al, foi realizada uma extrapolação a partir da modelagem dos binários limítrofes de Fischer e Colinet (2015); Kroupa et al. (2017) e Zhao et al. (2012)

Figura 13- Projção *liquidus* do sistema Al-V-Zr

Fonte: Autoria própria

Tabela 7 - Transformações monovariantes ternárias propostas para o sistema Al-V-Zr

| Identificação | Tipo | Natureza/Classe | Transformação |
|-------------------------------------|--------------|-----------------|---|
| m _{II} -E _I | Monovariante | Eutética | $L \rightarrow ZrAl_2 + Zr_5Al_4$ |
| m _{II} -U _I | Monovariante | Eutética | $L \rightarrow ZrAl_2 + Zr_5Al_4$ |
| U _I -U _{III} | Monovariante | Eutética | $L \rightarrow ZrAl_2 + Zr_3Al_2$ |
| U _{III} -U _{VI} | Monovariante | Eutética | $L \rightarrow ZrAl_2 + Zr_5Al_3$ ht |
| U _{VI} -E _{III} | Monovariante | Eutética | $L \rightarrow ZrAl_2 + (Zr)$ ht |
| U _{VII} - E _{III} | Monovariante | Eutética | $L + ZrAl_2 \rightarrow ZrV_2$ |
| m _I -U _{VII} | Monovariante | Eutética | $L \rightarrow ZrAl_2 + (V)$ |
| m _I -E _{II} | Monovariante | Eutética | $L \rightarrow ZrAl_2 + (V)$ |
| m _{III} -U _{II} | Monovariante | Peritética | $L + ZrAl_2 \rightarrow Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7}$ |
| m _{III} -E _{II} | Monovariante | Peritética | $L + ZrAl_2 \rightarrow Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7}$ |
| m _{IV} -E _{II} | Monovariante | Eutética | $L \rightarrow (V) + Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7}$ |
| m _{IV} -U _{IV} | Monovariante | Eutética | $L \rightarrow (V) + Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7}$ |
| U _{IV} -U _V | Monovariante | Eutética | $L \rightarrow V_5Al_8 + Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7}$ |
| U _{II} -U _V | Monovariante | Eutética | $L \rightarrow ZrAl_3 + Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7}$ |
| U _V -U _{VIII} | Monovariante | Eutética | $L \rightarrow V_5Al_8 + ZrAl_3$ |

Fonte: Autoria própria

Tabela 8 - Composição das transformações invariantes envolvendo líquido do sistema Al-V-Zr

| Transformações invariantes ternárias | ID | Composição estimada do líquido | | |
|--|-------------------|--------------------------------|---------|----------|
| | | Al (at%) | V (at%) | Zr (at%) |
| $L \leftrightarrow ZrAl_2 + Zr_2Al_3 + Zr_5Al_4$ | E _I | 50,5 | 3,0 | 46,5 |
| $L \leftrightarrow (V) + ZrAl_2 + Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7}$ | E _{II} | 57,5 | 31,0 | 11,5 |
| $L \leftrightarrow (Zr) ht + ZrAl_2 + ZrV_2$ | E _{III} | 19,0 | 33,5 | 47,5 |
| $L + Zr_5Al_4 \leftrightarrow Zr_3Al_2 + ZrAl_2$ | U _I | 38,0 | 7,0 | 55,0 |
| $L + ZrAl_2 \leftrightarrow ZrAl_3 + Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7}$ | U _{II} | 70,5 | 10,0 | 19,5 |
| $L + Zr_3Al_2 \leftrightarrow ZrAl_2 + Zr_5Al_3 ht$ | U _{III} | 36,0 | 8,0 | 56,0 |
| $L + (V) \leftrightarrow V_5Al_8 + Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7}$ | U _{IV} | 66,0 | 27,5 | 6,5 |
| $L + Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7} \leftrightarrow V_5Al_8 + ZrAl_3$ | U _V | 67,5 | 26,0 | 6,5 |
| $L + Zr_5Al_3 ht \leftrightarrow ZrAl_2 + (Zr) ht$ | U _{VI} | 22,5 | 19,0 | 58,5 |
| $L + (V) \leftrightarrow ZrAl_2 + ZrV_2$ | U _{VII} | 12,5 | 54,5 | 33,0 |
| $L + V_5Al_8 \leftrightarrow ZrAl_3 + VAl_3$ | U _{VIII} | 80,0 | 18,0 | 2,0 |
| * $L + VAl_3 \leftrightarrow ZrAl_3 + Al_{23}V_4$ | U _{IX} | 99,82 | 0,10 | 0,08 |
| * $L + V_4Al_{23} \leftrightarrow ZrAl_3 + V_7Al_{45}$ | U _X | 99,85 | 0,09 | 0,06 |
| * $L + Al_{45}V_7 \leftrightarrow ZrAl_3 + VAl_{10}$ | U _{XI} | 99,92 | 0,03 | 0,05 |
| * $L + VAl_{10} + ZrAl_3 \leftrightarrow (Al)$ | P _I | 99,95 | 0,02 | 0,03 |

Nota: *Transformações sugeridas baseadas na extrapolação utilizando os dados de Fischer e Colinet (2015); Kroupa *et al.* (2017) e Zhao *et al.* (2012)

Fonte: Autoria própria

(1) – Região acima de 40%at. V (proximidade de U_{VII})

As amostras (i) #1.1-1.3, #1.47-1.50, (ii) #1.4-1.6 e (iii) #1.39-1.45 apresentam precipitação primária de $ZrAl_2$, (V) e ZrV_2 , respectivamente. Na Tabela 9 estão consolidados os resultados para as amostras da região acima de ~40%at V. As amostras #1.1 e 1.3 possuem a fase $ZrAl_2$ como o primeiro sólido a se formar, com a precipitação simultânea de $ZrAl_2$ + (V) ao atingir a monovariante U_{VII}-E_{II}, sendo possível identificar a natureza eutética dessa monovariante. Tanto a amostra #1.1 quanto a #1.3 estão à esquerda do máximo m_I , pois o

líquido enriquece em Al no decorrer da solidificação. Após a precipitação primária de $ZrAl_2$, ligas com composições à direita de m_I apresentam na última região a solidificar um enriquecimento de Zr. Ligas com composições das amostras #1.4-1.6 possuem a formação primária de (V), seguida de precipitação simultânea de $ZrAl_2 + (V)$, com a solidificação também direcionada para teores mais ricos em Al. Nas micrografias das amostras #1.1 e #1.4, Figura 14(a) e Figura 14(b), assim como nas microestruturas das amostras #1.3 e #1.6, foram observados os precipitados primários de $ZrAl_2$ (#1.1, #1.3) e (V) (#1.4, #1.6), com a composição do líquido caminhando para a monovariante m_I-E_{II} de natureza eutética $L \rightarrow ZrAl_2 + (V)$, indicando que essa monovariante passa entre as composições dessas amostras. A pouca fração de precipitado primário na amostra #1.4 indica sua proximidade à monovariante.

A interpretação das micrografias das amostras #1.47-1.50 indicam que elas apresentam a formação de $ZrAl_2$ primário, provável formação de ZrV_2 ao atingir a monovariante $U_{VII}-E_{III}$, seguida da precipitação simultânea de $ZrV_2 + (Zr)$ ht, enquanto as amostras #1.39-1.45 apresentam a fase ZrV_2 como primeiro sólido a se formar, seguida da precipitação simultânea de $ZrV_2 + (Zr)$ ht. Pelas análises das amostras, a monovariante $U_{VII}-E_{III}$, que separa os campos de precipitação $ZrAl_2/ZrV_2$, deve ter natureza peritética e sua localização foi proposta baseando-se em: (i) composição do precipitado primário, Tabela 10, com as amostras #1.39, #1.40 e #1.42 apresentam a composição do precipitado primário mais rico em V (em torno de 50 %at. V), indicando a provável existência de ZrV_2 como primeiro sólido a se formar, e os precipitados primários nas amostras #1.47-1.49 apresentam composição com o teor próximo a 40%at. V, indicando a provável formação de $ZrAl_2$ como primário; (ii) outro fator foi o formato dos precipitados primários, sendo que foi observada uma geometria mais facetada das dendritas nas amostras com a precipitação primária de $ZrAl_2$, fase de estrutura hexagonal (protótipo $MgZn_2$), como observada na Figura 14(c), enquanto para as amostras com a precipitação primária de ZrV_2 , de estrutura cúbica (protótipo $MgCu_2$), observa-se um crescimento mais arredondado das dendritas, como mostrado na Figura 14(d). Através dessas análises, a monovariante $U_{VII}-E_{III}$ deve ser de natureza peritética $L + ZrAl_2 \rightarrow ZrV_2$, sendo difícil distinguir as fases $ZrAl_2$ e ZrV_2 por contraste composicional no MEV.

Tabela 9 - Composição nominal das amostras, caminho de solidificação e fases determinadas por MEV/EDS (região acima de 40%at. V)

| Amostra | Composição nominal (%at.) | | | Perda de Massa (%) | Caminho de solidificação | Fases observadas (EDS/DRX) |
|---------|---------------------------|------|------|--------------------|---|--|
| | Al | V | Zr | | | |
| 1.1 | 33,0 | 40,0 | 27,0 | 0,1 | L → L + ZrAl ₂ → → L + ZrAl ₂ + (V) | ZrAl ₂ , (V) |
| 1.2 | 23,0 | 50,0 | 27,0 | 0,3 | L → L + ZrAl ₂ + (V) | ZrAl ₂ , (V) |
| 1.3 | 42,5 | 39,0 | 18,5 | 0,2 | L → L + ZrAl ₂ → → L + ZrAl ₂ + (V) | ZrAl ₂ , (V) |
| 1.4 | 27,5 | 51,5 | 21,0 | 0,1 | L → L + (V) → → L + (V) + ZrAl ₂ | ZrAl ₂ , (V) |
| 1.5 | 33,5 | 50,5 | 14,0 | 0,4 | L → L + (V) → → L + (V) + ZrAl ₂ | ZrAl ₂ , (V) |
| 1.6 | 43,0 | 42,5 | 14,5 | 0,1 | L → L + (V) → → L + (V) + ZrAl ₂ | ZrAl ₂ , (V) |
| 1.39 | 14,7 | 31,9 | 53,4 | 0,5 | L → L + ZrV ₂ → → L + (Zr) ht + ZrV ₂ | ZrV ₂ , ZrAl ₂ *, (Zr) rt* |
| 1.40 | 11,1 | 41,7 | 47,2 | 0,1 | L → L + ZrV ₂ → → L + (Zr) ht + ZrV ₂ | ZrV ₂ , ZrAl ₂ *, (Zr) rt* |
| 1.41 | 5,0 | 45,0 | 50,0 | 0,3 | L → L + ZrV ₂ → → L + (Zr) ht + ZrV ₂ | ZrV ₂ , (Zr) rt* |
| 1.42 | 14,5 | 46,0 | 40,5 | 0,6 | L → L + ZrAl ₂ → → L + ZrAl ₂ → L + ZrV ₂ → → L + (Zr) ht + ZrV ₂ | ZrAl ₂ , ZrV ₂ , (Zr) rt* |
| 1.43 | 3,2 | 53,6 | 43,2 | 0,3 | L → L + ZrV ₂ → → L + (Zr) ht + ZrV ₂ | ZrV ₂ , (Zr) rt* |
| 1.44 | 10,0 | 54,0 | 36,0 | 0,2 | L → L + ZrV ₂ → → L + (Zr) ht + ZrV ₂ | ZrV ₂ , (Zr) rt* |
| 1.45 | 15,7 | 51,9 | 32,4 | 0,3 | L → L + ZrAl ₂ → → L + ZrAl ₂ → L + ZrV ₂ → → L + (Zr) ht + ZrV ₂ | ZrAl ₂ , ZrV ₂ , (Zr) rt* |

(continua)

(conclusão)

| Amostra | Composição nominal (%at.) | | | Perda de Massa (%) | Caminho de solidificação | Fases observadas (EDS/DRX) |
|---------|---------------------------|------|------|--------------------|---|--|
| | Al | V | Zr | | | |
| 1.47 | 18,5 | 31,5 | 50,0 | 0,5 | $L \rightarrow L + ZrAl_2 \rightarrow$ $\rightarrow L + ZrAl_2 \rightarrow L + ZrV_2 \rightarrow$ $\rightarrow L + (Zr) ht + ZrV_2$ | ZrAl ₂ , ZrV ₂ , (Zr) rt* |
| 1.48 | 16,5 | 35,5 | 48 | 0,3 | $L \rightarrow L + ZrAl_2 \rightarrow$ $\rightarrow L + ZrAl_2 \rightarrow L + ZrV_2 \rightarrow$ $\rightarrow L + (Zr) ht + ZrV_2$ | ZrAl ₂ , ZrV ₂ , (Zr) rt* |
| 1.49 | 18,5 | 35,5 | 46 | 0,2 | $L \rightarrow L + ZrAl_2 \rightarrow$ $\rightarrow L + ZrAl_2 \rightarrow L + ZrV_2 \rightarrow$ $\rightarrow L + (Zr) ht + ZrV_2$ | ZrAl ₂ , ZrV ₂ , (Zr) rt* |
| 1.50 | 20,5 | 45 | 34,5 | 0,2 | $L \rightarrow L + ZrAl_2 \rightarrow$ $\rightarrow L + ZrAl_2 \rightarrow L + ZrV_2 \rightarrow$ $\rightarrow L + (Zr) ht + ZrV_2$ | ZrAl ₂ , ZrV ₂ , (Zr) rt* |
| 1.60 | 9,0 | 58,0 | 33,0 | 0,1 | $L \rightarrow L + (V) \rightarrow L + ZrV_2$ | (V), ZrV ₂ |

Nota: * - Fase formada devido a transformação do (Zr) ht

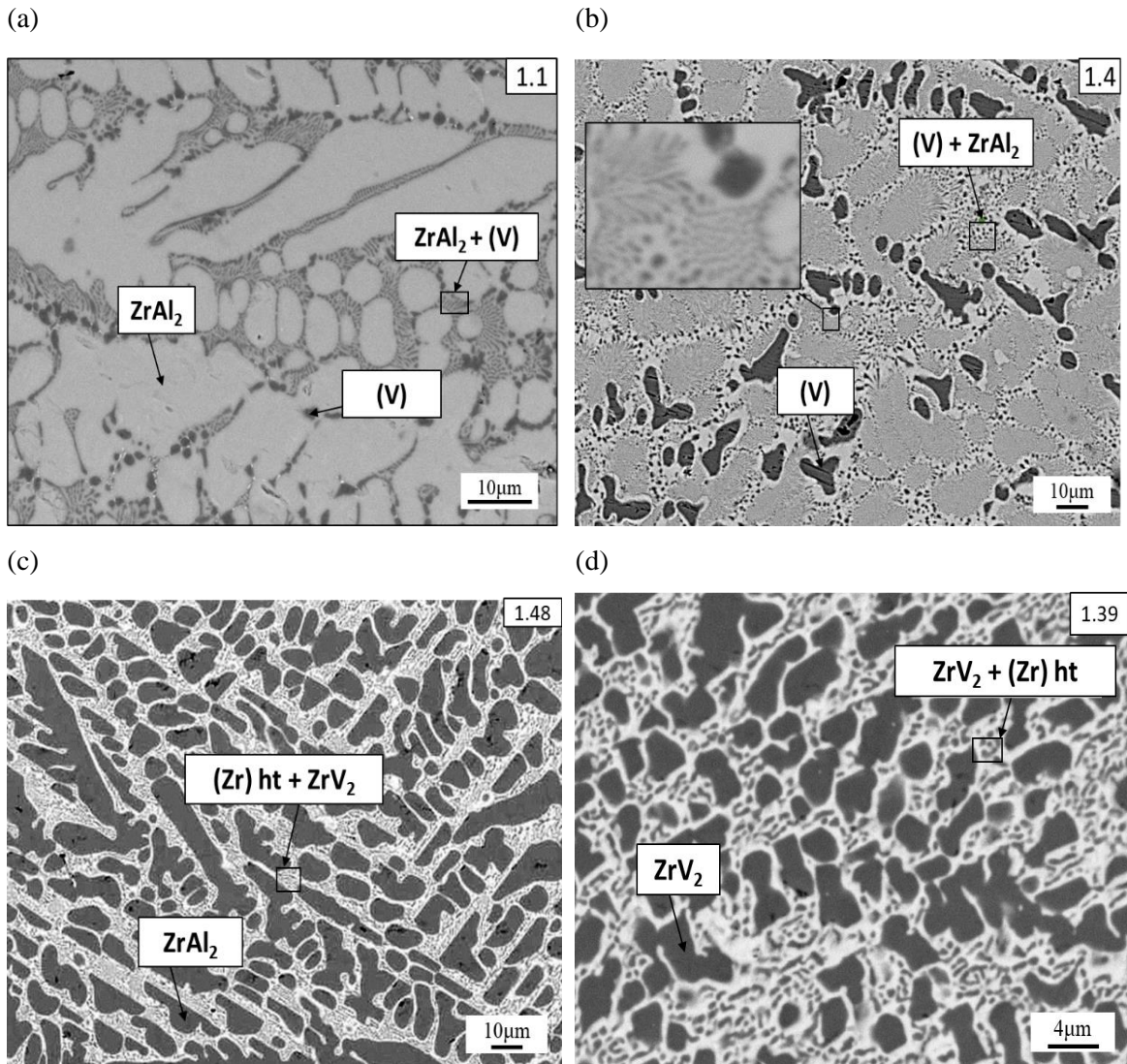
Fonte: Autoria própria

Tabela 10 - Composição do precipitado primário de ZrV₂ e ZrAl₂ para determinar a posição da monovariante U_{VII} - E_{III}

| Amostra | Fase | Composição medida por EDS (at.%) | | |
|---------|-------------------|----------------------------------|------------|------------|
| | | Al | V | Zr |
| 1.39 | ZrV ₂ | 13,8 ± 0,4 | 47,7 ± 0,3 | 38,5 ± 0,3 |
| 1.40 | ZrV ₂ | 12,4 ± 0,3 | 48,7 ± 0,3 | 39,1 ± 0,3 |
| 1.42 | ZrV ₂ | 12,2 ± 0,5 | 50,0 ± 0,6 | 37,8 ± 0,5 |
| 1.47 | ZrAl ₂ | 18,9 ± 0,3 | 42,5 ± 0,3 | 38,6 ± 0,3 |
| 1.48 | ZrAl ₂ | 17,3 ± 0,7 | 43,5 ± 0,6 | 39,2 ± 0,3 |
| 1.49 | ZrAl ₂ | 18,6 ± 0,4 | 43,2 ± 0,5 | 38,2 ± 0,2 |

Fonte: Autoria própria

Figura 14 - Micrografias das amostras brutas de fusão da região acima de 40 %at. V: a) Amostra #1.1, b) Amostra #1.4, c) Amostra #1.48 e d) Amostra #1.39



Fonte: Autoria própria

(2) – Região rica em Al (acima de ~60 at.% Al)

As amostras (i) #1.8-1.9, (ii) #1.12 e 1.13, (iii) #1.21-1.24, (iv) #1.15, (v) #1.16-1.19 e (vi) #1.20, apresentam precipitação primária de (V), $Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7}$, $ZrAl_2$, V_5Al_8 , $ZrAl_3$ e VA_3 , respectivamente. As amostras #1.10-1.11 apresentam a formação simultânea de $Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7} + (V)$. Na Tabela 11, está apresentada a consolidação dos resultados para as amostras dessa região rica em alumínio.

A amostra #1.8, Figura 15(a), apresenta precipitação primária de (V), seguida de precipitação simultânea de $(V) + Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7}$ ao atingir a monovariante $m_{IV-E_{II}}$ e termina a solidificação numa transformação de Classe I ($E_{II}: L \rightarrow (V) + Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7} + ZrAl_2$). A

amostra #1.7, inicia a solidificação com precipitação simultânea de $(V) + Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7}$, terminando na transformação invariante E_{II} . Ligas com composição da amostra #1.9 têm (V) como precipitado primário, após isso o caminho de solidificação torna-se semelhante àqueles das ligas #1.10 e #1.11, Figura 15(b), ocorrendo a precipitação simultânea de $(V) + Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7}$. Em ambos os casos, o líquido enriquece em alumínio e, ao atingir a monovariante p_3-U_{IV} na proximidade de U_{IV} , forma-se a fase V_5Al_8 e, em seguida, sua composição segue em direção à monovariante $U_{IV}-U_V$, ocorrendo a precipitação simultânea de $Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7} + V_5Al_8$.

As amostras #1.12-1.13, tendo como representante a micrografia da amostra #1.12 na Figura 15(c), apresentam como precipitado primário a fase ternária $Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7}$, indicando que o composto possui formação a partir do líquido com composição aproximada de 70 at.% Al – 8 at.% V – 22 at.% Zr. A composição do líquido remanescente varia na direção da monovariante $m_{IV}-U_{IV}$ ocorrendo, ao longo desta, a precipitação simultânea de $Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7} + (V)$ com a solidificação terminando com a formação de $Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7} + V_5Al_8$ na monovariante $U_{IV}-U_V$.

As amostras #1.21-1.24 apresentam $ZrAl_2$ como precipitado primário. Ligas com composição da amostra #1.21, após a formação do precipitado primário, caminham em direção à monovariante $U_{VII}-E_{II}$ e terminam a solidificação na transformação invariante E_{II} . A composição do líquido na amostra #1.22, após a precipitação primária de $ZrAl_2$, atravessa a monovariante $m_{II}-U_{II}$, de natureza peritética ($L + ZrAl_2 \rightarrow Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7}$) e caminha na superfície de precipitação de $Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7}$, terminando a solidificação na monovariante $U_{IV}-U_V$, conforme indicada na micrografia da amostra #1.22 apresentada na Figura 15(d). O começo da solidificação da amostra #1.23 é semelhante àquela da amostra #1.22, porém, ao atravessar a superfície de precipitação de $Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7}$, a composição do líquido varia em direção à monovariante $U_{II}-U_V$, $L \rightarrow Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7} + ZrAl_3$, e conclui a solidificação na monovariante U_V-U_{VIII} com a precipitação simultânea de $ZrAl_3 + V_5Al_8$. A composição do líquido da liga #1.24, após a precipitação primária de $ZrAl_2$, atinge a monovariante e_1-U_{II} , ocorrendo a formação simultânea de $ZrAl_2 + ZrAl_3$, e caminha em direção à monovariante U_I-U_V , terminando a solidificação com a precipitação de $ZrAl_3 + Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7}$.

A microestrutura da amostra #1.14, com micrografia mostrada na Figura 15(e), sugere que ela esteja posicionada em cima da monovariante U_V-U_{VIII} , ocorrendo a precipitação simultânea de $ZrAl_3 + V_5Al_8$, seguindo com a solidificação sobre a monovariante $U_{VIII}-p_7$

onde ocorre a formação simultânea de $ZrAl_3$ e VAl_3 . As amostras #1.16-#1.19 apresentam formação de $ZrAl_3$ primário e o caminho final da solidificação é semelhante ao da amostra #1.14 ($ZrAl_3 + V_5Al_8$ seguida da formação de $ZrAl_3 + VAl_3$), porém com a microestrutura da amostra #1.18 tendo a presença de aluminetos de vanádio mais ricos em Al e a amostra #1.19 terminando a solidificação com a formação simultânea de $ZrAl_3 + V_5Al_8$, Figura 15(f). A amostra #1.20 apresenta a formação de VAl_3 primário, seguida da formação simultânea de $VAl_3 + ZrAl_3$, com o líquido enriquecendo cada vez mais em alumínio com a solidificação terminando na formação de aluminetos de vanádio e $ZrAl_3$.

Tabela 11 - Composição nominal das amostras, caminho de solidificação e fases determinadas por MEV/EDS (região rica em Al)

| Amostra | Composição nominal (%at.) | | | Perda de Massa (%) | Caminho de solidificação | Fases observadas (EDS/DRX) |
|---------|---------------------------|------|------|--------------------|---|---|
| | Al | V | Zr | | | |
| 1.7 | 58,0 | 30,0 | 12,0 | 0,3 | $L \rightarrow L + Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7} + (V) \rightarrow$ $\rightarrow L + Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7} + (V) + ZrAl_2$ | $Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7},$ $ZrAl_2, (V)$ |
| 1.8 | 58,0 | 33,0 | 9,0 | 0,1 | $L \rightarrow L + (V) \rightarrow$ $\rightarrow L + Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7} + (V) \rightarrow$ $\rightarrow L + Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7} + (V) + ZrAl_2$ | $Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7},$ (V) |
| 1.9 | 60,6 | 31,6 | 7,8 | 0,3 | $L \rightarrow L + (V) \rightarrow$ $\rightarrow L + (V) \rightarrow L + V_5Al_8 \rightarrow$ $\rightarrow L + Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7} + V_5Al_8 \rightarrow$ $\rightarrow L + V_5Al_8 + ZrAl_3$ | $Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7},$ $(V), V_5Al_8,$ $ZrAl_3$ |
| 1.10 | 63,5 | 2,9 | 7,5 | 0,2 | $L \rightarrow L + Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7} + (V) \rightarrow$ $\rightarrow L + Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7} + V_5Al_8 \rightarrow$ $\rightarrow L + ZrAl_3 + V_5Al_8$ | $Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7},$ $(V), V_5Al_8,$ $ZrAl_3$ |
| 1.11 | 61,0 | 28,5 | 10,5 | 0,4 | $L \rightarrow L + Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7} \rightarrow$ $\rightarrow L + Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7} + (V) \rightarrow$ $\rightarrow L + Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7} + V_5Al_8$ | $Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7},$ $(V), V_5Al_8$ |
| 1.12 | 63,6 | 22,2 | 14,2 | 0,2 | $L \rightarrow L + Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7} \rightarrow$ $\rightarrow L + Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7} + (V) \rightarrow$ $\rightarrow L + Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7} + V_5Al_8$ | $Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7},$ $(V), V_5Al_8$ |

(continua)

(continuação)

| Amostra | Composição nominal (%at.) | | | Perda de Massa (%) | Caminho de solidificação | Fases observadas (EDS/DRX) |
|---------|---------------------------|------|------|--------------------|--|--|
| | Al | V | Zr | | | |
| 1.13 | 69,0 | 16,0 | 15,0 | 0,8 | L → L + Zr _{0,9} V _{0,4} Al _{2,7} → → L + Zr _{0,9} V _{0,4} Al _{2,7} ZrAl ₃ → → L + ZrAl ₃ + V ₅ Al ₈ | Zr _{0,9} V _{0,4} Al _{2,7} , V ₅ Al ₈ , ZrAl ₃ |
| 1.14 | 68,0 | 25,0 | 7,0 | 0,7 | L → L + ZrAl ₃ + V ₅ Al ₈ → → L + ZrAl ₃ + VAl ₃ | V ₅ Al ₈ , ZrAl ₃ , VAl ₃ |
| 1.15 | 72,0 | 26,0 | 2,0 | 0,5 | L → L + V ₅ Al ₈ → → L + ZrAl ₃ + VAl ₃ | ZrAl ₃ , V ₅ Al ₈ |
| 1.16 | 70,6 | 21,1 | 8,3 | 0,9 | L → L + ZrAl ₃ → → L + ZrAl ₃ + V ₅ Al ₈ → → L + ZrAl ₃ + VAl ₃ | ZrAl ₃ , V ₅ Al ₈ |
| 1.17 | 72,0 | 18,0 | 10,0 | 0,8 | L → L + ZrAl ₃ → → L + ZrAl ₃ + V ₅ Al ₈ → → L + ZrAl ₃ + VAl ₃ | ZrAl ₃ , V ₅ Al ₈ , VAl ₃ |
| 1.18 | 77,5 | 10,5 | 12,0 | 0,3 | L → L + ZrAl ₃ → → L + ZrAl ₃ + V ₅ Al ₈ → → L + ZrAl ₃ + VAl ₃ → → L + aluminetos | ZrAl ₃ , V ₅ Al ₈ , VAl ₃ + aluminetos |
| 1.19 | 74,0 | 5,0 | 21,0 | 0,6 | L → L + ZrAl ₃ → → L + ZrAl ₃ + V ₅ Al ₈ → → L + ZrAl ₃ + VAl ₃ | ZrAl ₃ , V ₅ Al ₈ , VAl ₃ |
| 1.20 | 88,0 | 11,0 | 1,0 | 0,1 | L → L + VAl ₃ → → L + aluminetos | VAl ₃ + aluminetos |
| 1.21 | 55,5 | 25,5 | 19,0 | 0,1 | L → L + ZrAl ₂ → → L + ZrAl ₂ + (V) → → L + (V) + ZrAl ₂ + Zr _{0,9} V _{0,4} Al _{2,7} | ZrAl ₂ , (V) Zr _{0,9} V _{0,4} Al _{2,7} |
| 1.22 | 64,5 | 16,5 | 19,0 | 0,3 | L → L + ZrAl ₂ → → L + ZrAl ₂ → Zr _{0,9} V _{0,4} Al _{2,7} → → L + Zr _{0,9} V _{0,4} Al _{2,7} + (V) → → L + Zr _{0,9} V _{0,4} Al _{2,7} + V ₅ Al ₈ | ZrAl ₂ , (V) Zr _{0,9} V _{0,4} Al _{2,7} |

(continua)

(conclusão)

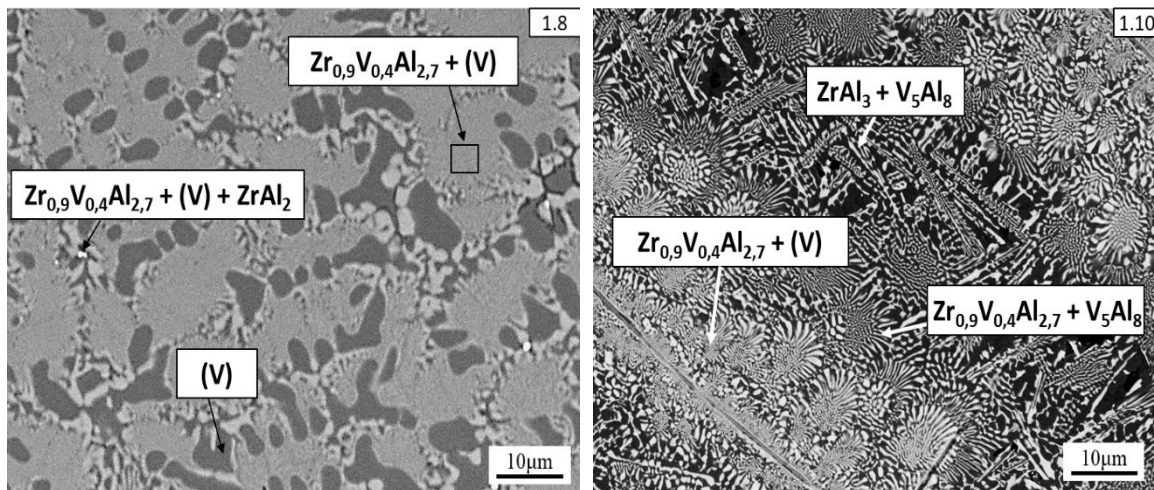
| Amostra | Composição nominal (%at.) | | | Perda de Massa (%) | Caminho de solidificação | Fases observadas (EDS/DRX) |
|---------|---------------------------|-----|------|--------------------|--|---|
| | Al | V | Zr | | | |
| 1.23 | 68,3 | 10 | 21,7 | 0,3 | $L \rightarrow L + ZrAl_2 \rightarrow$ $\rightarrow L + ZrAl_2 \rightarrow L + Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7} \rightarrow$ $\rightarrow L Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7} + ZrAl_3 \rightarrow$ $\rightarrow L + ZrAl_3 + V_5Al_8$ | $ZrAl_2,$ $Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7}$ $ZrAl_3, V_5Al_8$ |
| 1.24 | 69,4 | 5,0 | 25,6 | 0,9 | $L \rightarrow L + ZrAl_2 \rightarrow$ $\rightarrow L + ZrAl_2 + ZrAl_3 \rightarrow$ $\rightarrow L + ZrAl_3 + Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7}$ | $ZrAl_2,$ $Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7}$ $ZrAl_3$ |

Fonte: Autoria própria

Figura 15 - Micrografias das amostras brutas de fusão da região rica em V: a) Amostra #1.8, b) Amostra #1.10, c) Amostra #1.12, d) Amostra #1.14 e e) Amostra #1.19

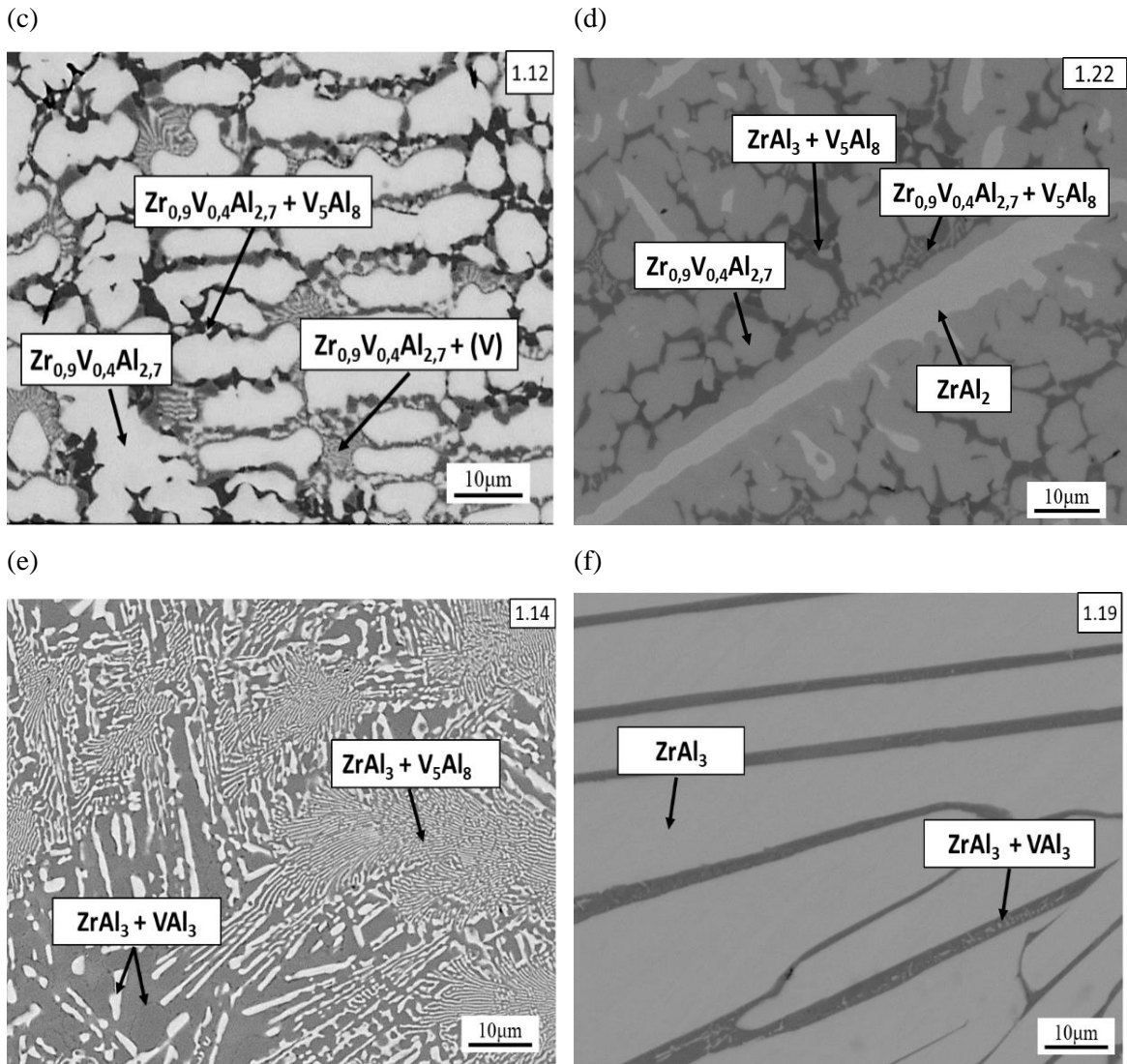
(a)

(b)



(continua)

(conclusão)



Fonte: Autoria própria

(3) Região próxima ao binário Al-Zr (proximidades de m_{II})

As amostras (i) #1.25, (ii) #1.26-1.27, (iii) #1.28, (iv) #1.29 e (v) #1.51-1.55, #1.58-1.59 apresentam precipitação primária de Zr_2Al_3 , Zr_5Al_4 , Zr_3Al_2 , Zr_5Al_3 e $ZrAl_2$, respectivamente. Na Tabela 12 estão consolidados os resultados de caracterização microestrutural das amostras próximas ao binário Al-Zr.

A amostra #1.25, Figura 16(a), apresenta a formação primária de Zr_2Al_3 , em seguida a composição do líquido atinge a monovariante e_2-E_1 , ocorrendo a precipitação simultânea de $Zr_2Al_3 + Zr_5Al_4$ e o líquido remanescente passa por uma transformação de Classe I ($E_1: L \rightarrow Zr_2Al_3 + Zr_5Al_4 + ZrAl_2$).

A amostra #1.26, Figura 16(b), apresenta a precipitação primária de Zr_5Al_4 , com a composição do líquido enriquecendo em alumínio e direcionando-se para a esquerda de m_{II} . Ao atingir a monovariante e_2-E_I o caminho de solidificação torna-se semelhante ao da amostra #1.25. A amostra #1.27 apresenta Zr_5Al_4 como primeira fase sólida a se formar durante a solidificação, em seguida a composição do líquido segue em direção à monovariante $m_{II}-U_I$ de natureza eutética, ocorrendo a formação simultânea de $Zr_5Al_4 + ZrAl_2$, com líquido enriquecendo em Zr no decorrer da solidificação. A amostra #1.28, Figura 16(c), apresenta formação primária de Zr_3Al_2 , seguida de precipitação simultânea de $Zr_5Al_3 \text{ ht} + (Zr) \text{ ht}$.

As amostras #1.29 e #1.57, com a microestrutura da amostra #1.29 mostrada na Figura 16(d), começam a solidificação com $Zr_5Al_3 \text{ ht}$ como primeiro sólido a se formar. A composição do líquido direciona-se à monovariante e_3-U_{VI} , ocorrendo a precipitação simultânea de $Zr_5Al_3 \text{ ht} + (Zr) \text{ ht}$. A solidificação termina ao atingir a monovariante $U_{VI}-E_{III}$, ocorrendo a formação de $ZrAl_2 + (Zr) \text{ ht}$.

A amostra #1.52 apresenta a formação primária de $ZrAl_2$, com a composição do líquido caminhando para a monovariante $m_{II}-U_I$, $L \rightarrow ZrAl_2 + Zr_5Al_4$, e termina a solidificação com a transformação invariante de Classe I ($E_I: L \rightarrow ZrAl_2 + Zr_5Al_4 + Zr_2Al_3$). As amostras #1.53, com sua micrografia apresentada na Figura 16(e), e #1.54, possuem caminhos de solidificação semelhantes. Após a composição do líquido atingir a monovariante $m_{II}-U_I$, ocorre a formação simultânea de $ZrAl_2 + Zr_5Al_4$, direcionando-se para teores mais ricos em Zr. A solidificação chega ao fim com a precipitação de $ZrAl_2 + Zr_3Al_2$, ao chegar na monovariante U_I-U_{III} .

A amostra #1.55, apresenta a formação primária de $ZrAl_2$, com o líquido direcionando-se à monovariante U_I-U_{III} , onde está posicionada a amostra #1.56. Ao atingir a monovariante, ocorre formação simultânea de $Zr_3Al_2 + ZrAl_2$ e a fração de líquido remanescente transforma-se simultaneamente em $ZrAl_2 + (Zr) \text{ ht}$ ao longo da monovariante $U_{VI}-E_{III}$.

Tabela 12 - Composição nominal das amostras, caminho de solidificação e fases determinadas por MEV/EDS (região próxima do binário Al-Zr)

| Amostra | Composição nominal (%at.) | | | Perda de Massa (%) | Caminho de solidificação | Fases observadas (EDS/DRX) |
|---------|---------------------------|------|------|--------------------|--|---|
| | Al | V | Zr | | | |
| 1.25 | 53,0 | 1,0 | 46,0 | 0,2 | L → L + Zr ₂ Al ₃ → → L + Zr ₂ Al ₃ + Zr ₅ Al ₄ → → L + Zr ₂ Al ₃ + Zr ₅ Al ₄ + ZrAl ₂ | Zr ₂ Al ₃ , Zr ₅ Al ₄ , ZrAl ₂ |
| 1.26 | 46,0 | 1,5 | 52,5 | 0,5 | L → L + Zr ₅ Al ₄ → → L + Zr ₅ Al ₄ ht + Zr ₂ Al ₃ → → L + Zr ₅ Al ₄ + Zr ₂ Al ₃ + ZrAl ₂ | Zr ₅ Al ₄ Zr ₂ Al ₃ , ZrAl ₂ |
| 1.27 | 40,0 | 4,0 | 56,0 | 0,3 | L → L + Zr ₅ Al ₄ → → L + Zr ₅ Al ₄ + ZrAl ₂ → → L + ZrAl ₂ + Zr ₃ Al ₂ | Zr ₅ Al ₄ , ZrAl ₂ , Zr ₃ Al ₂ |
| 1.28 | 37,5 | 3,0 | 59,5 | 0,8 | L → L + Zr ₃ Al ₂ → → L + ZrAl ₂ + Zr ₅ Al ₃ ht | Zr ₃ Al ₂ , ZrAl ₂ , Zr ₅ Al ₃ ht |
| 1.29 | 30,0 | 10,0 | 60,0 | 0,4 | L → L + Zr ₅ Al ₃ ht → → L + Zr ₅ Al ₃ ht + (Zr) ht → → L + ZrAl ₂ + (Zr) ht | Zr ₅ Al ₃ ht, ZrAl ₂ , (Zr) rt, Zr ₂ Al |
| 1.51 | 55,5 | 5,5 | 39 | 0,4 | L → L + ZrAl ₂ → → L + ZrAl ₂ + Zr ₂ Al ₃ → L + ZrAl ₂ + Zr ₂ Al ₃ + Zr ₅ Al ₄ | ZrAl ₂ Zr ₂ Al ₃ , Zr ₅ Al ₄ |
| 1.52 | 48,5 | 5,5 | 46 | 0,3 | L → L + ZrAl ₂ → → L + ZrAl ₂ + Zr ₅ Al ₄ → → L + ZrAl ₂ + Zr ₅ Al ₄ + Zr ₂ Al ₃ | ZrAl ₂ Zr ₅ Al ₄ , Zr ₂ Al ₃ , Zr ₄ Al ₃ ** |
| 1.53 | 42,2 | 8,3 | 49,5 | 0,1 | L → L + ZrAl ₂ → → L + ZrAl ₂ + Zr ₅ Al ₄ → → L + ZrAl ₂ + Zr ₃ Al ₂ | ZrAl ₂ , Zr ₅ Al ₄ , Zr ₃ Al ₂ , Zr ₄ Al ₃ ** |
| 1.54 | 43,5 | 5,5 | 51,0 | 0,4 | L → L + ZrAl ₂ → → L + ZrAl ₂ + Zr ₅ Al ₄ → → L + ZrAl ₂ + Zr ₃ Al ₂ | ZrAl ₂ , Zr ₅ Al ₄ , Zr ₃ Al ₂ |

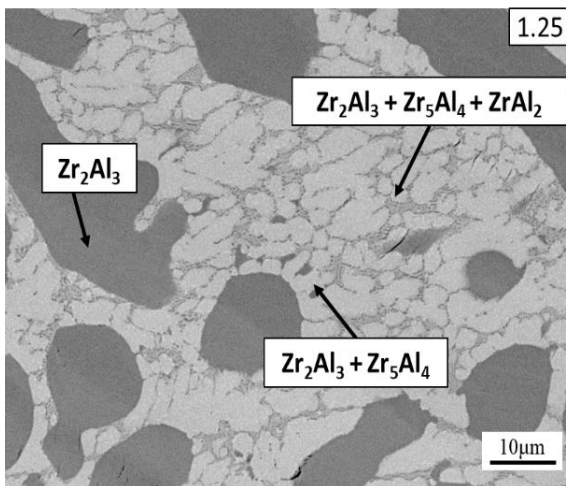
(continua)

| Amostra | Composição nominal (%at.) | | | Perda de Massa (%) | Caminho de solidificação | Fases observadas (EDS/DRX) |
|---------|---------------------------|------|------|--------------------|---|---|
| | Al | V | Zr | | | |
| 1.55 | 38,3 | 10,6 | 51,1 | 0,2 | $L \rightarrow L + ZrAl_2 \rightarrow$ $\rightarrow L + ZrAl_2 + Zr_3Al_2 \rightarrow$ $\rightarrow L + ZrAl_2 + Zr_5Al_3 \text{ ht} \rightarrow$ $\rightarrow L + ZrAl_2 + (Zr) \text{ ht}$ | $ZrAl_2,$ Zr_3Al_2 $Zr_5Al_3 \text{ ht}$ |
| 1.56 | 36,0 | 8,0 | 56,0 | 0,2 | $L \rightarrow L + ZrAl_2 + Zr_3Al_2 \rightarrow$ $\rightarrow L + ZrAl_2 + Zr_5Al_3 \text{ ht} \rightarrow$ $\rightarrow L + ZrAl_2 + (Zr) \text{ ht}$ | $ZrAl_2,$ Zr_3Al_2 $Zr_5Al_3 \text{ ht}$ |
| 1.57 | 31,5 | 12,5 | 56,0 | 0,1 | $L \rightarrow L + Zr_5Al_3 \text{ ht} \rightarrow$ $\rightarrow L + ZrAl_2 + Zr_5Al_3 \text{ ht} \rightarrow$ $\rightarrow L + ZrAl_2 + (Zr) \text{ ht}$ | $ZrAl_2$ $Zr_5Al_3 \text{ ht},$ $(Zr) \text{ rt}^*$ |

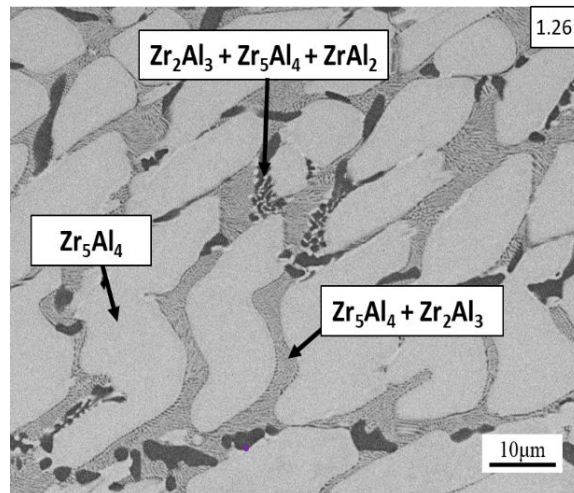
Fonte: Autoria própria

Figura 16 - Micrografias das amostras brutas de fusão da região próxima ao binário Al-Zr: a) Amostra #1.25, b) Amostra #1.26, c) Amostra #1.28, d) Amostra #1.53, e) Amostra #1.57 e f) Amostra #1.29

(a)

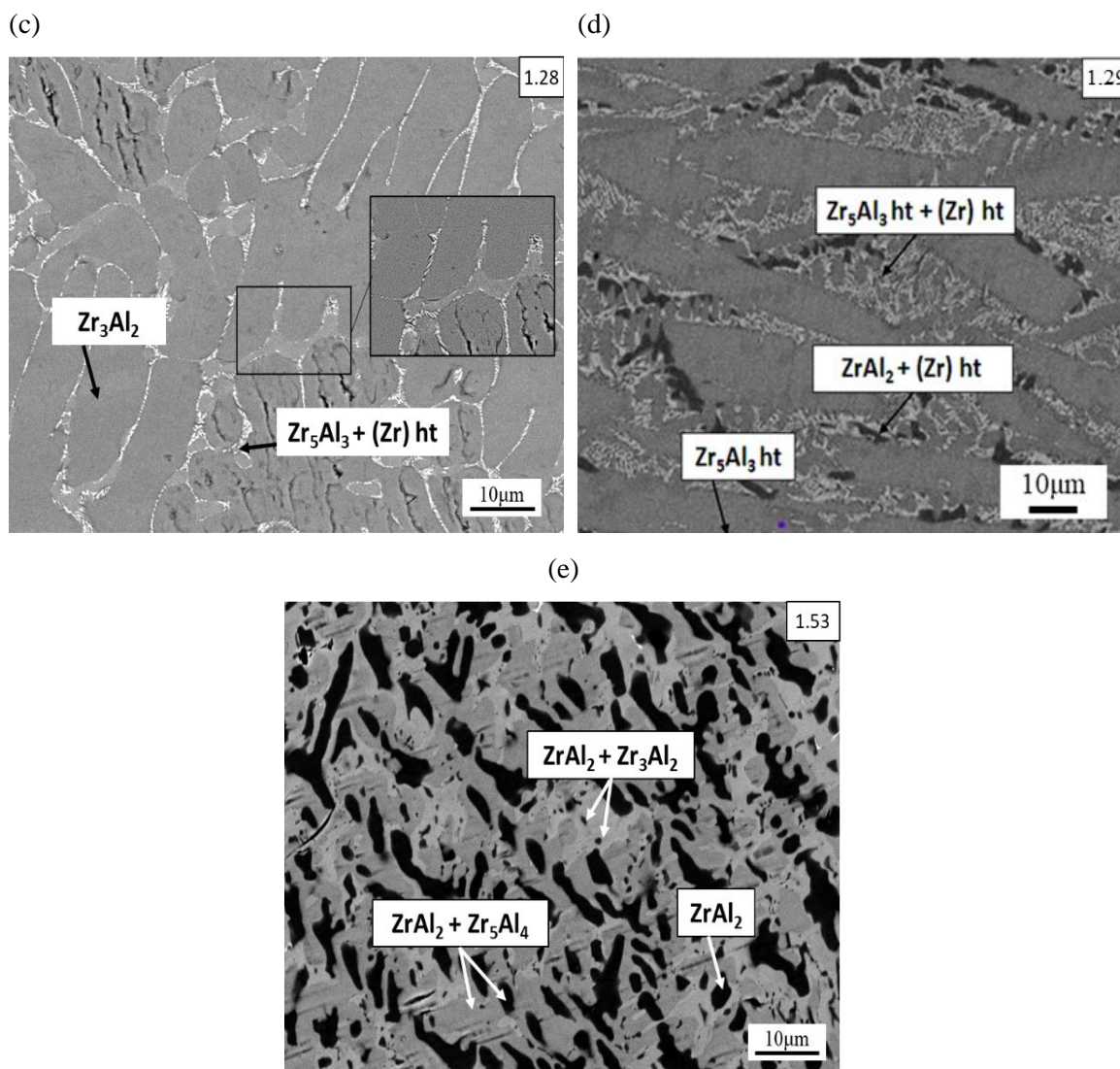


(b)



(continua)

(conclusão)



Fonte: Autoria própria

(4) Região rica em Zr (proximidades à E_{III})

As amostras (i) #1.30-#1.31, 1.33, (ii) #1.46, #1.58-1.59, (iii) #1.37-1.38, apresentam como precipitados primários as fases (Zr) ht, $ZrAl_2$ e ZrV_2 , respectivamente e nas amostras #1.32, #1.35-1.36 aparentemente começam a solidificação com precipitação simultânea das fases (Zr) ht + Zr_5Al_3 ht e (Zr) ht + ZrV_2 . A Tabela 13 consolida os resultados de caracterização microestrutural das amostras na região rica em zircônio.

As amostras #1.58 e #1.59, com a micrografia dessa última apresentada na Figura 17(a), apresentam precipitação primária de $ZrAl_2$, com o líquido direcionando-se à monovariante $U_{III}-U_{VI}$ e, ao atingi-la, inicia-se a precipitação simultânea de $ZrAl_2 + Zr_5Al_3$ ht. Ao final da

solidificação, a composição do líquido se desloca para a monovariante $U_{VI-E_{III}}$, onde ocorre a precipitação simultânea de $ZrAl_2 + (Zr) ht$.

Uma liga com composição da amostra #1.46 começa a sua solidificação com a fase $ZrAl_2$ e direciona-se para a transformação invariante de Classe I ($E_{III}: L \rightarrow ZrAl_2 + ZrV_2 + (Zr) ht$) onde a solidificação é concluída.

Ligas com as composições das amostras #1.30-1.31, com a micrografia da amostra #1.31 apresentada na Figura 17(b), apresentam a formação primária de $(Zr) ht$, e a composição do líquido caminha para a monovariante ternária $U_{VI-E_{III}}$, onde ocorre a formação simultânea de $ZrAl_2 + (Zr) ht$. Para a amostra #1.32 aparentemente ocorre a precipitação simultânea de $Zr_5Al_3 ht + (Zr) ht$, a solidificação terminando com a composição do líquido atingindo a monovariantes ternária $U_{VI-E_{III}}$ onde ocorre a formação simultânea de $(Zr) ht + ZrAl_2$.

As amostras #1.37 e #1.38 apresentam a fase ZrV_2 como precipitado primário, a composição do líquido direciona-se à monovariante e_4-E_{III} , de natureza eutética, ao longo da qual ocorre a formação simultânea de $ZrV_2 + (Zr) ht$, a micrografia da amostra #1.37 apresentada na Figura 17(c). Até o momento não foi possível determinar o caminho completo de solidificação para as amostras #1.33-1.36, pois a estrutura formada é muito fina, não permitindo distinguir se existiu precipitação primária. Na Figura 17(d) é apresentada a micrografia da amostra #1.35, exemplificando o que ocorre para as ligas citadas. A posição dessas amostras no campo de precipitação de $(Zr) ht$ foi feita observando as monovariantes adjacentes.

Tabela 13 – Composição nominal das amostras, caminho de solidificação e fases determinadas por MEV/EDS (região rica em Zr)

| Amostra | Composição nominal (%at.) | | | Perda de Massa (%) | Caminho de solidificação | Fases observadas (EDS/DRX) |
|---------|---------------------------|-----|------|--------------------|---|---|
| | Al | V | Zr | | | |
| 1.30 | 27,8 | 3,9 | 68,3 | 0,9 | $L \rightarrow L + (Zr) ht \rightarrow$ $\rightarrow L + (Zr) ht + ZrAl_2$ | $ZrAl_2$, $(Zr) rt$, Zr_2Al |
| 1.31 | 21,9 | 9,8 | 68,3 | 0,2 | $L \rightarrow L + (Zr) ht \rightarrow$ $\rightarrow L + (Zr) ht + ZrAl_2$ | $ZrAl_2$, $(Zr) rt^*$, Zr_2Al^* |

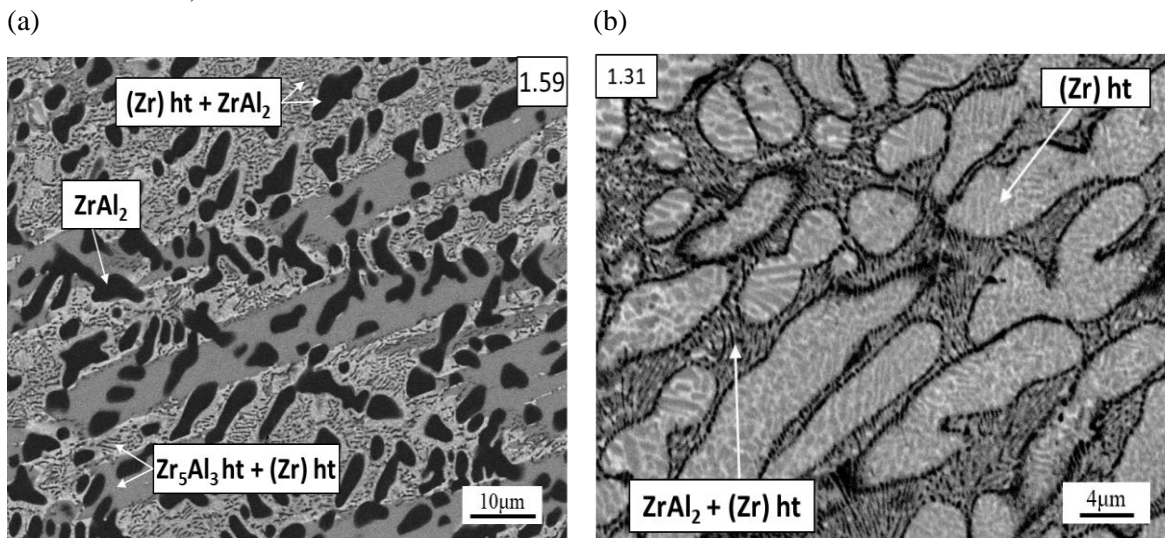
(continua)

(conclusão)

| Amostra | Composição nominal (%at.) | | | Perda de Massa (%) | Caminho de solidificação | Fases observadas (EDS/DRX) |
|---------|---------------------------|------|------|--------------------|--|--|
| | Al | V | Zr | | | |
| 1.32 | 23,0 | 18,0 | 59,0 | 0,1 | L → L + (Zr) ht → → L + (Zr) ht + ZrAl ₂ | ZrAl ₂ , (Zr) rt*, Zr ₂ Al* |
| 1.37 | 17,0 | 27,0 | 56,0 | 0,2 | L → L + ZrV ₂ → → L + (Zr) ht + ZrV ₂ | ZrV ₂ , ZrAl ₂ *, (Zr) rt* |
| 1.38 | 14,0 | 14,0 | 72,0 | 0,1 | L → L + ZrV ₂ → → L + (Zr) ht + ZrV ₂ | ZrV ₂ , ZrAl ₂ *, (Zr) rt* |
| 1.46 | 24,5 | 24,5 | 51 | 0,1 | L → L + ZrV ₂ → → L + (Zr) ht + ZrV ₂ | ZrAl ₂ , ZrV ₂ , (Zr) rt* |
| 1.58 | 28,3 | 17,8 | 53,9 | 0,5 | L → L + ZrAl ₂ → → L + ZrAl ₂ + Zr ₅ Al ₃ ht → → L + ZrAl ₂ + (Zr) ht | ZrAl ₂ , Zr ₅ Al ₃ ht, (Zr) rt* |
| 1.59 | 27,5 | 18,0 | 54,5 | 0,2 | L → L + ZrAl ₂ → → L + ZrAl ₂ + Zr ₅ Al ₃ ht → → L + ZrAl ₂ + (Zr) ht | ZrAl ₂ , Zr ₅ Al ₃ ht (Zr) rt* |

Fonte: Autoria própria

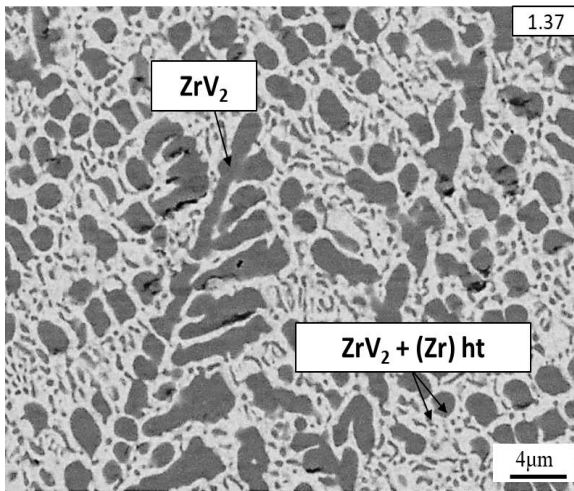
Figura 17 - - Micrografias das amostras da região rica em Zr: a) Amostra #1.59, b) Amostra #1.31, c) Amostra #1.37 e d) Amostra #1.35



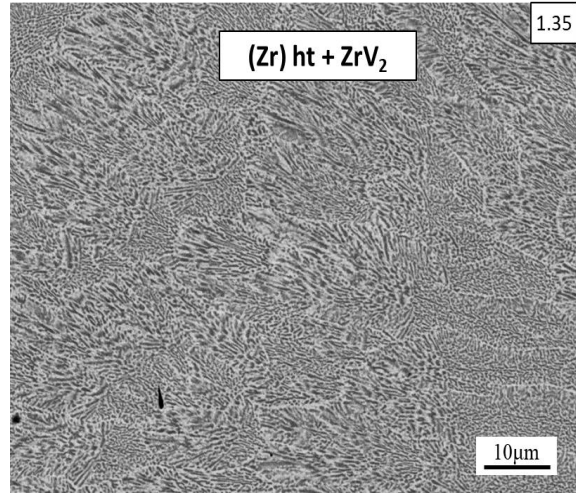
(continua)

(conclusão)

c)



(d)



Fonte: Autoria própria

5.2 – Seção Isotérmica

A partir dos resultados obtidos no mestrado de Barros (2018), foram realizados experimentos complementares e modificações nos campos bifásicos e trifásicos, sendo propostas algumas novas regiões de equilíbrio a 1200°C. Em relação aos resultados do mestrado, uma reavaliação das medidas de EDS das fases foi realizada, utilizando um MEV com medidas realizadas com padrão físico (Carl Zeiss, modelo EVO MA15 com EDS modelo X Flash 610 da Bruker). As novas medidas confirmaram que o desvio composicional de 3% a favor do Zr era devido a efeitos do equipamento e/ou padrão eletrônico usado nas medidas anteriores. Os resultados da seção isotérmica foram divididos em duas seções parciais: (i) seção isotérmica parcial para teores acima de 40 %at. Al, (ii) seção isotérmica parcial para teores abaixo de 40 %at. Al.

5.2.1 – Seção isotérmica parcial a 1200°C do sistema Al-V-Zr (composições acima de 40%at. Al)

As fases identificadas via EDS/DRX em cada amostra da seção isotérmica parcial para composições acima de 40 %at. Al estão indicadas na Tabela 14 e a proposta da seção isotérmica parcial para esta região está apresentada na Figura 18. É possível observar que os equilíbrios de fases para a região rica em Al estão compatíveis com aqueles sugeridos por Raman (1966). As novas análises confirmaram que os aluminetos de Zr, possuem em geral teor de Al constante e baixa solubilidade de V, resultado similar ao proposto por Raman (1966) e diferente do reportado por Zhu (2018) que propôs teor de Zr constante em todos os aluminetos de Zr exceto para a fase $ZrAl_2$. Essa fase (Laves, C15) solubiliza V em substituição ao Al e dissolve teor não negligenciável de Zr em sua estrutura, desde a estequiometria ideal $Zr(Al,V)_2$ até composições com aproximadamente 3 %at Zr em excesso em relação à estequiometria ideal. Esta faixa de composição onde o $ZrAl_2$ é estável foi determinada a partir das amostras tratadas termicamente, posicionadas nos *tie-triangles* que têm este alumineto como uma das fases em equilíbrio tanto em amostras na região rica em Al, como na amostra #2.16, como em outras mais próximas do binário V-Zr. Vale ressaltar que não foi verificada a solubilidade de Zr na fase $ZrAl_2$ no binário Al-Zr, considerada estequiométrica por Duan *et al.* (2014) e Hu *et al.* (2014) que estudaram especificamente os aluminetos de Zr.

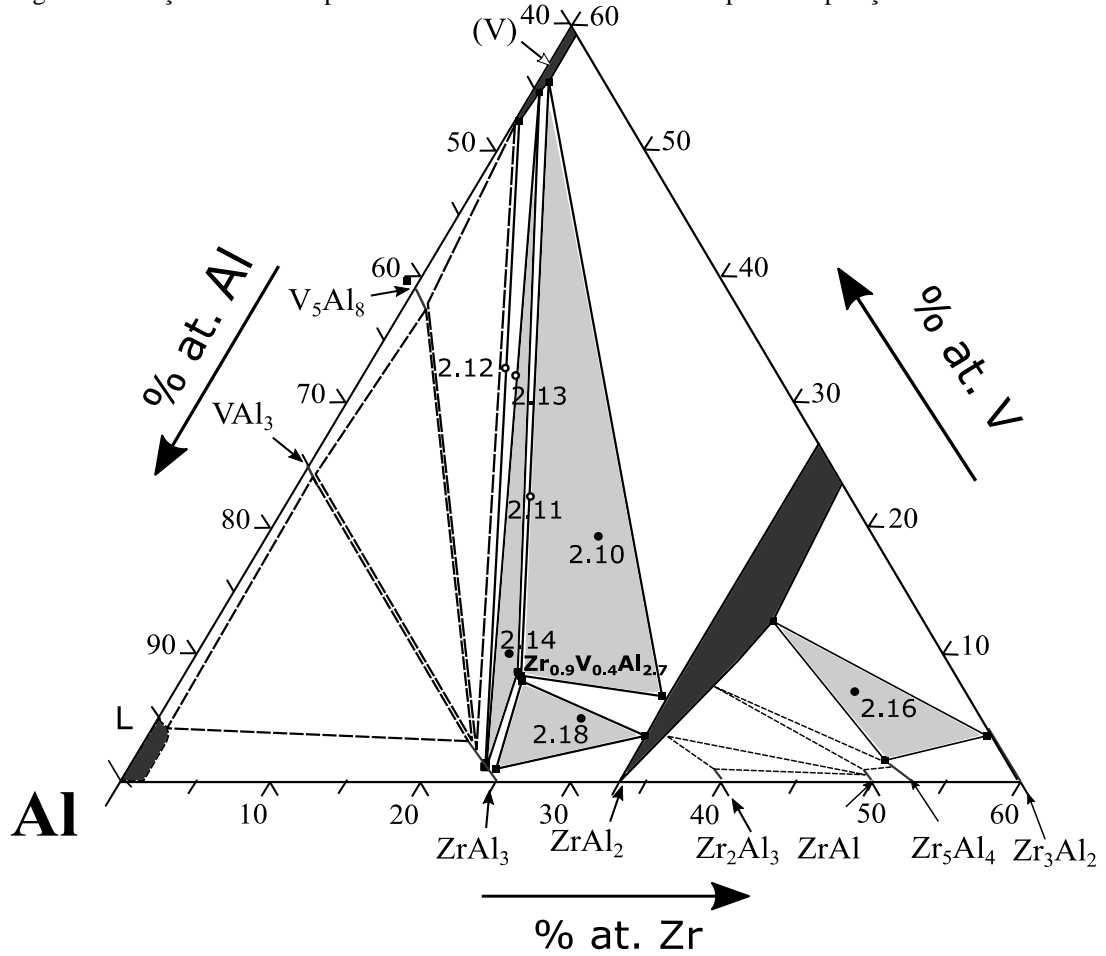
A estabilidade da fase ternária $Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7}$ já havia sido confirmada por Barros (2018) assim como os dois *tie-triangles* contendo as amostras #2.10 e #2.18, ficando para a presente etapa de estudo do ternário somente a comprovação do equilíbrio trifásico (V) + $Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7}$ + $ZrAl_3$, agora determinado experimentalmente com a amostra #2.14 (Figura 19), confirmando a proposta de Raman (1966), porém com a fase ternária apresentando solubilidade negligenciável dos três elementos em sua estrutura.

Tabela 14 - Resultados das medidas de EDS e DRX das amostras tratadas a 1200°C para composições acima de 40 %at. Al

| Amostra | Composição Global (at.%) | Fases identificadas EDS/DRX | Composição medida por EDS (at.%) | | |
|---------|--------------------------|-----------------------------|----------------------------------|------------|------------|
| | | | Al | V | Zr |
| 2.10 | 54Al-24V-22Zr | $Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7}$ | 69,4 ± 0,3 | 7,8 ± 0,4 | 22,8 ± 0,3 |
| | | (V) | 44,1 ± 0,2 | 55,2 ± 0,2 | 0,7 ± 0,3 |
| | | $ZrAl_2$ | 60,2 ± 0,2 | 6,7 ± 0,1 | 33,1 ± 0,2 |
| 2.11 | 59Al-23V-18Zr | $Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7}$ | 70 ± 0,4 | 8,9 ± 0,5 | 21,1 ± 0,2 |
| | | (V) | 45,3 ± 0,2 | 54 ± 0,3 | 0,7 ± 0,1 |
| 2.12 | 57Al-33V-10Zr | $ZrAl_3$ | 74,2 ± 0,4 | 2,4 ± 0,6 | 23,4 ± 0,5 |
| | | (V) | 48,3 ± 0,3 | 51,3 ± 0,2 | 0,4 ± 0,1 |
| 2.13 | 59Al-28V-13Zr | $ZrAl_3$ | 75,0 ± 0,1 | 1,5 ± 0,1 | 23,5 ± 0,1 |
| | | (V) | 47,5 ± 0,1 | 52,3 ± 0,1 | 0,2 ± 0,1 |
| 2.14 | 66Al-10V-24Zr | $ZrAl_3$ | 75,2 ± 0,1 | 1,1 ± 0,1 | 23,7 ± 0,1 |
| | | (V) | 44,9 ± 0,3 | 54,7 ± 0,7 | 0,4 ± 0,1 |
| | | $Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7}$ | 69,3 ± 0,1 | 8,6 ± 0,1 | 22,1 ± 0,1 |
| 2.16 | 47Al-7V-46Zr | $ZrAl_2$ | 50,1 ± 0,2 | 12,7 ± 0,3 | 37,2 ± 0,6 |
| | | Zr_3Al_2 | 40,6 ± 0,2 | 3,7 ± 0,3 | 55,7 ± 0,2 |
| | | Zr_5Al_4 | 48,3 ± 0,4 | 1,7 ± 0,1 | 50 ± 0,3 |
| 2.18 | 67Al-5V-28Zr | $Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7}$ | 69,4 ± 0,3 | 7,6 ± 0,7 | 23,0 ± 0,3 |
| | | $ZrAl_3$ | 74,5 ± 0,4 | 1 ± 0,5 | 24,5 ± 0,2 |
| | | $ZrAl_2$ | 63,3 ± 0,6 | 3,6 ± 0,3 | 33,1 ± 0,4 |

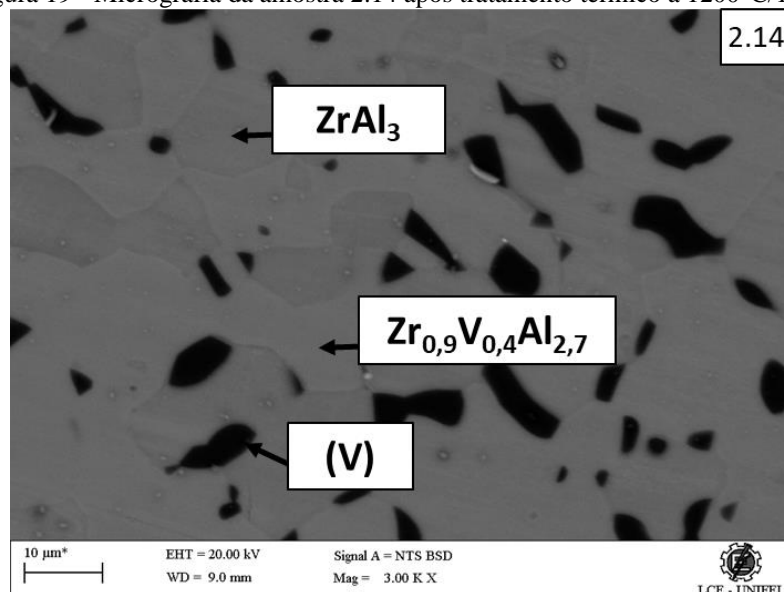
Fonte: Autoria própria

Figura 18 - Seção isotérmica parcial a 1200°C do sistema Al-V-Zr para composições acima de 40 %at. Al



Fonte: Autoria própria

Figura 19 - Micrografia da amostra 2.14 após tratamento térmico a 1200°C/10d



Fonte: Autoria própria

5.2.2 – Seção isotérmica parcial a 1200°C do sistema Al-V-Zr (composições abaixo de 40%at. de Al)

As fases identificadas via EDS/DRX em cada amostra da seção isotérmica parcial para teores abaixo de 40 %at. Al estão indicadas na Tabela 15 e a proposta da seção isotérmica parcial para essa região está apresentada na Figura 20. É possível observar que os equilíbrios de fases para a região rica em zircônio estão divergentes das propostas de Raman (1966) e Guzei (1993), especialmente por apresentarem duas fases não identificadas nos estudos anteriores: (i) fase identificada por Barros (2018) e denominada por ϵ e (ii) a fase Zr_5Al_3 rt. A discussão a seguir dessa seção parcial será voltada para essas duas fases.

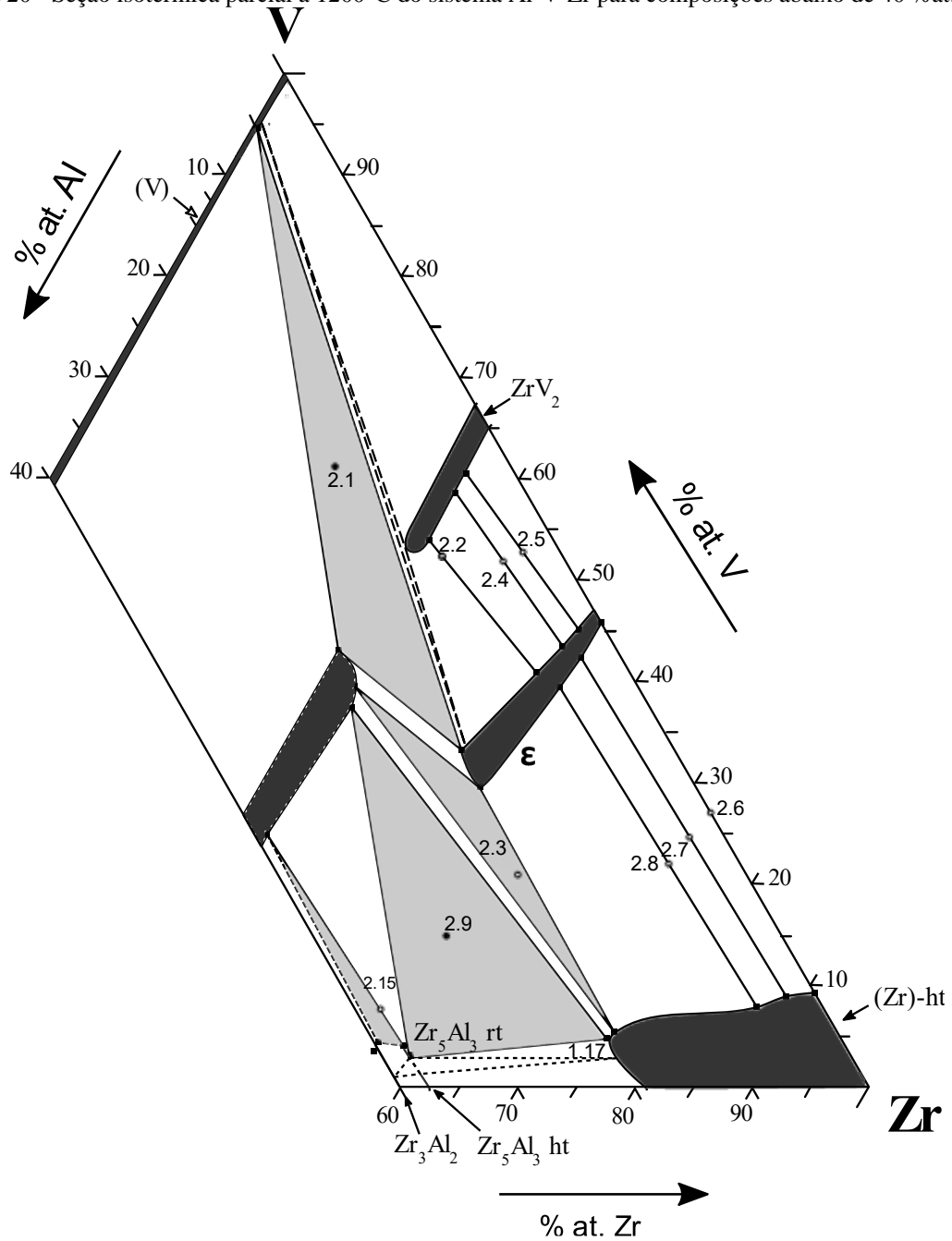
Tabela 15 – Resultados das medidas de EDS e DRX das amostras tratadas a 1200°C para composições abaixo de 40 %at. Al

| Amostra | Composição Global (at.%) | Fases identificadas EDS/DRX | Composição medida por EDS (at.%) | | |
|---------|--------------------------|-----------------------------|----------------------------------|------------|------------|
| | | | Al | V | Zr |
| 2.1 | 15Al-61V-24Zr | ϵ | 18,4 ± 0,5 | 33,2 ± 0,8 | 48,4 ± 0,6 |
| | | $ZrAl_2$ | 24,0 ± 0,8 | 43 ± 1 | 33 ± 1 |
| | | (V) | 5,0 ± 0,1 | 94,2 ± 0,4 | 0,8 ± 0,2 |
| 2.2 | 13Al-54V-33Zr | ZrV_2 | 11,3 ± 0,3 | 53,9 ± 0,7 | 34,8 ± 0,5 |
| | | ϵ | 7,9 ± 0,1 | 41,1 ± 0,6 | 51,0 ± 0,6 |
| 2.3 | 19Al-22V-59Zr | ϵ | 18,5 ± 0,1 | 29,6 ± 0,1 | 51,9 ± 0,1 |
| | | $ZrAl_2$ | 24,3 ± 0,1 | 39,5 ± 0,1 | 36,1 ± 0,1 |
| | | (Zr) ht | 19,1 ± 0,3 | 4,8 ± 0,1 | 76,1 ± 0,4 |
| 2.4 | 6Al-52V-42Zr | ZrV_2 | 5,8 ± 0,3 | 58,3 ± 0,2 | 36,0 ± 0,1 |
| | | ϵ | 4,5 ± 0,3 | 43,1 ± 0,2 | 52,4 ± 0,6 |
| 2.5 | 3Al-53V-44Zr | ZrV_2 | 2,9 ± 0,2 | 60,9 ± 0,2 | 36,3 ± 0,1 |
| | | ϵ | 2,1 ± 0,2 | 45,8 ± 0,4 | 52,2 ± 0,3 |
| 2.6 | 27V-73Zr | (Zr) ht | - | 9,6 ± 0,9 | 90,4 ± 0,1 |
| | | ϵ | - | 45,9 ± 0,4 | 54,1 ± 0,3 |
| 2.7 | 5Al-25V-73Zr | (Zr) ht | 2,2 ± 0,3 | 9,0 ± 0,4 | 88,7 ± 0,4 |
| | | ϵ | 3,2 ± 0,2 | 42,7 ± 0,3 | 54,1 ± 0,3 |
| 2.8 | 8Al-22V-73Zr | (Zr) ht | 5,3 ± 0,4 | 7,4 ± 0,4 | 87,3 ± 0,5 |
| | | ϵ | 6,6 ± 0,2 | 39,3 ± 0,4 | 54,1 ± 0,3 |
| | | $ZrAl_2$ | 25,5 ± 0,3 | 37,5 ± 0,7 | 37,0 ± 0,4 |
| 2.9 | 26Al-15V-59Zr | Zr_5Al_3 rt | 37,3 ± 0,2 | 3,3 ± 0,6 | 59,4 ± 0,4 |
| | | (Zr) ht | 17,7 ± 0,3 | 5,3 ± 0,6 | 77,0 ± 0,9 |
| | | $ZrAl_2$ | 12,1 ± 0,3 | 48,8 ± 0,7 | 39,1 ± 0,7 |
| 2.15 | 36Al-8V-56Zr | Zr_5Al_3 rt | 38,1 ± 0,3 | 10,0 ± 0,4 | 51,9 ± 0,2 |

Nota: Identificação das fases da amostra #2.17 considerou o provável equilíbrio a 1200°C, estando na região monofásica (Zr) ht

Fonte: Autoria própria

Figura 20 - Seção isotérmica parcial a 1200°C do sistema Al-V-Zr para composições abaixo de 40 %at. Al.



Fonte: Autoria própria

Fase ε

As amostras #2.2, #2.4, #2.5, #2.6-2.8 foram feitas para estudar a extensão da estabilidade da fase ε na direção do binário V-Zr. As análises sugerem que essa fase já é estável no binário V-Zr.

Na Figura 21 estão mostradas as micrografias das amostras #2.2, #2.5, #2.6, e #2.8, que tiveram a formação da fase ϵ após tratamento térmico a 1200°C por 10 dias, e na Figura 22 estão apresentados os DRX das amostras #2.6 e #2.8, todos os casos apresentados como ilustrativos dos equilíbrios de fases nas amostras contendo ϵ nesta região do ternário. As análises indicam o equilíbrio entre as fases $\epsilon + \text{ZrV}_2$ (#2.2, #2.4 e #2.5) e $\epsilon + (\text{Zr}) \text{ht}$ (#2.6-#2.8). A presença de $(\text{Zr}) \text{rt}$ nas amostras #2.6-#2.8 é devido à transformação do $(\text{Zr}) \text{ht}$ em $(\text{Zr}) \text{rt}$ e $\text{ZrV}_2 \text{rt}$ durante o resfriamento. Pelos resultados, é possível observar que a fase ϵ no binário V-Zr desvia da estequiometria Zr_2V (Ti_2Ni), indicando uma composição em teores próximos a 46 %at. V. Na Tabela 16, estão apresentadas as possíveis ocupações dos átomos de Zr e V na fase ϵ binária, com o Zr ocupando a posição 48f e o V as posições 16c e 32e, compatível com as composições medidas para esta fase. Com a adição de alumínio, é provável que ocorra uma substituição dos átomos de V pelos de Al na posição 16c, mantendo Zr praticamente constante, até o limite dessa substituição como podemos observar pela composição da fase ϵ na amostra #2.3. Como comentado anteriormente, Voroshilov e Kuz'ma (1967), que prepararam suas amostras por tratamento térmico de misturas de pós elementares, reportaram a presença de ϵ em algumas de suas amostras, mas atribuíram sua presença pela estabilização desta fase por impurezas intersticiais. Estudos realizados por Khyzhun *et al.* (2012); Lototsky *et al.* (2005) e Zavaliiy (1999) investigaram uma fase com estrutura do tipo Ti_2Ni estabilizada por oxigênio com estequiometria $\text{Zr}_3\text{V}_3\text{O}_x$ ($x=0-1$), denominada por η e tendo teores estequiométricos de Zr e V. As posições Wyckoff para a fase $\text{Zr}_3\text{V}_3\text{O}$ estão apresentadas na Tabela 16 (Villars e Calvert, 1997). É possível observar que há grande semelhança entre as posições propostas para os átomos metálicos da fase ϵ com aqueles na fase $\text{Zr}_3\text{V}_3\text{O}$. Pelas análises dos resultados, há grande probabilidade da fase ϵ proposta por Barros (2018) ter sido estabilizada por átomos intersticiais e tratar-se da fase $\text{Zr}_3\text{V}_3\text{O}$. O estudo de Cuevas *et al.* (2007) corrobora esta hipótese, pois ao avaliar a microestrutura de ligas contendo a fase Laves ZrV_2 no binário V-Zr, a fase $\text{Zr}_3\text{V}_3\text{O}$ foi identificada em amostras tratadas termicamente a 900°C por 21 dias. O autor sugere que ocorreu uma contaminação por oxigênio residual durante o tratamento térmico. Apesar dessas indicações, não podemos descartar a possibilidade da fase ϵ ser estabilizada também pelo alumínio.

Figura 21 – Micrografias das amostras contendo a fase ϵ em amostras tratadas a 1200°C/10d: a) Amostra #2.2 b) Amostra #2.5 c) Amostra #2.6 d) Amostra #2.8

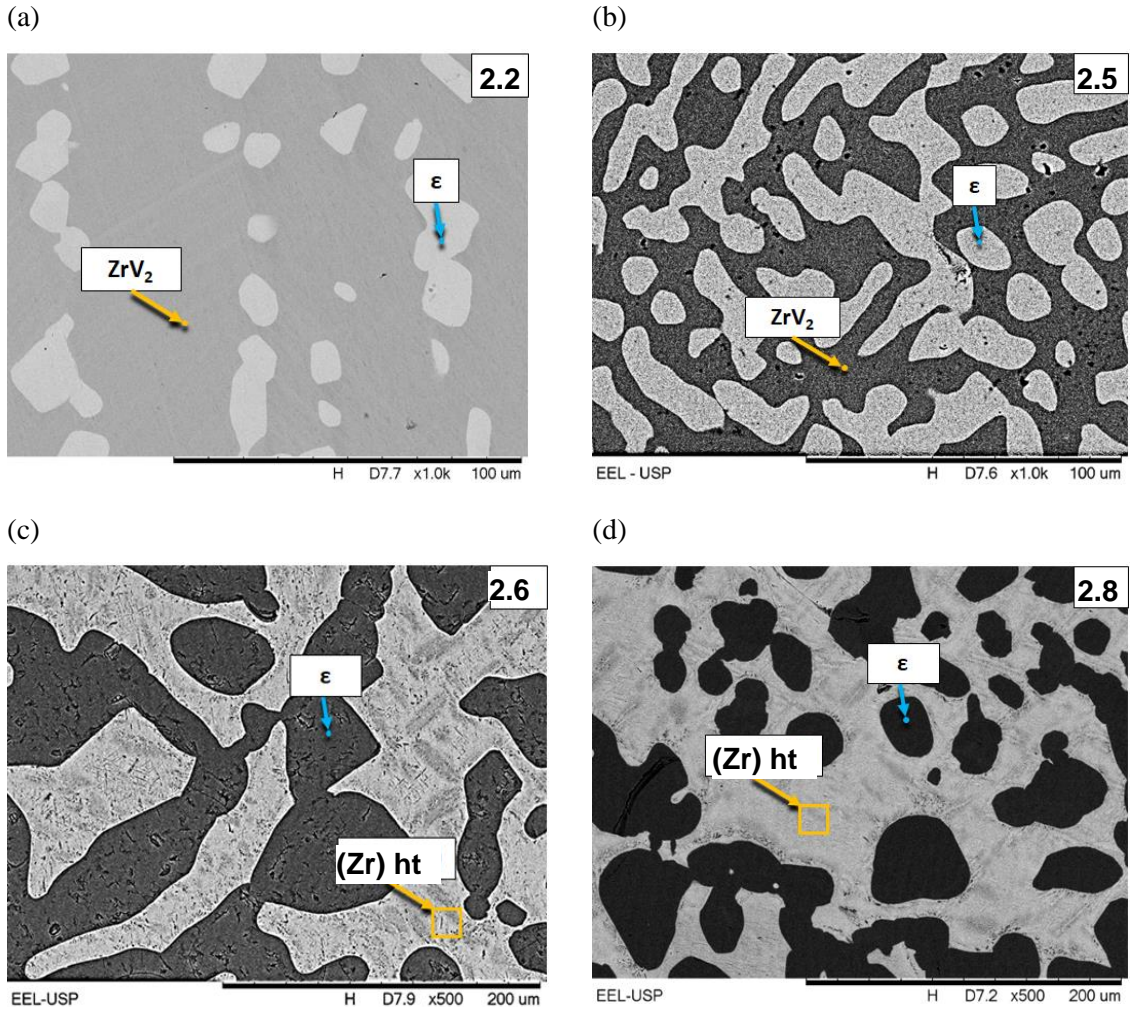
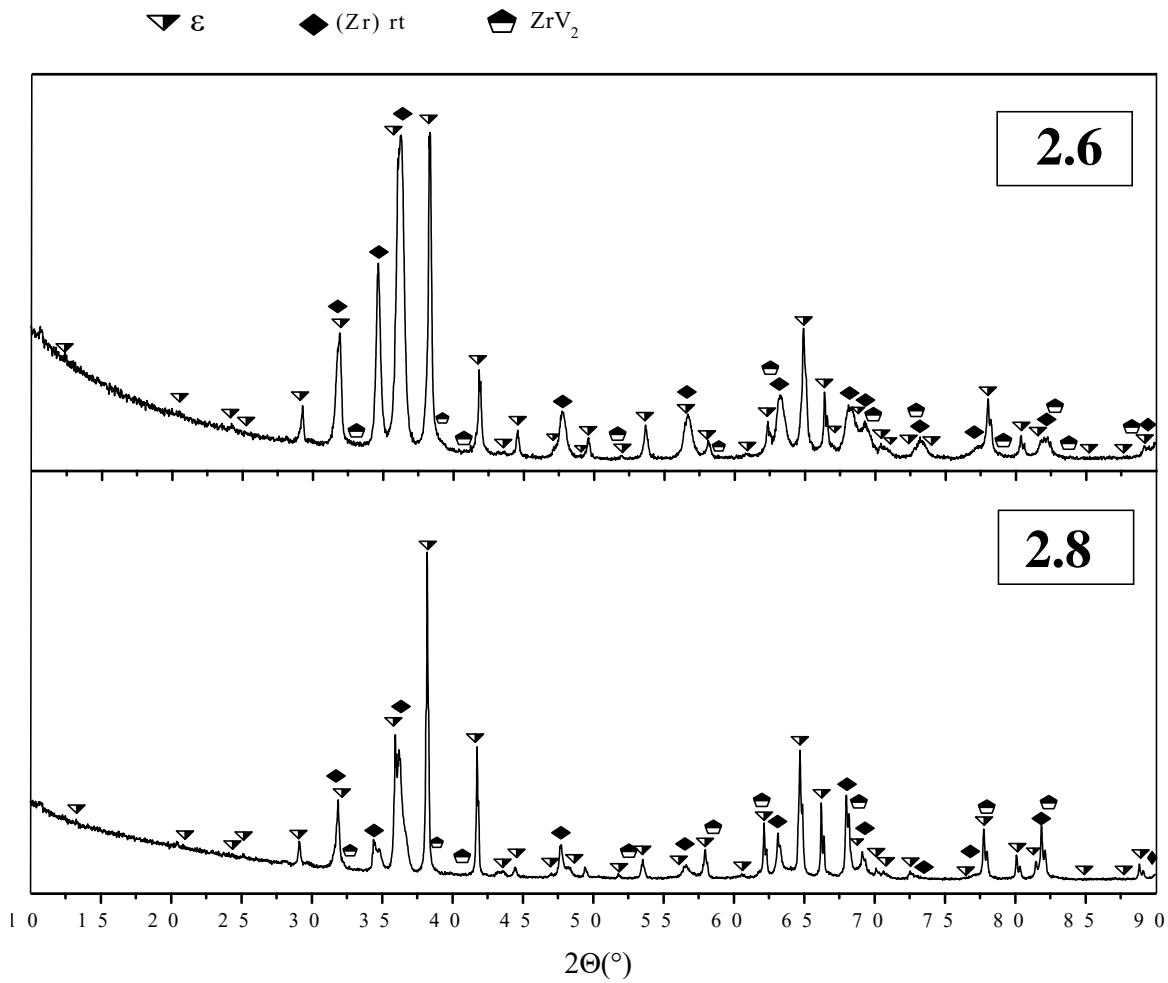


Figura 22 – Difratogramas que contém ϵ nas amostras 2.6 e 2.8 após tratamento térmico a 1200°C/10d

Fonte: Autoria própria

Tabela 16 – Provável ocupação dos átomos na fase ϵ e ocupação dos átomos na fase Zr₃V₃O

| ϵ | | Zr ₃ V ₃ O | |
|------------|-------|----------------------------------|-------|
| Elemento | Wyck. | Elemento | Wyck. |
| Zr | 48f | Zr | 48f |
| V | 32e | V | 32e |
| V | 16c | V | 16c |
| | | O | 16d |

Fonte: Fase ϵ - autoria própriaZr₃V₃O, Villars e Calvert (1997)

Fase Zr_5Al_3 rt

Na proposta inicial da seção isotérmica de Barros (2018), a fase Zr_5Al_3 rt (protótipo Mn_5Si_3 , hexagonal, $D8_8$) foi considerada estável a $1200^\circ C$, sendo que não é considerada estável no binário Al-Zr. Como discutido anteriormente, os autores Lomystska e Doskoch (1993), Nandedkar e Delavignette (1982), identificaram o composto Zr_5Al_3 rt no binário Al-Zr. No estudo de Nandedkar e Delavignette (1982), as amostras foram fundidas em forno a arco e tratadas termicamente a $1100^\circ C$ por 2 dias, porém essa fase ainda é considerada como estabilizada por impurezas intersticiais (Kim et al., 1988). Ao estudar o sistema AlNbTiVZr, Yurchenko *et al.* (2017), reportaram a presença dessa fase em amostras tratadas a $1200^\circ C$ por 2 dias, o que está de acordo com os resultados reportados por Lomystska e Doskoch (1993), Nandedkar e Delavignette (1982) e Barros (2018). No estudo feito por Kim *et al.* (1988), que avaliou a estabilização do protótipo Mn_5Si_3 por intersticiais, chegou-se à conclusão de que a variável polimórfica de alta temperatura (tetragonal, protótipo W_5Si_3) forma-se a partir do líquido e durante a medida por DRX nas temperaturas de 800, 900 e $1100^\circ C$ ou com a adição de oxigênio através de ZrO_2 na fusão a arco, ocorre a estabilização do protótipo Mn_5Si_3 (hexagonal, $D8_8$), sendo que a adição de átomos intersticiais pode até suprimir a formação de Zr_5Al_3 ht (tetragonal, $D8_m$) advindo do líquido.

Pares de difusão

Experimentos adicionais foram realizados para avaliar a estabilidade da fase ϵ no binário V-Zr e no ternário Al-V-Zr. Utilizou-se dois pares de difusão como complementação do estudo. O par n°1 (V/Zr) foi confeccionado para verificar a estabilidade dessa fase no binário V-Zr e o par n° 2 - $Zr(V,Al)_2-C15/(Zr)$ com composições 12Al-52V-36Zr e 10Al-8V-82Zr - para investigar a estabilidade no interior do ternário. O perfil composicional dos pares de difusão n°1 e n°2, superpostos com as micrografias de cada par de difusão, estão apresentados nas Figura 23(a) e (b), respectivamente. As linhas verdes nas seções transversais indicam as regiões onde os perfis composicionais foram medidos.

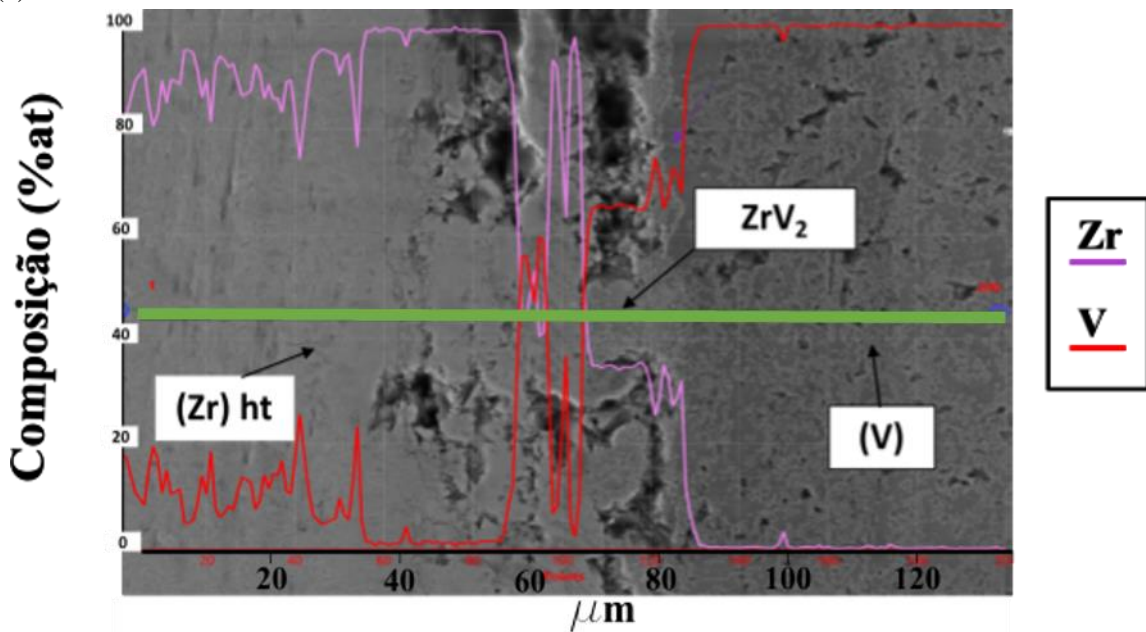
Uma pequena região de interdifusão, indicando a difusão de V e Zr em direções opostas, foi observada no par de difusão n°1, existindo entre as fases terminais a presença de uma fina camada de ZrV_2 , com composição aproximada de 66 %at. V. Observando o perfil composicional e a micrografia da seção transversal do par de difusão, pode-se observar que

em torno de 60 μm , a composição medida aproxima-se de 50 %at. Zr e V, podendo indicar a formação de uma das fases ϵ ou $\text{Zr}_3\text{V}_3\text{O}$.

As medidas composicionais das fases presentes na seção transversal do par de difusão n°2 não indicam a formação de uma camada da fase ϵ , apenas os compostos terminais (Zr) e $\text{Zr}(\text{V},\text{Al})_2$ - Laves C15. Os resultados sugerem que a formação de ϵ nas amostras tratadas a $1200^\circ\text{C}/10\text{d}$ possa ter sido ocasionada por uma contaminação por átomos intersticiais durante o tratamento térmico, gerando a fase $\text{Zr}_3\text{V}_3\text{O}$. Uma hipótese é que pode ocorrer a redução da sílica do tubo de encapsulamento pelo zircônio, ocasionando a liberação de oxigênio e, assim, a contaminação da amostra por átomos intersticiais. Porém, a não formação de uma fase em um par de difusão não significa que essa não seja estável no equilíbrio termodinâmico naquela temperatura.

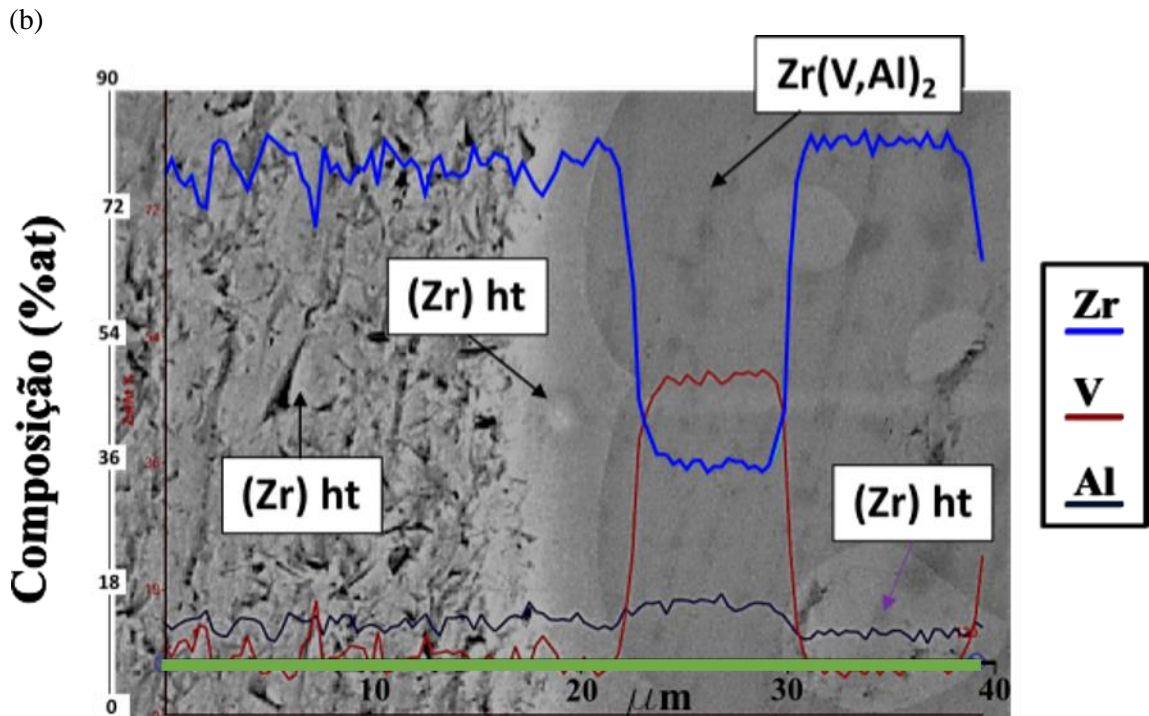
Figura 23 (a) Perfil composicional do par de difusão n°1 (V/Zr) superposto em sua seção transversão , (b) Perfil composicional do par de difusão n°2 ($\text{Zr}(\text{V},\text{Al})_2/(\text{Zr})$) superposto em sua seção transversal

(a)



(continua)

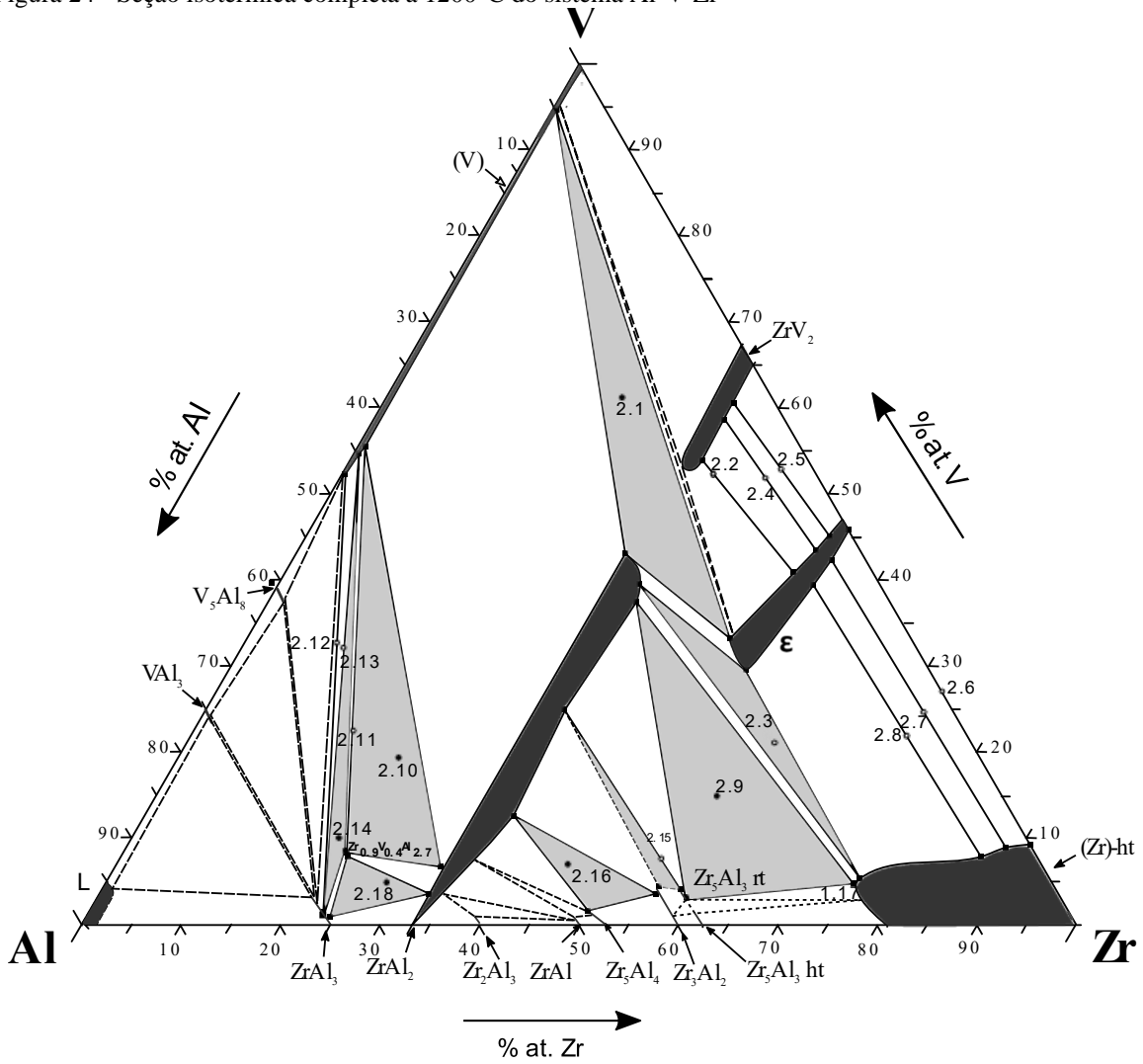
(conclusão)



5.2.3 - Seção Isotérmica completa

Os resultados apresentados e discutidos nas seções anteriores foram compilados na seção isotérmica completa a 1200°C do sistema Al-V-Zr, apresentada na Figura 24. Estudos futuros devem ser feitos para investigar a estabilização das fases ϵ e Zr_5Al_3 rt por alumínio e vanádio, respectivamente, além da possibilidade de serem estabilizadas por átomos intersticiais.

Figura 24 - Seção isotérmica completa a 1200°C do sistema Al-V-Zr



Fonte: Autoria própria

6 CONCLUSÕES

Projeção *liquidus*

Através das 60 amostras confeccionadas e caracterizadas no presente trabalho, foi possível identificar experimentalmente a maioria dos campos de precipitação primária, sendo identificadas 12 regiões com diferentes precipitados primários. Para teores acima de 96%at. Al foi utilizada uma extrapolação com base nos binários limítrofes modelados termodinamicamente por outros autores. Foram propostas no total 15 transformações invariantes ternárias, sendo 11 baseadas nos resultados experimentais e 4 na extrapolação dos binários.

As análises da projeção *liquidus* indicaram um extenso campo de precipitação primária de $ZrAl_2$, algo plausível visto a grande extensão de estabilidade dessa fase a 1200°C, que limita grande parte das outras regiões de precipitação primária.

A fase ternária $Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7}$, proposta por Raman (1966), possui formação a partir do líquido, tendo seu campo de precipitação primária identificado na projeção *liquidus* e é formada, nas monovariantes $m_{III-E_{II}}$ e $m_{III-U_{II}}$, através de uma transformação do tipo peritética segundo a reação $L + ZrAl_2 \rightarrow Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7}$.

Seção Isotérmica

As análises das amostras tratadas a 1200°C / 10 dias permitiram concluir que os equilíbrios de fase encontrados na região rica em alumínio são bem próximos aos propostos por Raman (1966) e Guzei (1993), sendo que a fase ternária $Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7}$ possui solubilidade negligenciável dos três elementos (Al, V, Zr) em sua estrutura além da estequiometria.

A fase ϵ (prót. Ti_2Ni), que foi observada nas microestruturas de amostras binárias V-Zr tratadas a 1200°C, provavelmente trata-se da fase Zr_3V_3O . A formação de ϵ pode ter ocorrido durante o tratamento térmico por contaminação com átomos intersticiais. A formação da fase Zr_5Al_3 rt pode também ter sido ocasionada pela contaminação por átomos intersticiais durante o tratamento térmico. Porém, não se pode descartar a possibilidade da fase ϵ ser estabilizada por alumínio e a fase Zr_5Al_3 rt ser estabilizada por vanádio.

7 TRABALHOS FUTUROS

Para complementar os resultados apresentados e discutidos neste trabalho, vislumbra-se a possibilidade de realização de outros experimentos tais como: (i) Investigação da estabilização das fases ϵ Zr_5Al_3 rt por alumínio e vanádio, respectivamente, confirmando ou não a proposta de seção isotérmica apresentada neste trabalho; (ii) Modelagem termodinâmica do sistema Al-V-Zr; (iii) Medidas de propriedades magnéticas para a fase ternária $Zr_{0,9}V_{0,4}Al_{2,7}$ pois alguns compostos com protótipo Cu_3Au possuem propriedades supercondutoras, linha de pesquisa de outro grupo do PPGEM-EEL-USP.

REFERÊNCIAS

- ABREU, D. A.; BARROS, D. F.; SANTOS, J. C. P.; BOROWSKI, K. E.; SILVA, A. A. A. P. d.; CHAIA, N.; NUNES, C. A.; COELHO, G. C. Liquidus Projection of the Al-Ta-V System. **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v. 44, p. 137-149, 2023.
- ABREU, D. A.; SILVA, A. A. A. P.; SANTOS, J. C. P.; BARROS, D. F.; BARROS, C. S.; CHAIA, N.; NUNES, C. A.; COELHO, G. C. Liquidus projection of the Al-Ti-Zr system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 849, p. 156463, 2020.
- BARROS, D. F.; SANTOS, J. C. P.; ABREU, D. A.; SILVA, A. A. A. P.; BOROWSKI, K. E.; CHAIA, N.; NUNES, C. A.; COELHO, G. C. Liquidus projection of the Al-Cr-V system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 899, p. 163258, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163258>. Acesso em 14 dez. 2023
- CANTOR, B.; CHANG, I. T. H.; KNIGHT, P.; VINCENT, A. J. B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. **Materials Science Engineering A**, v. 375-377, p. 213-218, 2004. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>. Acesso em 14 dez. 2023
- CUEVAS, F.; VILLEROY, B.; LEROY, E.; OLIER, P.; LATROCHE, M. Relationship between microstructure and hydrogenation properties of Ti_{0.85}Zr_{0.15}Mn_{1.5}V_{0.5} alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 446-447, p. 218-223, 2007.
- CUI, J.; GUO, C.; ZOU, L.; LI, C.; DU, Z. Thermodynamic modeling of the V – Zr system supported by key experiments. **CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 53, p. 122-129, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.calphad.2016.03.008>. Acesso em 14 dez. 2023
- DUAN, Y. H.; HUANG, B.; SUN, Y.; PENG, M. J.; ZHOU, S. G. Stability , elastic properties and electronic structures of the stable Zr – Al intermetallic compounds : A first-principles investigation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 590, p. 50-60, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.12.079>. Acesso em 14 dez. 2023
- FISCHER, E.; COLINET, C. An Updated Thermodynamic Modeling of the Al-Zr System. **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v. 36, n. 5, p. 404-413, 2015.
- GANGLBERGER, E.; NOWOTNY, H.; BENESOVSKY, F. Ternäre Phasen mit MgZn 2-Ty. **Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly**, v. 96, n. 5, p. 1658-1659, 1965.
- GAO, M. C.; YEH, J.; LIAW, P. K.; ZHANG, Y. **High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications**. 1. ed. Switzerland: Springer International Publishing, 2016.
- GONG, W.; DU, Y.; HUANG, B.; SCHMID-FETZER, R.; ZHANG, C.; XU, H. Thermodynamic reassessment of the Al – V. **Z. Metallkd.**, v. 95, p. 978-986, 2004.
- GUZEI, L. . **Aluminium-Vanadium-Zirconium**. 8th. ed. Weinheim - Germany: VCH Verlagsgesellschaft, 1993.
- HU, W.; LIU, Y.; LI, D.; ZENG, X.; XU, C. First-principles study of structural and electronic properties of C 14-type Laves phase Al₂Zr and Al₂Hf. **Computational Materials Science**, v. 83, p. 27-34, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2013.10.029>. Acesso em 14 dez. 2023

HUBER, B.; RICHTER, K. W. Observation of the new binary low temperatures compound AlV. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 493, n. 1–2, p. 2009–2011, 2010.

KHYZHUN, O. Y.; BEKENEV, V. L.; KARPETS, M. V.; ZAVALIY, I. Y. First-principles FP-LAPW calculations and X-ray spectroscopy studies of the electronic structure of Zr 3V 3O and Zr 3V 3O 0.6 oxides. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 73, n. 11, p. 1302–1308, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2012.06.017>. Acesso em 14 dez. 2023

KIM, S. J.; KEMATICK, R. J.; YI, S. S.; FRANZEN, H. F. On the stabilization of Zr₅Al₃ in the Mn₅Si₃-type structure by interstitial oxygen. **Journal of The Less-Common Metals**, v. 137, n. 1–2, p. 55–59, 1988.

KRAUS, W.; NOLZE, G. Powdercell for Windows, version 2.4, POWDERCELL - A Program for the Representation and Manipulation of Crystal Structures and Calculation of the Resulting X-Ray Powder Patterns. **J. Appl. Crystallogr**, v. 29, n.5, p.301-303, 1996.

KROUPA, A.; MAZALOVÁ, M.; RICHTER, K. W. The reassessment of the Al-V system and new assessment of the Al-Si-V system. **Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 59, p. 47–60, August, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2017.08.001>. Acesso em 14 dez. 2023

LINDAHL, B.; LIU, X. L.; LIU, Z.; SELLEBY, M. CALPHAD : Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry A thermodynamic re-assessment of Al – V toward an assessment of the ternary Al – Ti – V system. **CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 51, p. 75–88, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.calphad.2015.07.002>. Acesso em 14 dez. 2023

LOTOTSKY, M. V.; YARTYS, V. A.; KLOCHKO, Y. V.; BORISKO, V. N.; STAROVOITOV, R. I.; AZHAZHA, V. M.; V'YUGOV, P. N. Applications of Zr-V hydrogen getters in vacuum-plasma devices: Phase-structural and hydrogen sorption characteristics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 404–406, p. 724–727, 2005. n. SPEC. ISS.

MELNICK, A. B.; SOOLSHENKO, V. K. Thermodynamic design of high-entropy refractory alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 694, p. 223–227, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.189>. Acesso em 14 dez. 2023

MIRACLE, D. B.; SENKOV, O. N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. **Acta Materialia**, v. 122, p. 448–511, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>. Acesso em 14 dez. 2023

NANDEDKAR, R. V.; DELAVIGNETTE, P. On the Formation of a New Superstructure in the Zirconium-Aluminium System. **Phys. Status Solidi A**, v. 73, n.3, p. K157-K160, 1982.

OWEN, L. R.; PICKERING, E. J.; PLAYFORD, H. Y.; STONE, H. J.; TUCKER, M. G.; JONES, N. G. An assessment of the lattice strain in the CrMnFeCoNi high-entropy alloy. **Acta Materialia**, v. 122, p. 11–18, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2016.09.032>. Acesso em 14 dez. 2023

PETROVA, L. A. On the Stabilization of the β -Solid Solution in Zirconium Alloys. **Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Tekh. Nauk Metall. Topl.**, v. 6, p. 159–161, 1962.

RAMAN, A. Röntgenographische Untersuchungen in einigen T-T5-Al-Systemen. **Z. Metallkunde**, v. 57, p. 535–540, 1966.

SANTOS, J.C.P.; AUGUSTO, A.; PINTO, A.; PIRES, P.; TREVIZAM, T.; FELIPE, D.; BARROS, D.; ALENCAR, D.; ABREU, D.; TADEU, L.; ELENO, F.; ANGELO, C.; CARVALHO, G. Calphad Thermodynamic modeling of the Al – Nb – V system. **Calphad**, v. 74, p.102321, March, 2021.

SANTOS, J. C. P.; CHAIA, N.; BOROWSKI, K. E.; DA SILVA, A. A. A. P.; BARROS, D. F.; ABREU, D. A.; NUNES, C. A.; COELHO, G. C. Liquidus projection of the Al–Nb–V system. **Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 71, p. 102196, 2020.

SANTOS, J. C. P.; CHAIA, N.; BOROWSKI, K. E.; SILVA, A. A. A. P.; BARROS, D. F.; ABREU, D. A.; NUNES, C. A.; COELHO, G. C. Experimental Investigation of Phase Equilibria at 1200 °C in the Al-Nb-V System. **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v. 41, n. 2, p. 172–180, 2020.

SENKOV, O. N.; WILKS, G. B.; MIRACLE, D. B.; CHUANG, C. P.; LIAW, P. K. Refractory high-entropy alloys. **Intermetallics**, v. 18, n. 9, p. 1758–1765, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2010.05.014>. Acesso em 14 dez. 2023

SENKOVA, O. N. S. S. V.; D.B. MIRACLE; C. WOODWARD. Mechanical properties of low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr–Nb–Ti–V–Zr system. **Materials Science & Engineering A**, v. 565, p. 51–62, 2013.

SERVANT, C. Thermodynamic Assessments of the Phase Diagrams of the Hafnium-Vanadium and Vanadium-Zirconium Systems. **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v. 26, n. 1, p. 39–49, 2005.

SMITH, J. F. V-Zr (Vanadium-Zirconium), Binary Alloys Phase Diagrams. **ASM International**, v. 3, n. 5, p. 3528-3531, 1990.

STEPANOV, N. D.; YURCHENKO, N. Y.; SOKOLOVSKY, V. S.; TIKHONOVSKY, M. A.; SALISHCHEV, G. A. An AlNbTiVZr0.5 high-entropy alloy combining high specific strength and good ductility. **Materials Letters**, v. 161, p. 136–139, 2015.

ŠTROF, J.; PAVLŮ J.; WDOVIK, U. D.; BURŠÍK, J.; ŠOB, M.; VŘEŠŤÁL, J. Laves phases in the V – Zr system below room temperature : Stability analysis using ab initio results and phase diagram. **CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 44, p. 62–69, 2014.

VILLARS, P.; CALVERT, L.D. Pearson's Handbook Desk Edition Crystallographic Data for Intermetallic Phases. Materials Park, OH: ASM International The Materials Information Society. v.1, 2886 p., 1997.

VOROSHILOV, YU V.;KUZ'MA, Y. B. Phase equilibria in the ternary systems Zirconium-Vanadium-Boron, Zirconium-Niobium-Boron and Zirconium-Manganese-Boron. **Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics**, v. 6, n. 6, p. 466–469, 1967.

WANG, W.; LI, Z. CALPHAD as a Toolbox to Facilitate the Development of HEAs', High Entropy Materials - Microstructures and Properties. **IntechOpen**, v.1, n. 2, p.5, 2023.

doi: 10.5772/intechopen.105191.

WILLIAMS, J. T. Vanadium-Zirconium Alloy System. **Jom**, v. 7, n. 2, p. 345–350, 1955.

YE, Y. F.; WANG, Q.; LU, J.; LIU, C. T.; YANG, Y. High-entropy alloy : challenges and prospects. **Materials Today**, v. 19, n. 6, p. 349–362, 2016.

YEH, J.; CHEN, S.; LIN, S.; GAN, J.; CHIN, T.; SHUN, T.; TSAU, C. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements : Novel Alloy Design Concepts and Outcomes **. **Advanced Engineering Materials**, n. 5, p. 299–303, 2004.

YURCHENKO, N. Y.; A, N. D. S.; SHAYSULTANOV, D. G.; B, M. A. T.; A, G. A. S. Effect of Al content on structure and mechanical properties of the $\text{Al}_x\text{CrNbTiVZr}$ ($x = 0; 0.25; 0.5; 1$) high-entropy alloys. **Materials Characterization**, v. 121, p. 125–134, 2016.

YURCHENKO, N. Y.; STEPANOV, N. D.; ZHEREBTSOV, S. V; TIKHONOVSKY, M. A.; SALISHCHEV, G. A. Structure and mechanical properties of B2 ordered refractory AlNbTiVZr_x ($x = 0 - 1.5$) high-entropy alloys. **Materials Science & Engineering A**, v. 704, , p. 82–90, August 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2017.08.019>. Acesso em 14 dez. 2023

ZAVALIY, I. Y. Effect of oxygen content on hydrogen storage capacity of Zr-based η -phases. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 291, n. 1–2, p. 102–109, 1999.

ZHANG, T.; ZHANG, Y.; LI, J.; KOU, H.; HU, R.; XUE, X. Microstructure and hydrogenation properties of a melt-spun non-stoichiometric Zr-based Laves phase alloy. **Materials Characterization**, v. 111, p. 53–59, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2015.11.011>. Acesso em 14 dez. 2023

ZHAO, X.; YUAN, G.; YAO, M.; YUE, Q.; SHEN, J. First-principles calculations and thermodynamic modeling of the V – Zr system. **CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 36, p. 163–168, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.calphad.2011.07.003>. Acesso em 14 dez. 2023

ZHU, Y.; OUYANG, X.; YIN, F.; ZHAO, M.; LOU, J. Experimental Investigation of the 1073 K (800 °C) Isothermal Section of the Al-V-Zr Ternary System. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 49, n. 5, p. 1859–1868, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11661-018-4532-4>. Acesso em 14 dez. 2023