

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS Al-(3, 5, 10)Mg-0,1Sc POR  
SOLIDIFICAÇÃO DIRECIONAL E REFUSÃO SUPERFICIAL A LASER

Anderson Thadeu Nunes

São Carlos-SP  
2024



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS Al-(3, 5, 10)Mg-0,1Sc POR  
SOLIDIFICAÇÃO DIRECIONAL E REFUSÃO SUPERFICIAL A LASER**

Anderson Thadeu Nunes

Tese apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais como requisito à  
obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIA  
E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. José Eduardo Spinelli

Agência Financiadora: CAPES - Processo: nº 88887.501022/2020-00

São Carlos-SP

2024





## DEDICATÓRIA

Dedico essa Tese à minha mãe, Joana, que com sua doçura e coragem, sempre me inspirou a ser persistente.

## VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFSCar em 2015,  
Engenheiro de Materiais pela UFSCar em 2012.





## UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

---

### Folha de Aprovação

---

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Anderson Thadeu Nunes, realizada em 22/04/2024.

#### Comissão Julgadora:

Prof. Dr. José Eduardo Spinelli (UFSCar)

Prof. Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso (UFSCar)

Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini (UFSCar)

Profa. Dra. Aline Gonçalves Capella (UNIFESP)

Prof. Dr. Crystopher Cardoso de Brito (UNESP)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.



## AGRADECIMENTOS

Esse trabalho, como quase tudo que envolve a atividade humana é feito em conjunto ou com a colaboração de muitas pessoas. A colaboração muitas vezes pode ser uma simples palavra, uma dica, alguns poucos minutos ou horas do precioso tempo de cada indivíduo. Cada ser carrega um universo de conhecimento consigo e compartilhá-lo com outrem pode significar um avanço tremendo nos esforços que estão sendo direcionados a um determinado objetivo individual ou coletivo. No fim, acredito que todos têm a ganhar nesse intercâmbio de conhecimentos. O período vivenciado nesse Doutorado foi para mim uma expressão do quanto o compartilhamento de conhecimento, experiência e tempo por parte dos colegas de laboratório, técnicos, professores e parceiros foi essencial para a realização desse trabalho. O suporte familiar e dos amigos parceiros de vida sem dúvida foi determinante. Nesse período extremamente delicado que marcou a todos nós, nossa motivação permaneceu vívida, para mim, a compreensão e a cooperação mútua foram marcantes.

Sou muito grato pelo convívio sempre agradável com todos os colegas e as colegas do laboratório M2PS, mas cabe um agradecimento especial ao Dr. Guilherme Lisboa de Gouveia, que além de ser muito generoso em compartilhar conhecimento, realizou as fusões das ligas aqui estudadas, o que ocorreu no momento inicial da pandemia, quando o acesso aos laboratórios se tornou restrito.

Agradeço aos técnicos dos laboratórios do DEMa, especialmente o Rover Belo e o Edson Roberto D'Almeida, e aos técnicos do Laboratório de Caracterização Estrutural, o LCE, principalmente a Maria Helena Racy, o Vítor Mendes e o Diego Davi Coimbra, profissionais sempre dispostos e atenciosos às necessidades que rotineiramente eram apresentadas, e detentores de um conhecimento admirável, fundamental para o desenvolvimento das nossas pesquisas. Agradeço também ao Marcelo Cesar Cavallaro e à Valéria Danieli Motta, do PPGCEM, pela agilidade, assertividade e zelo que dedicaram aos assuntos que nos impactam diretamente como alunos e bolsistas do Programa.

Outro agradecimento especial eu dedico ao professor e pesquisador Dr. Rudimar Riva, especialista em laser, que muito gentilmente conduziu os experimentos de refusão superficial das ligas que foram estudadas nessa Tese.

Agradeço aos professores do Departamento de Engenharia de Materiais, que contribuíram de forma determinante para a minha formação como engenheiro e pesquisador.

Gostaria de registrar a imensa satisfação em ter tido o professor Dr. José Eduardo Spinelli como meu orientador nesse trabalho. São muitos os atributos que eu poderia destacar, mas para além dos indiscutíveis, a paciência e a generosidade com as minhas limitações foram essenciais para eu conseguir desempenhar as atividades que eu me comprometi ao dar início ao projeto de doutorado. Agradeço por confiar em mim!

Não poderia deixar de destacar três amigos especiais: o Fúlvio Garcia Severino, o Matheus Ferreira Leite Piva e o Rodrigo Scarpante Maria, cúmplices, parceiros que sempre me ajudaram e encorajaram nessa jornada. Ao Wildson Salles da Silva, por estar ao meu lado e pelos muitos momentos felizes juntos.

À minha família, meu amado irmão, meus sobrinhos queridos e minha mãe, que mesmo sem entender muito bem o que eu faço, me apoiam e me sorriem simplesmente por gostar de mim.

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo nº 88887.501022/2020-00.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## RESUMO

O presente trabalho envolveu o estudo do processamento de ligas Al-3, -5 e -10% Mg-0,1% Sc por Solidificação Direcional (SD) e por Refusão Superficial a Laser (RSL), e correlações das microestruturas com as propriedades mecânicas e as taxas de resfriamento dos processos. Devido à combinação de baixa massa específica, excelente propriedade mecânica e resistência à corrosão, essas ligas podem ser aplicadas nos setores aeroespacial, automotivo e microeletrônica. Como a microestrutura depende da composição química e das condições de processamento, estudos mais aprofundados da solidificação dessas ligas são necessários. A taxa de resfriamento tem influência direta nas características microestruturais e morfológicas das fases. A SD ascendente possibilitou analisar microestruturas com diferentes taxas de resfriamento. O estudo das superfícies processadas por RSL ajudou no aprofundamento do tratamento a laser dessas ligas Al-Mg-Sc, que são altamente relevantes para a indústria atualmente. As ligas foram caracterizadas por microscopia óptica, difratometria de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão e varredura, propriedades de tração e dureza. As técnicas de solidificação propostas nesse estudo são complementares e permitiram um amplo mapeamento e correlação das microestruturas em função dos parâmetros térmicos de solidificação. Destaca-se a variedade microestrutural e morfológica que foi obtida nas três ligas de Al-Mg-Sc por SD ascendente, com a presença tanto de células quanto de morfologias dendríticas. A liga SD Al-5%Mg-0,1%Sc apresentou resistência mecânica superior atribuída a sua microestrutura mais refinada, composta por células. A RSL aumentou a dureza das ligas e promoveu refino da microestrutura da camada superficial, reduzindo o espaçamento celular em aproximadamente 20 x quando comparada as amostras SD. A redução do aporte térmico no processo RSL resultou no aumento da dureza Vickers das amostras Al-3% e -5%Mg(-Sc), cerca de 15-20% em relação às amostras SD.

**Palavras-chave:** Al-Mg-Sc; Solidificação; Refusão Superficial a Laser; Caracterização Microestrutural; Propriedades Mecânicas.





## ABSTRACT

### PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF Al-(3, 5, 10)Mg-0.1Sc ALLOYS BY DIRECTIONAL SOLIDIFICATION AND LASER SURFACE REMELTING

The present study involved the investigation of the Al-3, -5, and -10% Mg-0.1% Sc alloys processed either by Directional Solidification (DS) or Laser Surface Remelting (LSR), as well as correlating the corresponding microstructures with mechanical properties and with solidification cooling rates. Due to the combination of low density, excellent mechanical properties, and adequate corrosion resistance, these alloys can be applied in different sectors such as aerospace, automotive, and microelectronics. Since the microstructure depends on the chemical composition and processing conditions, further studies regarding the solidification of these alloys are necessary. Cooling rate has a direct influence on the microstructural characteristics and phase morphology. Upward directional solidification enabled the analysis of microstructures with different cooling rates. The study of surfaces treated by laser helped deepen the laser treatment of these Al-Mg-Sc alloys, which are highly relevant to the industry currently. The alloys were characterized by optical microscopy, X-ray diffraction, transmission and scanning electron microscopy, tensile properties, and hardness measurements. This study explores complementary solidification techniques, facilitating extensive mapping of microstructures relative to the solidification thermal parameters. Notably, upward directional solidification in Al-Mg-Sc alloys exhibited diverse microstructural features like cells and dendritic morphologies. The Al-5% Mg-0.1% Sc alloy displayed enhanced mechanical strength due to its refined cell microstructure. Laser surface remelting (LSR) enhanced alloy hardness and refined surface microstructure significantly, outperforming directional solidification (DS) by reducing cell spacing in approximately 20 times, thereby increasing Vickers hardness by 15-20% in Al-3% and -5% Mg(-Sc) samples.

**Keywords:** Al-Mg-Sc; Directional Solidification; Laser Surface Remelting; Microstructure; Properties.



## PUBLICAÇÕES

### ARTIGOS PUBLICADOS EM REVISTAS INTERNACIONAIS

- NUNES, A.T.; GOUVEIA, G.L.; SPINELLI, J.E. Solidification,  $\alpha$ -Al Morphologies, and Tensile Properties of low-Sc modified Al-Mg alloys. MATERIALS CHARACTERIZATION, 206, 113416, 2023. DOI:10.1016/J.MATCHAR.2023.113416.
- NUNES, A.T.; GOUVEIA, G.L.; RIVA, R.; CAPELLA, A.G.; GARCIA, A.; SPINELLI, J.E. Laser Resolidification of Al-5Mg-0.1Sc alloy: Growth of Cells and Banded Structures. JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, 973, 172889, 2004. DOI:10.1016/J.JALLCOM.2023.172889

### TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSO INTERNACIONAL

- NUNES, A. T.; GOUVEIA, G. L.; SPINELLI, J. E. Microstructure and Properties of Al-3, -5 and -10 wt. % Mg-0.1wt. % Sc Alloys Solidified at Different Cooling Rates. XXI B-MRS Meeting, Maceió/AL, 2023.
- NUNES, A. T.; GOUVEIA, G. L.; RIVA, R.; CAPELLA, A.; SPINELLI, J. E.; Microstructure and Hardness of Al-3, -5, and-10wt.% Mg-0.1wt.% Sc Alloys Subjected to Laser Surface Remelting. XXI B-MRS Meeting, Maceió/AL, 2023.



## ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxvii
1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS.....	1
1.1 Objetivos.....	5
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1 Conceitos gerais de Solidificação.....	7
2.2 Ligas de Al-Mg e Al-Sc: solidificação, morfologias e microestruturas	15
2.3 Efeitos do Sc nas microestruturas de ligas Al-Mg.....	21
2.3.1 Processos de solidificação rápida de ligas Al-Mg-Sc.....	27
2.4 Laser e Refusão superficial a laser em ligas de Al.....	31
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
3.1 Cálculos termodinâmicos utilizando o software Thermo-calc®.....	43
3.2 Materiais e equipamentos utilizados e produção das ligas.....	44
3.3 Processamento por Solidificação Direcional (DS).....	47
3.3.1 Determinação das variáveis térmicas de solidificação .....	50
3.3.2 Análise térmica por curva de resfriamento e por DSC.....	52
3.4 Processamento por Refusão Superficial a Laser (RSL) .....	53
3.4.1 Determinação das velocidades de solidificação .....	57
3.5 Caracterização Macro e Microestrutural.....	58
3.5.1 Microscopia óptica e análise de imagens usando ImageJ .....	62
3.5.2 Difractometria de Raios-X (DRX).....	64
3.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	64
3.5.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	66

3.6	Propriedades.....	67
3.6.1	Ensaio de Tração.....	67
3.6.2	Ensaio de Dureza.....	70
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	73
4.1	Análise pelo método CALPHAD.....	73
4.2	DSC e curvas de resfriamento.....	83
4.3	Parâmetros térmicos de solidificação nas amostras SD .....	87
4.4	Microestruturas e morfologias nas amostras SD.....	90
4.4.1	Leis de crescimento dendrítico e celular.....	107
4.5	Propriedades de tração das amostras SD.....	111
4.6	Velocidades de solidificação nas amostras RSL.....	130
4.7	Microestruturas e morfologias nas amostras RSL.....	132
4.7.1	Leis de Crescimento celular na base da poça.....	148
4.8	Análise de MEV e EDS.....	152
4.8.1	Amostras SD.....	152
4.8.2	Amostras RSL.....	156
4.9	Análise de MET.....	161
4.10	Difratometria de raios-X.....	166
4.10.1	Amostras SD.....	167
4.10.2	Amostras RSL.....	170
4.11	Dureza.....	171
5	CONCLUSÕES.....	181
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	185
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	187

## ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1.1 - Custo, propriedades físicas e propriedades mecânicas de ligas metálicas.	2
Tabela 1.2 - Resistência específica de ligas metálicas.	2
Tabela 2.1 - Propriedades mecânicas de três ligas de Al usadas na indústria aeroespacial.	21
Tabela 3.1 - Composição química (% em peso) dos metais utilizados no preparo das ligas Al-Mg-Sc.	45
Tabela 3.2 - Quadro geral das condições do tratamento de RSL aplicado às ligas Al(-3, -5, e -10)% Mg-0,1% Sc.	56
Tabela 4.1 - Máximas e mínimas velocidades de solidificação ( $V_L$ ) e taxas de resfriamento (TR) das ligas Al-Mg-Sc solidificadas direcionalmente.	89
Tabela 4.2 - Sumário das morfologias $\alpha$ -Al observadas nas ligas Al-Mg-Sc solidificadas direcionalmente.	95
Tabela 4.3 - Ângulos medidos na base da poça fundida e velocidade real ( $V_r$ ) de crescimento na região para substratos das ligas Al-3Mg-0,1Sc, Al-5Mg-0,1Sc e Al-10Mg-0,1Sc solidificadas à taxas de 2 K/s e 5 K/s. Na Tabela, $V_L$ é a velocidade de deslocamento do laser sobre os substratos.	131
Tabela 4.4 - Resumo das frações celulares, interfásicas, de bandas e espaçamentos celulares relacionados às trilhas obtidas por RSL à potência laser de 250 W nos substratos solidificados à taxa de 2 K/s e 5 K/s das ligas Al-Mg-Sc estudadas.	142
Tabela 4.5 - (a) Propriedades termofísicas da liga Al-5% Mg-0,1% Sc e (b) média do ângulo $\theta$ medido na base das poças fundidas.	150
Tabela 4.6 - Composição média das ligas Al-Mg-Sc confirmadas por análises pontuais de EDS.	154





## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 - Diagrama de fases hipotético ilustrando a relação $K$ , $C_s$ , $C_L$ para uma liga monofásica.	10
Figura 2.2 - Esquema ilustrativo da origem do super-resfriamento constitucional à frente de uma frente plana de solidificação, (a) perfil de concentração na interface sólido/líquido durante o estado estacionário de solidificação; a linha tracejada representa a derivada da concentração no líquido em relação à posição ( $dC_L/dx$ ); (b) A temperatura do líquido na frente de solidificação segue a linha $T_L$ ; a temperatura de equilíbrio <i>liquidus</i> para o líquido adjacente à interface varia de acordo com $T_e$ .	11
Figura 2.3 - Esquema representativo dos fatores que influenciam a formação da morfologia das estruturas de solidificação, sendo $D$ a difusividade do soluto no líquido e $m$ a inclinação da linha <i>liquidus</i> ( $m = dT_L/dC_L$ ).	13
Figura 2.4 - Formação dendrítica observada na liga Al-3%Mg solidificada a uma taxa de resfriamento de aproximadamente $0,4 \text{ }^\circ\text{C/s}$ (imagem de microscopia óptica).	17
Figura 2.5 - Estrutura de grãos observada para a liga Al-2%Sc solidificada por <i>melt spinning</i> a uma taxa de resfriamento de aproximadamente $10^6 \text{ }^\circ\text{C/s}$ . São mostradas partículas $\text{Al}_3\text{Sc}$ com dimensões da ordem de 250 - 400 nm.	19
Figura 2.6 - Ilustração representativa da (a) cavidade de Pérot-Fabry e do (b) equipamento laser de fibra.	32
Figura 2.7 - Seção transversal observada nos substratos após tratamento laser em que ocorreu (a) modo de condução e (b) modo <i>Keyhole</i> .	34
Figura 3.1 - Fluxograma das etapas do procedimento experimental proposto.	42
Figura 3.2 - Ilustração esquemática das etapas de processamento, caracterização mecânica e microestrutural.	43
Figura 3.2 - Ilustração esquemática do dispositivo de solidificação	49

unidirecional vertical ascendente, em que: 1) Aquisição via computador; 2) Material refratário isolante; 3) Resistências elétricas (sistema de aquecimento); 4) Lingoteira bipartida; 5) Termopares tipo k; 6) Registrador de dados térmicos; 7) Bomba d'água; 8) Controle de potência do forno; 9) Metal líquido; 10) Chapa-molde; 11) Câmara de refrigeração.

- Figura 3.3 - Imagem da lingoteira bipartida e da chapa-molde. 50
- Figura 3.4 - Em (a) ilustração da interceptação das curvas de resfriamento com a temperatura liquidus ( $T_L$ ); em (b) curva ilustrativa da função  $P = f(t)$  obtida a partir de (a); em (c) curva ilustrativa da velocidade ( $V_L$ ) derivada em função da posição ( $P$ ); e, (d) curva ilustrativa da taxa de resfriamento ( $T_R$ ) em função da posição ( $P$ ). 51
- Figura 3.5 - Exemplo de sequência de trilhas simples formadas no substrato de uma das ligas Al-Mg-Sc após o tratamento de RSL. 55
- Figura 3.6 - Exemplo de trilha sobreposta formada no substrato de uma das ligas Al-Mg-Sc após o tratamento de RSL. 55
- Figura 3.7 - Relação entre a velocidade de deslocamento do feixe laser ( $V_D$ ) e a velocidade de crescimento microestrutural ( $V_C$ ). 57
- Figura 3.8 - Regiões indicadas para obtenção das amostras para análises macro e microestrutural. (a) macroestrutura solidificada no dispositivo de solidificação ascendente; (b) cortes para obtenção de amostras para metalografia; (c) cortes longitudinais; e, (d) cortes transversais. 59
- Figura 3.9 - Ilustração do método do intercepto na determinação dos espaçamentos dendríticos primário ( $\lambda_1$ ) e secundário ( $\lambda_2$ ) e do espaçamento celular ( $\lambda_C$ ).  $L_1$ ,  $L_2$  e  $L_C$  são os comprimentos dos interceptos. 61
- Figura 3.10 - Micrografia óptica da Trilha 1 da liga Al-5Mg-0.1Sc, substrato solidificado à 2 K/s. 62
- Figura 3.11 - Ilustração das interfaces observadas no ImageJ para a estimativa da fração interfásica da Região 1. 63

Figura 3.12 - Esquema para retirada dos corpos de prova de tração do lingote solidificado direcionalmente (dimensões em mm).	68
Figura 3.13 - Dimensões dos corpos de prova de tração (dimensões em mm).	69
Figura 3.14 - Ilustração esquemática da curva de ajuste da curva tensão-deformação de engenharia destacando os termos para o cálculo da queda de tensão normalizada.	70
Figura 3.15 - Ilustração das regiões indicadas para medição da microdureza Vickers nas trilhas refundidas a laser.	71
Figura 3.16 - (a) Identações Vickers obtidas sob diferentes cargas em regiões distintas da amostra – no substrato (identação maior, correspondente à carga de 0,025 Kgf) e na região tratada a laser destacada por uma elipse tracejada (várias identações menores, correspondente à carga de 0,010 kgf). (b) Detalhe da região tratada a laser com identações na base (parte inferior da região tratada a laser).	72
Figura 4.1 - Diagrama de fases do sistema Al-Mg.	73
Figura 4.2 - Diagrama de fases do sistema Al-Sc.	74
Figura 4.3 - Diagrama de fases parcial do sistema Al-Sc.	75
Figura 4.4 - Perfil de Scheil da liga Al-3% Mg-0.1% Sc.	76
Figura 4.5 - Perfil de Scheil da liga Al-5% Mg-0.1% Sc.	78
Figura 4.6 - Perfil de Scheil da liga Al-10% Mg-0.1% Sc.	79
Figura 4.7 - Evolução das frações mássicas das fases em função da temperatura para a liga Al-3% Mg-0,1% Sc a partir do estado líquido.	80
Figura 4.8 - Evolução das frações mássicas das fases em função da temperatura para a liga Al-5% Mg-0,1% Sc a partir do estado líquido.	81
Figura 4.9 - Evolução das frações mássicas das fases em função da temperatura para a liga Al-10% Mg-0,1% Sc a partir do estado líquido.	82
Figura 4.10 - Curvas de resfriamento obtidas por DSC para as ligas Al-Mg-Sc.	84

Figura 4.11 - Perfis térmicos durante a solidificação da liga Al-3% Mg-0,1% Sc.	85
Figura 4.12 - Perfis térmicos durante a solidificação da liga Al-5% Mg-0,1% Sc.	86
Figura 4.13 - Perfis térmicos durante a solidificação da liga Al-10% Mg-0,1% Sc.	86
Figura 4.14 - (a) Deslocamento da isoterma <i>liquidus</i> resultando em correlação posição do termopar x tempo, (b) variação da velocidade ou avanço da isoterma <i>liquidus</i> , e (c) evolução da taxa de resfriamento a partir da base refrigerada para as ligas Al-3, -5, -10% Mg-0,1% Sc.	89
Figura 4.15 - Macroestruturas das ligas Al-Mg-Sc solidificadas direcionalmente.	91
Figura 4.16 - Micrografias da liga Al-3%Mg-0,1%Sc (a,b), Al-5%Mg-0,1%Sc (c,d) e Al-10%Mg-0,1%Sc (e,f) correspondentes às regiões destacadas na Fig. 4.15. As setas em cada imagem indicam a direção de crescimento.	92
Figura 4.17 - Imagens de microscopia óptica de elevada magnificação representativas das microestruturas/morfologias das ligas (a) Al-3%Mg-0,1%Sc, (b) Al-5%Mg-0,1%Sc e (c) Al-10%Mg-0,1%Sc.	94
Figura 4.18 - Parte 1: Micrografias da liga Al-3% Mg-0,1% Sc nas posições dos termopares 1 (T1) a 4 (T4).	96
Figura 4.18 - Parte 2: Micrografias da liga Al-3% Mg-0,1% Sc nas posições dos termopares 5 (T5) a 8 (T8).	97
Figura 4.19 - Parte 1: Micrografias da liga Al-5% Mg-0,1% Sc nas posições dos termopares 1 (T1) a 4 (T4).	98
Figura 4.19 - Parte 2: Micrografias da liga Al-5% Mg-0,1% Sc nas posições dos termopares 5 (T5) a 8 (T8).	99
Figura 4.20 - Parte 1: Micrografias da liga Al-10% Mg-0,1% Sc nas posições dos termopares 1 (T1) a 4 (T4).	100
Figura 4.20 - Parte 2: Micrografias da liga Al-10% Mg-0,1% Sc nas posições dos termopares 5 (T5) a 8 (T8).	101
Figura 4.21 - Micrografias correspondentes às secções transversais das	104

ligas Al-3% Mg-0,1% Sc (linha superior), Al-5% Mg-0,1% Sc (linha central) e Al-10% Mg-0,1% Sc (linha inferior) nas regiões de mais altas taxas de resfriamento (T1, esquerda) e mais baixas (T8, direita) registradas pelos termopares.

Figura 4.22 - Micrografias correspondentes às secções transversais das ligas Al-3% Mg-0,1% Sc nas regiões de mais altas taxas de resfriamento (T1, a - c) e mais baixas taxas de resfriamento (T8, b - d) registradas pelos termopares. 105

Figura 4.23 - Micrografias correspondentes às secções transversais das ligas Al-5% Mg-0,1% Sc nas regiões de mais altas taxas de resfriamento (T1, a - c) e mais baixas taxas de resfriamento (T8, b - d) registradas pelos termopares. 106

Figura 4.24 - Micrografias correspondentes às secções transversais das ligas Al-10% Mg-0,1% Sc nas regiões de mais altas taxas de resfriamento (T1, a - c) e mais baixas taxas de resfriamento (T8, b - d) registradas pelos termopares. 107

Figura 4.25 - Evolução experimental do espaçamento dendrítico secundário ( $\lambda_2$ ) em função da velocidade de solidificação ( $V_L$ ) para as ligas (a) Al-3% Mg-0,1% Sc, (b) Al-5% Mg-0,1% Sc e (c) Al-10% Mg-0,1% Sc. C é celular, D é dendrítico e TCD é transição celular-dendrítica. 108

Figura 4.26 - Evolução experimental do espaçamento dendrítico primário ( $\lambda_1$ ) e espaçamento celular ( $\lambda_c$ ) em função da taxa de resfriamento ( $T_R$ ) para as ligas (a) Al-3% Mg-0,1% Sc, (b) Al-5% Mg-0,1% Sc e (c) Al-10% Mg-0,1% Sc. C é celular, D é dendrítico e TCD é transição celular-dendrítica. 110

Figura 4.27 - Curvas tensão-deformação de engenharia para as ligas (a) Al-3% Mg-0,1% Sc, (b) Al-5% Mg-0,1% Sc e (c) Al-10% Mg-0,1% Sc. Detalhes dos serrilhados formados na região de deformação plástica foram inseridos. Alta taxa de resfriamento da amostra indica rápida solidificação com uma microestrutura refinada, enquanto que baixa taxa indica o oposto. 111

Figura 4.28 - Imagens de estereomicroscopia obtidas após a realização 118

do ensaio de tração dos corpos de prova (CP) da liga Al-3% Mg-0,1% Sc. Altas taxas de resfriamento na solidificação: CP's 1, 2 e 3. Médias taxas: CP's 10 e 14. Baixas taxas: CP's 19, 20, 23 e 24.

Figura 4.29 - Imagens de estereomicroscopia obtidas após a realização do ensaio de tração dos corpos de prova (CP) da liga Al-5% Mg-0,1% Sc. Altas taxas de resfriamento na solidificação: CP's 1, 2 e 4. Médias taxas: CP's 6, 8, 14 e 15. Baixas taxas: CP's 17 e 22. 119

Figura 4.30 - Imagens de estereomicroscopia obtidas após a realização do ensaio de tração dos corpos de prova (CP) da liga Al-10% Mg-0,1% Sc. Altas taxas de resfriamento na solidificação: CP's 1, 2 e 3. Médias taxas: CP's 6, 9 e 14. Baixas taxas: CP's 18, 19 e 20. 120

Figura 4.31 - Espaçamento entre- bandas de deformação e queda de tensão normalizada associada ao efeito de PLC como função da intensidade do resfriamento durante a solidificação das ligas Al-5% Mg-0,1% Sc e Al-10% Mg-0,1% Sc. 122

Figura 4.32 - Propriedades de tensão versus espaçamento dendrítico secundário ( $\lambda_2$ ) para as ligas Al-5% Mg-0,1% Sc e Al-10% Mg-0,1% Sc. LRT é a tensão máxima de resistência, TE é a tensão de escoamento e AF é o alongamento até a fratura. 124

Figura 4.33 - Superfícies de fratura típicas das ligas (a) Al-5% Mg-0,1% Sc e (b) Al-10% Mg-0,1% Sc. Setas amarelas indicam para as dendritas. Setas pretas indicam para a clivagem. Setas brancas indicam para as estrias. Setas vermelhas indicam os *dimples*. 127

Figura 4.34 - Superfícies de fratura das ligas Al-3% Mg-0,1% Sc. (a) e (c) correspondem à região de alta taxa de resfriamento (~26 K/s). (b) e (d) correspondem à região de baixa taxa de resfriamento (~0,2 K/s). Setas amarelas indicam para as dendritas. Setas pretas indicam para a clivagem. Setas vermelhas indicam as microtrincas. 128

Figura 4.35 - Superfícies de fratura das ligas Al-5% Mg-0,1% Sc. (a) e (c) correspondem à região de alta taxa de resfriamento (~14 K/s). (b) e (d) correspondem à região de baixa taxa de resfriamento (~0,7 K/s). Setas vermelhas indicam os *dimples*. 129

Figura 4.36 - Superfícies de fratura das ligas Al-10% Mg-0,1% Sc. (a) e 130  
(c) correspondem à região de alta taxa de resfriamento (~34 K/s). (b) e  
(d) correspondem à região de baixa taxa de resfriamento (~1,0 K/s).  
Setas vermelhas indicam os *dimples*.

Figura 4.37 - (a) Exemplo de poça fundida da liga Al-Mg-Sc ilustrando a 131  
presença de células e sua orientação de crescimento. (b) Ampliação do  
detalhe destacado pela linha pontilhada em (a), no qual o ângulo  $\theta$  de  
orientação de crescimento celular é estabelecido da relação entre  $V_C$   
(velocidade de crescimento celular) e  $V_D$  (velocidade de deslocamento  
do laser).

Figura 4.38 - (a) Macroestrutura da liga Al-5% Mg-0,1% Sc com a 133  
indicação das regiões das quais foram extraídos substratos para RSL;  
sendo (b) e (c) micrografias das microestruturas das superfícies  
solidificadas à taxas de resfriamento de 2 K/s e 5 K/s, respectivamente.

Figura 4.39 - Imagens de microscopia óptica de três trilhas produzidas 134  
por RSL no substrato da liga Al-3% Mg-0,1 %Sc solidificada à taxa de  
resfriamento de 2 K/s. Trilha 1 – 25 mm/s, 250 W; Trilha 2 – 50 mm/s,  
250 W; Trilha 3 – 100 mm/s, 250 W.

Figura 4.40 - Imagens de microscopia óptica de três trilhas produzidas 135  
por RSL no substrato da liga Al-3% Mg-0,1 %Sc solidificada à taxa de  
resfriamento de 5 K/s. Trilha 1 – 25 mm/s, 250 W; Trilha 2 – 50 mm/s,  
250 W; Trilha 3 – 100 mm/s, 250 W.

Figura 4.41 - Imagens de microscopia óptica de três trilhas produzidas 137  
por RSL no substrato da liga Al-5% Mg-0,1 %Sc solidificada à taxa de  
resfriamento de 2 K/s. Trilha 1 – 25 mm/s, 250 W; Trilha 2 – 50 mm/s,  
250 W; Trilha 3 – 100 mm/s, 250 W.

Figura 4.42 - Imagens de microscopia óptica de três trilhas produzidas 138  
por RSL no substrato da liga Al-5% Mg-0,1 %Sc solidificada à taxa de  
resfriamento de 5 K/s. Trilha 1 – 25 mm/s, 250 W; Trilha 2 – 50 mm/s,  
250 W; Trilha 3 – 100 mm/s, 250 W.

Figura 4.43 - Imagens de microscopia óptica de três trilhas produzidas 140  
por RSL no substrato da liga Al-10% Mg-0,1 %Sc solidificada à taxa de

resfriamento de 2 K/s. Trilha 1 – 25 mm/s, 250 W; Trilha 2 – 50 mm/s, 250 W; Trilha 3 – 100 mm/s, 250 W.

Figura 4.44 - Imagens de microscopia óptica de três trilhas produzidas por RSL no substrato da liga Al-10% Mg-0,1 %Sc solidificada à taxa de resfriamento de 5 K/s. Trilha 1 – 25 mm/s, 250 W; Trilha 2 – 50 mm/s, 250 W; Trilha 3 – 100 mm/s, 250 W. 141

Figura 4.45: Imagens de microscopia óptica das trilhas 4 produzidas por RSL nos substratos da liga (a, b) Al-3% Mg-0,1 %Sc, (c, d) Al-5% Mg-0,1 %Sc e (e, f) Al-10% Mg-0,1 %Sc solidificados à taxa de resfriamento de 2 K/s (esquerda) e 5 K/s (direita). Trilha 4 – 150 mm/s, 500 W, 1,7 J/mm. 144

Figura 4.46 - Defeitos e fenômenos observados nas trilhas produzidas por RSL à potência de 500 W no substrato da liga Al-3% Mg-0,1% Sc solidificado à 5 K/s: *keyhole* em (a); *keyhole* e trinca em (b), (c) e (d). 146

Figura 4.47 - Defeitos e fenômenos observados nas trilhas produzidas por RSL à potência de 500 W no substrato da liga Al-5% Mg-0,1% Sc solidificado à 5 K/s: trinca e *keyhole* em (a); trincas em (b); *keyhole* e porosidade em (c); e, *keyhole* em (d). 147

Figura 4.48 - Modo tipo *Keyhole* é observado nas trilhas (a; b; c; d) produzidas por RSL à potência de 500 W no substrato da liga Al-10% Mg-0,1% Sc solidificado à 5 K/s. 148

Figura 4.49 - Resultados experimentais do espaçamento celular ( $\lambda_c$ ) e a correlação com os modelos de crescimento Kurz-Fisher (KF) e Hunt-Lu (HL) para a liga Al-5% Mg-0,1% Sc. 151

Figura 4.50 - Imagens de MEV das ligas (a, b) Al-3%Mg-0,1%Sc, (c, d) Al-5%Mg-0,1%Sc e (e, f) Al-10%Mg-0,1%Sc para amostras SD associadas a altas (esquerda) e baixas (direita) taxas de resfriamento. Na coluna da direita, mapeamento de EDS da amostra da liga Al-10%Mg-0,1%Sc correspondente à imagem de MEV (f). 153

Figura 4.51 - Imagens de MEV (a) SE, (b) BSE e (c) detalhe da fase  $\beta$ -Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub> identificada na superfície de fratura da liga Al-3% Mg-0,1% Sc em uma amostra solidificada à baixa taxa de resfriamento. Em (d) são indicados o espectro de EDS e a composição correspondentes à fase  $\beta$ . 155



Figura 4.52 - Imagem de MEV/SE (esquerda) da liga Al-5% Mg-0,1% Sc 156 em uma amostra correspondentes a taxa de resfriamento de 0,7 K/s. No detalhe, podem ser observadas uma partícula da fase metaestável  $Al_6Fe$  e dois *clusters* constituídos pelo Sc. A presença da fase metaestável e do *cluster* foi confirmada pelo mapeamento de EDS e respectivos espectros (direita superior).

Figura 4.53 - Imagens de MEV de quatro amostras refundidas a laser na 158 superfície do substrato da liga Al-5% Mg-0,1% Sc previamente solidificada à taxa de 5 K/s: (a) Trilha 1 – 10 J/mm, (b) Trilha 2 - 5 J/mm e (c) Trilha 3 - 2,5 J/mm.

Figura 4.54 - Imagem de MEV da Trilha 3 (2,5 J/mm) refundida a laser na 159 superfície do substrato da liga Al-5% Mg-0,1% Sc solidificada previamente à taxa de 5 K/s. Em (b): células e regiões bandeadas podem ser observadas na ampliação com magnificação de 5000x da região do detalhe destacado em (a).

Figura 4.55 - (a) Imagem de MO e a correspondente (b) Imagem de MEV 161 da Trilha 2 (5,0 J/mm) refundida a laser na superfície do substrato da liga Al-5% Mg-0,1% Sc. (c) Imagem de MO e a correspondente (d) Imagem de MEV da Trilha 2 (5,0 J/mm) refundida na superfície do substrato da liga Al-10% Mg-0,1% Sc. Ambos substratos foram solidificados previamente à taxa de resfriamento de 5 K/s. Os quadros em (c) e (d) indicam a composição percentual média, medidas por análises pontuais de EDS, nas regiões celular (C), de bandas (B), na interface (I) e no substrato (S).

Figura 4.56 - (a) Imagem de STEM/ADF evidenciando a presença de 163 precipitados na matriz  $\alpha-Al$ ; (b) Imagem de STEM/BF correspondente à região destacada em (a) - os precipitados mais alongados provavelmente são fases Al-Fe; e, (c) Imagem de STEM/ADF da região destacada em (b) na qual podem ser observados precipitados  $Al_3Sc$  na matriz  $\alpha-Al$  da liga Al-5% Mg-0,1% Sc solidificada à taxa de 0,7 K/s.

Figura 4.57 - (a) Difração de elétrons em área selecionada (SAD) 164 correspondente à fase  $Al_3Sc$ . (b) Imagem de STEM/BF na qual podem

ser observados precipitados (setas vermelhas) na matriz  $\alpha$ -Al, contorno de grão (setas amarelas) e discordâncias (setas brancas). (c) Imagem de MET convencional em que precipitados  $Al_3Sc$  são observados na matriz  $\alpha$ -Al da liga Al-5% Mg-0,1% Sc solidificada à taxa de 0,7 K/s.

Figura 4.58 - Imagem de HRTEM onde se destacam precipitados  $Al_3Sc$  (indicados por círculos tracejados) em meio à matriz  $\alpha$ -Al da liga Al-5% Mg-0,1% Sc solidificada à taxa de 0,7 K/s. 165

Figura 4.59 - Medidas das dimensões das partículas  $Al_3Sc$  observadas nas imagens de HRTEM da liga Al-5% Mg-0,1% Sc solidificada à taxa de 0,7 K/s. 166

Figura 4.60 - Padrões de difração de raios-x das amostras Al-5% Mg-0,1% Sc e Al-10% Mg-0,1% Sc solidificadas à baixas e altas taxas de resfriamento na condição (a) como fundida e (b) como deformada. 167

Figura 4.61 - Variações da (a) distância interplanar e (b) do parâmetro de rede médio da fase  $\alpha$ -Al das amostras solidificadas direcionalmente das ligas Al-5% Mg-0,1% Sc e Al-10% Mg-0,1% Sc nas condições como fundida e como deformada. 169

Figura 4.62 - Comparação entre os padrões de difração de raios-X das amostras da liga Al-5% Mg-0,1% Sc produzidas por SD e por RSL. 170

Figura 4.63 - Microdureza Vickers versus Espaçamento dendrítico secundário ( $\lambda_2$ ) das amostras SD das ligas Al(-3, -5, e -10)% Mg-0,1% Sc. 171

Figura 4.64 - Medidas de Microdureza Vickers na região de posição dos termopares ao longo dos lingotes solidificados direcionalmente. (a) Al-3 % Mg-0,1% Sc. (b) Al-5 % Mg-0,1% Sc. (c) Al-10 % Mg-0,1% Sc. 174

Figura 4.65 - Medidas de Microdureza Vickers versus Aporte Térmico correspondentes ao topo das regiões tratadas a laser referentes às ligas Al(-3, -5, e -10)% Mg-0,1% Sc solidificadas previamente a 5 K/s. 175

Figura 4.66 - Correlações da Microdureza Vickers versus Espaçamento celular correspondentes à base das regiões tratadas a laser referentes às ligas Al(-3, -5, e -10)% Mg-0,1% Sc solidificadas previamente a 2 K/s. 177

Figura 4.67 - Médias dos espaçamentos celulares ( $\lambda_C$ ) medidos nas 178

regiões tratadas a laser das ligas Al-(3, -5, e -10)% Mg-0,1% Sc em função do aporte térmico, considerando amostras solidificadas previamente a 2 e 5 K/s.

Figura 4.68 - Microdureza Vickers média das regiões tratadas a laser 179 geradas a partir de substratos das ligas Al-(3, -5, e -10) %Mg-0,1% Sc solidificados previamente a (a) 2 K/s e (b) 5 K/s em função do aporte térmico.



## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

**CALPHAD:** *Computer Calculation of Phase*

**DSC:** *Differential Scanning Calorimetry* (Calorimetria Exploratória Diferencial)

**DRX:** Difractometria de Raios-X

**EDS:** *Energy-dispersive X-ray spectroscopy* (Espectroscopia de raios X por dispersão em energia)

**HRTEM:** *High Resolution Transmission Electron Microscopy* (Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução)

**MEV:** Microscopia Eletrônica de Varredura

**MET:** Microscopia Eletrônica de Transmissão

**RSL:** Refusão Superficial a Laser



## 1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS

Ligas ternárias Al-Mg-Sc foram o objeto de estudo dessa pesquisa. O Alumínio (Al) e suas ligas são amplamente empregados em aplicações de Engenharia, uma vez que aliam leveza e resistência mecânica, além de resistência à corrosão adequada e elevadas condutividades térmica e elétrica [1]. Outro fator é a abundância do Al na crosta terrestre. Esse conjunto de características popularizou o uso desse elemento e suas ligas, sendo suas propriedades exploradas em uma série de aplicações, das mais simples, como em utensílios domésticos, passando por aquelas de maior requisito, como as da indústria automobilística e de microeletrônica, até as mais sofisticadas, como as dos componentes aeroespaciais [2]. Quanto mais elevada é a resistência mecânica específica de um material, maior é a razão de sua resistência mecânica pela massa específica, o que em termos práticos, significa a redução do peso da estrutura [2]. Essa é uma das razões pela qual na indústria aeronáutica ligas de Al contribuem com 60 a 80% do peso de aviões comerciais, e são dominantes na fabricação de aviões de pequeno porte [3].

Em projetos automobilísticos, aeronáuticos e aeroespaciais, por exemplo, a resistência específica é um parâmetro de projeto relevante, pois possibilita a seleção de materiais que, além de serem resistentes mecanicamente, são menos densos, o que impacta em um menor consumo de combustível ou energia quando de sua utilização [2]. Logo, do ponto de vista econômico, e também ambiental, a utilização de ligas de maior resistência mecânica e de menor densidade é benéfica. Por essa razão, as pesquisas por novos materiais que objetivam essas aplicações consideram tanto a melhoria da resistência mecânica das ligas quanto a redução da densidade. Outra propriedade a ser considerada é a resistência à corrosão, indiscutivelmente importante uma vez que a corrosão pode contribuir por si para a falha dos dispositivos ou se associar a outros tipos de falha, como a fadiga, por exemplo [4]. Na Tabela 1.1, a seguir, são apresentadas algumas propriedades físicas, mecânicas e custo de produção de ligas metálicas que podem ter relevância para esse estudo em termos comparativos com as propriedades das ligas Al-

Mg-Sc que serão apresentadas e discutidas. Na Tabela 1.2 são apresentadas as resistências específicas de algumas das ligas que compõem a Tabela 1.1.

Tabela 1.1 - Custo, propriedades físicas e propriedades mecânicas de ligas metálicas. Adaptado de [2]

LIGA	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	PF* (°C)	ME* (GPa)	TE* (MPa)	LRT* (MPa)	CUSTO (US\$/ton)
<b>Al puro</b>	2,7	660	71	25 - 125	75 - 135	1180
<b>Al série 1xxx</b>	2,7	642	71	28 - 165	28 - 165	1180
<b>Al série 2xxx</b>	2,8	587	71	200 - 500	300 - 600	1430
<b>Al série 5xxx</b>	2,7	617	71	40 - 300	120 - 430	1300
<b>Al série 7xxx</b>	2,8	617	71	350 - 600	500 - 670	1430
<b>Liga Ti6Al4V</b>	4,4	1647	115	800 - 900	900 - 1000	7510
<b>Aço baixa liga</b>	7,8	1477	203	290 - 1600	420 - 2000	230 - 330
<b>Aço alta liga</b>	7,8	1407	215	170 - 1600	460 - 1700	1400 - 1800
<b>Superliga Ni</b>	7,9	1277	214	800	1300	6500

\*  $\rho$ : Massa Específica; PF: Ponto de Fusão; ME: Módulo de Elasticidade; TE: Tensão de escoamento; LRT: Limite de resistência a tração.

Tabela 1.2 - Resistências específicas de ligas metálicas.

LIGA	ME/ $\rho$ (GPa.cm <sup>3</sup> /g)	TE/ $\rho$ (MPa.cm <sup>3</sup> /g)
<b>Al 2xxx</b>	25,4	71,4 - 178,6
<b>Al 5xxx</b>	26,3	14,8 - 111,1
<b>Al 7xxx</b>	25,4	125 - 214,3
<b>Ti6Al4V</b>	26,1	181,8 - 204,5
<b>Aço baixa liga</b>	26,0	37,2 - 205,1
<b>Superliga Ni</b>	27,1	101,3

As ligas Al-Mg-Sc abrangem os aspectos comentados, quais sejam: baixa densidade, elevada resistência mecânica, e resistência à corrosão, sendo relevantes, portanto, estudos variando composições e condições de processo



dessas ligas, cujas propriedades podem ser de interesse para as aplicações de Engenharia que atendam aos requisitos de projeto dos setores produtivos supramencionados.

Ligas Al-Mg-Sc como a AA5024 e AA5028 (0,1 a 0,4% em peso de Sc) foram recentemente desenvolvidas como substitutas de baixa densidade para a AA2024 em chapas de revestimento de fuselagem de aeronaves [5-7]. A redução de peso pela substituição da AA2024 por uma alternativa compatível pode chegar a 4% a 5%. As ligas Al-Mg-Sc oferecem excelente tolerância a danos, resistência média, soldabilidade completa e boa resistência à corrosão, todas propriedades intrínsecas às ligas Al da série 5xxx. Estudos sobre essas novas ligas não investigaram as características na condição de fundição (como recebido) antes das operações de conformação e/ou tratamento térmico [8]. Sabe-se que a condição original (solidificada) da liga pode afetar essas etapas posteriores de processamento. Portanto, há grande interesse em estudar o comportamento dessas ligas durante a etapa de solidificação.

Os processos de fabricação para a obtenção das ligas Al-Mg-Sc incluem desde os processos tradicionais, que partem da fundição e abrangem tratamentos térmicos (T6), até processos mais avançados como a manufatura aditiva por fusão a laser em leito de pó. No processo tradicional de fundição, a produção das ligas precisa ser muito bem programada objetivando o controle microestrutural e das morfologias das fases formadas. Esse tipo de controle só é possível nessa etapa quando são mapeados os parâmetros térmicos de solidificação. Os processos de fundição podem ser caracterizados por taxas de resfriamento muito baixas, da ordem de  $10^{-1}$  °C/s (moldes refratários), até entre  $10^0$  a  $10^3$  °C/s para a fundição em moldes metálicos e refrigerados, podendo não promover nessas condições de resfriamento a supersaturação do Sc na matriz  $\alpha$ -Al. No caso de processos de fundição com taxas excessivamente reduzidas pode ser necessário um tratamento térmico que envolve a etapa de solubilização, seguida de têmpera para manter o Sc em solução sólida com a matriz e, posteriormente, é feito o envelhecimento para que ocorra a precipitação das partículas  $Al_3Sc$ . Essa rota de processamento é demorada, por envolver diversas etapas, e acaba sendo custosa.

No extremo oposto, existem processos de fabricação de ligas de Al cuja taxa de resfriamento é muito elevada como nos processos rápidos, em que a taxa de resfriamento é da ordem de  $10^3$  a  $10^6$  °C/s, e os ultrarrápidos, nos quais as taxas de resfriamento figuram de  $10^6$  a  $10^9$  °C/s ou até superiores [9]. Além da composição química, as taxas de resfriamento têm influência direta nas características microestruturais da liga e na morfologia das fases presentes [10]. Nestes casos, a etapa de solubilização pode ser eliminada em um eventual tratamento térmico de envelhecimento [11]. A taxa de resfriamento de solidificação associada ao processo de fabricação afeta diretamente as propriedades mecânicas dos produtos obtidos, por isso a importância de serem conhecidas e correlacionadas às microestruturas resultantes do processamento. A solidificação direcional é um processo de obtenção de ligas metálicas em que diversas taxas de resfriamento são impostas à liga [12].

O processamento a laser emergiu como uma ferramenta vital na produção de ligas de Al, aproveitando sua precisão e versatilidade [6]. Em particular, a Refusão Superficial a Laser (RSL) envolve o uso de um feixe de laser de alta potência para refundir a superfície de um componente metálico, resultando em propriedades mecânicas e superficiais aprimoradas após a ressolidificação. Este processo refina a estrutura granular da superfície, reduz defeitos e melhora a dureza, resistências ao desgaste e à corrosão. A RSL se destaca na produção de um acabamento superficial de baixa rugosidade média com um nível excepcional de qualidade superficial, tornando-o altamente adequado para aplicações onde o acabamento superficial é de extrema importância [7].

O extenso conjunto de trabalhos realizados em ligas de Al-Cu utilizando RSL contribuiu significativamente para a compreensão desse processo e suas potenciais aplicações em diversos campos industriais e tecnológicos. Dado o conhecimento bem estabelecido em torno das ligas Al-Cu, é plausível aproveitar a *expertise* adquirida ao trabalhar com essa liga no contexto das ligas de Al-Mg. Ambas as ligas, Al-Cu e Al-Mg, contêm solutos com tamanhos atômicos relativamente grandes e capacidade limitada para difusão de retorno durante a solidificação [13], particularmente em altas velocidades. Ambas as

ligas são consideradas ligas substitucionais. Apesar do potencial aplicação de ligas à base de Al-Mg em componentes que exigem características de superfície aprimoradas, há estudos limitados relacionados à RSL dessas ligas, em contraste com a extensa pesquisa sobre ligas de Al-Cu. Além disso, foi demonstrado que o Al-Mg é muito sensível às variações na taxa de resfriamento durante a solidificação, conforme demonstrado por Liu e Kang [14]. À medida que a taxa de resfriamento aumenta, a fração eutética mostra um aumento correspondente. Além disso, taxas de resfriamento superiores resultam em tamanhos de grãos menores.

Nesse trabalho, as ligas Al-3, -5 e -10 % Mg-0,1% Sc foram processadas tanto por solidificação direcional quanto por solidificação rápida, de modo que possam ser evidenciadas as correlações entre as taxas de resfriamento, as microestruturas/morfologias resultantes e as propriedades de interesse. Estas duas técnicas de solidificação podem ser complementares e permitirão mapear não somente a microestrutura em função dos parâmetros térmicos de solidificação como também analisar as amostras sob condições de solidificação mais severas, quando processadas por refusão superficial a laser (RSL).

## 1.1 Objetivos

O objetivo principal desse trabalho é processar ligas Al(-3, -5, -10)% Mg-0,1% Sc por solidificação direcional ascendente (SD) e por refusão superficial a laser (RSL), e avaliar o impacto das taxas de resfriamento nas microestruturas, morfologias das fases, resistência à tração e dureza.

Como objetivos secundários, destacam-se:

- a) Discutir a influência da composição química das ligas obtidas por SD na microestrutura, morfologia e propriedades mecânicas resultantes.
- b) Avaliar o impacto da RSL nos valores de dureza das ligas de Al-Mg-Sc e correlacionar ao refinamento microestrutural da região tratada a laser, e suas condições de processamento.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Conceitos gerais de Solidificação

As etapas de solidificação de um metal envolvem a nucleação e o crescimento dos cristais. A nucleação pode ainda ser homogênea ou heterogênea. Para que a nucleação homogênea ocorra, os átomos do metal fundido precisam se organizar para formar um cristal, o que vai ocorrer com a diminuição da temperatura. Todavia, é preciso que esses núcleos alcancem um raio crítico para que eles cresçam e formem um cristal em meio ao metal líquido. Há um aspecto termodinâmico envolvido para que os núcleos atinjam o raio crítico para se sustentar e crescer que é a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ). Para que um núcleo se forme e cresça, o  $\Delta G$  deve ser negativo. Na expressão para o cálculo de  $\Delta G$ , equação 2.1, abaixo, dois fatores são considerados: a variação da energia livre superficial ( $\Delta G_s$ ) e a variação da energia livre de volume ( $\Delta G_v$ ).

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v \quad (2.1)$$

Com a ordenação cristalina dos átomos para formar um embrião (núcleo) ocorre a formação de um volume, que contribui para a redução da energia livre, portanto, uma variação da energia livre negativa; enquanto que, com o aumento desse volume aumenta também a área superficial, que está associada a um aumento da energia livre, portanto, uma variação positiva da energia livre. Quando esse balanço é positivo, ou seja, quando o  $\Delta G_v$  é menor em módulo do que o  $\Delta G_s$ , o  $\Delta G$  é positivo e o embrião deixa de existir. Quando esse balanço é negativo, ou seja, quando o  $\Delta G_v$  é superior em módulo ao  $\Delta G_s$ , o  $\Delta G$  é negativo e o embrião passa a ser um núcleo para o crescimento do cristal. Nessa condição o núcleo atingiu um raio crítico para crescer, pois embora o  $\Delta G_s$  sempre aumente proporcionalmente ao tamanho do cristal, o  $\Delta G_v$  diminui muito mais, contribuindo para a manutenção da energia livre negativa da fase sólida formada. A condição termodinâmica para a formação da fase sólida, cuja temperatura de fusão é  $T_f$ , pode ser melhorada com a imposição de um super-resfriamento ( $\Delta T_R$ ), em que  $\Delta T_R = T_f - T_r$ . Sendo  $T_r$  a temperatura de super-resfriamento, quanto menor  $T_r$  maior o grau de super-

resfriamento. Portanto, quanto maior  $\Delta T_R$ , menor será o raio crítico para a formação do núcleo.

Todavia, na prática, a nucleação homogênea não é muito comum. Uma vez que o metal líquido é vazado em moldes para ganhar a forma do produto, as próprias paredes dos moldes contribuem para o abaixamento do  $\Delta G_s$ , e assim a nucleação é considerada heterogênea. Além das paredes do molde, a presença de outras partículas como sólidos em suspensão no líquido, película de óxidos ou agentes inoculantes incorporados intencionalmente contribuem para que a nucleação ocorra heterogeneamente [1,10,15].

Tendo em vista que as propriedades finais estão relacionadas à microestrutura, o controle do tamanho de grão é uma variável explorada tecnologicamente. Uma resistência mecânica superior é associada às estruturas que apresentam uma granulação mais fina, o que justifica o emprego de inoculantes/nucleantes em uma grande variedade de ligas metálicas, uma vez que os inoculantes reduzem o raio crítico e a energia necessária para a nucleação [1,15,16]. Evidentemente, não é qualquer substância que pode ser usada como agente nucleante. Além de apresentar baixos ângulos de contato, inferiores a  $90^\circ$ , o aumento da rugosidade é favorável e, na maior parte dos casos, deve haver proximidade entre os valores dos parâmetros de rede do substrato (nucleante) e da fase sólida que será formada a partir do sítio de nucleação [10].

Além da adição de agentes nucleantes, o controle do tamanho de grão pode ser feito por meio de resfriamento controlado, ou seja, quando são impostas elevadas taxas de resfriamento [10]. A taxa de resfriamento está associada tanto à velocidade de solidificação quanto ao gradiente térmico, os quais, em conjunto, definem o modo de crescimento do sólido uma vez que interferem na estabilidade da interface sólido (S)/líquido (L). Em se tratando da incorporação de um soluto a um solvente, e considerando a existência de uma fase sólida e uma fase líquida em equilíbrio a uma determinada temperatura, define-se o coeficiente de distribuição de soluto ( $k$ ), como sendo a razão entre a concentração de soluto no sólido ( $C_S$ ) pela concentração de soluto no líquido ( $C_L$ ), ou seja,  $k = C_S/C_L$ . Quando a solubilidade do soluto no sólido for menor do

que no líquido,  $k$  será menor que a unidade ( $k < 1$ ); em contrário,  $k > 1$ . Embora o estado de equilíbrio expresso pelo diagrama de fases não ocorra nas situações usuais de processamento, em processos como o lingotamento, fundição e soldagem, a interface sólido/líquido pode ser considerada em estado de equilíbrio local. Em outras situações, como, por exemplo, na solidificação de camadas de pequena espessura fundidas por laser, as velocidades de deslocamento da interface são muito elevadas, afastando-se das condições de equilíbrio [10].

Para um liga monofásica à qual outro elemento é adicionado ficando estabelecida uma composição nominal  $C_0$  e cujo coeficiente de distribuição de soluto é  $k < 1$ , com o resfriamento, a solidificação começa a ocorrer quando a temperatura atinge a linha *liquidus* no diagrama de fases ( $T_{liq}$ ) e o processo de solidificação se completa quando a temperatura *solidus* ( $T_{sol}$ ) é atingida. Para uma situação fora do equilíbrio, a solidificação se completa em uma temperatura abaixo de  $T_{sol}$ . O sólido formado à temperatura  $T_{liq}$  tem composição  $kC_0$ , portanto, difere da composição nominal ( $C_0$ ), a composição do líquido é  $C_0/k$ , mais rica que a composição nominal; enquanto que o soluto em excesso rejeitado na interface sólido/líquido tem composição  $C_0(1 - k)$ . A Figura 2.1, a seguir, ilustra a relação entre  $k$ ,  $C_S$  e  $C_L$ , a partir de um diagrama de fases hipotético para uma liga monofásica. O soluto rejeitado vai se acumular junto à interface caso não haja tempo suficiente para que ocorra difusão no líquido, mas a continuidade do processo de crescimento depende que ocorra difusão do soluto no líquido, o que pode exigir uma mudança na forma da interface para que a distribuição do soluto seja mais eficiente [1,10,15]. A prevalência de interface plana ou difusa para ligas vai ser dependente da magnitude do gradiente térmico no líquido ( $G_L$ ) e no sólido ( $G_S$ ) junto à interface e da velocidade de deslocamento dessa mesma interface. Abaixo de uma velocidade crítica,  $V_{cr}$ , predomina a interface plana, que se torna instável acima de  $V_{cr}$ .

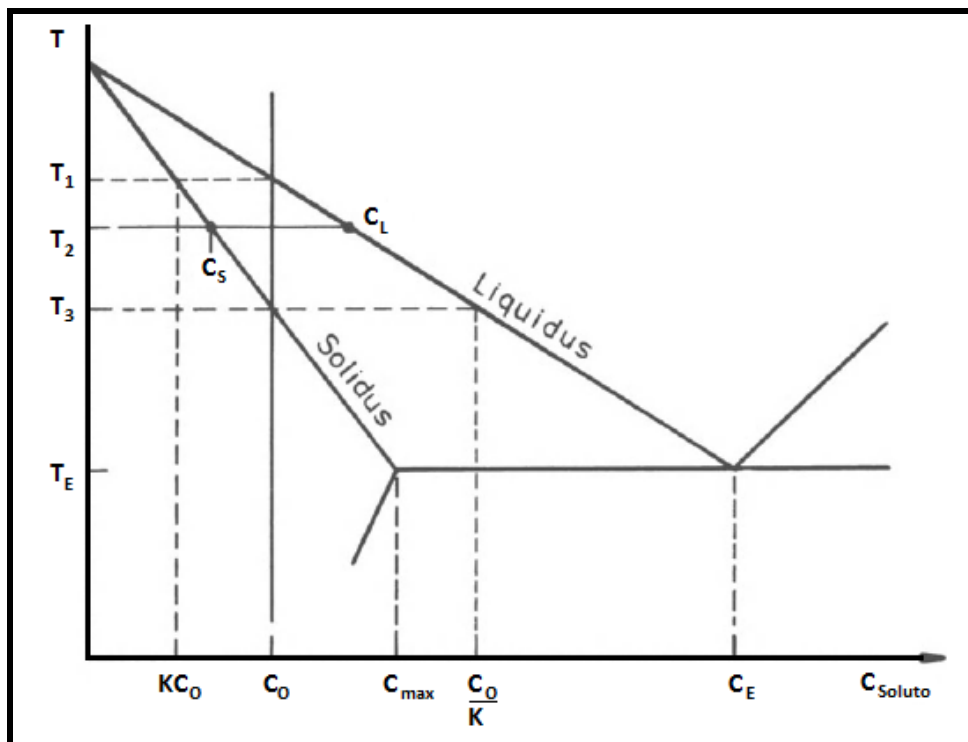


Figura 2.1 - Diagrama de fases hipotético ilustrando a relação  $k$ ,  $C_S$ ,  $C_L$  para uma liga monofásica. Adaptado de [15].

Outro aspecto importante a ser considerado, decorrente da rejeição de soluto pelo sólido e seu acúmulo no líquido, é o super-resfriamento constitucional, ilustrado na Figura 2.2, abaixo. As temperaturas reais do líquido à frente da interface em direção ao líquido encontram-se abaixo do perfil de temperatura *liquidus* e se mantem inferiores até que a concentração do líquido se iguale à composição nominal  $C_0$ . Essa situação permite que nessa região de líquido super-resfriado ocorra crescimento do sólido que se dá na forma de protuberâncias. Essas protuberâncias podem crescer até o extremo da região super-resfriada constitucionalmente, que pode atingir distâncias de 0,1 a 1,0 mm [10]. As condições que favorecem a formação do super-resfriamento constitucional são: i) baixo valor de gradiente térmico no líquido junto à interface; ii) altas velocidades de deslocamento da interface S/L; iii) linha *liquidus* bastante inclinada; iv) elevado teor de soluto na liga; v) baixa difusividade do soluto no líquido; vi) valores muito baixos do coeficiente de distribuição de soluto ( $k < 1$ ) ou valores muito altos ( $k > 1$ ) [10].



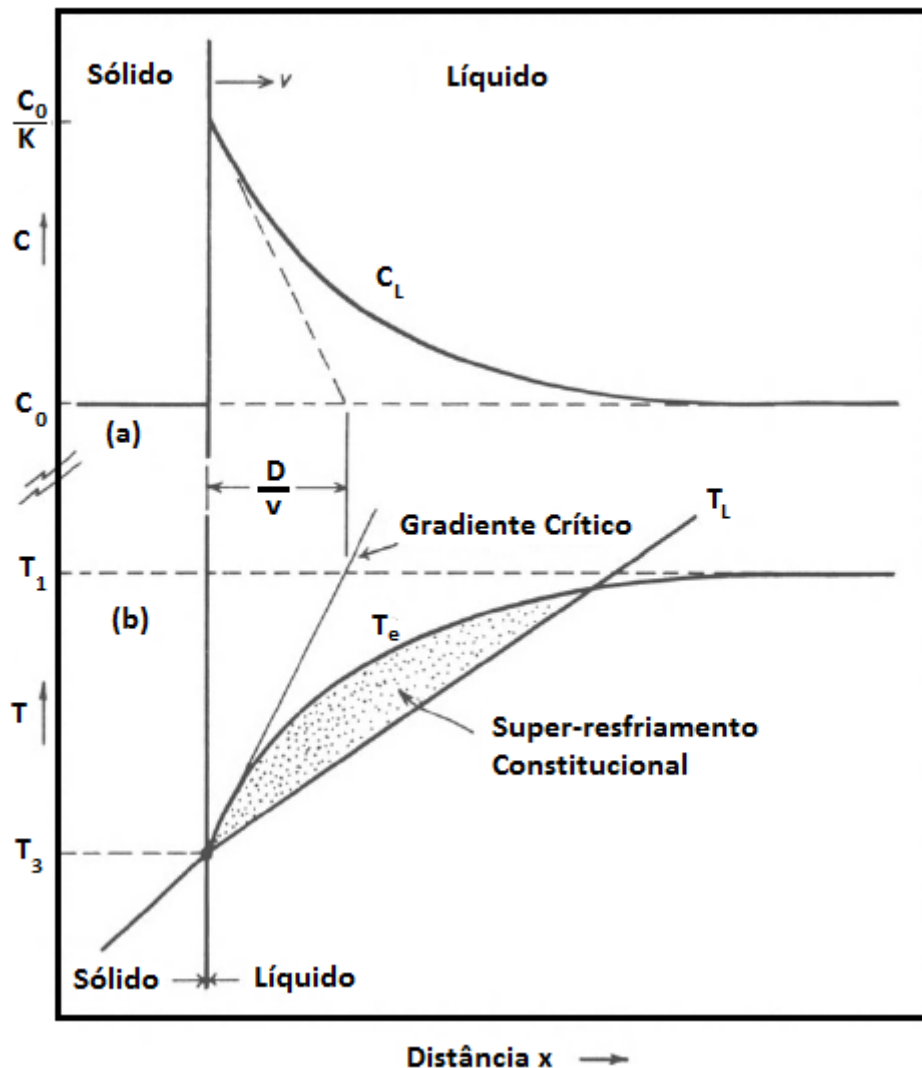


Figura 2.2 - Esquema ilustrativo da origem do super-resfriamento constitucional à frente de uma frente plana de solidificação, (a) perfil de concentração na interface sólido/líquido durante o estado estacionário de solidificação; a linha tracejada representa a derivada da concentração no líquido em relação à posição ( $dC_L/dx$ ); (b) A temperatura do líquido na frente de solidificação segue a linha  $T_L$ ; a temperatura de equilíbrio *liquidus* para o líquido adjacente à interface varia de acordo com  $T_e$ . Adaptado de [15].

Fatores que podem ser significativos na formação de uma protuberância a partir da interface de solidificação, como os efeitos do gradiente térmico no sólido ( $G_s$ ) e a tensão superficial na interface S/L, não são considerados na análise direta do super-resfriamento [10].

Uma vez que a ocorrência do super-resfriamento constitucional provoca instabilização no crescimento da interface S/L resultando na formação de protuberâncias, a compreensão do fenômeno e dos parâmetros de solidificação envolvidos ajuda a elucidar as estruturas resultantes que são observadas. A formação das protuberâncias pode resultar em uma estrutura celular ou dendrítica a depender das condições de processo e composição da liga. O desenvolvimento das protuberâncias ocorre com rejeição de soluto à frente da interface e lateralmente. Desse modo, a protuberância adquire estabilidade, pois o líquido ao redor da protuberância está em uma condição de super-resfriamento, que é suficiente para garantir uma condição de crescimento em regime estacionário. Na interface até então plana, uma rede de protuberâncias em crescimento configura uma interface celular ou estrutura celular, cujas células apresentam tamanho aproximadamente igual, formato hexagonal na direção transversal e, portanto, seis células vizinhas próximas [10]. A ocorrência da interface celular é função da velocidade de deslocamento da interface S/L ( $v$ ), da concentração de soluto ( $C_S$ ) e do gradiente térmico ( $G$ ). Com o aumento de  $v$  o aparecimento de células é desfavorecido, pois não há tempo suficiente para rejeição de soluto para que ocorra o super-resfriamento ao redor das protuberâncias. Já o aumento de  $C_S$  e  $G$  favorecem o surgimento da estrutura celular frente à interface plana. É importante destacar que a despeito dos fatores considerados ( $v$ ,  $C_S$  e  $G$ ) serem favoráveis à formação células, é necessária uma camada limite de soluto segregada junto à interface para que ocorra o super-resfriamento constitucional, sendo essa distância de incubação da ordem de 1 mm [10].

Com o aumento da velocidade ( $v$ ) da interface S/L e a redução do gradiente de temperaturas no líquido, o super-resfriamento constitucional é expandido de forma mais ampla na região da interface e como consequência ocorrem mudanças no aspecto das células. Nessa situação, o crescimento do sólido passa a obedecer a uma direção preferencial de crescimento cristalográfico, que vai variar de acordo com a estrutura cristalina do metal, sendo  $\langle 100 \rangle$  para as estruturas CCC e CFC [1]. A seção transversal das estruturas em crescimento passa a apresentar o aspecto da cruz de malta. A

partir de velocidades de crescimento mais elevadas, ramificações ou braços secundários começam a surgir, configurando o que se conhece por estrutura dendrítica. A transição da estrutura celular para a estrutura dendrítica não é instantânea e a estrutura celular-dendrítica guarda semelhanças entre ambas estruturas até o predomínio da estrutura final [10,15].

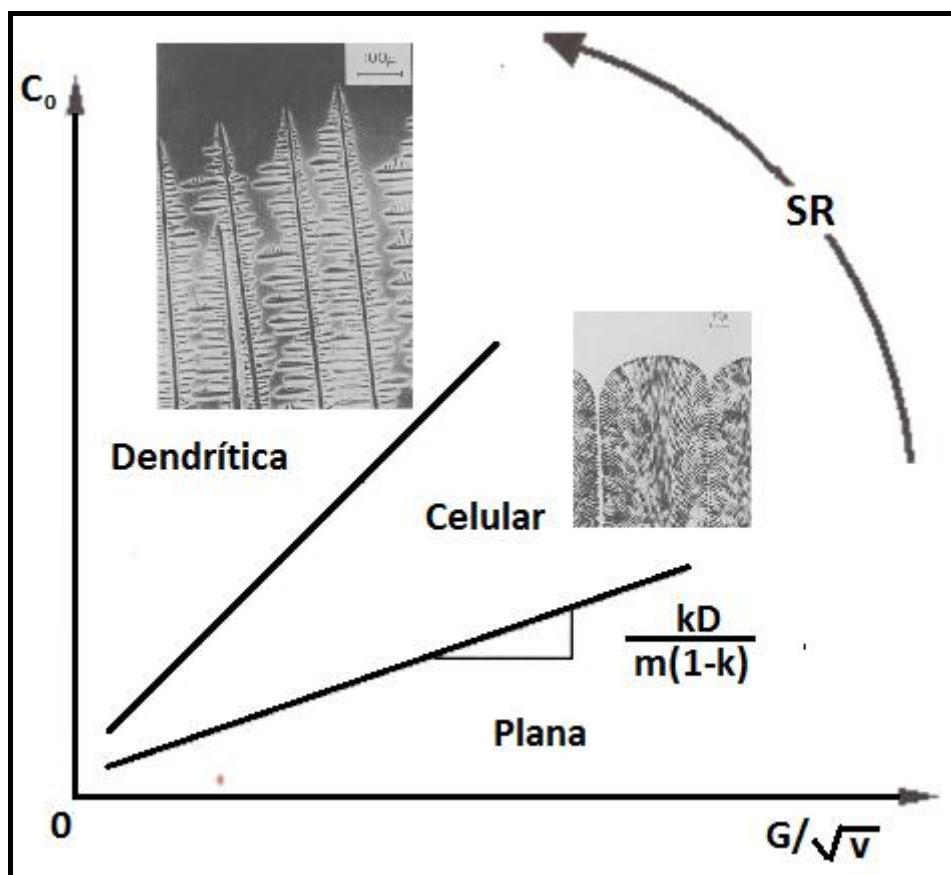


Figura 2.3 - Esquema representativo dos fatores que influenciam a formação da micromorfologia das estruturas de solidificação, sendo  $D$  a difusividade do soluto no líquido e  $m$  a inclinação da linha liquidus ( $m = dT_L/dC_L$ ). Adaptada de [10,15].

Os aspectos dessas transformações morfológicas das estruturas de solidificação estão relacionados aos fatores que governam a estabilidade da interface S/L, quais sejam: i) o grau de super-resfriamento (SR); ii) o gradiente térmico ( $G$ ) à frente da interface; iii) a velocidade ( $v$ ) da interface; e, iv) a concentração de soluto ( $C_S$ ). A Figura 2.3, acima, ilustra de modo esquemático como esses fatores (SR,  $G$ ,  $v$  e  $C_0$ ) influenciam na formação de estruturas de solidificação com interface plana, estrutura celular ou estrutura dendrítica.

A medida do espaçamento celular ( $\lambda_C$ ) ou do espaçamento entre os braços dendríticos primários ( $\lambda_1$ ), secundários ( $\lambda_2$ ) ou de maior ordem, é um parâmetro que pode ser correlacionado às condições de solidificação [10]. A taxa de resfriamento pode ser determinada com certa aproximação por meio de análise metalográfica [17]. Para a observação da estrutura dendrítica, o ataque químico selecionado deve ser sensível aos elementos segregados, que podem ainda ser mapeados por raios-X característicos. Com a rejeição de soluto durante a solidificação das estruturas celular e dendrítica, a segregação dos elementos entre as células ou dendritas por si provoca variações composicionais no sólido, podendo resultar no aparecimento de diferentes fases no material [17]. Além disso, como resultado da formação da estrutura dendrítica, quando ainda coexistem fase sólida e líquida, podem surgir microporosidades em razão do fluxo de líquido ser insuficiente para compensar a contração de solidificação. As trincas a quente são outro tipo de defeito que pode se manifestar devido à presença de fase líquida na estrutura. Como o líquido não oferece resistência à tração, os processos de solidificação devem minimizar a atuação de tensões trativas sobre o metal que está se solidificando e deve ser considerado que situações que resultem na *segregação de impurezas* e formação de eutéticos de baixo ponto de fusão, por exemplo, podem contribuir para a ocorrência de trincas a quente [17].

A estrutura final do produto obtido por solidificação depende de um conjunto de fatores, tais quais a composição química e as condições de processo, que exercem grande influência sobre a estrutura. Como na maioria das situações práticas as transformações de fase não ocorrem em equilíbrio, pode não haver tempo suficiente para os elementos químicos da composição se arranjamem como previsto termodinamicamente e formar as fases previstas pelo diagrama de equilíbrio de fases. Com a imposição de taxas de resfriamento para a solidificação do fundido, a interface S/L pode apresentar diferentes comportamentos, podendo ser plana, celular ou dendrítica. As condições que favorecem o aparecimento da estrutura celular e da estrutura dendrítica envolvem a ocorrência do super-resfriamento constitucional, que é decorrente da rejeição de soluto pelo sólido na interface S/L, rejeição que

diminui a composição da fase sólida ( $C_S$ ) para um valor  $k \cdot C_0$ , em que  $C_0$  é a composição nominal da liga e  $k$  o coeficiente de partição, e aumenta a composição da fase líquida para  $k/C_0$ . Essa alteração de composição entre o sólido e o líquido resulta em uma região na interface S/L cuja temperatura é inferior à temperatura *liquidus*, daí o termo super-resfriamento constitucional. Como consequência desse efeito, as condições de crescimento do sólido são modificadas, podendo ser observado o crescimento da estrutura celular ou da estrutura dendrítica, que ocorre para graus mais severos de super-resfriamento. Portanto, a estrutura final do produto de solidificação depende da composição química da liga e das condições do processo de solidificação, que vão interferir na velocidade de crescimento da interface e nos gradientes térmicos à frente da interface.

## 2.2 Ligas Al-Mg e Al-Sc: solidificação, morfologias e microestruturas

O Al e suas ligas são materiais metálicos amplamente utilizados porque possuem muitas características atrativas, dentre as quais a baixa densidade, elevadas condutividades térmica e elétrica, natureza não magnética, elevada refletividade, resistência ao manchamento (*nontarnishing nature*), elevada resistência à corrosão, boa resistência mecânica com boa ductilidade e facilidade de fabricação [1]. Dentre essas propriedades, a baixa densidade é aquela de maior destaque, pois corresponde a cerca de um terço da densidade dos aços e das ligas de cobre. Diversos elementos de liga podem ser incorporados ao Al, sendo os mais amplamente usados Cu, Si, Mg, Zn e Mn.

Dentre as classes de ligas de Al, existem aquelas tratáveis termicamente, ligas para fundição e ligas não tratáveis termicamente cuja melhoria das propriedades mecânicas se dá por meio de trabalho mecânico [1]. As ligas Al-Mg são incluídas nessa última categoria e também são conhecidas por ligas da série 5xxx. Dentre as aplicações da liga Al-Mg destacam-se a fabricação de eletrodos de soldagem, tanques de armazenamento, cascos e estruturas marítimas, além de materiais para a indústria automotiva. Essas ligas contêm até cerca de 5% Mg e as propriedades mecânicas são melhoradas por solução sólida e por encruamento (trabalho mecânico a frio).

Embora a solubilidade máxima do Mg na fase  $\alpha$ -Al seja de 17,1 % em peso à temperatura eutética de 450 °C, a incorporação de um pequeno percentual de Mg resulta em excelente formabilidade e acabamento superficial [18]. O diagrama de equilíbrio de fases aponta para a formação da fase  $Al_3Mg_2$ , conhecida por fase  $\beta$ . No entanto, uma vez que a nucleação da fase  $\beta$  não ocorre com facilidade, a liga Al da série 5xxx é uma liga não tratável termicamente; a menos que o teor de Mg seja bastante elevado e o tratamento térmico seja realizado em condições adequadas [11]. Devido à boa soldabilidade, resistência à corrosão e alta ductilidade, as ligas de Al da série 5xxx são restritas a algumas aplicações estruturais, pois sua resistência mecânica é da ordem de aproximadamente 200 a 300 MPa [19].

O aumento de resistência por solução sólida é atribuído aos átomos de Mg que em solução tendem a segregar ao redor das discordâncias e falhas de empilhamento entre as discordâncias, aumentando a energia necessária para o movimento das discordâncias [11]. O aumento da resistência por solução sólida promovido pelo Mg é superior ao que pode ser obtido com a incorporação de Mn, Si, Cu e Zn quando observado em relação à tensão de escoamento. A depender da textura cristalográfica, tamanho e morfologia dos grãos, a resistência mecânica pode ser multiplicada por um fator 15,5 pelo percentual em peso de Mg [11].

Com relação ao aumento da resistência por encruamento, com o trabalho mecânico a frio as discordâncias pré-existentes no material são multiplicadas e outras discordâncias aleatoriamente distribuídas são criadas. Os campos de tensão associados ao processo ajudam a impedir o movimento das discordâncias. Nas ligas Al-Mg, a presença do Mg em solução contribui para os efeitos do encruamento pela precipitação de partículas  $Al_3Mg_2$  ao redor das discordâncias bloqueando-as e, assim, aumentando a taxa de multiplicação e a densidade das discordâncias, contribuindo também para a redução da taxa de recuperação, aumentando a eficiência do processo de trabalho mecânico [11]. Em relação aos elementos de liga citados, Cu, Mn, Si e Zn, considerando o peso atômico, o Mg apresenta a melhor performance por percentual em peso. A magnitude das propriedades mecânicas no trabalho

mecânico a frio é aumentada com a incorporação de maiores teores de Mg, no entanto, podem ser encontradas dificuldades de processamento e queda na resistência à corrosão sob tensão. Por essa razão, o percentual de Mg nas ligas normalmente não ultrapassa 5% em peso, o que diminui a possibilidade de precipitação da fase concentradora de tensão  $Al_3Mg_2$  [11].

Brito [20] realizou estudos de solidificação direcional com as ligas Al-3% Mg e Al-6,5% Mg (% em peso). A caracterização metalográfica revelou microestruturas com matriz dendrítica ao longo de todo o comprimento dos lingotes para taxas de resfriamento variando de 0,3 a 37 K/s, conforme exemplo mostrado na Figura 2.4.

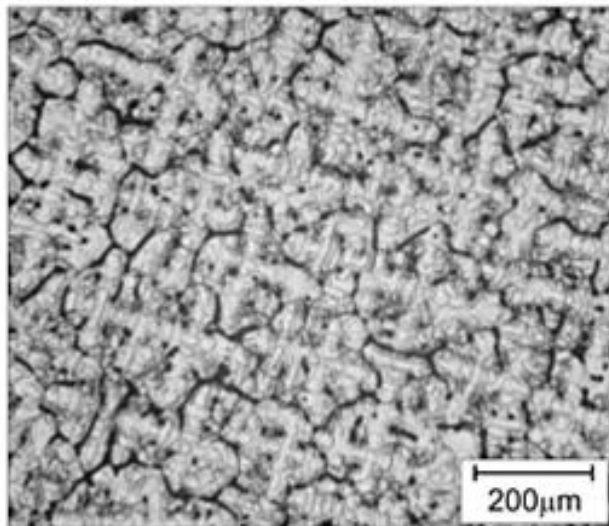


Figura 2.4 - Formação dendrítica observada na liga Al-3% Mg solidificada a uma taxa de resfriamento de aproximadamente 0,4 °C/s (imagem de microscopia óptica) [20].

Experimentos de solidificação em regime permanente realizados com essas mesmas composições, empregando taxas de resfriamentos menores que 0,1 K/s, também conduziram a formação de uma microestrutura de solidificação dendrítica. Portanto, nas duas condições de solidificação e em todo o intervalo de taxas de resfriamento nenhuma evidência de transição morfológica da matriz rica em Al foi observada.

Para as ligas binárias, associada à matriz dendrítica verificou-se através de DRX e MEV/EDS a presença de uma pequena fração dos compostos intermetálicos  $Mg_2Si$ , Al/FeSi- $\beta$ ,  $Al_9FeMg_3Si_5$  e também o composto metaestável

Mg<sub>5</sub>Si<sub>6</sub>. Para ambas as ligas Al-3% Mg e Al-6,5% Mg, a evolução do espaçamento dendrítico primário  $\lambda_1$  em função da taxa de resfriamento seguiu uma mesma relação experimental:  $\lambda_1 = 126 \cdot (T_R)^{-0,55}$  [20]. Além dos mecanismos de aumento de resistência mecânica comentados, a redução do tamanho de grão não exerceu grande impacto para as ligas Al-Mg.

O sistema binário Al-Sc foi apresentado pela primeira vez em 1.964, sendo 4 (quatro) as fases intermetálicas de equilíbrio: Al<sub>3</sub>Sc, Al<sub>2</sub>Sc, AlSc e AlSc<sub>2</sub>. A fase que está em equilíbrio termodinâmico com o  $\alpha$ -Al é o Al<sub>3</sub>Sc, sendo a massa específica desse intermetálico 3,026 g/cm<sup>3</sup>, parâmetro de rede  $a = 4,103$ , uma fase do tipo L1<sub>2</sub>, ordenada, coerente com a matriz  $\alpha$ -Al, cujo protótipo é a fase AuCu<sub>3</sub>, grupo espacial Pm-3m. A máxima solubilidade do Sc na fase sólida  $\alpha$ -Al é 0,35 % em peso na temperatura eutética, que é reportada entre 655 e 659 °C [16]. Como em geral, em situações práticas, a solidificação ocorre em condições fora do equilíbrio, além da microestrutura final poder diferir daquela prevista pelo diagrama de fases, a temperatura da reação eutética pode diminuir 3 - 4°C e a composição eutética pode aumentar para uma solubilidade máxima de Sc na fase  $\alpha$ -Al para aproximadamente 0,6 % em peso. Todavia, considerando a liga ternária, tanto o Mg quanto o Sc podem reduzir mutuamente a solubilidade no Al [16].

Os efeitos do emprego de elevados teores de Sc na microestrutura e propriedades mecânicas de ligas binárias Al-Sc foram investigados por Liu et al. [21]. A adição de Sc (2, 4 e 8% em peso) mostrou-se pouco efetiva em melhorar a resistência mecânica das ligas Al-Sc. Dessa forma, devido ao alto preço do Sc, o uso de elevados teores de Sc parece não ser uma abordagem adequada para melhorar o desempenho da liga produzida em condições convencionais de fundição. Neste caso, a solução foi produzir amostras por solidificação rápida pelo processo *melt spinning*. De acordo com Liu et al. [21] o controle do tamanho, morfologia e distribuição das partículas Al<sub>3</sub>Sc durante a solidificação é um caminho promissor para melhorar as propriedades mecânicas de ligas Al-Sc ou com adição de Sc. O mecanismo preponderante de aumento de resistência foi relacionado ao desajuste (*mismatch*) do coeficiente de expansão térmica (CET), contribuição derivada do aumento de



resistência devido às discordâncias geometricamente necessárias que são geradas para acomodar o desajuste do CET entre o precipitado  $Al_3Sc$  e matriz  $\alpha-Al$ . Uma microestrutura representativa da liga  $Al-2\%$  Sc produzida por *melt spinning* sob uma taxa de resfriamento de aproximadamente  $10^6$  °C/s pode ser observada na Figura 2.5.

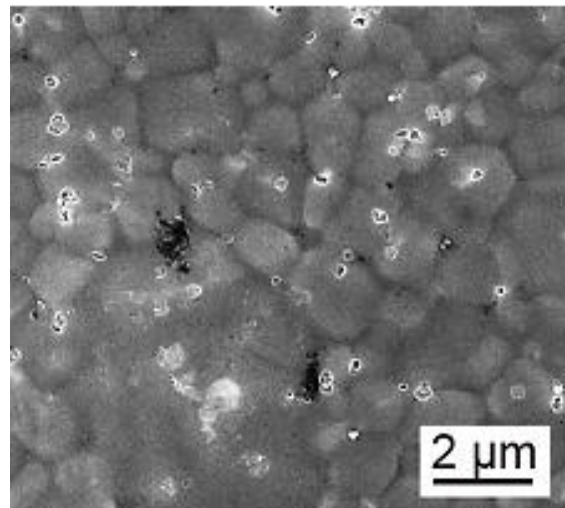


Figura 2.5 - Estrutura de grãos observada para a liga  $Al-2\%$  Sc solidificada por *melt spinning* a uma taxa de resfriamento de aproximadamente  $10^6$  °C/s. São mostradas partículas  $Al_3Sc$  com dimensões da ordem de 250 - 400 nm [21].

Hyde et al. [22] observaram que o emprego de moderadas taxas de resfriamento induzidas por um resfriamento em molde de cobre em cunha reduziu significativamente o tamanho da fase primária de  $Al_3Sc$  formada na liga  $Al-0,7\%$  Sc. Sabe-se que moldes maciços de cobre fornecem taxas de resfriamento apenas moderadas da ordem de 15 a 20 K/s [23]. Portanto, os efeitos resultantes de maiores taxas de resfriamento na microestrutura das ligas  $Al-Sc$  ainda necessitam investigações adicionais.

A formação dos precipitados  $Al_3Sc$  pode ocorrer segundo quatro mecanismos: i) partículas primárias de  $Al_3Sc$ , oriunda da solidificação de ligas hipereutéticas (concentração de Sc superior a aproximadamente 0,6 % em peso); ii) partículas eutéticas de  $Al_3Sc$ , tanto ligas hipoeutéticas quanto hipereutéticas; iii) precipitação descontínua de  $Al_3Sc$  oriundas da solução supersaturada, algumas vezes referida como precipitação celular, comumente descrita como a decomposição da solução sólida supersaturada em  $\alpha-Al$  e

$Al_3Sc$  pelo movimento do contorno de grão; sendo que a tendência à ocorrência desse mecanismo pode ser suprimida pela presença do Mg; e, iv) precipitação contínua de  $Al_3Sc$ , caracterizada por nucleação, crescimento e coalescimento em todo o volume do material, sendo um mecanismo dependente de difusão. A nucleação ocorre de forma homogênea na matriz e de forma heterogênea nas discordâncias e contornos de grão, com predominância da nucleação heterogênea em condições de baixa concentração de Sc, elevadas temperaturas de transformação e elevada densidade de discordâncias [16].

As morfologias das partículas  $Al_3Sc$  podem variar de acordo com as condições de processo, com a temperatura e tempo de transformação, com o teor de Sc, sendo previstas morfologias tais quais cúbicas, esféricas, hexagonais, dendrítica, globulares. Outro importante aspecto que pode influenciar as propriedades mecânicas é a perda de coerência dos precipitados  $Al_3Sc$  com a matriz  $\alpha-Al$  durante o crescimento dos precipitados. Com o aumento dos precipitados ocorre aumento da deformação na matriz e a partir de certo diâmetro crítico ( $d_{crit}$ ), considerando precipitados esféricos, será energeticamente mais favorável a introdução de uma discordância na interface  $\alpha-Al/Al_3Sc$ . Em temperatura ambiente esse diâmetro é da ordem de 21,5 nm [16].

Com o aumento da temperatura o  $d_{crit}$  aumenta pela contribuição de vacâncias na expansão térmica do Al e também com o aumento do teor de Sc em solução sólida, mas a presença do Mg em solução sólida também pode aumentar o parâmetro de rede, como foi demonstrado em um estudo em que foi medido o  $d_{crit}$  de 80 nm em uma liga ternária de Al com 3% em peso de Mg e 0,2 % em peso de Sc comparada à uma liga binária Al-0,2% em peso de Sc cujo  $d_{crit}$  foi de 40 nm. Por meio de simulações computacionais foi previsto o enriquecimento da interface  $\alpha-Al/Al_3Sc$  por Mg, o que foi confirmado experimentalmente para uma liga de composição nominal em peso Al-2% Mg-0,2% Sc envelhecida à 300 °C, apontando para um teor de Mg na interface aproximadamente três (3) vezes maior que a concentração na matriz [16].

### 2.3 Efeitos do Sc nas microestruturas de ligas Al-Mg

São poucos os estudos dedicados a avaliação dos efeitos de Sc na solidificação de ligas Al-Mg em condições de resfriamento lento ou intermediário. Vale ressaltar que o entendimento das microestruturas formadas nas etapas preliminares de fabricação, como a fundição, por exemplo, antecedendo processamentos de tratamentos térmicos e termomecânicos, é fundamental, uma vez que as características obtidas podem afetar os parâmetros desses processamentos e até mesmo influenciar propriedades finais obtidas. A seguir são discutidos alguns dos trabalhos encontrados com enfoque em solidificação, além de alguns aspectos estruturais relacionados a processamentos em etapas secundárias como laminação e solubilização seguida de precipitação.

Ligas Al-Mg fundidas são usadas em motores de aeronaves, mísseis, motores de combustão interna, bombas químicas, carcaças de bombas petroquímicas, rotores, pás e outras peças, devido à sua excelente soldabilidade e resistência ao calor [3]. As ligas do sistema Al-Mg-Sc tem despertado o interesse da indústria aeronáutica para sua utilização em fuselagem de aeronaves [19]. Para essa e outras aplicações tipicamente são usadas ligas Al da série 2xxx, 7xxx e Al-Li [3]. Na Tabela 2.1 são apresentadas as propriedades mecânicas de três ligas de Al, 2024-T3, 7075-T6 e 2099-T8, uma liga Al-Li de terceira geração.

Tabela 2.1 - Propriedades mecânicas de três ligas de Al usadas na indústria aeroespacial [3].

LIGA	TE* (MPa)	LRT* (MPa)	AL* (%)
2024-T3	391	500	18,9
7075-T6	497	562	10,1
2099-T8	578	613	7,9

\*TE: Tensão de escoamento; LRT: Limite de resistência a tração; AL: Alongamento até a fratura.

Na comparação entre as ligas Al-Cu (AA2524-T351) e Al-Li (AA2198-T8) usadas em fuselagens de aviões, a liga Al-Mg-Sc (AA5024, com 0,2 % em peso de Sc) tem se mostrado promissora como material substituto para essa aplicação [19]. Enquanto a redução de densidade da liga Al-Li em relação à liga Al-Cu foi de 3 %, a da liga Al-Mg-Sc foi 4,7 %. O impacto do uso da liga Al-Mg-Sc em substituição à liga Al-Cu pode ser grande em termos de projeto, se considerar que o peso de uma fuselagem de cerca de 3 toneladas pode ser reduzido em 120 kg, para uma redução de 4 % na densidade. Outro aspecto que é favorável às ligas Al-Mg-Sc é seu custo menor em relação às ligas Al-Li. [19].

A adição de Sc ao sistema Al-Mg possibilita explorar as possibilidades de outro mecanismo de aumento de resistência mecânica. Devido à formação do precipitado  $Al_3Sc$ , foram observados significativos aumentos de propriedades mecânicas para certas composições da liga Al-Mg-Sc, tais quais aumento da resistência à tração da ordem de 20 % e de microdureza da ordem de 30 %, com pouca diminuição da ductilidade [11]. O Sc é um metal leve, cuja massa específica é de aproximadamente de 3 g/cm<sup>3</sup> e a temperatura de fusão 1541 °C, o que por si só demonstra uma atrativa combinação de propriedades para aplicações especiais, porém na prática como metal tem poucas aplicações atualmente por conta da limitada disponibilidade e elevado preço, da ordem de 2.000 dólares por kg. Para além do uso em lâmpadas de iodeto de alta intensidade e como dopante para lasers, tem sido empregado como elemento de liga para ligas de Al [16].

O mecanismo principal de aumento de resistência propiciado pelos precipitados  $Al_3Sc$  é devido à sua habilidade de bloquear o movimento das discordâncias [11]. Logo, a melhoria das propriedades mecânicas observada nas ligas ternárias Al-Mg-Sc fundidas decorre da contribuição tanto do Mg, por aumento de resistência por solução sólida, como do Sc, pela precipitação das partículas  $Al_3Sc$ . Esses precipitados podem contribuir também para o refino da microestrutura, atuando como sítios para a nucleação dos grãos da matriz  $\alpha$ -Al quando a fase  $Al_3Sc$  estiver presente no fundido, sendo uma concentração de 0,7 % em peso de Sc suficiente para promover um excelente refino de grão;

essa composição, que é um pouco superior à composição eutética, pode ser menor para o sistema ternário Al-Mg-Sc [16].

Partículas  $Al_3Sc$  da ordem de 20 a 100 nm podem desempenhar o papel de dispersóides quando uma liga é processada em elevadas temperaturas na faixa de 400 a 600 °C, quando homogeneizadas, laminadas a quente ou extrudadas. A dispersão de partículas formadas nessas condições pode resultar em boa resistência à recristalização, pela estabilização da estrutura de grãos/subgrãos, e aumento da superplasticidade [16]. Temperaturas entre 250 e 350 °C podem resultar em um aumento significativo de dureza devido à precipitação de partículas  $Al_3Sc$  tipicamente da ordem de 2 a 6 nm. O Sc é o mais efetivo elemento no endurecimento por precipitação por fração atômica dentre os elementos comumente empregados com essa finalidade; apenas o Au é superior [16]. No entanto, a faixa de temperatura em que ocorre sua precipitação é distinta dos demais elementos endurecedores, o que torna seu uso atrativo em ligas não tratáveis termicamente, como a liga de Al-Mg. Portanto, além de estabilizar a microestrutura elevando a temperatura de recristalização para acima de 600 °C [11], o Sc contribui com o aumento da resistência por precipitação estabelecendo as ligas Al-Mg-Sc como tratáveis termicamente.

A incorporação do Sc às ligas de Al-Mg pode acarretar uma transformação microestrutural com evolução da estrutura dendrítica para a uma estrutura de grãos finos equiaxiais. Essa evolução microestrutural foi demonstrada por Zhou et al. [18] em um estudo do efeito do Sc na microestrutura e propriedades mecânicas de ligas Al-Mg como fundidas em um forno de resistência elétrica a partir do Al comercialmente puro (99,9 % em peso). A microestrutura de uma liga base Al-5% Mg em peso foi comparada às microestruturas resultantes da liga base com a incorporação de percentuais em peso de Sc de 0,2%, 0,4% e 0,6%.

As micrografias revelaram uma microestrutura dendrítica com grãos grosseiros e média de espaçamento dendrítico da ordem de 20  $\mu m$  da liga binária, a qual sofreu uma pequena diferenciação com a adição de 0,2% Sc, com coexistência de grãos grosseiros com subestrutura dendrítica e grãos

equiaxiais. No entanto, com a incorporação de 0,4% Sc não foram mais observadas evidências da estrutura dendrítica, com o surgimento de uma estrutura de grãos finos equiaxiais com partículas  $Al_3Sc$  em seu interior. Então, quando o teor de Sc atingiu a composição eutética não foi mais observada a estrutura dendrítica. De 0,2 para 0,4% Sc a média no tamanho de grão foi reduzida em três vezes, de 259,1  $\mu m$  para 77,2  $\mu m$ . Grãos finos (51,3  $\mu m$ ) e um número de partículas  $Al_3Sc$  maior foi observado nas amostras cujo teor foi de 0,6% Sc. Logo, a adição de Sc resultou em um refinamento significativo do tamanho de grão.

Ainda de acordo com esses autores, quando presente a microestrutura dendrítica (0 - 0,2% Sc) a fratura apresentou características dúcteis. Ainda assim, o pico de tenacidade foi obtido para a composição com 0,4% Sc. A dureza e a resistência mecânica foram aumentadas com os sucessivos incrementos de Sc, enquanto que o alongamento diminuiu com esses incrementos. Os autores sustentam que as partículas primárias de  $Al_3Sc$  tem atuação dupla com respeito às propriedades mecânicas: impedimento da difusão e como sítios para o crescimento dos grãos, reduzindo o tamanho de grão e refinando a microestrutura. Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e *Electron Backscatter Diffraction* (EBSD) das ligas Al-5% Mg com 0,4% Sc e 0,6% Sc possibilitaram a determinação das partículas observadas nas imagens de Microscopia Óptica (MO). Nas micrografias foram observadas partículas de formatos triangulares e retangulares. Os padrões de EBSD coincidiram com o da matriz rica em Al e indicam que essas regiões estavam associadas com as partículas  $Al_3Sc$ , que possuem a mesma estrutura cristalina (CFC) que a matriz  $\alpha-Al$ . A consistência na orientação implica que a matriz  $\alpha-Al$  é nucleada e cresce a partir da partícula  $Al_3Sc$ . Um detalhamento da microestrutura das partículas  $Al_3Sc$  foi feito por Microscopia de Força Atômica (AFM), para caracterização estrutural topográfica, MEV em combinação com análises de EDS, e um diagrama esquemático tridimensional foi montado. As diferenças inicialmente observadas em duas dimensões foram atribuídas às diferentes intersecções das partículas com a secção observada. Todas as partículas apresentaram as mesmas características topográficas,

com as diferenças em profundidade sendo associadas a diferentes comportamentos frente à corrosão das diferentes fases presentes.

As análises MEV-EDS indicaram que o perfil de composição ao longo da partícula era não homogêneo, com regiões intercaladas ricas em Sc e pobres em Al e Mg, e vice-versa. Ou seja, foi observada uma estrutura constituída por camadas, com a parte central rica em Sc, seguida por uma camada rica em Al e Mg (matriz  $\alpha$ -Al), uma camada rica em Sc, e assim sucessivamente, tal como: ' $Al_3Sc + \alpha-Al + Al_3Sc + \alpha-Al + Al_3Sc$ '. Portanto, os autores acreditam que as partículas nas quais ocorre a nucleação sejam partículas que consistem de eutéticos multifásicos ao invés de uma partícula pura  $Al_3Sc$ . Partículas de óxidos presentes no líquido seriam sítios heterogêneos para a nucleação de partículas  $Al_3Sc$ .

Em um estudo cinético do coalescimento de precipitados  $Al_3Sc$  em uma liga Al-Mg-Sc, Marquis et al. [24] observaram diferentes morfologias para os precipitados  $Al_3Sc$ . A liga foi obtida por solidificação direcional em molde de grafite a partir da pré-liga de composição nominal atômica Al-0,35% Sc, Al e Mg com grau de pureza de 99,99 % cada. Após a solidificação, a liga foi homogeneizada no campo de fase monofásico do diagrama ternário Al-Mg-Sc na temperatura de 618 °C por 24 h, com o objetivo de uniformizar a concentração de Mg e eliminar a estrutura dendrítica resultante da solidificação direcional. Em seguida, a liga foi temperada em água à temperatura ambiente. A liga foi envelhecida em temperaturas entre 300 °C e 400 °C, com tempos variando entre 0,33 h e 1040 h. A presença do Mg foi associada à formação de precipitados esferoidais  $Al_3Sc$ . A atuação do Mg como estabilizador da morfologia esferoidal dos precipitados foi discutida por meio da comparação das imagens de alta resolução obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM, na sigla em inglês) da liga ternária e da liga binária. A variação da morfologia dos precipitados com a adição de Mg foi relacionada à variação do valor da energia livre interfacial, que segundo os autores, é reduzida pela segregação do Mg na interface  $\alpha-Al/Al_3Sc$ .

O comportamento mecânico, as características microestruturais, o mecanismo de refino de grão e a dispersão de precipitados de cinco (5) ligas

baseadas na liga Al-5% Mg foram avaliadas por Yin et al. [25]. As ligas, quais sejam, Al-5% Mg, Al-5% Mg-0,1% Zr, Al-5% Mg-0,2% Sc, Al-5% Mg-0,6% Sc e Al-5% Mg-0,2% Sc-0,1% Zr (percentuais em peso), foram vazadas em moldes de ferro fundido e homogeneizadas por 13 horas à temperatura de 470 °C. Lingotes de 300 x 250 x 40 mm<sup>3</sup> foram laminados a quente até a espessura de 4 mm. Antes da laminação, os autores observaram as características dos grãos das ligas na condição fundida. Os valores médios dos tamanhos de grão das ligas Al-5% Mg, Al-5% Mg-0,1% Zr e Al-5% Mg-0,6% Sc foram de cerca de 370 µm, 196 µm e 72 µm, respectivamente. O menor tamanho médio de grão foi de 42 µm, observado na liga Al-5% Mg-0,2% Sc-0,1% Zr. As análises metalográficas das amostras laminadas evidenciaram a presença de grãos equiaxiais na liga Al-5% Mg, recristalização parcial nas ligas Al-5% Mg-0,1% Zr e Al-5% Mg-0,2% Sc. Não foi observada recristalização na liga Al-5% Mg-0,2% Sc-0,1% Zr, o que foi atribuído à presença de precipitados dispersos (Al<sub>3</sub>Sc, Al<sub>3</sub>(Sc,Zr)) que atuaram como obstáculos ao movimento das discordâncias.

Foram observadas partículas intermetálicas no interior dos grãos com diferentes morfologias (quadrados, retângulos e triângulos) na análise metalográfica da liga Al-5% Mg-0,2% Sc-0,1% Zr. Além disso, sustentaram os autores que, devido à coerência desses precipitados com a matriz, a energia de interface é baixa, o que dificulta a passagem das discordâncias pelos contornos de grão. A dispersão dos precipitados foi avaliada por MET e a coerência dos precipitados com a matriz foi observada pelo Padrão de Difração de Elétrons (EDP) correspondente a uma das imagens. Os autores afirmaram que a presença dos dois elementos de liga minoritários, Sc e Zr, resultou não só no aumento do número de precipitados como também na redução do tamanho dos precipitados. As propriedades mecânicas de resistência a tração das amostras na condição laminada mostraram que a adição de Sc foi mais efetiva no aumento da resistência mecânica do que a adição de Zr. Porém, quando os dois elementos de liga estavam presentes o limite de escoamento aumentou em 150 MPa, atingindo 266 MPa, e o limite de resistência a tração aumentou de 260 MPa para 398 MPa em relação à liga Al-5%Mg. O alongamento específico diminuiu de 31 % para 18 %, mas ainda assim foi



considerado adequado em termos de ductilidade. O aumento da resistência mecânica observado foi mais pronunciado do que aqueles observados para elementos de liga tais quais Ti, B, Cr, Ag, terras raras e Sc nas ligas de Al. Com base em análises de MEV/EDS, os autores sugerem que a primeira etapa de solidificação tem início com a precipitação de partículas  $Al_3Zr$ , seguido pela precipitação das partículas de  $Al_3Sc$  nas partículas de  $Al_3Zr$ . Os autores afirmaram que esse tipo de composição de partícula resultou na diminuição do teor de Sc necessário para se obter um raio crítico do  $Al_3Sc$  como núcleo de cristalização.

### 2.3.1 Processos de solidificação rápida de ligas Al-Mg-Sc

Estudos envolvendo solidificação rápida de ligas Al-Mg-Sc (Scalmalloy) são encontrados com mais facilidade na literatura. Os processos de solidificação rápida são um dos métodos que podem ser usados para o refino do tamanho de grão das ligas metálicas. O refinamento microestrutural ocorre porque com o aumento da taxa de resfriamento, o trabalho de nucleação é reduzido e, conseqüentemente, a taxa de nucleação aumenta [9]. Processos de solidificação rápida podem aumentar o limite de solubilidade, refinar a microestrutura, reduzir a segregação e formar fases metaestáveis na liga [3].

A solidificação rápida é especialmente adequada para a preparação de ligas que podem facilmente experimentar segregação ou coalescimento, mas a partir do momento que foi descoberto que um cristal fora do equilíbrio pode ser obtido quando o metal líquido é submetido à uma taxa de resfriamento adequada, a solidificação rápida passou a ser usada para obter diferentes tipos de ligas metálicas com refinamento de grão sendo, por exemplo, na década de 90, uma rota muito estudada no processamento de ligas metálicas amorfas [9]. Muitas técnicas de solidificação rápida já foram desenvolvidas como, por exemplo, *Melt Spinning* e *Gas atomization* (Atomização a gás), mais relacionadas ao processamento de vidros metálicos, no entanto, as técnicas mais populares e utilizadas na indústria são o *Twin-roll casting* (Lingotamento por rolos gêmeos), *Laser Surface Remelting* (Refusão superficial a laser) e *Spray deposition* (Deposição por spray) [9].

Enquanto que a taxa de resfriamento para o processo de fundição em larga escala é da ordem de  $10^{-1}$  K/s, podendo atingir de  $10^0$  até  $10^3$  K/s para processos de fundição em molde metálico, a taxa de resfriamento do *Melt spinning* é de  $10^6$  K/s, na Atomização a gás de  $10^2$  a  $10^4$  K/s, para o *Twin-roll casting* pode variar de  $10^2$  a  $10^3$  K/s, na Deposição por spray entre  $10^3$  e  $10^5$  K/s e na refusão superficial a laser até  $10^8$  K/s [9].

Embora o processamento de ligas de Al por *Twin-roll casting* seja bem-sucedido em termos de propriedades, a eficiência do processo é baixa, enquanto que quando processadas por Deposição por spray o refinamento dos grãos pode atingir a escala nanométrica, induzindo a esferoidização de fases duras e a segregação pode ser evitada [9]. As ligas produzidas por Deposição por spray são normalmente usadas como matérias-primas da Metalurgia do pó. Diversas ligas de Al são adequadas à deposição por spray. Nesse processo, um fluxo de metal líquido é atomizado em gotículas por um gás inerte à uma certa pressão, sendo as gotículas impelidas para longe da região de atomização por um fluxo de ar em direção a um substrato. Esse substrato pode ter seu movimento controlado de tal maneira que as gotículas solidificadas coletadas nele podem configurar uma variedade de geometrias, tais quais tarugos, tubos e tiras [9]. Como comentado, a Deposição por spray pode refinar os grãos à escala nanométrica, pode ainda refinar e esferoidizar fases duras, como as fases Al-Fe, e ainda evitar a segregação, sendo, portanto, uma solução para o processamento de ligas de difícil conformação e fácil segregação. No entanto, é difícil a obtenção de uma ligação metalúrgica completa entre as gotículas solidificadas e também se livrar por completo das bolhas de gás na matriz do material, sendo os materiais obtidos por essa técnica geralmente porosos.

Dentre os processos de solidificação rápida que envolvem o uso de laser, a manufatura aditiva é interessante uma vez que as transformações metalúrgicas ocorrem sob elevadas taxas de resfriamento, podendo-se fazer um paralelo com o processamento de RSL neste quesito. A Manufatura Aditiva (MA) é uma rota de processamento de pós ou fios metálicos que vem atraindo interesses por parte da comunidade científica e da indústria, uma vez que

associada a ferramentas computacionais, podem ser obtidos produtos estruturais de alta *performance* com *design* complexo, camada por camada, em tempo razoável e com economia de material [3].

Diferentes técnicas de manufatura aditiva têm sido usadas para a produção de peças metálicas de ligas Al-Mg-Sc, por exemplo, SLM (*Selective Laser Melting*), LMD (*Laser Metal Deposition*) e LBM (*Laser Beam Melting*) [26, 27, 28, 29]. Nessas técnicas o controle da potência do laser (P), da velocidade de deslocamento do feixe ( $V_D$ ), da distância (d) de aplicação entre as trilhas e da espessura (l) da camada de pó são parâmetros fundamentais para o controle da microestrutura final do material, uma vez que pode ser definida uma densidade de energia de volume ( $E_v = P/(d \cdot l \cdot v_s)$ ), a qual pode ser associada à densidade da peça. Embora seja um processamento bem distinto se comparado à refusão superficial a laser, dois pontos de similaridade podem ser destacados, quais sejam: as elevadas taxas de resfriamento e o emprego de fontes laser. Dessa forma, alguns trabalhos dedicados ao estudo da MA de ligas Al-Mg-Sc serão destacados a seguir.

Spierings et al. [26] investigaram a influência da velocidade de varredura do laser em SLM na microestrutura, propriedades mecânicas e a presença de precipitados  $Al_3Sc$  na liga Scalmalloy (Al-4,6% Mg-0,66% Sc-0,42% Zr-0,49 Mn). Usando um laser de Nd-YAG com potência de 200 W, velocidades de deslocamento  $v_D$  de 170 a 750 mm/s e espaçamento entre trilhas de 135, 150, 165  $\mu m$ , obtiveram valores  $E_v$  entre 125 e 150 J/mm<sup>3</sup> e densidades superiores a 99,5%. A dureza aumentou ligeiramente a partir de 225 mm/s (103 HB), atingindo 113 HB à 275 mm/s. Não houve diferenças significativas nas demais propriedades mecânicas: limite verdadeiro de resistência a tração de  $415 \pm 14$  MPa; limite verdadeiro de escoamento de  $280 \pm 6,1$  MPa; módulo de elasticidade de  $72,9 \pm 3,5$  GPa; assim como valores comparáveis de alongamento específico, com valores entre 14,2 e 17,7 %. Observou-se uma distribuição bimodal do tamanho de grão, com grãos finos com pico em torno de 600 nm a 350 mm/s e 1,14  $\mu m$  a 170 mm/s, enquanto os grãos mais grosseiros tinham picos em torno de 5  $\mu m$  a 350 mm/s e 5,7  $\mu m$  a 170 mm/s. Em relação aos precipitados, partículas de dimensões inferiores a 5 nm ( $3,2 \pm$

0,56 nm) aproximadamente esféricas foram observadas em imagens de MET em campo claro e escuro, e identificadas em FFT (*Fast Fourier Transform*) como partículas  $Al_3Sc$  em todas amostras produzidas à  $v_s$  de 170 mm/s. Nessas amostras, partículas de  $Al_3Sc$  entre 10 nm e 20 nm estavam presentes nos contornos de grão. Foi destacado que partículas  $Al_3Sc$  com tamanho em torno de 100 nm atuam como núcleos para o crescimento dos grãos. Os autores sustentam que os precipitados estabilizaram a microestrutura mantendo uma distribuição de tamanho de grão similar para as diferentes velocidades  $V_D$ . O Sc e o Zr estavam homoganeamente distribuídos tanto nas partículas quanto em solução sólida. Partículas  $Al_3Sc$  estavam presentes em amostras produzidas em menor  $V_D$ . No entanto, elas podem precipitar em velocidades maiores devido à transferência de calor do ciclo decorrente das camadas sucessivas depositadas em MA.

Awd et al. [28] processaram uma liga Al-Mg-Sc por duas técnicas de manufatura aditiva – SLM e LMD. A composição química da liga Scalmalloy® foi definida em termos de percentual em peso mínimo e máximo: 4 - 4,9% Mg; 0,6 - 0,8% Sc; 0,2 - 0,5% Zr; 0,3 - 0,8% Mn; 0 - 0,4% Si; 0 - 0,4% Fe; 0 - 0,25% Zn; 0 - 0,1% Cu; 0 - 0,15% Ti; 0 - 0,05% O e V. No processo SLM, a potência do laser variou de 500 a 700 W e a velocidade de deslocamento do feixe ( $V_D$ ) de 1200 a 1700 mm/s. No processo LMD a potência do laser foi de 4 kW. A densidade relativa das ligas foi avaliada por Tomografia Computadorizada ( $\mu$ -CT) e a menor densidade foi 99,65 % obtida no processo LMD. A liga processada por LMD desenvolveu excessiva porosidade metalúrgica indicando a aplicação de excessiva densidade de energia. O elevado volume de defeito observado na liga processada por LMD resultou em menor integridade estrutural, iniciação prematura de trinca e fratura precoce. Em contraste, a densidade de energia aplicada na liga processada por SLM foi considerada inferior à ótima, desenvolvendo-se poros do tipo *keyhole pores*, que é um resultado possível da interação do feixe laser com o substrato metálico. As propriedades mecânicas de dureza e resistência a tração da liga processada por SLM foram superiores. O limite de escoamento dessa liga atingiu 490 MPa, sendo 1,5 vezes superior ao da liga processada por LMD. A liga Scalmalloy®

produzida por LMD apresentou menores limites de escoamento e microdureza devido aos grãos grosseiros, resultantes da taxa de resfriamento inferior em comparação ao SLM e, além disso, a extensa porosidade metalúrgica ativou o mecanismo de fratura baseado na coalescência de defeitos, comprometendo a deformação plástica da liga.

Begoc et al. [29] estabeleceram as condições de processo da manufatura aditiva industrial por LBM (*Laser Beam Melting*) para produção de componentes da liga Scalmalloy. A composição química da liga foi definida como Al-4,4% Mg-0,45% Mn-0,30% Zr-0,13% Fe-0,12% Ti. O teor de Sc não foi explicitado. Comparativamente à liga referência adotada Al-7% Si-0,6% Mg, a liga Scalmalloy apresenta resistência específica (razão da resistência pela massa específica) superior. Não foram detalhadas as magnitudes das variáveis de processo e os valores de  $E_v$ , mas a fração de porosidade medida foi de  $0,08 \pm 0,01\%$ . As maiores porosidades tinham tamanho médio de  $74,6 \mu\text{m}$ . Foram observados grãos extrafinos e precipitados nos contornos de grão. Após realização de tratamentos térmicos de envelhecimento das ligas Scalmalloy os autores concluíram que a produção da peça foi um sucesso tanto em termos do processo, aparência e integridade, quanto das propriedades mecânicas. Com relação ao custo, a disponibilidade do Sc não foi apontada como um problema, visto que sua abundância é comparável à do Co. A produção mundial anual gira em torno de 10 a 15 toneladas de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , que está associada a subprodutos da mineração de U, Fe, apatita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3$ ) e de terras raras, e tem perspectivas futuras de aumento em mais de 70 ton/ano, seja como subproduto da mineração de Ni e Nb ou como produto principal.

#### **2.4 Laser e refusão superficial a laser em ligas de Al**

O laser (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) é um equipamento óptico que amplifica luz por meio de emissão estimulada de radiação. A radiação eletromagnética emitida por lasers possui características únicas, como monocromaticidade, direcionalidade, brilho e coerência, com comprimentos de onda que variam de raios-X à radiação infravermelha [30]. O funcionamento básico de um laser envolve um meio ativo, um mecanismo de

bombeamento energético e a cavidade ressonante de Pérot-Fabry. Essas propriedades tornam o laser uma ferramenta estratégica em várias áreas, incluindo processamento de materiais, medicina, comunicação e metrologia [31]. Na Figura 2.6 são apresentadas ilustrações que representam o princípio de funcionamento e de construção de equipamentos lasers.

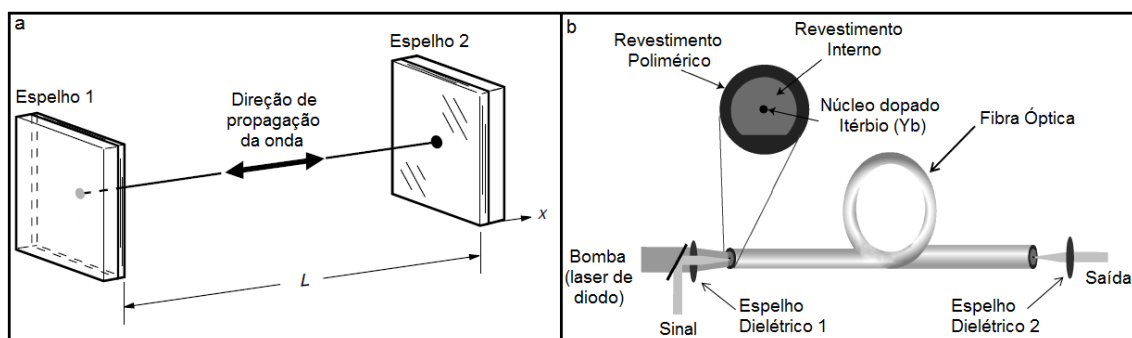


Figura 2.6 - Ilustração representativa da (a) cavidade de Pérot-Fabry e do (b) equipamento laser de fibra. Adaptado de [30].

Os tratamentos superficiais a laser são uma forma eficaz de alterar localmente as características mecânicas e químicas de ligas metálicas. As aplicações de laser são particularmente competitivas no contexto industrial devido à limpeza, alta velocidade e automação dos processos a laser [32,33]. Kannatey-Asibu [30] discute os princípios de processamento a laser de materiais e descreve as principais características, princípio de funcionamento, vantagens e limitações de diversos tipos de laser. Um laser pode ser do tipo estado sólido (exemplo, Nd:YAG), laser de gás (exemplo, laser de CO<sub>2</sub>), laser de corante líquido (*liquid dye laser*), laser de semicondutores ou laser de diodo, laser de elétrons livres (*free electron lasers*), os mais modernos [30]. Dentre os mais recentes desenvolvimentos da indústria de tecnologia de laser aparecem os lasers de fibra óptica. Esse tipo de laser possui um núcleo que é dopado com um elemento de terras raras como meio ativo. Ele pode gerar feixes de laser de pulsos ultracurtos e apresenta relativamente alta eficiência de saída de cerca de 50 % em comparação com cerca de 10-30% para o laser de CO<sub>2</sub> e 2% para o Nd:YAG [30].

Uma sequência de eventos acontece quando um feixe laser incide sobre uma superfície metálica. Inicialmente, uma porção significativa do feixe pode ser refletida, e um pequeno percentual que é absorvido aquece a superfície

aumentando sua temperatura. Em um efeito cascata, o aumento de temperatura da superfície aumenta a absorvidade da região, que aumenta mais ainda a temperatura. Então, em algum momento, a depender da energia absorvida e das propriedades físico-químicas dos materiais, ocorre uma fusão localizada e uma possível evaporação de metal pode ser provocada, que implica na criação de uma cavidade [30].

Da interação do feixe laser com o substrato metálico pode resultar em dois modos distintos: condução ou *keyhole* [30]. O modo de condução é observado sob baixa densidade de potência, inferior a  $10^6$  W/cm<sup>2</sup>, com mínima vaporização do substrato. A energia do laser que incide sobre a superfície é transferida por condução para as vizinhanças. Com o aquecimento acima do ponto de fusão, a região é formada uma poça fundida e a convecção começa a atuar. O resultado da interação do substrato com o laser nessas condições é a formação de uma região hemisférica [30]. Já o modo *Keyhole*, também conhecido como *deep penetration weld* (soldagem de penetração profunda), ocorre quando regiões profundas de material são fundidas em decorrência da interação com laser [30]. As condições para a ocorrência estão relacionadas às elevadas densidades de potência, acima de  $10^6$  W/cm<sup>2</sup>, que resulta em vaporização de parte do material para formar uma cavidade, o *keyhole*, que é cercado por material fundido, que preenche a cavidade à medida que o feixe se movimenta. A cavidade contém vapor e/ou plasma. A atmosfera desempenha papel importante com relação à formação do plasma, sendo comum o uso de Ar ou He, gases que apresentam diferentes energias de ionização. O feixe laser que entra no *keyhole* tem sua energia absorvida, aprisionada e transportada mais profundamente no material pela superfície das paredes do *keyhole*, resultando em absorções maiores que 90 % [30]. A ocorrência desse fenômeno é desejável quando o objetivo é a realização de soldas muito estreitas e profundas, sendo atrativa para componentes usinados e componentes de motores aeroespaciais, pois a distorção é mínima [30]. A Figura 2.7 ilustra os modos de condução e *keyhole*. Bayat et al. [34] descrevem e ilustram detalhadamente a evolução da poça fundida na transição para o modo *keyhole* em termos dos campos de temperatura e velocidade de fluxo,

bem como a formação de porosidade em decorrência da movimentação da poça fundida no processo *Laser-based Powder Bed Fusion* (L-PBF) aplicado à liga Ti-6Al-4V.

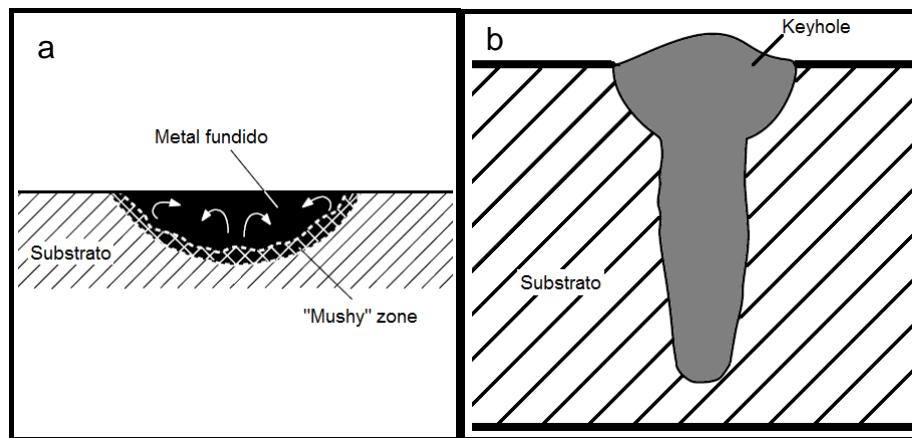


Figura 2.7 - Seção transversal observada nos substratos após tratamento laser em que ocorreu (a) modo de condução e (b) modo *Keyhole*. Adaptado de [30].

Os tratamentos superficiais a laser promovem modificações localizadas de propriedades mecânicas e químicas de modo eficiente, preservando as características geométricas da peça não sendo necessário o reprocessamento do material [35]. Dentre os tratamentos de modificações superficiais a laser existem aqueles em que ocorre fusão do substrato, sendo este o processo de modificação microestrutural por refusão a laser - RSL ("laser *remelting*") [35]. Esse processo ocorre sem adição de nenhum elemento químico à superfície, que é submetida apenas à radiação do laser. De acordo com Bi et al. [36], a RSL é um processo tecnológico emergente que envolve a rápida fusão e resfriamento quando da passagem de um feixe laser sobre uma área localizada de reduzidas dimensões na superfície da amostra. A RSL também pode ser descrita como uma técnica versátil de solidificação rápida que pode ser empregada para obter uma ampla gama de condições de processo em termos de variações das taxas de resfriamento, a qual é controlada pela variação de parâmetros como a potência do laser e a velocidade de varredura [37]. A velocidade de varredura está associada ao tempo de interação do feixe com o material, portanto, exercendo influência no aquecimento e taxa de resfriamento; enquanto que a razão entre a potência do laser ( $P$ ) e o raio do feixe ( $\omega$ ) de



perfil gaussiano fornece a intensidade ou densidade de potência do feixe central ( $I$ ), dada em  $W/cm^2$ , como indicado pela equação 2.2 [30].

$$I = P/(\pi \cdot \omega^2) \quad (2.2)$$

De modo geral, o processo RSL gera uma fina região refundida na superfície do material, como consequência da rápida passagem de um feixe de laser de alta densidade de energia sobre ela. Uma vez que a fonte de energia é retirada, o resfriamento pelo próprio substrato (auto têmpera) da pouca espessa região refundida de superfície resulta em uma solidificação rápida dessa região, resultando em alterações microestruturais [30]. Taxas de resfriamento de solidificação extremamente altas (de  $10^4$  a  $10^8$  K/s) foram relatadas [38]. Nessas condições, microestruturas extremamente refinadas podem ser obtidas [25]. Roscher et al. [39] estimaram taxas de resfriamento de  $6 \times 10^6$  K/s para ligas de Al utilizadas em processamento a laser, cuja ordem de grandeza foi igual a obtida por meio de equação empírica da literatura que correlacionou o espaçamento dendrítico secundário à taxa de resfriamento. Ramakrishnan et al. [37] sustentam que qualquer processo com taxa de resfriamento maior que  $10^2$  K/s pode ser considerado um processo de solidificação rápida, sendo que esses processos resultam em efeitos marcantes fora do equilíbrio na região da zona fundida, tais quais refinamento de grão, aumento da solubilidade do soluto e formação de fases cristalinas metaestáveis. Em decorrência do processo, são observadas melhorias em propriedades mecânicas como resistência, tenacidade à fratura e superplasticidade, bem como aumento da resistência à corrosão e melhor resposta a eventuais posteriores processamentos mecânicos ou tratamentos térmicos [37].

As taxas de resfriamento nos processamentos a laser são tão elevadas que podem superar  $10^{10}$  K/s com feixe laser pulsado ultracurto (*ultrashort pulsed laser beams*) [40]. Feixe de laser pulsado ultracurto refere-se a pulsos de radiação eletromagnética laser com durações extremamente curtas, tipicamente da ordem dos picossegundos ( $10^{-12}$  segundos) ou femtossegundos ( $10^{-15}$  segundos), permitindo o processamento preciso e eficiente de materiais minimizando as zonas afetadas pelo calor [30]. Taxas de resfriamento elevadas

ocorrem devido ao rápido movimento dos campos de temperatura e resultam no afastamento local das condições de equilíbrio na interface sólido/líquido [38]. Na prática significa que a solidificação não ocorre em condições de equilíbrio, ocorrendo instabilidades morfológicas e formação de fases metaestáveis [41].

A RSL provou produzir uma ampla gama de microestruturas e características de superfície únicas e intrigantes [42,43]. Refinamento de grão significativo e uniformidade de microestrutura com dendritas/células finas na camada superficial podem ser alcançados usando este processo [44]. O processamento a laser tem sido aplicado a diversas ligas metálicas como, por exemplo, ligas de Al-Cu-Si [37], ligas de Mg [36], aço inoxidável (AISI 440C) [45], ligas de Ti (Ti6Al4V) [46], ligas de Cu com memória de forma [47], liga de Ti biocompatíveis para implantes (Ti-30Nb-4Sn) [48], formação de fases quasicristalinas em ligas Al-4Fe-3Cr-2Ti [49], visando a melhoria das propriedades mecânicas e de superfície dessas ligas e o acabamento superficial. Existem estudos em que a RSL foi empregada em concomitância com outras técnicas de processamento, como a modificação superficial de ligas Al 6061 com nanotubos de carbono [50] e a formação de vidro metálico em uma liga de composição atômica  $Fe_{60}Cr_8Nb_8B_{24}$  por meio de laser cladding e RSL [51], ambos com melhoria da propriedade mecânica de dureza em relação ao substrato sem tratamento. A RSL também tem sido utilizada como uma ferramenta para avaliação da processabilidade e da microestrutura de ligas de alta resistência previamente ao processamento por manufatura aditiva (MA), uma vez que a RSL replica as condições de diversos processos de MA [39]. As possibilidades de aplicação da tecnologia laser são tão amplas que o mesmo tipo de laser usado para a RSL pode ser usado para a soldagem (laser beam welding) de componentes de interesse para a indústria aeronáutica, por exemplo, como soldagem dissimilar das ligas Ti6Al4V/AA 6013-T4 [52], a avaliação do potencial de juntas soldadas a laser, as quais demonstraram vantagens na substituição de rebites [53], soldagem autógena da liga AA 6013 [54, 55].

Em um recente trabalho de revisão, Bukhari et al. [56] sumarizaram os efeitos do tratamento de RSL sobre a microestrutura, as propriedades mecânicas e as propriedades tribológicas de metais e ligas metálicas. Foi enfatizada a importância da otimização dos parâmetros de processamento, sendo a microestrutura mais influenciada pela potência do laser e velocidade de varredura. A RSL promove redução do espaçamento entre as partículas, refina os grãos na superfície e distribui as partículas de forma homogênea na superfície, resultando em aprimoramento na microdureza, o que foi observado para quase todos os materiais. A resistência ao desgaste foi melhorada pela redução da porosidade superficial e da delaminação, pelo aumento da microdureza, uniformidade e refinamento microestrutural. A resistência à corrosão foi melhorada devido à microestrutura mais refinada, formação de filme passivo, dissolução de precipitados e remoção de carbonetos. Como tende a promover tensões residuais compressivas, aliada à redução da rugosidade superficial, a RSL contribuiu para o aumento da resistência à fadiga, com menor tendência à iniciação e propagação de trincas. Os resultados de RSL foram satisfatórios em ambientes aquosos e resultados promissores foram obtidos com relação ao reparo de peças de aço, cuja resistência à tração ficou próxima à do substrato. Por fim, a RSL melhora as propriedades de revestimentos, aumentando sua resistência e adesão ao metal base.

Além das variações morfológicas no interior da região tratada a laser nas quais podem ser observadas regiões compostas majoritariamente seja por células ou dendritas de dimensões muito refinadas [57,58], melhoria das propriedades mecânicas e superficiais, a microestrutura resultante do tratamento de RSL, de modo similar ao que ocorre no processo de soldagem convencional, além da zona fundida pode ser observada a ocorrência de uma zona termicamente afetada (ZTA) [48]. Considerando a seção transversal, a distribuição de temperatura é decrescente a partir da superfície obedecendo à uma distribuição radial do topo até a base, quando a região tratada a laser é formada por condução [31,57].

Atualmente, há muito interesse em ligas de Al para pistões, *manifolds*, redutores, cárteres e chassis, todos construídos principalmente com ligas leves como aquelas à base de Al e Mg. A baixa massa específica dessas ligas permite uma economia significativa de peso e combustível, no entanto, na maioria das situações, é necessário ajustar as características microestruturais da superfície, o que pode ser realizado por meio de tratamentos superficiais a laser e adição de Sc.

Como consequência das elevadas taxas de resfriamento, a resistência mecânica, a plasticidade, resistência à corrosão, dentre outras, podem ser bastante modificadas uma vez que o processo acarreta em modificações como refino microestrutural, aumento da solubilidade de soluto na fase sólida, formação de fases fora do equilíbrio, redistribuição de soluto e dissolução de precipitados [35].

Diversas variáveis podem influenciar as interações entre o feixe laser e a superfície da liga [59]. Dentro da faixa de condições de operação, uma combinação específica de densidade de potência e tempo de interação do feixe com a superfície produz um regime operacional específico, resultando em efeitos únicos na superfície do material. Esses efeitos são traduzidos pelas microestruturas que podem ser obtidas em função do ajuste dos parâmetros de operação do equipamento. As medições físicas de parâmetros cruciais, como campos de temperatura e velocidade de solidificação nas poças de fusão, também são difíceis devido à pequena área das zonas tratadas com laser e aos curtos períodos de tempo de interação do feixe laser [60].

Visando o controle e otimização do processo, há pesquisas de simulação computacional que partem da modelagem do fenômeno considerando os estágios de i) aquecimento do substrato, ii) fusão, iii) solidificação e iv) resfriamento do substrato [31,35,57]. No entanto, a quantidade de simulações necessária pode ser muito grande e essas técnicas podem ser associadas à Inteligência Artificial, que faz a interação de modelos matemáticos com uma base de conhecimento [35]. Para ampliar a base de conhecimento é importante a correlação entre os parâmetros térmicos e as microestruturas resultantes de ligas de interesse.

Vários estudos têm investigado as morfologias formadas pela refusão a laser de ligas de Al, especialmente, Al-Cu. Gill et al. [8] documentaram diversos padrões de crescimento, incluindo eutéticos em escala nanométrica, estruturas eutéticas degeneradas, formações dendrítico/celulares, estruturas bandeadas e soluções supersaturadas. Esses pesquisadores observaram que para velocidades de solidificação acima de 0,5 m/s, a estrutura eutética foi substituída pelo crescimento em bandas consistindo de regiões alternadas de  $\alpha$ -Al supersaturado e eutético  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>Cu. Além disso, eles observaram uma morfologia semelhante a células na borda das trilhas a laser para ligas Al-Cu hipoeutéticas, o que se tornou evidente à medida que as velocidades aumentavam rapidamente.

Yao et al. [58] demonstraram que a velocidade de varredura do laser influencia significativamente as características microestruturais e microsegregação na liga Al com 3% em peso de Cu. Nesse estudo foi observado que velocidades de varredura mais altas resultaram em redução dos espaçamentos dendríticos e uma transição na morfologia dendrítica no interior da região refundida a laser. Schon et al. [61] estimaram que taxas de resfriamento da ordem de  $10^4$  a  $10^5$  °C/s caracterizaram o processo de RSL em ligas Al-5%Cu e Al-4%Cu-1%Ni, resultando em microestruturas ultrafinas, com redução no espaçamento celular na região tratada de 12 vezes em relação ao material do substrato produzido por solidificação centrífuga. Também foi apontado pelos autores que como consequência do processo de RSL as células transitaram de epitaxiais para globular/elíptica. Ainda, houve aumento de 85 % nos valores de dureza em comparação com o substrato, ressaltando a efetividade do processo de RSL na melhoria das propriedades mecânicas das ligas tratadas.

No estudo do efeito da RSL sobre a microestrutura e as propriedades de uma liga ternária eutética Al-Al<sub>2</sub>Cu-Si, Ramakrishnan et al. [37] reportaram a microestrutura caracterizada por compósitos eutéticos bimodais ultrafinos (*bimodal ultrafine eutectic composites* – BUECs) obtidos na liga ternária de composição atômica Al<sub>81</sub>Cu<sub>13</sub>Si<sub>6</sub> após a refusão superficial a laser (RSL). Segundo os autores, esse tipo de compósito exhibe uma boa combinação de

resistência e plasticidade devido à escala microestrutural bimodal eutética, cuja fração volumétrica foi controlada pela variação da taxa de resfriamento do processo de solidificação a laser. Foi observado que a fração volumétrica da matriz fina eutética afetou profundamente o limite de escoamento. Zimmerman et al. [62] mostraram que velocidades de varredura maiores poderiam explorar regimes de taxa de solidificação que levam a uma evolução da microestrutura na liga Al-10%Cu, potencialmente formando fases metaestáveis, células eutéticas e morfologias em bandas.

A liga Al-Mg demonstrou ser muito sensível a variações na taxa de resfriamento de solidificação, como apresentado no estudo de Liu e Kang [14]. À medida que a taxa de resfriamento aumentava, um aumento correspondente na fração eutética foi observado. Além disso, taxas de resfriamento mais elevadas resultaram em menores tamanhos de grão. Zhang et al. [63] reportaram resultados sobre o processamento de RSL de ligas de Al com baixo teor de Mg, liga A356. A liga apresentou aumento significativo tanto na dureza superficial quanto na resistência ao desgaste devido à influência combinada do refinamento da microestrutura e do endurecimento por solução sólida. Quando comparados com o material recebido, a dureza e a resistência ao desgaste dos corpos de prova tratados por RSL em velocidades de varredura de 2 mm/s e 8 mm/s aumentaram de 29 % para 58 % e de 21% para 38 %, respectivamente.

Os estudos apresentados nessa revisão da literatura apontam que o processo de RSL provoca alterações nos aspectos microestruturais dos substratos. As fases, morfologias, dimensões e a modalidade da microestrutura de solidificação variam significativamente em regiões diferentes dentro da região tratada/refundida a laser. Ou seja, a microestrutura da poça fundida não é homogênea. Isso ocorre devido à variação das taxas de resfriamento desde a região mais próxima do substrato, ou a base, passando pelo centro até a superfície da região tratada. A literatura é escassa a respeito das alterações microestruturais e propriedades de ligas Al-Mg resultantes do processamento por RSL. Do exposto nessa Seção, é esperado que o processamento por RSL dos substratos das três ligas ternárias Al-Mg-Sc obtidas por SD resulte em relevantes alterações microestruturais e morfológicas.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Na Figura 3.1, a seguir, é apresentado o fluxograma do procedimento experimental adotado nesse trabalho de Doutorado.

Em linhas gerais, a metodologia experimental proposta para as análises das ligas metálicas que são objeto de estudo desse trabalho consistiu nas seguintes etapas: i) investigação da sequência de solidificação e variação da fração mássica das fases formadas em função da temperatura por meio de cálculos termodinâmicos realizados pelo *software* Thermo-Calc®; ii) preparação das ligas metálicas Al-(3, 5 e 10)% Mg-0,1% Sc; iii) obtenção empírica das temperaturas de transformação de fases; iv) realização dos experimentos de solidificação direcional em condições transientes de extração de calor; v) determinação dos perfis/parâmetros térmicos de solidificação; vi) caracterização macro e microestrutural; vii) refusão superficial a laser; viii) determinação das propriedades mecânicas de tração e dureza; e, ix) análise dos resultados à luz da correlação entre os parâmetros térmicos de solidificação, os parâmetros e as características microestruturais e morfológicas das ligas (inclusive amostras submetidas à refusão superficial a laser) e as propriedades mecânicas mensuradas. O detalhamento das etapas envolvidas no procedimento será descrito nas Seções seguintes.

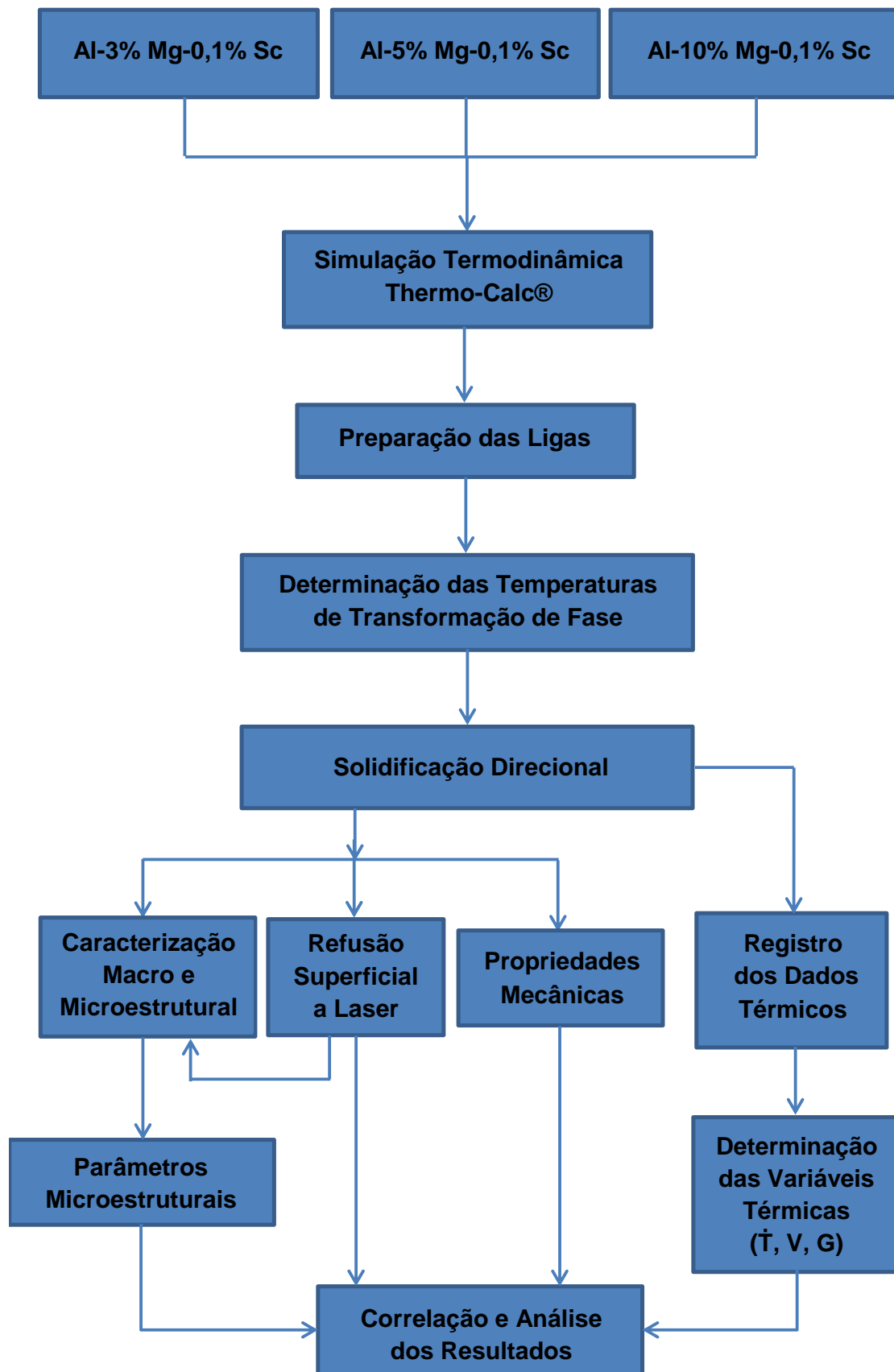


Figura 3.1 - Fluxograma das etapas do procedimento experimental.



A ilustração apresentada na Figura 3.2 tem por objetivo tornar mais evidente a sequência que foi adotada para a realização desse trabalho de Doutorado abrangendo as etapas de processamento, caracterização mecânica e microestrutural.

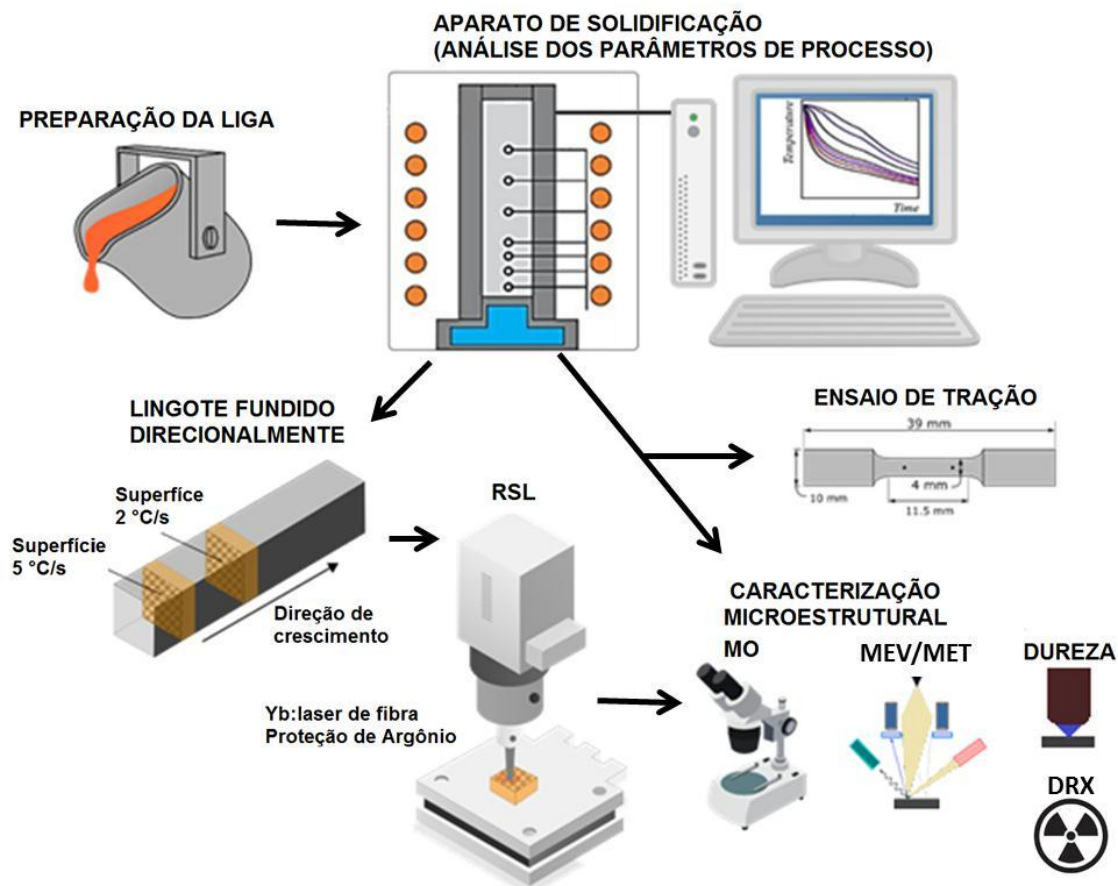


Figura 3.2 - Ilustração esquemática das etapas de processamento, caracterização mecânica e microestrutural.

### 3.1 Cálculos termodinâmicos utilizando o software Thermo-Calc®

A investigação da sequência de solidificação das ligas do sistema Al-Mg-Sc e da variação da fração mássica das fases formadas foram realizadas em função da temperatura por meio de simulação termodinâmica realizada por meio do *software* Thermo-Calc® versão 2021a, o qual habilita o método CALPHAD (*Computer Calculation of Phase*) como seu modelo computacional, sendo a base de dados utilizada a TCAL 7. Com o auxílio do software, utilizando o modelo de Scheil, foi simulada para cada uma das três ligas a

sequência de solidificação, a variação da fração mássica das fases em função da temperatura e a isopleta do sistema de interesse, mantendo o teor de Sc fixo em 0,1% em peso e os teores de Mg foram de 3%, 5% e 10% em peso. O emprego dessa ferramenta computacional foi determinante para as análises iniciais das ligas e posterior preparação dos lingotes, pois a partir dos dados obtidos foi possível calcular a temperatura de superaquecimento ( $\Delta T_v$ ), que é um parâmetro importante para realização dos experimentos de solidificação direcional, bem como a temperatura de transformação eutética.

### 3.2 Materiais e equipamentos utilizados, e preparação das ligas

A preparação e a fundição das ligas foram possíveis com o uso do aparato disponível nos laboratórios do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da UFSCar, incluindo desde as ferramentas aos fornos. A preparação das ligas metálicas teve seu início com o cálculo estequiométrico das massas de Al (99,86 %), Mg (99,61 %) e Sc (>99,9 %) necessárias para a preparação dos lingotes, considerando o volume necessário para preencher as lingoteiras no processo de solidificação direcional. Além do procedimento de produção dos lingotes, o metal líquido foi vazado em um cadinho de carbetto de silício (SiC) para que fosse feita a determinação da temperatura *liquidus* ( $T_L$ ), sendo necessário considerar esse volume quando foram pesados os metais puros e as pré-ligas Al-Sc. Definidas as massas, os componentes foram cortados, sendo utilizada uma serra de fita horizontal com refrigeração a água para o corte do Al e do Mg, ambos de pureza comercial. Na Tabela 3.1 é apresentada a composição química detalhada dos metais Al e Mg utilizados no preparo das ligas Al-Mg-Sc. O corte do Sc para preparação de uma pré-liga foi feito em uma máquina de corte *cut-off* da empresa Struers modelo Minitom com disco diamantado. Para o exato balanço estequiométrico de massas foi utilizado uma balança eletrônica de precisão, modelo AB-204 Mettler fabricada pela Toledo, com carga máxima de 210 g e carga mínima 0,10 g. Imediatamente antes das fusões, os pedaços de Al cortados foram lixados para a remoção de camadas oxidadas previamente formadas.

Tabela 3.1 - Composição química (% em peso) dos metais utilizados no preparo das ligas Al-Mg-Sc.

<b>Elementos (% em peso)</b>	<b>Al</b>	<b>Mg</b>
Al	99,86	0,27
Mg	0,000	99,61
Fe	0,070	0,00
Si	0,000	0,08
Cu	0,000	0,01
Zn	0,001	0,01
Ti	0,000	0,02

Uma vez que a temperatura de fusão do Sc é elevada (1535 °C) em comparação ao Al e Mg, 660 °C e 650 °C, respectivamente, e dada a reatividade do Mg, para garantir a completa fusão do Sc e evitar perdas de percentuais de Mg na composição, foram usadas pré-ligas Al-Sc para a produção das ligas Al-3% Mg-0,1%Sc e Al-5% Mg-0,1% Sc. As pré-ligas, de composição Al-2% Sc com 99,5% de pureza, ponto de fusão de 655 °C e massa específica aproximada de 2,7 g/cm<sup>3</sup>, foram adquiridas da empresa Sigma-Aldrich Corporation. As etapas até a solidificação direcional foram as seguintes: i) fusão do Al, com pureza de 99,86 %, e da liga pré-liga Al-2% Sc; ii) degaseificação com Ar por 3 min e remoção de escória, sem escorificação; iii) adição do Mg, com pureza de 99,61 %, com excesso de 20%, embrulhado em papel Al; e, iv) realização da solidificação direcional com acionamento do resfriamento na temperatura 5% acima da temperatura *liquidus* teórica. A mesma sequência foi seguida para a solidificação direcional da liga Al-10% Mg-0,1% Sc, no entanto, foi preparada uma pré-liga Al-Sc em um forno do tipo Centrífuga, localizado no LabFUN do DEMa, modelo Titancast 700 VAC fabricado pela Linn High Therm. A composição dessa pré-liga foi determinada como sendo Al-1,7% Sc, com a determinação do teor de Sc em  $1,7 \pm 0,6$  % em peso determinada por espectroscopia de absorção atômica na Central Analítica do Instituto de Química da Unicamp. A fusão da pré-liga foi realizada à vácuo

para minimizar a presença de óxidos e eventuais perdas de composição, sendo usado gás Ar para a limpeza da atmosfera. Para a fusão da pré-liga foi utilizado um cadinho de alumina ( $Al_2O_3$ ) e um molde metálico de cobre. O cadinho foi lixado, pintado e seco, e o molde foi submetido à decapagem com ácido clorídrico (HC).

Para a realização do processo de solidificação direcional das ligas foi utilizado um forno de indução localizado no LabFUN do DEMa para a fusão da liga Al-Mg-Sc a partir das pré-ligas (Al-Sc) e do Mg. Para a fusão dos metais no forno de indução foi utilizado um cadinho de SiC fabricado pela Carbosil modelo AS 6, que foi inserido dentro do forno de indução fabricado pela Inductotherm VIP, modelo Power-Trak 50-30 R.

Após a completa homogeneização da liga no forno de indução, parte do metal fundido foi vertido na lingoteira pré-aquecida ( $\sim 600^\circ C$ ) acoplada ao dispositivo de solidificação direcional com o forno de resistência elétrica, mantendo o forno acionado para manter o metal fundido e a outra parte desse fundido foi vertida em um cadinho de SiC revestido com uma camada interna refratária de  $Al_2O_3$  para evitar a contaminação da liga fundida. Este cadinho foi utilizado para a determinação das temperaturas de transformação de fase, que ocorreu sob uma taxa de resfriamento reduzida, uma vez que após o vazamento do metal líquido o cadinho foi coberto com uma manta térmica e alojado no interior do forno de indução, que se mantém aquecido após seu desligamento. A partir dessa condição experimental de resfriamento foram obtidas as temperaturas de transformação de fases que foram comparadas aos valores teóricos obtidos previamente por meio do *software* Thermo-Calc®.

O aquecimento do metal fundido no dispositivo de solidificação direcional foi realizado até uma temperatura superior à temperatura *liquidus* ( $T_L$ ) e mantido por um período de aproximadamente 10 minutos, a fim de provocar o esmaecimento do movimento do líquido gerado na operação de vazamento, considerando que os experimentos devem partir de uma condição estável do metal fundido.

Em seguida, o forno foi desligado e a temperatura do metal fundido começou a diminuir lentamente. Por meio do termopar mais próximo à chapa-

molde foi identificado o momento em que a temperatura do metal fundido atingiu a temperatura de superaquecimento pré-estabelecida. Nesse instante, foi acionado um fluxo de água direcionado à superfície inferior da chapa-molde montada na parte inferior da lingoteira, iniciando assim o processo de solidificação unidirecional ascendente com o resfriamento da lingoteira. O fluxo de água que induziu ao resfriamento forçado permaneceu acionado até que estivesse completa a solidificação do lingote. Durante o resfriamento, foram realizados o monitoramento e os registros térmicos através de termopares posicionados no interior das lingoteiras em oito posições diferentes ao longo da altura da lingoteira e conectados a um sistema de aquisição de dados.

Foram utilizados termopares do tipo K, com bainha em aço inoxidável AISI 304 de 1 m de comprimento e diâmetro de 1,6 mm, sendo identificados por letras segundo a I.S.A. (Instrument Society of America) e adotados como padrão americano na ANSI C96-1963. O mesmo tipo de termopar foi empregado na determinação das temperaturas de transformação de fase. O sistema de aquisição de dados para registro dos perfis térmicos é da marca Lynx, modelo ADS-1800 com resolução de leitura de 5 pontos por segundo em cada canal. Esse sistema permite a aquisição direta de temperatura em até 8 (nove) canais de aquisição, que são transformados em dados digitais em tempo real pelo software do mesmo fabricante.

### **3.3 Processamento por Solidificação Direcional (SD)**

A solidificação direcional ascendente é um processo de solidificação que permite que regime de extração de calor transiente seja imposto ao metal fundido resultando na solidificação em diferentes taxas de extração de calor ao longo da altura do lingote. A extração de calor ocorre direcionalmente sendo o calor extraído por meio da chapa-molde de aço 1020, posicionada na base da lingoteira, a qual recebe um fluxo de água contínuo. Um esquema ilustrativo do processo é apresentado na Figura 3.2, a seguir. Esse equipamento é parte da infraestrutura do laboratório M2PS – Microestrutura e Propriedades em Processos de Solidificação.

As condições de solidificação que são impostas com o emprego do dispositivo de solidificação direcional ilustrado na Figura 3.2 tem por objetivo a produção de lingotes sob diferentes taxas de resfriamento, tanto maiores quanto menor à distância à chapa-molde e maiores quanto mais próximas da superfície do lingote. Logo, é esperado se obter uma variedade de microestruturas ao longo da direção longitudinal do lingote, sendo as microestruturas obtidas função das taxas de resfriamento associada à determinada região do lingote. A variação microestrutural observada em função da taxa de resfriamento imposta às diferentes regiões ao longo do comprimento do lingote permite que seja feita uma correlação entre as características microestruturais, como espaçamento dendrítico, com as variáveis térmicas de solidificação.

O sistema de aquecimento do equipamento que foi ilustrado na Figura 3.2 é constituído de resistências elétricas montadas em uma peça refratária cilíndrica isolada termicamente do ambiente por uma camada de cimento refratário, que evita perdas de calor pelas laterais da lingoteira e, conseqüente, a nucleação de cristais nas paredes e à frente da interface de crescimento. O controle da temperatura é feito pelo ajuste da corrente elétrica fornecida às resistências. O controle desse sistema é realizado por meio de um controlador de potência auxiliado por um termopar alojado na parte interna do sistema de aquecimento.

Para a produção dos lingotes solidificados direcionalmente foram utilizadas lingoteiras bipartidas fabricadas em aço inoxidável AISI 310 com diâmetro interno de 60 mm, altura de 160 mm, espessura de 9 mm e 9 furos de 1,5 mm de diâmetro para o acoplamento dos termopares. A chapa-molde que foi acoplada à região inferior da lingoteira é fabricada em aço baixo carbono SAE 1020 e tem espessura de 3 mm. A chapa-molde necessita de acabamento superficial que foi realizado através do lixamento até a lixa de granulometria 1200 mesh. Esse acabamento é necessário, pois essa região é a interface de contato responsável pela extração de calor.

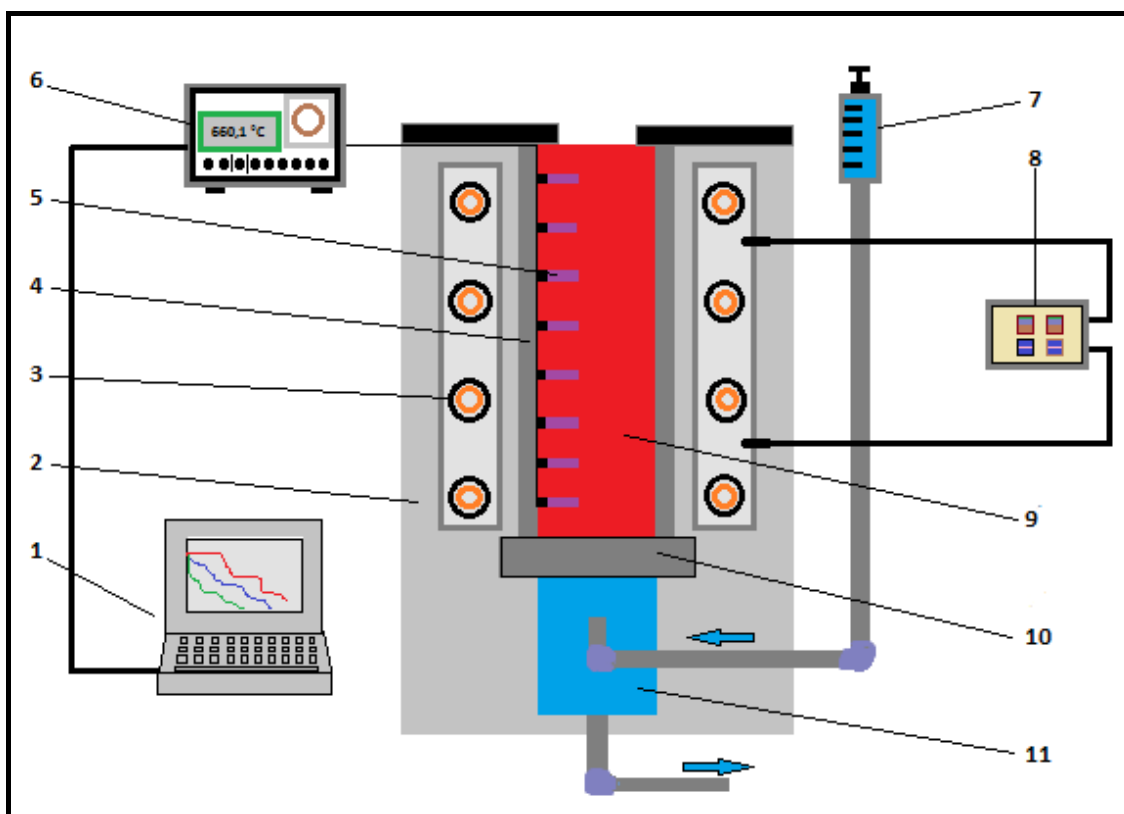


Figura 3.2 - Ilustração esquemática do dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente, em que: 1) Aquisição via computador; 2) Material refratário isolante; 3) Resistências elétricas (sistema de aquecimento); 4) Lingoteira bipartida; 5) Termopares tipo k; 6) Registrador de dados térmicos; 7) Bomba d'água; 8) Controle de potência do forno; 9) Metal líquido; 10) Chapa-molde; 11) Câmara de refrigeração.

Ainda com relação à extração de calor, com o objetivo de minimizar a perda de calor na direção radial, além de promover a vedação da lingoteira e facilitar a desmoldagem do lingote, o molde teve a sua superfície lateral interna recoberta por uma camada de cimento a base de fibra cerâmica sílico-aluminosa (tipo QF-180 da empresa Unifrax), sendo de aproximadamente 1,5 mm a espessura da camada. Após o posicionamento adequado dos termopares as lingoteiras foram fechadas e conectadas à chapa-molde, sendo as juntas externas das lingoteiras também revestidas para evitar a ocorrência de possíveis vazamentos. Na Figura 3.3, a seguir, pode ser observada a lingoteira bipartida com a camada de cimento aplicada, bem como a chapa-

molde. Na lateral de cada uma das duas partes da lingoteira também é possível observar as regiões em que serão posicionados os termopares.

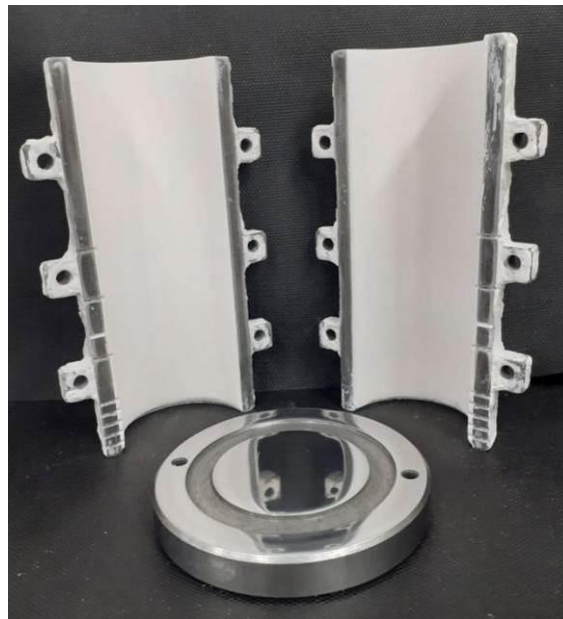


Figura 3.3 - Imagem da lingoteira bipartida e da chapa-molde.

### 3.3.1 Determinação das variáveis térmicas de solidificação

Os parâmetros térmicos de solidificação foram determinados experimentalmente a partir das curvas de resfriamento correspondentes as diferentes posições no lingote no decorrer do processo de solidificação direcional. Os cálculos foram realizados em função da isoterma *liquidus* e os procedimentos para a determinação dos parâmetros serão descritos a seguir.

Como a solidificação direcional ocorre sob diferentes taxas de resfriamento, as curvas de resfriamento para cada posição ao longo da direção longitudinal do lingote vão interceptar a temperatura *liquidus* ( $T_L$ ) em intervalos de tempo diferentes. Desse modo, foram obtidas informações para a obtenção de um gráfico que correlacione a posição (do termopar correspondente à curva de resfriamento) em relação ao tempo ( $t$ ) em que ocorreu a interceptação da temperatura *liquidus* ( $T_L$ ), sendo  $t$  definido como o tempo de passagem da isoterma *liquidus* em cada posição. Então, é gerado um gráfico posição da isoterma *liquidus* em função do tempo,  $P = f(t)$ . Na Figura 3.4a e 3.4b, a seguir, são apresentadas curvas ilustrativas do processo de obtenção de  $P = f(t)$ . A



velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* ( $V_L$ ) em cada posição foi obtida da derivação da curva  $P = f(t)$  obtida anteriormente, ou seja,  $V_L = \frac{dP}{dt}$ . A curva tem o aspecto como ilustrado na Figura 3.4c. As unidades de  $V_L$  são mm/s, uma vez que a posição ( $P$ ) é dada em milímetros (mm) e o tempo ( $t$ ) em segundos (s). A taxa de resfriamento ( $T_R$ ) é obtida pela razão entre a temperatura e o tempo e sua variação em função da posição é apresentada na Figura 3.4.d.

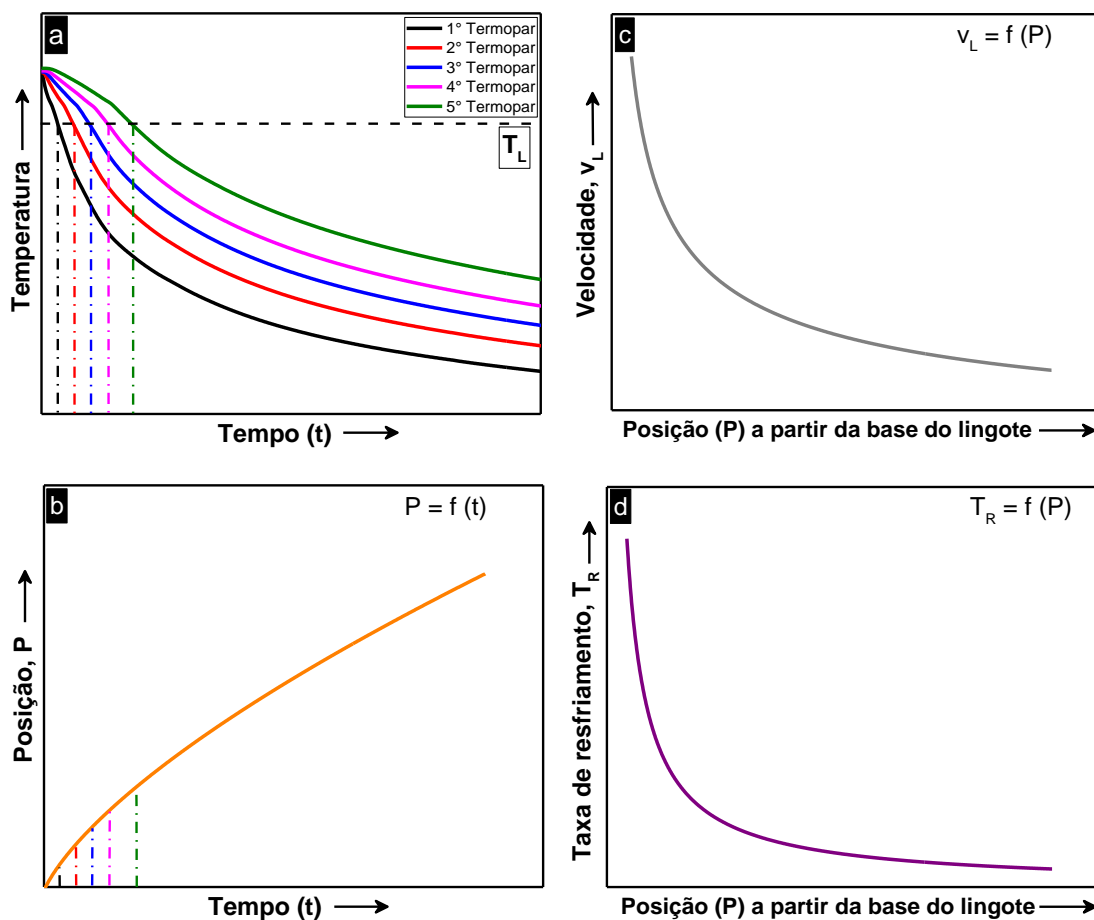


Figura 3.4 - Em (a) ilustração da interceptação das curvas de resfriamento com a temperatura *liquidus* ( $T_L$ ); em (b) curva ilustrativa da função  $P = f(t)$  obtida a partir de (a); em (c) curva ilustrativa da velocidade ( $V_L$ ) derivada em função da posição ( $P$ ); e, (d) curva ilustrativa da taxa de resfriamento ( $T_R$ ) em função da posição ( $P$ ).

As taxas de resfriamento ( $T_R$ ) para cada posição dos termopares no fundido foram obtidas pelo quociente das temperaturas imediatamente antes e

depois da temperatura *liquidus* ( $T_L$ ) e dos tempos correspondentes, ou seja,  $T_R = \Delta T / \Delta t$ ,  $T_R$  expressa em graus Celsius por segundo ( $^{\circ}\text{C/s}$ ). As temperaturas imediatamente antes e depois de  $T_L$  podem ser obtidas a partir da intersecção da reta de  $T_L$  com as curvas de resfriamento para cada posição dos termopares, sendo possível determinar os valores locais de  $\Delta T$  e  $\Delta t$ .

Os gradientes térmicos ( $G_L$ ) ao longo do lingote podem ser obtidos pelo quociente entre as taxas de resfriamento ( $T_R$ ) pelas velocidades de deslocamento da isoterma *liquidus* ( $V_L$ ), ou seja,  $G_L = T_R / V_L$ . Logo, o gradiente térmico é expresso em unidades de graus Celsius por mm (K/mm).

### 3.3.2 Análise térmica por curva de resfriamento e por DSC

As análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram usadas para avaliar a eficácia do método CALPHAD na previsão da temperatura *liquidus*. Após a preparação das ligas Al(-3, -5, -10)% Mg-0,1% Sc, foram realizados experimentos de DSC para a obtenção das temperaturas de transformação (temperatura *liquidus*) experimentais. As análises de DSC possibilitam inferir sobre a fusão de possíveis precipitados com o aumento da temperatura, no entanto, nesse estudo, a presença dos precipitados previstos pelos cálculos termodinâmicos foi comprovada por meio de análises qualitativas MEV/EDS.

O DSC foi usado para analisar a formação de fase  $\alpha$ -Al nas 3 (três) ligas. Termopares do tipo S (Pt-PtRh) foram usados nas amostras e na referência que foram inseridas em um equipamento Netzsch NETZSCH STA 449C, fabricado pela Netzsch-Geratebau GmbH, localizado no Laboratório de Hidrogênio em Metais (LH<sub>2</sub>M), do Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia (CPqMAE) da Petrobrás, sediado na UFSCar. A taxa de aquecimento a partir da temperatura ambiente até a fase líquida foi 10  $^{\circ}\text{C/min}$ , seguida por resfriamento à mesma taxa.

A realização da análise térmica do processo de solidificação direcional foi possível por meio da construção das curvas de resfriamento que foram obtidas por meio dos termopares posicionados ao longo do comprimento longitudinal dos lingotes solidificados direcionalmente. Os termopares

permitiram a aquisição dos dados de temperatura em função do tempo. Foram usados oito termopares do tipo k para cada lingoteira. A análise das curvas de resfriamento permitiu avaliar a evolução da temperatura registrada pelos termopares com o decorrer do tempo após o vazamento do metal líquido e subsequente acionamento do sistema de resfriamento e assim determinar o tempo que as diferentes regiões do lingote demoraram para atingir a temperatura *liquidus*. A partir das curvas de resfriamento foram derivadas as curvas dos perfis térmicos, que permitiram determinar o deslocamento e a velocidade da isoterma *liquidus*, bem como as taxas de resfriamento em cada posição a partir da base da lingoteira.

### **3.4 Processamento por Refusão Superficial a Laser (RSL)**

Além do mapeamento da microestrutura em função dos parâmetros térmicos de solidificação em condições mais lentas ou moderadas, foi realizada a análise das amostras sob condições mais severas de solidificação, quando processadas por Refusão Superficial a Laser (RSL). Os experimentos de RSL foram viabilizados com a utilização do equipamento laser da Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP), Campus São José dos Campos, laboratório ProLaser do ICT.

O equipamento laser da marca IPG, modelo YLR-500-MM-AC-Y14, foi utilizado para o tratamento das superfícies dos substratos das ligas Al-Mg-Sc objeto de estudo dessa Tese, as quais também foram solidificadas direcionalmente. O equipamento apresenta as seguintes características: potência máxima de 500 W; comprimento de onda de emissão de 1070 nm; saída do feixe em fibra óptica de 50  $\mu\text{m}$ , acoplada a colimador de diâmetro 25 - 50 mm; diâmetro do feixe na saída do colimador estimado em  $\sim 5$  mm; fator de qualidade de feixe Bpp igual a 1,5 mm.mrad; e M2 igual a 4,5. O cabeçote de focalização foi desenvolvido na UNIFESP, com lente de distância focal F igual a 125 mm, e janela de proteção de 30 mm x 2 mm. O diâmetro do feixe do foco é estimado em torno de 100  $\mu\text{m}$ . O cabeçote do laser foi acoplado a uma mesa de movimentação de três eixos XYZ, controlada por computador, com área de processo XY de 350 mm x 350 mm, e movimentos controlados por motores de

passo com velocidades máximas de 200 mm/s e precisão de movimento de 0,01 mm. O deslocamento do eixo z é de 100 mm, com velocidade máxima de 100 mm/s, e controle do movimento feito pelo software Lightburn. De cada lingote solidificado direcionalmente foram extraídas duas amostras transversais associadas a 2 taxas de resfriamento (2 K/s e 5 K/s) para que fossem utilizadas nos experimentos de RSL. A velocidade de varredura, a distância entre as trilhas e a potência do feixe laser são variáveis de processo que resultam em modificações microestruturais. Para estudar essas possíveis modificações microestruturais, os experimentos de RSL ocorreram com a variação de parâmetros de processo, a saber, a velocidade de varredura e a potência do laser, resultando em diferentes densidades de energia associadas às trilhas geradas nos substratos.

As amostras para tratamento laser foram obtidas a partir dos lingotes solidificados direcionalmente por meio de corte na seção transversal à direção de solidificação, sendo obtidas chapas de aproximadamente 25 mm x 21 mm x 4 mm. Para o corte foi empregada uma cortadora metalográfica (*cut-off*) da marca Buehler, modelo Isomet® 5000. O corte foi realizado com lubrificação sob rotação de 4000 rpm, velocidade de 1,5 mm/min a 2,0 mm/mm. Previamente à aplicação da RSL, as superfícies das amostras foram jateadas com granalhas de aço de 80 µm, a uma pressão de 4,5 kgf/cm<sup>2</sup>, com o objetivo de melhorar a absorção pela diminuição da rugosidade e, assim, minimizar as múltiplas reflexões. Em seguida, as amostras foram limpas em banho ultrassônico com álcool etílico.

Dois tipos de superfície foram produzidos por RSL sob fluxo de gás proteção de Ar. A primeira consistindo em trilhas isoladas na superfície separadas por uma distância de 2 mm entre trilhas, sendo uma poça de fusão formada abaixo de cada trilha devido à passagem do feixe laser. Na Figura 3.5 é apresentada fotografia de um dos substratos em que as trilhas simples (individuais) foram produzidas por RSL. Na Figura 3.5 estão indicadas a direção do laser e ordem de formação das trilhas, bem como a região do corte transversal cuja área foi analisada. Essas trilhas foram caracterizadas com base na largura, profundidade e microestrutura da poça fundida (base até o

topo) por análises de microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

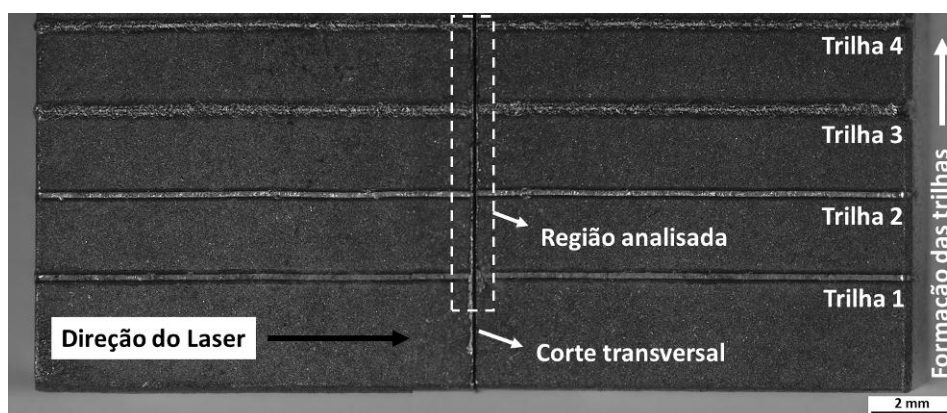


Figura 3.5 - Exemplo de sequência de trilhas simples formadas no substrato de uma das ligas Al-Mg-Sc após o tratamento de RSL.

O segundo tipo de superfície obtida foram as trilhas sobrepostas que foram formadas com recobrimento total do substrato por RSL, que ocorreu com a produção de trilhas paralelas com distância de 0,1 mm entre as trilhas adjacentes, totalizando uma largura de 2,0 mm. A obtenção dessa área permitiu a identificação das fases formadas na camada refundida por meio da técnica de Difratometria de Raios-X (DRX). Na Figura 3.6 pode ser observada uma das trilhas sobrepostas que foi produzida por RSL no substrato de uma das ligas Al-Mg-Sc.



Figura 3.6 - Exemplo de trilha sobreposta formada no substrato de uma das ligas Al-Mg-Sc após o tratamento de RSL.

Na Tabela 3.2, a seguir, é apresentado um quadro geral das condições de tratamento das ligas Al-Mg-Sc submetidas ao processo de RSL, potência e velocidade de deslocamento do laser, sendo o aporte térmico a razão entre essas grandezas. Para cada liga foram extraídas duas chapas, sendo que cada

chapa foi extraída de regiões dos substratos solidificados à taxas de resfriamento de 2 K/s e 5 K/s. A densidade de potência do feixe foi de  $10^7$  W/m<sup>2</sup> quando o processo foi realizado a 250 W e de  $2 \times 10^7$  W/m<sup>2</sup> quando realizado a 500 W. Para esses cálculos foi adotada a equação 2.2, considerando o valor estimado do diâmetro do feixe no foco em 100  $\mu$ m.

Tabela 3.2 - Quadro geral das condições do tratamento de RSL aplicado às ligas Al(-3, -5, e -10)% Mg-0,1% Sc.

Composição da Liga	Trilhas	Condições de Tratamento		
		Potência do Laser (W)	Velocidade de deslocamento (mm/s)	Aporte Térmico (J/mm)
Al-x%p. Mg-0,1%p. Sc	Simples 1	250	25	10
	Simples 2	250	50	5
	Simples 3	250	100	2,5
	Simples 4*	250	150	1,7
	Simples 5*	500	25	20
	Simples 6*	500	50	10
	Simples 7*	500	100	5
	Simples 8*	500	150	2,5
	Sobreposta 1	250	100	2,5
	Sobreposta 2	500	100	5

x = 3, 5 e 10

\* Apresentaram *keyhole*, cuja formação não corresponde ao modo condutivo. Foram analisadas apenas as regiões tratadas correspondentes às trilhas simples 1, 2 e 3, uma vez que o formato da seção transversal observado nas micrografias pressupõe à sua formação o desenvolvimento de fluxos difusivos e modos condutivos de calor. Como essas trilhas se formaram sob modo condutivo, foram aplicados conceitos de solidificação a partir dos quais foi possível estabelecer correlações entre as condições de processo e os parâmetros microestruturais mensurados.

### 3.4.1 Determinação das velocidades de solidificação

A microestrutura formada na região tratada a laser é diretamente relacionada à velocidade de passagem ou de deslocamento do feixe laser ( $V_D$ ). A mesma influência é observada na microestrutura formada em processos de soldagem quando a velocidade do processo é alterada [15]. A velocidade de crescimento ( $V_C$ ) microestrutural guarda uma relação com a  $V_D$  cuja constante de proporcionalidade é o ângulo  $\theta$ , estabelecido entre as direções  $V_D$  e  $V_C$ . Essa relação é ilustrada na Figura 3.7.

Portanto, para a determinação de  $V_C$  foi necessária a medição dos valores do ângulo ( $\theta$ ) formado entre a direção de crescimento microestrutural observada na base da poça fundida e a base do substrato (horizontal), que é perpendicular a aplicação do feixe laser e, portanto, paralelo ao seu movimento. A partir dos ângulos, foram calculadas as velocidades estimadas de solidificação, ou velocidade de crescimento ( $V_C$ ), pela equação 3.1:

$$V_C = V_D \times \cos\theta \quad (3.1)$$

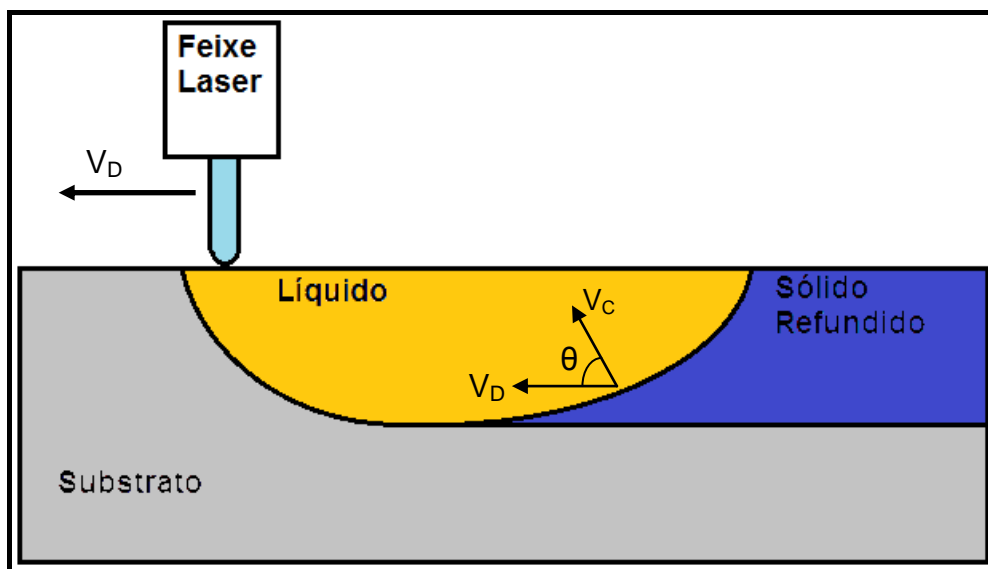


Figura 3.7 - Relação entre a velocidade de deslocamento do feixe laser ( $V_D$ ) e a velocidade de crescimento microestrutural ( $V_C$ ).

### 3.5 Caracterização Macro e Microestrutural

Pela análise das macroestruturas das amostras solidificadas direcionalmente foi possível inferir quanto à efetividade do processo de solidificação no que diz respeito à direcionalidade do processo, a morfologia estrutural e a verificar a ocorrência da transição colunar/equiaxial. Já a investigação da influência das variáveis de solidificação na constituição estrutural das ligas metálicas foi investigada pela análise das microestruturas. A Figura 3.8 apresenta um esquema das regiões seccionadas de um lingote cilíndrico que foram utilizadas para a revelação da macroestrutura e das microestruturas. Para a revelação da macroestrutura o lingote foi seccionado ao meio ao longo da direção longitudinal, enquanto que a outra metade do lingote foi utilizada para retirada de amostras para revelar a microestrutura.

Para revelar a macroestrutura inicialmente as regiões selecionadas para a análise foram lixadas sucessivamente com lixas de granulometrias #80, #180, #320, #400, #600 e #1200 mesh e, terminada essa etapa, foram lavadas com álcool, embaladas e devidamente acondicionadas em dessecador. Em seguida, a região lixada foi submetida à ataque químico com o reagente Poulton, cuja composição química é 12 mL de HCl (38%), 6 mL de HNO<sub>3</sub> (70%), 1 mL de HF (48%) e 1 mL de H<sub>2</sub>O, através da utilização de algodão embebido neste reagente e friccionado contra a superfície das amostras [64].



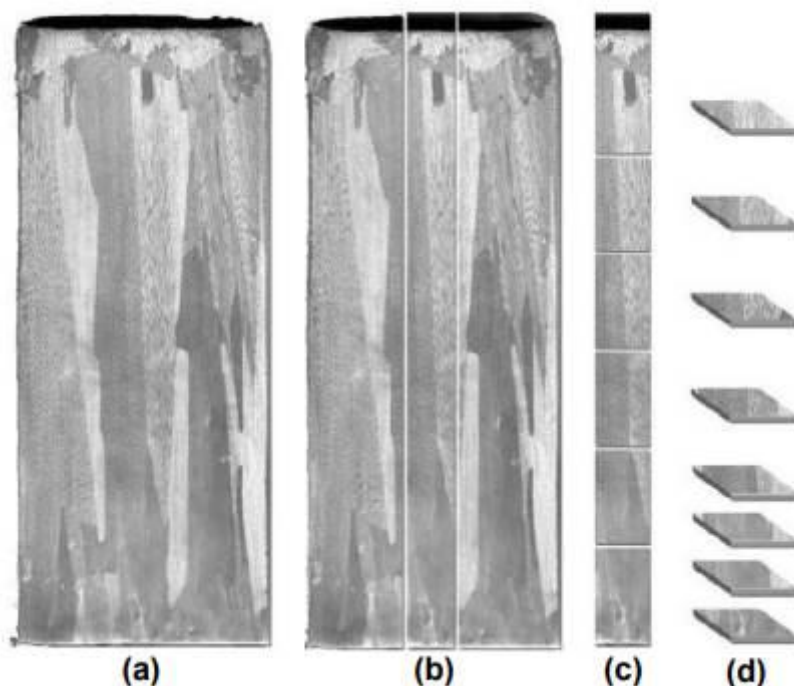


Figura 3.8 - Regiões indicadas para obtenção das amostras para análises macro e microestrutural. (a) macroestrutura solidificada no dispositivo de solidificação ascendente; (b) cortes para obtenção de amostras para metalografia; (c) cortes longitudinais; e, (d) cortes transversais [12].

Para a caracterização microestrutural as regiões selecionadas dos lingotes foram mapeadas e devidamente identificadas de modo que fossem avaliadas as seções longitudinais e transversais nas posições em que foram posicionados os termopares. Após o corte das regiões selecionadas na *cut-off*, as amostras foram preparadas para a análise metalográfica, iniciando a preparação pelo embutimento à frio das amostras longitudinais e transversais, que posteriormente foram lixadas com lixas variando de #80 a #1500 mesh, finalizando a preparação da superfície com polimento utilizando suspensão metalográfica de  $A_2O_3$  com granulometria de  $1\ \mu m$  até  $0,3\ \mu m$  ou pasta de diamante de  $1\ \mu m$  até  $1/4\ \mu m$ .

Para revelar a microestrutura, após o polimento, as amostras foram submetidas à ataque químico, sendo empregados inicialmente os reagentes sugeridos pela norma ASTM E407 [65]: i) solução de 1 mL de ácido fluorídrico (HF) com 200 mL de água destilada, com aplicação por fricção de 15 segundos com algodão embebido na solução; ii) solução de 3 mL de HF com 100 mL de

água destilada, sendo sugerida a aplicação por fricção de 10 s com algodão embebido na solução ou a imersão por 15 minutos seguida de lavagem em água destilada por 10 min; e, iii) solução de 2 mL de HF, 3 mL de HCl, 5 mL de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e 190 mL de água destilada, com imersão da amostra por 10 a 20 segundos e lavagem em água morna. Alternativamente, foi preparada uma solução de água régia “modificada”, composta por 1/3 de  $\text{HNO}_3$ , 1/3 HCl, 1/3 de água destilada e 1/30 de HF. Dentre esses reagentes, foi escolhida a solução que apresentou o melhor poder de revelação microestrutural, a água régia “modificada”. Essa solução foi aplicada à superfície da amostra por fricção de 5 segundos com algodão embebido na solução, seguida de lavagem com água para retirada do excesso de reagente e imediatamente lavada na sequência com álcool 92,8 % para, finalmente, a amostra atacada ser submetida à secagem via soprador térmico de ar. Para o registro das microestruturas foi utilizado um microscópio óptico Olympus BX41M-LED e o sistema de processamento de imagens Infinity Capture acoplado ao microscópio.

Após a obtenção das imagens metalográficas, as medições dos espaçamentos microestruturais foram realizadas com o auxílio do *software* ImageJ. O método do intercepto foi empregado para a determinação do espaçamento primário ( $\lambda_1$ ), secundário ( $\lambda_2$ ) e celular ( $\lambda_C$ ) [66,67]. Esse método consiste na medida dos espaçamentos a partir de um conjunto de braços dendríticos ou células que são interceptados por uma linha (L) cujo comprimento é limitado pelo número de braços ou células que são atravessados por L, definindo-se assim um conjunto de interceptos. O método do intercepto é ilustrado na Figura 3.9 a partir de esboços de dendritas e células nas quais estão indicados  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  e  $\lambda_C$ . As imagens de microscopia óptica das seções longitudinais dos lingotes foram usadas para fazer as medidas. Foram reveladas algumas micrografias das seções transversais dos lingotes, porém, elas não foram usadas para a determinação de  $\lambda_1$ . As micrografias das seções transversais que foram produzidas correspondem à regiões de maior e menor taxa de resfriamento registradas diretamente pelos termopares nos três

lingotes. Elas serão apresentadas para ilustrar a influência da taxa de resfriamento na morfologia pela perspectiva de corte da seção transversal.

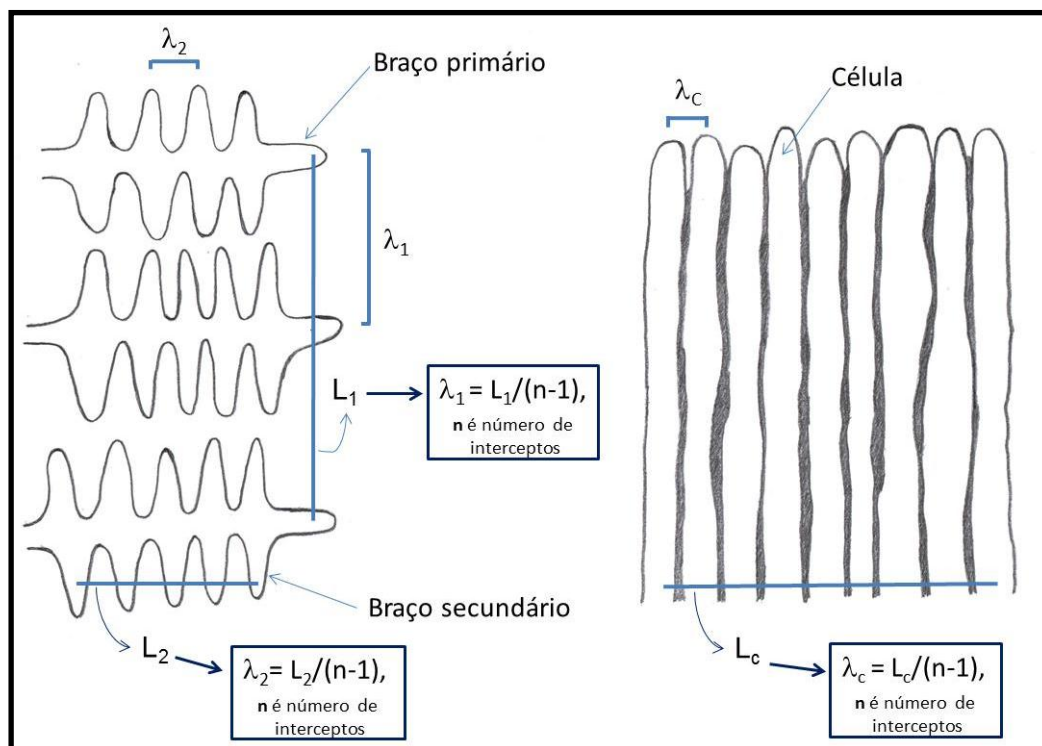


Figura 3.9 - Ilustração do método do intercepto na determinação dos espaçamentos dendríticos primário ( $\lambda_1$ ) e secundário ( $\lambda_2$ ) e do espaçamento celular ( $\lambda_c$ ).  $L_1$ ,  $L_2$  e  $L_c$  são os comprimentos dos interceptos.

As técnicas metalográficas descritas também foram aplicadas na análise da caracterização microestrutural para as amostras submetidas a RSL (Refusão Superficial a Laser) na seção transversal das amostras em que foram produzidas as trilhas isoladas. Dessa maneira, as características da região tratada a laser foram analisadas e correlacionadas às condições operacionais das amostras submetidas a RSL e aos espaçamentos microestruturais mensurados na região tratada a laser. Em se tratando dos substratos submetidos à RSL, as imagens de microscopia óptica da seção transversal da região tratada a laser foram usadas para a determinação do espaçamento celular ( $\lambda_c$ ) por meio do método do intercepto [66]. As medidas de  $\lambda_c$  de todas as trilhas foram realizadas na base da região tratada a laser.

### 3.5.1 Microscopia óptica e análise de imagens usando ImageJ

As imagens de microscopia óptica da seção transversal das trilhas obtidas por RSL revelaram uma microestrutura com morfologia muito refinada composta majoritariamente por células, cujos detalhes serão discutidos em seção posterior. No entanto, para a caracterização dessa estrutura e obtenção de maior subsídio para a discussão foi necessária a adoção de uma metodologia para a quantificação dos percentuais morfológicos das fases observadas, quais sejam: fração celular, fração interfásica e ainda um outro aspecto morfológico que foi denominado de área de bandeamento. A seguir será descrita a sequência adotada para a estimativa dessas frações que foi feita com o emprego do software ImageJ, a partir das imagens de MO obtidas das regiões tratadas por RSL. Como exemplo, considere a Figura 3.10 que corresponde à uma trilha observada em uma das ligas Al-Mg-Sc tratadas por RSL.

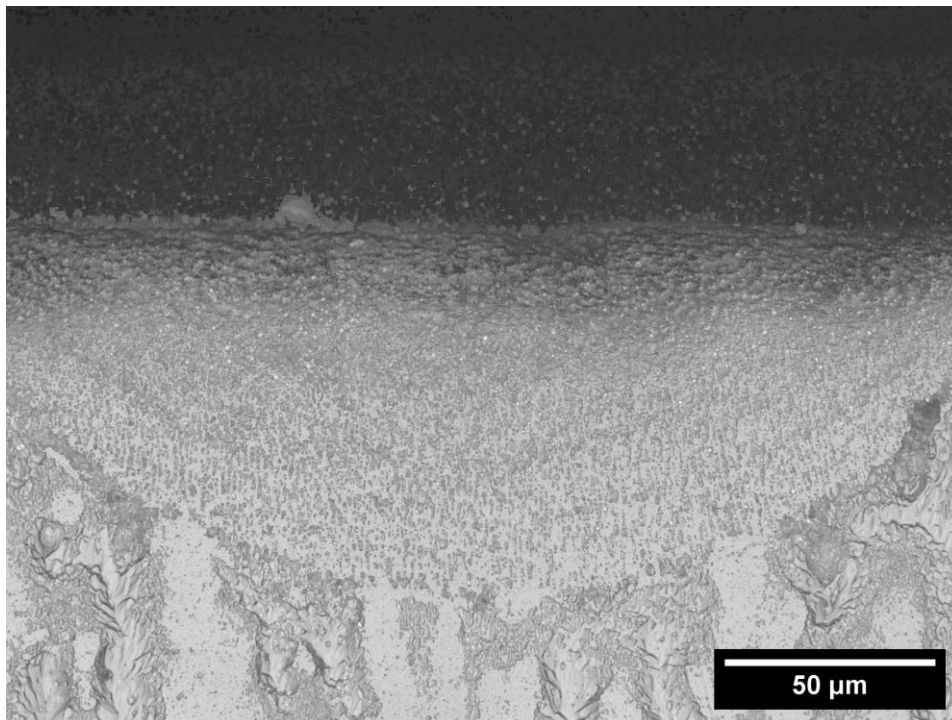


Figura 3.10 - Micrografia óptica da Trilha 1 da liga Al-5Mg-0.1Sc, substrato solidificado à 2 K/s.

As morfologias comentadas anteriormente podem ser observadas, principalmente na base da trilha, logo que termina o substrato. Para a estimativa das frações morfológicas foi adotado o seguinte procedimento: i)

Com o emprego do software ImageJ, foi feita a seleção de áreas retangulares no interior da trilha em áreas de região celular (comandos: *Edit -> Selection -> Specify*) a partir da micrografia da trilha apresentada na Figura 3.10; ii) Foi definida uma área com as dimensões (*Width = 200*, e *Height = 200*) e a posição (*X coordinate*; *Y coordinate*) da área na região de interesse; iii) Em seguida, a área selecionada foi destacada da imagem (*Image -> Crop*) e duplicada (*Image -> Duplicate*) com a finalidade de ter uma imagem comparativa; iv) A seguir, uma das áreas foi usada para a estimar a fração interfásica, assim: 1) (*Image -> Type -> 16 bit*); 2) (*Image -> Adjust -> Threshold*). O resultado dessa configuração pode ser observado na Figura 3.11 abaixo. Foram selecionadas 8 regiões simetricamente distintas e representativas das regiões contendo células no centro e mais próximas à base da trilha. A parametrização (X; Y) foi mantida para todas as trilhas, a partir da referência definida para a trilha 1, cuja quantidade de células é visualmente maior e morfológicamente bem definida como será visto adiante nas seções que apresentam e discutem os resultados. A região superior da trilha (no topo) foi evitada, não sendo selecionada na parametrização (X; Y), uma vez que não se distinguem células.

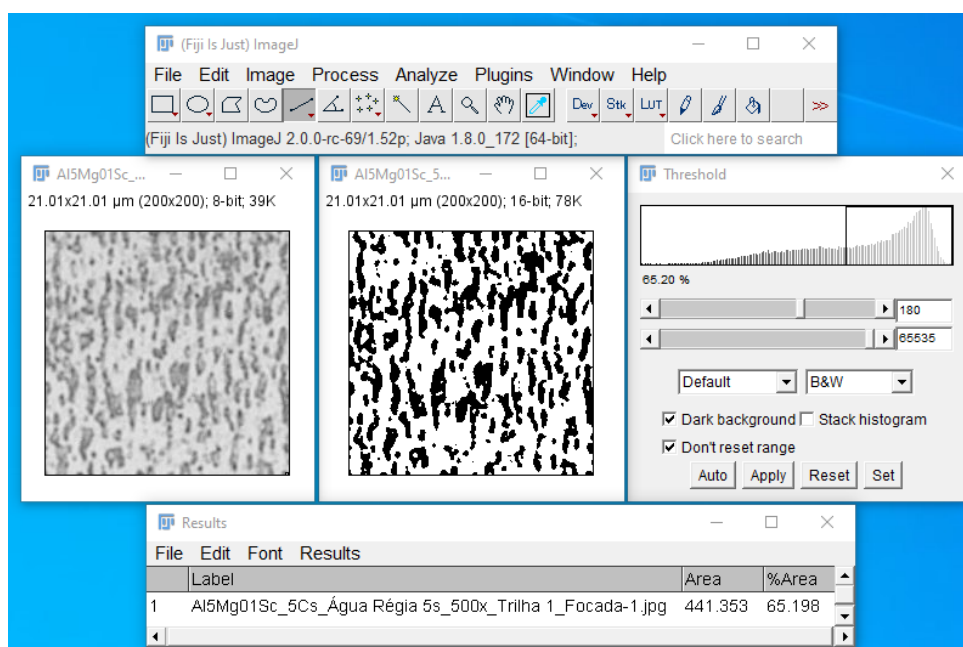


Figura 3.11 - Ilustração das interfaces observadas no ImageJ para a estimativa da fração interfásica da Região 1.

### 3.5.2 Difractometria de Raios-X (DRX)

Para a identificação das fases presentes, as amostras dos lingotes solidificados direcionalmente foram analisadas por meio de Difractometria de Raios-X (DRX). As amostras para análise por DRX foram extraídas de posições ao longo do comprimento longitudinal dos lingotes nas posições em que se encontravam os termopares. Do mesmo modo, foram analisadas pela mesma técnica as amostras cujas superfícies foram tratadas por RSL (aquelas superfícies formadas por trilhas sobrepostas). As análises de DRX foram realizadas no difratômetro de raios-X da marca Bruker, modelo D8 Advance com radiação Cu- $\alpha$  com comprimento de onda  $\lambda = 0,15406$  nm e faixa de varredura de 10 a 90° com passo de 0,02° por 1 segundo. Este equipamento atualmente está localizado no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) – DEMa/UFSCar.

Os espectros de raios-X também foram utilizados na correlação entre as intensidades dos picos e as taxas de resfriamento correspondentes a cada amostra e para a estimativa dos parâmetros de rede e da distância interplanar da fase  $\alpha$ -Al à luz da composição das ligas e da história de processamento.

### 3.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para obtenção de imagens mais detalhadas das fases que compõem as microestruturas de solidificação das ligas Al-Mg-Sc. A alta capacidade de ampliação das imagens no MEV (até 300.000 vezes) e resolução da ordem de 3 nm, permite a obtenção de informações morfológicas e identificação de elementos químicos [68]. Outra característica que se destaca no MEV é a possibilidade de obter imagens tridimensionais das amostras, o que é resultado da elevada profundidade de foco que permite a obtenção de imagens topográficas da superfície das amostras, o que pode ser muito útil na elucidação de fenômenos associados ao comportamento mecânico, por exemplo [68]. Portanto, a técnica foi aplicada às amostras Al-Mg-Sc objetivando uma avaliação geral das composições e morfologias das fases

presentes nas diferentes posições ao longo do lingote solidificado direcionalmente, análise das superfícies de fratura dos corpos de prova após a realização do ensaio de tração, bem como avaliação da microestrutura e composição da região tratada a laser das amostras submetidas à RSL.

Outro aspecto das análises de MEV é que englobam técnicas como o EDS (Espectroscopia por dispersão de energia) que permite análises químicas semi-quantitativas e qualitativas para elementos com número atômico (Z) superior a 6 [68,69]. Os mapeamentos elementais através de raios-X característicos foram realizados por meio da técnica de espectroscopia de dispersão de energia (EDS) acoplada ao microscópio eletrônico, procedimento que facilita a identificação de precipitados e as variações de composição química no interior dos grãos [68,69]. A técnica de MEV/EDS também foi utilizada para avaliar a composição química na região tratada a laser e assim possibilitar a discussão de eventuais alterações composicionais do teor de Al e Mg decorrentes do tratamento a laser. Previamente a essa análise de MEV/EDS, a região tratada a laser foi atacada quimicamente seguindo a mesma metodologia adotada para a revelação microestrutural que foi apresentada anteriormente. O ataque químico foi empregado de modo a favorecer a distinção entre a região tratada a laser em si, o substrato, a interface entre essas regiões e, a morfologia no interior da região tratada a laser. No momento da análise, as imagens de microscopia óptica das regiões atacadas também foram usadas para auxiliar na localização de locais específicos no interior da região tratada a laser, a saber, células e bandeamento. A discussão da morfologia da região tratada a laser será discutida nas Seções 4.7 e 4.8.2. Para a determinação do teor médio de Al e Mg foi realizada a análise de MEV/EDS pontual em 4 pontos do substrato e no mínimo 5 pontos para cada uma das áreas consideradas – interface, células e bandeamento.

As amostras foram preparadas de acordo com procedimento descrito na seção 3.5 para a preparação das amostras para revelar a microestrutura. O MEV que foi utilizado é da marca Philips modelo XL-30 FEG alocado nas

dependências do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) - DEMa/UFSCar.

### 3.5.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Na medida em que as propriedades dos materiais dependem da sua estrutura, subestrutura, microestrutura e defeitos presentes, e destes fatores correlacionados à composição química e processamento, as técnicas de análises microestruturais são de suma importância para o entendimento e controle dessas propriedades. Enquanto observações microestruturais da ordem da espessura de contornos de grão e interfaces até a dimensão de grãos grandes são possíveis com o uso da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), o emprego da Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) possibilita a observação de aspectos da matéria tão diminutos como fases (células unitárias), moléculas e até mesmo posições atômicas [70].

Quando é operado no modo de difração, informações cristalográficas da amostra podem ser obtidas pela análise dos padrões de difração no MET. Aumentos maiores que 60.000 vezes (60 kx) são conseguidos com o MET, que deve ser a técnica escolhida quando se deseja observar defeitos e fases internas (discordâncias, falhas de empilhamento, pequenas partículas de segunda fase, planos atômicos (átomos na estrutura cristalina)), sendo a resolução por essa técnica da ordem de 3 Å (ponto a ponto) e 1,4 Å (rede) [70].

Amostras da liga Al-5% Mg-0,1% Sc solidificadas à taxa de resfriamento de 0,7 °C/s foram preparadas para a análise de MET. A amostra foi lixada em granulometrias crescentes de #600 a #1200 mesh até ser reduzidas à espessura da ordem de 50 µm, sendo em seguida destinada a preparação por PIPS (*Precision Ion Polishing System*) para obtenção de área fina. O microscópio que foi utilizado para a realização da análise é o FEI Tecnai G<sup>2</sup> F20 que é um MET FEG que opera a 200 kV e se encontra nas dependências do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) - DEMa/UFSCar. Esse microscópio possui imensa capacidade analítica e permite a realização de imagens de MET convencional (campo claro, campo escuro e difração),



imagens de alta resolução (HRTEM), é equipado com um sistema de microscopia eletrônica de transmissão-varredura (STEM) que permite realizar imagens nos modos campo claro, campo escuro e HAADF (*High Angle Annular Dark Field*), além de ser equipado com detectores de EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) e EELS (*Electron Energy Loss Spectroscopy*), o que o torna uma poderosa ferramenta analítica.

Além da caracterização microestrutural, as imagens obtidas nas análises via MET permitiram a quantificação do tamanho das partículas da fase  $Al_3Sc$  a partir das imagens de HRTEM. Quatro imagens de HRTEM, nas quais foi possível visualizar a presença de precipitados, foram utilizadas para a determinação das dimensões das partículas. Com o emprego do *software* ImageJ as imagens foram tratadas segundo o procedimento: 1) (*Image -> Type -> 16 bit*); 2) (*Image -> Adjust -> Threshold*). Esse ajuste permitiu uma melhor distinção dos limites/contornos das partículas que foram medidas com as ferramentas disponíveis no próprio software.

## **3.6 Propriedades**

### **3.6.1 Ensaios de Tração**

Para correlacionar os parâmetros microestruturais e parâmetros térmicos às propriedades de resistência à tração, foram extraídos corpos de prova de segmentos transversais dos lingotes solidificados direcionalmente em diferentes posições ao longo da direção longitudinal. Desse modo, os corpos de prova extraídos representam todo o espectro microestrutural obtido a partir das diferentes taxas de resfriamentos que as regiões foram sujeitas na solidificação direcional.

Os ensaios de tração uniaxiais foram realizados à temperatura ambiente e de acordo com a norma ASTM/E8-E8M-21 [71], utilizando um equipamento universal de ensaios mecânicos Instron modelo 5500R e foram realizados com o objetivo de determinar o limite de resistência à tração (LRT), limite de escoamento (LE) e o alongamento até a fratura (AF). Esse instrumento é parte

da infraestrutura do laboratório de Ensaios Mecânicos Multiusuário do DEMa-UFSCar.

Os corpos de prova foram retirados dos lingotes solidificados direcionalmente como ilustrado pela Figura 3.12 [72]. Três corpos de prova tipo chapa foram retirados para cada posição dos lingotes solidificados direcionalmente. Foram 8 (oito) posições correspondentes às alturas de: 1) 0-12 mm; 2) 14-26 mm; 3) 28-40 mm; 4) 42-54 mm; 5) 56-68 mm; 6) 70-82 mm; e, 8) 84-96 mm. Os corpos de prova extraídos serão usinados. A margem de 2 mm entre um corte e o seguinte se justifica pela expectativa de perda de aproximadamente 2 mm para cada corte. A geometria e as dimensões dos corpos de prova são ilustradas na Figura 3.13. O ensaio de tração ocorreu sob taxa de deformação nominal de  $3,0 \cdot 10^{-3}/s$ , sendo acoplado à máquina universal de ensaios mecânicos um extensômetro óptico que permitiu a determinação mais precisa da deformação experimentada pelos corpos de prova durante o ensaio de tração.

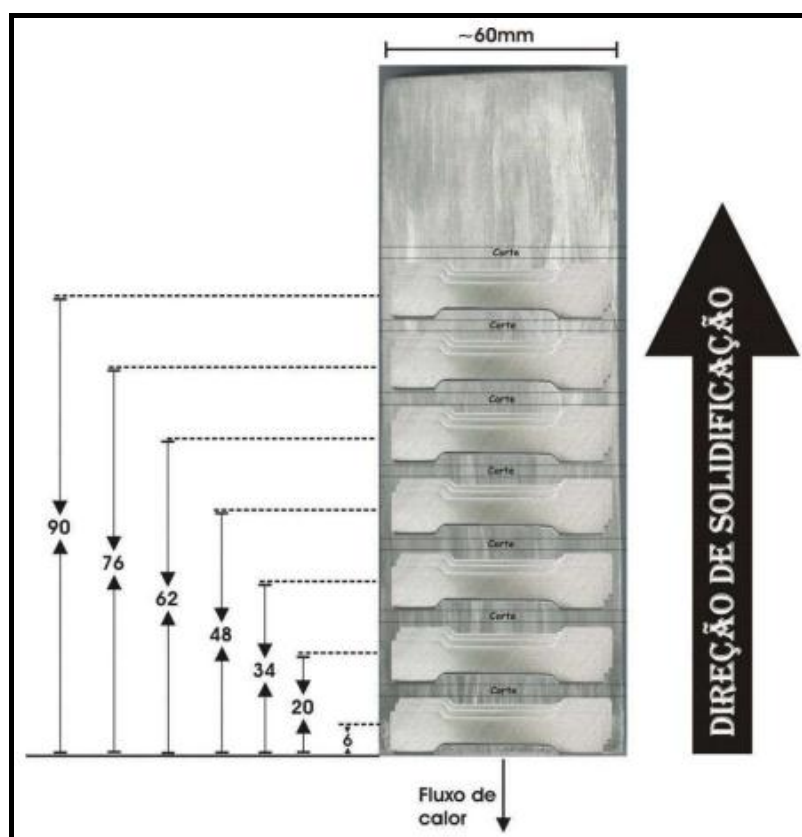


Figura 3.12 - Esquema para retirada dos corpos de prova de tração do lingote solidificado direcionalmente (dimensões em mm) [72].

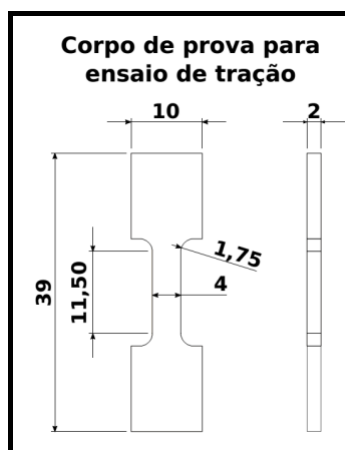


Figura 3.13 - Dimensões dos corpos de prova de tração (dimensões em mm).

Após a realização do ensaio de tração, o efeito de Portevin-Le Chatelier (PLC) foi observado macroscopicamente através de marcas na superfície das ligas e pela presença de serrilhados na curva tensão-deformação de engenharia.

As marcas macroscópicas foram medidas usando o *software* ImageJ para determinar a distância entre as linhas paralelas capturadas nas imagens de estereomicroscopia que foram obtidas utilizando o estereomicroscópio Olympus modelo LG-PS2. Uma vez formados os serrilhados, caracterizados pela queda de tensão ( $\Delta\sigma$ ), a severidade do efeito PLC foi avaliada seguindo a metodologia descrita por Bakare et al. [73]. As regiões plásticas contendo serrilhados bem definidos da curva tensão-deformação de engenharia foram ajustadas por uma lei de potência. Para cada serrilhado, a tensão máxima ( $\sigma_{\max}$ ) e a tensão mínima ( $\sigma_{\min}$ ) foram associadas com a tensão correspondente na curva de ajuste ao mesmo nível de deformação, ou seja,  $\sigma_1$  derivada de  $\sigma_{\max}$  e  $\sigma_2$  derivada de  $\sigma_{\min}$ . Finalmente, a severidade do efeito PLC, expressa pela queda de tensão normalizada ( $\Delta\sigma_{\text{norm}}$ ), calculada pela razão entre a queda de tensão ( $\Delta\sigma = \sigma_{\max} - \sigma_{\min}$ ) e a média da tensão de flutuante local ( $\Delta_{\text{av}} = (\sigma_1 + \sigma_2)/2$ ).

A Figura 3.14 ilustra esquematicamente a curva de ajuste da tensão e a abordagem usada para determinar a queda de tensão normalizada. A queda de tensão foi determinada a partir de um conjunto de 7 (sete) medidas de regiões distintas da curva tensão-deformação de engenharia para os corpos de prova da liga Al-5% Mg-0,1% Sc cujas taxas de resfriamento foram 6,8 K/s, 1,2 K/s e

0,5 K/s e para os corpos de prova da liga Al-10% Mg-0,1% Sc cujas taxas de resfriamento foram 9,3 K/s, 1,6 K/s e 0,8 K/s. As taxas de resfriamento foram escolhidas de modo a contemplar regiões de altas, médias e baixas taxas de resfriamento no âmbito das taxas de resfriamento mensuradas nos experimentos de solidificação direcional das ligas.

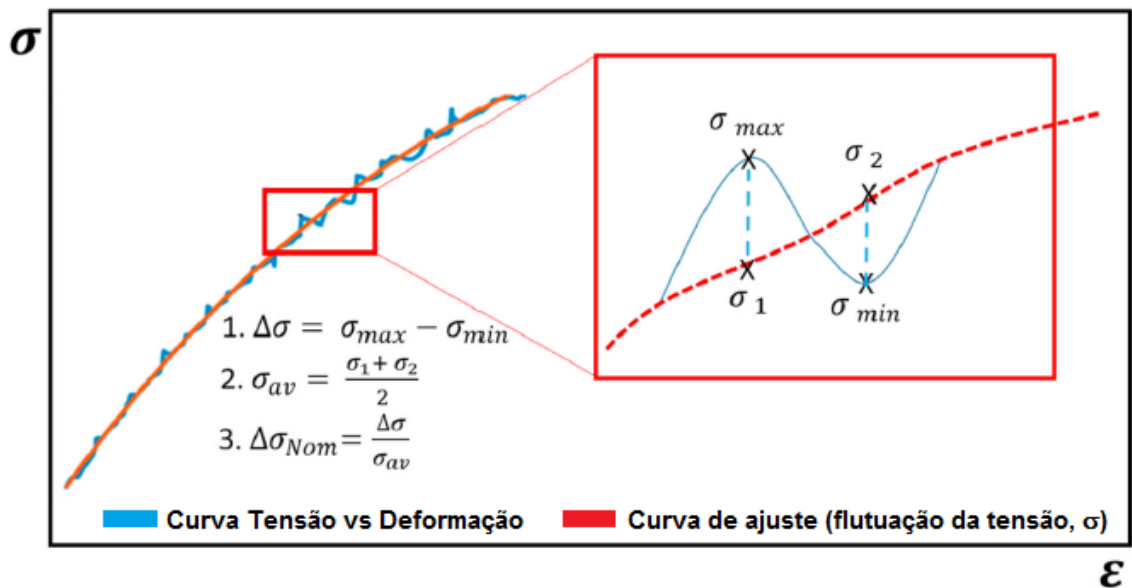


Figura 3.14 - Ilustração esquemática da curva de ajuste da curva tensão-deformação de engenharia destacando os termos para o cálculo da queda de tensão normalizada. Adaptado de [73].

### 3.6.2 Ensaios de Dureza

As medidas de microdureza Vickers foram realizadas nas mesmas amostras utilizadas para a análise metalográfica microestrutural, de modo que as medidas foram efetuadas nas mesmas regiões em que estavam posicionados os termopares. Portanto, as medidas de microdureza foram relativas às seções transversais das amostras solidificadas direcionalmente. Para cada uma das três ligas Al-Mg-Sc estudadas, em cada uma das oito posições dos lingotes em que haviam sido posicionados os termopares no momento da solidificação direcional das ligas, foram feitas 10 medidas de microdureza Vickers na posição correspondente.

As medidas de microdureza Vickers também foram feitas nas amostras tratadas por RSL, nas trilhas simples, tanto na seção transversal como na superfície/topo da trilha. Com relação à seção transversal, as cargas foram aplicadas dentro da região tratada a laser, e no substrato, entendendo-se por substrato a região da amostra não tratada. Na região superficial das amostras submetidas à RSL, as cargas foram aplicadas na área correspondente às trilhas de fusão. Para cada trilha que foi produzida no substrato das ligas A/(-3, -5, -10)% Mg-0,1% Sc, foram realizadas entre 5 (cinco) e 10 (dez) medidas de microdureza Vickers, tanto na região superior da trilha quanto na sua seção transversal. A Figura 3.15 ilustra a região superior e da seção transversal da trilha nas quais foram realizadas as medidas de microdureza Vickers.

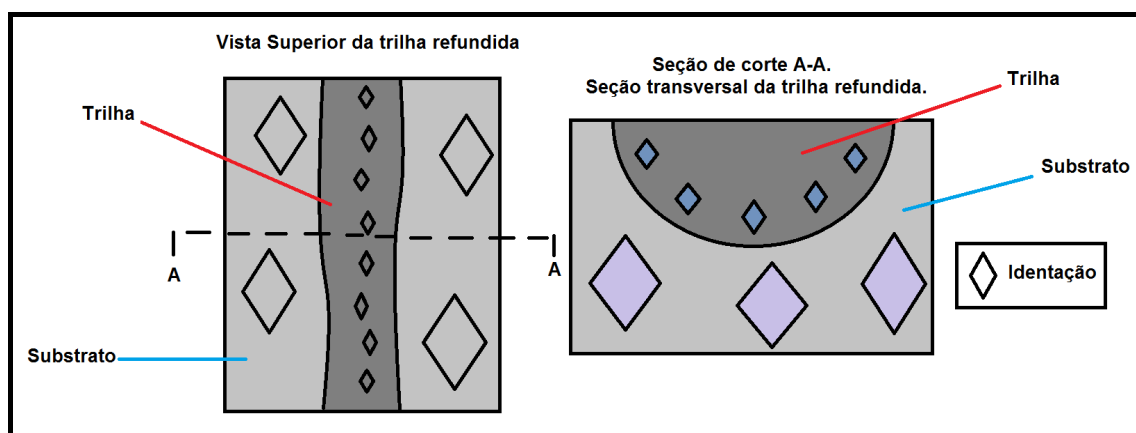


Figura 3.15 - Ilustração das regiões indicadas para medição da microdureza Vickers nas trilhas refundidas a laser.

As medidas de microdureza foram feitas com o emprego de um durômetro da marca Shimadzu modelo HMV-G20ST, utilizando cargas de 0,20 kgf por 15 s na superfície dos substratos das amostras solidificadas direcionalmente e 0,20 kgf por 15 s na superfície das poças de fusão e 0,01 kgf por 15 s na base da seção transversal das poças refundidas a laser. Esse equipamento é parte da infraestrutura do laboratório M2PS.

A carga aplicada nas regiões tratadas a laser foi menor devido à área limitada para a realização das microindentações. O equipamento dispõe de lente de magnificação de 40 x, gerando uma resolução objetiva de 0,50  $\mu\text{m}$ , seguindo o procedimento descrito pela norma E92-17 [74].

Na Figura 3.16 é possível observar as identações feitas no substrato e na região tratada a laser após a realização de testes de carga prévios para determinar as cargas mais adequadas para a realização do ensaio de dureza.

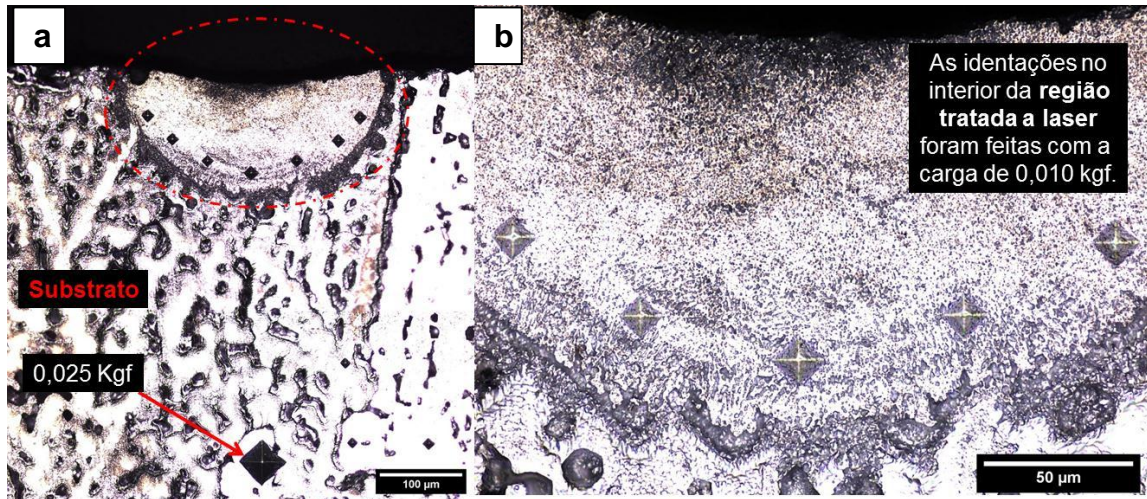


Figura 3.16 - (a) Identações Vickers obtidas sob diferentes cargas em regiões distintas da amostra – no substrato (identação maior, correspondente à carga de 0,025 Kgf) e na região tratada a laser destacada por uma elipse tracejada (várias identações menores, correspondente à carga de 0,010 kgf). (b) Detalhe da região tratada a laser com identações na base (parte inferior da região tratada a laser).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Análise pelo método CALPHAD

A previsão das fases formadas em um sistema metálico convencional, tais quais ligas binárias, usualmente começa pela análise do diagrama de equilíbrio de fases. A partir da investigação do diagrama de fases é possível obter uma indicação das possíveis fases presentes que serão observadas na liga. Na Figura 4.1 é apresentado o diagrama de equilíbrio de fases binário do sistema Al-Mg. Para teores de até 17,1% em peso, na temperatura eutética de 440 °C, o Mg está em solução sólida com a fase  $\alpha$ -Al. As composições das três ligas estudadas nesse Doutorado incluíram teores de Mg de 3, 5 e 10 % em peso. Logo, a partir do resfriamento do líquido, em equilíbrio, o Mg está em solução sólida com o Al na fase  $\alpha$ -Al. Com a redução da temperatura, é prevista a formação da fase intermetálica  $\beta$ -Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub> cuja fração volumétrica aumenta com o incremento do teor de Mg.

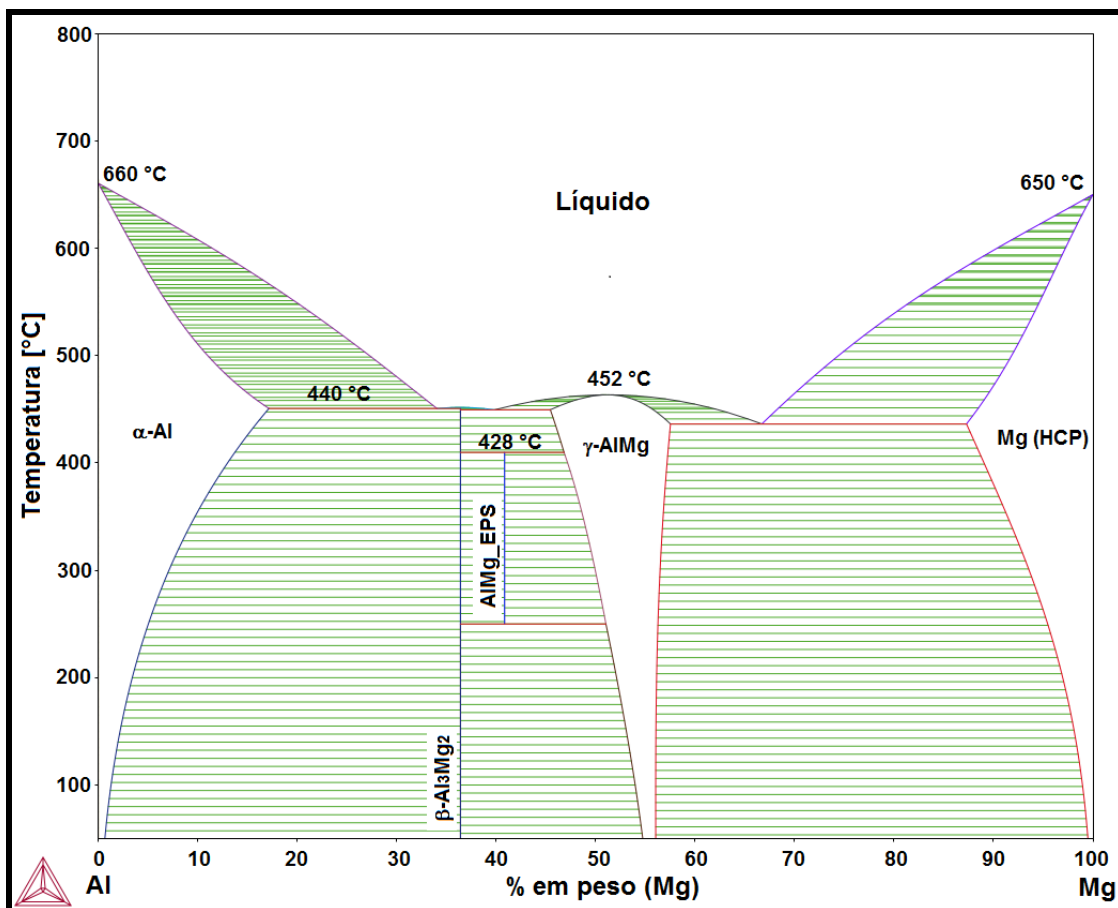


Figura 4.1 - Diagrama de fases do sistema Al-Mg. Fonte: Thermo-Calc®.



Outro elemento químico presente na composição das ligas objeto desse estudo é o Sc. O diagrama de equilíbrio de fases binário do sistema *Al-Sc* é apresentado na Figura 4.2 a seguir. Esse diagrama indica a formação de quatro intermetálicos, sendo o  $Al_3Sc$ , com aproximadamente 36 % em peso de Sc, a fase de interesse, uma vez que o teor de Sc nas três ligas estudadas foi de 0,1 % em peso. Um diagrama de fases parcial do sistema em questão é apresentado na Figura 4.3, destacando a porção rica em *Al* do diagrama *Al-Sc*. É possível observar, que em condições de equilíbrio, para o teor de 0,1 % em peso, o Sc está em solução sólida com a fase  $\alpha$ -*Al* quando a solidificação tem início. A formação do eutético é prevista para 0,5 % em peso de Sc à temperatura próxima de 660 °C.

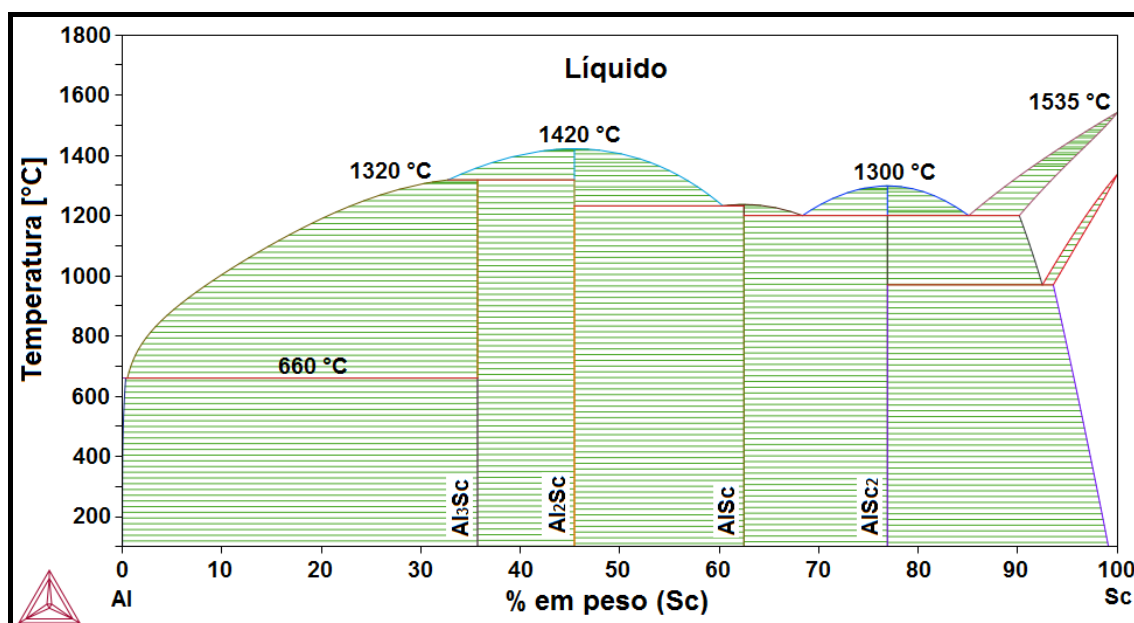


Figura 4.2 - Diagrama de fases do sistema *Al-Sc*. Fonte: Thermo-Calc®.

Na produção das ligas *Al-Mg-Sc* aqui discutidas foi empregado o *Al* comercial, o qual apresenta um teor de 0,2 % em peso de Fe. Para esse teor de Fe, a fase  $\alpha$ -*Al* é o primeiro sólido formado e, a partir do líquido restante, em condições de equilíbrio é prevista a formação da fase  $Al_{13}Fe_4$ , resultando em um campo de fases binário com a fase primária  $\alpha$ -*Al* e o eutético  $\alpha$ -*Al* e  $Al_{13}Fe_4$  [75]. Portanto, a partir dos diagramas binários de equilíbrio foram previstas a formação de quatro fases em equilíbrio:  $\alpha$ -*Al* (sistemas *Al-Mg*, *Al-Sc* e *Al-Fe*),  $\beta$ - $Al_3Mg_2$  (sistema *Al-Mg*),  $Al_3Sc$  (sistema *Al-Sc*) e  $Al_{13}Fe_4$  (sistema *Al-Fe*).



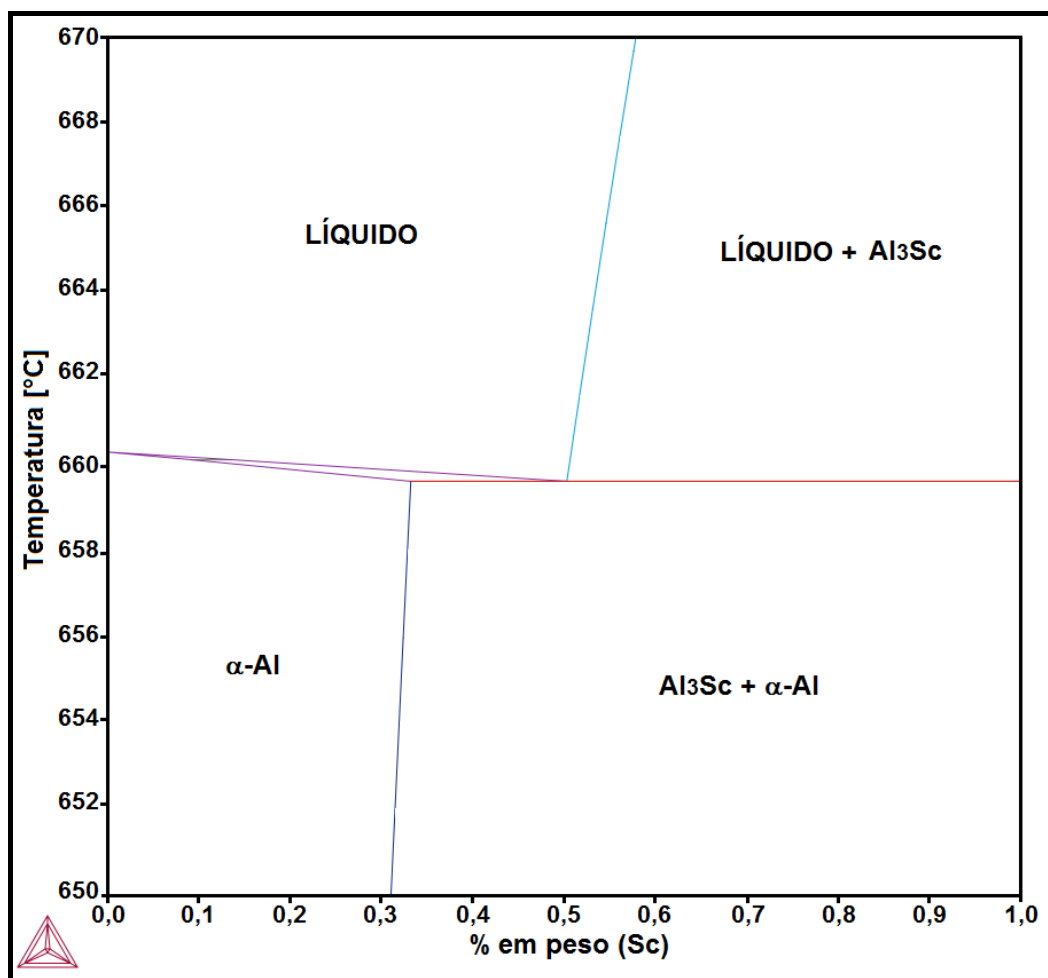


Figura 4.3 - Diagrama de fases parcial do sistema Al-Sc. Fonte: Thermo-Calc®.

Apesar de serem úteis para a previsão das fases em equilíbrio em um sistema, os diagramas de equilíbrio binários preveem a formação de fases apenas entre dois elementos químicos. No entanto, quando se trata de uma liga com uma composição mais complexa, métodos mais avançados, como o método CALPHAD, devem ser empregados. Por esse método é possível a previsão das fases de equilíbrio que podem ser formadas em uma liga a partir de cálculos termodinâmicos, que são basicamente cálculos da energia livre de Gibbs das possíveis fases que podem ser formadas no sistema [76,77]. Esses cálculos termodinâmicos utilizam modelos matemáticos de curvas de energia livre de Gibbs cujas equações variam em função da temperatura, pressão e composição das fases de interesse. Para obter os parâmetros que descrevem essa equação são utilizados dados de propriedades de fases conhecidas que já foram medidos ou calculados [77]. A otimização dos parâmetros permite o

ajuste do modelo para que os dados experimentais sejam bem descritos [77]. Feita a otimização, o modelo pode ser usado para o cálculo de sistemas para os quais não se tem dados experimentais, tais quais cálculos de diagramas mais complexos, propriedades como entalpia, energia livre de Gibbs, volume de diferentes fases, entre outras propriedades. Dentre as bases de dados existentes para ligas de Al, foi selecionada a TCAL7 para os cálculos termodinâmicos que foram feitos por meio do software Thermo-Calc®.

As ligas estudadas foram obtidas por Solidificação Direcional, portanto, fora das condições de equilíbrio. O método CALPHAD permite o cálculo da sequência de precipitação de fases na solidificação da composição da liga resultando no perfil de Scheil, o qual se baseia na hipótese de mistura completa de soluto no líquido sem difusão no sólido. O modelo também é adequado para a previsão das fases formadas em condições fora do equilíbrio. Na Figura 4.4, Figura 4.5 e Figura 4.6 a seguir são apresentados os perfis de Scheil das ligas Al-3% Mg-0.1% Sc, Al-5% Mg-0.1% Sc e Al-10% Mg-0.1% Sc, respectivamente, obtidas por cálculos termodinâmicos do software Thermo-Calc® a partir da base de dados TCAL7.

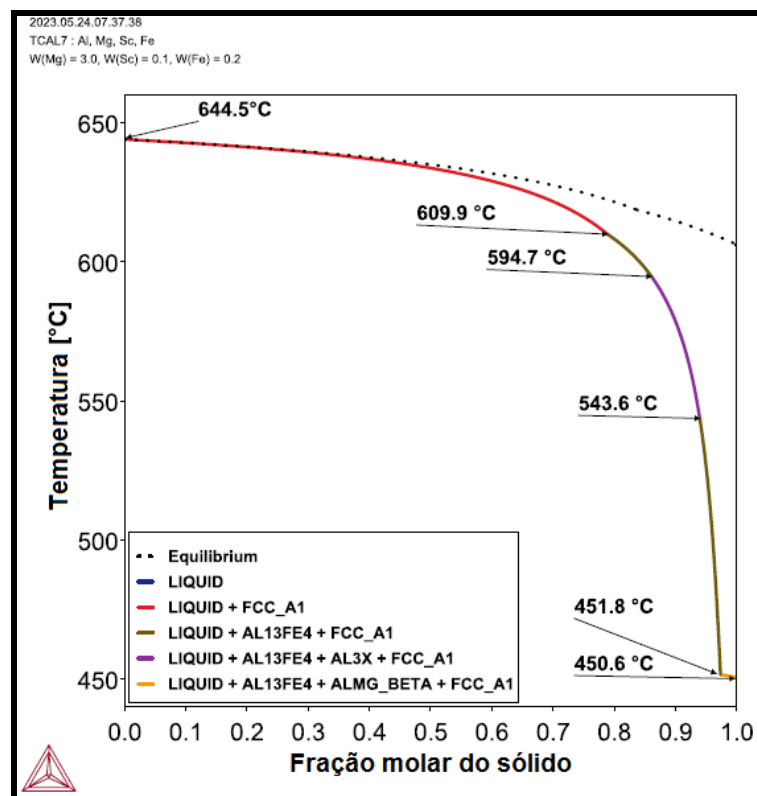


Figura 4.4 - Perfil de Scheil da liga Al-3% Mg-0.1% Sc. Fonte: Thermo-Calc®.

Para a liga Al-3%Mg-0,1%Sc, a solidificação tem início na temperatura de 644,5 °C com a formação da fase  $\alpha$ -Al, seguida pela precipitação da fase  $Al_{13}Fe_4$  a 609,9 °C; entre 594,7 °C e 543,6 °C ocorre a precipitação da fase  $Al_3Sc$ ; em 451,8 °C é formada a fase  $\beta$ - $Al_3Mg_2$ ; o líquido (L) restante solidifica à 450,6 °C. O intervalo de solidificação é da ordem de 194 K em condições fora do equilíbrio, enquanto que em equilíbrio (linha pontilhada na Figura 4.4) é de cerca de 40 K. A sequência de solidificação calculada foi:  $L \xrightarrow{644,5\text{ °C}} L + \alpha\text{-Al}$   
 $\xrightarrow{609,9\text{ °C}} L + \alpha\text{-Al} + Al_{13}Fe_4 \xrightarrow{594,7\text{ °C}} L + \alpha\text{-Al} + Al_{13}Fe_4 + Al_3Sc \xrightarrow{543,6\text{ °C}} L + \alpha\text{-Al} +$   
 $Al_{13}Fe_4 \xrightarrow{451,8\text{ °C}} L + \alpha\text{-Al} + Al_{13}Fe_4 + \beta\text{-}Al_3Mg_2$ . O intermetálico  $Al_3Sc$  completou sua formação à temperatura de 543,6 °C.

A sequência de solidificação da liga Al-5% Mg-0.1% Sc, apresentada na Figura 4.5, pode ser descrita como:  $L \xrightarrow{634,1\text{ °C}} L + \alpha\text{-Al} \xrightarrow{596,5\text{ °C}} L + \alpha\text{-Al} + Al_{13}Fe_4$   
 $\xrightarrow{591,4\text{ °C}} L + \alpha\text{-Al} + Al_{13}Fe_4 + Al_3Sc \xrightarrow{543,4\text{ °C}} L + \alpha\text{-Al} + Al_{13}Fe_4 \xrightarrow{450,7\text{ °C}} L + \alpha\text{-Al} +$   
 $Al_{13}Fe_4 + \beta\text{-}Al_3Mg_2$ . O intermetálico  $Al_3Sc$  completou sua formação à temperatura de 543,4 °C. O último líquido solidifica completamente à temperatura de 450,7 °C. As principais diferenças em relação à sequência de solidificação da liga apresentada anteriormente foram com relação à temperatura de início de solidificação, que foi prevista 10,4 K mais baixa, de 644,5 °C para 634,1 °C, a diminuição da temperatura de início da precipitação da fase  $Al_{13}Fe_4$  de 609,9 °C para 596,5 °C, e uma pequena queda da temperatura de início da precipitação da fase  $Al_3Sc$ : de 594,7 °C para 591,4 °C. O intervalo de solidificação é de aproximadamente 184 K em condições fora do equilíbrio, enquanto que em equilíbrio é de cerca de 60 K.

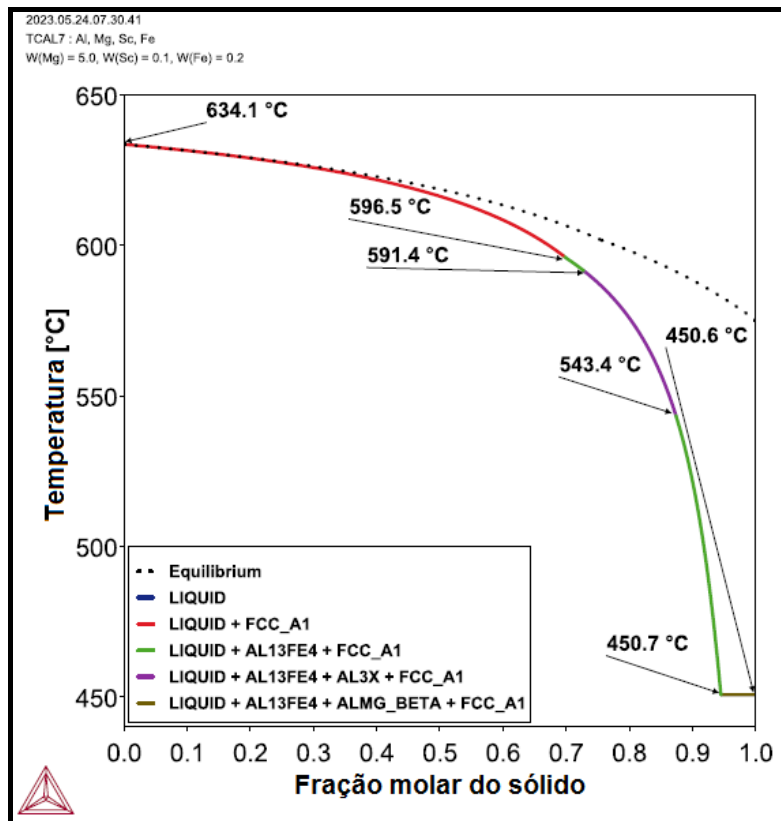


Figura 4.5 - Perfil de Scheil da liga Al-5% Mg-0.1% Sc. Fonte: Thermo-Calc®.

Com relação à liga Al-10% Mg-0.1% Sc, a sequência de solidificação apresentada na Figura 4.6, apresenta algumas diferenças como a diminuição da temperatura de início da solidificação para 606,7 °C, quase 30 °C abaixo do que foi previsto para a composição com 5 % em peso de Mg, e mudança na sequência de precipitação, com a fase  $Al_3Sc$  sendo formada mais precocemente. A sequência é descrita como segue:  $L \xrightarrow{606,7\text{ °C}} L + \alpha-Al \xrightarrow{604,6\text{ °C}} L + \alpha-Al + Al_3Sc \xrightarrow{575,3\text{ °C}} L + \alpha-Al + Al_{13}Fe_4 + Al_3Sc \xrightarrow{543,2\text{ °C}} L + \alpha-Al + Al_{13}Fe_4 \xrightarrow{450,7\text{ °C}} L + \alpha-Al + Al_{13}Fe_4 + \beta-Al_3Mg_2$ . O intermetálico  $Al_3Sc$  completou sua formação à temperatura de 543,2 °C. Abaixo de 450,6 °C não há mais fase líquida (L). O intervalo de solidificação é de aproximadamente 156 K em condições fora do equilíbrio, e em torno de 97 K em condições de equilíbrio.

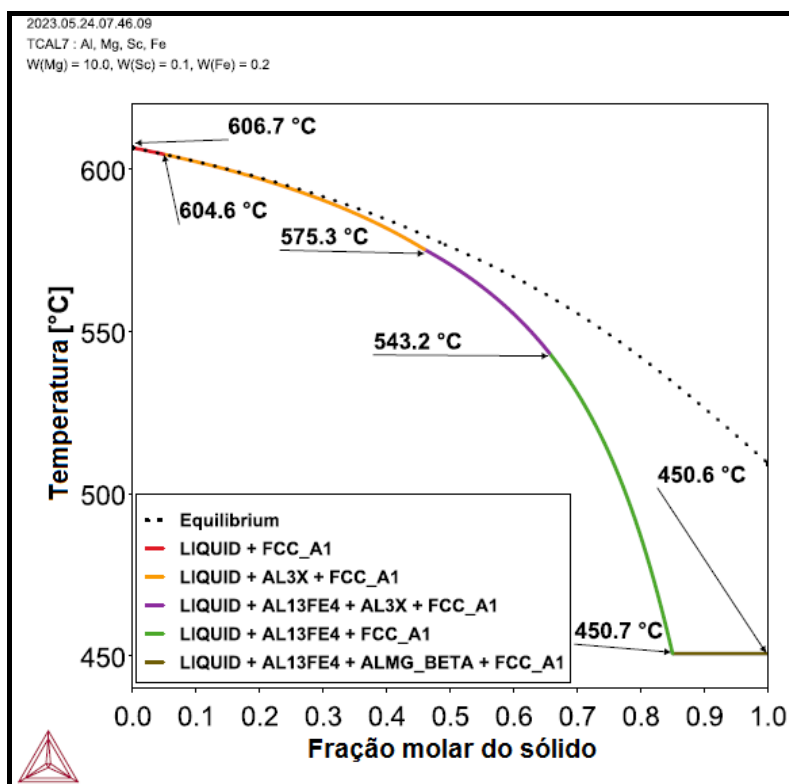


Figura 4.6 - Perfil de Scheil da liga Al-10% Mg-0.1% Sc. Fonte: Thermo-Calc®.

Da análise dos perfis de Scheil apresentados foi possível observar que as mesmas fases foram previstas para as três ligas, ou seja,  $\alpha$ -Al,  $Al_3Sc$ ,  $\beta$ - $Al_3Mg_2$  e  $Al_{13}Fe_4$ . Portanto, essas fases devem ser observadas nas microestruturas das três ligas. Coincidentemente, as mesmas fases foram previstas pelos diagramas de equilíbrio binários. Todavia, os perfis de Scheil permitem avaliar as condições e a sequência de solidificação, uma vez que são apontadas não só as fases formadas como também as temperaturas de formação/precipitação das fases. Para todas as ligas examinadas, houve aumento do intervalo de solidificação para a condição fora do equilíbrio em relação à condição de equilíbrio. Fora do equilíbrio, a segregação de soluto é mais provável de ocorrer, permitindo a precipitação de fases em temperaturas mais baixas e diminuindo a temperatura na qual existe fase líquida [38]. Outra informação importante no estudo da solidificação é a fração volumétrica das fases formadas. O diagrama de frações de fases em função da temperatura também pode ser calculado pelo método CALPHAD.

Na Figura 4.7 é apresentada a evolução da fração mássica como função da temperatura para a liga Al-3% Mg-0,1% Sc. Há predomínio da fase  $\alpha$ -Al, correspondendo à cerca de 0,94 mol, a fase  $\beta$ -Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub> com aproximadamente 0,05 mol e as fases Al<sub>3</sub>Sc e Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub> não ultrapassando 0,01 mol, se somadas suas frações volumétricas. O detalhe apresentado na Figura 4.7 indica a possibilidade de uma precipitação adicional da fase  $\beta$ -Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub> até que seja atingida a temperatura ambiente.

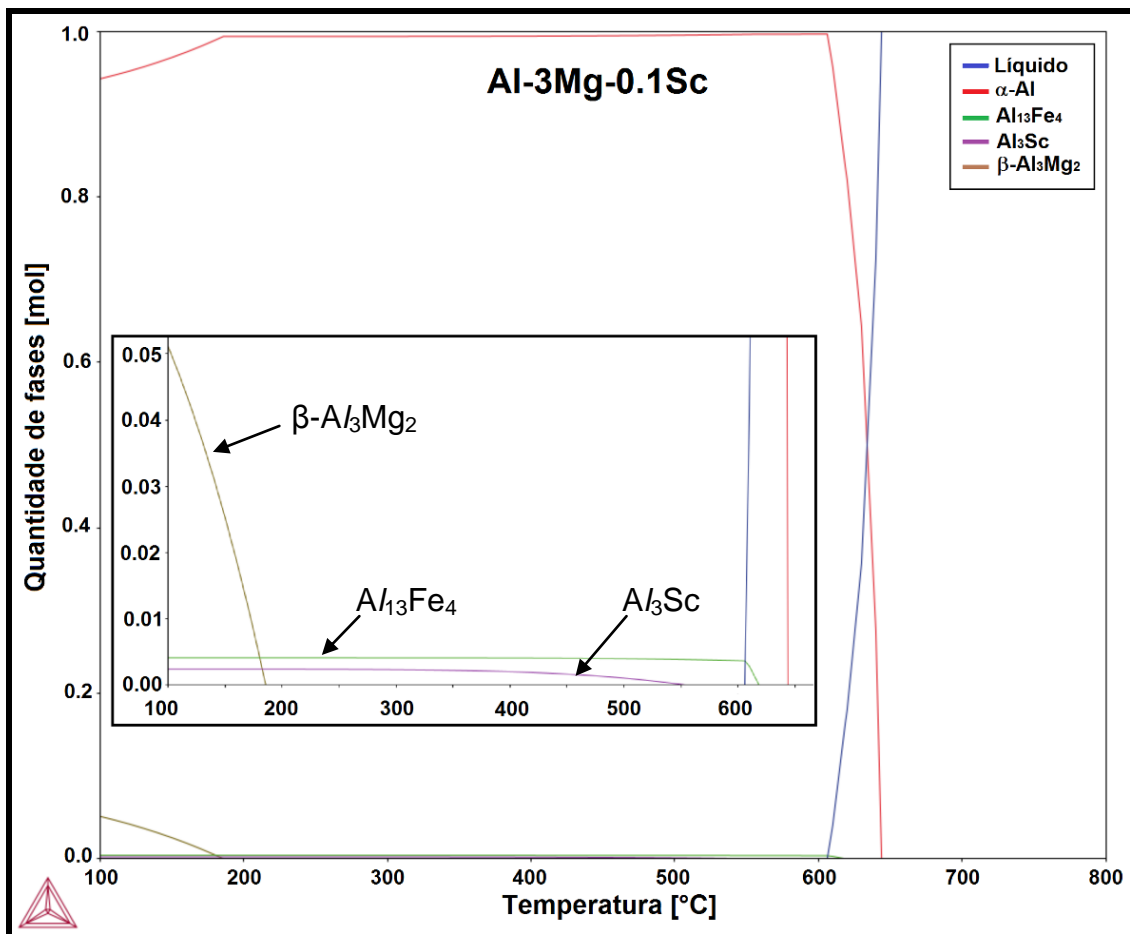


Figura 4.7 - Evolução das frações mássicas das fases em função da temperatura para a liga Al-3% Mg-0,1% Sc a partir do estado líquido. Fonte: Thermo-Calc®.

A evolução da fração mássica como função da temperatura para a liga Al-5% Mg-0,1% Sc é apresentada na Figura 4.8 a seguir. O gráfico aponta para uma maior fração da fase  $\alpha$ -Al, cerca de 0,88 mol, e aproximadamente 0,11 mol da fase  $\beta$ -Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub>. Essa fração pode ser maior quando atingida à temperatura ambiente, como sugerido pela região destacada (aumentada) no gráfico. Como

anteriormente, as fases  $Al_3Sc$  e  $Al_{13}Fe_4$  não ultrapassam 0,01 mol na soma de suas frações volumétricas.

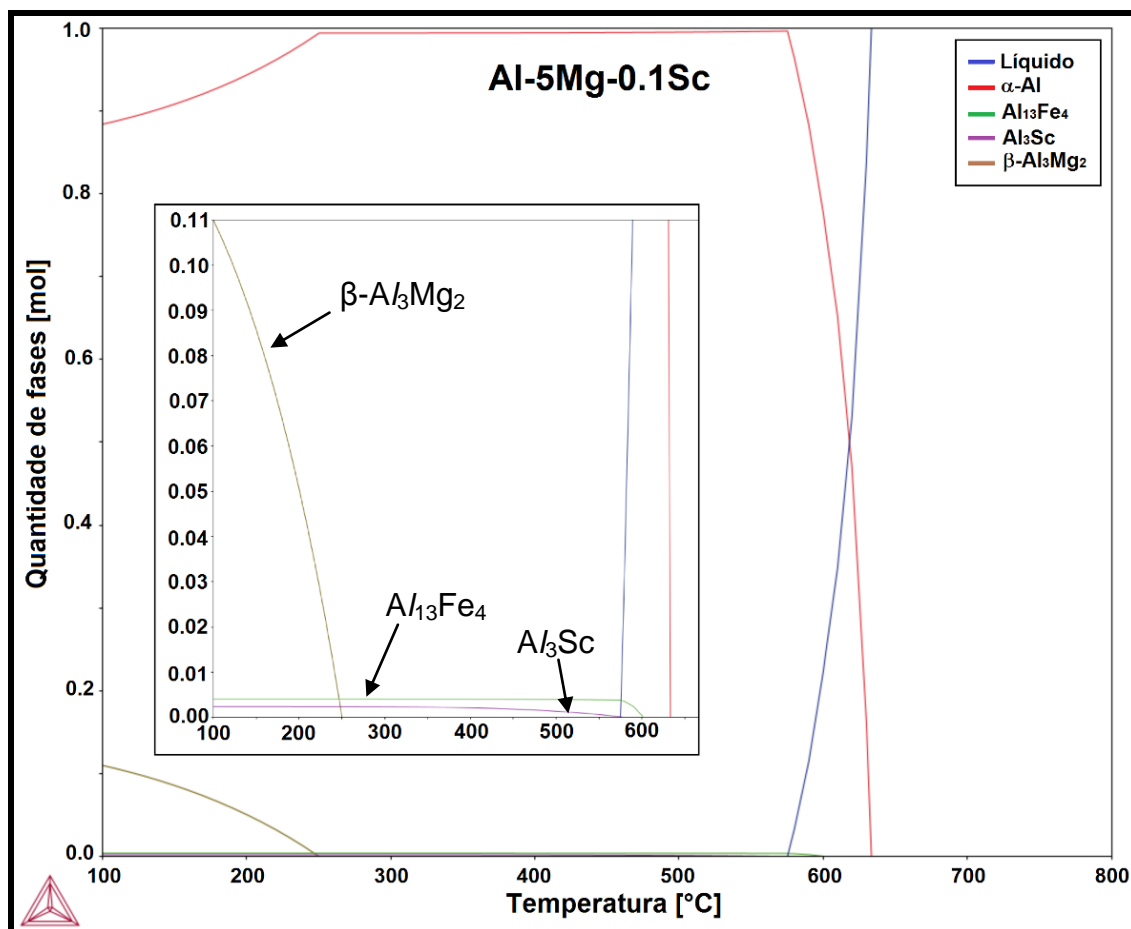


Figura 4.8 - Evolução das frações mássicas das fases em função da temperatura para a liga Al-5% Mg-0,1% Sc a partir do estado líquido. Fonte: Thermo-Calc®.

Para a liga Al-10% Mg-0,1% Sc a evolução da fração mássica como função da temperatura é apresentada na Figura 4.9 abaixo. As curvas indicam a fração da fase  $\alpha-Al$  em torno de 0,74 mol, e de aproximadamente 0,25 mol da fase  $\beta-Al_3Mg_2$ , que pode ser um pouco maior à temperatura ambiente. Como para as duas ligas discutidas anteriormente, as fases  $Al_3Sc$  e  $Al_{13}Fe_4$  não ultrapassam 0,01 mol somando suas frações volumétricas.

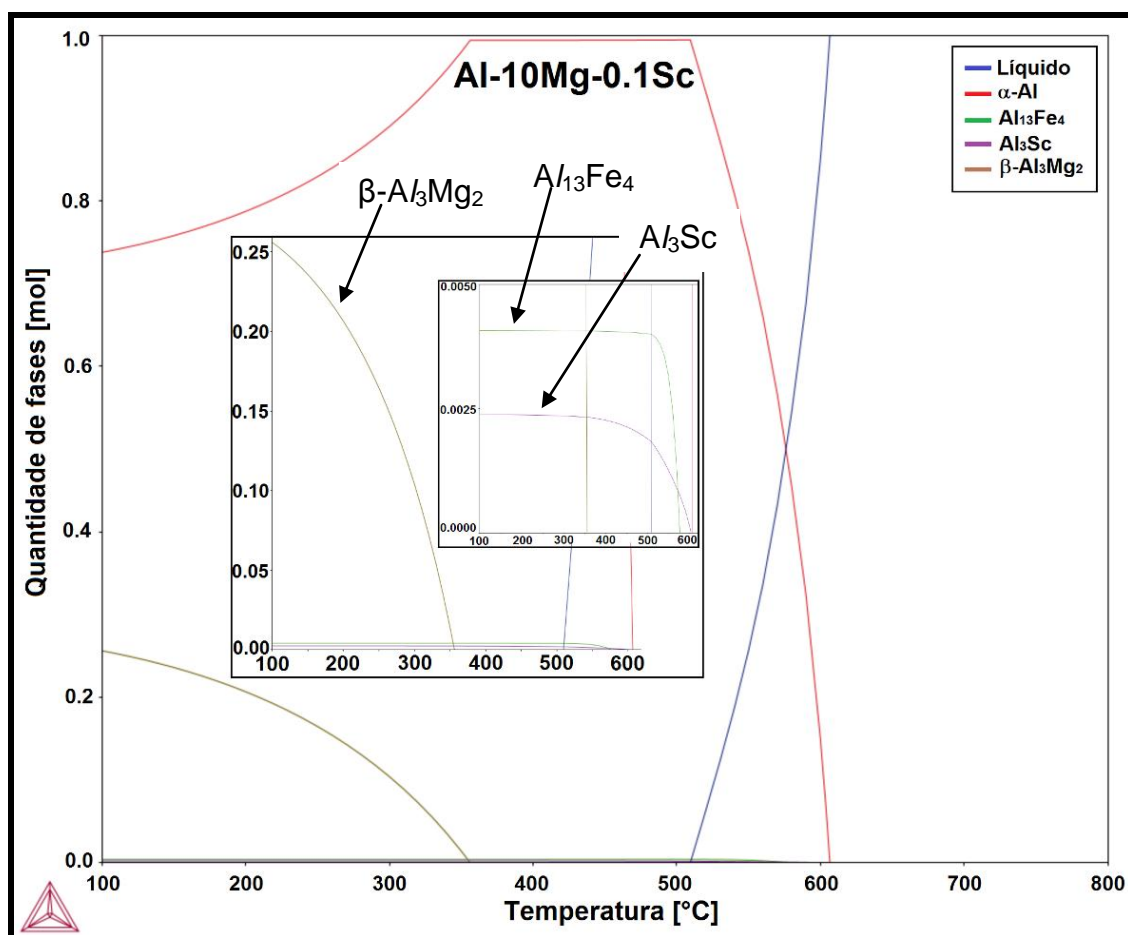


Figura 4.9 - Evolução das frações mássicas das fases em função da temperatura para a liga Al-10% Mg-0,1% Sc a partir do estado líquido. Fonte: Thermo-Calc®.

Em termos das frações volumétricas calculadas, as análises da evolução das frações mássicas com a temperatura apresentadas nas Figuras 4.6, 4.7 e 4.8 foram condizentes com o esperado à luz das composições das ligas. Proporcionalmente, com o aumento de teor de Mg houve aumento da fração volumétrica da fase  $\beta\text{-Al}_3\text{Mg}_2$  em relação às demais fases. A precipitação dessa fase ocorreu em temperaturas muito próximas, quais sejam: 451,8 °C (3 %p. Mg) a 450,7 °C (5%p. de Mg e 10 %p. de Mg), como indicam os perfis de Scheil para as ligas (ver Figura 4.4, Figura 4.5 e Figura 4.6). No entanto, segundo esses mesmos perfis, o aumento do teor de Mg reduziu a temperatura *liquidus* (644 °C, 3%p. Mg; 606,7 °C, 10 %p. de Mg); aumentou a temperatura de início de precipitação do  $\text{Al}_3\text{Sc}$  (594,7 °C, 3%p. Mg; 591,4, 5 %p. Mg; 604,6 °C, 10 %p. Mg) sendo a temperatura de término de precipitação mantida em



torno de 543 °C, aumentando, portanto, o intervalo de precipitação, o que pode ter impactado a distribuição de fase secundária na microestrutura resultante. Com o aumento do teor de Mg também foi apontada uma redução na temperatura de início de precipitação da fase  $Al_{13}Fe_4$  (609 °C, 3%p. Mg; 575,3 °C, 10 %p. Mg). Frações de fase líquida permaneceram até temperaturas entre 450,6 e 450,7 °C.

Nas seções seguintes, serão apresentados os resultados obtidos por meio de técnicas experimentais que foram empregadas para a análise das três composições das ligas Al-Mg-Sc os quais serão comparados aos calculados pelo software Thermo-Calc® em termos de temperatura e fases previstas.

#### 4.2 DSC e curvas de resfriamento

As temperaturas *liquidus* experimentais obtidas por calorimetria exploratória diferencial (DSC) para as ligas Al-Mg-Sc estudadas foram muito próximas às temperaturas *liquidus* calculadas usando o método CALPHAD. Na Figura 4.10 são apresentadas as curvas de resfriamento obtidas por DSC para as três ligas Al-Mg-Sc. A maior diferença entre a temperatura simulada e a experimental foi de 4,4 °C para a liga Al-10% Mg-0,1% Sc e a menor diferença foi de 0,8 °C para a liga Al-3% Mg-0,1% Sc.

Essa análise garantiu a confirmação das ligas produzidas, as quais foram submetidas em seguida ao processo de solidificação direcional.

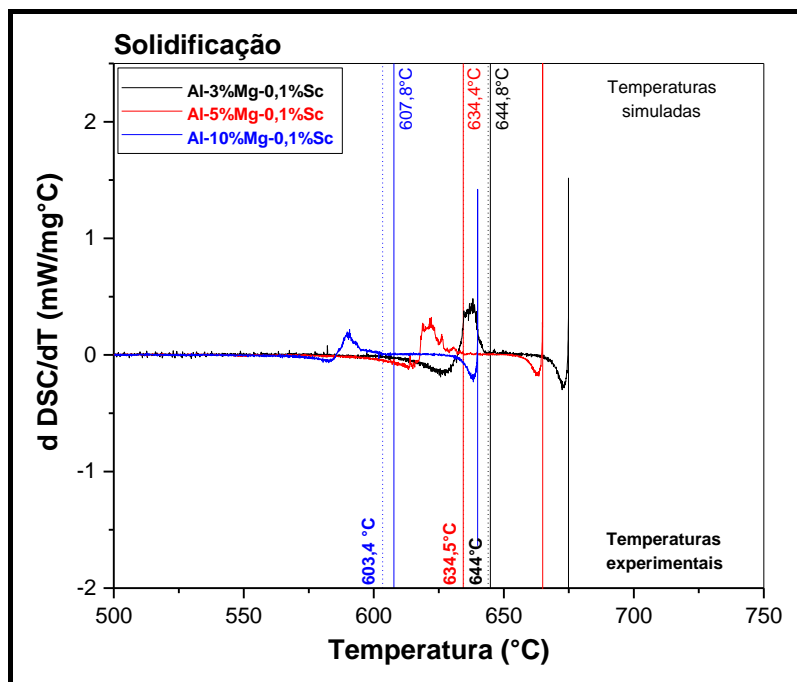


Figura 4.10 - Curvas de resfriamento obtidas por DSC para as ligas Al-Mg-Sc.

As Figuras 4.11, 4.12 e 4.13, a seguir, mostram os perfis térmicos obtidos durante a solidificação direcional das ligas Al-3% Mg-0,1% Sc, Al-5% Mg-0,1% Sc e Al-10% Mg-0,1% Sc, respectivamente, considerando o conjunto de termopares ao longo da lingoteira para a aquisição dos dados temperatura x tempo. Foram usados oito termopares para cada lingoteira e a posição de cada um deles a partir da base é indicada na legenda dos gráficos de perfis térmicos de cada liga. Como esperado de acordo com a montagem do aparato de solidificação, pode ser observado pelas curvas dos perfis térmicos que quanto mais distante da chapa base (região de extração de calor) mais tempo foi necessário para a liga atingir a temperatura *liquidus* ( $T_L$ ). Isso se deve à formação de camadas sólidas da base para o topo do lingote, as quais reduzem a magnitude do fluxo de calor fluindo pela base do sistema. Para todas as montagens de lingoteira, o termopar mais próximo da chapa base foi identificado como T1 e o mais distante como T8. Logo, a magnitude da extração de calor obedece a seguinte ordem:  $T1 > T2 > T3 > T4 > T5 > T6 > T7 > T8$ . Como consequência a ser demonstrada nas seções posteriores, as regiões associadas à maior extração de calor, ou em outras palavras, maior taxa resfriamento ( $T_R$ ), devem apresentar microestruturas mais refinadas, ao

passo que àquelas regiões submetidas à menores  $T_R$  irão apresentar microestruturas mais grosseiras.

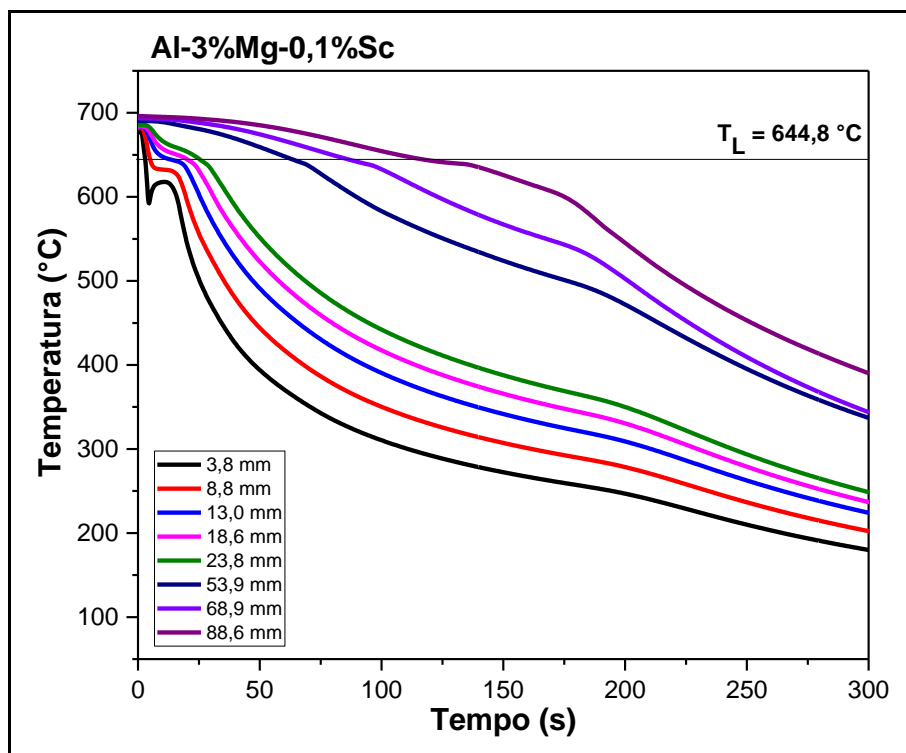


Figura 4.11 - Perfis térmicos durante a solidificação da liga Al-3% Mg-0,1% Sc.

Uma queda abrupta na temperatura foi registrada pelo primeiro termopar para a liga Al-3% Mg-0,1% Sc e Al-10% Mg-0,1% Sc. Após uma curta fração de tempo a temperatura aumenta novamente e depois volta a cair de forma contínua até cessar o resfriamento. Essa queda abrupta é um fenômeno conhecido por recalescência que pode ocorrer quando da formação da zona pastosa (*mushy zone*) na transição do estado líquido para o sólido, que é acompanhada, inicialmente, pela diminuição da entalpia do líquido e, conseqüentemente, da temperatura abaixo da  $T_L$  [78].

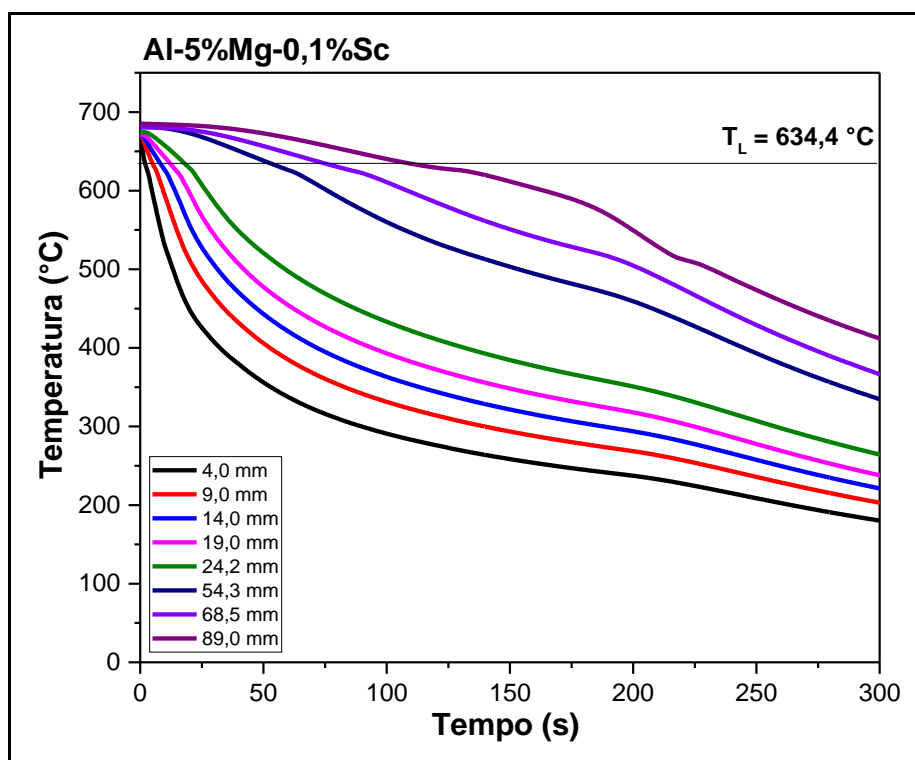


Figura 4.12 - Perfis térmicos durante a solidificação da liga Al-5% Mg-0,1% Sc.

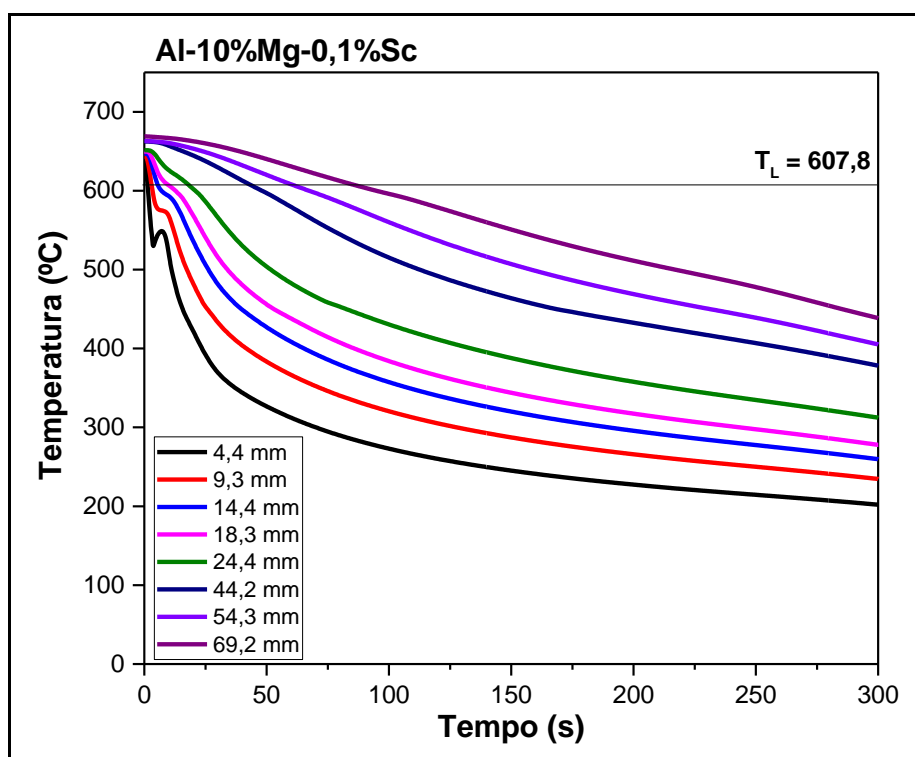


Figura 4.13 - Perfis térmicos durante a solidificação da liga Al-10% Mg-0,1% Sc.

Os perfis térmicos apresentados foram utilizados como base experimental para a derivação dos parâmetros térmicos de solidificação, quais sejam: velocidade de solidificação ( $V_L$ ) e taxa de resfriamento ( $T_R$ ), que serão apresentados e discutidos na seção 4.3, a seguir.

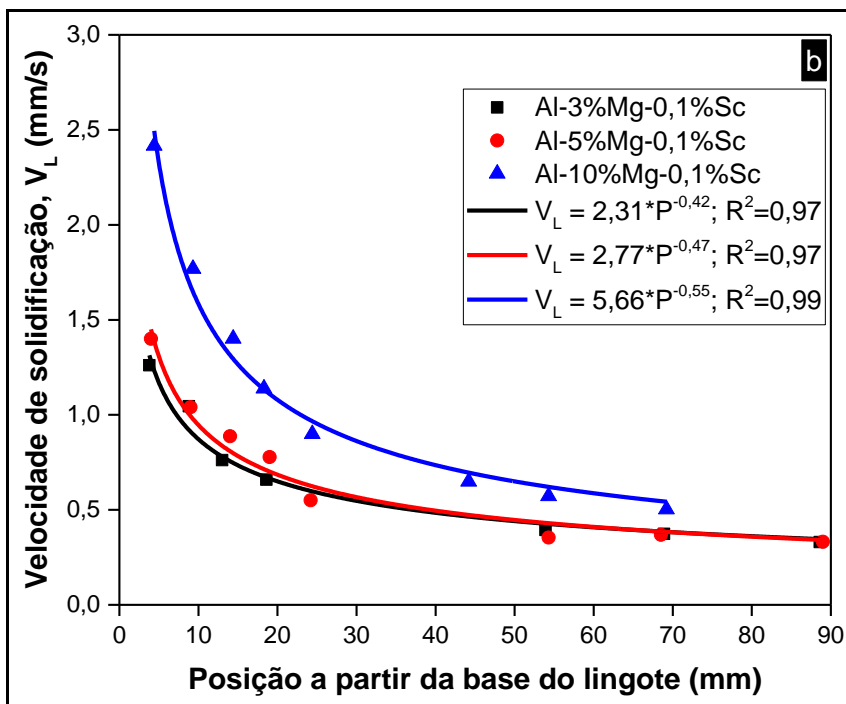
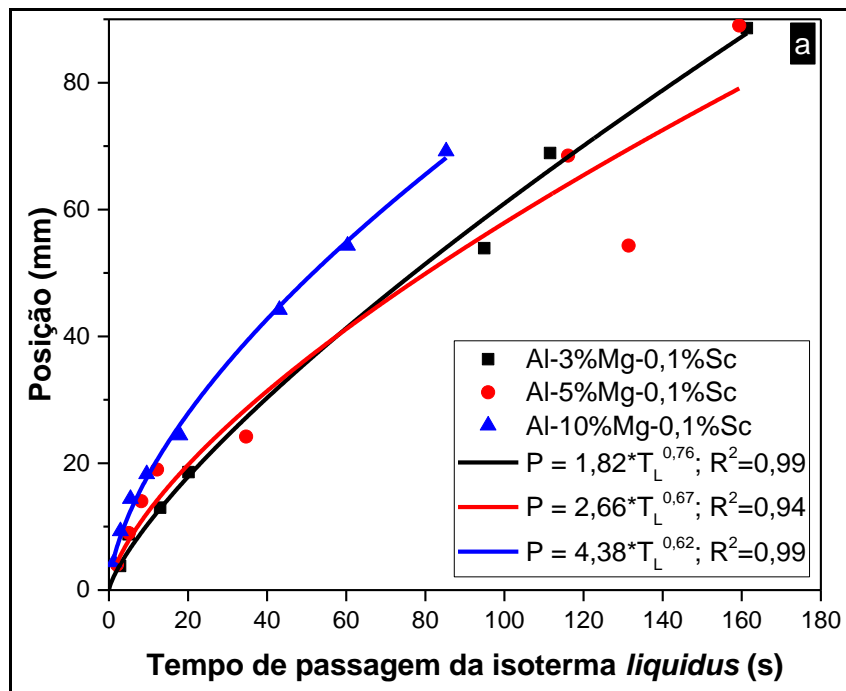
### 4.3 Parâmetros térmicos de solidificação nas amostras SD

Os parâmetros térmicos de solidificação das ligas Al-Mg-Sc estudadas são apresentados na Figura 4.14. Pelas análises das curvas da Figura 4.14 a, é possível perceber que o tempo de passagem da isoterma *liquidus* é menor para qualquer posição do lingote da liga contendo maior teor de Mg, o que é um indício da velocidade de solidificação ( $V_L$ ) superior para essa liga.

A velocidade de solidificação ( $V_L$ ) das ligas Al-3% Mg-0,1% Sc e Al-5% Mg-0,1% Sc são muito próximas, sendo  $V_L$  ligeiramente superior para a liga Al-5% Mg-0,1% Sc nas posições iniciais do lingote, até cerca de 40 mm (Figura 4.14 b). Com relação à taxa de resfriamento ( $T_R$ ) o comportamento é o oposto, nas posições iniciais do lingote, inferior a 10 mm, a liga Al-3% Mg-0,1% Sc apresenta maior  $T_R$  (Figura 4.14 c). Já no caso da liga Al-10% Mg-0,1% Sc, tanto  $V_L$  e quanto  $T_R$  são maiores para qualquer posição a partir da base do lingote (Figura 4.14 b e Figura 4.14 c).

A condutância térmica no contato entre o metal e molde é influenciada principalmente pelo intervalo de solidificação, pelas propriedades termofísicas e pela fluidez do metal fundido [79,80]. Estes fatores desempenham um papel crucial na história térmica durante o processo de solidificação. A análise dos resultados do CALPHAD revelou que o intervalo de solidificação diminuiu na condição fora do equilíbrio (Scheil) com o aumento do teor de Mg. De acordo com Loper [81], o aumento no teor de Mg de 0 para 2 % em peso reduziu a fluidez, enquanto um acréscimo adicional de Mg de 2 % para 36% em peso aumentou linearmente a fluidez. Portanto, a liga com maior teor de Mg (Al-10% Mg-0,1% Sc) permanece mais fluida, favorecendo um melhor contato entre metal e molde. Conseqüentemente, taxas de resfriamento mais elevadas foram observadas (Figura 4.14 c) para esta liga.

As faixas  $V_L$  e a  $T_R$  obtidas nos experimentos de solidificação direcional das ligas Al-Mg-Sc aqui discutidas foram da ordem de 0,34 mm/s a 2,51 mm/s e de 0,19 K/s a 33,58 K/s, considerando as posições onde estavam dispostos os termopares.



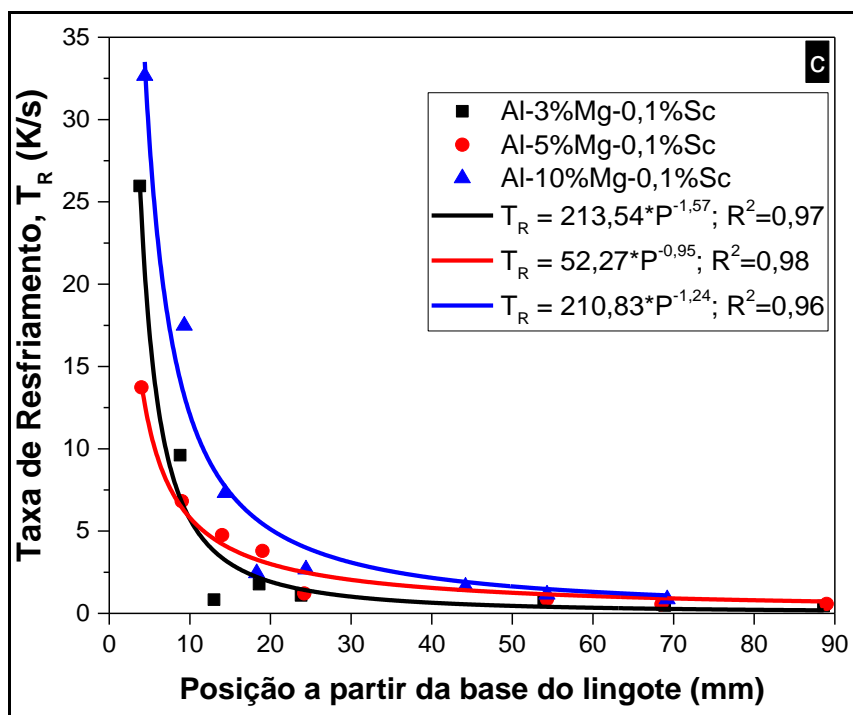


Figura 4.14 - (a) Deslocamento da isoterma *liquidus* resultando em correlação posição do termopar x tempo, (b) variação da velocidade ou avanço da isoterma *liquidus*, e (c) evolução da taxa de resfriamento a partir da base refrigerada para as ligas Al-3, -5, -10% Mg-0,1% Sc.

A Tabela 4.1 apresenta um detalhamento de  $V_L$  e  $T_R$  para cada uma das ligas considerando a primeira e última posição do termopar no lingote solidificado direcionalmente.

Tabela 4.1 - Máximas e mínimas velocidades de solidificação ( $V_L$ ) e taxas de resfriamento ( $T_R$ ) das ligas Al-Mg-Sc solidificadas direcionalmente.

Liga	Posição (mm)	$V_L$ (mm/s)	$T_R$ (K/s)
Al-3Mg-0,1Sc	3,8	1,32	26,3
	88,6	0,35	0,2
Al-5Mg-0,1Sc	4,0	1,44	14,0
	89,0	0,34	0,7
Al-10Mg-0,1Sc	4,4	2,51	33,6
	69,2	0,55	1,1

Como indicado acima pelas curvas relativas aos parâmetros térmicos e pela Tabela 4.3.1, as ligas Al-Mg-Sc objeto de estudo desse trabalho que foram solidificadas direcionalmente experimentaram uma variação de  $T_R$ . É esperado que uma variação de  $T_R$  dessa ordem exerça impacto na magnitude dos

parâmetros microestruturais, tais quais o espaçamento dendrítico primário ( $\lambda_1$ ), o espaçamento dendrítico secundário ( $\lambda_2$ ) e o espaçamento celular ( $\lambda_c$ ) [82, 83, 84, 85, 86]. Em consequência das diferentes  $T_R$ , os lingotes solidificados apresentaram diferentes microestruturas e morfologias ao longo da direção longitudinal dos lingotes. Na próxima seção, serão apresentadas e discutidas as macroestruturas, microestruturas e morfologias das ligas Al-Mg-Sc estudadas pelo processo SD.

#### 4.4 Microestruturas e morfologias nas amostras SD

Do ponto de vista macroestrutural, é comum que os lingotes obtidos por solidificação direcional apresentem macroestrutura com grãos colunares [58, 85, 86, 87]. Esse tipo de macroestrutura pode ser observado na Figura 4.15 de modo mais proeminente em praticamente toda extensão do lingote da liga Al-3% Mg-0,1% Sc, no lingote da liga Al-5% Mg-0,1% Sc e na porção inferior entre a base do lingote até a região indicada por TCE (Transição colunar/equiaxial) da liga Al-10% Mg-0,1% Sc, que será discutida posteriormente, tendo em vista que essa transição coincidiu com uma transição micromorfológica de células para dendritas: TCD. Acima da linha tracejada indicativa da TCE são observados grãos equiaxiais até a porção final do lingote.

Para a liga com maior teor de Mg, observou-se que, ao reduzir o gradiente térmico de baixo para cima, a segregação dos solutos durante o processo de solidificação resultou no acúmulo de solutos nas pontas das células/dendritas. A diminuição do gradiente térmico e a segregação de solutos geraram áreas suficientemente sub-resfriadas, impedindo o crescimento dos grãos colunares, e favorecendo o surgimento de novos grãos equiaxiais [86, 87, 88].

A microestrutura das regiões destacadas pelas letras 'a', 'b', 'c', 'd', 'e' e 'f', na Figura 4.15 foi observada por Microscopia Óptica (MO) e as micrografias correspondentes são apresentadas na Figura 4.16. Microestrutura como morfologia dendrítica pode ser observada na micrografia da liga Al-3% Mg-0,1% Sc, Figura 4.16 (a), enquanto que para a mesma liga em uma posição



mais próxima da base do lingote, a microestrutura é composta por células e dendritas, Figura 4.16 (b). Para ambas regiões 'c' e 'd' destacadas na macroestrutura do lingote da liga Al-5% Mg-0,1% Sc, células são observadas conforme Figura 4.16 (c,d). A região 'd' é constituída por células mais refinadas que aquelas observadas na região 'c' do lingote como consequência das maiores taxas de resfriamento associadas com a região 'd'. Enquanto as microestruturas das ligas Al-3% Mg-0,1% Sc e Al-5% Mg-0,1% Sc apresentaram células e dendritas orientadas com a direção da extração de calor, as células e as dendritas observadas nas posições 'e' e 'f' do lingote da liga Al-10% Mg-0,1% Sc não cresceram segundo essa orientação, com destaque para a presença de dendritas equiaxiais, Figura 4.16 (e), e células em direções aleatórias, Figura 4.16 (f).

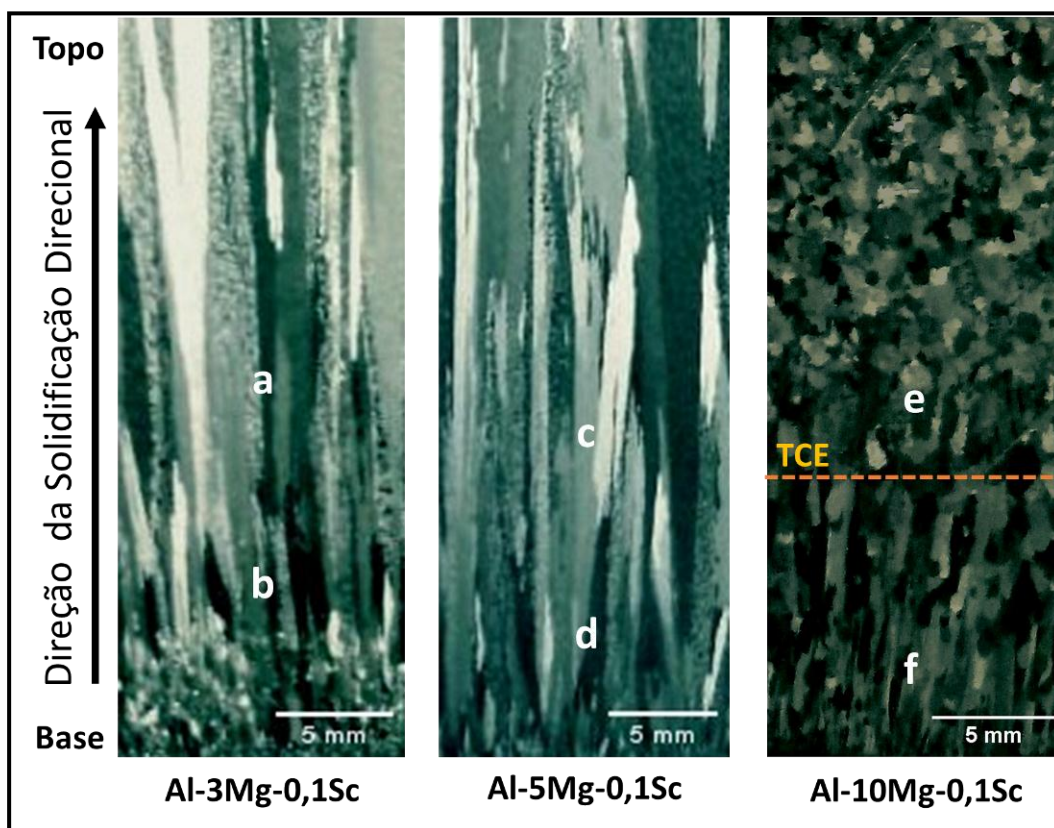


Figura 4.15 - Macroestruturas das ligas Al-Mg-Sc solidificadas direcionalmente.

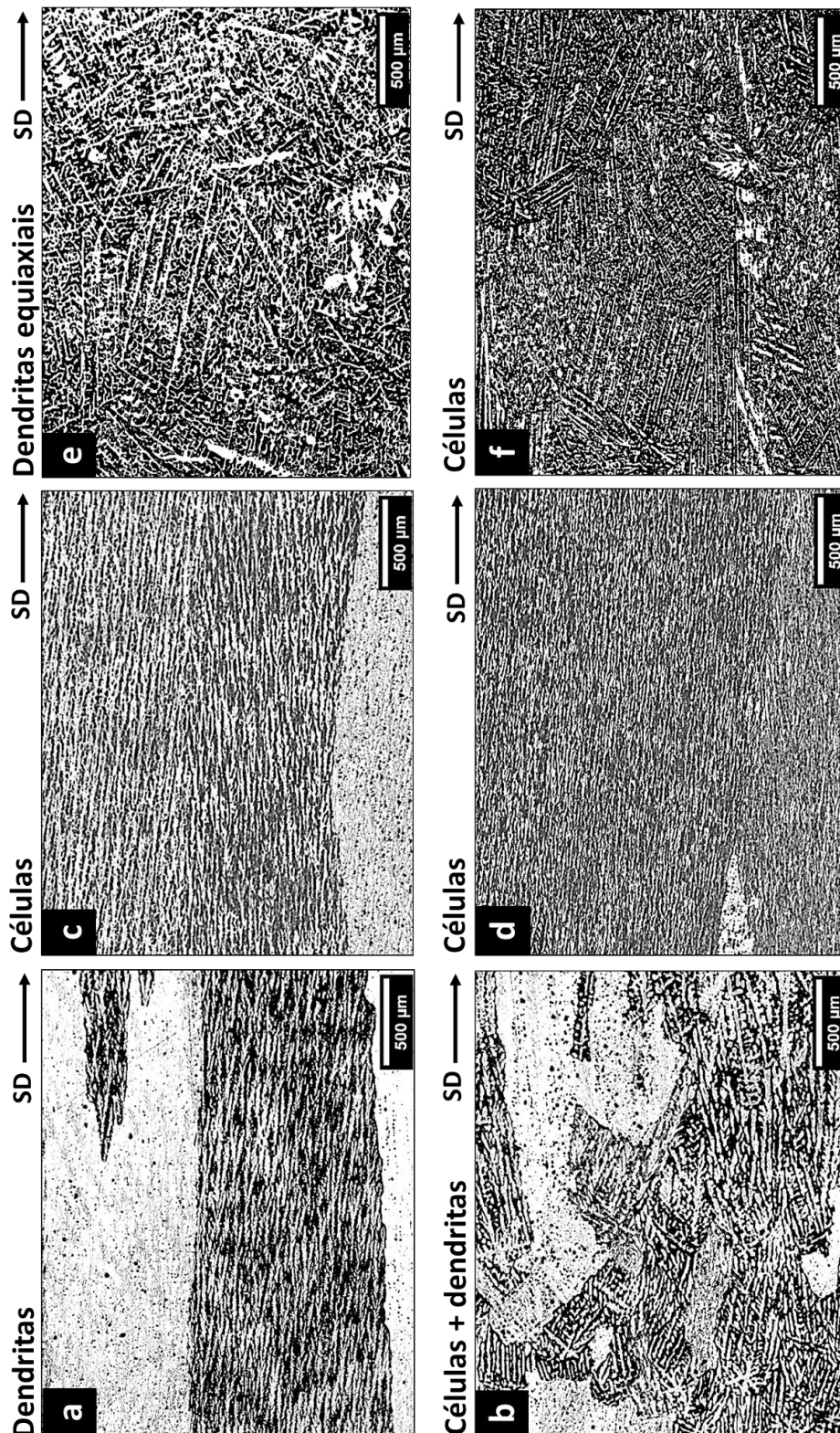


Figura 4.1 - Micrografias da liga Al-3% Mg-0,1% Sc (a,b), Al-5% Mg-0,1% Sc (c,d) e Al-10% Mg-0,1% Sc (e,f) correspondentes às regiões destacadas na Fig. 4.15. As setas em cada imagem indicam a direção de crescimento.

A Figura 4.17 oferece uma melhor compreensão dessas morfologias e transições, mostrando imagens representativas ampliadas. Transições de células para dendritas (TCD's) foram caracterizadas como áreas onde dendritas, células e células perturbadas coexistiam. Dendritas de  $\alpha$ -Al foram encontradas nas três ligas para velocidades de solidificação inferiores a 0,45 mm/s, iniciando especificamente seu crescimento a 0,8 mm/s para a liga Al-3% Mg-0,1% Sc, 0,45 mm/s para a liga Al-5% Mg-0,1% Sc e 1,3 mm/s para a liga Al-10% Mg-0,1% Sc. Seguindo a mesma análise, as regiões dendríticas observadas podem estar relacionadas a  $T_R < 1,2$  K/s, abrangendo as três ligas testadas. Isso é comparável ao valor relatado por Brito et al. ( $<0,8$  K/s) [89] para uma liga Al-Mg-Si. Pode-se observar que, ao contrário das suposições na literatura para sistemas metálicos [90], existem células de alta taxa de resfriamento mesmo em valores moderados de taxa de resfriamento para as ligas investigadas. Além disso, a microestrutura das chamadas células de alta velocidade no presente estudo não é tão fina quanto se poderia esperar. Quando a estrutura dendrítica alinhada e colunar da liga Al-5% Mg-0,1% Sc ( $v_L = 0,4$  mm/s na Figura 4.17 (b)) é comparada com aquela mais aleatória formada na liga Al-10% Mg-0,1% Sc ( $v_L = 0,6$  mm/s na Figura 4.17 (c)), pode-se observar que a rede dendrítica primária é mais grosseira na liga Al-10% Mg-0,1% Sc, com uma distribuição menos uniforme das fases secundárias preenchendo as áreas interdendríticas.



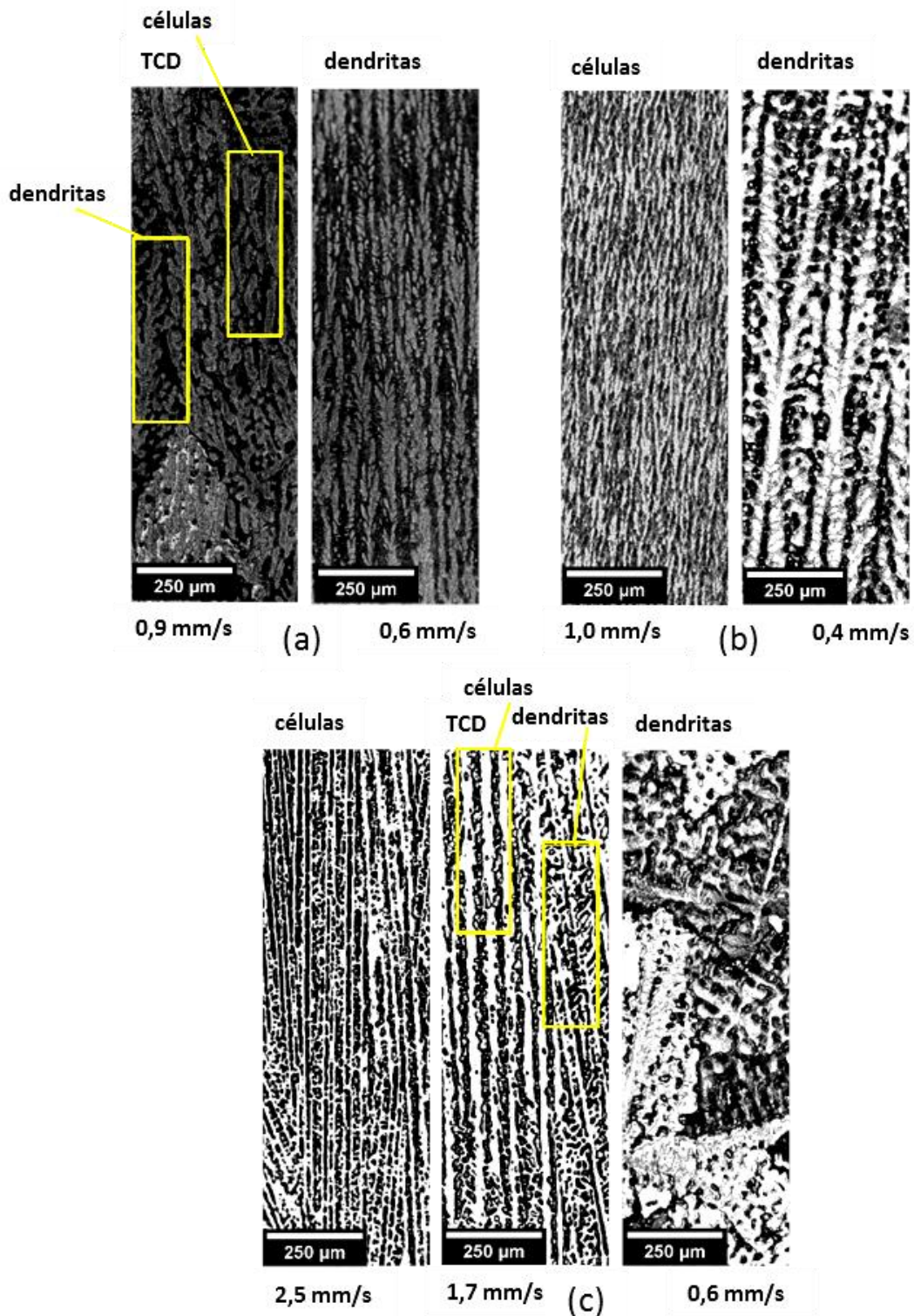


Figura 4.17 - Imagens de microscopia óptica de elevada magnificação representativas das microestruturas/morfologias das ligas (a) Al-3% Mg-0,1% Sc, (b) Al-5% Mg-0,1% Sc e (c) Al-10% Mg-0,1% Sc.

Nas Figuras 4.18, 4.19 e 4.20, a seguir, são apresentadas as micrografias das ligas Al-3% Mg-0,1% Sc, Al-5% Mg-0,1% Sc e Al-10% Mg-0,1% Sc, respectivamente, nas quais podem ser observadas as microestruturas dessas ligas. Nas imagens, podem ser comparadas as morfologias associadas a cada posição em que se localizavam os termopares nos lingotes durante a solidificação direcional. Nas posições mais próximas à base da lingoteira as taxas de resfriamento são maiores e, como consequência, uma microestrutura mais refinada foi observada. Foram observadas morfologias celulares, dendrítica e regiões de transição entre essas morfologias, denominadas regiões de transição celular-dendrítica (TCD). Na Tabela 4.2 são indicadas as morfologias observadas por posição ao longo dos lingotes.

Tabela 4.2 - Sumário das morfologias  $\alpha$ -Al observadas nas ligas Al-Mg-Sc solidificadas direcionalmente.

Al-3%Mg-0,1%Sc		Al-5%Mg-0,1%Sc		Al-10%Mg-0,1%Sc	
Taxa de resfriamento (K/s)	Morfologia $\alpha$ -Al	Taxa de resfriamento (K/s)	Morfologia $\alpha$ -Al	Taxa de resfriamento (K/s)	Morfologia $\alpha$ -Al
26,3	TCD	14,0	Celular	33,6	Celular
7,0	TCD	6,5	Celular	13,3	TCD
3,8	Dendrítica	4,3	Celular	7,7	Dendrítica
2,2	Dendrítica	3,2	Celular	5,7	Dendrítica
1,5	Dendrítica	2,5	Celular	4,0	Dendrítica
0,4	Dendrítica	1,2	Dendrítica	1,9	Dendrítica
0,3	Dendrítica	0,9	Dendrítica	1,5	Dendrítica
0,2	Dendrítica	0,7	Dendrítica	1,1	Dendrítica

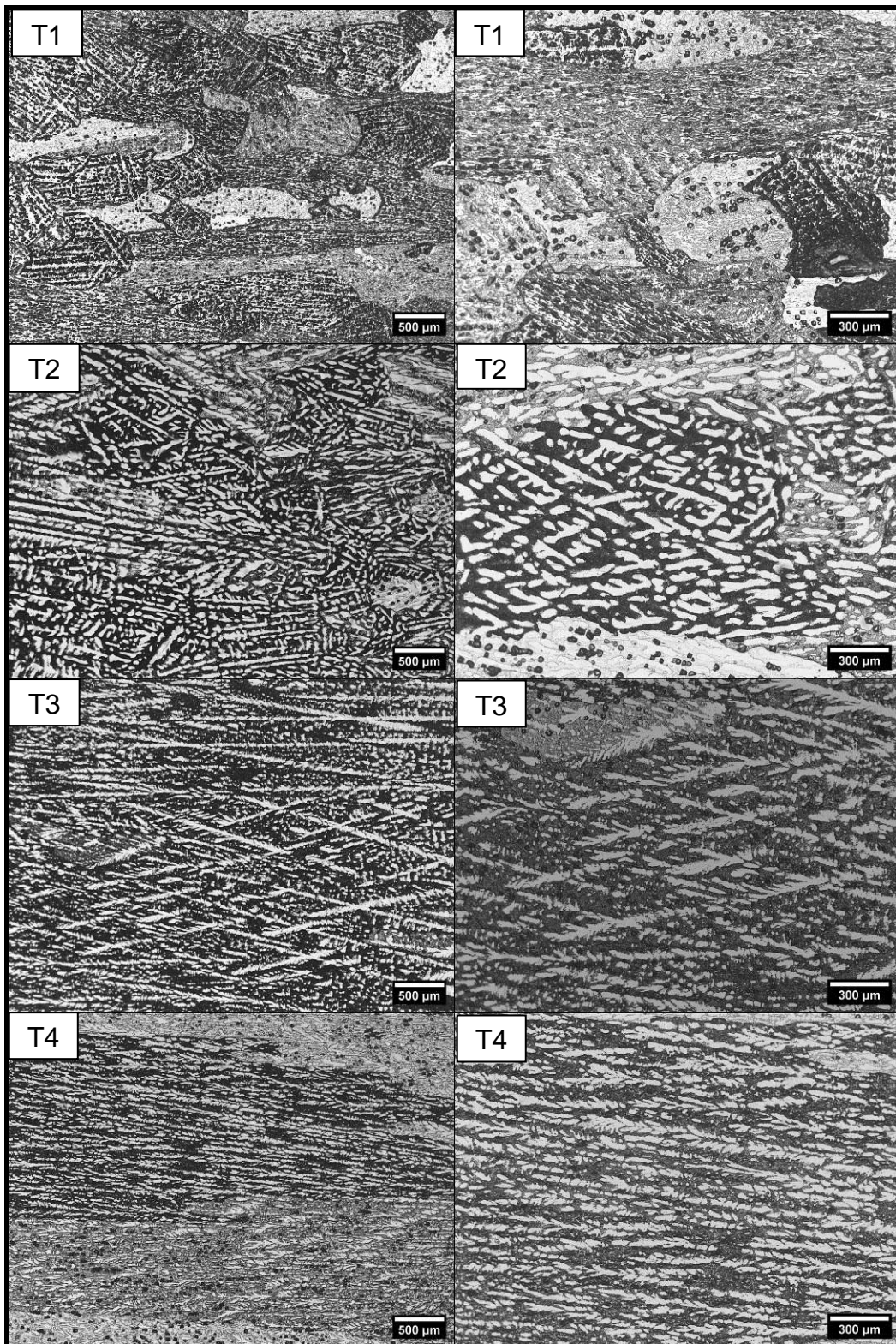


Figura 4.18 - Parte 1: Micrografias da liga Al-3% Mg-0,1% Sc nas posições dos termopares 1 (T1) a 4 (T4).



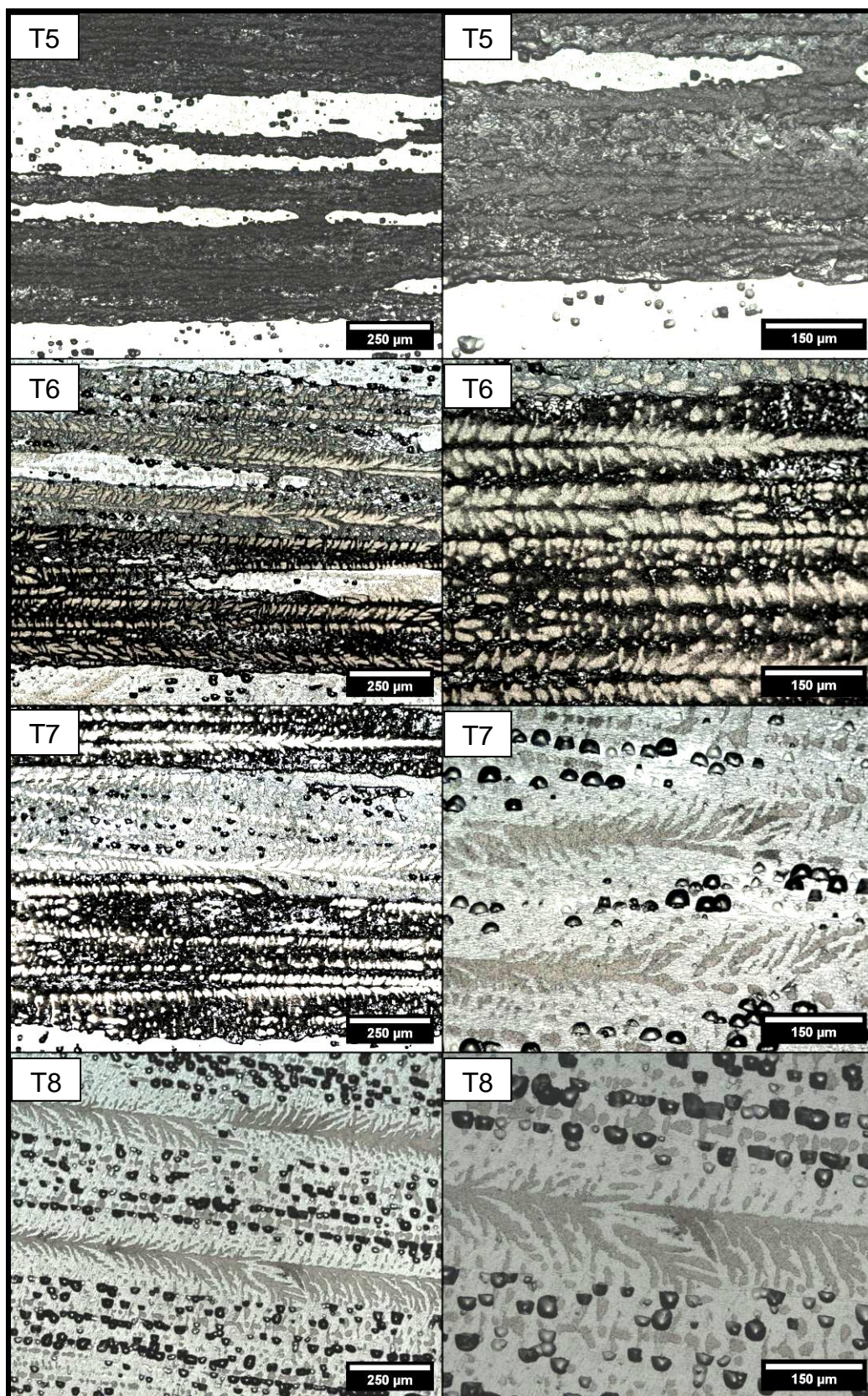


Figura 4.18 - Parte 2: Micrografias da liga Al-3% Mg-0,1% Sc nas posições dos termopares 5 (T5) a 8 (T8).



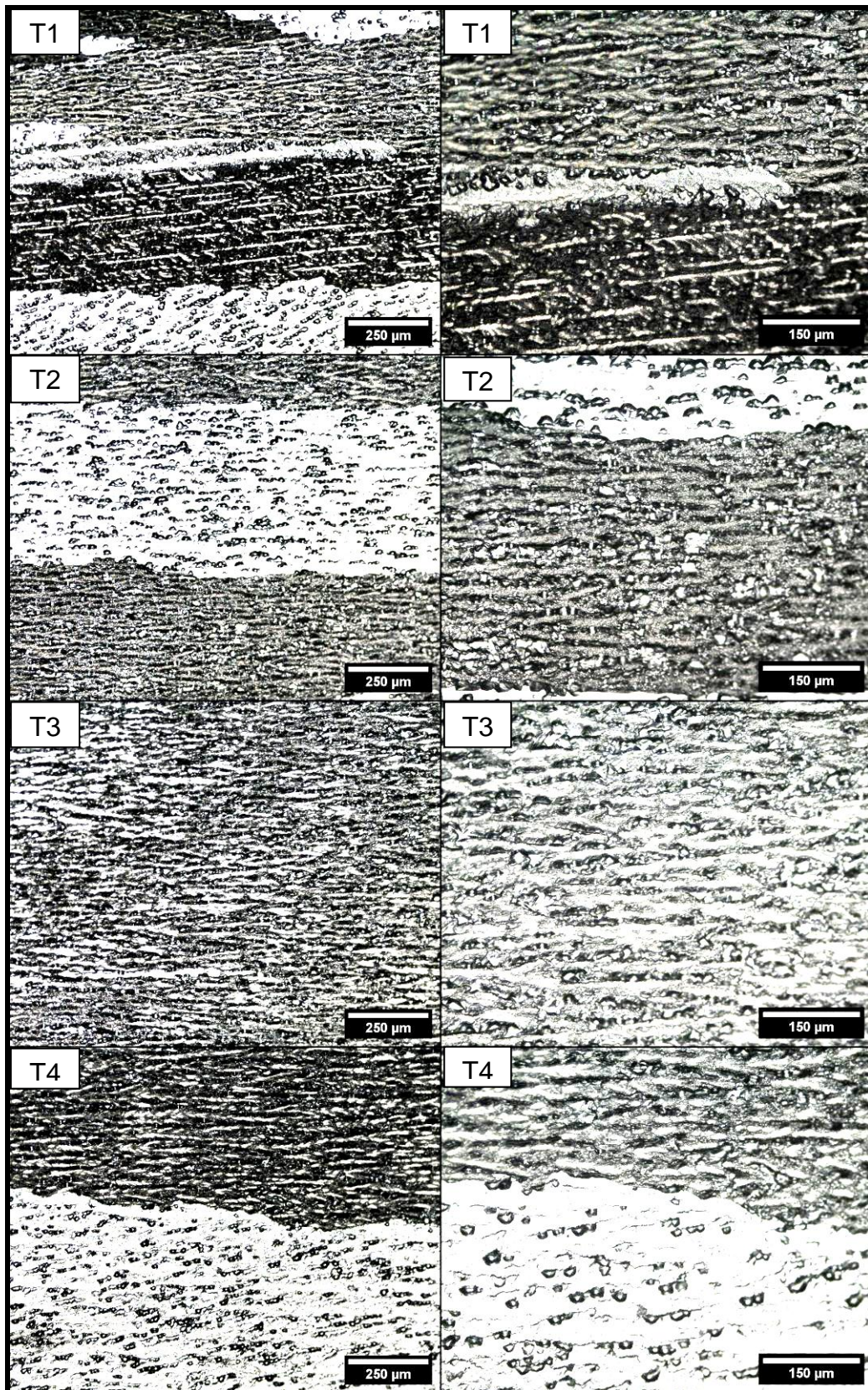


Figura 4.19 - Parte 1: Micrografias da liga Al-5% Mg-0,1% Sc nas posições dos termopares 1 (T1) a 4 (T4).



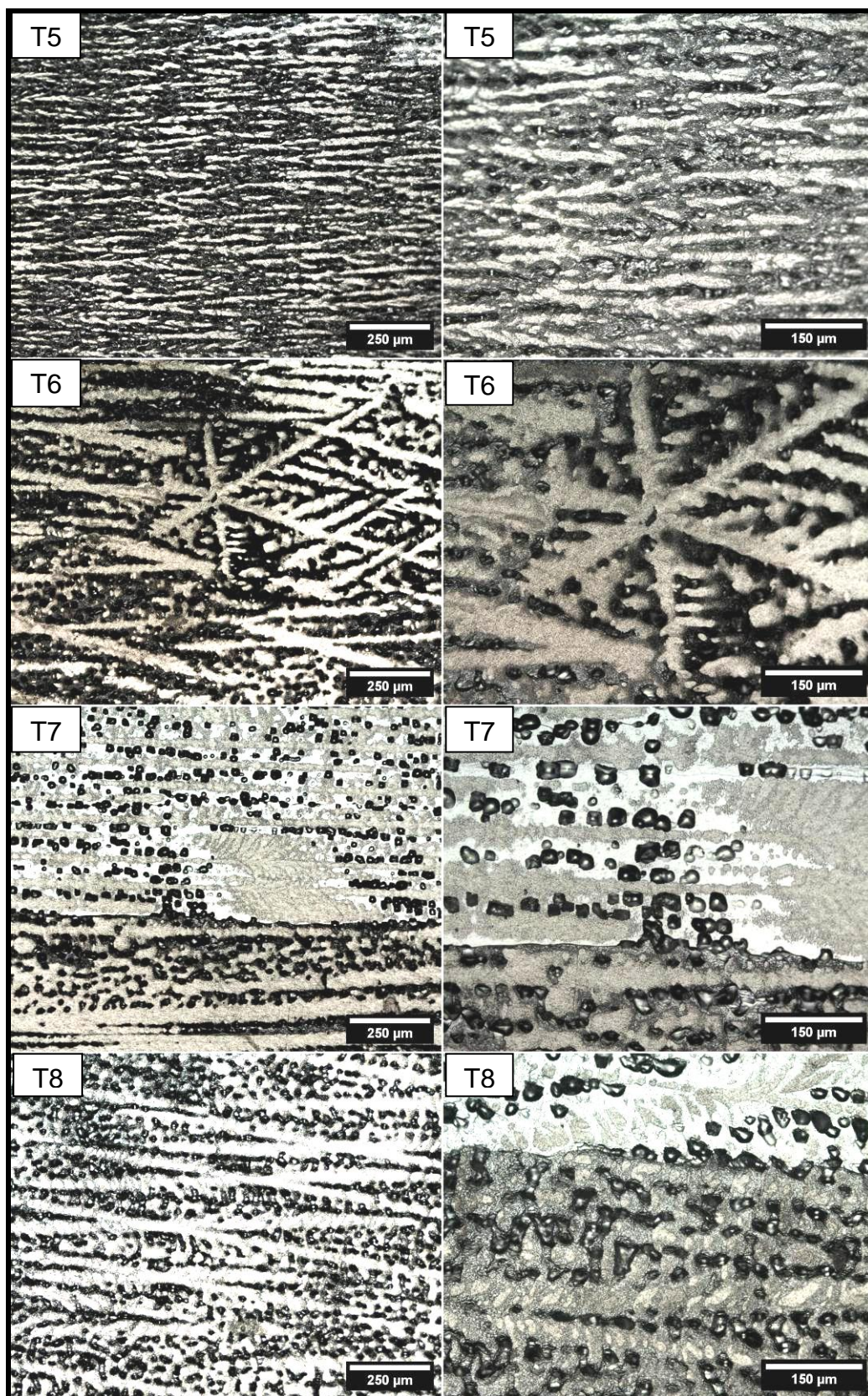


Figura 4.19 - Parte 2: Micrografias da liga Al-5% Mg-0,1% Sc nas posições dos termopares 5 (T5) a 8 (T8).



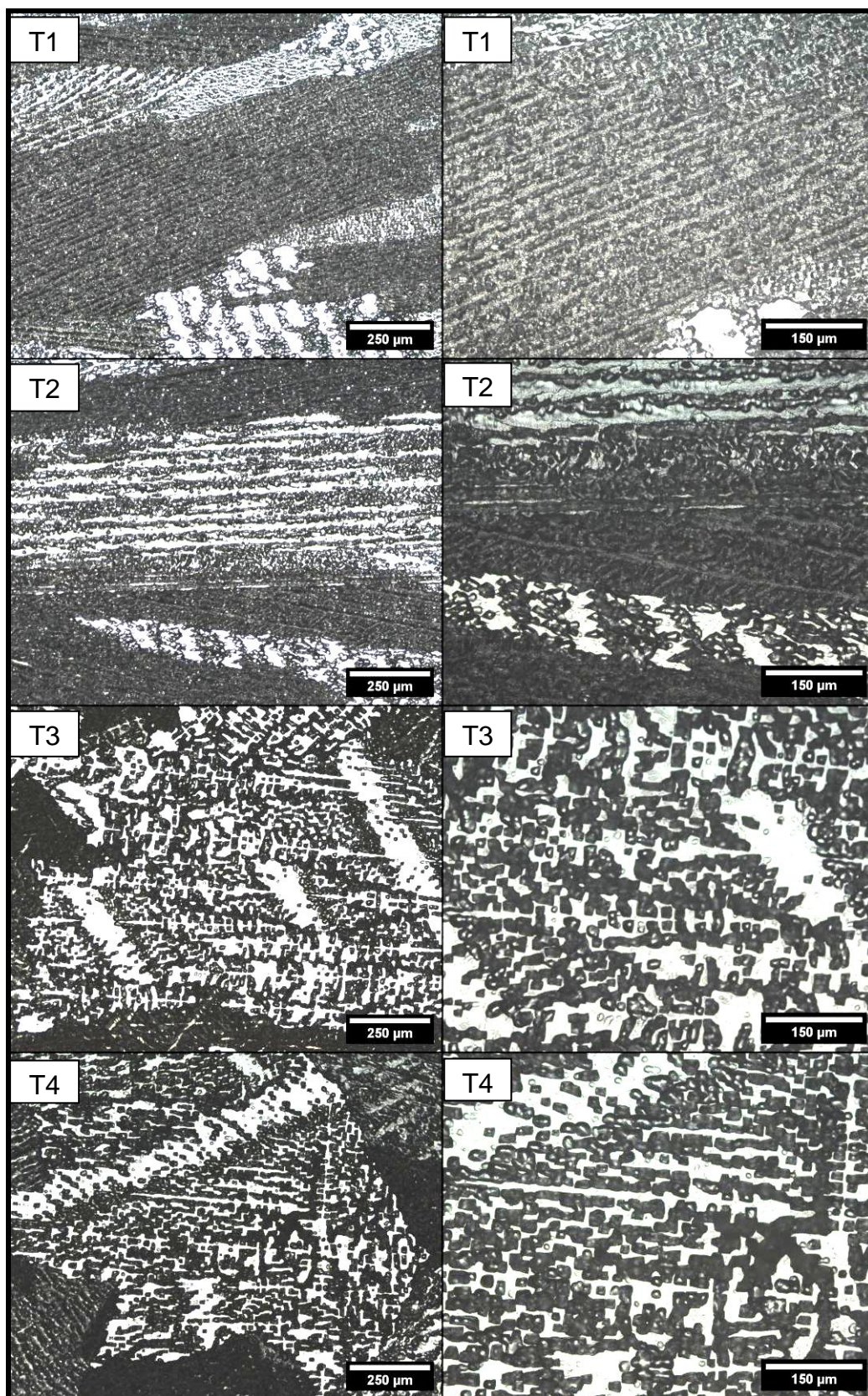


Figura 4.20 - Parte 1: Micrografias da liga Al-10% Mg-0,1% Sc nas posições dos termopares 1 (T1) a 4 (T4).



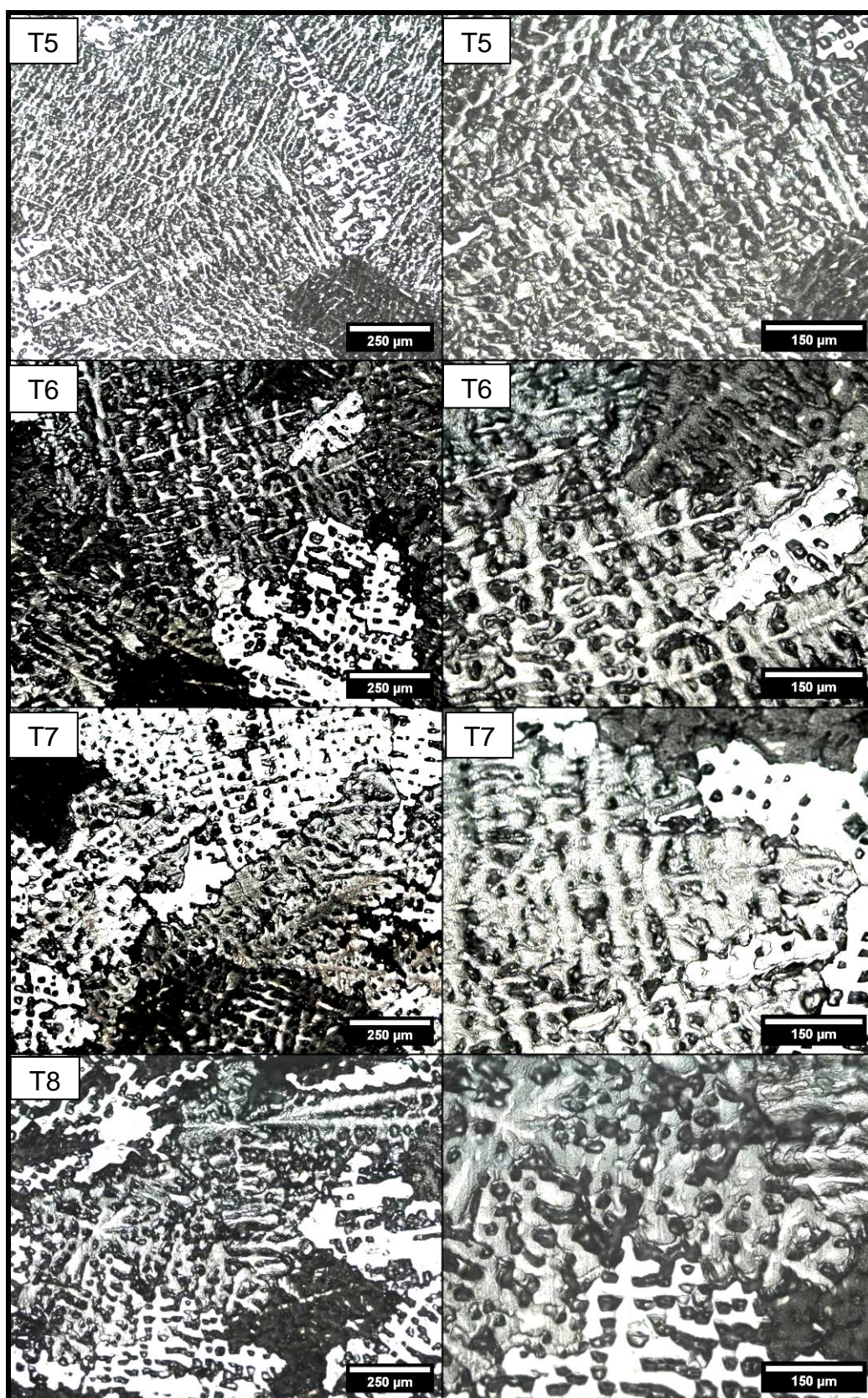


Figura 4.20 - Parte 2: Micrografias da liga Al-10% Mg-0,1% Sc nas posições dos termopares 5 (T5) a 8 (T8).

Nas micrografias apresentadas anteriormente, especialmente naquelas com menor magnificação, é possível observar a presença de grãos colunares. Nessas micrografias os grãos ficam caracterizados por pacotes de arranjos dendríticos que cresceram praticamente na mesma direção. A distinção entre os grãos pode ser percebida pela diferença de coloração na micrografia. Os grãos foram se tornando mais grosseiros à medida que a taxa de resfriamento foi diminuindo, ou seja, de T1 (grãos mais refinados) para T8 (grãos mais grosseiros).

Na Figura 4.21, 4.22, 4.23 e 4.24 são apresentadas as micrografias correspondentes às seções transversais das ligas Al(-3, -5 e -10)% Mg-0,1% Sc correspondente a regiões associadas à posição do termopar 1 (T1) e do termopar 8 (T8), respectivamente, regiões de maior e menor taxa de resfriamento registradas pelos termopares durante o processo de solidificação direcional.

Essas micrografias evidenciam claramente que as morfologias mais refinadas são aquelas formadas nas posições de mais altas taxas de resfriamento (T1 - coluna da esquerda na Figura 4.4.7), enquanto que morfologias mais grosseiras são formadas na condição de taxas de resfriamento inferiores (T8 - coluna da esquerda na mesma Figura). Com relação à liga Al-3% Mg-0,1% Sc são observados grãos com tamanho entre aproximadamente 200 e 300  $\mu\text{m}$  na micrografia relativa ao termopar T1; alguns desses grãos exibem dendritas em seu interior, enquanto em outros são observadas células. No extremo oposto (T8), tanto os grãos quanto as dendritas se apresentam em maior dimensão, com o espaçamento dendrítico primário ( $\lambda_1$ ) da ordem de 130  $\mu\text{m}$  e o espaçamento dendrítico secundário ( $\lambda_2$ ) da ordem de 36  $\mu\text{m}$ .

Já nas micrografias da seção transversal da liga Al-5% Mg-0,1% Sc o mais notável é a microestrutura celular na região de maior taxa de resfriamento (T1), com  $\lambda_c$  da ordem de 15  $\mu\text{m}$ , enquanto que na região de menor taxa de resfriamento (T8) a microestrutura observada é dendrítica, sendo  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  da ordem de 100 e 60  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Finalmente, com relação às micrografias de seção transversal dos lingotes, a liga Al-10% Mg-0,1% Sc

apresenta arranjos dendríticos claramente muito mais refinados na condição de maior taxa de resfriamento (T1) quando comparados com aqueles associados à condição de menor taxa de resfriamento registrada (T8). Na morfologia associada à posição T1, os grãos são irregulares, não equiaxiais, sendo os menores visualmente com dimensões em torno de 50  $\mu\text{m}$  ou menos, e os maiores entre cerca de 500-700  $\mu\text{m}$ , a depender da direção considerada nesse plano de visualização. Pode-se dizer que na posição oposta (T8) foram observadas dendritas grosseiras, com  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ , respectivamente, da ordem de 110 e 60  $\mu\text{m}$ .

Na seção 4.4.1, a seguir, serão apresentadas e discutidas as leis de crescimento dendrítico e celular obtidas a partir das medidas experimentais das dimensões dos parâmetros microestruturais observados nas micrografias.



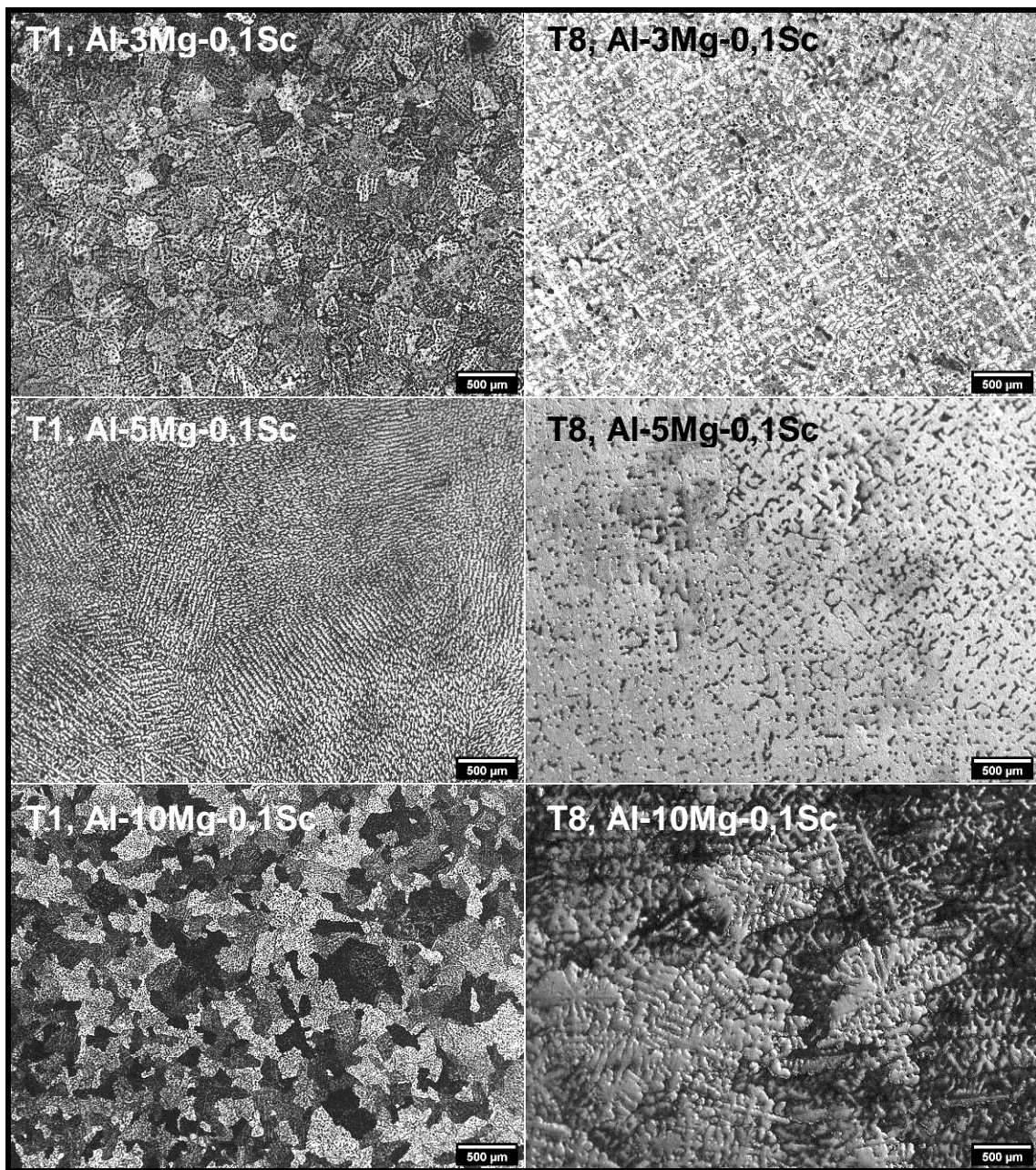


Figura 4.21 - Micrografias correspondentes às secções transversais das ligas Al-3% Mg-0,1% Sc (linha superior), Al-5% Mg-0,1% Sc (linha central) e Al-10% Mg-0,1% Sc (linha inferior) nas regiões de mais altas taxas de resfriamento (T1, esquerda) e mais baixas (T8, direita) registradas pelos termopares.

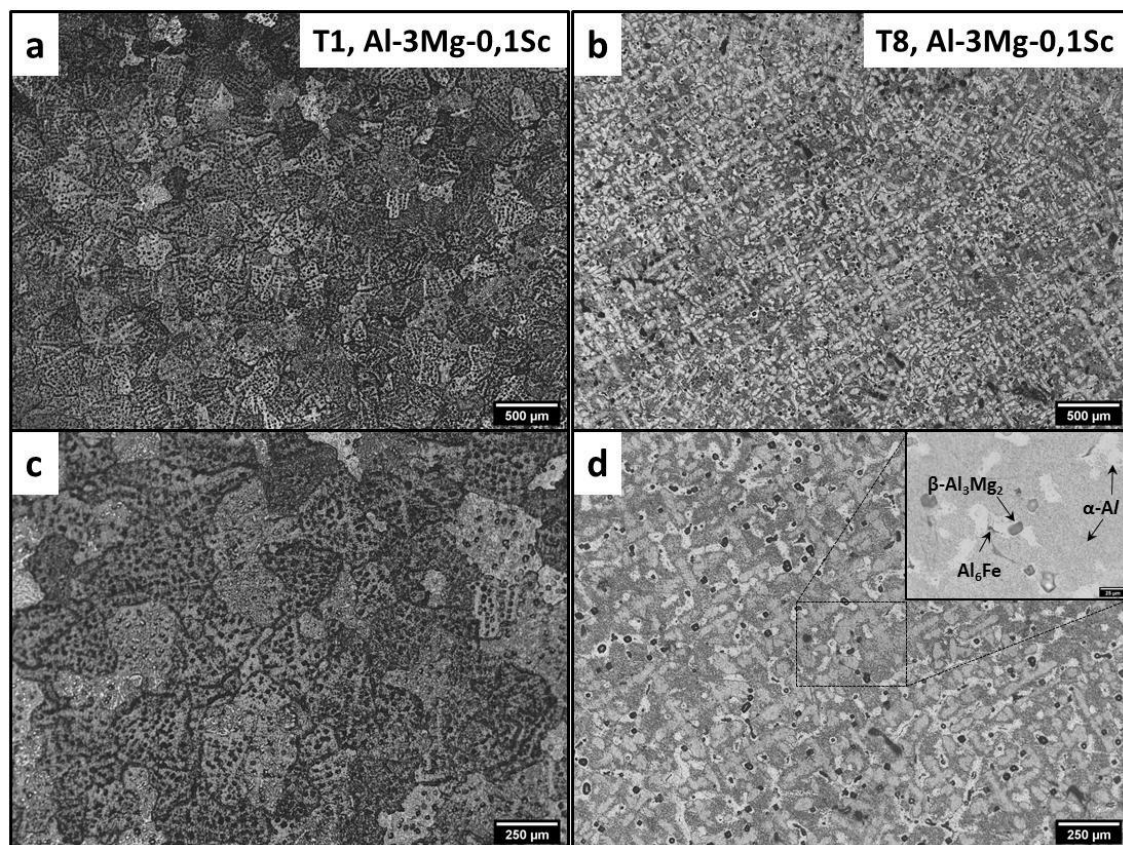


Figura 4.22 - Micrografias correspondentes às secções transversais das ligas Al-3% Mg-0,1% Sc nas regiões de mais altas taxas de resfriamento (T1, a - c) e mais baixas taxas de resfriamento (T8, b - d) registradas pelos termopares.

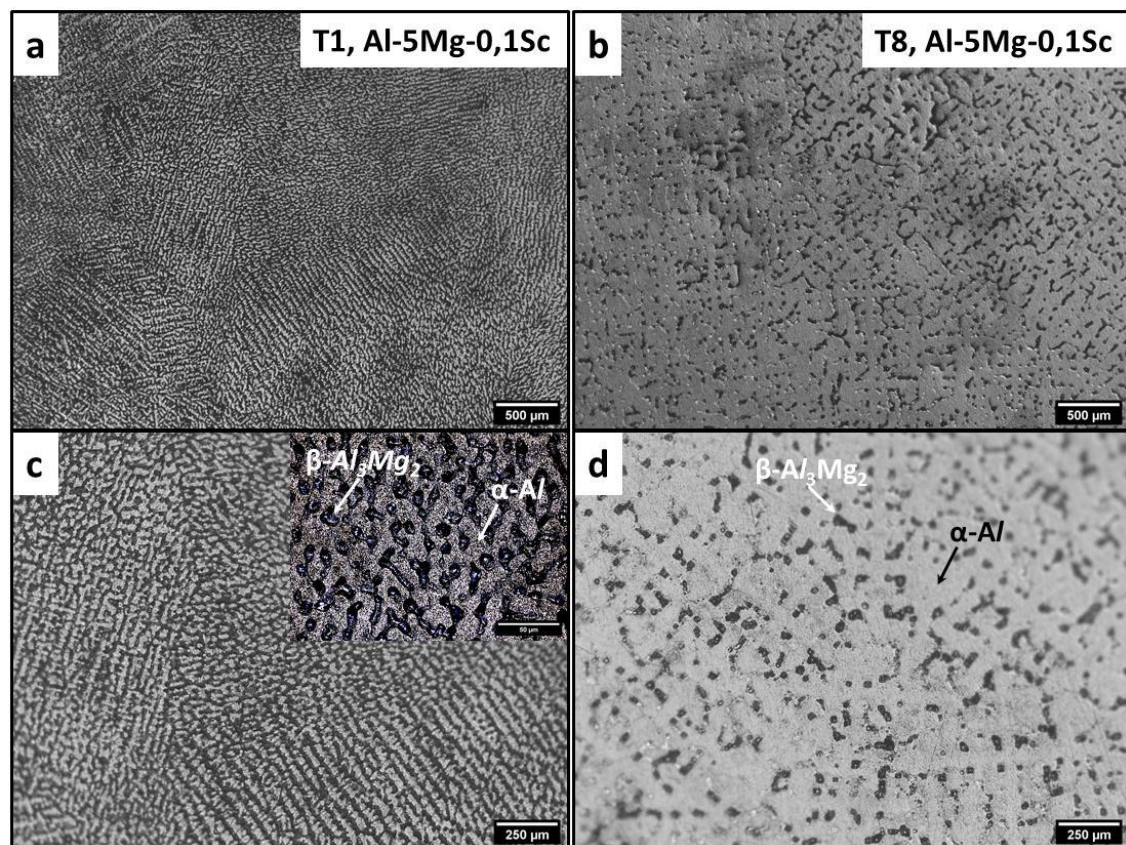


Figura 4.23 - Micrografias correspondentes às secções transversais das ligas Al-5% Mg-0,1% Sc nas regiões de mais altas taxas de resfriamento (T1, a - c) e mais baixas taxas de resfriamento (T8, b - d) registradas pelos termopares.



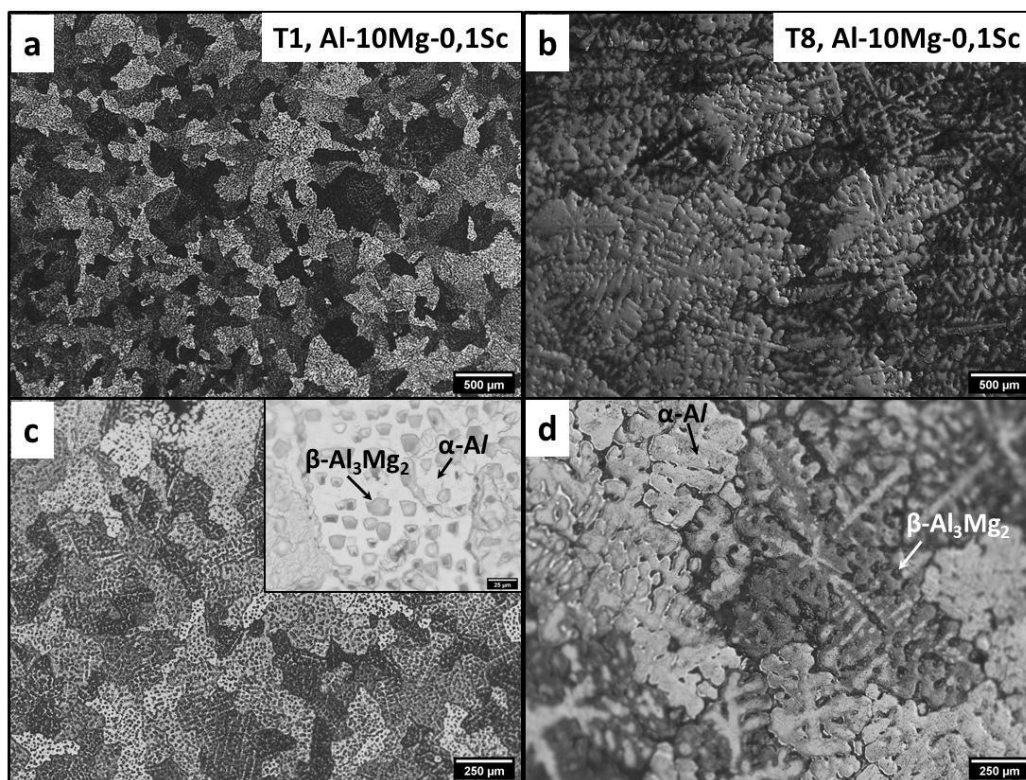


Figura 4.24 - Micrografias correspondentes às secções transversais das ligas Al-10% Mg-0,1% Sc nas regiões de mais altas taxas de resfriamento (T1, a - c) e mais baixas taxas de resfriamento (T8, b - d) registradas pelos termopares.

#### 4.4.1 Leis de crescimento dendrítico e celular

Na Figura 4.25 são apresentados gráficos que relacionam o espaçamento dendrítico secundário ( $\lambda_2$ ) em função da velocidade de solidificação ( $V_L$ ). A relação matemática proposta que foi estabelecida entre as grandezas é uma função do tipo potência com o mesmo expoente (-2/3). Literatura especializada demonstrou que esse expoente se aplica aos resultados de solidificação direcional de algumas outras ligas de Al [91]. Esse expoente é o mesmo derivado de uma fórmula teórica de Bouchard e Kirkaldy, BK [92] para  $\lambda_2$ . Essa expressão provou ser muito útil na caracterização de correlações dendríticas em condições de fluxo de calor em estado não estacionário, como nesse caso. O  $\lambda_2$  aumentou em torno de duas vezes da liga Al-3% Mg-0,1% Sc para a liga Al-10% Mg-0,1% Sc, quando comparado entre as ligas investigadas para uma dada  $V_L$ .

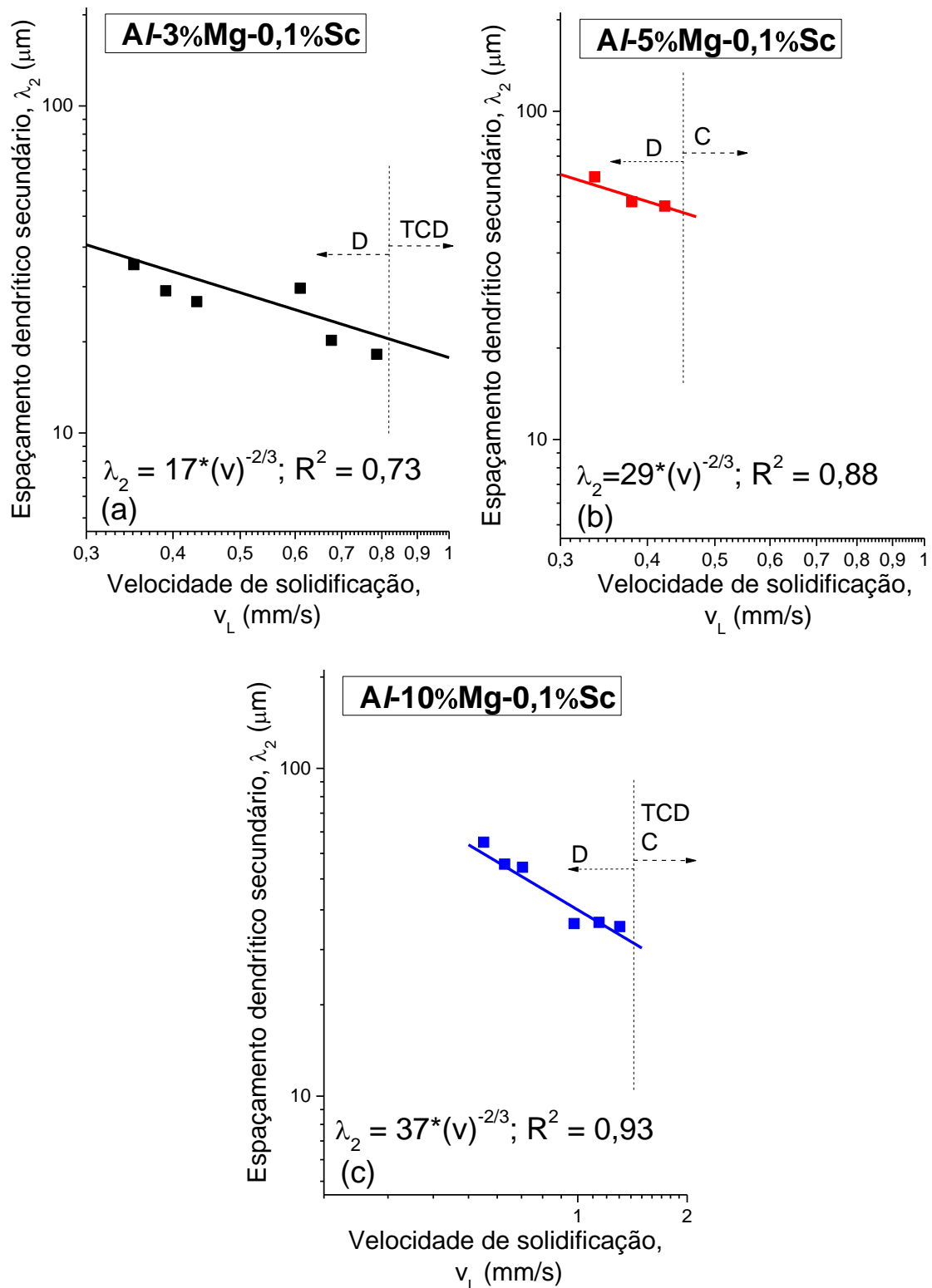


Figura 4.25 - Evolução experimental do espaçamento dendrítico secundário ( $\lambda_2$ ) em função da velocidade de solidificação ( $v_L$ ) para as ligas (a) Al-3% Mg-0,1% Sc, (b) Al-5% Mg-0,1% Sc e (c) Al-10% Mg-0,1% Sc. C é celular, D é dendrítico e TCD é transição celular-dendrítica.

A Figura 4.26 apresenta a evolução experimental do espaçamento dendrítico primário ( $\lambda_1$ ) e do espaçamento celular ( $\lambda_c$ ) em função da taxa de resfriamento ( $T_R$ ) para as ligas (a) Al-3% Mg-0,1% Sc, (b) Al-5% Mg-0,1% Sc e (c) Al-10% Mg-0,1% Sc. As relações empíricas estabelecidas entre os parâmetros também são apresentadas. Cada ponto no gráfico representa o espaçamento microestrutural médio com base em 40 medições.

Um aumento no teor de Mg tende a aumentar o  $\lambda_1$ . Ainda, para a liga Al-5% Mg-0,1% Sc, pode ser observado que há uma prevalência de células muito mais finas que as dendritas, com espaçamento celular cerca de 2,5 vezes menor que o  $\lambda_1$ . A lei experimental para o crescimento celular é caracterizada por um multiplicador aproximadamente 2,5 vezes menor do que o encontrado para o crescimento dendrítico. O aumento no  $\lambda_1$  em relação à célula deve-se a presença de braços dendríticos laterais nessas estruturas [93].

Os expoentes experimentais utilizados para as ligas Al-Mg-Sc foram diferentes daqueles observados em ligas binárias Al-Mg para descrever a evolução de  $\lambda_1$  em função da taxa de resfriamento [94].

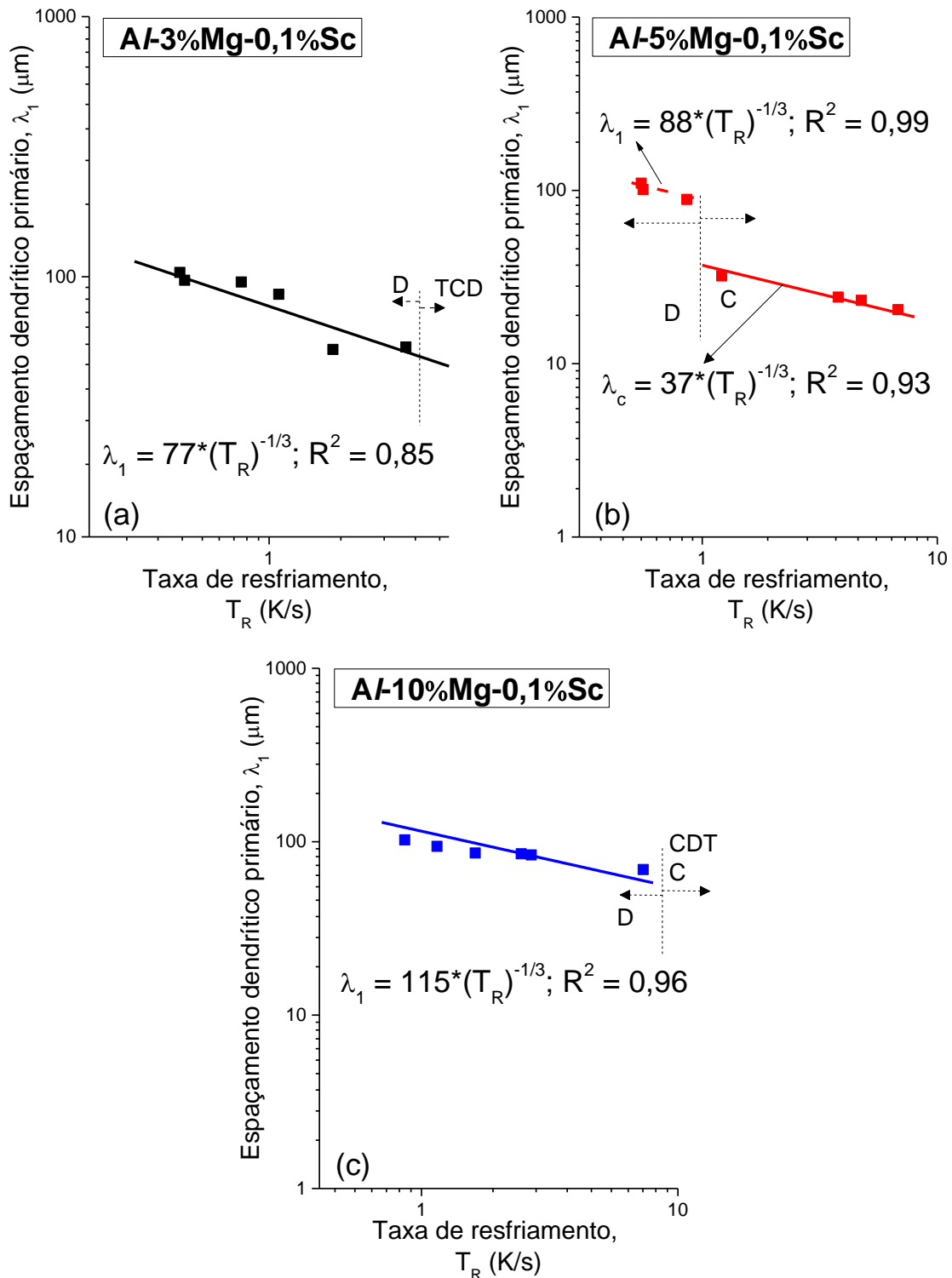


Figura 4.26 - Evolução experimental do espaçamento dendrítico primário ( $\lambda_1$ ) e espaçamento celular ( $\lambda_c$ ) em função da taxa de resfriamento ( $T_R$ ) para as ligas (a) Al-3% Mg-0,1% Sc, (b) Al-5% Mg-0,1% Sc e (c) Al-10% Mg-0,1% Sc. C é celular, D é dendrítico e TCD é transição celular-dendrítica.

#### 4.5 Propriedades de tração das amostras SD

As curvas tensão-deformação típicas para as ligas Al-Mg-Sc objetos de estudo dessa Tese são apresentadas a seguir na Figura 4.27.

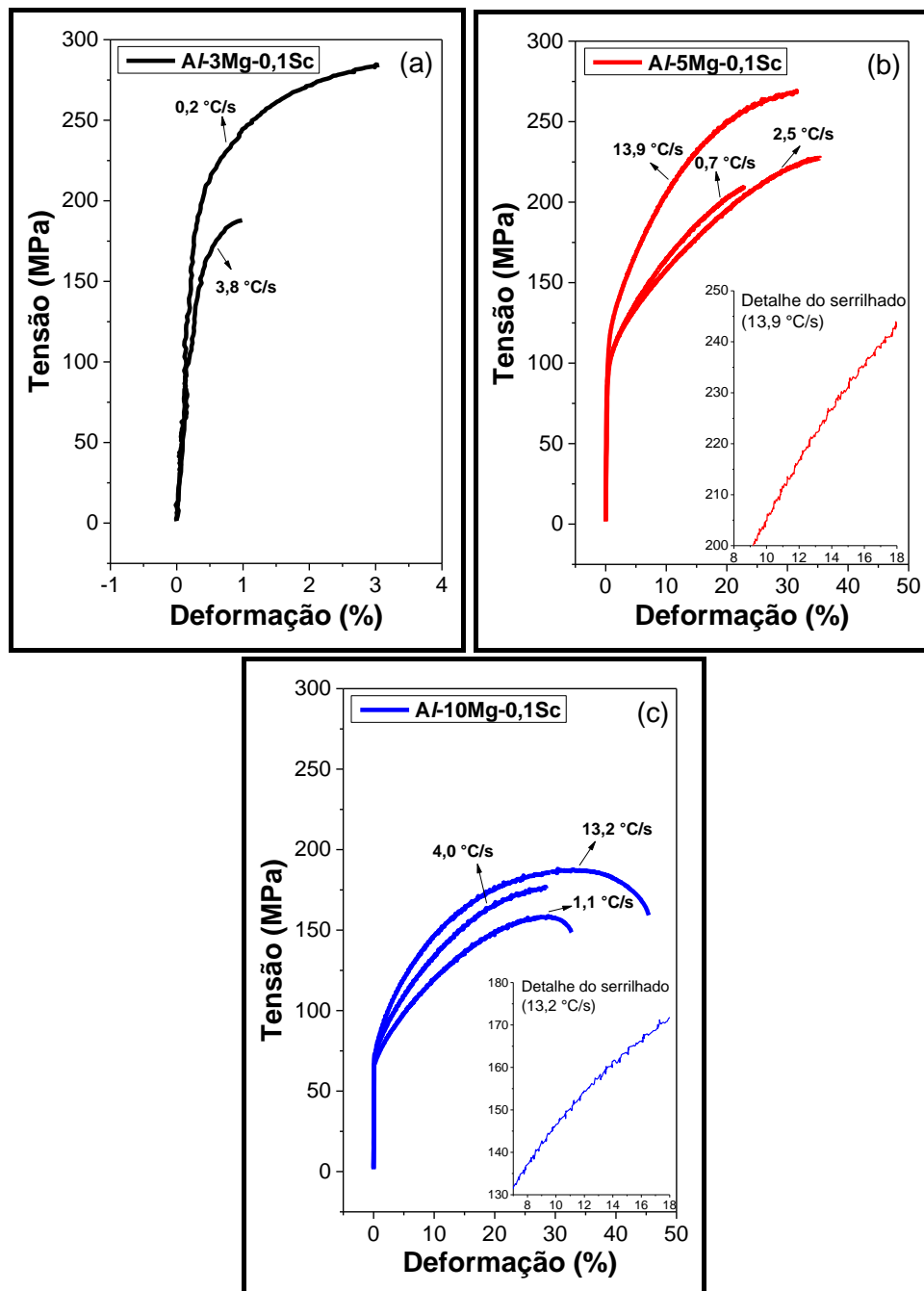


Figura 4.27 - Curvas tensão-deformação de engenharia para as ligas (a) Al-3% Mg-0,1% Sc, (b) Al-5% Mg-0,1% Sc e (c) Al-10% Mg-0,1% Sc. Detalhes dos serrilhados formados na região de deformação plástica foram inseridos. Alta taxa de resfriamento da amostra indica rápida solidificação com uma microestrutura refinada, enquanto que baixa taxa indica o oposto.

Além das curvas tensão-deformação típicas, podem ser observados nos detalhes inseridos em (b) e (c) os serrilhados formados na região de deformação plástica. As curvas apresentadas correspondem às condições extremas do processo SD, ou seja, mais “altas taxas” – que indicam rápida solidificação e, conseqüentemente, microestrutura refinada – e, a condição oposta, mais “baixas taxas”.

Em virtude da variação composicional entre as ligas estudadas, as taxas de resfriamento correspondentes às regiões em que foram posicionados os termopares ao longo da direção longitudinal de cada lingote são diferentes. Em outras palavras, a taxa de resfriamento de solidificação ( $T_R$ ) associada a uma região em que está localizado um determinado termopar  $T_n$  ( $n = 1$  a  $8$ ) da liga com teor  $P_q$  ( $q = 3, 5$  e  $10$ ) % em peso de Mg é distinta para cada par ordenado  $T_R(T_n, P_q)$ , em que “ $n$ ” corresponde ao número (posição) de cada termopar e “ $q$ ” ao teor em peso de Mg da composição da liga.

De forma geral,  $T_R(T_n, 3\% \text{ Mg}) \neq T_R(T_n, 5\% \text{ Mg}) \neq T_R(T_n, 10\% \text{ Mg})$ . Altas taxas de resfriamento foram determinadas experimentalmente como sendo:  $T_R(T_1, 3\% \text{ Mg}) = 26,25 \text{ K/s}$ ;  $T_R(T_1, 5\% \text{ Mg}) = 14,01 \text{ K/s}$ ;  $T_R(T_1, 10\% \text{ Mg}) = 33,58 \text{ K/s}$ . Baixas taxas de resfriamento foram calculadas em:  $T_R(T_8, 3\% \text{ Mg}) = 0,19 \text{ K/s}$ ;  $T_R(T_8, 5\% \text{ Mg}) = 0,74 \text{ K/s}$ ;  $T_R(T_8, 10\% \text{ Mg}) = 1,10 \text{ K/s}$ . Vale observar que a menor amplitude de variação de  $T_R$  foi observada pela a liga Al-5% Mg-0,1% Sc. O detalhamento completo contendo as  $T_R$ 's para a região em que foram posicionados os termopares foi apresentado na Tabela 4.2.

Como pode ser observado na parte (a) da Figura 4.27, a liga Al-3% Mg-0,1% Sc apresentou comportamento frágil, com alongamento máximo inferior a 3,5 %, muito abaixo dos menores alongamentos observados para as ligas (b) Al-5% Mg-0,1% Sc e (c) Al-10% Mg-0,1% Sc, cujo menor alongamento foi da ordem de 25 % a 30 %, respectivamente, nas amostras solidificadas em baixas taxas de resfriamento. O Al puro é um material cuja resistência mecânica é baixa, o que pode ser alterado por mecanismos como o endurecimento da matriz por solução sólida, endurecimento por deformação, endurecimento por precipitação e endurecimento por refino de grão [95]. Esperava-se com a incorporação de Mg um aumento de resistência por solução sólida, ou até um

endurecimento por refino de grão devido ao Sc. No entanto, a fase endurecedora  $Al_3Sc$  pode não ter se formado. Por outro lado, o comportamento mecânico frágil que foi observado no ensaio de tração para a liga  $Al-3\% Mg-0,1\% Sc$  pode ser atribuído à formação de fases fragilizantes grosseiras  $Al_3Mg_2$  nos contornos de grão e porosidade no material que causando prejuízo às propriedades mecânicas [95, 96]. Outra possível explicação para a fragilidade dessa liga  $Al-3\% Mg-0,1\% Sc$  é a precipitação da fase metaestável  $Al_6Fe$  observada nos contornos de grão, o que pode ter prejudicado sua resistência mecânica. Em uma liga  $Al-Li-Cu-Mg$  obtida por fundição de precisão foi observada a presença de fase  $Al_3Fe$ , oriunda de residuais de Fe provenientes da matéria-prima, que são fases deletérias às propriedades mecânicas, resultando em fratura intergranular e redução da ductilidade da liga que podem estar associadas à formação de zonas livre de precipitados ou a segregação dos residuais nos contornos de grão [95]. Pelo perfil de Scheil (Figura 4.4), o início da solidificação ocorreu à temperatura de  $644,5\text{ }^\circ C$ , sendo que apenas a fase  $\alpha-Al$  foi formada nos primeiros  $35\text{ }^\circ C$  de abaixamento da temperatura, com 80% de fase sólida formada antes que a precipitação de outra fase tivesse início ( $Al_{13}Fe_4$  prevista pelo perfil de Scheil) na temperatura de  $609,9\text{ }^\circ C$ . A solidificação completa ocorreu à temperatura de  $450,6\text{ }^\circ C$ .

A despeito da influência da concentração de Mg na precipitação das fases contendo Sc e Fe, essas fases mantêm a mesma proporção em todas as ligas, ou seja, 0,0025 e 0,004 mol, respectivamente. As únicas fases que variam sua proporção são  $\alpha-Al$  e  $\beta-Al_3Mg_2$ . A morfologia da liga  $Al-3\% Mg-0,1\% Sc$  apresenta inicialmente região de transição celular-dendrítica nas taxas mais severas de taxa de resfriamento (base do lingote) e na maior parte do lingote estão presentes dendritas colunares. Diferente da liga  $Al-5\% Mg-0,1\% Sc$ , que apresenta majoritariamente células e dendritas colunares apenas na porção final do lingote, em regiões de baixas taxas de resfriamento. Já a liga  $Al-10\% Mg-0,1\% Sc$  apresenta dendritas equiaxiais majoritariamente, com presença de células que cresceram em concomitância com dendritas na porção inicial do lingote, em altas taxas de resfriamento.

A liga com menor teor de Mg foi aquela que apresentou a menor resistência mecânica, com deformação máxima inferior a 4 %, enquanto que a menor deformação registrada, considerando as outras duas ligas, foi no mínimo de 25 %. À primeira vista, o teor crescente de Mg é o único fator de diferença entre as ligas, fora a sequência de solidificação e o intervalo de solidificação, também distintos para as ligas, conforme indicado pelos perfis de Scheil (Figuras 4.4, 4.5 e 4.6) apresentados para cada uma das ligas. Para explicar a fragilidade mecânica da liga Al-3% Mg-0,1% Sc pode-se pensar em termos da presença de precipitados fragilizantes, que nesse caso poderia ser a fase  $\beta$ -Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub> ou a fase com Fe (Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub>, ou a metaestável Al<sub>6</sub>Fe). No entanto, a presença da fase Al-Fe está prevista em igual proporção nas outras ligas aqui estudadas, considerando a condição de equilíbrio. Dessa forma, não somente a presença relativa das fases  $\beta$ -Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub> e Al-Fe pode ser um fator de fragilização, mas em combinação com o menor teor de Mg na liga Al-3% Mg-0,1% Sc, as discordâncias podem ter encontrado menos obstáculos à sua propagação. Portanto, as fases  $\beta$ -Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub> e Al-Fe podem ter atuado como defeitos e, além disso, com um menor teor de Mg, a resistência mecânica da liga com respeito ao mecanismo de aumento de resistência por solução sólida é menor, pela maior facilidade que as discordâncias encontram para se propagar. Com o aumento do teor de Mg, aumenta a resistência associada à solução sólida, e aumenta o número de obstáculos à propagação das discordâncias minimizando o efeito deletério das fases  $\beta$ -Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub> e Al-Fe.

O intervalo de solidificação da liga Al-3% Mg-0,1% Sc foi o maior dentre as ligas analisadas, sendo outro aspecto a ser considerado para explicar a fragilidade observada nessa liga. Uma das implicações de um intervalo de solidificação elevado é a tendência ao surgimento de trincas a quente, uma vez que com o avanço da frente de solidificação em direção ao líquido, dendritas mais compridas são formadas com líquido no espaço interdendrítico [17]. Quando da ocorrência de fissuras associadas a esse fenômeno, ficam evidenciadas as superfícies lisas das dendritas bem delineadas.

Adicionalmente, como a solidificação das ligas metálicas, em sua maioria, ocorre com o aparecimento de vazios devido à contração volumétrica



associada à transformação da fase líquida em sólido e das contrações térmicas dessas fases, esses vazios devem ser preenchidos por um fluxo adicional de metal líquido – fluxo que também depende das diferenças de densidade resultante da variação de temperatura e da composição [10]. A depender da ordem de grandeza dos espaçamentos primários ( $\lambda_1$ ) e secundários ( $\lambda_2$ ), e da ramificação da rede dendrítica, maior será a dificuldade de fluxo de alimentação de líquido entre os canais interdendríticos devido às dimensões limitadas e à queda de pressão dentro dos canais, no limite, resultando na falta de alimentação de líquido e, finalmente, na formação de microporosidades [10]. A liga Al-3% Mg-0,1% Sc apresentou os menores valores de  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ , conforme comentado anteriormente na seção 4.4.1. Portanto, nessa liga os canais interdendríticos são mais cumpridos devido ao maior intervalo de solidificação e mais finos (menor  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ ), sendo assim, canais mais difíceis de alimentar.

Outro aspecto que foi observado apenas nas ligas Al-5% Mg-0,1% Sc e Al-10% Mg-0,1% Sc foi a ocorrência do efeito Portevin-Le Chatelier (PLC). Então, devido à maior fragilidade da liga Al-3% Mg-0,1% Sc em comparação as demais ligas e à ausência do efeito PLC, uma análise mais aprofundada das propriedades de tração, envolvendo correlações de espaçamento dendrítico secundário ( $\lambda_2$ ) e difratometria de raios-X (DRX) foi concentrada nas outras duas ligas, a fim de produzir respostas mais compreensíveis acerca dos principais mecanismos de deformação envolvidos.

O envelhecimento dinâmico por deformação (DSA - *Dynamic Strain Aging*, na sigla em inglês) refere-se à interação transitória entre átomos de solutos e movimento de discordâncias durante a deformação por tração de ligas Al-Mg à temperatura ambiente, que tem como resultado um fenômeno de oscilação serrilhada com o aumento da deformação plástica a uma determinada taxa de deformação e temperatura. Isso é conhecido como efeito PLC [97,98], que pode ser observado nas regiões de *zig-zag* (aumento e queda) nas curvas tensão-deformação de engenharia, como pode ser observado nos detalhes da Figura 4.27 (b) e (c).

A comparação direta entre os efeitos PLC das ligas Al(-5, e 10)% Mg-0,1% Sc é difícil, pois as configurações morfológicas do  $\alpha$ -Al relacionadas à

direção da carga durante os ensaios de tração são extremamente diferentes, mesmo para amostras com as mesmas taxas de resfriamento (ver Figura 4.19 e Figura 4.20). Sem dúvida, as diferenças nos teores em solução de Mg e das taxas de resfriamento podem ter um impacto. Para ligas Al-Mg, acredita-se que, durante o carregamento, se os átomos de Mg se difundirem rapidamente, a segregação de átomos de Mg pode ser promovida nas discordâncias em movimento e, assim, restringir efetivamente o movimento das discordâncias, aumentando a tensão de fluxo. Conforme a tensão de fluxo aumenta, a discordância móvel pode escapar do aprisionamento da segregação de átomos de soluto e continuar a se mover, causando assim a queda da tensão de fluxo. No entanto, à medida que a discordância escorrega mais, ela colidirá com outros átomos de solutos e ficará aprisionada novamente, causando outro aumento na tensão. Esses ciclos foram observados tanto nas ligas com teor de 5% em peso de Mg quanto na liga com 10% em peso de Mg, conforme ilustrado na Figura 4.27 (b) e (c). Vale ressaltar que, a aparência de bandas de cisalhamento PLC e o mecanismo de interação entre átomos de solutos de Mg e discordâncias em movimento em ligas de Al com alto teor de Mg não são bem conhecidos.

A amplitude da queda de tensão ( $\Delta\sigma$ ) no *zig-zag* das curvas de tensão-deformação das amostras de alta taxa de resfriamento da Figura 4.27 (b) e (c) é relativamente próxima entre si. Além disso, um tipo semelhante de serrilhado ocorreu para todas as amostras, independentemente da taxa de resfriamento, o qual foi bastante constante durante toda a deformação plástica se considerarmos as curvas individualmente. Tian et al. [99] avaliaram a formação de perfis *zig-zag* em ligas binárias Al (-2,86, -4,23, -6,51, e -9,41) Mg realizando ensaios de tração com taxas de deformação semelhantes à empregada nos ensaios de tração aqui discutidos, após processamento por trabalho à quente precedido por têmpera e homogeneização. Esses autores, por sua vez, observaram a ocorrência de PLC em todas as composições, com alteração no tipo de serrilhado, aumento da tensão de escoamento e aumento da deformação com o incremento de Mg. A tensão de escoamento variou de 85 MPa a 139 MPa, enquanto que a deformação não foi superior a 3 %.

A seguir, nas Figuras 4.28, 4.29 e 4.30, são apresentadas imagens de estereomicroscopia dos corpos de prova (CP's) das ligas Al(-3, -5, e 10)% Mg-0,1% Sc obtidas após a realização do ensaio de tração. Na Figura 4.28 as imagens dos CP's da liga Al-3% Mg-0,1% Sc, em condições de alta, média e baixa taxa de resfriamento, evidenciam a ausência de deformação plástica significativa, o que pode ser percebido pela ausência de empescoçamento nos CP's, pela ocorrência de superfícies de fratura lisas e planas, e de clivagem [1; 100, 101].

Já nos CP's das ligas Al-5% Mg-0,1% Sc (Figura 4.29) e Al-10% Mg-0,1% Sc (Figura 4.30) observa-se empescoçamento, superfícies de fratura rugosa e fratura do tipo taça cone em alguns dos CP's. Outro aspecto marcante observado nas imagens foi a presença de bandas de deformação, regiões que apresentam um padrão de linhas paralelas de deformação (indicadas por setas), que foram associadas ao efeito PLC após a análise das curvas de tensão-deformação.

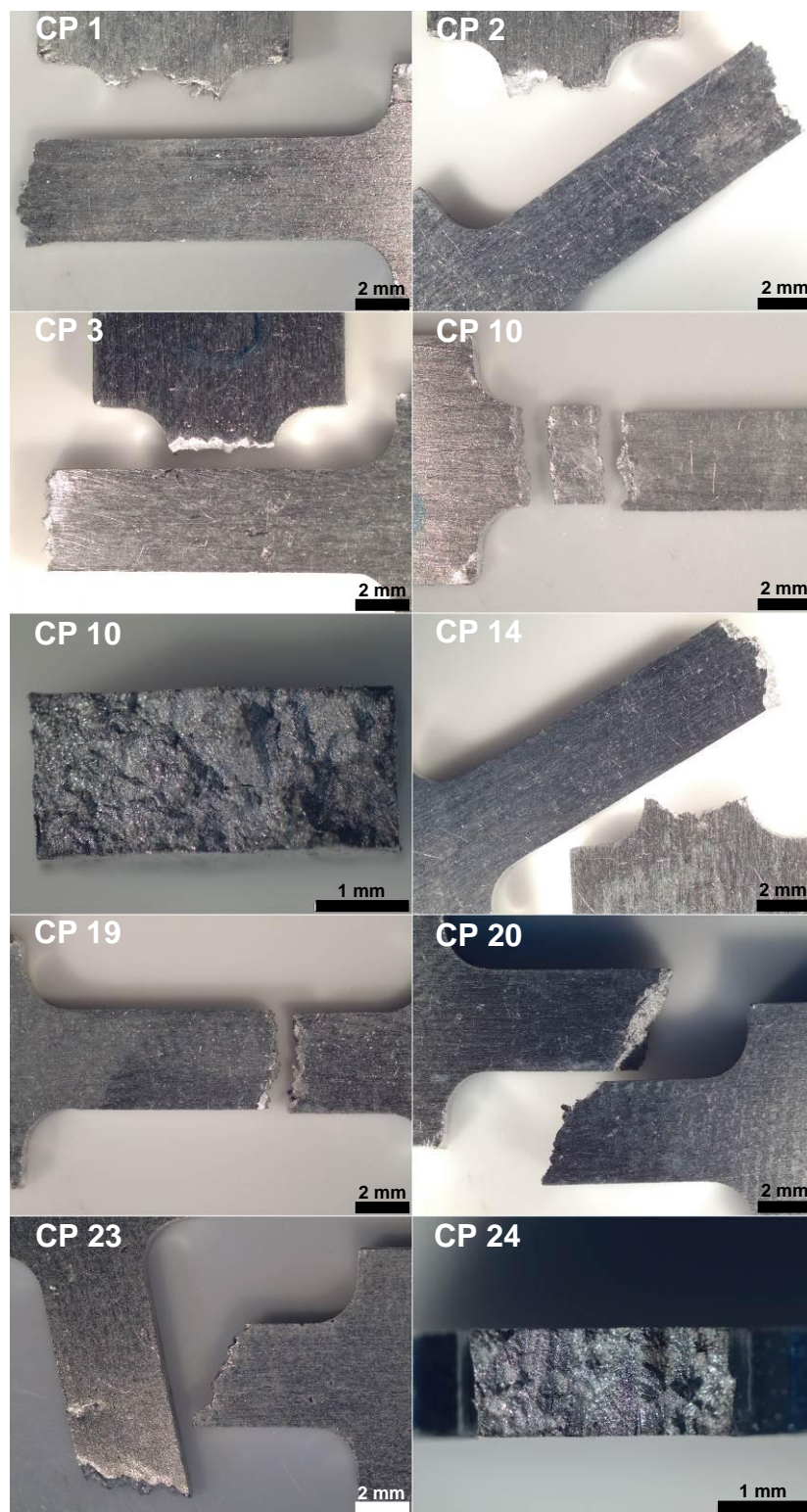


Figura 4.28 - Imagens de estereomicroscopia obtidas após a realização do ensaio de tração dos corpos de prova (CP) da liga Al-3% Mg-0,1% Sc. Altas taxas de resfriamento na solidificação: CP's 1, 2 e 3. Médias taxas: CP's 10 e 14. Baixas taxas: CP's 19, 20, 23 e 24.

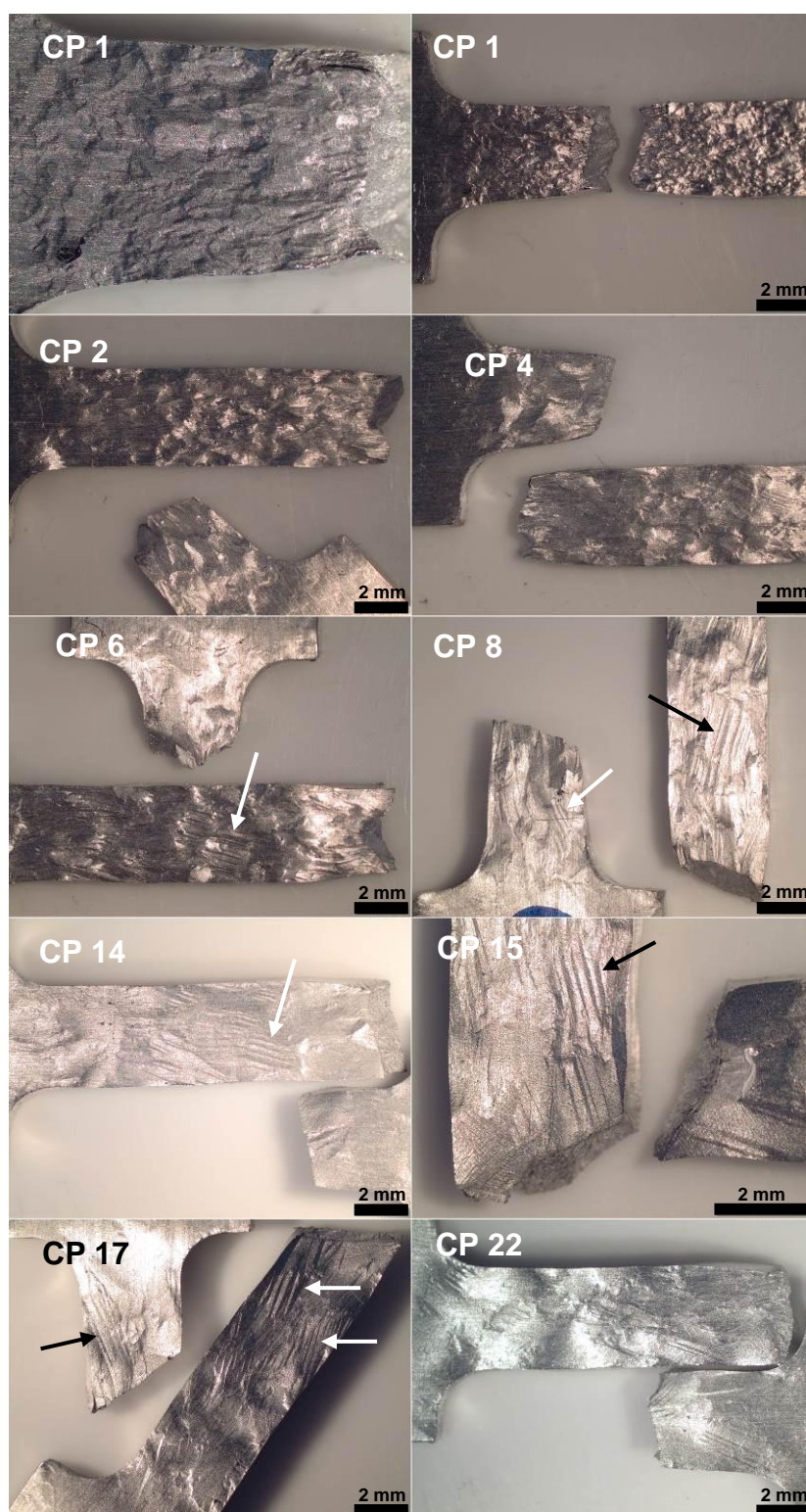


Figura 4.29 - Imagens de estereomicroscopia obtidas após a realização do ensaio de tração dos corpos de prova (CP) da liga Al-5% Mg-0,1% Sc. Altas taxas de resfriamento na solidificação: CP's 1, 2 e 4. Médias taxas: CP's 6, 8, 14 e 15. Baixas taxas: CP's 17 e 22.



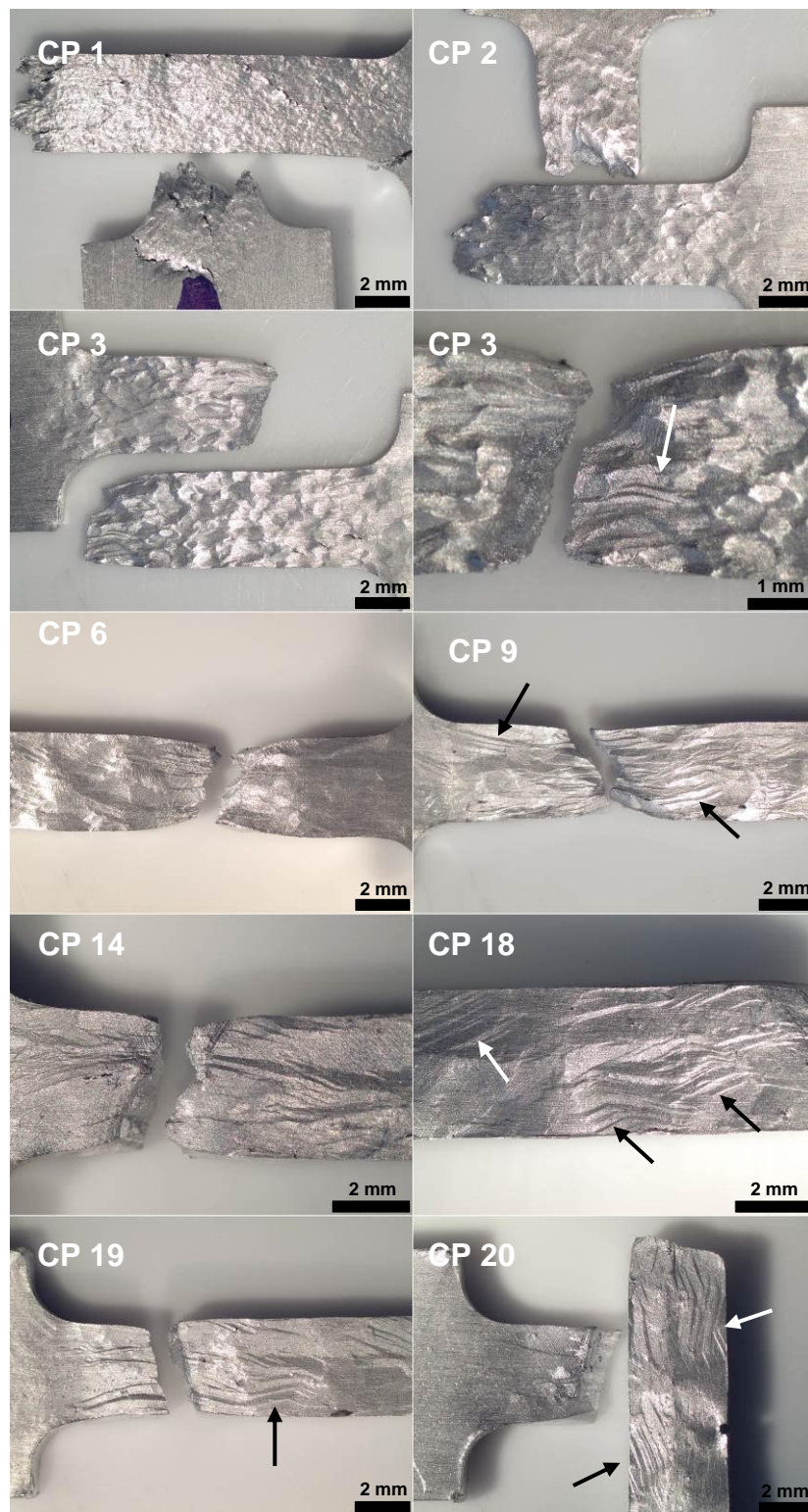


Figura 4.30 - Imagens de estereomicroscopia obtidas após a realização do ensaio de tração dos corpos de prova (CP) da liga Al-10% Mg-0,1% Sc. Altas taxas de resfriamento na solidificação: CP's 1, 2 e 3. Médias taxas: CP's 6, 9 e 14. Baixas taxas: CP's 18, 19 e 20.

Na Figura 4.31, o espaçamento entre bandas de deformação observado nos CP's dos ensaios de tração foi relacionado à taxa de resfriamento da solidificação. Foi observada uma tendência crescente para a liga Al-5% Mg-0,1% Sc, enquanto que os resultados para a liga Al-10% Mg-0,1% Sc mostraram estabilidade relativa, sem uma clara tendência de variação. Apesar da liga Al-10% Mg-0,1% Sc ter experimentado uma severidade no efeito PLC maior em solidificação rápida (alta taxa de resfriamento), as mudanças normalizadas nas quedas de tensão não revelam um padrão consistente com base na taxa de resfriamento ou no teor de Mg. Notavelmente, as diferenças mais substanciais nos parâmetros de rede e nas distâncias interplanares, especialmente nos planos {111} e {020}, foram observadas entre as ligas Al-5% Mg-0,1% Sc e Al-10% Mg-0,1% Sc solidificadas em altas taxas, ambas exibindo uma redução de 0,01 Å em ambos parâmetros, como será ilustrado na Figura 4.56 na seção 4.9, a qual irá apresentar e discutir os resultados de difratometria de raios-X (DRX).

A redução nos parâmetros de rede e nas distâncias interplanares pode ser atribuída à precipitação de  $\beta\text{-Al}_3\text{Mg}_2$  durante a sollicitação mecânica, que parece intensificar a severidade do efeito PLC. Esses precipitados podem dificultar a mobilidade das discordâncias, levando a amplitudes de tensão (serrilhados) mais pronunciadas durante a ocorrência do efeito PLC na liga Al-10% Mg-0,1% Sc solidificada a altas taxas, conforme observado nos dados de queda de tensão (Figura 4.31). Embora o efeito PLC tenha sido detectado nessas amostras, sua influência nas propriedades de resistência a tração não parece ser decisiva quando comparada a outros mecanismos de aumento de resistência de ligas Al-Mg-Sc.

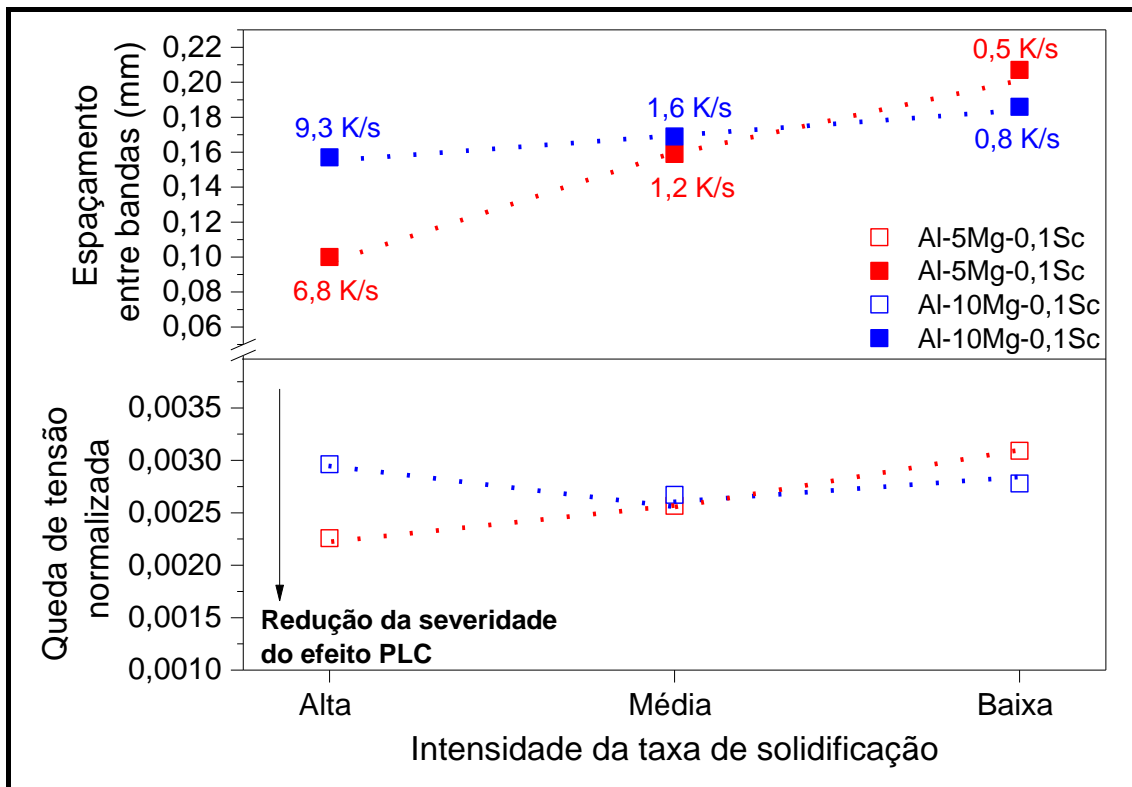


Figura 4.31 - Espaçamento entre bandas de deformação e queda de tensão normalizada associada ao efeito de PLC como função da intensidade do resfriamento durante a solidificação das ligas Al-5% Mg-0,1% Sc e Al-10% Mg-0,1% Sc.

Ao adotar correlações do tipo Hall-Petch para certa extensão dos resultados, a Figura 4.32 apresenta as relações entre as propriedades de resistência a tração em função da progressão da escala da microestrutura dendrítica ao longo do comprimento das amostras solidificadas direcionalmente, o que foi traduzido pelo inverso da raiz de  $\lambda_2$ . Como os ensaios de tração avaliam a resposta mecânica de toda a microestrutura sob tensão, o  $\lambda_2$  foi usado para avaliar o refinamento da matriz  $\alpha$ -Al, pois é um dos dois parâmetros microestruturais mais críticos a serem considerados em uma microestrutura de liga fundida [102,103]. É importante observar que apenas as amostras de tração correspondentes às regiões de crescimento dendrítico típico (ver Tabela 4.2) foram consideradas na construção dos gráficos apresentados na Figura 4.32.

As ligas Al-5% Mg-0,1% Sc e Al-10% Mg-0,1% Sc exibem comportamento comparável em relação ao alongamento. Isso pode ser inferido



para valores de  $[1/(\lambda_2)]^{1/2}$  de 0,125 a 0,145. Nesse intervalo, os pontos experimentais de ambas ligas se intercalaram. Enquanto limite de resistência à tração (LRT) se altera quando esse parâmetro microestrutural é alterado, a tensão de escoamento (TE) não é afetada pelo  $\lambda_2$ . Isso pode indicar que o  $\lambda_2$  não tem muito efeito nessa propriedade para essas determinadas ligas, uma vez que a resistência a tração de escoamento é principalmente determinada nas transições entre as regiões elástica e plástica nas curvas tensão-deformação. Contrariamente, as curvas indicaram uma dependência entre o LRT e o  $\lambda_2$  para uma determinada liga. Em suma, o LRT aumentou devido à diminuição do  $\lambda_2$  para ambas ligas, o que também foi observado para a ductilidade.

Tudo indica que a morfologia de crescimento primário da fase  $\alpha$ -Al tem um forte impacto na resistência mecânica quando ambas ligas são comparadas. No caso da liga Al-5% Mg-0,1% Sc, os conjuntos de células finas e os troncos dendríticos estão alinhados e crescem paralelos à direção do fluxo de calor (ver Figura 4.17), enquanto os ensaios de tração foram projetados para que a carga fosse aplicada transversalmente à direção do fluxo, ou seja, perpendicular à direção dessas estruturas primárias alinhadas verticalmente [104]. Em contraste, o crescimento de dendritas equiaxiais grosseiras prevaleceu para a liga Al-10% Mg-0,1% Sc. Portanto, além do  $\lambda_2$ , o espaçamento primário ( $\lambda_1$ ) e o espaçamento celular ( $\lambda_C$ ) também podem ser parâmetros representativos, pois constituem parâmetros de impedimento para o movimento de discordâncias. Isso implica que a disposição mais refinada de células/dendríticas primárias observada nas amostras da liga Al-5% Mg-0,1% Sc é mais eficiente para aumentar a resistência mecânica da liga (ver Figura 4.26). Essa influência pode ser explicada devido ao aumento do número de interfaces dendrítica/eutética que devem ser superados ao longo da deformação plástica. De acordo com Ghassemali et al. [105], a maioria das trincas se origina nas fronteiras dendríticas/eutéticas. Dendríticas grosseiras dispostas aleatoriamente, como aquelas observadas na liga Al-10% Mg-0,1% Sc, podem ser menos eficazes em impedir o movimento de discordâncias, resultando em um LRT mais baixo em relação à liga Al-5% Mg-0,1% Sc.

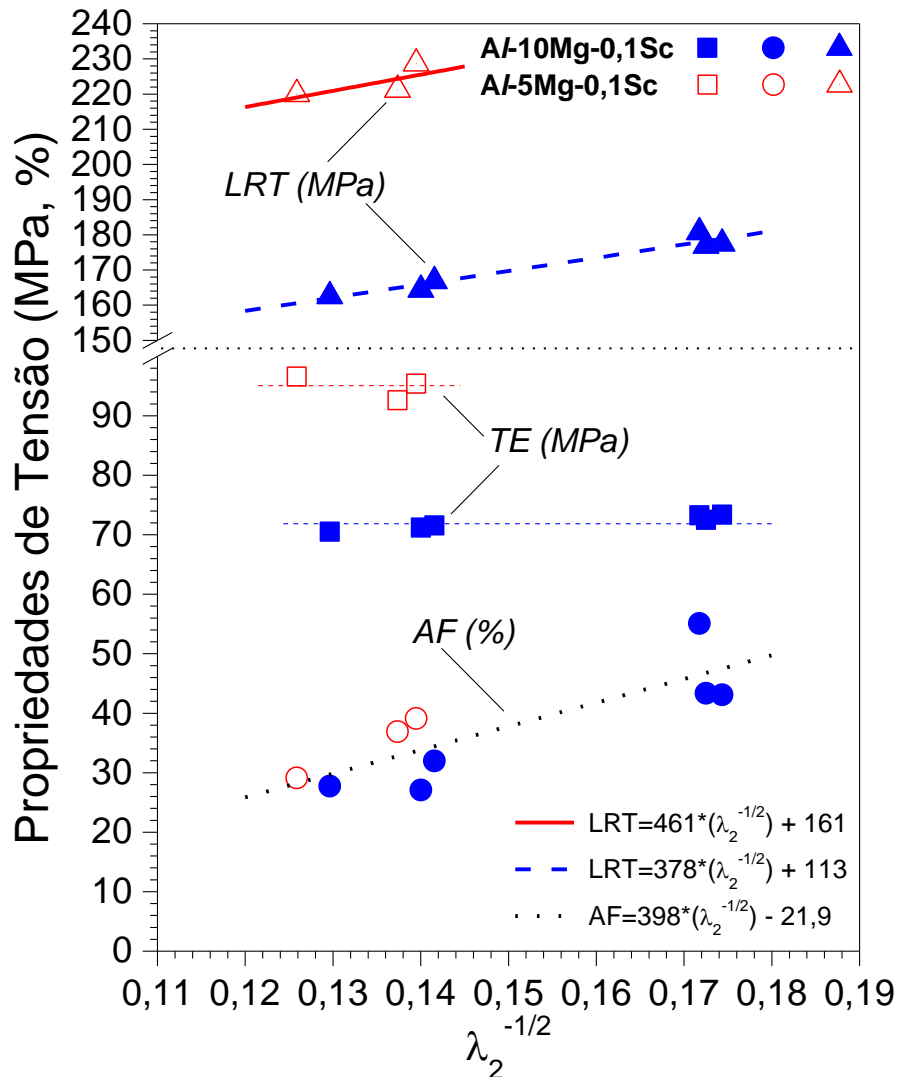


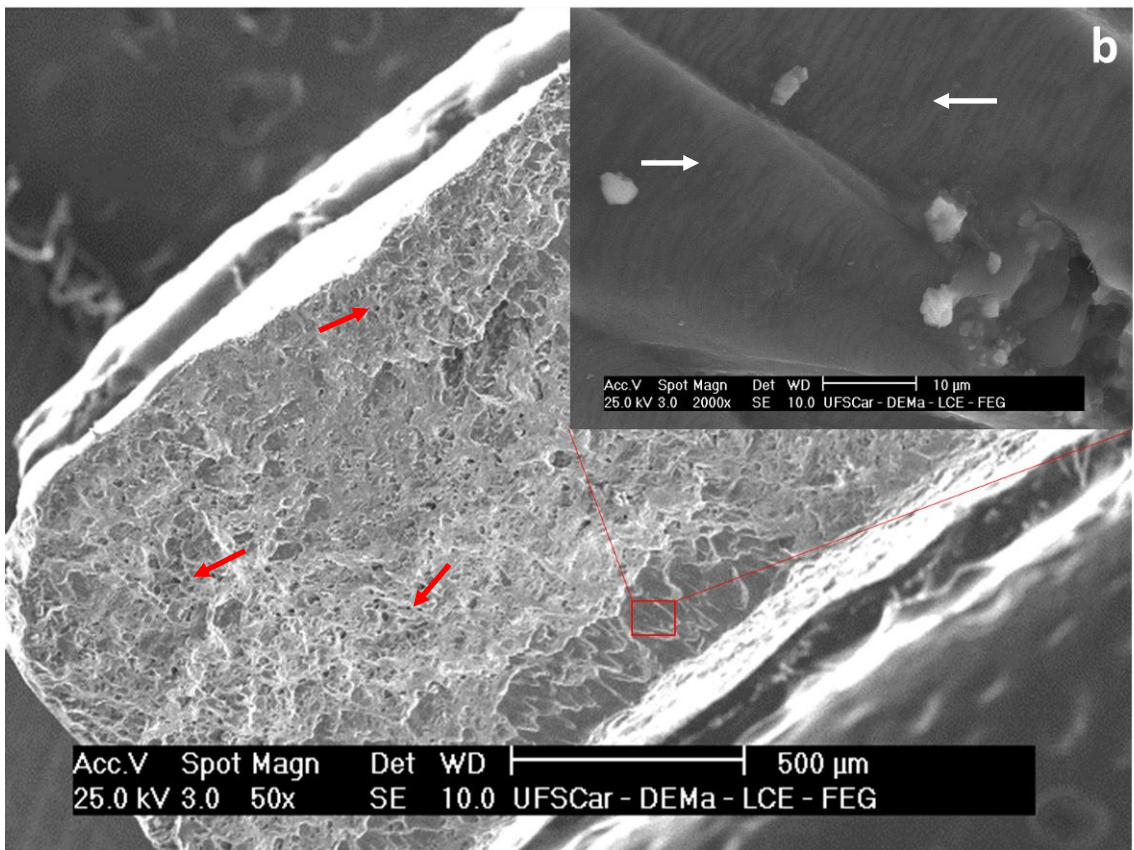
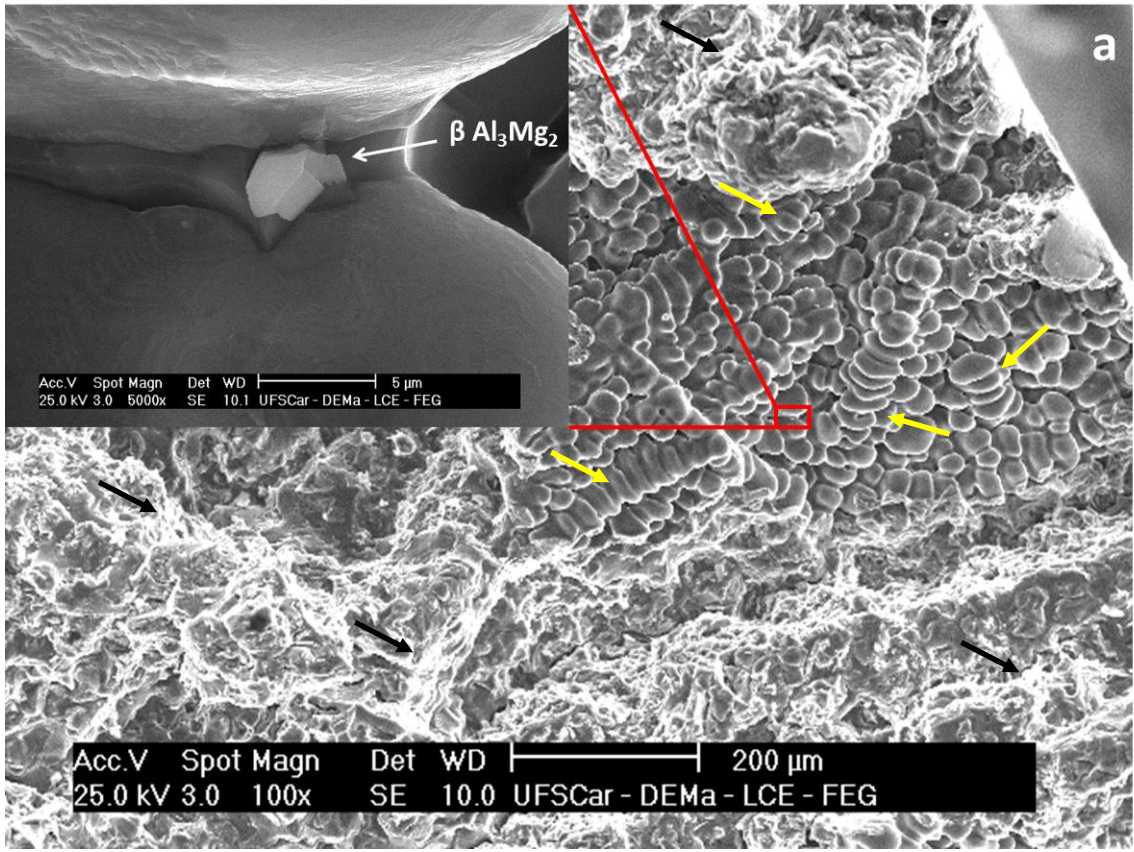
Figura 4.32 - Propriedades de tensão versus espaçamento dendrítico secundário ( $\lambda_2$ ) para as ligas Al-5% Mg-0,1% Sc e Al-10% Mg-0,1% Sc. LRT é a tensão máxima de resistência, TE é a tensão de escoamento e AF é o alongamento até a fratura.

Na Figura 4.33, a seguir, serão apresentadas as superfícies de fratura das três ligas Al-Mg-Sc estudadas. As superfícies de fratura foram aquelas resultantes dos ensaios de tração e foram obtidas por meio de análise de MEV. Na Figura 4.33 (a) pode ser observada a superfície de fratura da liga Al-3% Mg-0,1% Sc correspondente à uma região de menor taxa de resfriamento, correspondente ao termopar T8. Na superfície de fratura é possível perceber a ocorrência de clivagem, regiões esbranquiçadas (indicadas por setas pretas)

na parte inferior e superior direita da imagem de menor magnificação (100x), além dos contornos bem definidos dos braços dendríticos da fase  $\alpha$ -Al à direita na parte central da mesma imagem (indicada por setas amarelas). Na imagem de maior magnificação (5.000x) foi observada a presença da fase  $\beta$ -Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub>.

Nas imagens de MEV das superfícies de fratura da liga Al-3% Mg-0,1% Sc que são apresentadas podem ser vistas dendritas com contornos bem definidos, sem evidência de deformação, aparentemente destacadas da região oposta do corpo de prova analisado. A observação fractográfica é coerente com a ocorrência de trinca à quente, embora o lingote não tenha sido submetido a esforço de tração externo. A própria contração volumétrica do lingote devido ao resfriamento pode ter contribuído para a fragilização da estrutura que foi formada sob um maior intervalo de solidificação, condição que pode ter resultado em canais interdendríticos mais profundos entre as fases primárias  $\alpha$ -Al.

Na Figura 4.33 (b) e (c) são apresentadas as superfícies de fratura das ligas Al-5% Mg-0,1% Sc e Al-10% Mg-0,1% Sc. A presença de cavidades (*dimples*) (indicado por setas vermelhas) é notável nas superfícies de fratura, o que é característico da fratura dúctil, corroborando com os resultados apresentados nas curvas de tensão-deformação para essas ligas. Nas imagens de maior magnificação, podem ser observadas estrias (indicadas pelas setas brancas) de deformação nas regiões correspondentes à fase  $\alpha$ -Al. A superfície de fratura da liga Al-5% Mg-0,1% Sc é correspondente a uma região de menor taxa de resfriamento (termopar T8), enquanto que a superfície de fratura da liga Al-10% Mg-0,1% Sc foi obtida de uma região de maior taxa, mensurada pelo termopar T1.





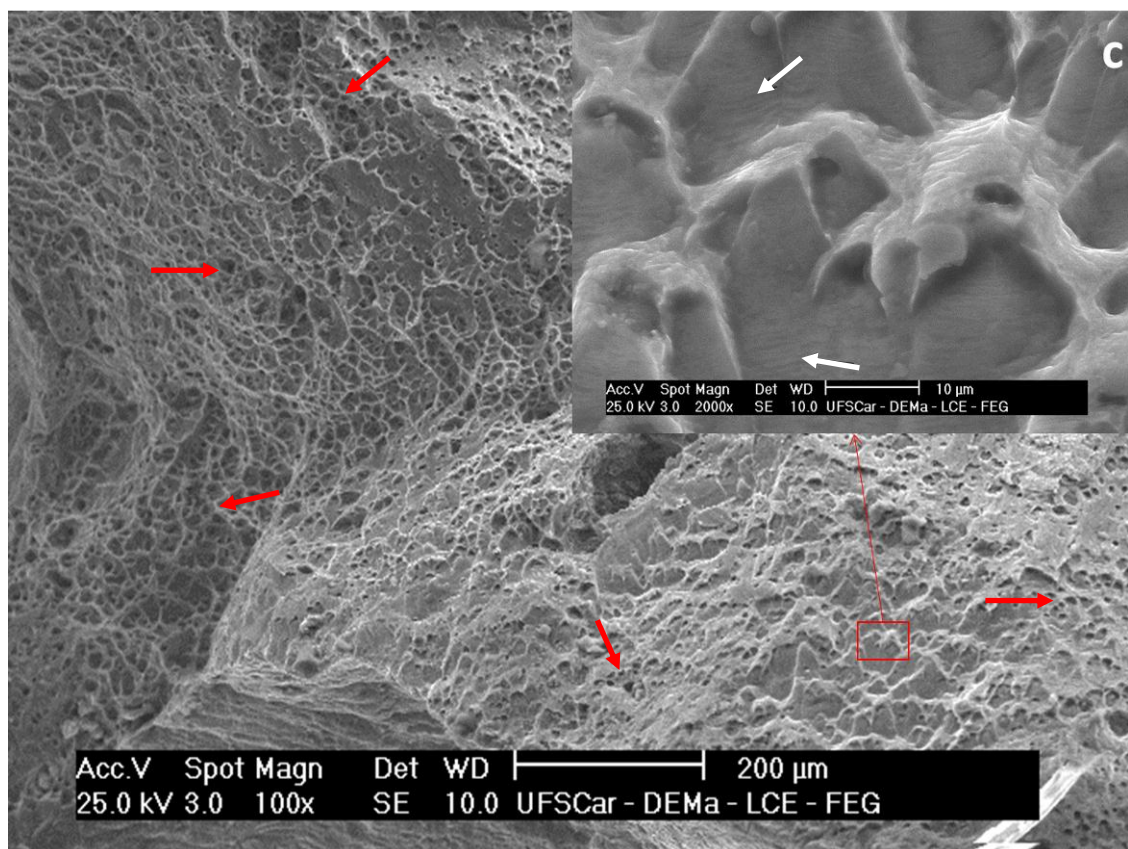


Figura 4.33 - Superfícies de fratura típicas das ligas (a) Al-3% Mg-0,1% Sc, (b) Al-5% Mg-0,1% Sc e (c) Al-10% Mg-0,1% Sc. Setas amarelas indicam para as dendritas. Setas pretas indicam para a clivagem. Setas brancas indicam para as estrias. Setas vermelhas indicam os *dimples*.

De forma comparativa, as Figuras 4.34 a 4.36 apresentam imagens das superfícies de fratura das três ligas Al-Mg-Sc aqui estudadas. Nas figuras são apresentadas imagens relativas às taxas mais extremas para cada liga. As características apontadas anteriormente com relação às características da fratura do tipo frágil e do tipo dúctil são observadas tanto na condição de alta como na de baixa taxa de resfriamento, ou seja, fratura frágil é observada na liga com menor teor de Mg (3% Mg) e fratura dúctil nas ligas com teores de 5 e 10 % em peso de Mg. Na Figura 4.34 setas amarelas indicam regiões onde se observam dendritas, setas pretas indicam a presença de clivagem e setas vermelhas indicam microtrincas. Na Figura 4.35 e 4.5.36 os *dimples* são indicados por setas vermelhas.

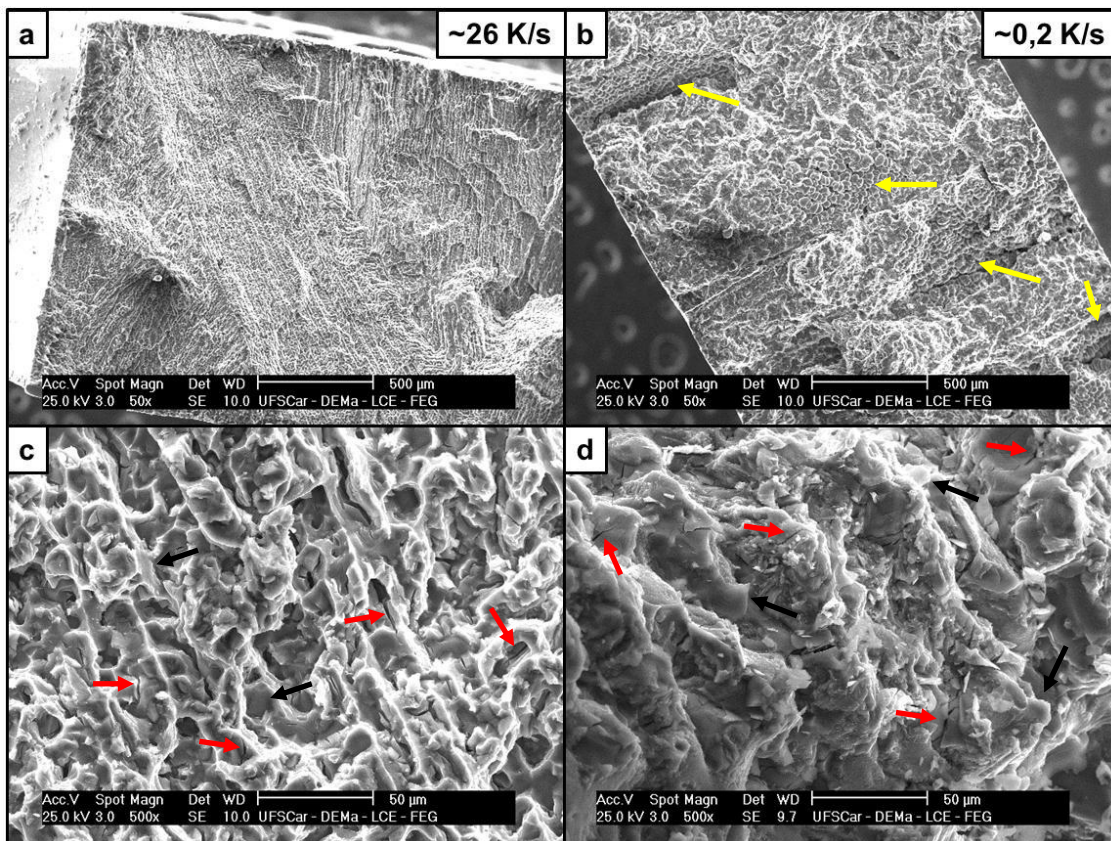


Figura 4.34 - Superfícies de fratura da liga Al-3% Mg-0,1% Sc. (a) e (c) correspondem à região de alta taxa de resfriamento ( $\sim 26$  K/s). (b) e (d) correspondem à região de baixa taxa de resfriamento ( $\sim 0,2$  K/s). Setas amarelas indicam para as dendritas. Setas pretas indicam para a clivagem. Setas vermelhas indicam as microtrincas.



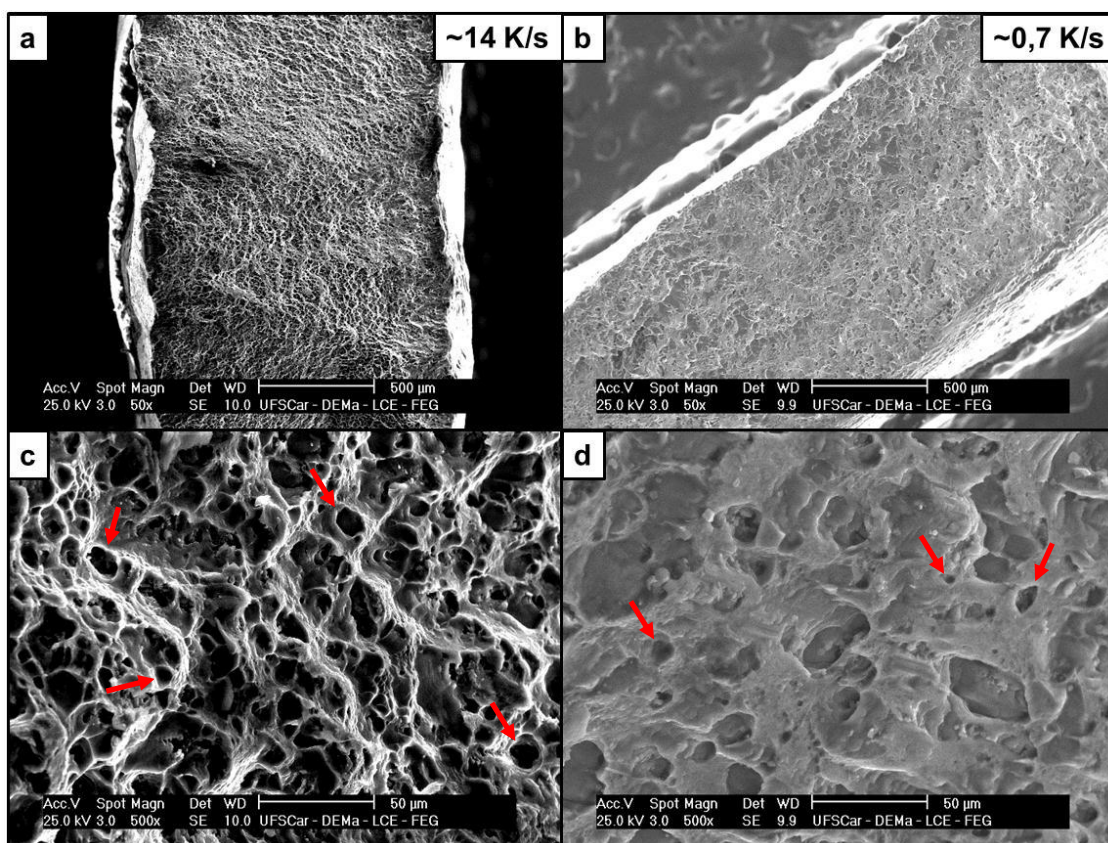


Figura 4.35 - Superfícies de fratura da liga Al-5% Mg-0,1% Sc. (a) e (c) correspondem à região de alta taxa de resfriamento (~14 K/s). (b) e (d) correspondem à região de baixa taxa de resfriamento (~0,7 K/s). Setas vermelhas indicam os *dimples*.

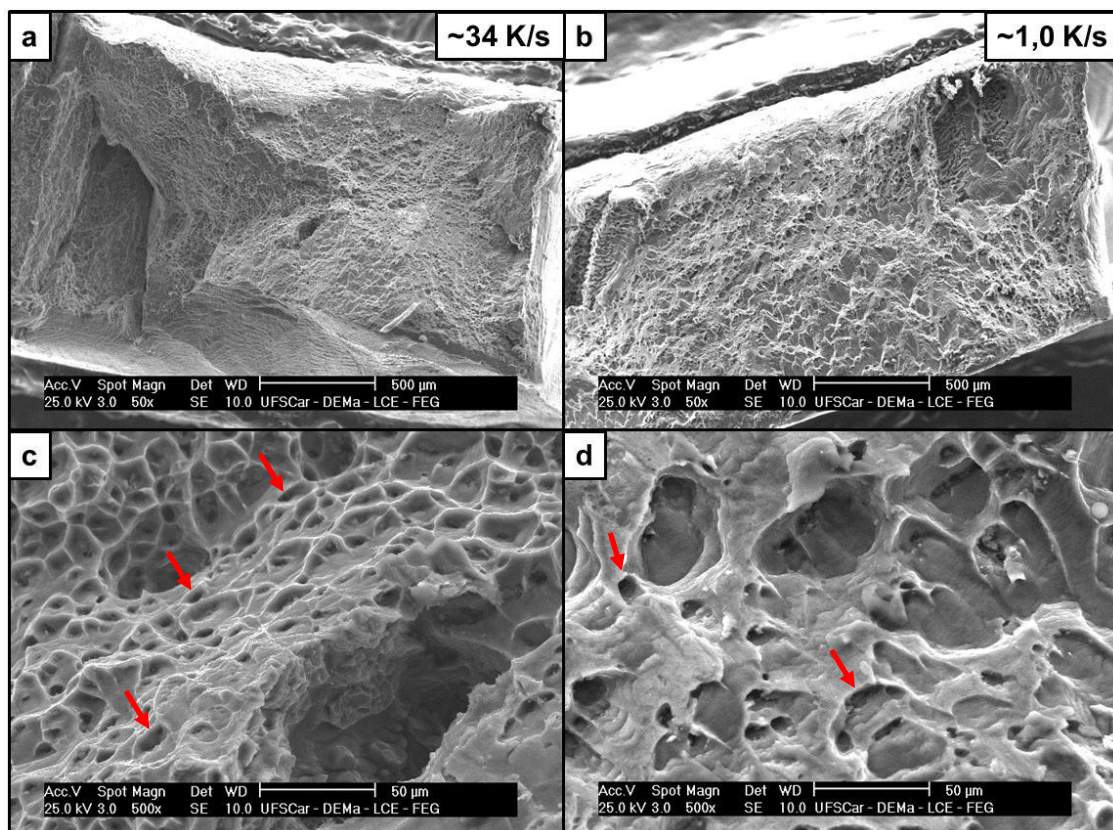


Figura 4.36 - Superfícies de fratura da liga Al-10% Mg-0,1% Sc. (a) e (c) correspondem à região de alta taxa de resfriamento ( $\sim 34$  K/s). (b) e (d) correspondem à região de baixa taxa de resfriamento ( $\sim 1,0$  K/s). Setas vermelhas indicam os *dimples*.

#### 4.6 Velocidades de solidificação nas amostras RSL

Os resultados fundamentais de cálculos termodinâmicos, microestruturas e morfologias que foram discutidos até o momento, embora relacionados a um processo de solidificação lenta, serão importantes para o entendimento das microestruturas obtidas no tratamento laser.

A Figura 4.37 mostra um exemplo de microestrutura celular na base de uma poça fundida com indicação dos ângulos entre as direções das células e a base do substrato. O crescimento de células ocorreu na base das poças fundidas uma vez que taxas de resfriamento muito superiores àquelas obtidas nas amostras SD ocorreram nesse tipo de tratamento. As ligas solidificadas direcionalmente já indicavam a formação de células.



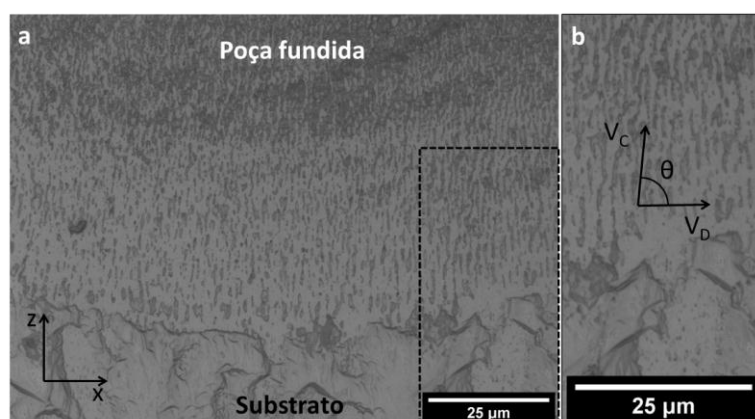


Figura 4.37 - (a) Exemplo de poça fundida da liga Al-Mg-Sc ilustrando a presença de células e sua orientação de crescimento. (b) Ampliação do detalhe destacado pela linha pontilhada em (a), no qual o ângulo  $\theta$  de orientação de crescimento celular é estabelecido da relação entre  $V_C$  (velocidade de crescimento celular) e  $V_D$  (velocidade de deslocamento do laser).

A influência da velocidade de deslocamento ou de passagem do laser ( $V_D$ ) sobre os substratos das ligas objeto de estudo é apresentada na Tabela 4.3 a seguir. Para a construção dessa tabela, foi feito um conjunto de medidas do ângulo ( $\theta$ ) formado entre a direção de crescimento das células observadas na base da poça fundida e a base do substrato (horizontal). A partir dos ângulos, foram calculadas as velocidades estimadas de solidificação das células ( $V_C$ ) considerando a  $V_D$  aplicada sobre o substrato para a RSL.

Tabela 4.3 - Ângulos medidos na base da poça fundida e velocidade de crescimento celular ( $V_C$ ) na região para ligas Al-3Mg-0,1Sc, Al-5Mg-0,1Sc e Al-10Mg-0,1Sc tratadas a laser e solidificadas em substratos produzidos a taxas de resfriamento de 2 K/s e 5 K/s. Na Tabela,  $V_D$  é a velocidade de deslocamento do laser sobre os substratos.

	Substrato	2 (K/s)			5 (K/s)		
		$V_D$ (m/s)	0,025	0,05	0,1	0,025	0,05
Al-3Mg-0,1Sc	Ângulo (°)	81,2	84,0	82,4	82,5	83,5	82,7
	$V_C$ (m/s)	0,00382	0,00523	0,01323	0,00326	0,00566	0,01271
	Ângulo (°)	82,7	84,8	85,7	80,2	83,9	86,1
Al-5Mg-0,1Sc	$V_C$ (m/s)	0,00318	0,00453	0,0075	0,00426	0,00531	0,0068
	Ângulo (°)	75,2	72,6	66,6	66,8	68,4	64,9
Al-10Mg-0,1Sc	$V_C$ (m/s)	0,00639	0,01495	0,03971	0,00985	0,01841	0,04242

Para as três velocidades laser aplicadas, as maiores velocidades de crescimento celular ( $V_C$ ) na base da poça fundida foram estimadas nos substratos da liga Al-10% Mg-0,1% Sc, para os quais foram medidos os menores ângulos de crescimento microestrutural em relação ao substrato posicionado horizontalmente, ou seja, a  $0^\circ$ . Valores semelhantes foram obtidos para as medidas dos ângulos e calculados para as  $V_C$  das ligas Al-3% Mg-0,1% Sc e Al-5% Mg-0,1% Sc, sendo  $81,65^\circ$  e  $0,004$  m/s a média para  $0,025$  m/s,  $84,05^\circ$  e  $0,005$  m/s a média para  $0,05$  m/s e  $84,23^\circ$  e  $0,010$  m/s a média para  $0,1$  m/s. Em termos comparativos, para liga Al-10% Mg-0,1% Sc a menor  $V_C$  foi de  $0,006$  m/s para o substrato solidificado à taxa de  $2$  K/s, com medida  $75,2^\circ$  para o ângulo na base da poça e a maior  $V_C$  foi de  $0,042$  m/s para o substrato solidificado à taxa de  $5$  K/s com o ângulo de  $64,9^\circ$  na base. Essa  $V_C$  é cerca de 3,2 vezes maior que a maior velocidade calculada dentre as demais ligas, correspondente ao substrato da liga Al-3% Mg-0,1% Sc solidificado à  $2$  K/s a uma velocidade laser de  $0,1$  m/s.

Em termos microestruturais e morfológicos, os resultados do tratamento superficial são apresentados e discutidos na próxima seção.

#### **4.7 Microestruturas e morfologias nas amostras RSL**

A RSL foi realizada sobre os substratos das ligas Al-3% Mg-0,1% Sc, Al-5% Mg-0,1% Sc e Al-10% Mg-0,1% Sc. Esses substratos foram obtidos a partir do corte dos lingotes das ligas em diferentes alturas de modo a garantir que esses substratos apresentassem diferentes morfologias, pelo menos em termos de refinamento microestrutural. Os substratos submetidos à RSL foram extraídos de regiões solidificadas sob taxas de resfriamento de  $2$  K/s e  $5$  K/s, como exemplificado para a liga Al-5% Mg-0,1% Sc na Figura 4.38 (a) e indicado pelas linhas tracejada na macroestrutura do lingote. Na Figura 4.38 (b) é apresentada a microestrutura do substrato solidificado a  $2$  K/s e na Figura 4.38 (c) a microestrutura do substrato solidificado a  $5$  K/s. As microestruturas mais refinadas são aquelas correspondentes ao substrato solidificado a  $5$  K/s.

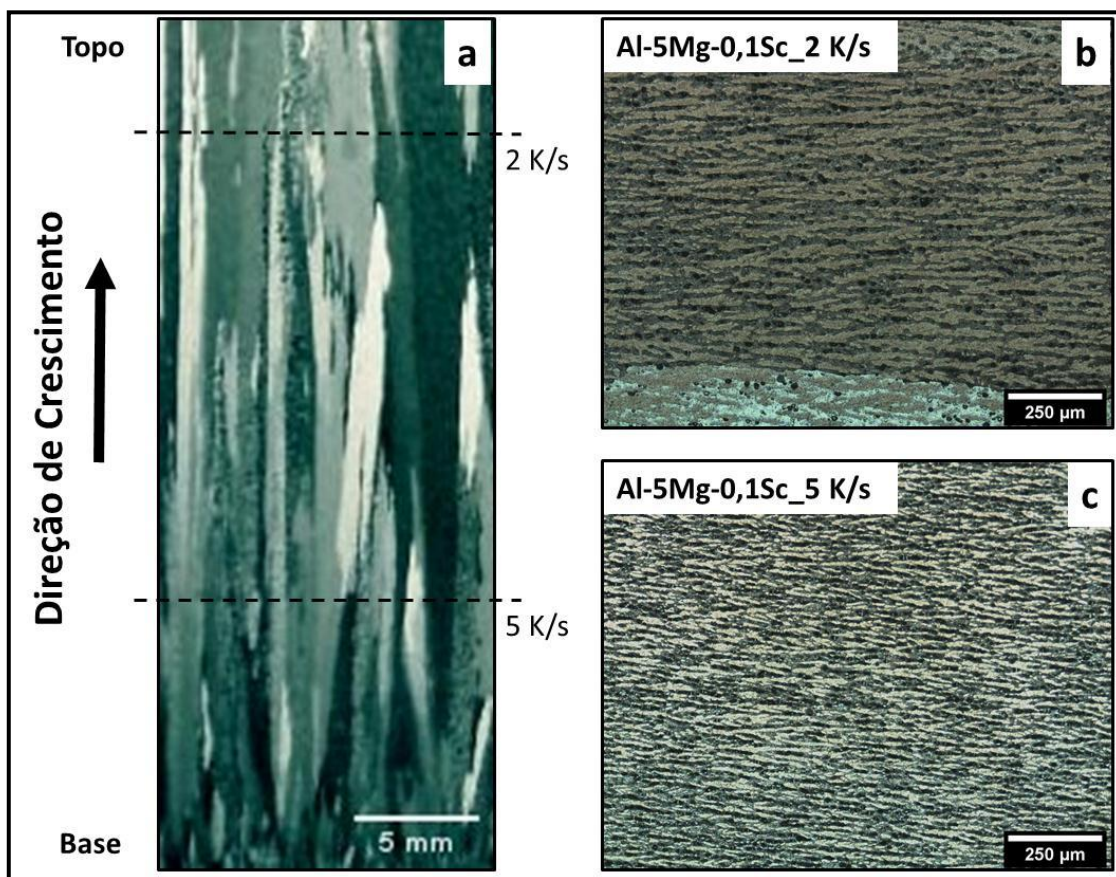


Figura 4.38 - (a) Macroestrutura da liga Al-5% Mg-0,1% Sc com a indicação das regiões das quais foram extraídos substratos para RSL; sendo (b) e (c) micrografias das microestruturas das superfícies solidificadas a taxas de resfriamento de 2 K/s e 5 K/s, respectivamente.

Nas Figuras 4.39 a 4.44 são apresentadas as micrografias ópticas das regiões refundidas a laser das ligas Al-Mg-Sc estudadas.

Microestruturas muito refinadas são observadas nas micrografias das trilhas 1, 2 e 3 apresentadas na Figura 4.39. Em maior magnificação pode ser observado o predomínio de células. A largura (L) e a profundidade (P) das trilhas foram indicadas nas micrografias de menor magnificação. Não há indício de dependência entre o aporte térmico e o volume afetado das trilhas para a liga Al-3% Mg-0,1 %Sc refundida no substrato solidificado a 2 K/s.

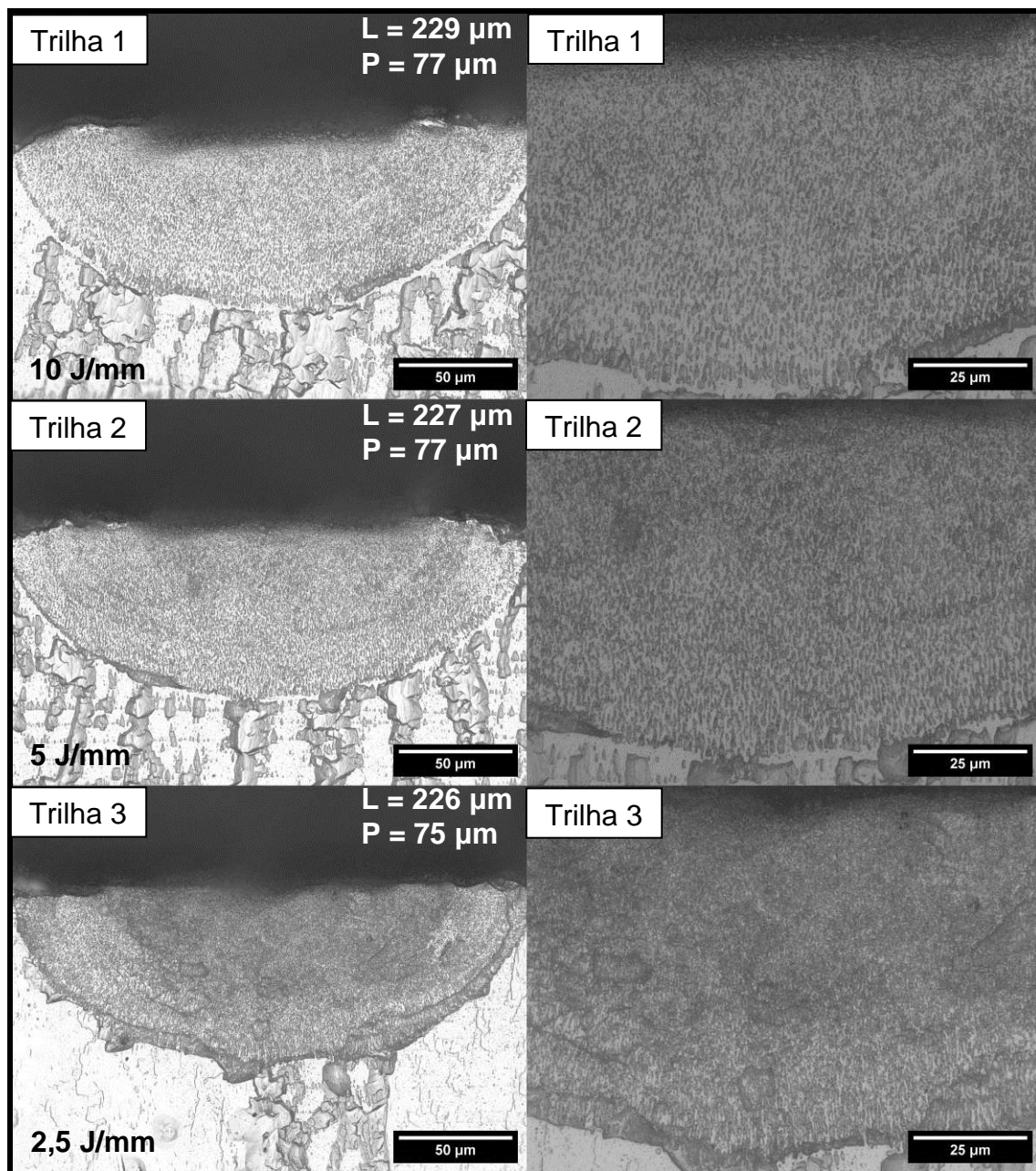


Figura 4.39 - Imagens de microscopia óptica de três trilhas produzidas por RSL no substrato da liga Al-3% Mg-0,1 %Sc solidificada à taxa de resfriamento de 2 K/s. Trilha 1 – 25 mm/s, 250 W; Trilha 2 – 50 mm/s, 250 W; Trilha 3 – 100 mm/s, 250 W.

Microestruturas muito refinadas também foram observadas nas micrografias das trilhas 1, 2 e 3 apresentadas na Figura 4.40. Em maior magnificação podem ser observadas células. A largura e a profundidade das trilhas foram indicadas e são comparáveis à condição anterior. Para a liga Al-

3% Mg-0,1 %Sc refundida no substrato solidificado a 5 K/s não foi possível apontar relação entre o aporte térmico e a área das trilhas.

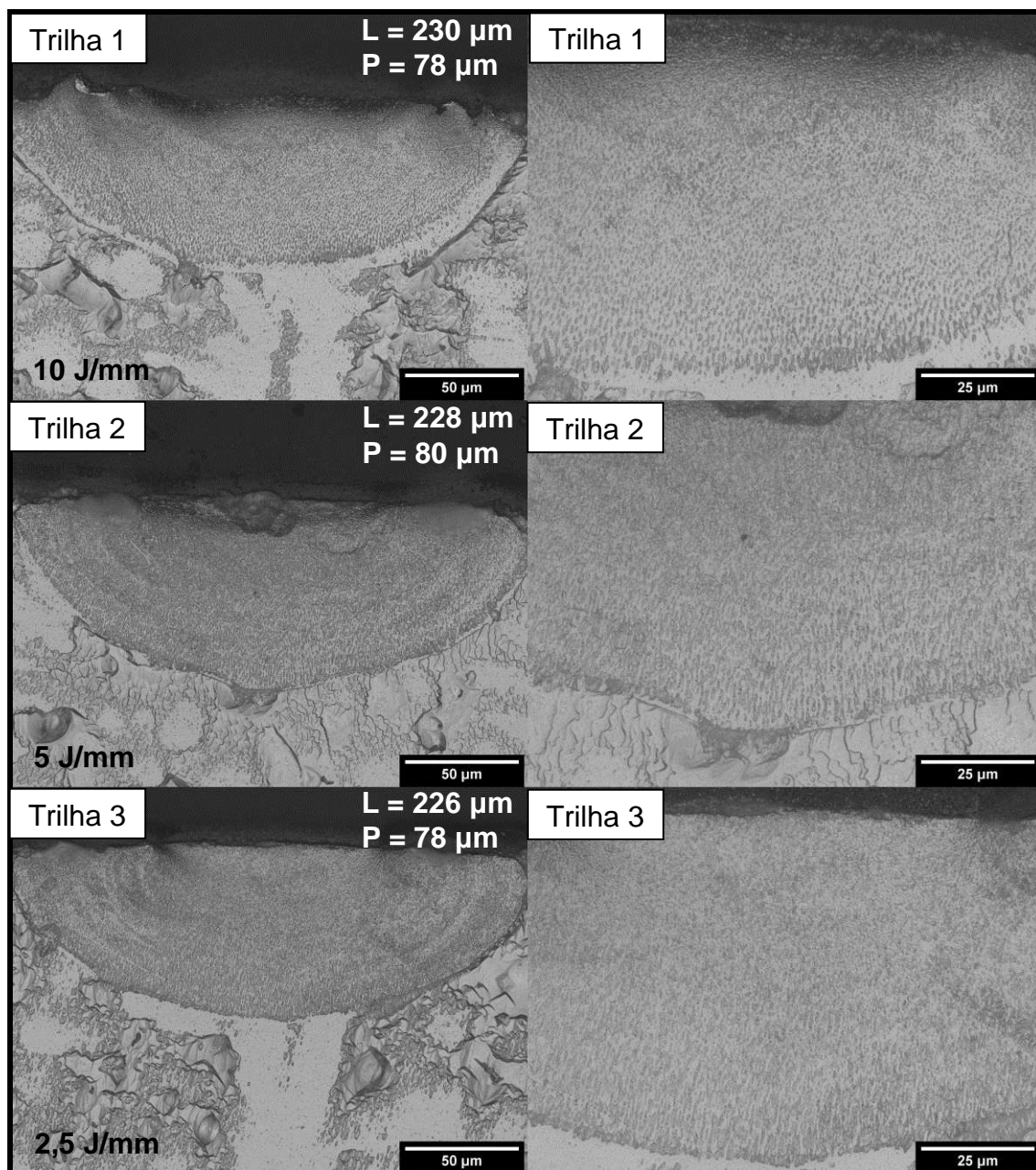


Figura 4.40 - Imagens de microscopia óptica de três trilhas produzidas por RSL no substrato da liga Al-3% Mg-0,1 %Sc solidificada à taxa de resfriamento de 5 K/s. Trilha 1 – 25 mm/s, 250 W; Trilha 2 – 50 mm/s, 250 W; Trilha 3 – 100 mm/s, 250 W.

Microestruturas muito refinadas são observadas nas micrografias das trilhas apresentadas na Figura 4.41, com células evidenciadas nas imagens de maior magnificação. Regiões indicadas por setas apontam para possíveis



flutuações composicionais localizadas (bandas) no interior das trilhas. Análises microestruturais profundas da formação de bandas em processamento a laser foram realizadas em estudos prévios [62, 106] e revelaram que essas flutuações composicionais consistem de uma sequência de bandas claras e escuras que se desenvolve aproximadamente paralela à interface sólido-líquido. As bandas escuras tem uma estrutura dendrítica ou eutética, enquanto que as bandas claras não apresentam microsegregação e são provavelmente o resultado de uma morfologia de desenvolvimento de frente plana. Velocidades de solidificação mais elevadas parecem desencadear o crescimento de bandas bifásicas em conjunto com o crescimento celular nessa condição. Não houve uma transição definida ou discernível entre essas estruturas.

A variação de largura (L) e profundidade (P) pode indicar influência do aporte térmico nas dimensões das trilhas para a liga Al-5% Mg-0,1 %Sc refundida no substrato solidificado a 2 K/s. Após a mensuração das dimensões das trilhas foi observado que aquelas obtidas em condições de maior aporte térmico apresentaram tendência de aumento da área, o que implica que um volume maior de material foi refundido em decorrência da passagem do feixe laser. Como as trilhas em questão foram obtidas com o tratamento de RSL empregando a mesma potência de 250 W, quando a velocidade de deslocamento do feixe laser ( $V_D$ ) sobre o substrato foi mais lenta, o aporte térmico foi maior e, portanto, o feixe interagiu por mais tempo com a região do substrato refundido, promovendo o aumento das dimensões da trilha, mais notável em relação à largura.

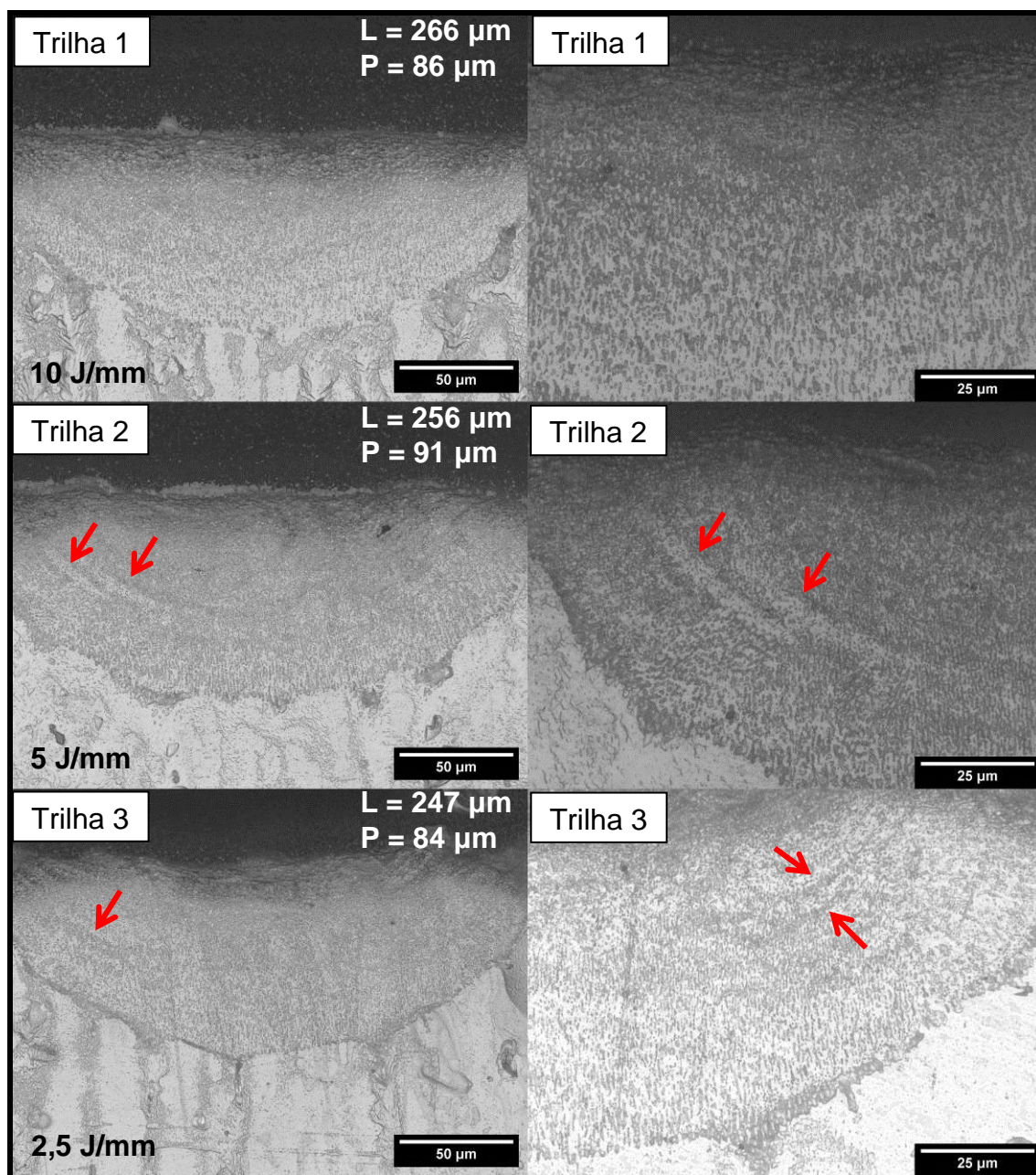


Figura 4.41 - Imagens de microscopia óptica de três trilhas produzidas por RSL no substrato da liga Al-5% Mg-0,1 %Sc solidificada à taxa de resfriamento de 2 K/s. Trilha 1 – 25 mm/s, 250 W; Trilha 2 – 50 mm/s, 250 W; Trilha 3 – 100 mm/s, 250 W.

Na Figura 4.42 também são observadas microestruturas muito refinadas na região das trilhas. Além de células, as bandas comentadas anteriormente também estão presentes (indicadas por setas nas micrografias). A variação de L e P pode indicar influência do aporte térmico na área das trilhas para a liga Al-5% Mg-0,1 %Sc refundida no substrato a 5 K/s. Trilhas obtidas com maior

aporte térmico apresentaram maior área, ou seja, maior volume de material refundido na passagem do feixe laser, como argumentado anteriormente, devido ao maior tempo de interação do feixe laser com o substrato.

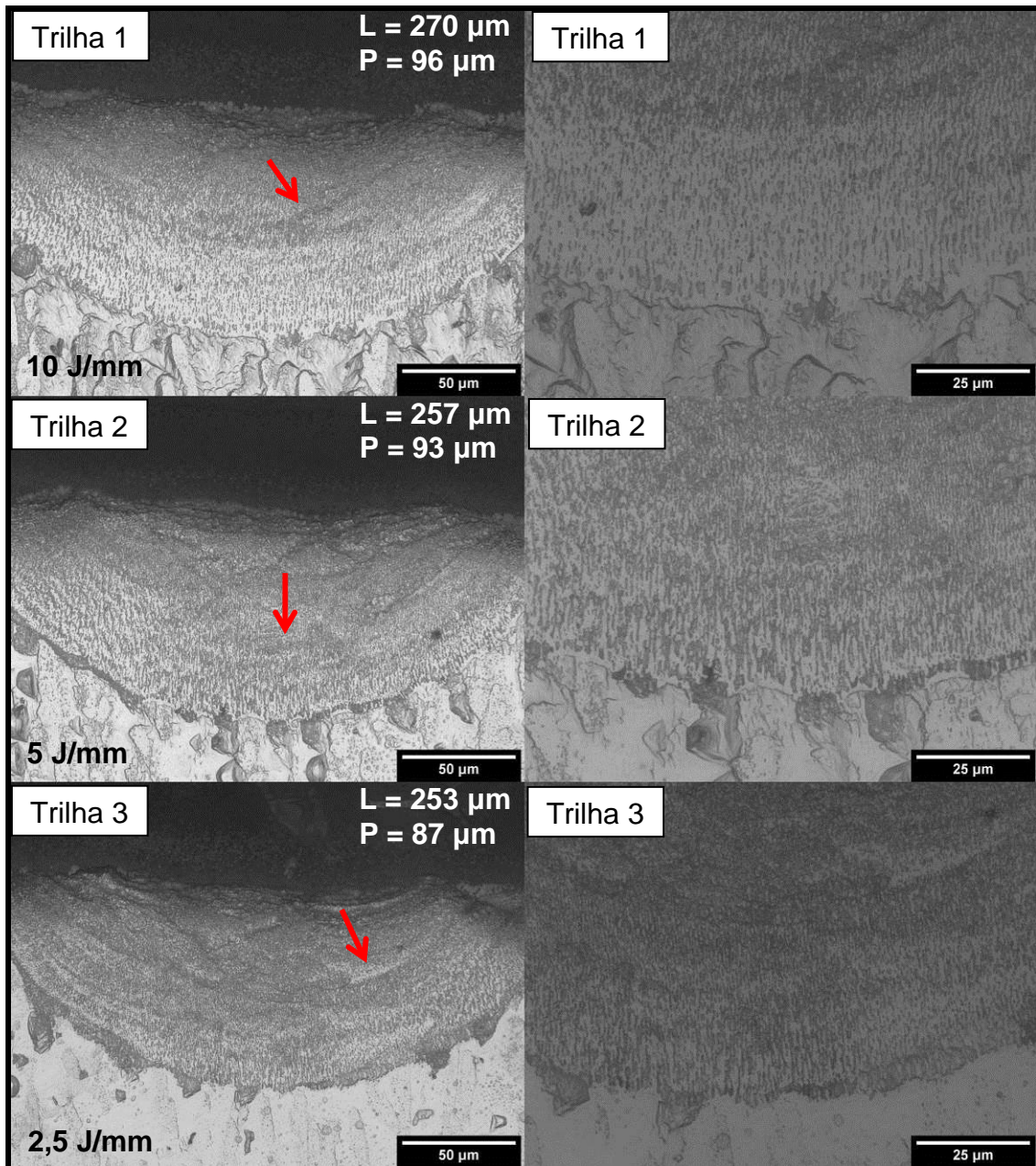


Figura 4.42 - Imagens de microscopia óptica de três trilhas produzidas por RSL no substrato da liga Al-5% Mg-0,1 % Sc solidificada à taxa de resfriamento de 5 K/s. Trilha 1 – 25 mm/s, 250 W; Trilha 2 – 50 mm/s, 250 W; Trilha 3 – 100 mm/s, 250 W.

Na Figura 4.43 podem ser observadas células muito refinadas nas microestruturas das trilhas, regiões bandeadas como nas trilhas anteriores e,



de forma mais proeminente, uma área de interface mais robusta (ver setas nas micrografias). Esse outro importante aspecto microestrutural observado na micrografia é um provável produto de refusão interfásica proveniente do sólido de origem (substrato). Isso ocorre em decorrência da passagem do feixe laser, cuja formação influencia o crescimento de células na base da poça fundida. Consequentemente, a poça fundida resultante tende a penetrar ligeiramente em áreas do substrato onde o líquido atinge o equilíbrio com o microconstituente eutético de menor temperatura de fusão, ao contrário das regiões onde existe equilíbrio entre a fase  $\alpha$ -Al (Mg) e a liga fundida. A influência da composição do substrato na formação da interface sólido-líquido durante a fusão induzida pelo laser é evidente na micromorfologia resultante. Isso resulta na constituição de uma camada extremamente fina de produtos eutéticos alterados que adotam um padrão de crescimento celular. Observações semelhantes a essas foram reportadas para ligas Al-Cu [107,108]. Aumento no aporte térmico pode ter contribuído para aumentar a largura (L) e a profundidade (P) das trilhas para a liga Al-10% Mg-0,1 %Sc refundida no substrato solidificado a 2 K/s, uma vez que maior aporte térmico significa maior tempo de interação do feixe laser com o substrato.

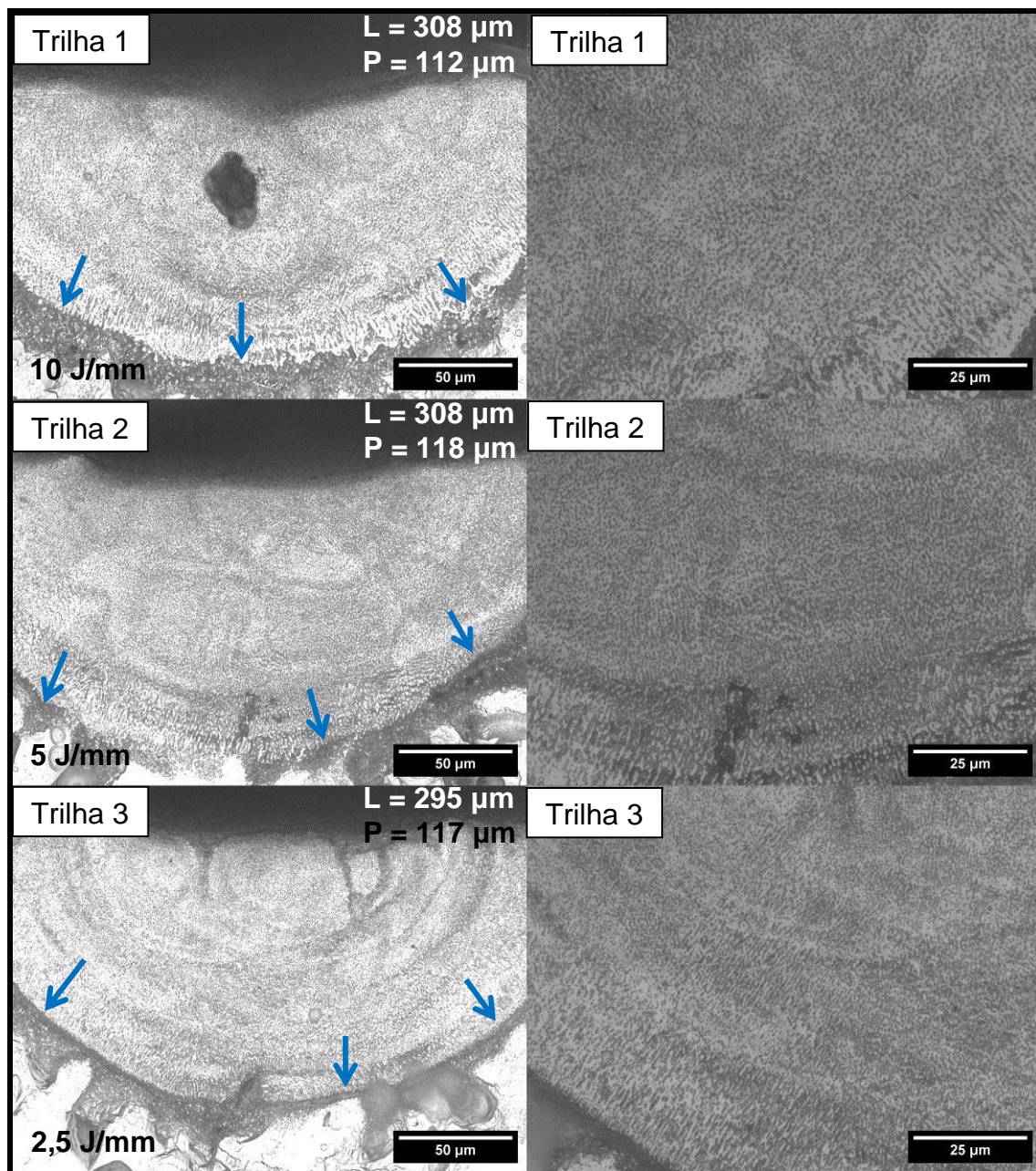


Figura 4.43 - Imagens de microscopia óptica de três trilhas produzidas por RSL no substrato da liga Al-10% Mg-0,1 %Sc solidificada à taxa de resfriamento de 2 K/s. Trilha 1 – 25 mm/s, 250 W; Trilha 2 – 50 mm/s, 250 W; Trilha 3 – 100 mm/s, 250 W.

Na Figura 4.44 podem ser observadas nas trilhas microestruturas muito refinadas composta por células, regiões de flutuação composicional (bandas) e também uma área de interface mais proeminente (setas). Na liga Al-10% Mg-0,1 %Sc refundida no substrato solidificado a 5 K/s a largura e a profundidade



das trilhas aumentaram com o aumento do aporte térmico, condição atribuída ao aumento do tempo de interação do laser com o substrato.

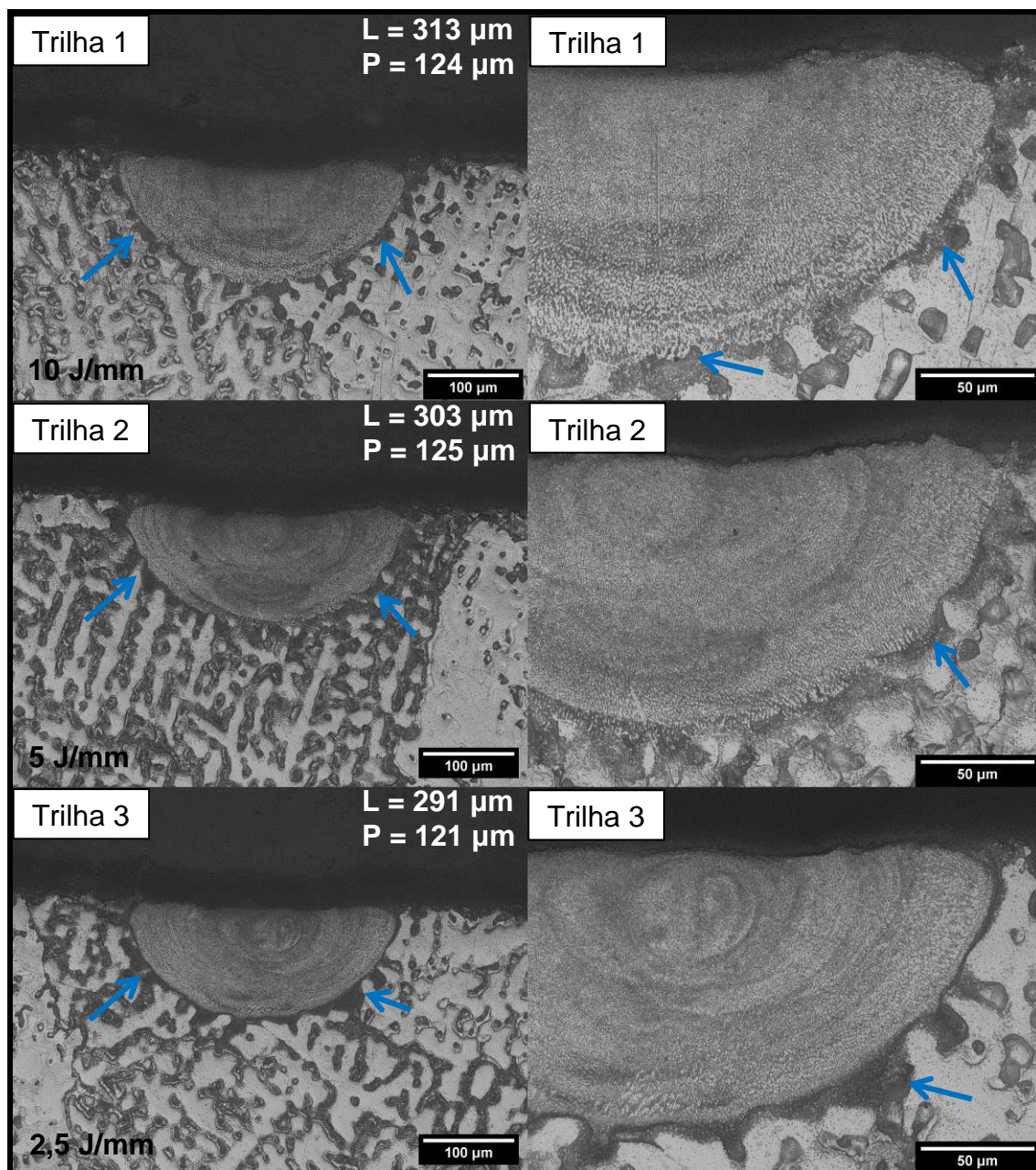


Figura 4.44 - Imagens de microscopia óptica de três trilhas produzidas por RSL no substrato da liga Al-10% Mg-0,1 %Sc solidificada à taxa de resfriamento de 5 K/s. Trilha 1 – 25 mm/s, 250 W; Trilha 2 – 50 mm/s, 250 W; Trilha 3 – 100 mm/s, 250 W.

As características microestruturais das trilhas das ligas Al-Mg-Sc que foram apresentadas nas micrografias das seis figuras anteriores destacam a presença de células muito refinadas em todas as trilhas, regiões de flutuação

composicional, doravante tratadas como áreas bandeadas ou de bandeamento [62], e influência do teor de Mg na formação de bandeamento, incremento da região interfacial entre a trilha e o substrato e aumento das dimensões das trilhas. Para ligas com maior teor de Mg o aporte térmico indicou relação diretamente proporcional com a área, ou com as dimensões da trilha, como consequência do maior tempo de interação do laser com a área do substrato.

Na Tabela 4.4 são apresentadas as estimativas das frações celulares, interfásicas e bandeada e os espaçamentos celulares correspondentes às bases das trilhas obtidas por RSL das ligas Al-Mg-Sc nos substratos solidificados a 2 K/s e 5 K/s.

Tabela 4.4 - Resumo das frações celulares, interfásicas, de bandas e espaçamentos celulares relacionados às trilhas obtidas por RSL à potência laser de 250 W nos substratos solidificados a 2 K/s e 5 K/s das ligas Al-Mg-Sc estudadas.

Substrato/Liga	Taxa de resfriamento da superfície do substrato (K/s)	Espaçamento celular da superfície do substrato ( $\mu\text{m}$ )	Condição – Aporte térmico (J/mm)	Espaçamento celular na base da região tratada ( $\mu\text{m}$ )	Fração celular	Fração interfásica	Fração bandeada		
Al-3Mg-0,1Sc	2 K/s	22,3	Trilha 1 - 10	1,10	0,51	0,25	0,25		
			Trilha 2 - 5	1,05	0,44	0,25	0,31		
			Trilha 3 - 2,5	0,75	0,35	0,22	0,44		
			<b>Média</b>	<b>0,97</b>	<b>0,43</b>	<b>0,24</b>	<b>0,33</b>		
			5 K/s	19,1	Trilha 1 - 10	1,20	0,56	0,24	0,20
					Trilha 2 - 5	1,02	0,58	0,30	0,12
	Trilha 3 - 2,5	0,88			0,56	0,28	0,16		
	<b>Média</b>	<b>1,03</b>			<b>0,57</b>	<b>0,27</b>	<b>0,16</b>		
	Al-5Mg-0,1Sc	2 K/s	29,6	Trilha 1 - 10	1,40	0,61	0,29	0,10	
				Trilha 2 - 5	1,27	0,48	0,23	0,31	
				Trilha 3 - 2,5	1,05	0,50	0,22	0,28	
				<b>Média</b>	<b>1,24</b>	<b>0,53</b>	<b>0,25</b>	<b>0,23</b>	
5 K/s				19,8	Trilha 1 - 10	1,20	0,65	0,32	0,03
					Trilha 2 - 5	1,11	0,52	0,29	0,18
		Trilha 3 - 2,5	0,97		0,36	0,20	0,44		
		<b>Média</b>	<b>1,09</b>		<b>0,51</b>	<b>0,27</b>	<b>0,22</b>		
Al-10Mg-0,1Sc		2 K/s	46,5	Trilha 1 - 10	1,27	0,57	0,25	0,18	
				Trilha 2 - 5	0,99	0,49	0,24	0,27	
				Trilha 3 - 2,5	0,90	0,57	0,26	0,17	
				<b>Média</b>	<b>1,05</b>	<b>0,55</b>	<b>0,25</b>	<b>0,21</b>	
	5 K/s			35,4	Trilha 1 - 10	1,56	0,42	0,24	0,34
					Trilha 2 - 5	1,14	0,41	0,24	0,35
		Trilha 3 - 2,5	0,74		0,49	0,25	0,27		
		<b>Média</b>	<b>1,15</b>		<b>0,44</b>	<b>0,24</b>	<b>0,32</b>		

A Tabela 4.4 indica que para todas as ligas Al-Mg-Sc estudadas o espaçamento celular ( $\lambda_C$ ) das trilhas é diretamente proporcional ao aporte térmico. Em valores absolutos, há espaçamentos tão pequenos quanto 0,74  $\mu\text{m}$  até mais elevados como 1,56  $\mu\text{m}$ . Em média, o  $\lambda_C$  está na faixa de 0,97  $\mu\text{m}$  a 1,24  $\mu\text{m}$  nas trilhas. Comparando o espaçamento microestrutural dos substratos com o  $\lambda_C$  das células no interior das trilhas, o  $\lambda_C$  varia entre 16 x (trilha 1, substrato 5 K/s, Al-3% Mg-0,1% Sc) e 52 x (trilha 3, substrato 2 K/s, Al-10% Mg-0,1% Sc) menor. O maior refinamento microestrutural em relação ao substrato ocorreu para as ligas Al-10% Mg-0,1% Sc. Com relação às frações, enquanto a fração interfásica média oscila entre 0,24 e 0,27, a fração celular média está entre 0,43 e 0,57 e a fração bandeada média varia de 0,16 a 0,44. Observando individualmente as trilhas, parece existir uma relação inversamente proporcional entre a fração celular e a fração bandeada, uma vez que a fração interfásica apresentou pequena variação.

A metodologia para o cálculo das frações apresentadas na Tabela 4.4 foi apresentada na Seção 3.5.2. Da análise da Tabela 4.4 não fica clara uma correlação entre o teor de Mg e as frações celular e bandeada. No entanto, quando observadas as micrografias a fração bandeada parece aumentar com o incremento do teor de Mg na composição das ligas. Para contribuir com mais evidências e esclarecer uma possível correlação entre o teor de Mg e a fração bandeada das trilhas, foram feitas análises pontuais de MEV/EDS em regiões distintas de algumas trilhas. Essa discussão será apresentada na seção 4.8, a seguir.

Uma quarta trilha foi produzida em cada uma das três ligas Al-Mg-Sc discutidas nessa Tese. Na Figura 4.45 podem ser observadas as micrografias da trilha 4 dessas ligas. Como pode ser observado, o formato da trilha 4 na liga com Al-10% Mg-0,1% Sc distoa daquele observado nas demais ligas por uma aprofundamento da região tratada. Essa alteração no formato da trilha ocorreu devido à formação de *keyhole* e foi observado tanto no substrato da liga Al-10% Mg-0,1% Sc solidificada a 2 K/s quanto a 5 K/s. Para não prejudicar a comparação e as correlações, a análise da trilha 4 não foi incluída nos resultados apresentados na Tabela 4.4, nem nos resultados subsequentes.

Como o *keyhole* foi observado para a mesma liga em diferentes substratos, sua ocorrência nessas ligas pode ser resultado da combinação do maior teor de Mg, que implica em uma fração maior de fases intermetálicas de baixo ponto de fusão, em conjunto com o menor aporte térmico do laser. Como será observado e comentado no parágrafo seguinte, independente do teor de Mg contido nas ligas Al-Mg-Sc que foram submetidas à RSL nesse estudo, dobrando a potência de 250 W para 500 W, foram observados *Keyhole* e outros defeitos nas trilhas.

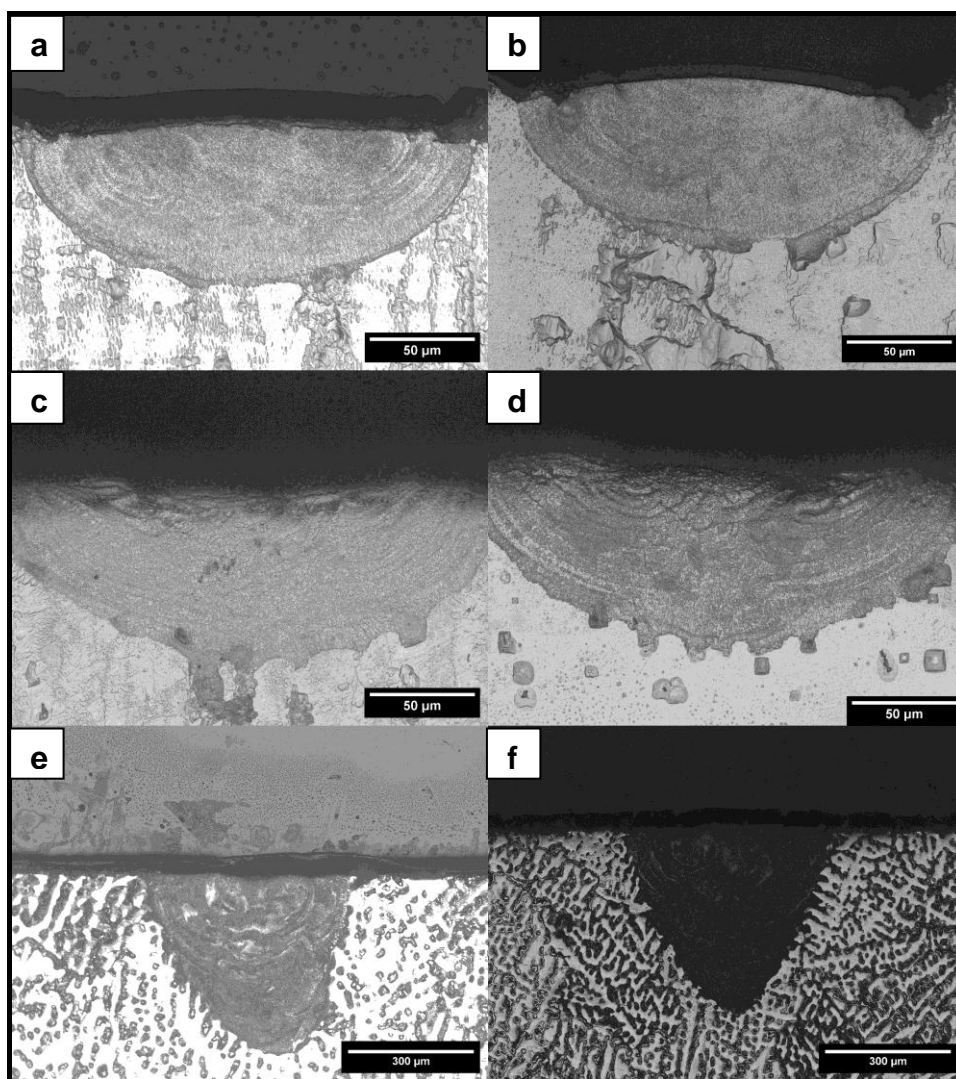


Figura 4.45 - Imagens de microscopia óptica das trilhas 4 produzidas por RSL nos substratos da liga (a, b) Al-3% Mg-0,1% Sc, (c, d) Al-5% Mg-0,1% Sc e (e, f) Al-10% Mg-0,1% Sc solidificados à taxa de resfriamento de 2 K/s (esquerda) e 5 K/s (direita). Trilha 4 – 150 mm/s, 250 W, 1,7 J/mm.

Defeitos típicos de soldagem foram identificados nas regiões tratadas a laser à 500 W, sendo a análise dessas amostras preteridas em relação ao conjunto de substratos cuja RSL foi realizada empregando a potência de 250 W, que não apresentaram defeitos (exceção à trilha 4, comentada no parágrafo anterior). Nas Figuras 4.46, 4.47 e 4.48 são apresentadas as trilhas obtidas com potência laser de 500 W e velocidades de deslocamento ( $V_D$ ) do laser de 25 mm/s, 50 mm/s, 100 mm/s e 150 mm/s. Nessas trilhas foram observados defeitos como trincas, porosidade e *keyhole*. O *keyhole* fica caracterizado quando a trilha/região tratada a laser desenvolve um incremento importante da sua profundidade em relação à largura [30]. Na Figura 4.46 podem ser observadas as trilhas obtidas por RSL no substrato da liga Al-3% Mg-0,1% Sc solidificado a 5 K/s. Os defeitos identificados foram trincas (setas brancas) e fenômeno *keyhole* (setas amarelas). Na Figura 4.47, correspondente às trilhas obtidas no substrato da liga Al-5% Mg-0,1% Sc solidificado a 5 K/s, foram observadas trincas (setas brancas), *keyhole* (setas amarelas) e porosidade (seta vermelha). Finalmente, apenas *Keyhole* foi observado nas trilhas da liga Al-10% Mg-0,1% Sc produzidas em substrato solidificado à 5 K/s, sendo indicados por setas amarelas na Figura 4.48.



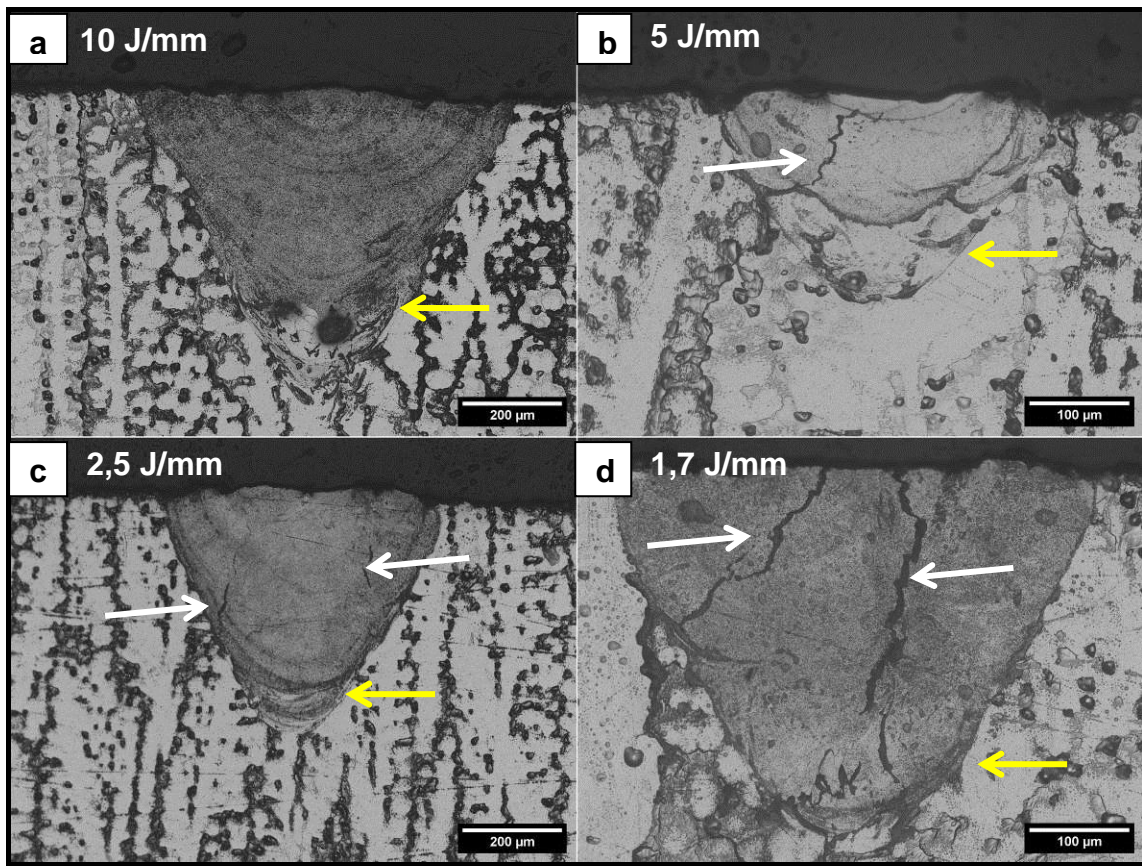


Figura 4.46 - Defeitos e fenômenos observados nas trilhas produzidas por RSL à potência de 500 W no substrato da liga Al-3% Mg-0,1% Sc solidificado à 5 K/s: *keyhole* em (a); *keyhole* e trinca em (b), (c) e (d).

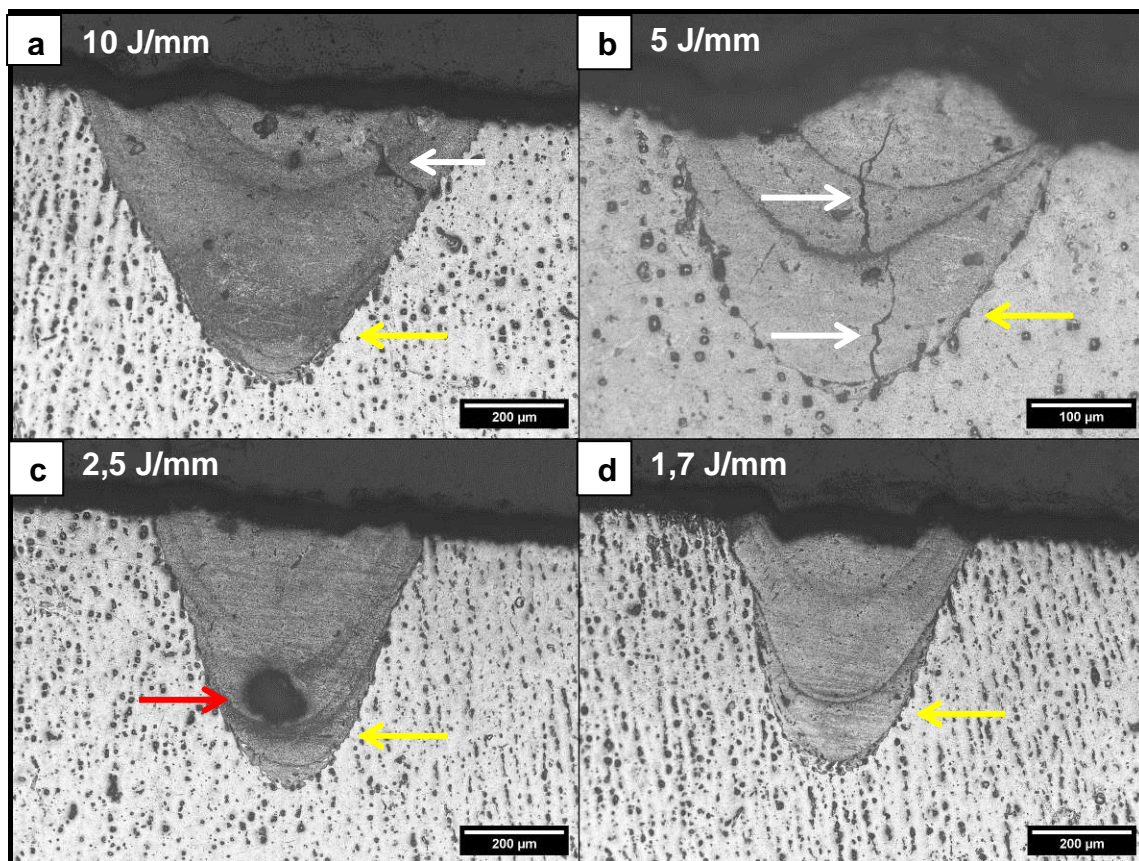


Figura 4.47 - Defeitos e fenômenos observados nas trilhas produzidas por RSL à potência de 500 W no substrato da liga Al-5% Mg-0,1% Sc solidificado à 5 K/s: trinca e *keyhole* em (a); trincas em (b); *keyhole* e porosidade em (c); e, *keyhole* em (d).



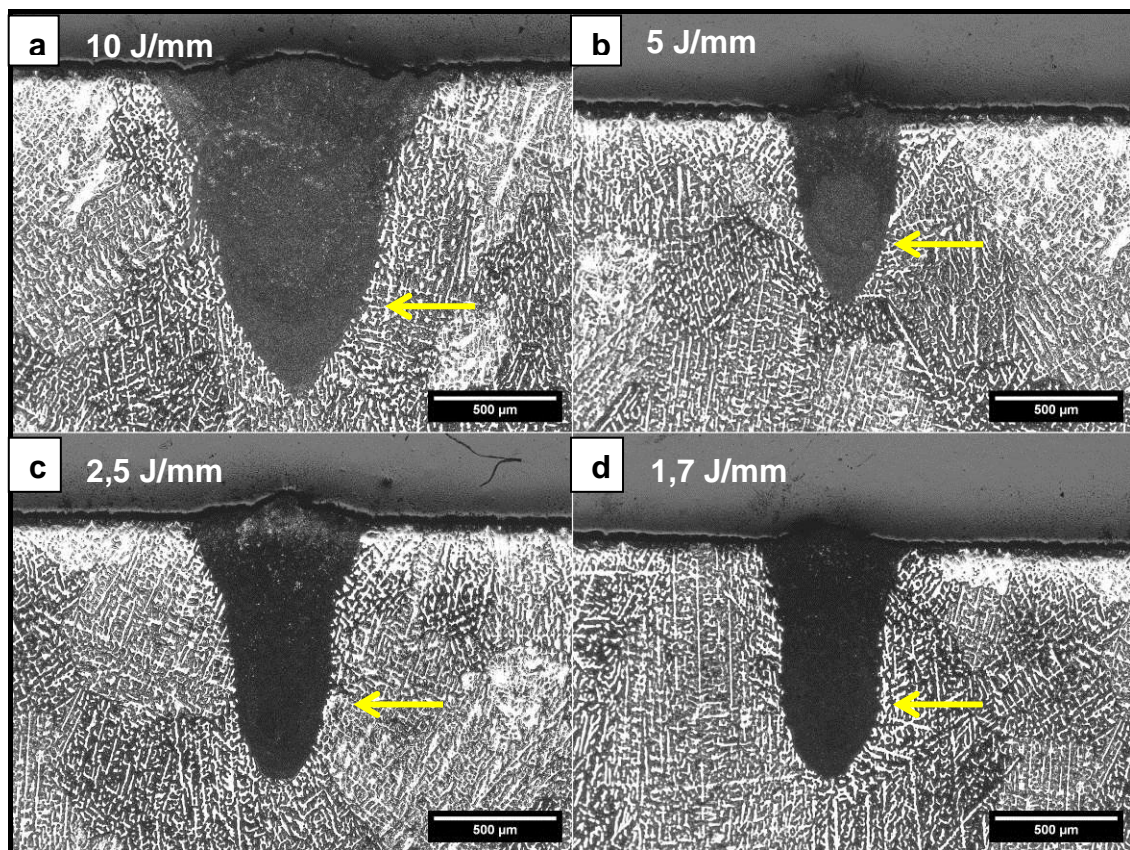


Figura 4.48 - Modo tipo *Keyhole* é observado nas trilhas (a; b; c; d) produzidas por RSL à potência de 500 W no substrato da liga Al-10% Mg-0,1% Sc solidificado à 5 K/s.

#### 4.7.1 Leis de Crescimento celular na base da poça

Hunt e Lu [109,110] propuseram uma técnica de crescimento puramente difusiva capaz de estimar, para condições de fluxo de calor não estacionário, tais quais as desenvolvidas durante a RSL, os espaçamentos celulares ( $\lambda_C$ ) e dendríticos ( $\lambda_2$ ). Este modelo analítico empregou em sua fundamentação um método de diferenças finitas dependente do tempo para resolver o problema de transporte de soluto na fase líquida. O fluxo de calor foi incluído assumindo o movimento de um campo de temperatura linear, ignoradas as diferenças de condutividade térmica entre as duas fases, assim como a evolução do calor latente. A energia superficial e a anisotropia do contato sólido/líquido foram consideradas. A seguinte equação representa o crescimento celular:

$$\lambda_C = 4,09 \cdot (k_0)^{-0,745} \cdot (\Gamma/\Delta T)^{0,41} \cdot (D_L)^{0,59} \cdot (v_C)^{-0,59} \quad (4.1)$$

onde,  $\lambda_C$  é o espaçamento celular,  $\Gamma$  é o coeficiente de Gibbs-Thomson,  $K_0$  é o coeficiente de partição do soluto,  $D_L$  é a difusividade do líquido,  $\Delta T$  é a diferença de temperatura de equilíbrio entre o líquido e o sólido e  $v_C$  é a velocidade de crescimento da ponta da célula. O limite superior pode ser duas vezes o inferior, o qual é dado pela Equação 4.1. Expressões como (4.1) mostraram boa concordância com os experimentos tanto em altas e como em baixas velocidades [109], provando ser adequada para comparar a teoria com o experimento de refusão a laser.

De acordo com pesquisas anteriores sobre um modelamento de crescimento celular durante refusão superficial a laser [111], a velocidade de crescimento,  $v_C$ , pode ser relacionada à velocidade de deslocamento do laser ( $v_D$ ), como:  $v_C = v_D \cdot \cos\theta$ , onde  $\theta$  é o ângulo definido entre a normal da isoterma na base da poça fundida, a direção de crescimento nominal para a ponta da célula, e a direção de varredura do laser paralela a superfície, como indicado anteriormente na Figura 4.37. A Tabela 4.5 contém propriedades termofísicas da liga Al-5% Mg-0,1% Sc e ângulos associados aos crescimento das células que foram medidos na base da poça fundida. A análise dessa liga foi priorizada uma vez que propriedades confiáveis em função do teor de Mg não foram encontradas na literatura especializada.

Tabela 4.5 - (a) Propriedades termofísicas da liga Al-5% Mg-0,1% Sc [112,113] e (b) média do ângulo  $\theta$  medido na base das poças fundidas.

(a)

Propriedades	Símbolos [Unidades]	
Intervalo de solidificação	$\Delta T$ [K]	27,1
Coeficiente de partição	$k_0$	0,48
Coeficiente de Gibbs-Thompson	$\Gamma$ [m*k]	$1,3 \cdot 10^{-7}$
Inclinação da linha <i>liquidus</i>	$M$ [k/%]	5,0
Difusividade do soluto	$D_L$ [m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	$4,0 \cdot 10^{-9}$

(b)

Substrato	Ângulo $\theta$		
	Trilha 1	Trilha 2	Trilha 3
2 K/s	82,7 °	84,8 °	85,7 °
5 K/s	80,2 °	83,9 °	86,1 °

Diversas morfologias de crescimento (imperfeitas (*pox*), células, dendritas) foram observadas se desenvolvendo entre formas induzidas de velocidade (conhecida como frente planar) até formas de alta velocidade. Estas morfologias inicialmente foram aproximadas utilizando uma superfície de revolução elipsóide, como descrito por Kurz e Fisher [38]. Estes autores consideraram dois critérios em que o raio da ponta da dendrita/célula ( $R_C$ ) foi considerado igual ao comprimento de onda da instabilidade da interface sólido/líquido e a perturbação de menor comprimento de onda pode crescer e levar a instabilidades. Desse modo, a relação entre a alta velocidade  $v_C$  e  $R_C$  é dada de forma simplificada como segue:

$$R_C = 2 \cdot \pi \cdot (D_L / (v_C \cdot k_0 \cdot \Delta T_0))^{1/2} \quad (4.2)$$

De acordo com Gill et al. [8],  $\lambda_C$  é cerca de duas vezes maior que  $R_C$  e segue a mesma tendência com respeito à  $v_C$ .

A Figura 4.49 apresenta a comparação entre os valores experimentais  $\lambda_C$  e as previsões teóricas decorrentes do modelo de Hunt-Lu e Kurz-Fisher. É evidente que as previsões teóricas tendem a representar os resultados experimentais, mesmo revelando inclinações de tendência ligeiramente diferentes. Uma concordância mais razoável é perceptível entre os dados experimentais e o limite superior do modelo de Hunt-Lu. Por outro lado, o modelo de Kurz-Fisher demonstrou uma representação mais acurada da variabilidade dos dados experimentais. Hunt e Lu assinalaram que seu modelo pode encontrar problemas ao ser correlacionado com experimentos envolvendo convecção [114]. De acordo com Gilgien et al. [115] a poça fundida a laser perde sua forma regular de estado estacionário, que se acredita seja causado por correntes convectivas oscilatórias no líquido e efeitos de Marangoni.

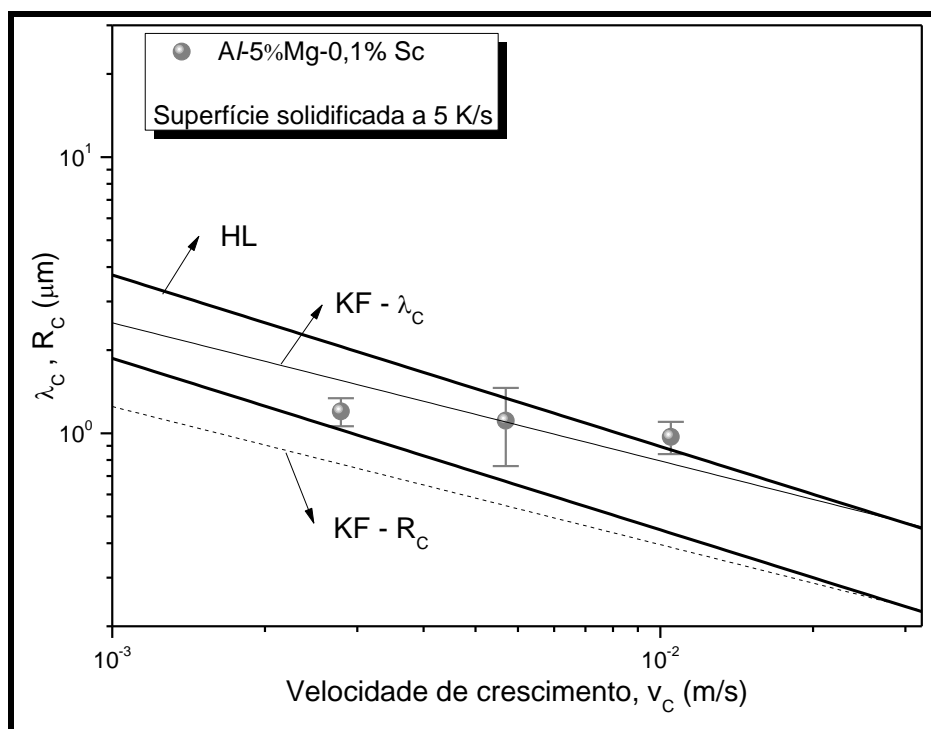


Figura 4.49 - Resultados experimentais do espaçamento celular ( $\lambda_C$ ) e a correlação com os modelos de crescimento Kurz-Fisher (KF) e Hunt-Lu (HL) para a liga Al-5% Mg-0,1% Sc.

## 4.8 Análises de MEV e EDS

Nessa seção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir das análises de MEV e MEV/EDS de regiões das ligas Al-Mg-Sc que foram solidificadas direcionalmente (SD) e das poças fundidas dessas mesmas ligas que foram refundidas a laser (RSL).

### 4.8.1 Amostras SD

Na Figura 4.50 são apresentadas as imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de amostras das ligas Al-Mg-Sc solidificadas em altas (Figura 4.50 (a) (c) e (e)) e baixas (Figura 4.50 (b) (d) e (f)) taxas de resfriamento, que ajudam a compreender os efeitos da taxa de resfriamento na microestrutura resultante. As imagens foram obtidas com a mesma magnificação (1000x) e sob a mesma voltagem de operação, 25 keV. De forma geral, as áreas acinzentadas referem-se à matriz de  $\alpha$ -Al, revelando morfologias celulares/dendrítica, especialmente observáveis em amostras solidificadas em altas taxas de resfriamento. Em contraste, pontos brancos mais brilhantes estão principalmente relacionados aos intermetálicos contendo Fe e Sc. As partículas intermetálicas de  $\beta$ -Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub> foram amplamente removidas da matriz de Al devido à preparação metalográfica. Marcas retangulares (indicadas por setas brancas) com algumas partículas em seu interior indicam locais em que a fase  $\beta$ -Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub> poderia estar, mas pode ter sido arrancada.

Na coluna da direita da Figura 4.50 é apresentado o mapeamento de MEV/EDS da amostra da liga Al-10% Mg-0,1% Sc correspondente à imagem de MEV da Figura 4.50 (f). O mapeamento foi feito em uma região de baixa taxa de resfriamento. Como observado por Ren et al. [116], a precipitação de fases secundárias pode ocorrer de forma não contínua quando o Sc é adicionado ao Al-Mg. Isso pode ser observado no mapeamento, onde a presença de partículas Al-Fe descontínuas (setas pretas) pode ser vista nos contornos dos grãos.



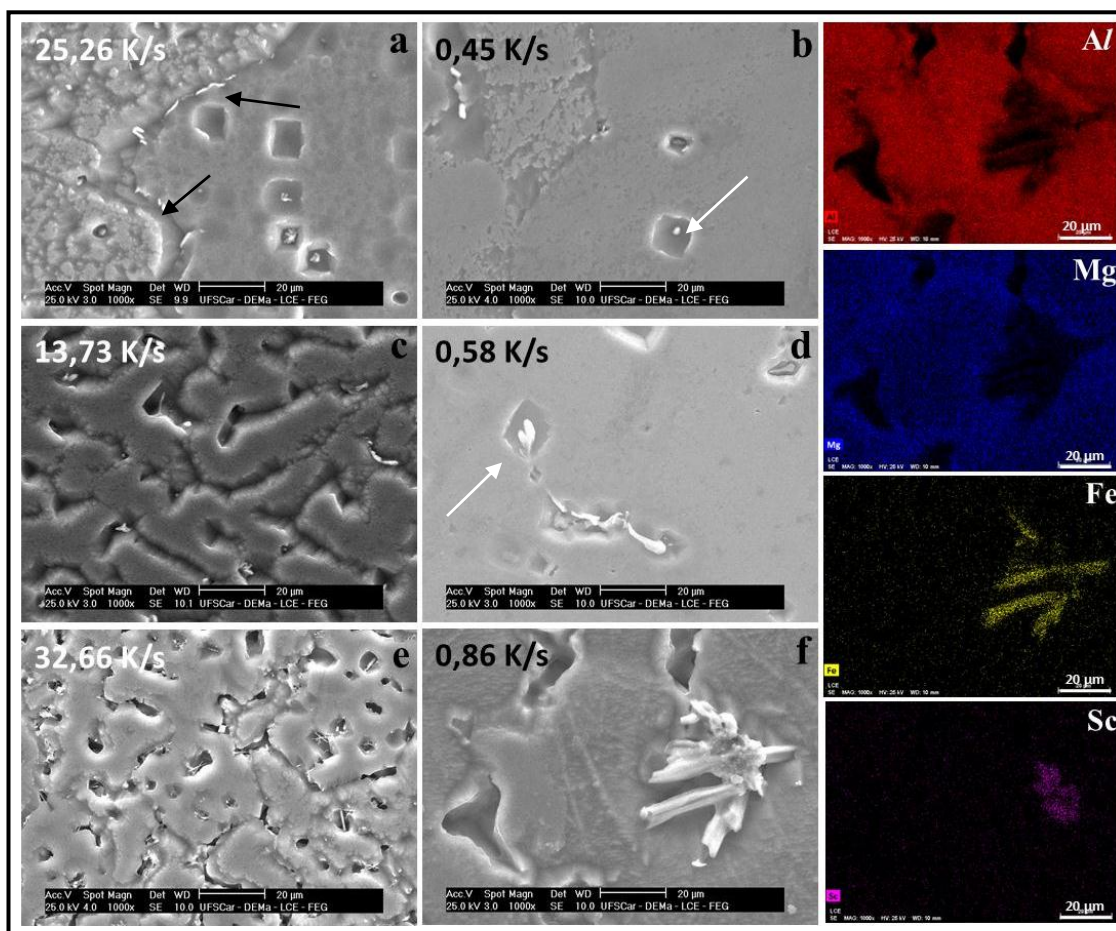


Figura 4.50 - Imagens de MEV das ligas (a, b) Al-3% Mg-0,1% Sc, (c, d) Al-5% Mg-0,1% Sc e (e, f) Al-10% Mg-0,1% Sc para amostras SD associadas a altas (esquerda) e baixas (direita) taxas de resfriamento. Na coluna da direita, mapeamento de EDS da amostra da liga Al-10% Mg-0,1% Sc correspondente à imagem de MEV (f).

Além disso, poucas partículas de  $Al_3Sc$  foram formadas como partículas grosseiras na amostra da liga Al-10% Mg-0,1% Sc (Figura 4.50 (f)). O mesmo foi observado por Ren et al. [116] para ligas com teor de Sc de 0,3 % em peso. Esses autores identificaram essa fase como primária e demonstraram que ela foi formada como um *cluster* ou “aglomerado”. Além disso, o tamanho desse *cluster* é compatível com os resultados obtidos para outras ligas Al-Mg-Sc também obtidas por operações de fundição [117, 118]. Na análise detalhada por EDS apresentada na Figura 4.50, a fase  $Al_3Sc$  foi observada sendo formada em associação com as fases Al-Fe e  $\beta-Al_3Mg_2$ . Considerando o caminho de solidificação da liga Al-10% Mg-0,1% Sc, a fase  $Al_3Sc$  (dentro do

*cluster*) primeiro foi nucleada e depois interagiu com os outros elementos disponíveis no líquido, promovendo assim a formação sucessiva de outras fases ao seu redor.

A Tabela 4.6 apresenta a composição média das ligas Al-Mg-Sc obtidas por análise de EDS pontual realizadas em diversas regiões das três ligas. A análise denota que a composição média das ligas corresponde à composição nominal das ligas, sendo a variação observada atribuída aos limites de detecção da técnica e às áreas analisadas. Ressalta-se ainda que durante a preparação metalográfica um determinado percentual de Mg pode ter se perdido devido ao ataque seletivo do reagente químico utilizado.

Tabela 4.6 - Composição média das ligas Al-Mg-Sc confirmadas por análises pontuais de EDS.

Liga	Al	Mg	Total
Al-3Mg-0,1Sc	96,2	3,7	99,9
Al-5Mg-0,1Sc	91,1	6,6	97,7
Al-10Mg-0,1Sc	87,9	11,2	99,10

Após o ensaio de tração, as superfícies de fratura dos corpos de prova ensaiados foram observadas por MEV. Na Figura 4.51 são apresentados um conjunto de imagens (a, b e c) nas quais pode ser observada uma partícula correspondente à fase  $\beta$ -Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub>, cuja estequiometria foi confirmada pela análise de MEV/EDS (Figura 4.51 (d)). Como pode ser observado na imagem de maior magnificação (Figura 4.51 (c)) a partícula é do tipo facetada, uma vez que possui faces lisas e retas [119, 120]. A partícula está localizada entre os braços dendríticos da fase  $\alpha$ -Al, sendo uma dentre as várias partículas dessa natureza que foram encontradas nas regiões interdendríticas.

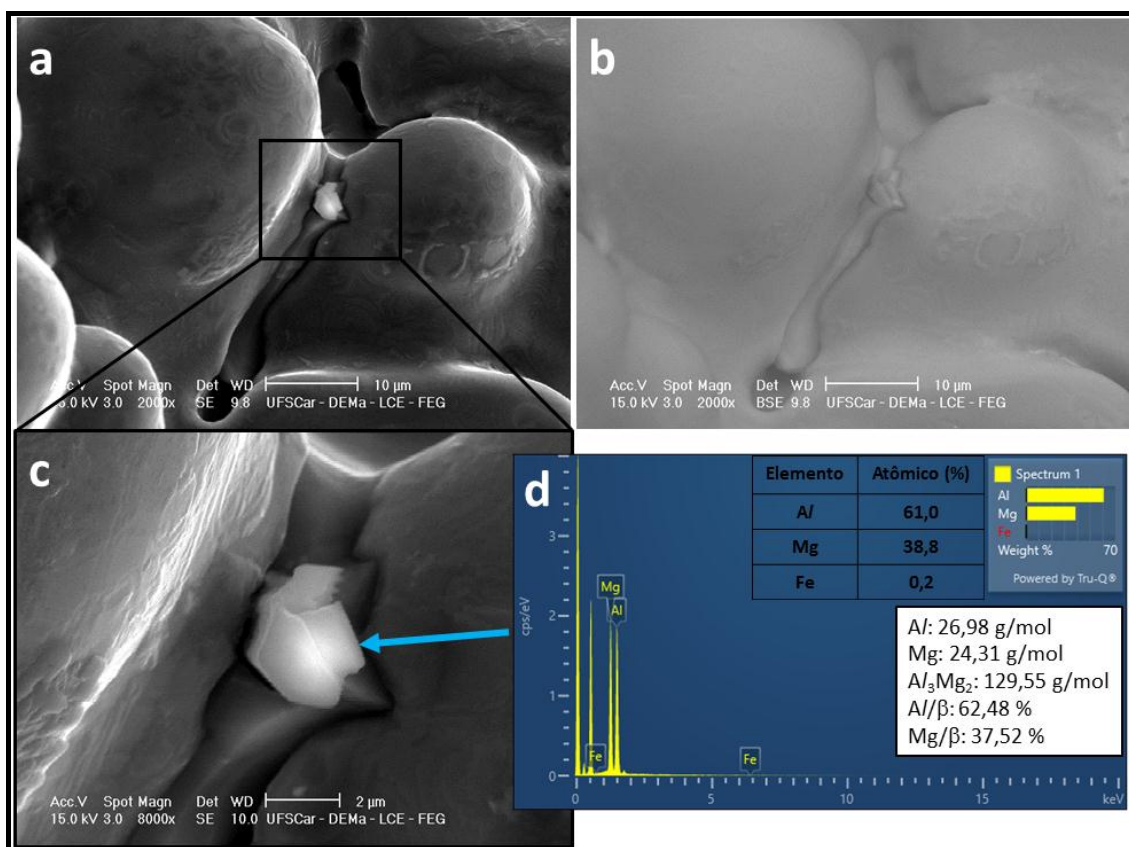


Figura 4.51 - Imagens de MEV (a) SE, (b) BSE e (c) detalhe da fase  $\beta$ -Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub> identificada na superfície de fratura da liga Al-3% Mg-0,1% Sc em uma amostra solidificada à baixa taxa de resfriamento. Em (d) são indicados o espectro de EDS e a composição correspondentes à fase  $\beta$ .

As imagens de MEV de elevada ampliação e os respectivos mapas e pontos de EDS na Figura 4.52 permitem discutir dois aspectos relacionados às fases formadas nas regiões interdendríticas /intercelulares. Primeiro, na marca retangular deixada pela retirada da fase  $\beta$ -Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub>, foi identificado o intermetálico Al<sub>6</sub>Fe metaestável (fase branca mais clara). Isso comprova a formação do eutético ternário Al+Al/Fe+Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub> nessas regiões, corroborando com os resultados obtidos via CALPHAD. Em segundo lugar, precipitados de Al<sub>3</sub>Sc também foram segregados durante a solidificação para as porções interdendríticas, como as partículas vistas no interior da marca de geometria retangular. Vale ressaltar que essas partículas se caracterizaram como muito menores do que aquelas observadas na forma de *cluster* mencionadas anteriormente. Todas as fases foram confirmadas pelos resultados de MEV/EDS como indicado nas tabelas junto aos espectros que aparecem na

Figura 4.52. O crescimento de partículas metaestáveis intermetálicas  $Al_6Fe$  também foi observado por outros autores [121-123], principalmente durante a solidificação fora do equilíbrio de ligas Al-Fe, o que está de acordo com as condições experimentais discutidas nessa Tese.

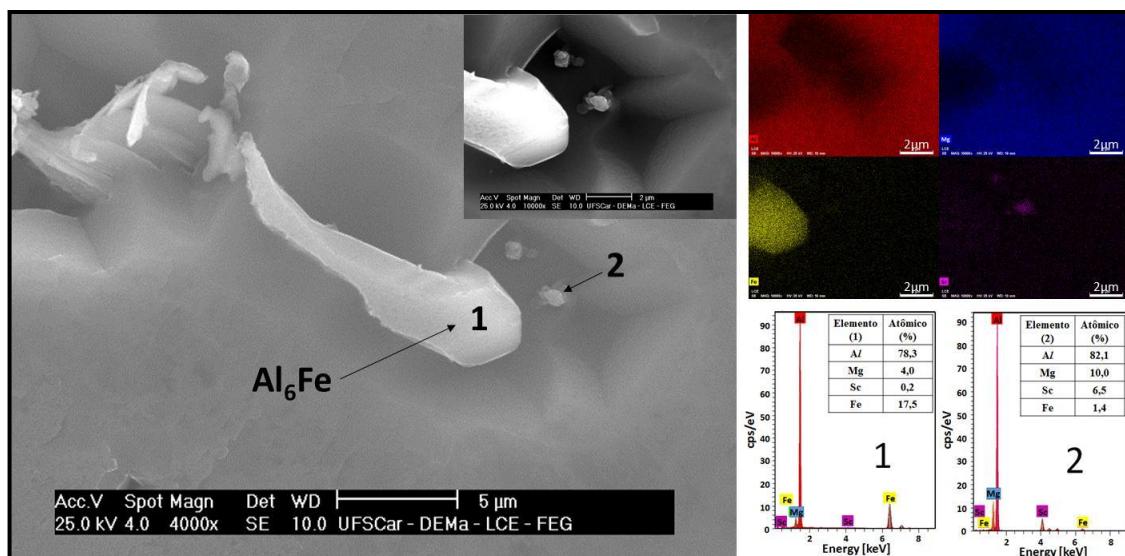
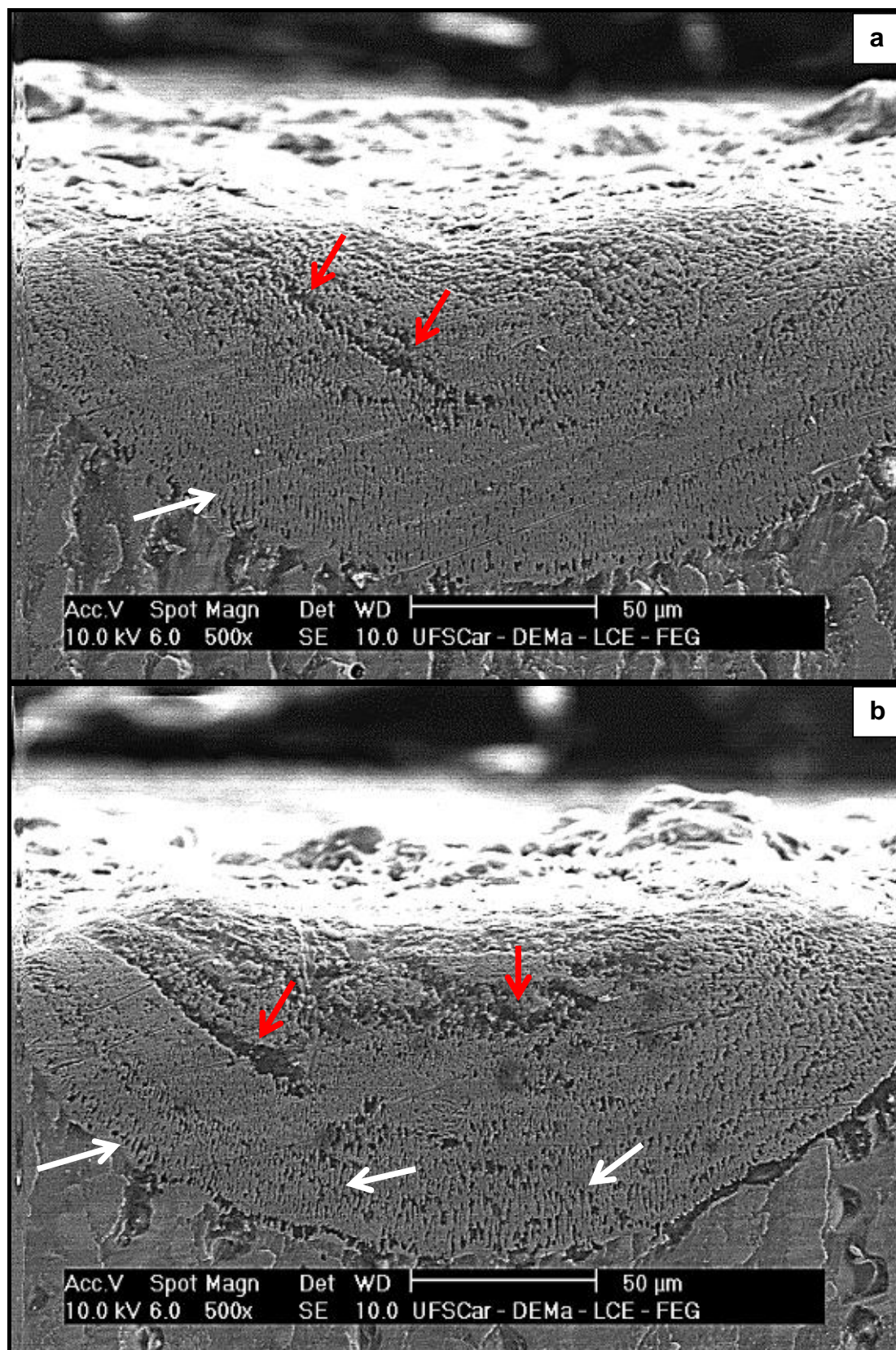


Figura 4.52 - Imagem de MEV/SE (esquerda) da liga Al-5% Mg-0,1% Sc em uma amostra correspondentes a taxa de resfriamento de 0,7 K/s. No detalhe, podem ser observadas uma partícula da fase metaestável  $Al_6Fe$  e dois *clusters* constituídos pelo Sc. A presença da fase metaestável e do *cluster* foi confirmada pelo mapeamento de EDS e respectivos espectros (direita superior).

#### 4.8.2 Amostras RSL

As imagens de MEV na Figura 4.53 permitem identificar e discutir dois aspectos com mais clareza. Um deles é a formação de uma microestrutura composta por bandas (setas vermelhas) e células alternadas (setas brancas) na liga Al-Mg-Sc, especialmente em taxas de resfriamento mais altas, ou seja, menor aporte térmico, à potência de 250 W para todas as trilhas formadas (Figura 4.53 (c)).





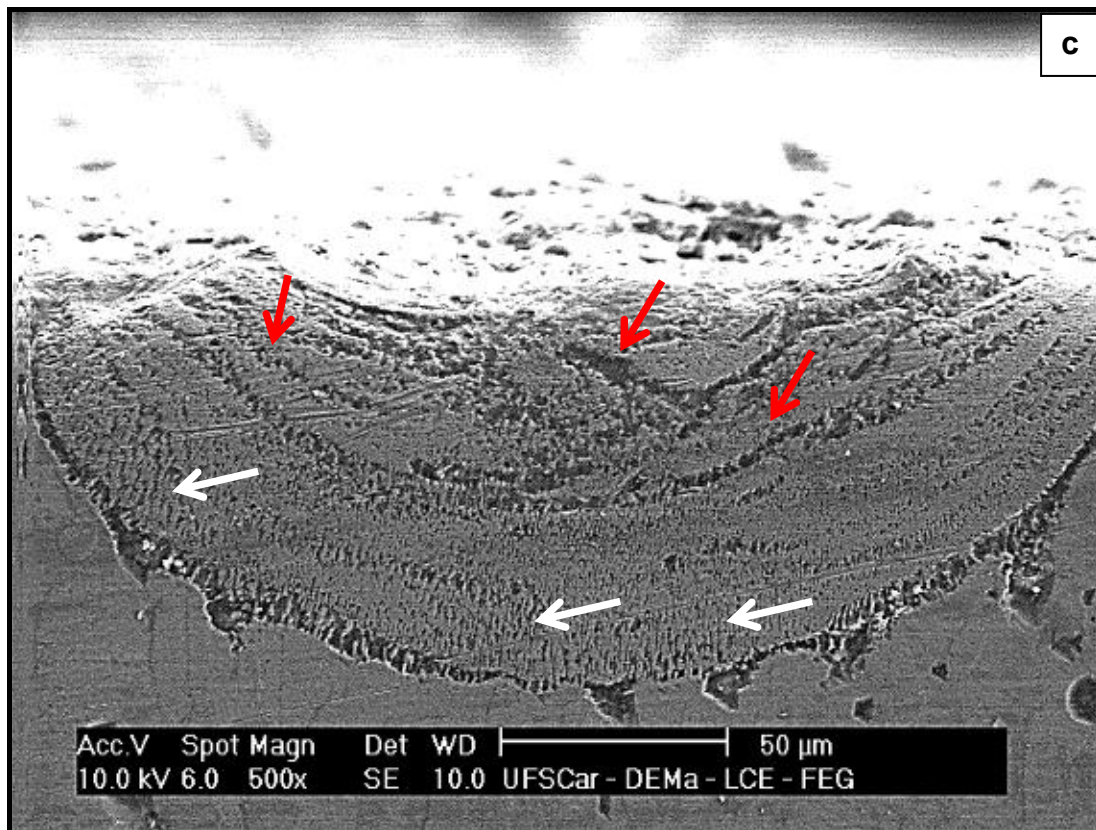


Figura 4.53 - Imagens de MEV de quatro amostras refundidas a laser na superfície do substrato da liga Al-5% Mg-0,1% Sc previamente solidificada à taxa de 5 K/s: (a) Trilha 1 – 10 J/mm, (b) Trilha 2 - 5 J/mm e (c) Trilha 3 - 2,5 J/mm.

Essa alternância microestrutural já foi relatada por Zimmermann et al. [62], que demonstraram que, no regime de alta velocidade (crescimento de células aqui), a frente de velocidade pode aumentar instantaneamente para um novo nível de velocidades ainda mais altas (bandas). Nesse ponto, a estrutura está crescendo muito rapidamente em relação à isoterma em avanço e, portanto, desacelerará, retornando ao regime original de velocidade de célula. O resultado é a formação de uma estrutura bandeada. O segundo aspecto notável é a alteração na orientação de crescimento das células próximo da seção superior da poça fundida, um fenômeno documentado de maneira semelhante nos casos das ligas Al-Cu e Al-Ni [124,125]. Na periferia da trilha, a direção de crescimento fica perpendicular à trajetória de varredura do feixe de laser, fazendo uma transição progressiva para um alinhamento paralelo à medida que atinge a superfície superior.



Na Figura 4.54 são apresentadas imagens de MEV da trilha 3 da liga Al-5% Mg-0,1% Sc. Na Figura 4.54 (b) é uma ampliação da região detalhada em (a), na qual as setas pretas indicam regiões bandeadas, enquanto que as setas brancas apontam para as células. Na imagem de menor magnificação, podem ser observadas partículas mais claras que correspondem à fase Al-Fe (indicadas por setas azuis) nas regiões intercelulares da matriz. Essas partículas não são observadas no interior das trilhas.

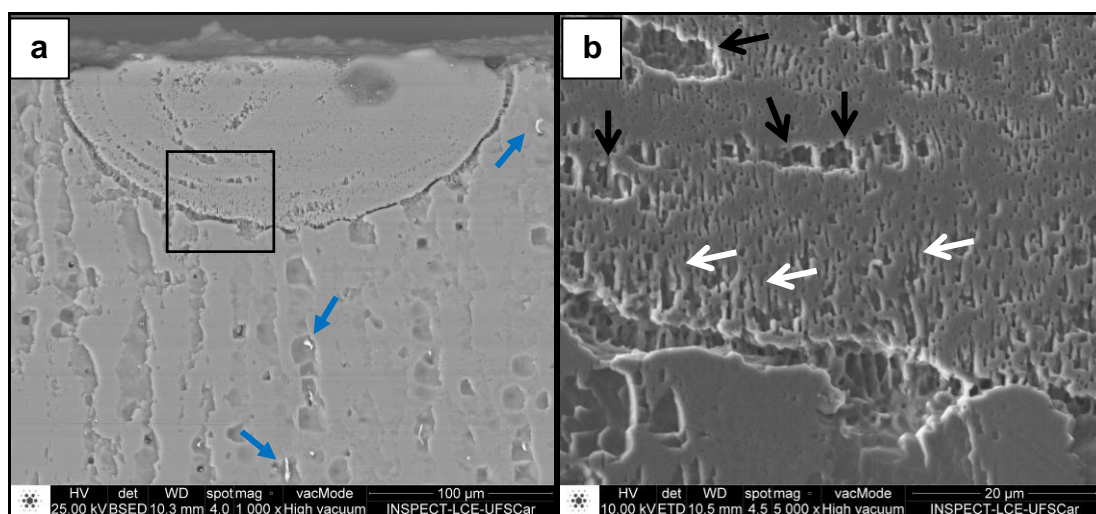


Figura 4.54 - Imagem de MEV da Trilha 3 (2,5 J/mm) refundida a laser na superfície do substrato da liga Al-5% Mg-0,1% Sc solidificada previamente à taxa de 5 K/s. Em (b): células e regiões bandeadas podem ser observadas na ampliação com magnificação de 5000x da região do detalhe destacado em (a).

A solubilidade do Fe no Al sob condições de equilíbrio é de apenas 0,05 % em peso, enquanto que em condições metaestáveis a solubilidade pode alcançar até 8 % em peso sob elevadas taxas de resfriamento como aquelas observadas em operações de refusão a laser [126]. Essa diferença explica a não observação de fases contendo Fe na zona tratada a laser. Como observado por Pereira et al. [96], elevadas taxas de resfriamento e processos não convencionais de solidificação são eficientes no controle das fases intermetálicas ricas em Fe e seu efeito deletério sobre as propriedades mecânicas, pois reduzem sua razão de aspecto e alteram sua morfologia. Mesmo para teores de 2,8 % em peso de Fe na liga Al-7Si-0,7Mg-2,8Fe foram observadas melhores propriedades mecânicas, aumento de 53 % na tensão de



escoamento e em 6,5 % na deformação, e aumento de 32 % na dureza na liga processada a laser em relação ao material como fundido.

A Figura 4.55 é formada pela combinação de imagens de MO e imagens de MEV da trilha 2 das ligas Al-5% Mg-0,1% Sc e Al-10% Mg-0,1% Sc. Regiões bandeadas são mais perceptíveis na liga Al-10% Mg-0,1% Sc. Nas imagens de MEV, 'B' denota regiões bandeadas, 'C' indica regiões celulares, 'I' as regiões de interface e 'S' associada ao substrato. As porcentagens médias em peso de Al e Mg correspondentes são apresentadas nas tabelas inseridas na Figura. Os pontos 'B', 'C', 'I' e 'S' também marcam a localização da análise pontual por MEV/EDS. Embora a concentração nominal da liga tenha sido mantida na região de interface, tanto as regiões celulares quanto as bandeadas exibiram empobrecimento de Mg. No que diz respeito à região celular, esse empobrecimento de Mg pode ser atribuído às condições de solidificação induzidas pelo processo de RSL. No caso da região bandeada, a diminuição do teor de Mg pode ser resultante do ataque seletivo do reagente durante a preparação metalográfica. A escolha do reagente teve como princípio sua capacidade de revelar regiões celulares, mas devido à seletividade da reação, o Mg foi seletivamente eliminado das regiões interfásicas e bandeadas formadas após o processo de RSL.

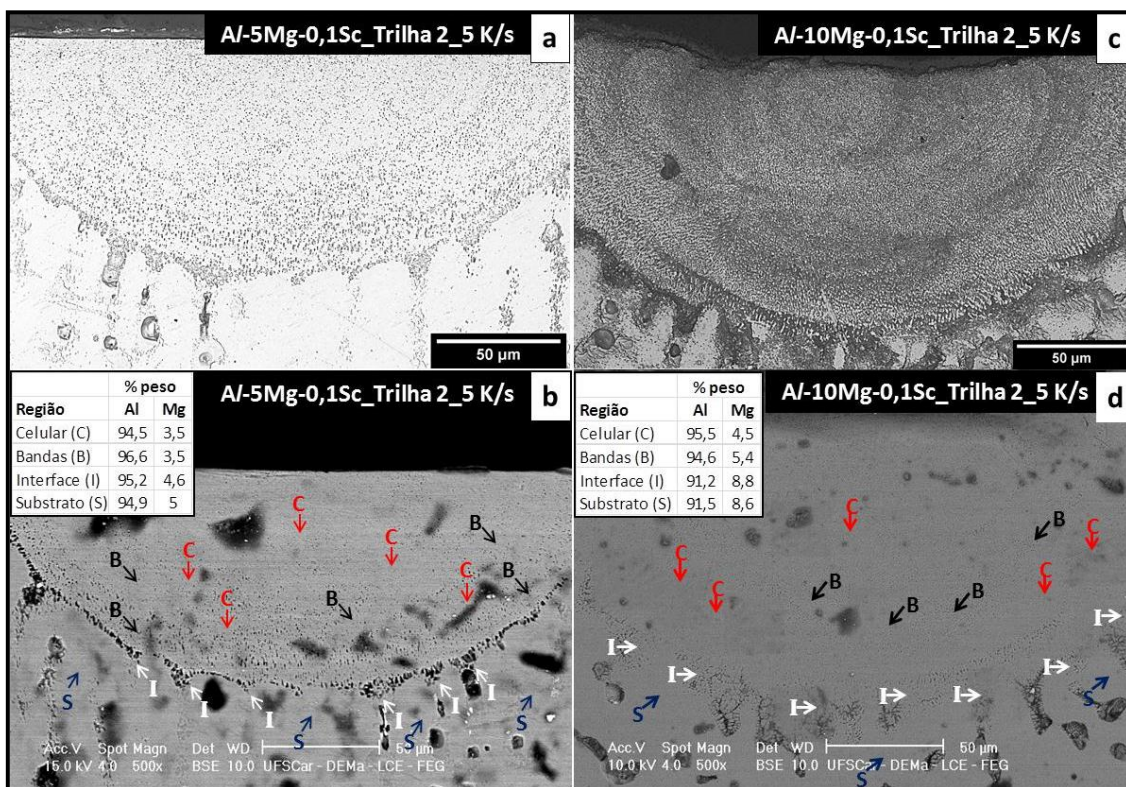


Figura 4.55 - (a) Imagem de MO e a correspondente (b) Imagem de MEV da Trilha 2 (5,0 J/mm) refundida a laser na superfície do substrato da liga Al-5% Mg-0,1% Sc. (c) Imagem de MO e a correspondente (d) Imagem de MEV da Trilha 2 (5,0 J/mm) refundida na superfície do substrato da liga Al-10% Mg-0,1% Sc. Ambos substratos foram solidificados previamente à taxa de resfriamento de 5 K/s. Os quadros em (c) e (d) indicam a composição percentual média, medidas por análises pontuais de EDS, nas regiões celular (C), de bandas (B), na interface (I) e no substrato (S).

#### 4.9 Análise de MET

Nas análises de MEV e MEV/EDS apresentadas anteriormente na Seção 4.8.1 foram identificadas as fases  $\alpha$ -Al,  $\beta$ -Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub> e Al<sub>6</sub>Fe. O Sc foi encontrado na forma de *clusters* tanto na liga Al-5% Mg-0,1% Sc e Al-10% Mg-0,1% Sc, porém o precipitado Al<sub>3</sub>Sc não foi observado. A incorporação do Sc teve como objetivo tornar a liga Al-Mg tratável termicamente, devido à possibilidade de precipitação da fase Al<sub>3</sub>Sc. Porém, o percentual de Sc utilizado nas ligas Al-

Mg-Sc estudadas nessa Tese é inferior ao relatado em outros trabalhos que estudam sistemas semelhantes. Seja pelo baixo percentual ou pela influência das condições de processo. Logo, o Sc pode ter permanecido em solução sólida. A técnica mais adequada para identificar a presença dos precipitados  $Al_3Sc$  é a MET, que devido à sua capacidade de ampliação (aumentos maiores que 60.000 vezes) e poder de resolução da ordem de 3 Å (ponto a ponto) é capaz de identificar fases de dimensões nanométricas.

Amostras da liga Al-5% Mg-0,1% Sc solidificadas à taxa de resfriamento de 0,7 K/s foram analisadas via MET com o objetivo principal de identificar a presença da fase  $Al_3Sc$ . Evidências da presença de precipitados  $Al_3Sc$  foram encontradas nas análises via MET. Na Figura 4.56.a e 4.56.b são apresentadas imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão no modo Varredura (STEM, na sigla em inglês) do tipo Campo Escuro (ADF, *Anular Dark Field*) e Campo Claro (BF, *Bright Field*), denominadas STEM/ADF e STEM/BF, nas quais é possível observar partículas de dimensões micrométricas e submicrométricas, possivelmente correspondentes às fases Al-Fe e  $Al_3Mg_2$ , enquanto que a Figura 4.56.c mostra partículas de dimensões nanométricas, as quais estão presentes na matriz da fase  $\alpha$ -Al.

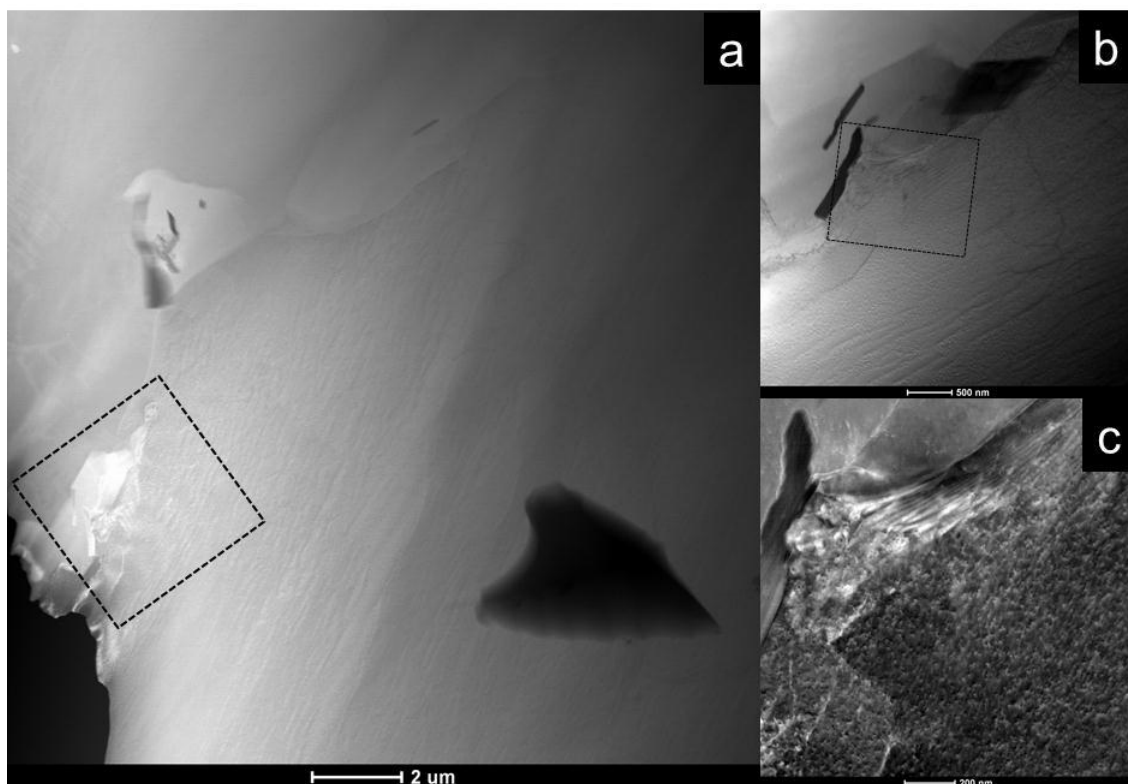


Figura 4.56 - (a) Imagem de STEM/ADF evidenciando a presença de precipitados na matriz  $\alpha$ -Al; (b) Imagem de STEM/BF correspondente à região destacada em (a) - os precipitados mais alongados provavelmente são fases Al-Fe; e, (c) Imagem de STEM/ADF da região destacada em (b) na qual podem ser observados precipitados  $Al_3Sc$  na matriz  $\alpha$ -Al da liga Al-5% Mg-0,1% Sc solidificada à taxa de 0,7 K/s.

Na Figura 4.57.a é apresentada a difração de elétrons em área selecionada correspondente à fase  $Al_3Sc$ . Na imagem de STEM/BF, que pode ser observada na Figura 4.57.b, precipitados  $Al_3Sc$  e discordâncias estão presentes na matriz (ver a indicação das setas na Figura 4.57). Na imagem de MET convencional da Figura 4.57.c os precipitados podem ser vistos em maior detalhe em uma região da matriz  $\alpha$ -Al.

Nas imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM, na sigla em inglês) foram observadas fases nanométricas assimétricas. Na Figura 4.58 podem ser observadas essas fases dispersas (algumas estão indicadas por círculos tracejados) na matriz  $\alpha$ -Al. Esses precipitados correspondem à fase  $Al_3Sc$  (identificado pelos padrões de difração Figura 4.57 (a)).

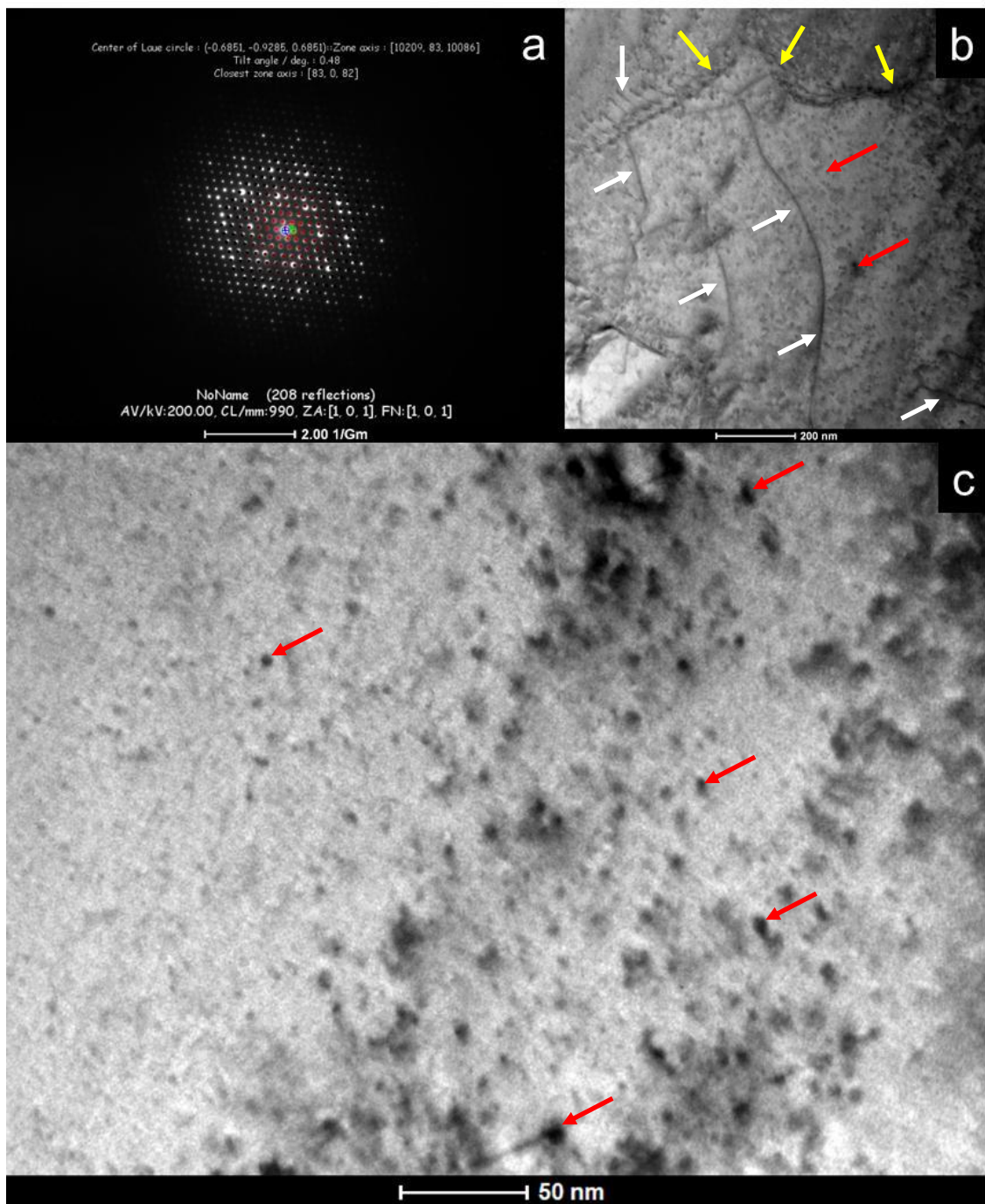


Figura 4.57 - (a) Difração de elétrons em área selecionada (SAD) correspondente à fase  $Al_3Sc$ . (b) Imagem de STEM/BF na qual podem ser observados precipitados (setas vermelhas) na matriz  $\alpha-Al$ , contorno de grão (setas amarelas) e discordâncias (setas brancas). (c) Imagem de MET convencional em que precipitados  $Al_3Sc$  são observados na matriz  $\alpha-Al$  da liga  $Al-5\% Mg-0,1\% Sc$  solidificada à taxa de 0,7 K/s.



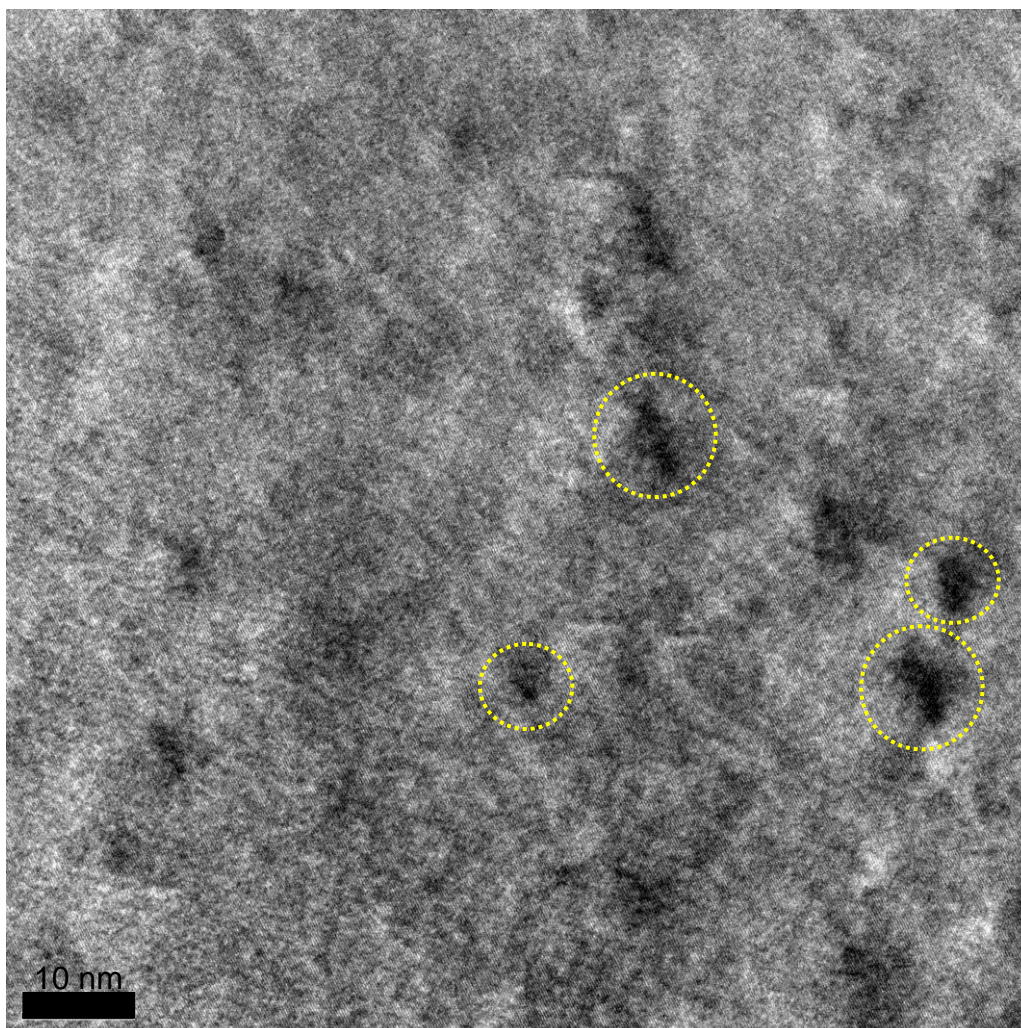


Figura 4.58 - Imagem de HRTEM onde se destacam precipitados  $Al_3Sc$  (indicados por círculos tracejados) em meio à matriz  $\alpha-Al$  da liga  $Al-5\% Mg-0,1\% Sc$  solidificada à taxa de  $0,7 K/s$ .

Com o auxílio do *software* ImageJ foram medidas nas imagens de HRTEM as dimensões das partículas nanométricas  $Al_3Sc$  que apresentaram média de  $2,6 nm$  e mediana  $2,2 nm$ . Na Figura 4.59 são apresentados os gráficos tipo *boxplot* relativos às dimensões das partículas das fases precipitadas que foram observadas nas imagens de HRTEM. Gráficos *boxplot* representam e comparam distribuições de dados de forma precisa, codificando cinco características importantes - mínimo, máximo, primeiro quartil, mediana e terceiro quartil - por meio de posição e comprimento, fornecendo assim um resumo eficaz de uma grande quantidade de dados [127]. Na Figura 4.59 em (a) as medidas das dimensões foram apresentadas individualmente,

possibilitando a comparação entre as imagens examinadas, enquanto que em (b) as dimensões foram reunidas para produzir um único gráfico *boxplot* com os dados pontuais destacados paralelamente. Nessas medidas foi possível distinguir com nitidez um total de 53 partículas, porém havia outras regiões de contorno irregular que poderiam ser *clusters* de Sc e não foram consideradas nas medidas. O que fica claro nos gráficos é que mesmo as maiores dimensões medidas são inferiores à 10 nm e que boa parte das dimensões é inferior ao valor do terceiro quartil (que corresponde à 75% das medidas), em torno de 3,0 nm. Spierings et al. [26] relataram a observação via MET de precipitados  $Al_3Sc$  de dimensões inferiores a 5 nm em um estudo envolvendo o processamento a laser de uma liga  $Al-4,6\% Mg-0,66\% Sc-0,42\% Zr-0,49\% Mn$ . Imagens de MET semelhantes às apresentadas nessa Seção podem ser encontradas em trabalhos de outros autores que estudaram o sistema  $Al-Mg-Sc$  e observaram precipitados da fase  $Al_3Sc$  [24,117,128].

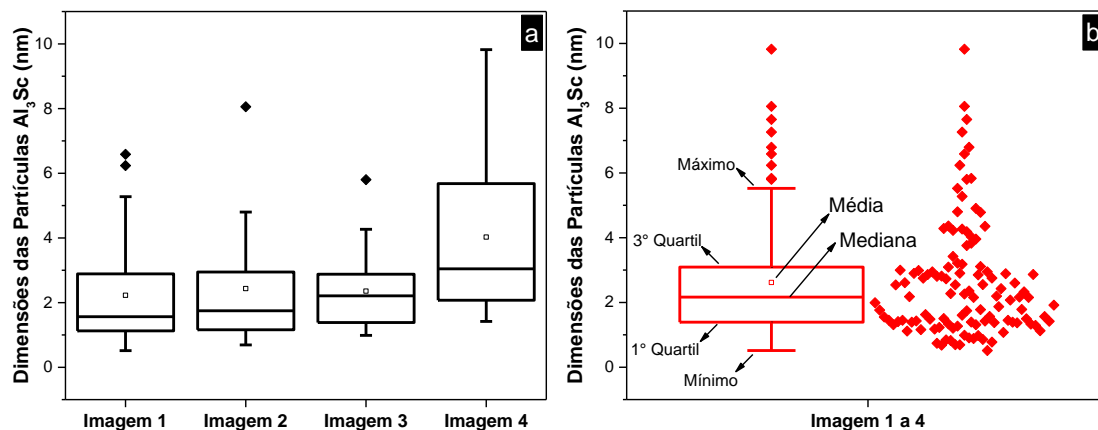


Figura 4.59 - Medidas das dimensões das partículas  $Al_3Sc$  observadas nas imagens de HRTEM da liga  $Al-5\% Mg-0,1\% Sc$  solidificada à taxa de 0,7 K/s.

#### 4.10 Difratomia de raios-X

Nas seções 4.10.1 e 4.10.2 a seguir, serão apresentados e discutidos os difratogramas obtidos das análises de difratometria realizadas em amostras das ligas  $Al-Mg-Sc$ . Além da confirmação das fases presentes, os resultados de difratometria serão correlacionados àqueles já apresentados com respeito às propriedades mecânicas de tração.



#### 4.10.1 Amostras SD

Na Figura 4.60 são apresentados os difratogramas de raios-x de amostras das ligas Al-5% Mg-0,1% Sc e Al-10% Mg-0,1% Sc solidificadas a baixas e altas taxas de resfriamento. Uma vez que a liga Al-3% Mg-0,1% Sc apresentou comportamento mecânico muito mais frágil que as demais ligas, a análise de difratometria foi concentrada nas outras duas ligas de modo que o conjunto de resultados produzido fosse mais compreensível para a elucidação dos principais mecanismos de deformação envolvidos. Os difratogramas apresentados na Figura 4.60 correspondem tanto a condição como fundida (a) quanto a como deformada (b), que foram preparadas a partir dos corpos de prova usados para os ensaios de tração. As fases  $\alpha$ -Al e  $\beta$ -Mg<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> foram identificadas nas duas ligas, o que está de acordo com os cálculos termodinâmicos discutidos em seções anteriores. Padrões das fases Al [129] e Mg<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> [119] foram empregados para esta verificação.

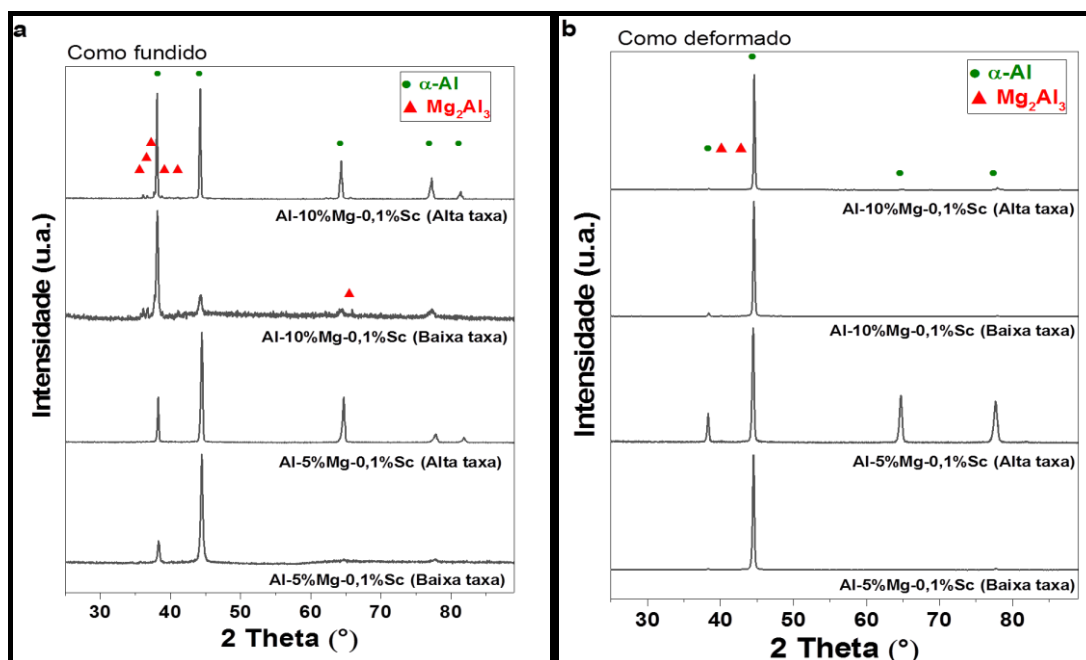


Figura 4.60 - Padrões de difração de raios-x das amostras Al-5% Mg-0,1% Sc e Al-10% Mg-0,1% Sc solidificadas a baixas e altas taxas de resfriamento na condição (a) como fundida e (b) como deformada.

As distâncias interplanares ( $d_{hkl}$ ) e os parâmetros de rede ( $a_0$ ) da fase  $\alpha$ -Al foram determinadas e os resultados são apresentados na Figura 4.61 a seguir. De acordo com o que está apresentado na Figura, a estrutura cristalina

da fase  $\alpha$ -Al expandiu com o aumento do teor de Mg na liga. Essa característica, notavelmente para a condição como fundida, pode ser correlacionada tanto com o aumento das distâncias interplanares quanto com o aumento do  $a_0$  com a quantidade de Mg. Além disso, o parâmetro de rede das amostras da liga Al-10% Mg-0,1% Sc como deformada diminuiu devido à redução dos átomos de Mg previamente em solução sólida, usados no processo de precipitação induzida por deformação de partículas  $\beta$ -Mg<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> durante o carregamento. Como resultado, o valor de  $a_0$  se aproxima do Al puro [129].

Quando são comparados os dados obtidos pela análise de difratometria com aqueles de resistência à tração (Figura 4.27), observa-se que apesar da estrutura cristalina estar claramente mais saturada com Mg, não foi detectado um aumento na resistência mecânica com o aumento do teor de Mg. Isso demonstra a importância vital das micromorfologias de fase formadas na liga, pois podemos atribuir esse fenômeno à morfologia dendrítica equiaxial da liga Al-10% Mg-0,1% Sc, em comparação com a morfologia fina colunar/celular da liga Al-5% Mg-0,1% Sc. Na verdade, as estruturas mais refinadas de células/dendritas primárias encontradas nas amostras da liga Al-5% Mg-0,1% Sc foram mais eficientes em aumentar a resistência da liga.

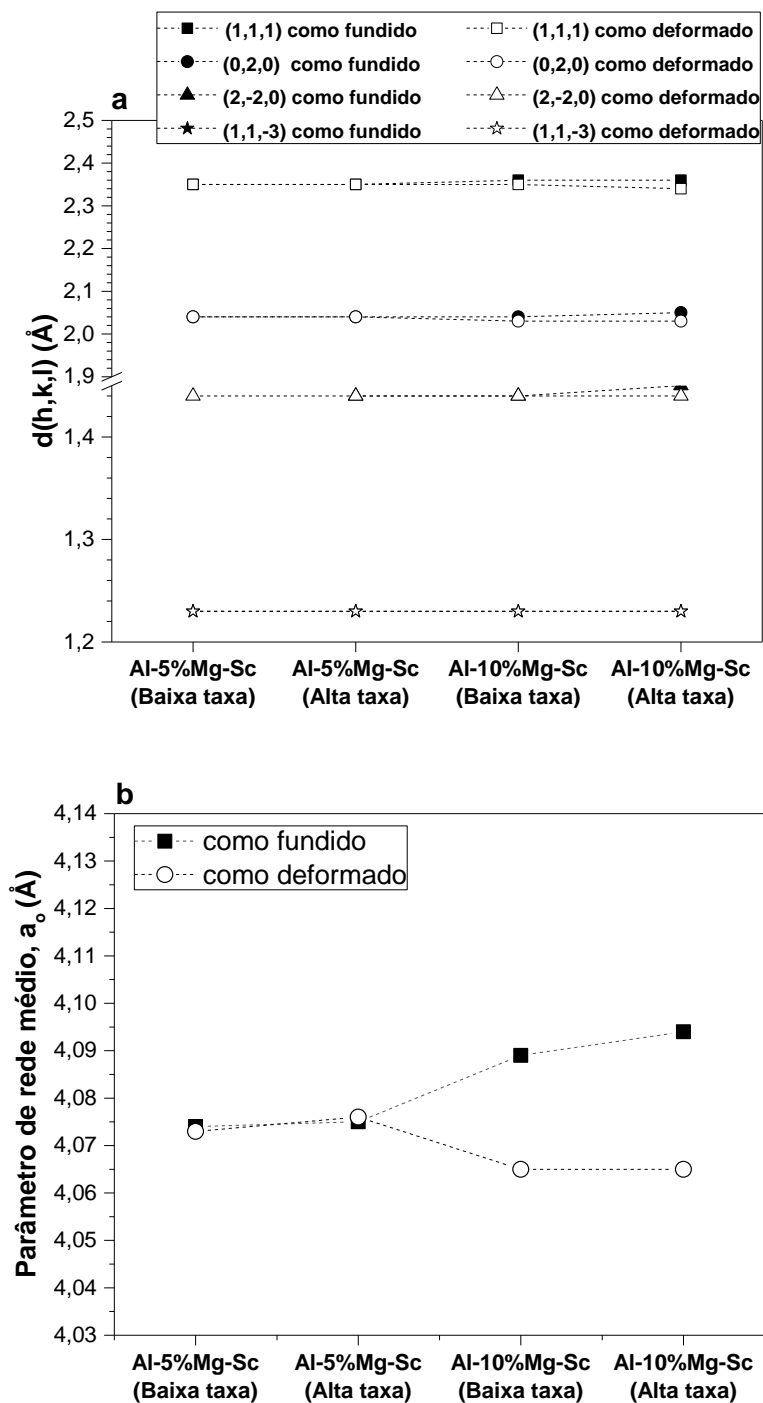


Figura 4.61 - Variações da (a) distância interplanar e (b) do parâmetro de rede médio da fase  $\alpha$ -Al das amostras solidificadas direcionalmente das ligas Al-5% Mg-0,1% Sc e Al-10% Mg-0,1% Sc nas condições como fundida e como deformada.

#### 4.10.2 Amostras RSL

Na Figura 4.62 é apresentada uma comparação entre os padrões de difração de raios-X de amostras Al-5% Mg-0,1% Sc produzidas por SD e por RSL. A fase  $\alpha$ -Al foi identificada nas amostras de SD e RSL, sendo empregado na verificação o padrão da fase Al puro [129]. É notável que a estrutura cristalina da fase  $\alpha$ -Al sofreu expansão devido ao Mg em solução sólida. Esta interferência decorre do deslocamento observado do ângulo  $2\theta$  quando comparados os espectros correspondentes a SD e RSL com o Al. Esses deslocamentos podem ser associados com a argumentação em conjunto da variação da distância interplanar e do aumento do parâmetro de rede com a presença de Mg discutida na seção anterior.

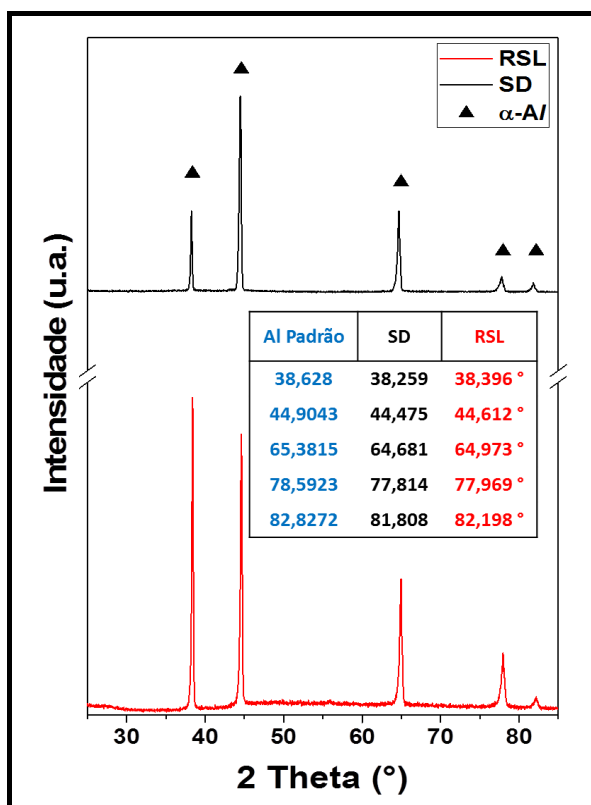


Figura 4.62 - Comparação entre os padrões de difração de raios-X das amostras da liga Al-5% Mg-0,1% Sc produzidas por SD e por RSL.

#### 4.11 Dureza

A Figura 4.63 apresenta a variação da dureza em função dos parâmetros microestruturais, espaçamento secundário ( $\lambda_2$ ), para as três ligas Al-Mg-Sc estudadas. Observando os pontos experimentais e tendências fica bem claro que a microdureza das ligas aumenta com o teor de Mg das ligas, com a magnitude das microdurezas ocupando uma faixa bem distinta para cada liga. No caso da liga Al-3% Mg-0,1% Sc pode-se dizer que a microdureza foi pouco influenciada pelo crescimento de  $\lambda_2$ . O mesmo pode ser considerado com relação à liga Al-5% Mg-0,1% Sc, cuja independência em relação à escala dendrítica também foi observada anteriormente com respeito ao limite de escoamento (LE) na análise das propriedades de resistência à tração (Figura 4.32).

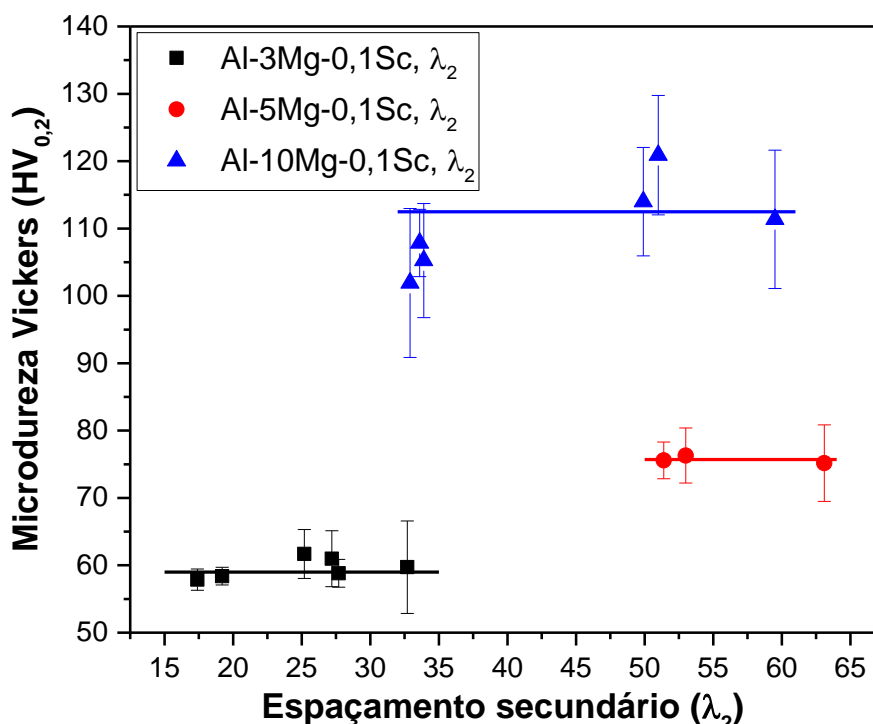
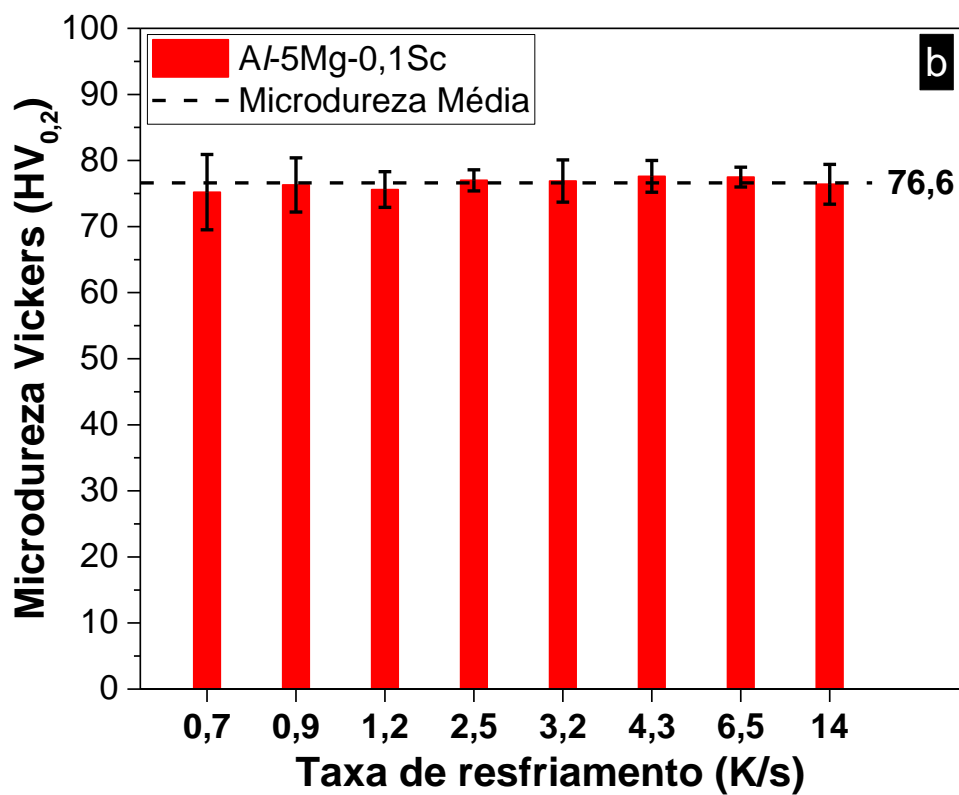
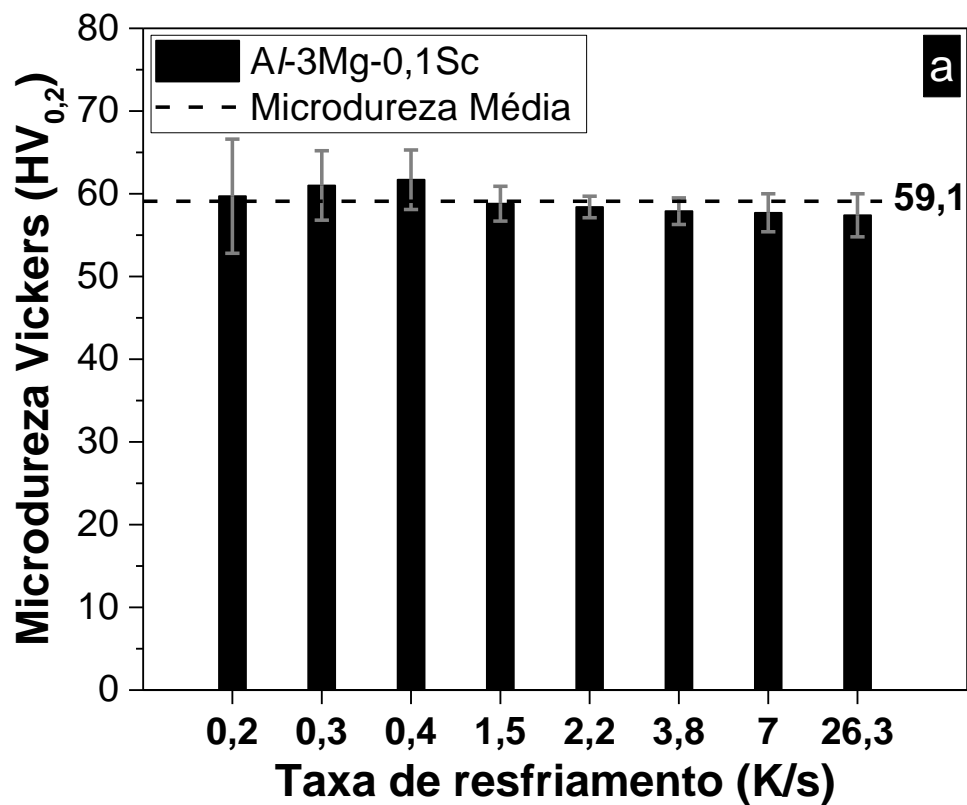


Figura 4.63 - Microdureza Vickers versus Espaçamento dendrítico secundário ( $\lambda_2$ ) das amostras SD das ligas Al(-3, -5, e -10)% Mg-0,1% Sc.

Quanto à liga Al-10% Mg-0,1% Sc, a curva da média de dureza traçada aponta para uma independência em relação ao  $\lambda_2$ , como indicado para as outras ligas, no entanto, em virtude do espalhamento dos pontos experimentais não é possível afirmar categoricamente que a dureza e o  $\lambda_2$  sejam

independentes. Assim como a liga Al-5% Mg-0,1% Sc, a liga Al-10% Mg-0,1% Sc também não apresentou dependência entre o LE e o  $\lambda_2$ . A diferença de dureza entre as ligas pode ser explicada pela variação do teor de Mg, que pode ter contribuído para o aumento da resistência pelo mecanismo de solução sólida. Além disso, a maior fração de fase  $\beta$ -Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub> nas ligas com maior teor de Mg, conforme previsto pelas análises de CALPHAD (ver Figura 4.4 a Figura 4.9), também pode ter impactado no aumento da dureza.

O comportamento da dureza das ligas em relação aos aspectos microestruturais e morfológicos podem ser analisados considerando as medidas de dureza e correspondentes às taxas de resfriamento nas oito posições acompanhadas ao longo do lingote. A microestrutura e a morfologia das ligas foram discutidas na seção 4.4, com a variação morfológica sendo resumida na Tabela 4.2, na mesma seção. Para evidenciar um maior espectro de dados, na Figura 4.64, a seguir, são apresentadas as medidas de microdureza correspondentes às regiões em que foram posicionados os oito termopares de cada uma das três ligas solidificadas direcionalmente. Além do evidente aumento da dureza com teores crescentes de Mg, é possível estabelecer um valor médio para a dureza de cada composição de liga, que foi de 59,1 HV, 76,6 HV e 109,4 HV, para as ligas com 3, 5 e 10 % em peso de Mg, respectivamente. Como para essas ligas a dureza pouco varia com a posição do termopar, há indícios de que a microestrutura e a morfologia não interferem na dureza, sendo o aumento observado nas medidas de dureza das ligas com o aumento do teor de Mg relacionado ao mecanismo de aumento de resistência por solução sólida





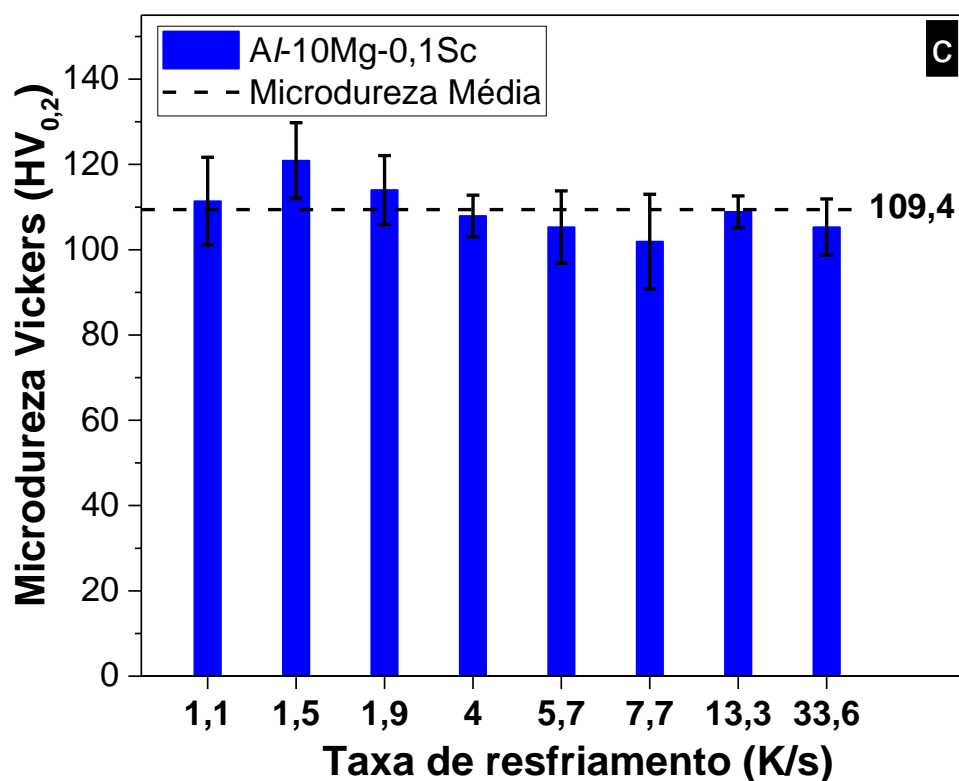


Figura 4.64 - Medidas de Microdureza Vickers nas regiões de posição dos termopares ao longo dos lingotes solidificados direcionalmente. (a) Al-3 % Mg-0,1% Sc. (b) Al-5 % Mg-0,1% Sc. (c) Al-10 % Mg-0,1% Sc.

Os valores de dureza das regiões tratadas a laser também foram medidos. Medidas de microdureza Vickers foram obtidas tanto da região do topo quanto da base da região tratada a laser. Na Figura 4.65 são apresentadas as medidas da microdureza do topo da região tratada em relação ao aporte térmico do tratamento a laser. Nas curvas traçadas a partir dos pontos experimentais, foi observado que as ligas Al-3% Mg-0,1% Sc e Al-5% Mg-0,1% Sc apresentaram tendência de aumento de dureza com a diminuição do aporte térmico, com valores de dureza iguais àqueles da média do substrato SD a partir do maior aporte térmico medido, ou seja, 10 J/mm. Por outro lado, a liga Al-10 %Mg-0,1% Sc apresentou tendência de aumento da dureza com a diminuição do aporte térmico, porém a dureza foi inferior à média do substrato SD para as condições de tratamento às quais a liga foi submetida nesse estudo.

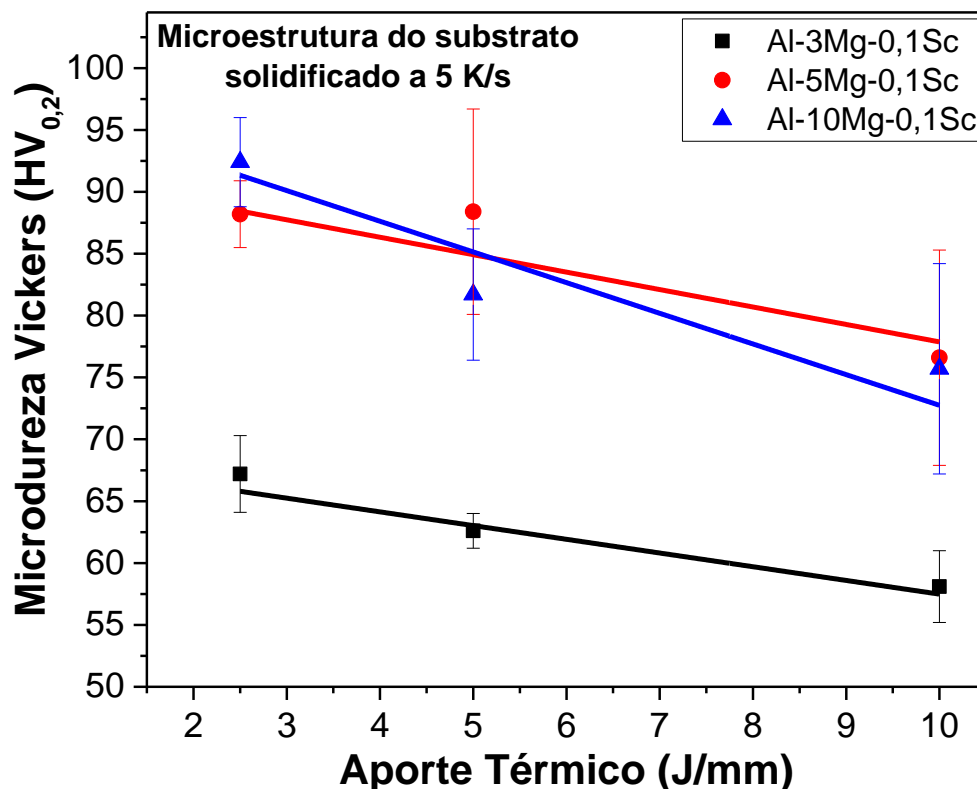


Figura 4.65 - Medidas de Microdureza Vickers versus Aporte Térmico correspondentes ao topo das regiões tratadas a laser referentes às ligas Al-(3, -5, e -10)% Mg-0,1% Sc solidificadas previamente a 5 K/s.

Com relação à dureza da base da região tratada a laser das amostras submetidas à RSL, a Figura 4.66 apresenta as medidas da microdureza Vickers em função do  $\lambda_c$  para o substrato solidificado à taxa de 2 K/s. Essas análises foram realizadas em relação à base da poça, pois nessas regiões foram mapeados os valores de  $\lambda_c$ . Observa-se que as ligas Al-3% Mg-0,1% Sc e Al-5% Mg-0,1% Sc apresentaram uma clara tendência de aumento da microdureza com a diminuição de  $\lambda_c$ , enquanto que para a liga Al-10 %Mg-0,1% Sc essa tendência não ocorreu. Os menores valores de  $\lambda_c$  foram benéficos para a microdureza da liga Al-3% Mg-0,1% Sc, que aumentou ligeiramente em relação ao substrato obtido por SD.

A magnitude da microdureza da liga Al-5% Mg-0,1% Sc foi menor que a do substrato SD, no entanto, e de acordo com a tendência apontada pela curva, uma diminuição de  $\lambda_c$  para valores críticos próximos de 0,75  $\mu\text{m}$  contribuiria para o aumento da microdureza na região refundida aos níveis de

microdureza médios que foram obtidos no substrato SD. Essa redução observada na magnitude da microdureza da liga Al-5% Mg-0,1% Sc pode ter sido ocasionada por alterações microestruturais como a redução das áreas interdendríticas/intercelulares. Para buscar embasamento para essa hipótese, as áreas interdendríticas/intercelulares do substrato SD foram medidas adotando-se a mesma metodologia empregada para a estimativa das frações celulares, interfásica e bandeadas nas trilhas refundidas. Para o substrato solidificado à 2 K/s a fração correspondente a regiões intercelulares foi de 42 %, já para a condição de resfriamento de 5 K/s foi 54 %. Comparando esses resultados com as frações estimadas para as interfásicas nas poças refundidas (ver Tabela 4.4), a RSL provocou redução da fração interfásica, cuja fração foi estimada em torno de 25%.

Considerando uma extrapolação das curvas da Figura 4.66, parece haver um valor de espaçamento celular crítico que seria necessário alcançar para que haja ganho de dureza por meio do tratamento laser. Algumas possibilidades de janela de processo envolvem a diminuição do aporte térmico que pode se dar por meio da redução da potência do laser ou pelo aumento da velocidade de deslocamento do laser ( $v_D$ ). Além de economizar energia, a diminuição da potência minimiza a possibilidade de ocorrência de defeito, conforme ilustrado na seção 4.7 pelas Figuras 4.45 a 4.47 nas quais podem ser observados defeitos típicos de soldagem identificados nas trilhas dos substratos das ligas Al-Mg-Sc refundidas à potência de 500 W. O aumento de  $v_D$  diminui o tempo de processamento, aumentando a produtividade do processo. Desconsiderando a profundidade da poça, em termos econômicos a diminuição do aporte térmico parece ser atrativa para melhorar a dureza, especialmente das ligas Al-3% Mg-0,1% Sc e Al-5% Mg-0,1% Sc. Deve ser considerado também, que como discutido anteriormente na seção sobre MEV, a RSL promoveu a dissolução dos precipitados presentes no substrato original. Portanto, em condições de elevado aporte térmico a menor dureza pode ter contribuição da ausência de precipitados endurecedores. A maior dureza em menor aporte térmico pode ser uma combinação da ação do refino microestrutural das células formadas e de alguma fração de precipitados

remanescentes. No entanto, tais precipitados não foram observados, sendo sua presença e dimensões apenas uma especulação. Já a liga Al-10% Mg-0,1% Sc apresentou o desempenho menos satisfatório em termos de microdureza, pois os resultados foram inferiores àqueles da liga SD, independente do  $\lambda_c$  (RSL) e  $\lambda_2$  (SD) considerados.

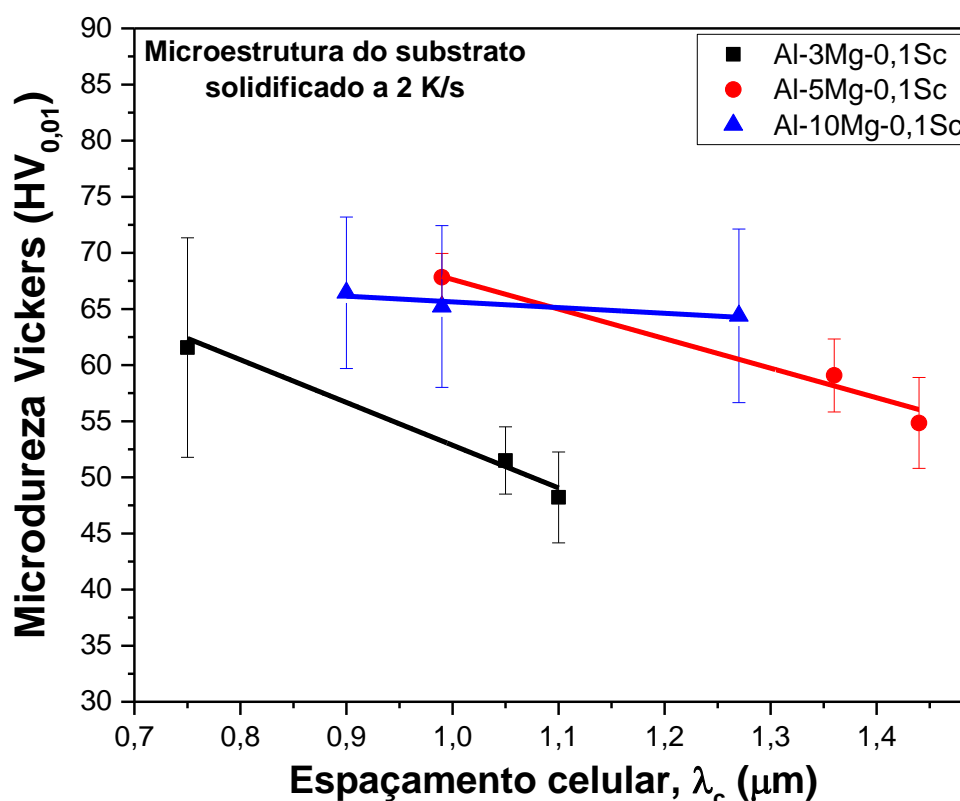


Figura 4.66 - Correlações da Microdureza Vickers versus Espaçamento celular correspondentes à base das regiões tratadas a laser referentes às ligas Al-(3, -5, e -10)% Mg-0,1% Sc solidificadas previamente a 2 K/s.

A influência do aporte térmico sobre os parâmetros microestruturais médios, combinando as 3 (três) ligas estudadas, pode ser observada na Figura 4.67. Pode-se concluir da análise das curvas que um determinado aporte térmico não influenciou significativamente na magnitude do  $\lambda_c$  dos diferentes substratos refundidos. Por outro lado, quanto maior o aporte térmico maior o  $\lambda_c$ , o que pode ter influência na microdureza da região tratada a laser, conforme visto anteriormente na correlação entre a microdureza e  $\lambda_c$  (Figura 4.66).

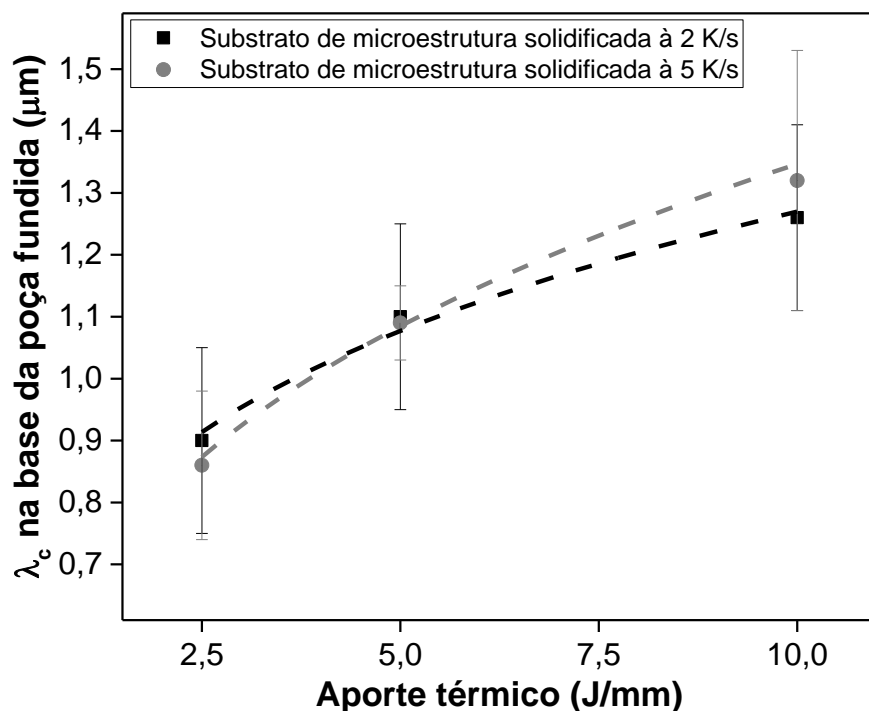


Figura 4.67 - Médias dos espaçamentos celulares ( $\lambda_c$ ) medidos nas regiões tratadas a laser das ligas Al-(3, -5, e -10)% Mg-0,1% Sc em função do aporte térmico, considerando amostras solidificadas previamente a 2 e 5 K/s.

A influência do aporte térmico na microdureza pode ser observada pelos gráficos na Figura 4.68 (a), em que os resultados são relativos ao substrato resfriado a 2 K/s, e na Figura 4.68 (b), em que são apresentados os resultados para o substrato resfriado a 5 K/s. Os resultados de ambos gráficos incluem as medidas de microdureza na base e no topo da região tratada a laser. Os gráficos são muito similares quando comparados os 2 (dois) substratos entre si, e indicam claramente que a microdureza aumenta com a diminuição do aporte térmico, especialmente no topo da região tratada.

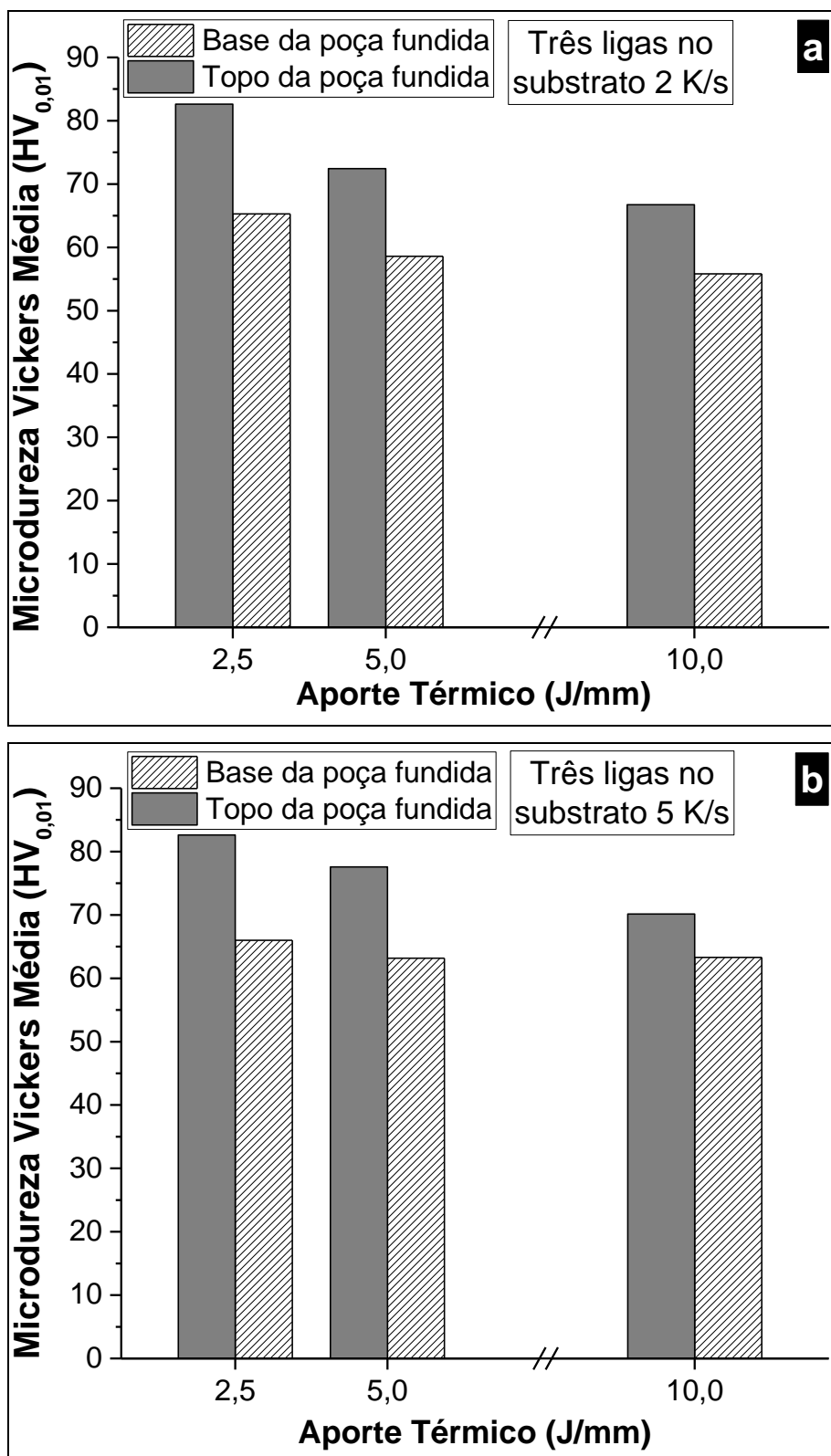


Figura 4.68 - Microdureza Vickers média das regiões tratadas a laser geradas a partir de substratos das ligas Al-(3, -5, e -10) %Mg-0,1% Sc solidificados previamente a (a) 2 K/s e (b) 5 K/s em função do aporte térmico.





## 5 CONCLUSÕES

Esse estudo envolveu a produção das ligas Al(-3, -5, -10)% Mg-0,1% Sc por solidificação direcional e processamento posterior por refusão superficial a laser de determinados substratos dessas ligas. Previamente à solidificação direcional, as fases e suas frações foram previstas por meio de cálculos termodinâmicos empregando o método CALPHAD. Foram analisadas características microestruturais e morfológicas das três ligas submetidas aos dois processos, bem como determinadas as propriedades mecânicas de resistência à tração das ligas solidificadas direcionalmente e, para as duas condições de processo, foi medida a microdureza Vickers. Logo, as conclusões desse trabalho podem ser divididas em dois conjuntos: a) solidificação direcional; e b) refusão superficial a laser.

Com relação à solidificação direcional, conclui-se que:

- A cinética de solidificação foi examinada para as três ligas Al-Mg-Sc de baixo teor de Sc em uma ampla gama de condições de resfriamento. A liga com maior teor de Mg resultou em taxas de solidificação mais altas devido à melhor fluidez com o aumento de Mg.
- Todas as ligas apresentaram o crescimento de células e dendritas ao longo dos lingotes. Não foi possível estabelecer uma regra geral para a ocorrência dessas micromorfologias. Além disso, a liga contendo uma maior concentração de Mg (ou seja, a liga Al-10% Mg-0,1% Sc) apresentou o crescimento de dendritas equiaxiais predominando em quase todo o lingote.
- A formação do eutético ternário  $\alpha\text{-Al}+\text{Al/Fe}+\beta\text{-Al}_3\text{Mg}_2$  foi identificada nas regiões intercelulares/interdendríticas das ligas.
- Indícios da fase  $\beta\text{-Al}_3\text{Mg}_2$  foram observados nas micrografias das três ligas Al-Mg-Sc, sendo observada diretamente e caracterizada quanto à sua composição em uma região de fratura da liga Al-3% Mg-0,1% Sc.
- A fase  $\text{Al}_3\text{Sc}$  foi identificada na forma de *clusters* primários isolados nas ligas Al-5% Mg-0,1% Sc e Al-10% Mg-0,1% Sc.

- Partículas  $Al_3Sc$  nanométricas de formato irregular com dimensões inferiores a 10 nm foram identificadas na liga Al-5% Mg-0,1% Sc na região correspondente à taxa de resfriamento de 0,7 °C/s.
- O efeito PLC foi identificado nas ligas Al-5% Mg-0,1% Sc e Al-10% Mg-0,1% Sc, sendo reconhecido pela presença de bandas de deformação macroscópicas nas regiões deformadas dos corpos de prova de tração, ou pelos serrilhados presentes nas curvas tensão-deformação de engenharia ao longo da região correspondente à deformação plástica das curvas tensão-deformação.
- Foram identificadas alterações nos parâmetros da estrutura cristalina, como o parâmetro de rede ( $a_0$ ) e a distância interplanar ( $d$ ), ao comparar as amostras com diferentes teores de Mg e suas condições de processamento. As amostras fundidas demonstraram aumento em  $a_0$  e  $d$  com o aumento do teor de Mg. Em contraste, o  $a_0$  foi deslocado para valores mais baixos após os testes de tração relacionados à liga Al-10% Mg-0,1% Sc, revelando a precipitação da fase Al-Mg e seus efeitos na severidade do efeito PLC.
- Apesar do conhecido mecanismo de aumento de resistência por solução sólida em ligas Al-Mg, e do espaçamento dendrítico primário ( $\lambda_1$ ) e secundário ( $\lambda_2$ ) tenham sido determinados e investigados em profundidade, maior resistência mecânica da liga Al-5% Mg-0,1% Sc foi constatada. Isso foi atribuído às matrizes dendríticas e celulares primárias mais finas caracterizando essa liga. Pode-se concluir que a escala de micromorfologia foi o fator dominante no controle da resistência da liga. Possíveis fatores na escala da estrutura cristalina que tendem a melhorar a resistência da liga Al-10% Mg-0,1% Sc foram superados pelos aspectos micromorfológicos mencionados anteriormente.

Por fim, com respeito à refusão superficial a laser, seguem-se as seguintes conclusões:

- Nas três ligas Al-Mg-Sc estudadas foi observada a presença de células na base da região tratada a laser, com média de espaçamento celular em torno de 1  $\mu\text{m}$ .
- A refusão superficial a laser provocou redução de no mínimo 18 vezes no espaçamento microestrutural da liga Al-3% Mg-0,1% Sc para até 45 vezes no espaçamento microestrutural da liga Al-10% Mg-0,1% Sc quando comparadas amostras SD e RSL.
- O refinamento microestrutural induzido pelo tratamento laser na liga Al-5% Mg-0,1% Sc resultou em células aproximadamente 20 vezes menores do que aquelas presentes no substrato inicial.
- As distintas condições de refinamento microestrutural das superfícies da liga Al-5% Mg-0,1% Sc em relação ao espaçamento celular de 29,6 a 19,8  $\mu\text{m}$  correspondentes às taxas de resfriamento de 2  $^{\circ}\text{C/s}$  e 5  $^{\circ}\text{C/s}$ , respectivamente, não interferiram na formação das diferentes zonas na região tratada a laser, seja com respeito à morfologia dessas zonas em si, constituídas por regiões celulares, interfásicas ou bandeadas, ou às frações dessas regiões.
- A diminuição do aporte térmico na operação laser tende a acentuar o fenômeno de bandeamento.
- O modelo de Kurz e Fisher apresentou ótima precisão na previsão da evolução dos espaçamentos celulares ( $\lambda_c$ ) da liga Al-5% Mg-0,1% Sc na região tratada a laser com base na taxa de resfriamento.
- Foi estabelecida uma correlação significativa entre a microdureza Vickers e o espaçamento celular, especialmente para as ligas Al-3% Mg-0,1% Sc e Al-5% Mg-0,1% Sc, apesar da redução no aporte térmico do laser resultar em uma fração celular mais baixa.
- A correlação entre a microdureza Vickers e o aporte térmico é observada para as três ligas Al-Mg-Sc aqui estudadas em uma relação inversamente proporcional, ou seja, aumento da dureza com a diminuição do aporte térmico.
- As medidas de microdureza Vickers nos substratos, considerando a extrapolação das curvas da microdureza Vickers em função do aporte

térmico, indicaram que o tratamento de refusão superficial a laser é favorável ao aumento de dureza, o que ficou mais evidente para as ligas Al-3% Mg-0,1% Sc e Al-5% Mg-0,1% Sc. Nas condições de tratamento a que essas ligas foram submetidas, as medidas de microdureza superaram aquelas da dureza média dos substratos sem tratamento.

- Considerando a extrapolação, acredita-se que a liga Al-10% Mg-0,1% Sc pode alcançar ou até mesmo superar a dureza do substrato não tratado, a depender do ajuste das condições de tratamento - potência e velocidade de varredura do laser.

De modo geral, todas as ligas objeto de estudo desse Doutorado apresentaram características que podem ser aprimoradas para aplicações de Engenharia, com destaque comparativamente entre elas para a liga Al-5%Mg-0,1%Sc que apresentou melhores propriedades de resistência à tração na condição SD e aumento de dureza após o tratamento de RSL.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Determinar as propriedades de resistência ao desgaste e resistência à corrosão das ligas Al(-3, -5, -10)% Mg-0,1% Sc, uma vez que são propriedades de interesse em várias aplicações às quais essas ligas podem vir a ser empregadas.
- Foi comentado na Seção 4.11, que a diminuição do aporte térmico seria benéfica para o aumento da dureza (especialmente das ligas com 3 e 5 % de Mg). Do ponto de vista econômico, tanto a redução da potência quanto da velocidade parece atraente. No entanto, do ponto de vista funcional, ou seja, da profundidade da região tratada a laser, fica a dúvida quanto à durabilidade do material em solicitações envolvendo o desgaste da liga. Por isso, a realização de ensaios de desgaste seria oportuna para avaliar o comportamento dessas ligas e sugerir possíveis aplicações.
- A redução do aporte térmico nas ligas resultou na diminuição do espaçamento microestrutural e pode contribuir para o aumento da dureza das ligas estudadas.
- No caso da liga com Al-10% Mg-0,1% Sc, a diminuição do aporte térmico, em uma combinação adequada de potência e velocidade, pode resultar em morfologias na poça fundida favoráveis ao aumento de dureza.
- O trabalho em questão aponta para alternativas favoráveis ao emprego das ligas adotando as seguintes abordagens:
  - a) Al-3% Mg-0,1% Sc – redução do intervalo de solidificação pela incorporação de elementos de liga;
  - b) Al-5% Mg-0,1% Sc – apresentou as melhores propriedades em comparação com as demais ligas estudadas, sendo necessário o estudo da influência do tratamento térmico na precipitação do intermetálico  $Al_3Sc$ , presente na liga, e conseqüente avaliação do seu impacto nas propriedades mecânicas avaliadas; outro

aspecto interessante seria avaliar o comportamento da liga tanto em SD como na RSL com teores maiores de Sc;

- c) Al-10% Mg-0,1% Sc – a presença de dendritas grosseiras e equiaxiais foi associada ao comportamento mecânico inferior em relação à liga Al-5% Mg-0,1% Sc; no entanto, a dureza da liga no substrato SD foi superior às demais ligas estudadas. Todavia, com respeito à RSL, a dureza foi inferior à da condição SD. Como o refino microestrutural celular apontou para o aumento de dureza, condições de tratamento mais severas (maior potência e velocidade) podem resultar em transformações morfológicas e refinamento celular adequado para a melhoria de propriedades, que combinada com a baixa densidade da liga pode ser um diferencial em relação às demais.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Reed-Hill, R. E.; Abbaschian, R.; Abbaschian, L. *Physical Metallurgy Principles*, 4<sup>th</sup> Ed., Cengage Learning, 2009.
- [2] Ashby, M. F.; Jones, D. R. H. *Engineering Materials 2: An Introduction to Microstructures, Processing and Design*, 3<sup>rd</sup> Ed., Elsevier, 2006.
- [3] Li, S-S.; Yue, X.; Li, Q-Y.; Peng, H-L.; Dong, B-X.; Liu, T-S.; Yang, H-Y.; Fan, J.; Shu, S-L.; Wiu, F.; Jiang, Q-C. Development and applications of aluminum alloys for aerospace industry. *Journal of Materials Research and Technology*, 27, 944-983, 2023.
- [4] Cahn, R. W.; Haasen, P. *Physical Metallurgy*. 4<sup>th</sup> Ed., Volume 1, North-Holland, 1996.
- [5] Mathew, R. T.; Singam, S.; Ghosh, P.; Masa, S. K.; Prasad, M. J. N. V. The defining role of initial microstructure and processing temperature on microstructural evolution, hardness and tensile response of Al-Mg-Sc-Zr (AA5024) alloy processed by high pressure torsion, *Journal of Alloys and Compounds*, 901, 163548, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163548>>
- [6] Collins, P. C.; Brice, D. A.; Samimi, P.; Ghamarian, I.; Fraser, H. L. Microstructural control of additively manufactured metallic materials, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 487, 63-91, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1146/annurev-matsci-070115-031816>>
- [7] Quazi, M. M.; Fazal, M. A.; Haseeb, A. S. M. A.; Yusof, F.; Masjuki, H. H.; Arslan, A. Laser-based surface modifications of aluminum and its alloys, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 41, 1-26, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/10408436.2015.1076716>>
- [8] Gill, S.C.; Zimmermann, M.; Kurz, W. Laser resolidification of the Al-Al<sub>2</sub>Cu eutectic: The coupled zone, *Acta Metall. Mater.*, 40, 2895-2906, 1992. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0956-7151\(92\)90454-M](https://doi.org/10.1016/0956-7151(92)90454-M)>
- [9] Guan, R. G.; Tie, D. A review on grain refinement of aluminum alloys: progresses, challenges and prospects, *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)*, 30, 409-432, 2017.



- [10] Garcia, A. Solidificação: Fundamentos e aplicações. 2ª Ed. Campinas, SP: Editora Unicamp, 2017.
- [11] Yin, S. A Study of Rapid Solidified Al-1.5wt%/3wt%Mg-0.2wt%Sc Powders and Strips using Impulse Atomization, Department of Chemical and Materials Engineering, University of Alberta, 2016.
- [12] Rosa, D. M. Estruturas Celulares, Transição Celular/Dendrítica e Estruturas Dendríticas na Solidificação Unidirecional Transitória. 2007. 199 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas.
- [13] Chen, S.-W.; Huang, C.-C.; Solidification curves of AlCu, AlMg and AlCuMg alloys, *Acta Mater.*, 44, 1955-1965, 1996. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/1359-6454\(95\)00313-4](https://doi.org/10.1016/1359-6454(95)00313-4)>
- [14] Liu, Y. L.; Kang, S. B. Solidification and segregation of Al-Mg alloys and influence of alloy composition and cooling rate, *Mater. Sci. Technol*, 13, 331-336, 1997. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1179/mst.1997.13.4.331>>
- [15] Porter, D. A.; Easterling, K. E.; Sherif, M. Y. Phase Transformations in Metals and Alloys, 3<sup>rd</sup> Ed., CRC Press, 2009.
- [16] Royset, J.; Ryum, N. Scandium in aluminium alloys. *International Materials Reviews*, 50, 19-44, 2005.
- [17] Colpaert, H.; Costa e Silva, A. L. V. (Revisão técnica). Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns. 4ª Ed. São Paulo, SP: Blucher, 2008.
- [18] Zhou, S.; Zhang, Z.; Li, M.; Pan, D.; Su, H.; Du, X.; Li, P.; Wu, Y. Effect of Sc on microstructure and mechanical properties of as-cast Al-Mg alloys, *Mater. Des.* 90, p. 1077-1084, 2016.
- [19] Lage, S. B. M. Otimização dos parâmetros de soldagem a ponto por fricção (FSpW) da liga AlMgSc e avaliação das propriedades mecânicas estáticas e dinâmicas. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), UFSCar, São Carlos, 2017.
- [20] Brito, C. C. Parâmetros Térmicos e Microestruturais na Solidificação Transitória de Ligas Al-Mg e Al-Mg-Si e Correlação com Resistência

- Mecânica e à Corrosão. Tese de Doutorado (UNICAMP), Campinas, 2016.
- [21] Liu, S.; Wang, X.; Zu, Q.; Han, B.; Han, X.; Cui, C. Significantly improved particle strengthening of Al-Sc alloy by high Sc composition design and rapid solidification. *Materials Science and Engineering: A*, 800, 140304, 2021.
- [22] Hyde, K. B.; Norman, A. F.; Prangnell, P. B. The effect of cooling rate on the morphology of primary  $Al_3Sc$  intermetallic particles in Al-Sc alloys, *Acta Mater.* 49, 1327-1337, 2001.
- [23] Yang, G. N.; Shao, Y.; Yao, K. F.; Chen, S. Q. A study of cooling process in bulk metallic glasses fabrication. *AIP Adv.* 5, 117111, 2015.
- [24] Marquis, E. A.; Seidman, D. N. Coarsening kinetics of nanoscale  $Al_3Sc$  precipitates in an Al-Mg-Sc alloy, *Acta Materialia*, 53, p. 4259-4268, 2005.
- [25] Yin, Z.; Pan, Q.; Zhang, Y.; Jiang, F. Effect of minor Sc and Zr on the microstructure and mechanical properties of Al-Mg based alloys. *Materials Science and Engineering A*, 280, 151-155, 2000.
- [26] Spierings, A. B.; Dawson, K.; Uggowitzer, P. J.; Wegener, K. Influence of SLM scan-speed on microstructure, precipitation of  $Al_3Sc$  particles and mechanical properties in Sc-and Zr-modified Al-Mg alloys, *Mater. Des.*, 140, 134-143, 2018.
- [27] Spierings, A. B.; Dawson, k.; Kern, k.; Palm, F.; Wegener, K. SLM-processed Sc- and Zr- modified Al-Mg alloy: Mechanical properties and microstructural effects of heat treatment, *Materials Science & Engineering A*, 701, 264-273, 2017.
- [28] Awd, M.; Tenkamp, J.; Hirtler, M.; Siddique, S.; Bambach, M.; Walther, F. Comparison of microstructure and mechanical properties of Scalmetalloy® produced by selective laser melting and laser metal deposition. *Materials*, 11, 2017.
- [29] Begoc, S.; Montredon, F.; Pommatau, G.; Leger, G.; Gas, M.; Eyrignoux, S. Additive manufacturing of Scalmetalloy® satellite parts. 8th European Conference for Aeronautics and Space Sciences (EUCASS), Madri, Espanha, 2019. DOI: 10.13009/EUCASS2019-677.

- [30] Kannatey-Asibu, E. Principles of Laser Materials Processing, John Wiley & Sons, New Jersey, 2009.
- [31] Bertelli, F. Simulação Numérica e Análise Experimental do Tratamento Superficial por Refusão a Laser de uma liga Al-Fe. 2009. 98 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas.
- [32] Steen, P.H.; Ehrhard, P.; Schüssler, A. Depth of melt-pool and heat-affected zone in laser surface treatments. Metallurgical and Materials Transactions A, 25, 427-435, 1994. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF02647988>>
- [33] Cheung, N.; Ierardi, M. C. F.; Garcia, A. The use of artificial intelligence for the optimization of a laser transformation hardening process. Lasers in Engineering (UK), 10, 4, 275-291, 2000.
- [34] Bayat, M.; Thanki, A.; Mohanty, S.; Witvrouw, A.; Yang, S.; Thorborg, J.; Tiedje, N. S.; Hattel, J. H. Keyhole-induced porosities in Laser-based Powder Bed Fusion (L-PBF) of Ti6Al4V: High-fidelity modeling and experimental validation. Additive Manufacturing, 30, 100835, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100835>>
- [35] Cheung, N. Simulação Numérica de Tratamento Superficial por Refusão a Laser: Interação Radiação Laser-Matéria e Solidificação. 2003. 206 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas.
- [36] Bi, G.; Chen, S.; Jiang, J.; Li, Y.; Chen, T.; Chen, X-B.; Zhang, D.; Qiu, D.; Easton, M. Effects of Laser Surface Remelting on Microstructure and Corrosion Properties of Mg-12Dy-1.1Ni Alloy, Journal of Materials Engineering and Performance, 32, 2587-2597, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11665-022-06933-y>>
- [37] Ramakrishnan, B. P.; Lei, Q.; Misra, A.; Mazumder, J. Effect of laser surface remelting on the microstructure and properties of Al-Al<sub>2</sub>Cu-Si ternary eutectic alloy. Scientific Reports, 7, 13468, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41598-017-13953-5>>

- [38] Kurz, W.; Fisher, D. Fundamentals of solidification. 4<sup>a</sup> Ed. Switzerland: Trans Tech Publications, 1998.
- [39] Roscher, M.; Sun, Z.; Jäggle, E. A. Designing Al alloys for laser powder bed fusion via laser surface melting: Microstructure and processability of 7034 and modified 2065. *Journal of Materials Processing Tech.*, 326, 118334, 2024. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2024.118334>>
- [40] Allmen, M. V.; Huber, E.; Blatter, A.; Affolter, K. Melt Quenching at 10 exp 10 at K/s. *Int. J. Rapid Solidif.* 1, 15-25, 1984.
- [41] Gilgien, P.; Zryd, A.; Kurz, W. Metastable Phase Diagrams and Rapid Solidification. *ISIJ Int.* 35, 566-573, 1995.
- [42] Saleh, A.F.; Abboud, J.H.; Benyounis, K.Y. Surface carburizing of Ti-6Al-4V alloy by laser melting. *Optics and Lasers in Engineering*, 48, 257-267, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.optlaseng.2009.11.001>>.
- [43] De Damborenea, J. Surface modification of metals by high power lasers. *Surface and Coatings Technology*, 100–101, 377–382, 1998. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(97\)00652-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(97)00652-X)>.
- [44] Zhong, M.; Liu, W.; Zhang, H. Corrosion and wear resistance characteristics of NiCr coating by laser alloying with powder feeding on grey iron liner. *Wear*, 260, 11–12, 1349–1355, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2005.09.033>>.
- [45] Lima, M. S. F.; Goia, F. A.; Riva, R.; Santo, A. M. E. Laser Surface Remelting and Hardening of an Automotive Shaft Sing a High-power Fiber Laser. *Materials Research*, 10, 461-467, 2007.
- [46] Vaithilingam, J.; Goodridge, R. D.; Hague, R. J. M.; Christie, S. D. R.; Edmondson, S. The effect of laser remelting on the surface chemistry of Ti6Al4V components fabricated by selective laser melting. *Journal of Materials Processing Technology*, 232, 1-8, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2016.01.022>>
- [47] da Silva, M. R.; Gargarella, P.; Wolf, W.; Gustmann, T.; Kiminami, C. S.; Pauly, S.; Eckert, J.; Bolfarini, C. Microstructural Characterization of a Laser Surface Remelted Cu-Based Shape Memory Alloy. *Materials*

- Research, 21, 1044, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-1044>>
- [48] Fanton, L.; de Lima, N. B.; Encinas, E. R.; Borrás, V. A.; Afonso, C. R. M.; Fogagnolo, J. B. Effects of laser surface Melting on crystallographic texture, microstructure, elastic modulus and hardness of Ti-30Nb-4Sn alloy. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 30, 392-404, 2020. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(20\)65221-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(20)65221-9)>
- [49] Gargarella, P.; Almeida, A.; Vilar, R.; Afonso, C. R. M.; Rios, C. T.; Bolfarini, C.; Botta, W. J.; Kiminami, C. S. Microstructural characterization of a laser remelted coating of  $Al_{91}Fe_4Cr_3Ti_2$  quasicrystalline alloy. *Scripta Materialia*, 61, 709-712, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.06.010>>
- [50] Ardila-Rodríguez, L. A.; Menezes, B. R. C.; Pereira, L. A.; Takahashi, R. J.; Oliveira, A. C.; Travessa, D. N. Surface modification of aluminum alloys with carbon nanotubes by laser surface melting. *Surface and Coatings Technology*, 377, 124930, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.124930>>
- [51] de Carvalho, M. F.; Riva, R.; Fogagnolo, J. B.; Kiminami, C. S.; Afonso, C. R. M. Metallic Glass Formation Upon Rapid Solidification of  $Fe_{60}Cr_8Nb_8B_{24}$  (at%) Alloy through Laser Cladding and Remelting. *Materials Research*, 20, 580-587, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-0732>>
- [52] de Oliveira, A. G. Moreira, A. F. R.; Mello, C. B.; Riva, R.; Oliveira, R. M. Influence of Si Coating on Interfacial Microstructure of Laser Joining of Titanium and Aluminium Alloys. *Materials Research*, 21, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-1109>>
- [53] de Siqueira, R. H. M.; de Oliveira, A. C.; Riva, R.; Abdala, A. J.; de Lima, M. S. F. Comparing mechanical behaviour of aluminium welds produced by laser beam welding (LBW), friction stir welding (FSW), and riveting for aeronautical structures. *Welding International*, 30, 497-503, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/09507116.2015.1096501>>

- [54] Lima, M. S. F.; Riva, R.; de Oliveira, A. C.; Siqueira, G. R. Laser beam welding aerospace aluminum using fiber lasers, Proc. SPIE 7131, 713128. XVII International Symposium on Gas Flow, Chemical Lasers, and High-Power Lasers, Lisboa, Portugal, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1117/12.815278>>
- [55] de Siqueira, R. H. M.; de Oliveira, A. C.; Riva, R.; Abdalla, A. J.; Baptista, C. A. R. P.; de Lima, M. S. F. Mechanical and microstructural characterization of laser-welded joints of 6013-T4 aluminum alloy. Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering, 37, 133-140. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s40430-014-0175-6>>
- [56] Bukhari, S. M. A.; Husnain, N.; Siddiqui, F. A.; Anwar, M. T.; Khosa, A. A.; Imran, M.; Qureshi, T. H.; Ahmad, R. Effect of laser surface remelting on Microstructure, mechanical properties and tribological properties of metals and alloys: A review. Optics & Laser Technology, 165, 109588, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2023.109588>>
- [57] Cheung, N.; Pinto, M. A.; Ierardi, M. C. F.; Garcia, A. Numerical and experimental analysis of laser surface remelting of Al-15Cu alloy samples. Surface Engineering, 21, 329-479, 2005.
- [58] Yao, Z.; Ren, W.; Allison, J. Microstructure and Microsegregation Characterization of Laser Surfaced Remelted Al-3wt%Cu Alloys. Research Square, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-1002008/v1>>
- [59] Steen, W. M.; Mazumder, J. Laser Material Processing. London: Springer London, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/978-1-84996-062-5>>.
- [60] Liu, Y. J.; Liu, Z.; Wang, G. W.; Yang, Y.; Zhang, L. C. Gradient in microstructure and mechanical property of selective laser melted AlSi10Mg. Journal of Alloys and Compounds, 735, 1414–1421, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.020>>
- [61] Schon, A. F.; de Gouveia, G. L.; Sobral, B. S.; Spinelli, J. E.; Riva, R.; Capella, A. G.; Silva, B. L. Microstructure and hardness of laser remelted surfaces of Al-5%Cu and Al-4%Cu-1%Ni alloys. Journal of Alloys and

- Compounds, 954, 170189, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170189>>
- [62] Zimmermann, M.; Carrard, M.; Gremaud, M.; Kurz, W. Characterization of the banded structure in rapidly solidified Al-Cu alloys, *Materials Science and Engineering: A*, 134, 1278-1282, 1991. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0921-5093\(91\)90973-Q](https://doi.org/10.1016/0921-5093(91)90973-Q)>
- [63] Zhang, C.; Chai, L.; Liu, Y.; Li, Z.; Zhang, F.; Li, X.; Fu, Z. Correlating microstructural features with improved wear and corrosion resistance of laser surface remelted A356 alloy at different scanning speeds. *Mater. Charact.*, 202, 113021, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2023.113021>>
- [64] Sigworth, G. K., Kuhn, T. A. Grain Refinement of Aluminum Casting Alloys. *Inter Metalcast* 1, 31-40, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/BF03355416>>
- [65] ASTM E407 Standard Practice for Microetching Metals and Alloys. West Conshohocken, Pennsylvania. 2015, 22 p.
- [66] Gündüz, M.; Çadirli, E. Directional solidification of aluminium – copper alloys. *Materials Science and Engineering A*, 327, 167-185, 2002.
- [67] Vandersluis, E.; Ravindran, C. Comparison of Measurement Methods for Secondary Dendrite Arm Spacing. *Metallogr. Microstruct. Anal.* 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s13632-016-0331-8>>
- [68] Goldstein, J. I.; Newbury, D. E.; Michael, J. R.; Ritchie, N. W. M.; Scott, J. H. J.; Joy, D. C. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. 4<sup>th</sup> Ed., Springer, 2018.
- [69] Newbury, D. E. Mistakes Encountered During Automatic Peak Identification of Minor and Trace Constituents in Electron-Excited Energy Dispersive X-Ray Microanalysis. *Scanning*, 31, 91-101, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/sca.20151>>
- [70] Williams, D. B.; Carter, C. B. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. 2<sup>nd</sup> Ed., Springer, 2009.
- [71] American Society for Testing and Materials (ASTM). *ASTM/E8-E8M-11*. West Conshohocken, Pennsylvania. 2011. 27 p.



- [72] Bismarck, L. S. Parâmetros Térmicos de Solidificação, Microestrutura e Resistência Mecânica de Ligas Eutéicas Sn-0,7% Cu-(x Ni). 2013. 105 p. Dissertação. Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos.
- [73] Bakare, F.; Schieren, L. Rouxel, B.; Jiang, L.; Langan, T.; Kupke, A.; Weiss, M.; Dorin, T. The impact of L12 dispersoids and strain rate on the Portevin-Le-Chatelier effect and mechanical properties of Al-Mg alloys, *Materials Science and Engineering: A*, 811, 141040, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141040>>
- [74] ASTM E92-17 Standard Test Methods for Vickers Hardness and Knoop Hardness of Metallic Materials. ASTM International, West Conshohocken p. 27, 2017.
- [75] Goulart, P. R.; Spinelli, J. E.; Cheung, N.; Garcia, A. The effects of cell spacing and distribution of intermetallic fibers on the mechanical properties of hypoeutectic Al-Fe alloys. *Materials Chemistry and Physics*, 119, 272-278, 2010.
- [76] Kattner, U. R. The CALPHAD method and its role in material and process development. *Tecnol. Metal. Miner.*, v.13, n.1, 3 - 15, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.4322/2176-1523.1059>>
- [77] Cacciamani, G. An Introduction to the CALPHAD Method and the Compound Energy Formalism (CEF). *Tecnol. Metal. Miner.*, v.13, n.1, 16 - 24, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.4322/2176-1523.1048>>
- [78] Glicksman, M. E.; Mizenko, L. M.; Rettenmayer, M. E.; Marsh, S. P. Dendritic solidification of undercooled melts: mushy zone recalescence dynamics. *Materials Science & Engineering A*, 178, 137 - 146, 1994.
- [79] Cheung, N.; Santos, N. S.; Quaresma, J.M.V.; Dulikravich, G.S.; Garcia, A. Interfacial heat transfer coefficients and solidification of an aluminum alloy in a rotary continuous caster, *Int. J. Heat Mass Transf.* 52, 451-459, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2008.07.003>>
- [80] Santos, W.L.R.; Silva, B.L.; Bertelli, F.; Spinelli, J.E.; Cheung, N.; Garcia, A. An alternative thermal approach to evaluate the wettability of solder

- alloys, *Appl. Therm. Eng.* 107, 431-440, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.06.177>>
- [81] Loper Jr., C.R. Fluidity of Aluminum-Silicon Casting Alloys, *AFS Trans.*, 533-538, 1992.
- [82] Brito, C.; Nguyen-Thi, H.; Mangelinck-Noël, N.; Cheung, N.; Spinelli, J. E.; Garcia, A. Cellular-to-Dendritic and Dendritic-to-Cellular Morphological Transitions in a Ternary Al-Mg-Si Alloy. *Materials Science and Engineering*, 529, 012018, 2019.
- [83] Spinelli, J. E.; Peres, M. D.; Garcia, A. Thermosolutal convective effects on dendritic array spacings in downward transiente directional solidification of Al-Si alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 403, 228-238, 2005.
- [84] Rosa, D. M.; Spinelli, J. E.; Ferreira, I. L.; Garcia, A. Cellular Growth during transiente directional solidification of Pb-Sb alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 422, 227-238, 2006.
- [85] Silva, A. P.; Spinelli, J. E.; Garcia, A. Microstructural evolution during upward and downward transiente directional solidification of hypomonotectic and monotectic Al-Bi alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 480, 485-493, 2009.
- [86] Spinelli, J. E.; Ferreira, I. L.; Garcia, A. Influence of melt convection on the columnar to equiaxed transition and microstructure of downward unsteady-state directionally solidified Sn-Pb. *Journal of Alloys and Compounds*, 384, 217-226, 2004.
- [87] Gandin, Ch.-A. Experimental Study of the Transition from Constrained to Unconstrained Growth during Directional Solidification. *ISIJ International*, 40, 971-979, 2000.
- [88] Haghayeghi, R. Grain Refinement and Nucleation Processes in Aluminium Alloys through Liquid Shearing (Thesis), Brunel University School of Engineering and Design (Ph.D. Theses) 2009. Disponível em: <<http://bura.brunel.ac.uk/handle/2438/6358>>
- [89] Brito, C.; Reinhart, G.; Nguyen-Thi, H.; Mangelinck-Noël, N.; Cheung, N.; Spinelli, J.E.; Garcia, A. High cooling rate cells, dendrites, microstructural

- spacings and microhardness in a directionally solidified Al-Mg-Si alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 636, 145-149, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.140>>
- [90] Trivedi, R.; Sekhar, J.A.; Seetharaman, V. Solidification microstructures near the limit of absolute stability, *Metall. Trans. A* 20A, 769-777, 1989. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/BF02667594>>
- [91] Costa, T.A.; Moreira, A.L.; Moutinho, D.J.; Dias, M.; Ferreira, I.L.; Spinelli, J.E.; Rocha, O.L.; Garcia, A. Growth direction and Si alloying affecting directionally solidified structures of Al-Cu-Si alloys. *Mater. Sci. Technol.* 31, 1103 - 1112, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1179/1743284714Y.0000000678>>
- [92] Bouchard, D.; Kirkaldy, J.S. Prediction of dendrite arm spacings in unsteady-and steady-state heat flow of unidirectionally solidified binary alloys, *Metall Mater Trans B*, 28, 651-663, 1997. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11663-997-0039-x>>
- [93] Rocha, O.L.; Siqueira, C.A.; Garcia, A. Cellular/dendritic transition during unsteady-state unidirectional solidification of Sn-Pb alloys, *Mater. Sci. Eng. A*, 347, 59-69, 2003.
- [94] Rodrigues, J. P.R.; Motta Melo, M. L. N.; Santos, R.G. Effect of magnesium content on thermal and structural parameters of Al-Mg alloys directionally solidified. *J Mater Sci* 45, 2285-2295, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10853-009-4190-4>>
- [95] Itman Filho, A.; Vieira, E. A.; Bolfarini, C.; Kiminami, C. S. Influência de Residuais em uma liga de Alumínio-Lítio elaborada por fundição de precisão. 12º Seminário de Metais Não-Ferrosos, São Paulo, 2011.
- [96] Pereira, L. H.; Bonfim, P. K. S.; Otani, L. B.; Freitas, B. J. M.; Gargarella, P.; Kiminami, C. S.; Bolfarini, C.; Botta, W. J.. Influence of Fe content on the microstructure and mechanical properties of Al-7Si-0.7Mg-2.8Fe alloy processed by laser powder bed fusion. *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 893, 146152, 2024.

- [97] Nayan, N.; Sarkar, R.; Ahlawat, S. The anisotropy of serrated flow behavior of Al-Cu-Li(AA2198) alloy, *J. Metall. Mater. Trans. A*, 50, 5066-5078, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11661-019-05431-6>>
- [98] Klusemann, B.; Fischer, G.; Böhlke, T. Thermomechanical characterization of Portevin–Le Châtelier bands in AlMg3 (AA 5754) and modeling based on a modified Estrin–McCormick approach, *J. Int. J. Plast.* 67, 192-216, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2014.10.011>>
- [99] Tian, N.; Wang, W.; Feng, Z.; Song, W.; Wang, T.; Zeng, Z.; Zhao, G.; Qin, G. Portevin-Le Chatelier Characterization of Quenched Al-Mg Alloy Sheet with Different Mg Concentrations, *Materials* 15, 4965, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/ma15144965>>
- [100] Callister Jr., W. D.; Rethwisch, D. G. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 9<sup>th</sup> Ed., Wiley, 2014.
- [101] Anderson, T. L. *Fracture Mechanics: Fundamentals and Applications*. 3<sup>rd</sup> Ed., Taylor & Francis, 2005.
- [102] Ghassemali, E.; Riestra, M.; Bogdanoff, T.; Kumar, B. S.; Seifeddine, S. Hall-Petch equation in a hypoeutectic Al-Si cast alloy: grain size vs. secondary dendrite arm spacing, *Procedia Engineering*, 207, 19-24, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.10.731>>
- [103] Seifeddine, S.; Johansson, S.; Svensson, I.L. The influence of cooling rate and manganese content on the  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi phase formation and mechanical properties of Al–Si-based alloys, *Materials Science and Engineering: A*, 490, 385-390, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.01.056>>
- [104] Kakitani, R.; Reyes, R.V.; Garcia, A.; Cheung, N.; Spinelli, J.E. Effects of Melt Superheating on the Microstructure and Tensile Properties of a Ternary Al-15 Wt Pct Si-1.5 Wt Pct Mg Alloy, *Metall Mater Trans A*, 50, 1308-1322, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11661-018-5058-5>>

- [105] Ghassemali, E.; Riestra, M.; Bogdanoff, T.; Kumar, B. S.; Seifeddine, S. Hall-Petch equation in a hypoeutectic Al-Si cast alloy: grain size vs. secondary dendrite arm spacing, *Procedia Engineering*, 207, 19-24, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.10.731>>
- [106] Boettinger, W.J.; Schechtman, D.; Schaefer, R.J.; Biancaniello, F. S. The effect of rapid solidification velocity on the microstructure of silver-copper alloys, *Metall. Trans. A*, 15A, 55-66, 1984. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/BF02644387>>
- [107] Zweiacker, K. W.; Liu, C.; Gordillo, M. A.; McKeown, J. T.; Campbell, G. H.; Wiezorek, J. M. K. Composition and automated crystal orientation mapping of rapid solidification products in hypoeutectic Al-4at.%Cu alloys, *Acta Materialia*, 145, 71-83, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.11.040>>
- [108] Wiezorek, J. M. K.; Liu, C.; Farjami, S.; Zweiacker, K. W.; Mckeown, J. T.; Campbell, G. H. Composition and crystal orientation mapping of nano-scale multi-phase rapid solidification microstructures in hypo-eutectic Al-Cu alloy thin films, *Microsc. Microanal.*, 23, 1078-1079, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1017/S1431927617006055>>
- [109] Hunt, J. D.; Lu, S. Z. Numerical modeling of cellular/dendritic array growth: spacing and structure predictions, *Metall. Mater. Trans. A*, 27, 611-623, 1996. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/BF02648950>>
- [110] Hunt, J. D.; Thomas, R.W. Solidification Processing 1997: Proceedings of the 4<sup>th</sup> Decennial International Conference on Solidification Processing, Sheffield, UK, 350-353.
- [111] Zimmermann, M.; Carrard, M.; Kurz, W. Rapid solidification of Al-Cu eutectic alloy by laser remelting. *Acta Metall.*, 37, 3305-3313, 1989. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(89\)90203-4](https://doi.org/10.1016/0001-6160(89)90203-4)>
- [112] Gündüz, M.; Hunt, J.D. Solid-liquid surface energy in the Al-Mg system, *Acta Metall.*, 37, 1839-1845, 1989. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(89\)90068-0](https://doi.org/10.1016/0001-6160(89)90068-0)>
- [113] Geng, S.; Jiang, P.; Shao, X.; Mi, G.; Wu, H.; Ai, Y.; Wang, C.; Han, C.; Chen, R.; Liu, W.; Zhang, Y. Effects of back-diffusion on solidification

- cracking susceptibility of Al-Mg alloys during welding: A phase-field study, *Acta Mater.*, 160, 85-96, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.08.057>>
- [114] Spinelli, J. E.; Cheung, N.; Garcia, A. On array models theoretical predictions versus measurements for the growth of cells and dendrites in the transient solidification of binary alloys, *Philos. Mag.*, 91, 1705-1723, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/14786435.2010.545779>>
- [115] Gilgien, P.; Zryd, A.; Kurz, W. Microstructure selection maps for Al-Fe alloys, *Acta Metall. et Mater.*, 43, 3477-3487, 1995. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0956-7151\(95\)00039-X](https://doi.org/10.1016/0956-7151(95)00039-X)>
- [116] Ren, L.; Gu, H.; Wang, W.; Wang, S.; Li, C.; Wang, Z.; Zhai, Y.; Ma, P. The Microstructure and Properties of an Al-Mg-0.3Sc Alloy Deposited by Wire Arc Additive Manufacturing, *Metals*, 10, 320, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/met10030320>>
- [117] Marquis, E.A.; Seidman, D.N. Nanostructural evolution of Al<sub>3</sub>Sc precipitates in an Al-Sc-Mg alloy by three-dimensional atom probe microscopy, *Surf. Interface Anal.*, 36, 559-563, 2004. Disponível em: <<https://doi-org.ez31.periodicos.capes.gov.br/10.1002/sia.1699>>
- [118] Du, Y.; Su, X.; Zou, J. Research Progress of Al<sub>3</sub>Sc Precipitates in Al-Sc Alloy, *Heat Treat. Met.* 32, 12-15, 2007.
- [119] Samson, S. The Crystal structure of the phase  $\beta$ -Mg<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, *Acta crystallographica*, 19, 401-413, 1965. Disponível em: <<https://doi.org/10.1107/S0365110X65005133>>
- [120] Feuerbacher, M.; Thomas, C.; Makongo, J. P. A.; Hoffmann, S.; Carrillo-Cabrera, W.; Cardoso, R.; Grin, Y.; Kreiner, G.; Joubert, J.; Schenk, T.; Gastaldi, J.; Nguyen-Thi, H.; Mangelinck-Noel, N.; Billia, B.; Donnadiou, P.; Czyrska-Filemonowicz, A.; Zielinska-Lipiec, A.; Dubiel, B.; Weber, T.; Schaub, P.; Krauss, G.; Gramlich, V.; Christensen, J.; Lidin, S.; Fredrickson, D.; Mihalkovic, M.; Sikora, W.; Malinowski, J.; Bruehne, S.; Proffen, T.; Assmus, W.; de Boissieu, M.; Bley, F.; Chemin, J.; Schreuer, J.; Steurer, W. The Samson phase,  $\beta$ -Mg<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, revisited, *Zeitschrift für*

- Kristallographie, 222, 259-288, 2007. Disponível em: <10.1524/zkri.2007.222.6.259>
- [121] Allen, C. M.; O'Reilly, K. A. Q.; Cantor, R. B.; Evans, P. V. Intermetallic Phase selection in 1xxx Al alloys, Progress in Materials Science, 43, 89-170, 1998. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(98\)00003-6](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(98)00003-6)>
- [122] Allen, C. M.; Kumar, S.; Carrol, L.; O'Reilly, K. A. Q.; Cama, H. Electron beam surface melting of model 1200 Al alloys, Materials Science & Engineering A, 604-607, 2001. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01543-4](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01543-4)>
- [123] Goulart, P. R.; Spinelli, J. E.; Cheung, N.; Garcia, A. The effects of cell spacing and distribution of intermetallic fibers on the mechanical properties of hypoeutectic Al-Fe alloys, Mater. Chem. Phys. 119, 272-278, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.08.063>>
- [124] Cheung, N.; Pinto, M. A.; Ierardi, M. C. F.; Garcia, A. Numerical and experimental analysis of laser surface remelting of Al-15Cu alloy samples, Surf. Eng., 21, 473-479, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1179/174329405X68641>>
- [125] Cheung, N.; Cruz, K. A. S.; Cante, M. V.; Spinelli, J. E.; Ierardi, M. C. F.; Garcia, A. Numerical and experimental analysis of rapidly solidified laser remelted Al 5wt pct Ni surfaces, Int. J. Microstruct. Mater. Prop., 5, 193-208, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1504/IJMMP.2010.035939>>
- [126] Gremaud, M.; Carrard, M.; Kurz, W. The microstructure of rapidly solidified Al-Fe alloys subjected to laser surface treatment, Acta Metallurgica et Materialia, 38, 2587-2599, 1990.
- [127] Streit, M.; Gehlenborg, N. Bar chart and box plot. Nature Methods, 11, 117, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nmeth.2807>>
- [128] Sawtell, R. R.; Jensen, C. L. Mechanical Properties and Microstructures of Al-Mg-Sc Alloys, Metallurgical Transactions A, 21A, 421-430, 1990.
- [129] Nenno, S.; Kauffman, J.W. Detection and Determination of Equilibrium Vacancy Concentrations in Aluminum, Journal of the Physical Society of



Japan, 15, 220-226, 1960. Disponível em:  
<<https://doi.org/10.1143/JPSJ.15.220>>