

Identificação qualitativa de fases de uma liga hipoeutética Al-1,5%Fe em peso tratada por refusão superficial a laser por meio de difração de raios X com ângulo de incidência rasante

Qualitative Identification of phases of Al-1.5 wt.% Fe treated by laser surface remelting by means of grazing incidence X-ray diffraction

Jean Cleber Bertoni¹, Moisés Meza Pariona¹,
André Maurício Brinatti², Viviane Teleginski³, Jederson Silva⁴

¹ Programa de pós-graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), CEP 84030-900, Ponta Grossa, PR, Brasil.

e-mail: jeancbertoni@ig.com.br, mmpariona@uepg.br

² Programa de pós-graduação em Ciências, Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), CEP 84030-900, Ponta Grossa, PR, Brasil.

e-mail: brinatti@uepg.br;

³ Departamento Aeroespacial de Ciência e Tecnologia, Instituto de Estudos Avançados (IEAv), CEP 12227-000, São José dos Campos, SP, Brasil.

e-mail: seleginskee@hotmail.com;

⁴ Programa de pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, 81531-980, PR, Brasil.

e-mail: dasilva.jederson@gmail.com;

RESUMO

Atualmente há uma ampla investigação sobre ligas de alumínio, principalmente devido a sua larga aplicação na indústria automotiva e aeroespacial devida a características, como baixa densidade, alta condutividade térmica e elétrica, além de elevada resistência à corrosão a temperatura ambiente. Ligas de Al-Fe possuem um alto grau de modificação de sua microestrutura, no caso da utilização de um tratamento adequado, permitindo, assim, o aprimoramento de suas propriedades. Neste trabalho, a amostra estudada foi a liga Al-1,5%Fe tratada através da refusão superficial a laser (RSL) de modo a aprimorar suas características superficiais. A identificação dessa liga, com relação às fases presentes, foi realizada por meio dos difratogramas de raios X com ângulo de incidência rasante (DRXIR), em função da profundidade. Nesta técnica, o ângulo de incidência dos raios X é fixo e o detector move-se fazendo a varredura 2θ , a fim de obter difratogramas em diferentes profundidades variando-se apenas o ângulo de incidência. A análise foi realizada em escala micrométrica em duas condições de coleta de dados diferentes de DRXIR. A primeira variou-se o ângulo de incidência entre $0,5^\circ$ a 6° , com intervalos de $0,5^\circ$, em modo de varredura contínua de 20° a 90° . A segunda, em ângulos de incidência 3° e 6° , em modo de varredura passo a passo de 20° a 120° , usada para melhorar a qualidade dos difratogramas e, em consequência, a melhoria da identificação de fases. Como resultado, foi realizado a caracterização microestrutural da superfície tratada pela técnica de RSL, bem como da parte transversal da camada tratada por meio de microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e por meio de DRXIR da camada tratada em função da profundidade, a identificação de fases simples, como o Al e o Fe, e metaestáveis, como o AlN, Al_{2,144}O_{3,2} e o Al₂O₃, em uma camada entre 0,6 a 7,8 μm , como consequência da alta velocidade de resfriamento e do tratamento de RSL ter sido realizado em atmosfera não controlada e sem gás de proteção.

Palavras-chave: DRXIR, caracterização microestrutural, ligas Al-Fe, óxido de alumínio e AlN.

ABSTRACT

There are currently an extensive research on aluminum alloys, mainly due to its wide application in the au-

tomo-tive and aerospace industry, due to its characteristics, such as, low density, high thermal and electric conductivity and high corrosion resistance at room temperature. Fe-Al alloys have a high degree of modification of their microstructure when used an appropriate treatment, consequently to improve their properties. In this work, the study sample was Al-1.5 wt.% Fe alloy treated through laser superficial remelting (LSR) in order to improve its surface characteristics. The identification of this alloy, with respect the present phases, was performed by means of grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD) as a function of depth. In this technique, the angle incidence of X-rays is fixed, and the scanning 2θ detected by detector, in order to obtain diffraction patterns at different depths varying only the angle of incidence. The analysis was performed in micrometer scale in two different collections DRXIR data. First, the angle of incidence was varied from 0.5° to 6° , at intervals of 0.5° in continuous scan mode from 20° to 90° . The second, with incidence angles of 3° and 6° , for step scan mode at 20° to 120° , used to improve the quality of diffraction patterns, and hence improve the identification phase. As a result, characterization of the microstructure of the surface treated by the technique LSR, as well as the cross section of the treated layer by SEM and light microscopy and energy dispersive spectroscopy (EDS) was made, furthermore, to the application of the technique GIXRD, phase profile as a function of depth in a layer 0.6 to 7.8 μm were obtained, metastable phases, such as AlN, Al_2O_3 and $\text{Al}_{2.144}\text{O}_{3.2}$, and simple phase, as Al and Fe were identified in consequence of the high cooling speed and the treatment was conducted in the atmospheric environment.

Keywords: GIXRD, microstructural characterization, Al-Fe alloys, aluminum oxide and AlN.

1. INTRODUÇÃO

A refusão superficial a laser (RSL) tem atraído um crescente interesse nos últimos anos por suas capacidades específicas. A alta densidade de energia do feixe de laser aplicada numa amostra em meio ambiente produz uma camada tratada em consequência da refusão superficial, pois a RSL modifica as propriedades da superfície do material sem, no entanto, afetar o material como um todo. No processo de RSL se produz uma alta velocidade de resfriamento do material fundido por condução numa região muito localizada, sendo a maior parte do material, mantendo-se frio e a irradiação é realizada em um curto intervalo de tempo, dependendo da velocidade e da potência do feixe laser. Este comportamento também foi observado pelo autor KALITA [1] em ligas de alta resistência tratadas pela técnica de RSL.

A técnica de RSL gera na camada tratada propriedades muito melhores em comparação ao material base, dentre elas, o aumento da dureza, a redução da rugosidade e o aumento da resistência à corrosão [2, 3, 4]. Além disso, apresenta uma alta impedância eletroquímica, bem como apresenta uma camada com características passivantes em meio ácido sulfúrico em comparação ao substrato, segundo estudos da autora MICE-NE [5]. Por esse motivo, este material tratado pode ser indicado para utilização na indústria automotiva e aeroespacial.

Os autores PARIONA et al. [2, 3, 4] estudaram a liga Al-1,5% Fe hipoeutéticas tratadas pela técnica de RSL, sendo que toda a superfície da amostra tratada foi recoberta por múltiplas trilhas, neste estudo foi caracterizado a região fundida. Como resultado observou-se uma microestrutura na região fundida com característica mais refinada, homogênea e compacta, porém, também foi observada a presença de microfissuras e protuberâncias. A superfície tratada também apresentou uma menor rugosidade, em comparação a amostra não tratada. Estes autores também caracterizaram a liga com relação a resistência a corrosão em meio ácido sulfúrico, resultando em um aumento da dureza em cerca de 60% em comparação ao material de base.

1.1 Difração de Raios X com Ângulo de Incidência Rasante

A difração de raios X convencional com geometria Bragg-Brentano é usada para determinar o tamanho de partículas, parâmetros de rede, identificação de fases, etc. [6]. Para permitir análise próxima à superfície, em escala de ordem micrométrica ou nanométrica, pode-se usar a técnica de difração de raios X com ângulo de incidência rasante (DRXIR) onde o feixe de raios X é aplicado na amostra em pequenos ângulos de incidência, normalmente de até 10° , permitindo assim, a mudança na profundidade de penetração da radiação, pela variação do ângulo de incidência e, conseqüentemente, diferentes profundidades podem ser atingidas. Desta forma, quanto menor for o ângulo incidente mais superficial será a penetração [7, 8] e informações das camadas mais profundas do material podem ser obtidas através do aumento do ângulo de incidência [7, 8]. O gradiente de tensão residual também pode ser calculado com a utilização desta técnica [7, 9]. Uma das vantagens desta técnica consiste em ser não destrutiva para as análises em diferentes profundidades, ao contrário de quando se realiza polimentos graduais ou cortes em finas fatias do material (~ 1 mm de espessura) para posterior análise de raios X convencional [7, 8, 9, 10, 11, 12].

1.2 Cálculos da profundidade de penetração

Absorção de raios X

Quando os raios X passam através de uma matéria (gás, líquido ou sólido), parte da radiação é transmitida, refletida e a outra é absorvida. A intensidade dos raios X transmitidos a partir de uma substância homogênea é dada pela Equação 1 [6, 7, 13, 14],

$$I = I_0 e^{-\mu \ell}, \quad (1)$$

onde o I_0 é a intensidade incidente, o I é a intensidade transmitida, o μ é o coeficiente de absorção linear e ℓ é a espessura da camada.

O coeficiente de absorção linear depende da densidade do material e a intensidade do feixe de raios X transmitidos é sempre menor do que a do feixe da radiação incidente porque os raios X são atenuados pelo material. O coeficiente de absorção de massa, μ_m , é um parâmetro equivalente ao coeficiente de absorção linear determinado por meio da relação $\mu_m = \mu/\rho$ [6, 7, 13, 14].

onde o ρ é a densidade do material em g.cm^{-3} .

O coeficiente de absorção de massa de um material composto, ou de uma liga metálica, pode ser obtido a partir da soma dos coeficientes de absorção de massa de cada material envolvido multiplicado pela respectiva fração em peso, conforme Equação 2, considerando um material composto por dois elementos,

$$\mu_m = w_1(\mu/\rho)_1 + w_2(\mu/\rho)_2, \quad (2)$$

onde w_i é a fração peso, e $(\mu/\rho)_i$ é o coeficiente de absorção de massa do i -ésimo elemento do composto [6, 7, 13, 14].

Primeira abordagem

A primeira abordagem para determinar a profundidade de penetração dos raios X, considera que a intensidade de radiação transmitida é atenuada em cerca de $1/e$ da intensidade inicial, os autores BIRKHOLZ [7], CAI et al. [8], BOUROUSHIAN e KOSANOVIC [12] propuseram, para esta abordagem, a Equação 3,

$$\tau_{1/e} = \text{sen } \alpha / \mu, \quad (3)$$

onde α é o ângulo incidente [6, 7, 13, 14].

Segunda abordagem

A segunda abordagem para determinar a profundidade de penetração, τ_{63} , está relacionada ao fator de correção da trajetória do feixe, K_α , e do fator de absorção, A_α , segundo o autor BIRKHOLZ [7], sendo apresentada na Equação 4,

$$\tau_{A_\alpha} = \tau_{63} = \tau_{1-1/e} = \frac{1}{\mu K_\alpha} \Rightarrow \tau_{63} = \frac{\text{sen } \alpha \text{ sen}(2\theta - \alpha)}{\mu [\text{sen } \alpha + \text{sen}(2\theta - \alpha)]}, \quad (4)$$

A Equação 4 define a intensidade incidente atenuada em 63%, considerando o feixe incidente e o difratado detectados pelo detector, representados respectivamente por α e $(2\theta - \alpha)$, conforme relatado pelo autor BIRKHOLZ [7].

1.3 Cálculo do ângulo crítico

O ângulo crítico é um ângulo específico e distinto em DRXIR para cada material, cuja angulação provoca reflexão total da radiação incidente. A sua determinação é importante para a escolha da equação a ser utilizada para o cálculo da profundidade de penetração de raios X no material. A primeira e a segunda abordagens de profundidade de penetração da radiação raios X, citadas na seção 1.2, são indicadas para análises de DRXIR com ângulos de incidências acima do ângulo crítico.

O ângulo crítico de um material pode ser determinado por meio de uma equação originada das equações do índice de refração de raios X e da Lei de Snell, admitindo algumas considerações para fins de aproximação e simplificação, conforme propõem os autores ALS-NIELSEN, J.; MCMORROW [14] e SIMEONE [15]. O ângulo crítico, α_c , no qual toda a radiação incidente é refletida (reflexão externa total), é dada pela

Equação 5,

$$\alpha_c \approx (2\delta)^{1/2} = \frac{(4\pi\rho r_0)^{1/2}}{k}, \quad (5)$$

onde o δ é a termo real do índice de refração (n), o r_0 é o raio clássico do elétron ($r_0 = 2,82 \times 10^{-5}$ Å); o k é o vetor de onda, sendo $k = \lambda/2\pi$, o λ é o comprimento de onda dos raios X incidentes (em Å), conforme propõem os autores ALS-NIELSEN; MCMORROW [14] e SIMEONE [15].

1.4 Microscopia Ótica, Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva

As análises de microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas com a finalidade de estudar a camada tratada e sua respectiva microestrutura, bem como a análise do substrato, por meio do estudo da superfície e da seção transversal. A análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi empregada com o objetivo de auxiliar na identificação dos elementos presentes na superfície da amostra.

Desta forma, no presente trabalho apresenta-se um estudo em uma liga Al-1,5%Fe em peso tratada pela técnica de RSL para verificar possíveis mudanças na região tratada. Sendo assim, tem-se como objetivo analisar a microestrutura da camada tratada em seção transversal pelas técnicas de MO, MEV e EDS e identificar as fases presentes por meio de DRXIR da camada tratada em diferentes profundidades uma vez que esta camada foi gerada em consequência da alta velocidade de resfriamento da zona fundida, devido à aplicação do feixe laser (gaussiano), com alta densidade de energia, formando assim, fases em equilíbrio e metaestáveis.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparação e caracterização das amostras

A amostra foi preparada com matéria prima comercialmente pura, conforme mostra a Tabela 1, além de outras impurezas em proporções menores que 50 PPM. A liga foi vazada em lingoteira cilíndrica com 60 mm de diâmetro por 100 mm de comprimento. A parede lateral foi recoberta com alumina, com o objetivo de provocar um arrefecimento unidirecional de forma ascendente, por meio da extração de calor promovida pela refrigeração à água da parte inferior. O lingote fabricado foi seccionado em várias peças com espessuras de 8 mm x 80 mm x 40 mm, cortadas longitudinalmente, bem como a realização do fresamento da superfície, com a finalidade de torná-la paralela. Além disso, as peças também foram polidas com lixas 1200# e jateadas em areia para melhorar o coeficiente de absorção do laser. Em seguida, a superfície da amostra foi refundida pelo tratamento superficial a laser, gerando uma camada formada por múltiplas trilhas. O tipo de laser utilizado foi de Yb: fibra, com potência de 600 W e velocidade de varredura de 40 mm/s, sendo o diâmetro do feixe 0,3 mm, consequentemente formando trilhas de refusão com uma separação média de 300 μ m.

Tabela 1: Composição química utilizada para elaboração da liga Al-1,5%Fe em peso.

MATERIAL	IMPUREZAS			
	Fe (%)	Si (%)	Cu (%)	Ni (%)
Al 99,76%	0,09	0,06	0,06	0,03
Fe 99,97%	-	0,01	0,01	0,01

Fonte: GOULART et al. [16].

2.2 Metalografia

As amostras tratadas a laser foram seccionadas utilizando o equipamento de corte TECHCUT-4, com disco de diamante Allied (5" x 0.015"), na superfície tratada não foi aplicada nenhum tipo de lixamento, para a análise de microscopia apenas foi lavada com água e limpa com pano de polimento. Entretanto, para a análise da seção transversal por MO e MEV, foi realizado polimento com lixas de granulometrias 320, 400, 600, 1000, 1200 e 1500# e, em seguida, polimento com pasta de diamante com partículas de 1,0 μ m e sílica coloidal de 0,02 μ m e, finalmente, o ataque químico com ácido fluorídrico de 0,5% por volume em tempos de 30 a 40 segundos de exposição.

2.3 Difração de raios X

A técnica de DRXIR foi realizada com o equipamento Rigaku, modelo Ultima IV, equipado com fonte de Cu K α ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$), em duas condições de coleta de dados diferentes. A primeira, Condição 1, foi utilizada para fornecer dados para o cálculo das profundidades gerais das fases envolvidas no material. A segunda, Condição 2, para fornecer picos de reflexão com maior intensidade e promover identificação das fases presentes com maior clareza. A Tabela 2 apresenta as duas condições utilizadas para análise da liga Al-1,5%Fe em peso tratadas por RSL.

Tabela 2: Parâmetros utilizados nas duas condições de coleta de dados para análise de DRXIR.

PARÂMETROS	CONDIÇÃO 1	CONDIÇÃO 2
Radiação	Cu K ($1,54056 \text{ \AA}$)	Cu K ($1,54056 \text{ \AA}$)
Passos	$0,02^\circ$	$0,02^\circ$
Varredura	20° a 90°	20° a 120°
Velocidade	$2^\circ / \text{min}$	Passo a passo (10 s)
Largura do feixe (DHL)	5 mm	5 mm
Fenda divergente (DS)	1°	1°
Fenda de espalhamento (SS)	1°	1°
Fenda de recepção (RS)	0,3 mm	0,15 mm
Ângulo rasante	$0,5^\circ$ a 6° ($0,5^\circ$)	3° e 6°
Tensão	40 kV	40 kV
Corrente	30 mA	30 mA

As fases presentes na amostra foram identificadas em função da profundidade de penetração da radiação por meio da técnica de DRXIR. A Tabela 3 apresenta os quatros picos de difração mais intensos de cada fase, de acordo com a literatura indicada, utilizados na identificação das fases presentes na liga Al-1,5%Fe em peso tratadas por RSL.

Tabela 3: Picos de difração mais intensos de cada fase utilizados para identificação, conforme a literatura indicada.

Fases		Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Fases	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4
Al [17]	$2\theta(^\circ)$	$38,47^\circ$	$44,74^\circ$	$78,23^\circ$	$65,13^\circ$	AlN [18]	$44,72^\circ$	$65,24^\circ$	$38,71^\circ$	$116,92^\circ$
	d (Å)	2,338	2,024	1,221	1,431		2,023	1,430	2,335	0,904
	hkl	111	200	311	222		200	220	111	420
	I (%)	100	47	24	22		100	55	30	17
Fe [19]	$2\theta(^\circ)$	$44,67^\circ$	$82,33^\circ$	$65,02^\circ$	$116,38^\circ$	Al _{2,144} O _{3,2} [20]	$66,84^\circ$	$45,84^\circ$	$37,68^\circ$	$31,97^\circ$
	d (Å)	2,027	1,170	1,433	0,906		1,398	1,978	2,385	2,797
	Hkl	110	211	200	310		440	400	311	220
	I (%)	100	30	20	12		100	98	67	59
Al ₂ O ₃ [21]	$2\theta(^\circ)$	$35,14^\circ$	$43,33^\circ$	$57,48^\circ$	$25,56^\circ$	-	-	-	-	-
	d (Å)	2,552	2,086	1,602	3,482		-	-	-	-
	Hkl	104	113	116	012		-	-	-	-
	I (%)	100	96	91	68		-	-	-	-

Fonte: DOWS; HALL-WALLACE, 2003 [17]; VOLLSTÄDT, 1990 [18]; WILBURN; BASSETT, 1978 [19]; ZHOU; SNYDER, 1991 [20]; FINGER; HAZEN, 1978 [21].

A Tabela 4 apresenta o valor da densidade (ρ) e do índice de refração (δ) do alumínio puro e da liga Al-1,5%Fe em peso.

Tabela 4: Dados para o cálculo do ângulo crítico da liga Al-1,5%Fe.

PROPRIEDADE	ALUMÍNIO (COMERCIALMENTE PURO)	LIGA Al-1,5%Fe
Densidade, ρ_s [g/cm ³]	2,699 [17]	2,620 [22]
Índice de refração δ	8,575E-06 [23]	8,300E-06 [23]

Fonte: DOWS; HALL-WALLACE, 2003 [17]; BERTELLI et al. 2011 [22]; HENKE; GULLIKSON, DAVIS [23].

Na Tabela 5, estão dispostos os dados das principais fases da liga em estudo identificadas pela técnica de DRXIR, e também as fases não identificadas pelas referidas técnicas, mas previstas no diagrama de fases do sistema Al-Fe conforme a literatura já citada [16, 22, 24, 25, 26, 27]. Na seção 1.2 foram mostradas as duas abordagens para determinar a profundidade de penetração de raios X, estes parâmetros são descritos pelas Equações 3 e 4 e suas respectivas profundidades em relação ao ângulo de incidência, α , para a liga Al-1,5%Fe em peso. O coeficiente de absorção linear da Tabela 5 foi obtido a partir da aplicação dos valores da densidade e do coeficiente de absorção de massa aplicados na relação $\mu_m = \mu/\rho$.

Tabela 5: Propriedades das fases principais da liga Al-1,5%Fe com radiação Cu K α com fóton energia de 8,0x10⁻³ MeV.

ESPÉCIE / FASE	DENSIDADE [g.cm ⁻³]	COEFICIENTE DE AB- SORÇÃO DE MASSA [cm ² .g ⁻¹] [28]	COEFICIENTE DE AB- SORÇÃO LINEAR [cm ⁻¹]
Al	2,699 [17]	49,60	133,97
AlN	3,260 [18]	35,14	114,56
Fe	7,870 [19]	304,10	2393,27
Al _{2,144} O _{3,2}	3,652 [20]	26,66	97,36
Al ₂ O ₃	3,984 [21]	31,56	125,73
Al ₃ Fe	3,896 [16]	151,40	598,85
Al ₆ Fe	3,450 [16]	115,00	396,75
Al-1,5%Fe	2,620 [22]	53,41	139,93

Fonte: GOULART et al. [16], DOWS; HALL-WALLACE, 2003 [17]; VOLLSTÄDT, 1990 [18]; WILBURN; BASSETT, 1978 [19]; ZHOU; SNYDER, 1991 [20]; FINGER; HAZEN, 1978 [21]; BERTELLI et al., 2011 [22]; NIST, 2014 [28].

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Caracterização microestrutural da liga Al-1,5%Fe

As micrografias da superfície tratada por RSL analisadas por MO e MEV são apresentadas na Figura 1. A Figura 1(a) mostra a micrografia analisada por MO, cuja superfície da amostra tratada apresenta a formação de múltiplas trilhas de refusão. A Figura 1 (b) mostra a superfície da amostra observada pelo MEV e a Figura 1 (c) a ampliação dessa região. A superfície tratada apresenta regiões específicas, tais como, a região sobre a trilha (setas verdes) e região entre as trilhas (setas vermelhas), a qual observam-se a presença de microporosidades e trincas, sendo que as microporosidades estão em maior concentração na região sobre as trilhas (Figura 1 (c)), resultados semelhantes também foram encontrados pelos autores PARIONA et al. [2, 3, 4], em estudos anteriores da liga Al-1,5%Fe em peso tratadas por RSL.

A Figura 2 corresponde às micrografias da seção transversal da amostra, sendo possível identificar visualmente as diferentes regiões microestruturais. A Figura 2(a) mostra a micrografia analisada por MO, e a Figura 2(b, c, d, e) apresenta as micrografias analisadas por MEV, onde se observa a região tratada pela técnica de RSL na parte superior e a região não tratada (substrato) na parte inferior. A camada tratada (região

refundida) tem uma profundidade aproximada de 200 μm , esta região pode ser observada com mais detalhes na Figura 2(a, b), e com maior ampliação na Figura 2(c, d), cuja microestrutura apresenta características mais homogênea e refinada que o substrato, devido à alta velocidade de resfriamento de solidificação, além disso, foi verificada a presença de microporosidades, entretanto, nessa região não foi observada uma microestrutura bem definida. Em pesquisas anteriores desta mesma liga realizada pelos autores PARIONA et al. [2, 3, 4], relatam a existência de características microestruturais mais homogêneas e refinadas do que o substrato. Essa região também apresenta partículas intermetálicas bem melhor distribuídas na camada tratada, devido a refusão e a alta velocidade de resfriamento que ocorre durante o processo de solidificação. Essa condição proporciona a formação de fases intermetálicas metaestáveis, como por exemplo, a fase Al_6Fe , que é a principal substituta da fase de equilíbrio Al_3Fe .

Na parte inferior das micrografias realizadas por MO (Figura 2(a)) e por MEV (Figura 2(b)), observa-se uma microestrutura com morfologia basicamente granular (celular). A região do substrato foi ampliada, conforme Figura 2(e), na qual se observam partículas intermetálicas em forma de agulhas (cor branca) que estão alocadas ao redor de grãos (células), segundo relatam os autores PARIONA et al. [2, 3]; GOULART et al. [16]; BERTELLI et al. [22] e SILVA; GARCIA e SPINELLI [29] essas partículas brancas representam o intermetálico Al_3Fe , a qual é mais comum na solidificação em equilíbrio, conforme prevista no diagrama de fases do sistema binário Al-Fe [24, 25, 26]. A Tabela 6 apresenta a análise de EDS realizada na superfície e camada tratadas por RSL, bem como da região de substrato.

A análise por EDS das regiões entre as trilhas (setas vermelhas), sobre a trilha (setas verdes), conforme mostra Figura 1 (c), zona refundida (Figura 2(d)) e substrato (Figura 2(e)), foi realizada conforme as regiões indicadas na Figura 1 (c), sendo o resultado consolidado na Tabela 6, onde é possível observar que o ferro e o alumínio estão presentes em maior concentração na região do substrato e zona refundida e, em menor, na superfície tratada. O oxigênio está presente em maior concentração na superfície tratada, mas precisamente sobre a trilha e em menor no substrato. O nitrogênio também foi identificado nesta análise, cuja concentração é maior na superfície tratada e em menor na região do substrato, entretanto está ausente na zona refundida (Tabela 6).

Tabela 6: Análise por EDS da superfície da amostra tratada por RSL para múltiplas trilhas

Região		Elementos (%)							
		Al		Fe		O		N	
		Peso	Atômico	Peso	Atômico	Peso	Atômico	Peso	Atômico
Superfície	Entre trilhas	57,26	44,38	0,75	0,28	39,54	54,68	2,45	3,66
	Sobre a trilha	46,72	34,08	0,05	0,02	50,94	62,98	2,29	3,22
Seção transversal	Zona refundida	91,14	87,79	1,88	0,88	6,98	11,33	0,00	0,00
	Substrato	91,12	89,81	3,96	1,88	4,37	7,26	0,55	1,04

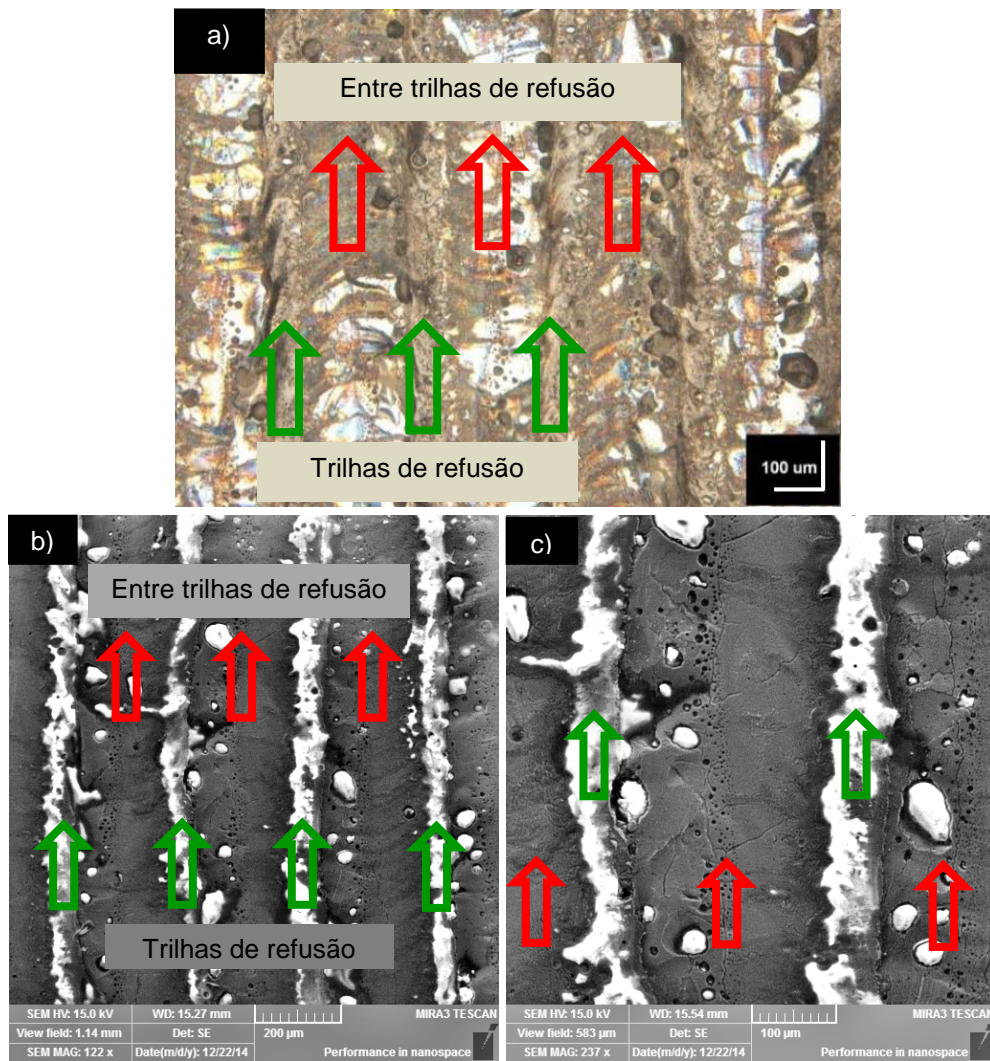


Figura 1: Micrografia da superfície da amostra tratada, sendo (a) por microscopia ótica, (b) e (c) por MEV.

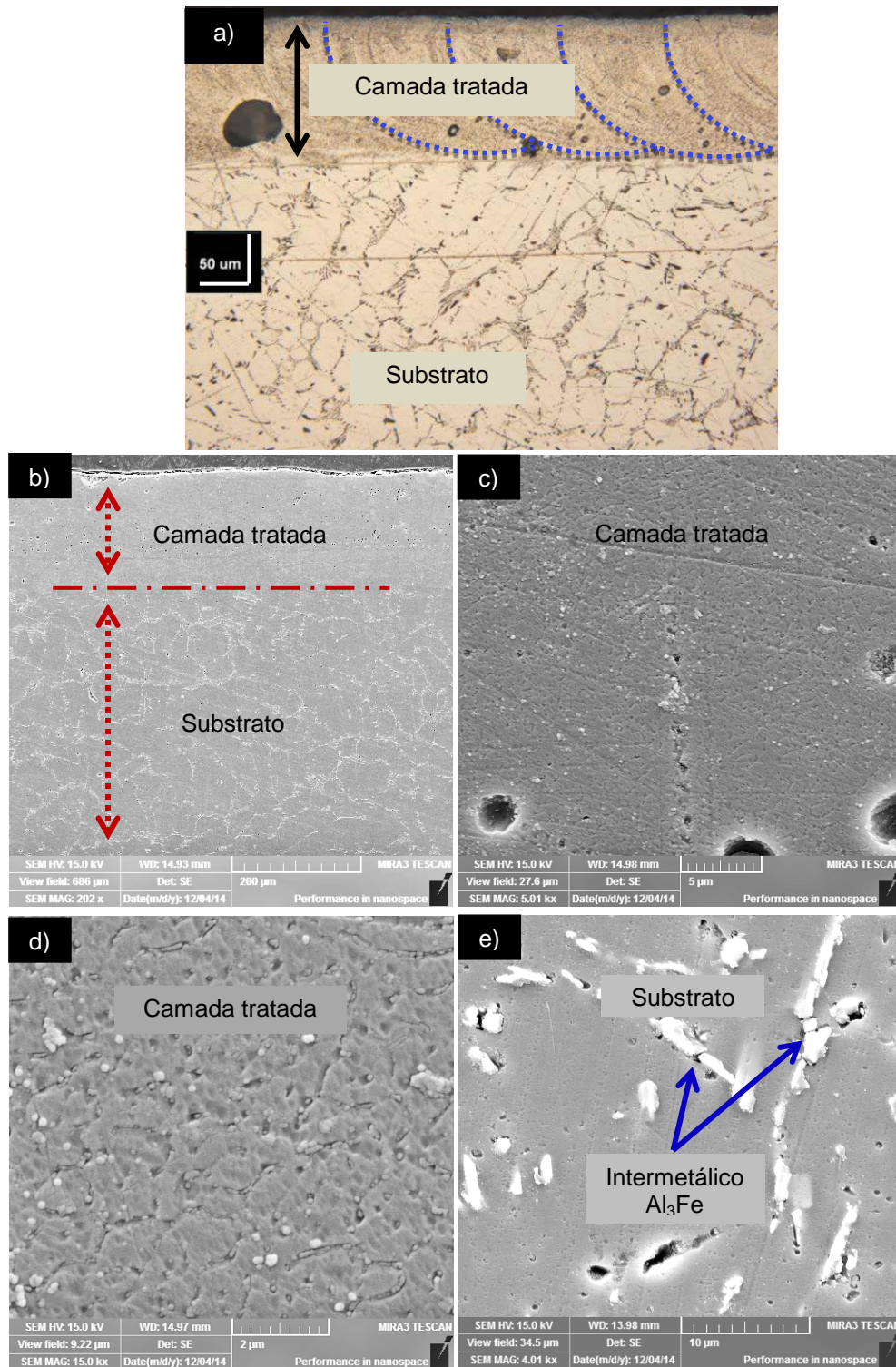


Figura 2: Micrografias da seção transversal da amostra tratada, sendo (a) realizada por microscopia ótica e (b), (c), (d), e (e) por MEV, cujas imagens (a), (b), (c) e (d) mostram a camada tratada e suas ampliações; e (e) a ampliação do substrato.

3.2 Difração de Raios X

A seguir serão mostrados os resultados da DRXIR na liga de Al-1,5%Fe tratada por RSL.

3.2.1 Difratogramas da liga Al-1,5%Fe tratada por refusão superficial a laser

A Figura 3 mostra os difratogramas gerados a partir dos ângulos de incidências (α) iguais a: 0,5°; 1°; 2°; 3°; 4°; 5° e 6°, utilizando a Condição 1, conforme descrita na Tabela 2. Nos difratogramas há a indicação do ângulo de incidência (α). De maneira geral, pode-se afirmar que a intensidade dos picos aumenta à medida que o ângulo de incidência é aumentado.

As fases como Al, AlN e Fe, foram identificadas e indicadas nos difratogramas da Figura 3, conforme as fase teóricas apresentadas na Tabela 3, para fins de representação. Para a fase Al [17], foram observados os picos 1, 2 e 3 da Tabela 3, cujo pico principal está localizado em 38,47°, além de ser a fase observada mais evidente desta análise, considerando o ângulo incidente (α) entre 0,5° até 3°. Para a fase AlN [18], foram observados os picos 1, 2 e 3 da Tabela 3, sendo o pico em 44,72° o mais evidente desta fase, em ângulos incidentes maiores que 3°. Já para a fase Fe [19], foram observados os picos 1 e 3, sendo o principal em 44,67°, estando mais evidente no ângulo incidente de 6°. Não foi possível identificar as fases óxidas por meio da Condição 1. Para promover o aumento da intensidade dos picos, e em consequência, melhorando a qualidade da identificação de fases usou-se a Condição 2.

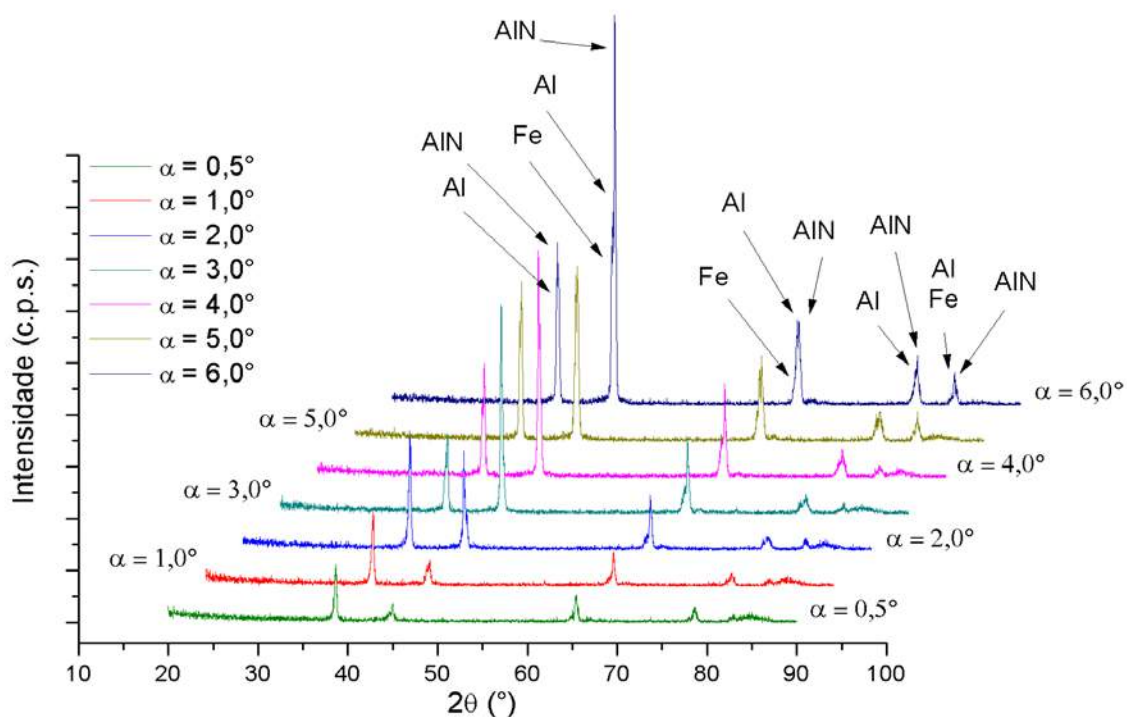


Figura 3: Difratogramas por meios da radiação $\text{Cu K}\alpha$ aplicada na liga Al-1,5%Fe tratada por RSL. Com ângulo de incidência de $\alpha=0,5^\circ$, 1° , 2° , 3° , 4° , 5° e 6° .

A Figura 4 mostra os difratogramas gerados nos ângulos incidentes (α) iguais a 3° e 6° , utilizando a Condição 2 (Tabela 2) que revelou detalhes não mostrados pela análise de DRXIR pela Condição 1 (Tabela 2), a qual foi possível identificar fases de óxidos de alumínio presentes no material: $\text{Al}_{2,144}\text{O}_{3,2}$ [20] e Al_2O_3 [21] estas indicadas nos difratogramas (Figura 4). Para o difratograma com ângulo de incidência $\alpha = 3^\circ$ foram observados os picos 2, 3 e 4 da Tabela 3, correspondentes a fase $\text{Al}_{2,144}\text{O}_{3,2}$ [20] e os picos 1, 2 e 4, referentes a fase Al_2O_3 [21]. No caso do difratograma com ângulo de incidência $\alpha = 6^\circ$ os picos 1, 2 e 4, correspondentes a fase $\text{Al}_{2,144}\text{O}_{3,2}$ [20] e os picos 1, 2 e 3, referentes a fase Al_2O_3 [21]. As demais fases indicadas nos difratogramas da Figura 4, estão colocadas para fins de representação.

De maneira geral, nos difratogramas (Figura 3 e Figura 4) observa-se uma pequena variação de localização de 2θ em relação aos picos principais, devido ao erro instrumental atribuído pelos pequenos ângulos de incidência [6, 7, 13, 14].

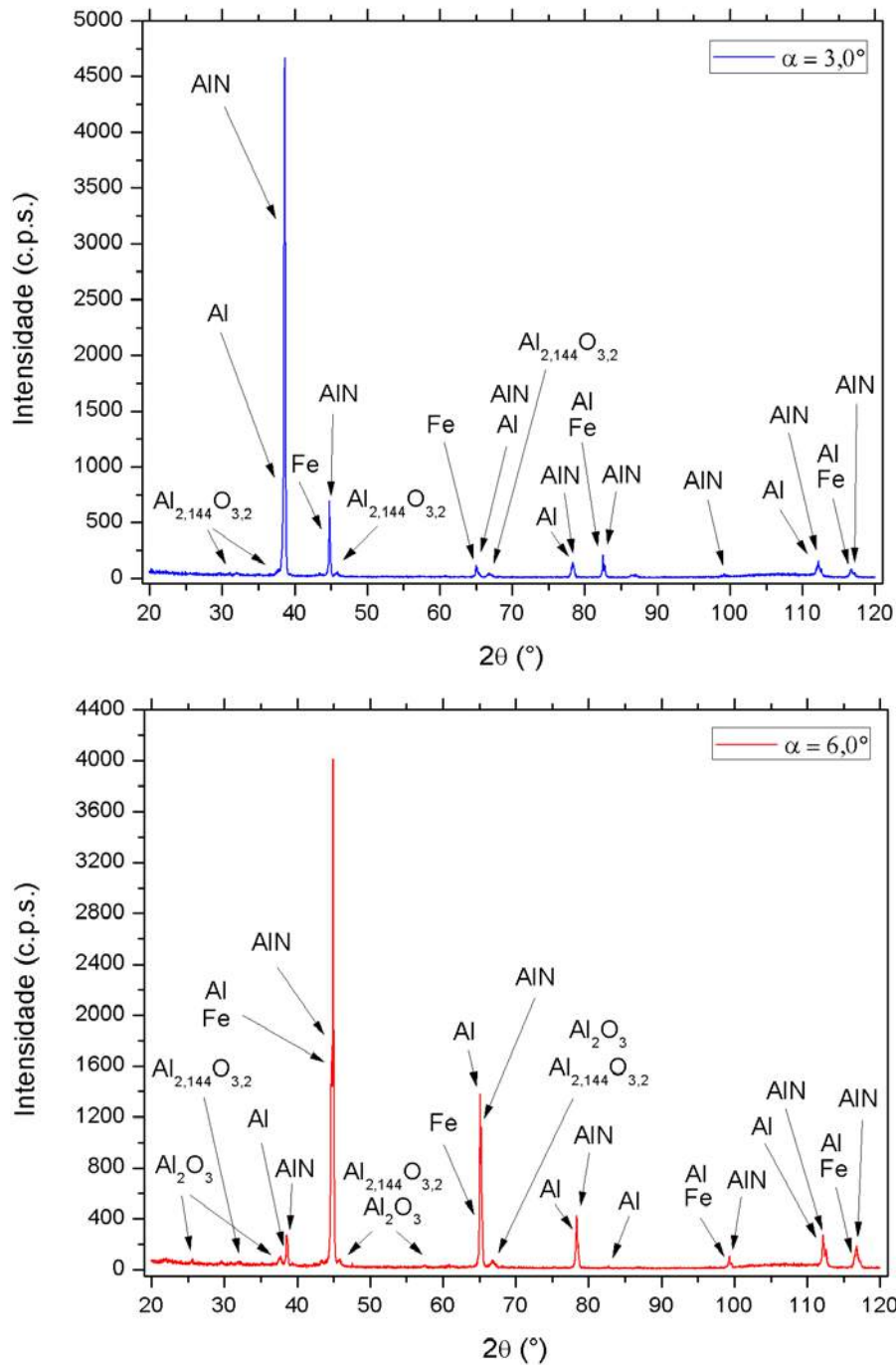


Figura 4: Difratogramas da amostra da liga Al-1,5%Fe tratada por RSL gerado por meio da técnica de DRXIR, a qual (a) com $\alpha = 3^\circ$ e (b) $\alpha = 6^\circ$, ambas com radiação $\text{Cu K}\alpha$.

Mediante a técnica de DRXIR, foram feitas a identificação das fases presentes na camada estudada por RSL conforme referências especificadas em cada fase. Neste estudo foram encontradas diversas fases, entre elas óxidos, tais como, $\text{Al}_{2,144}\text{O}_{3,2}$ [20] e Al_2O_3 [21], bem como metais simples, como o Al [17] e o Fe [19], além destas fases o nitreto de alumínio AlN [18]. A presença de óxidos e de nitretos na superfície da amostra tratada é consequência do tratamento de RSL ter sido realizado em meio ambiente porque o ar atmosférico é composto principalmente de 78,08% de nitrogênio, 20,95% de oxigênio, 0,93% de argônio e 0,04% de outros gases em menores proporções [5, 27, 30]. Estes resultados são similares aos encontrados pelos autores PARIONA et al. [2, 3, 4] e TELEGINSKI [27], que identificaram a presença de Al_2O_3 e Fe_2O_3 na superfície da amostra tratada por RSL pela técnica de DRXIR em modo de varredura contínua para apenas

um ângulo de incidência fixo ($\alpha = 1,5^\circ$). A autora MICENE [5], em sua pesquisa utilizando a liga Al-2%Fe em peso tratada por RSL sem gás de proteção, também encontrou a presença destes óxidos, além da presença do AlN, porém a análise de DRXIR foi realizada em modo de varredura contínua, usando também um ângulo de incidência fixo ($\alpha = 1,5^\circ$).

Cabe ressaltar que no presente trabalho não foram identificadas as fases intermetálicas Al_3Fe ($Al_{13}Fe_4$) e Al_6Fe , porém no estudo realizado pelos autores e PARIONA et al. [2, 3, 4], GOULART et al. [16] e BERTELLI et al. [22] estas referidas fases foram encontradas. Os autores PARIONA et al. [2] afirmam que a presença destas fases metaestáveis é devido a alta velocidade de resfriamento da solidificação da região fundida em decorrência do RSL, consequentemente aumentando a solubilidade do ferro em alumínio devido a alta temperatura gerada no processo de tratamento. Também estes mesmos autores PARIONA et al. [2] apontam a possibilidade da existência de fases amorfas, devido a alta velocidade de resfriamento, isto pode ser corroborado com o auxílio da Figura 2(a, b), onde observa-se claramente a camada tratada e não tratada, pois o metal base é formado por contorno de grão (pouco definido), entretanto, na camada tratada não é possível identificar os contornos de grão, isto pode ser melhor visualizado Figura 2(a, b), sendo a Figura 2(c) a ampliação da camada tratada e a Figura 2(d) uma ampliação ainda maior, nessas figuras observa-se uma microestrutura mais homogênea e refinada que a camada tratada.

3.2.2 Ângulo crítico, coeficiente de absorção linear e a profundidade de penetração pela técnica de DRXIR

Para se encontrar as profundidades de penetração descritas pelas Equações 3 e 4, é necessário, primeiramente, calcular o ângulo crítico do material. Para isso, o cálculo do ângulo crítico foi realizado, utilizando os dados disponíveis na Tabela 4 aplicados na Equação 5, de acordo com as informações de pesquisas dos autores BERTELLI et al. [22] e HENKE; GULLIKSON, DAVIS [23]. O ângulo crítico calculado foi de $\alpha_c = 0,237^\circ$. Como os ângulos de incidência analisados neste experimento de DRXIR estão todos acima do ângulo crítico ($\alpha_c = 0,237^\circ$), foi considerado, então, a primeira e a segunda abordagens para a profundidade de penetração da radiação de raios X, segundo os autores BIRKHOLZ [7] e CAI et al. [8]. Em seguida, foi calculado o coeficiente de absorção linear do material. Para tanto, em primeiro lugar, deve-se calcular o coeficiente de absorção de massa e, a partir deste, obtém-se o coeficiente de absorção linear por meio da relação $\mu_m = \mu/\rho$. Utilizando os dados disponíveis Tabela 5, aplicados a Equação 2, obtemos o coeficiente de absorção de massa de $\mu_m = 53,39 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$ e o coeficiente de absorção linear de $\mu = 139,88 \text{ cm}^{-1}$. Este resultado foi comparado aos dados teóricos disponíveis na página do NIST [28] em relação à liga Al-1,5%Fe em peso, a qual se encontra os seguintes valores, $\mu_m = 53,41 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$ e $\mu = 139,93 \text{ cm}^{-1}$, conforme apresentado no gráfico da Figura 5 e anteriormente na Tabela 5.

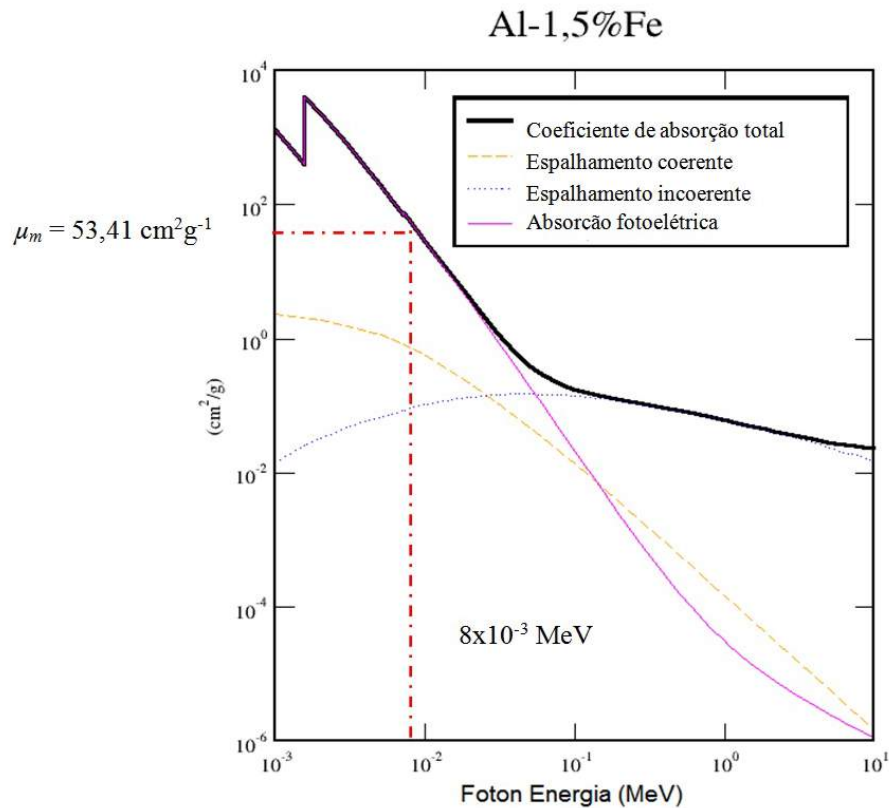


Figura 5: Gráfico do coeficiente de absorção de massa total (em $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$) versus fóton-energia (MeV) da liga Al-1,5%Fe construído no programa XCOM, disponível na página do NIST [28].

Na Tabela 7 são apresentados os resultados das profundidades de penetração do feixe de raios X sobre o material tratado por RSL, considerando a primeira abordagem de penetração, $\tau_{1/e}$, e a segunda abordagem, τ_{63} , em relação ao ângulo de incidência, α . Para fins de estudo foi considerado, para o cálculo da segunda abordagem, o pico localizado em $2\theta=38,47^\circ$, por ser tratar do pico teórico de maior intensidade da fase alumínio [17], devido a proporção em peso deste elemento na produção da liga, ou seja, de 98,5% de alumínio e 1,5% de ferro, conforme já apresentado na Tabela 1.

Tabela 7: Cálculo da profundidade de penetração da radiação Cu $K\alpha$ (em μm) no material tratado por RSL, considerando a primeira ($\tau_{1/e}$) e a segunda (τ_{63}) abordagens de penetração em relação aos ângulos de incidência, α , para a liga em estudo.

PROFUNDIDADE DE PENETRAÇÃO (μm)	ÂNGULO INCIDENTE (α°)											
	0,5°	1,0°	1,5°	2,0°	2,5°	3,0°	3,5°	4,0°	4,5°	5,0°	5,5°	6,0°
$\tau_{1/e}$ (μm)	0,624	1,248	1,871	2,495	3,118	3,741	4,364	4,987	5,609	6,231	6,852	7,473
τ_{63} ($2\theta=38,47^\circ$) (μm)	0,615	1,213	1,793	2,357	2,904	3,433	3,945	4,441	4,919	5,381	5,826	6,253

Pelos dados da Tabela 7, foi possível observar que as profundidades calculadas por $\tau_{1/e}$ (Equação 3) houve uma maior penetração de radiação, devido ao fato de que esta abordagem não considera a atenuação da intensidade do feixe difratado pela amostra. Também é possível verificar em ambas as abordagens que a penetração aumenta à medida que o ângulo de incidência é aumentado.

A Tabela 8 mostra as profundidades de penetração do material tratado em μm , com relação às principais fases identificadas nos difratogramas calculados por meio da segunda abordagem, τ_{63} (Equação 4), considerando também a atenuação da intensidade do feixe difratado pela amostra [7]. Para fins de estudo foi considerado o pico teórico de maior intensidade para cada fase, conforme já apresentado na Tabela 3.

Tabela 8: Cálculo de profundidade da radiação Cu K α (em μm) no material em função do ângulo incidência (α), considerando a segunda abordagem de penetração em relação aos picos teóricos principais para cada fase envolvida.

FASES	PICOS (2 θ)	τ_{63}	ÂNGULO INCIDENTE (α°)											
			0,5°	1,0°	1,5°	2,0°	2,5°	3,0°	3,5°	4,0°	4,5°	5,0°	5,5°	6,0°
Al	38,47°	Profundidade (μm)	0,652	1,304	1,955	2,607	3,258	3,909	4,560	5,211	5,861	6,510	7,160	7,808
Fe	44,72°		0,036	0,072	0,106	0,140	0,172	0,204	0,235	0,265	0,294	0,323	0,350	0,377
AlN	44,72°		0,752	1,486	2,201	2,897	3,575	4,235	4,876	5,500	6,106	6,696	7,266	7,820
Al _{2,144} O _{3,2}	66,83°		0,888	1,760	2,613	3,451	4,273	5,079	5,869	6,644	7,403	8,146	8,875	9,588
Al ₂ O ₃	35,14°		0,684	1,346	1,988	2,609	3,210	3,790	4,349	4,888	5,408	5,906	6,385	6,844

Observa-se na Tabela 8, por meio do cálculo da segunda abordagem, que as fases que contém o elemento alumínio permitem uma maior penetração da radiação Cu K α na amostra, e em contrapartida, a fase ferro permite a menor penetração dessa radiação. Isto ocorre devido às características dos coeficientes de absorção linear de cada fase envolvida, ou seja, de acordo com a Equação 4, quanto maior for o coeficiente de absorção linear, menor será a profundidade de penetração da radiação de raios X no material [6, 7, 8, 11, 13, 14, 15].

4. CONCLUSÕES

Confirmou-se que a DRXIR é uma técnica não destrutiva de identificação qualitativa de fases, sendo indicada para estudos de camadas de filmes finos.

As fases Al, Fe, AlN, Al_{2,144}O_{3,2} e Al₂O₃ foram identificadas pela técnica de DRXIR para uma camada estudada compreendida entre 0,6 a 7,8 μm . A fase alumínio apresentou picos em todas os difratogramas estudados. A identificação das fases de óxidos de alumínio apenas foi possível pela aplicação da técnica de DRXIR descrita na Condição 2, sendo revelados picos que não foi mostrado na Condição 1. As fases Al e AlN foram identificadas em quase todos os picos dos difratogramas.

Por meio dos estudos experimentais de caracterização microestruturais da liga Al-1,5%Fe em peso tratada por RSL, foi possível visualizar as alterações de fases, por meio do perfil de DRXIR da camada tratada, em função da profundidade, além da morfologia do material tratado e substrato. A liga Al-1,5%Fe teve suas características microestruturais refinadas pela elevada fonte de calor produzida pela aplicação do laser, bem como pela posterior solidificação rápida.

5. AGRADECIMENTOS

- 1 Dedalo-Laboratório de Desenvolvimento de Aplicações de lasers e Óptica;
- 2 C-LABMU/PROPESP/UEPG: <http://sites.uepg.br/propesp/pesquisa/clabmu/mtw.php>;
- 3 CAPES;
- 4 CNPq.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] KALITA, S. J. “Microstructure and corrosion properties of diode laser melted friction stir weld of aluminum alloy 2024 T351”, *Applied Surface Science*, v. 257, pp. 3985–3997, Feb. 2011.
- [2] PARIONA M. M. et al. “Yb-fiber laser beam effects on the surface modification of Al-Fe aerospace alloy obtaining weld filet structures, low fine porosity and corrosion resistance”, *Surface & Coatings Technology*, v. 206, pp. 2293–2301, Jan. 2012 I.
- [3] PARIONA, M. M. et al. “AFM study of the effects of laser surface remelting on the morphology of Al-Fe aerospace alloys”, *Materials Characterization*, v. 74, pp. 64-76, Dec. 2012 II.
- [4] PARIONA, M. M. et al., “Influence of laser surface treated on the characterization and corrosion behavior of Al-Fe aerospace alloys”, *Applied Surface Science*, v. 276, pp. 76-85, Jul. 2013.

- [5] MICENE, K. T. *Caracterização, estudo do comportamento eletroquímico e simulação numérica da liga hipereutética Al-2%Fe tratadas por refusão a laser*, Dissertação M.Sc., Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, PR, Brasil, 2014.
- [6] CULLITY, B. D., STOCK, S. R. *Elements of X-Ray Diffraction*, 3. ed., New Jersey, Prentice Hall, 2001.
- [7] BIRKHOLZ, M. *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*, Wiley-VCH, 2006.
- [8] CAI, Y., PAN, Y., XUE, J., et al., “Surficial phase-identification and structural profiles from weathered natural pyrites: A grazing-incidence X-ray diffraction study”, *Applied Surface Science*, n. 255, pp. 4066-4073, Jan. 2009.
- [9] CHEN, Z., PRUD’HOMME, N., WANG, B., et al., Residual stress gradient analysis with GIXRD on ZrO₂ thin films deposited by MOCVD, *Surface and Coatings Technology*, n. 206, pp. 405-410, Oct. 2011.
- [10] WULFF, H., QUAAS, M., STEFFEN, H., “Investigation of plasma deposited ITO films by GIXR and GIXRD”, *Thin Solid Films*, n. 355-356, pp. 395-400, Nov. 1999.
- [11] SINGH, M., LOW, I. M., Depth-profiling of phase composition and preferred orientation in a graded alumina/mullite/aluminum-titanate hybrid using X-ray and synchrotron radiation diffraction, *Materials Research Bulletin*, n. 37, pp.1279-1291, Jun. 2002.
- [12] BOUROUSHIAN, M.; KOSANOVIC, T. “Characterization of Thin Films by Low Incidence X-Ray Diffraction”, *Journal of Crystal Structure Theory and Applications*, v. 1, pp. 35-39, Dec. 2012.
- [13] HE, Bob B. *Two-Dimensional X-Ray Diffraction*, New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2009.
- [14] ALS-NIELSEN, J., MCMORROW, D. “Elements of modern X-ray physics”, USA, John Wiley & Sons, 2011.
- [15] SIMEONE, D., BALDINOZZI, G., GOSSET, D., et al. “Grazing incidence X-ray diffraction for the study of polycrystalline layers”, *Journal of Thin Solid Films*, v. 530, pp. 9-13, Mar. 2013.
- [16] GOULART, P. R., CRUZ, K.S., SPINELLI, J.E., et al. “Cellular Growth During Transient Directional Solidification of Hypoeutectic Al-Fe Alloys”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 470, pp. 589-599, Feb. 2009.
- [17] DOWS, R. T., HALL-WALLACE, M. “The American Mineralogist Crystal Structure Database”, *American Mineralogist*, v. 88, p. 247-250, 2003. Disponível em: <<http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>>. Acesso em 30 mar. 2015.
- [18] VOLLSTÄDT, H., ITO, E., AKAISHI, M., et al. “High Pressure Synthesis of Rocksalt Type of AlN”, *Proc. Japan Acad.*, v. 66, Ser. B, p. 7-9, 1990. Disponível em <<http://bdec.dotlib.com.br/>>. Acesso em: 30 mar. 2015.
- [19] WILBURN, D. R., BASSETT, W. A. “Hydrostatic compression of iron and related compounds: An overview”, P = 1 Kbar, *American Mineralogist*, v. 63, p. 591-596, 1978. Disponível em: <<http://webmineral.com/data/Iron.shtml#.VZSe8JOrGkA>>. Acesso em: 01 jul. 2015.
- [20] ZHOU, R.-S.; SNYDER, R. L. “Structures and transformation mechanisms of the η , γ , and θ transition aluminas”, *Acta Crystallographica, Section B* 17, p. 617-630, 1991. Disponível em <<http://bdec.dotlib.com.br/>>. Acesso em: 30 mar. 2015.
- [21] FINGER, L. W., HAZEN, R. M. “Crystal structure and compression of ruby to 46 kbar”, *Journal of Applied Physics*, v. 46, n. 9. 5823-5826, 1978. Disponível em <<http://bdec.dotlib.com.br/>>. Acesso em: 30 mar. 2015.
- [22] BERTELLI, F., MEZA, E.S., GOULART, P.R., et al. “Laser remelting of Al-1.5wt.%Fe alloy surfaces: numerical and experimental analyses”, *Optics and Lasers in Engineering*, v. 49, pp. 490-497, Apr. 2011.
- [23] HENKE, B. L., GULLIKSON, E. M., DAVIS J. C. “X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at E=50-30000 eV, Z=1-92”, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, v. 54, n. 2, pp. 181-342, Jul. 1993. Disponível em: <<http://www.cxro.msd.lbl.gov/>>. Acesso em: 29 out. 2014.
- [24] KAMIKUBO, Y., HAMURO, T., TAKEMOTO, S., et al. “Intermetallic phase selection in 1XXX Al alloys”, *Progress in Materials Science*, v. 43, pp. 89-170, Apr. 1998.
- [25] GILGIEN, P., ZRYD, A., KURZ, W. “Microstructure selection maps for Al-Fe alloys”, *Acta Metallurgical Materialia*, v. 43, n. 9, pp. 3477-3487, Sep. 1995.
- [26] KATTNER, U. R., BURTON, B. P. “Binary alloy phases diagrams”. In: *ASM HANDBOOK. Alloy phases diagrams*, v. 3, Ohio, ASM Internacional, pp. 44, 1992.

[27] TELEGINSKI, V. *Resistência à corrosão e simulação numérica da temperatura e tensões induzidas na refusão superficial a laser da liga aeroespacial Al-1,5%Fe*, Dissertação de M.Sc., Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, PR, Brasil, 2012.

[28] NIST (Institute National of Standards and Technology). XCOM: Photon Cross Sections Data Base. Disponível em: <<http://physics.nist.gov/PhysRefData/Xcom/html/xcom1.html>>. Acesso em: 03 ago. 2014.

[29] SILVA, L. B., GARCIA, A., SPINELLI, J. E. “The effects of microstructure and intermetallic phases of directionally solidified Al-Fe alloys on microhardness”, *Materials Letters*, v. 89, pp. 291-295, Dec. 2012.

[30] ATKINS, P., PAULA, J. *Físico-química*, v. 1. 8ª ed., Rio de Janeiro, LTC, 2008.