Análise da evolução morfológica de partículas de fases secundárias em *billets* de alumínio da liga 6063 submetidos ao tratamento de homogeneização e avaliação da solução de *Murakami* como agente de dissolução de matriz para análises via MEV/EDS

Felipe Donizet Fernandes Fogaça; André Martins Senna
Departamento de Engenharia Química, Uniso - Universidade de Sorocaba.
Sorocaba - SP, Brasil

Resumo

O presente trabalho se refere à avaliação da evolução morfológica de partículas de segunda fase de amostras de *billets* de alumínio da liga 6063 submetidas a um processo de homogeneização por meio de microscopia óptica e eletrônica de varredura com análise composicional via espectroscopia de energia dispersiva com prévio ataque químico de dissolução da matriz de alumínio pela solução de *Murakami*, a fim de realizar as caracterizações com maiores detalhes em imagens das fases β-AlFeSi e α-AlFeSi. Para isso, foram preparadas amostras retiradas em diferentes intervalos de tempos num tratamento térmico de homogeneização simulado em laboratório. Findado o tratamento, as amostras foram preparadas para Metalografia e avaliadas se o tratamento foi efetivo. Feito isso, as amostras foram atacadas com solução de *Murakami* que atacou a matriz, mantendo a integridade das fases secundárias que foram observadas por microscopia eletrônica de varredura. Foi possível que o tratamento térmico se sucedeu, saindo de 65,78% para valores próximos a 90% conforme o tempo de banho aumentou. Além disso, foi possível identificar a composição química das fases por espectroscopia de energia dispersiva, bem como a mudança morfológica das fases β-AlFeSi à α-AlFeSi pela microscopia óptica e eletrônica.

Abstract

The present work refers to the evaluation of the morphological evolution of a second-phase particle from a sample of aluminum alloy 6063 billets observing a homogenization process by means of optical and scanning electron microscopy with compositional analysis via energy dispersive spectroscopy with chemical pre-etching of chemical substances from the aluminum matrix by the Murakami solution, in order to carry out the characterizations with greater details in images of the β-AlFeSi and α-AlFeSi phases. For this, samples taken at different time intervals were prepared in a heat treatment of homogenization simulated in the laboratory. After the treatment, the Examples were prepared for Metallography and evaluations if the treatment was effective. After that, the samples were attacked with Murakami solution that attacked the matrix, maintaining the integrity of the secondary phases that were observed by scanning electron microscopy. It was possible that the thermal treatment succeeded, going from 65.78% to values close to 90% as the bath time increased. Furthermore, it was possible to identify the chemical composition of the phases by energy dispersive spectroscopy, as well as the morphological change from the β-AlFeSi to α-AlFeSi phases by optical and electronic microscopy.

1. Introdução

O alumínio é um dos materiais cujo uso tem se ganhado bastante destaque nos últimos anos, sendo, de acordo com CORRÊA, 2014, considerado o material do momento. Com a evolução da pesquisa e a crescente necessidade de materiais leves de alta performance, o material não-ferroso, de baixa densidade, combinado a diversos elementos de anteliga tem a capacidade de atingir diferentes patamares de resistência mecânica que conseguem atender as mais variadas aplicações e exigências.

Dentre as muitas combinações possíveis de elementos de anteliga para o alumínio, a série 6XXX, cujos elementos protagonistas são o Magnésio e Silício (mas que também podem ter teores menores de Ferro e Manganês), é bastante utilizada na

produção de tarugos (peça cilíndrica fundida numa mesa no sentido vertical em moldes por processos como *Direct Chill* (DC) e tecnologia *Wagstaff/Arslip*) para o processo subsequente de extrusão para produção de perfis.

As ligas de alumínio da série 6XXX, amplamente utilizadas em estruturas soldadas, equipamentos rodoviários, arquitetura e decoração, têm como principais elementos de liga o magnésio e o silício. (GONÇALVES, 2013)

Os tarugos de alumínio são uma das mais conhecidas pré-formas do metal após sua solidificação, possibilitando a manufatura de perfis extrudados, muito aplicados em diversas peças do cotidiano, sobretudo na construção civil devido à variedade de geometrias que este processo permite.

No entanto, para que um tarugo tenha boa performance durante o processo de extrusão, é recomendado que ele tenha passado por um processo conhecido como homogeneização ou esferoidização de fases secundárias.

A fim de compreender o processo de homogeneização e de formação das partículas de segunda fase intermetálicas, deve-se entender primeiramente como o material se solidifica, independente do processo.

A solidificação do alumínio se dá inicialmente, segundo PIPANO, 2016, com queda da temperatura até o ponto de fusão do alumínio – em torno de 660°C –, quando os átomos de alumínio começam a formar cristais comumente chamados de dentritas (processo normalmente pode ser iniciado por inoculação de refinadores de grão, como AlTiB). Essas dentritas, formadas por vários braços tridimensionais, começam a crescer até que começam a se tocar, deixando pequenos espaços entre esses braços. Os elementos de liga, inicialmente solubilizados no banho de alumínio líquido em sua maior parte, precipitam com a diminuição dos coeficientes de solubilidade de cada um (essa diminuição se dá pelo resfriamento). Assim, esses elementos são empurrados pelos braços dentríticos até ficarem aprisionados em seus contornos (CLAVES et al, 2002 afirma que as partículas β-Al_5FeSi, formadas por meio por reações hipoeutéticas e peritéticas ao longo do resfriamento, se concentram, sobretudo, nos contornos de grão, formando redes quase contínuas), como mostram as figuras:

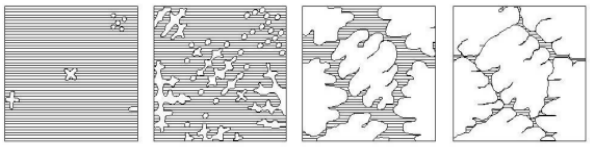

Figura 1 - *Ilustração do processo de solidificação e formação das dentritas de alumínio com fases secundárias nos contornos de grão. (Perrela, 2008, apud Pipano 2016)*

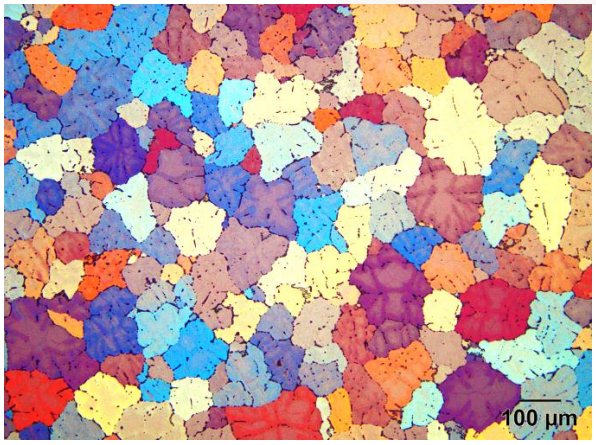

***Figura 2** – Micrografia sob luz polarizada com 100X de aumento evidenciando grãos dentríticos de uma amostra de billet de alumínio da liga 6063. (Próprio do autor)*

O tratamento térmico de homogeneização de tarugos de alumínio tem influência direta na qualidade superficial e nas propriedades mecânicas dos perfis extrudados, bem como em sua extrudabilidade. (CORRÊA, 2014)

A homogeneização provoca alterações microestruturais no material e, se tratando de *billets* de alumínio da liga 6063, ela é responsável em, além de provocar dissolução de precipitados endurecedores de Magnésio (Mg_2Si), causar a esferoidização de fases intermetálicas secundárias que, originalmente com formatos agulhados (β-AlFeSi) passam para formas arredondadas (α-AlFeSi). O tarugo ideal deve ter uma microestrutura uniforme de baixa tensão com quantidade mínima de intermetálicos agulhados β e precipitados de Magnésio devem ficar em solução sólida. BAYAT et al, 2017

Para fins de estudos como tal, CLAVES et al, 2002 e BORODIAK et al, 2012 dispuseram das seguintes estequiometrias para essas fases apresentadas anteriormente: β-Al_5FeSi e α-Al_8Fe_2Si.

Segundo BAYAT et al, 2017, o mecanismo pelo qual a transformação das partículas β-AlFeSi em α-AlFeSi ainda é incerto, mas estudos indicam e comprovam que o fenômeno tem relação com processos de difusão de átomos das partículas para a matriz facilitado com o aumento e exposição a altas temperaturas.

A importância dos estudos desses intermetálicos (ou fases secundárias) se faz, a cada dia, mais necessária em virtude do aumento da demanda de *billets* de alumínio de alta performance para a produção de extrudados com cada vez mais qualidade e rapidez.

Conhecer as propriedades e características dos materiais e saber como tirar proveito máximo delas são fatores essenciais para o desenvolvimento de novos produtos como também no aperfeiçoamento dos já existentes.

Técnicas metalográficas como microscopia óptica são frequentemente utilizadas com o objetivo de caracterizar esses materiais de maneira rotineira num laboratório. Entretanto, a caracterização das fases intermetálicas presentes nesses materiais não se mostra tão precisa como técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (BORODIAK et al, 2012), sobretudo quando acoplada com espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

Técnicas de dissolução da matriz de alumínio preservando precipitados podem conferir análises mais profundas para se compreender a microestrutura dessas ligas, bem como a morfologia das fases secundárias formadas durante a solidificação e após a homogeneização.

MARTINS et al, 2021 compararam várias metodologias para a extração da matriz de alumínio e filtração de precipitados, como imersão em solução de iodo e metanol por 12 a 24h em agitação, solução de fenol em ebulição por 15 minutos de agitação e técnicas eletroquímicas.

As pesquisas de MICHALCOVÁ et al, 2013 concluíram que a partir de ligas à base de alumínio com metal de transição, a matriz pode ser dissolvida seletivamente por uma mistura de metanol, ácido tartárico e iodo.

BORODIAK et al, 2012, a fim de avaliar partículas de segunda fase de ligas 6351 e 8011, submergiram amostras embutidas em solução de iodo, ácido acético e metanol por 12h.

Utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura somada (MEV) à técnica de dissolução da matriz de alumínio através de um solvente adequado, é possível estudar e entender com maior precisão como essas fases se comportam, por exemplo, num tratamento de homogeneização, cujos parâmetros podem ser aprimorados diante de tais informações.

O presente trabalho visa realizar uma análise metalográfica em amostras de tarugos da série 6XXX, mais especificamente da liga 6063 e, via dissolução da matriz de alumínio com uma solução popularmente conhecida como reagente de *Murakami* (10g de ferrocianeto de potássio com 10g de soda cáustica em 100ml de água), utilizando a microscopia eletrônica de varredura apoiada à espectroscopia por energia dispersiva (EDS), caracterizar a evolução morfológica das fases agulhadas β-AlFeSi antes, durante e após uma simulação laboratorial do tratamento de homogeneização, bem como avaliar se o reagente de ataque utilizado, normalmente aplicado em amostras de aço inox (segundo a ASTM E407-99), é realmente capaz de dissolver a matriz seletivamente.

2. Experimental.

2.1 Recebimento da amostra.

A amostra submetida aos testes se trata de um pedaço da seção transversal (bolacha) de um tarugo (lote 30.T6.0232) da liga 6063 em estado bruto de fusão cedido pelo setor Fundição II da Companhia Brasileira de Alumínio (CBA).

2.2 Corte e tratamento térmico e análise química.

A amostra foi dividida e cortada por uma serra de fita em 6 partes iguais (formato pizza). Enquanto uma amostra se manteve sem tratamento térmico para simular o estado bruto de fusão, as demais partes da amostra foram colocadas em um forno laboratorial de

tratamento, que se deu numa curva de 20 a 590°C por 7h e mais 25h de banho, sendo as amostras retiradas da seguinte maneira:

Amostra 1: estado bruta de fusão, sem tratamento térmico; Amostra 2: retirada do forno quando este atingiu 590°C; Amostra 3: retirada do forno findadas 2h de banho a 590°C; Amostra 4: retirada do forno findadas 5h de banho a 590°C; Amostra 5: retirada do forno findadas 15h de banho a 590°C; Amostra: 6: retirada do forno findadas 25h de banho a 590°C.

Todas as amostras retiradas do forno tiveram o mesmo tipo de resfriamento: expostas à temperatura ambiente. Além disso, um pedaço da amostra total foi retirado e lixado para realização de caracterização química por espectroscopia de centelha elétrica com um equipamento THERMO, ARL 2557.

2.3 Preparo Metalográfico.

Concluído o tratamento térmico nas amostras, foi realizado o preparo metalográfico de um pedaço de cerca de 1cm^2 do meio raio de cada uma das 6 amostras.

Primeiramente, realizou-se o corte dos pedaços, seguido de embutimento de resina fenólica (baquelite) utilizando uma embutidora BUEHLER modelo SimpliMet 4000. Foram preparados dois embutidos, cada um com 3 amostras.

Feito isso, os embutidos foram lixados com lixas d'água de gramaturas de 200, 320, 800 e 1200 e, em seguida, polimento manual em uma politriz com pasta polidora automotiva e polimento automático na politriz MINIMET por 12 minutos com sílica coloidal.

2.4 Micrografia óptica.

Utilizando-se um microscópio metalográfico Olympus BX51M com câmera Olympus UC30 acoplada, foram tiradas micrografias com aumentos de 100 a 1000X a fim de evidenciar a microestrutura dos materiais, bem como dispersão e morfologia de fases secundárias e seus comportamentos ao longo do tratamento de homogeneização. Para esta etapa, a amostra foi atacada com uma solução de gravura de HBF_4 (ácido fluobórico) a 1,0% por 35s.

2.5 Dissolução da Matriz.

Para se aprofundar nas análises realizadas com a microscopia óptica e poder avaliar as fases numa perspectiva tridimensional e mais detalhada, foi realizado um ataque químico com a solução de *Murakami* (10g de NaOH e 10g de $K_4[Fe(CN)_6]$ em 100ml de água) por 30 minutos nas amostras embutidas, limpadas com água e detergente neutro (sem esfregar a superfície da amostra com algodões ou papel para evitar arraste de fases já desprendidas da matriz), secadas com ar comprimido e levadas para análise de MEV/EDS, modelo INSPECT-F50, com 20Kv de potência, para verificação da evolução microestrutural das amostras com aumentos de até 2500X, além de análises composicionais nas partículas de segunda fase observadas por meio da técnica de EDS.

3. Resultados e discussão.

3.1 Caracterização química.

Realizada a caracterização química do material previamente retirado e preparado com lixa d'água, foi possível encontrar os seguintes teores dos elementos químicos presentes (os valores seguintes são valores médios aritméticos de três análises composicionais na mesma amostra, cujo desvio padrão foi inferior a 2,50%:

ELEMENTO	Teor (%wt)	ASTM (%wt)
Si	0,388	0,20-0,60
Fe	0,184	0,35
Cu	0,003	0,1
Mn	0,044	0,1
Mg	0,475	0,45-0,90
Cr	0,002	0,1
Ni	0,003	0,1
Zn	0,005	-
Ti	0,025	0,1
B	0,001	-
Al	98,87	Rest.

***Tabela 1** – Resultados da composição química realizada na amostra de tarugo fornecida em comparação com a especificação segundo a ASTM (American Society for Testing and Materials) B210 para a liga 6063. (Elaborado pelo autor).*

3.2 Microscopia óptica.

Pela técnica de microscopia óptica foi possível acompanhar e calcular o grau intuitivo de transformação de fases pelo método de contagem percentual de partículas com tamanhos inferiores a 10µm de comprimento (a partir de uma área pré-determinada e aleatória da amostra, com aumentos de 500X, faz-se a contagem de quantas das partículas presentes no local são maiores que 10µm em relação ao todo – medição de 5 pontos aleatórios para cada amostra, gerando as médias listadas abaixo).

AMOSTRA	GRAU DE TRANFORMAÇÃO (%)
1	65,78
2	89,83
3	95,74
4	96,54
5	98,89
6	98,95

***Tabela 2** – Resultados do grau de transformação de fases das amostras β em α. (Elaborado pelo autor)*

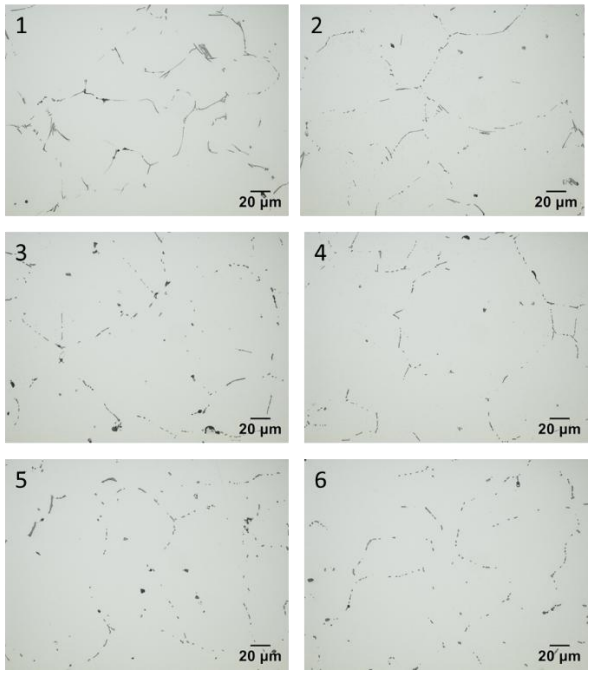

***Figura 3** - Microscopias ópticas com 500X de aumento das amostras enumeradas como 1 a 6 evidenciando suas fases secundárias. (Próprio do autor)*

3.3 Dissolução de matriz e MEV/EDS.

Com a técnica de dissolução de matriz em comunhão à técnica de MEV/EDS, foi possível evidenciar as fases secundárias de maneira mais detalhada, bem como se ter uma ideia da composição química de cada uma delas.

Na tabela 3 é possível verificar os percentuais médios tratados em peso de

alumínio, ferro e silício e, em seguida, imagens obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura.

AMOSTRA	Al %wt	Fe %wt	Si %wt
1	81,61	10,83	5,60
2	68,96	8,18	1,28
3	71,95	16,01	2,64
4	72,92	13,67	5,02
5	79,24	8,99	4,95
6	75,76	13,11	6,21

***Tabela 3** – Média dos resultados de composição química via MEV/EDS retiradas das partículas de segunda fase das amostras. (Elaborado pelo autor)*

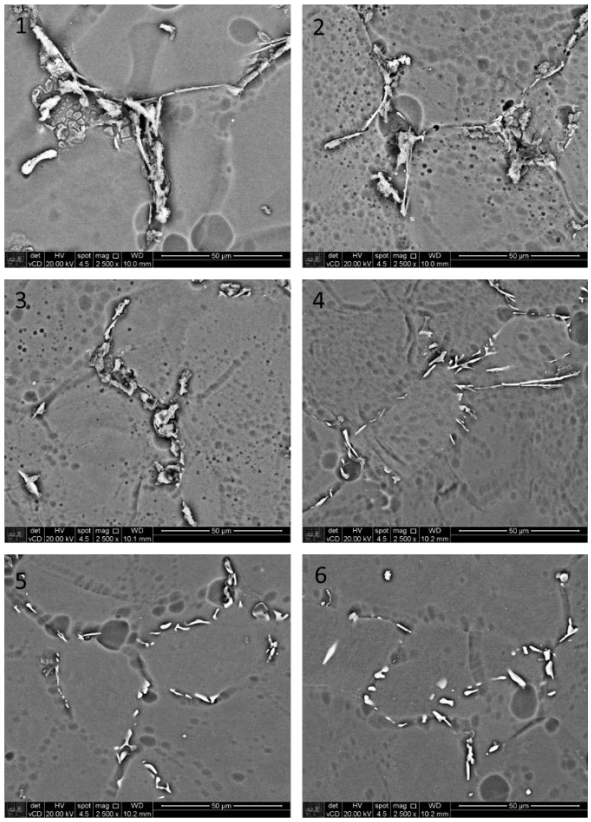

***Figura 4** - Microscopias eletrônicas com 2500X de aumento evidenciando morfologia das partículas de segunda fase das amostras 1 a 6. (Próprio do autor)*

4. Conclusão

Realizadas todas as etapas e análises citadas anteriormente, foi possível concluir que a simulação de tratamento térmico realizada no laboratório de Metalografia foi realizado com êxito, uma vez que se pôde observar, por microscopia óptica, a evolução do grau de transformação de fases. Além disso, foi possível mostrar que o material não tratado (amostra 1), com percentual de transformação igual a 65,78% se reflete justamente pela falta de tratamento e, ainda que o tratamento seja realizado apenas até a amostra 2 (cessando-o ao atingir 590°C), não bastaria para se chegar ao mínimo de transformação necessário para satisfazer o processo de extrusão, que é de 90% para a liga 6063. As imagens de MEV e microscopia óptica dessas duas amostras (1 e 2) são agulhadas e características, segundo à Literatura, para partículas β-Al_5FeSi. Em contrapartida, a amostra 3, com 2h de banho além da rampa, atendeu ao requisito mínimo, sendo este, coincidentemente, o processo empregado no setor produtivo. Apesar das demais amostras (4 a 6) terem obtido ótimos valores de transformação, devido ao seu longo tempo de banho (5h, 15h e 25h), torna-se inviável pelo gargalo que certamente geraria se inserido à produção, além de não ter um acréscimo de transformação de fases que justificasse a aplicação dessa prática. Para as micrografias ópticas e eletrônicas dessas amostras (3 a 6), as fases secundárias nelas apresentadas foram arredondadas e transformadas pelo tratamento de homogeneização, sendo, então, caracterizadas como partículas α-Al_8Fe_2Si.

A solução de *Murakami* se mostrou eficiente ao corroer a matriz de alumínio seletivamente, mantendo os precipitados

praticamente intactos para observação via MEV, pelo qual foi possível evidenciar fases completamente descobertas pela matriz. Outrossim, foi possível evidenciar com mais precisão as fases agulhadas de β-AlFeSi e arredondadas α-AlFeSi, indicando que apenas a rampa a 590°C de tratamento não garante uma transformação eficiente, sendo extremamente necessário o tempo de permanência de pelo menos 2h a 590°C.

As análises de EDS se mostraram úteis para evidenciar os principais constituintes das fases secundárias em estudo: alumínio, ferro e silício, o que já era esperado segundo a Literatura. Todavia, não foi possível mostrar diferenças de composição química da fase β para a α, relacionando a diferença de suas atomicidades, conforme proposto por CLAVES et al, 2002 e BORODIAK et al, 2012: β-Al_5FeSi e α-Al_8Fe_2Si. Um dos motivos deste problema pode estar na presença de contaminantes provenientes da própria solução de ataque, que possui ferro em sua composição.

Ainda assim, a solução de *Murakami* se mostrou promissora para aplicação em trabalhos futuros como tal, aumentando o leque de suas aplicações e instigando a curiosidade para mais análises que visam a dissolução de matriz por um processo rápido e prático.

5. Agradecimentos.

Agradecer primeiramente a Deus pela minha simples existência e pelo apoio ao qual sempre posso confiar;

A Nossa Senhora, a Mãe que roga sem cessar por nós, pobres pecadores, e que sempre olha por mim e me atende nos momentos de dúvida e aflição;

A São João Batista, Santa Luzia e São Francisco de Paula, meus padroeiros nos quais sempre busquei intercessão;

A minha família, sobretudo meus pais, Hélio Fogaça e Elisabete Fernandes, e meu irmão caçula, Leandro Fogaça, que sempre me apoiam em meus projetos e são meu porto seguro de todas as coisas;

As minhas queridas e amadas avós Maria do Rosário e Minervina Soares que, apesar de terem partido tão recentemente, muito me apoiaram e se orgulhavam de mim e foram fundamentais para minha vida. Que Deus as tenha. Dedico a elas este trabalho.

Ao laboratório químico da CBA, em nome de Miguel Borodiak e Alexandro Andrade, por todo o auxílio prestado, que pelo qual, não fossem eles, não seria possível o desenvolvimento deste trabalho, desde o preparo das amostras às análises de microscopia óptica, eletrônica e composição química;

À equipe da Fundição da CBA, em nome de Nayara Alcântara e Patrick Cavichiolli, pelo fornecimento das amostras utilizadas para fins deste trabalho;

Ao laboratório de imagens do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo (USP), em nome do analista de imagens Daniel Luiz, pela execução das imagens e análises composicionais de MEV/EDS;

Ao Prof. Dr. André M. Senna por toda orientação e disponibilidade ao longo do semestre na matéria destinada ao Trabalho de Graduação.

À Universidade de Sorocaba (UNISO) pela estrutura, professores e demais profissionais que certamente fazem a diferença para o aperfeiçoamento profissional e tecnológico de Sorocaba e região.

6. Referências

ASTM - B21 O/B21 OM – 19. Standard Specification for Used in USNRC-NDT standards Aluminum and Aluminum-Alloy Drawn Seamless Tubes

ASTM - E 407 – 99. Standard Practice for Microetching Metals and Alloys.

BAYAT, N.; CARLBERG, T.; CIESLAR, M. In-situ study of phase transformations during homogenization of 6005 and 6082 Al alloys. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/318473214_In-situ_study_of_phase_transformations_during_homogenization_of_6005_and_6082_Al_alloys>. Acesso em: 13 fev. 2023.

BAYAT, N. Investigation of Surface Formation in As-Cast and Homogenized 6xxx Aluminium Billets. Miun.diva-portal.org, 2017

BORODIAK, M.; PAULA, F.; TORRES, M. Metallurgical Characterization of Aluminum Alloys by Matrix Dissolution. Light Metals, 23 maio 2012.

CLAVES, S. R. Analysis of the intermetallic phase transformation occurring during homogenization of 6xxx aluminum alloys. Disponível em: < https://www.researchgate.net/publication/250340564_Analysis_of_the_Intermetallic_Phase_Transformation_Occurring_during_Homogenization_of_6xxx_Aluminum_Alloys>. Acesso em: 20 fev. 2023.

CORRÊA, R. D. Influência da redução do tempo de tratamento térmico de homogeneização contínua na microestrutura e qualidade metalúrgica de tarugos de alumínio, liga 6063 e diâmetro de 6”. repositorio.ufscar.br, 28 jul. 2014.

ESPÓSITO, I.; BUSO S.; MONTEIRO, W. Caracterização mecânica e microestrutural da liga al 6063 após tratamentos termomecânicos. [s.l: s.n.]. Disponível em: <https://www.ipen.br/biblioteca/2006/cbecimat/12574.pdf>. Acesso em: 1 maio. 2023.

GIANISELLE, F. Evolução microestrutural durante o processamento da liga de alumínio AA 7108. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-06052019-085439/pt-br.php>. Acesso em: 1 maio. 2023.

GOMES, C. O. C. Processo de fabricação de tarugos pelo método HotTop de ligas de alumínio da série 6XXX e as não conformidades desse processamento. Aleph, p. 38 f., 13 dez. 2013.GONÇALVES, R. A. Investigação da usinabilidade das ligas de alumínio da série 6xxx. Repositorio.ufu.br, 2013.

GONÇALVES, R. A. Investigação da usinabilidade das ligas de alumínio da série 6xxx. Repositorio.ufu.br, 2013.

GUERRERO, D. A. T. Um estudo sobre a preparação metalográfica da liga de aluminio AA7075-T6. Aleph, 2012.

MARTINS, J. P.; PADILHA, A. F. Caracterização da liga comercial de alumínio 3003 produzida por fundição contínua de chapas (twin roll caster): microestrutura. Rem: Revista Escola de Minas, v. 59, n. 4, p. 427–431, dez. 2006.

MICHALCOVÁ, A.; VOJTĚCH, D.; NOVÁK, P. Selective aluminum dissolution as a means to observe the microstructure of nanocrystalline intermetallic phases from Al–Fe–Cr–Ti–Ce rapidly solidified alloy. Micron, v. 45, p. 55–58, 1 fev. 2013.

PIPANO, T. F. Impacto na camada de refusão e segregação inversa de tarugos de alumínio da série 6xxx com mudanças realizadas no molde de vazamento. Unifal-mg.edu.br, 2016.