

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC
UNIDADE ACADÊMICA DE CIÊNCIAS, ENGENHARIAS E
TECNOLOGIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

ARIEL TEIXEIRA

**AVALIAÇÃO DO PROCESSAMENTO POR EXTRUSÃO EM
CANAL ANGULAR NA CONSOLIDAÇÃO DE PÓ DE
ALUMÍNIO PURO E COM ADIÇÃO DE NANOTUBOS DE
CARBONO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. da Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Roberto da Rocha

**CRICIÚMA
2015**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

T266a Teixeira, Ariel.

Avaliação do processamento por extrusão em canal angular na consolidação de pó de alumínio puro e com adição de nanotubos de carbono / Ariel Teixeira; orientador: Marcio Roberto da Rocha. – Criciúma, SC : Ed. do Autor, 2015.

112 p : il. ; 21 cm.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, SC, 2015.

1. Deformação plástica. 2. Extrusão em canal angular. 3. Alumínio. 4. Nanotubos de carbono. I. Título.

CDD. 22^a ed. 620.186

Ariel Teixeira

Avaliação do processamento por extrusão em canal angular na consolidação de pó de alumínio puro e com adição de nanotubos de carbono.

Esta dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, SC, 21 de agosto de 2015.

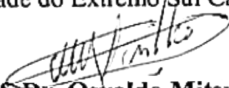
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Elidib Angioletto
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof. Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho
Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG

À minha família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, João Albani Teixeira e Vera Lúcia Bonetti Teixeira, que na virtuosa humildade de seus atos, me ensinaram os princípios de uma vida digna.

À minha noiva, Francieli Mendonça Colombo, por ter sido compreensiva neste período, me apoiando nas dificuldades e tornando meus dias mais felizes. Espero ter a oportunidade de retribuir todo esse carinho quando for a sua vez.

Ao meu irmão Thiago Teixeira por sempre instigar minha reflexão e conduta. E à sua família que juntos promovem a alegria de todos que estão em sua volta.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marcio Roberto da Rocha, por confiar a mim este projeto desafiador. E pelos ensinamentos durante estes dois anos.

Aos professores e colegas do PPGCEM.

À Alumasa Indústria de Alumínio e Plástico, pela fabricação do molde e matriz utilizados neste trabalho.

À Alcoa S/A, e ao Sr. Sebastião Silva Jr., pelo fornecimento do pó de alumínio.

À laboratorista Ketlin e ao coordenador Prof. Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo pelas análises realizadas no Laboratório de Cerâmica Técnica.

À UNESC, pelo aporte financeiro e infraestrutura, e ao IDT pela disponibilidade gratuita de vários equipamentos.

Ao Programa de Suporte à Pós-Graduação de Instituições de Ensino Particulares/PROSUP, por tornar financeiramente capaz a realização desta dissertação.

A todos que de uma forma ou de outra ajudaram na minha caminhada até aqui.

“Uma longa caminhada começa
com o primeiro passo.”

Lao-Tsé

RESUMO

Processos de deformação plástica severa têm sido utilizados atualmente como uma proposta de formação de materiais com grande refino estrutural, como também para a consolidação de materiais particulados, sem a necessidade de sinterização. Entre os processos disponíveis, pode-se citar o de extrusão em canal angular (ECA), o qual permite o processamento de diferentes misturas, inclusive materiais metálicos com não metálicos, para a geração de compósitos de base metálica. Assim, neste trabalho foi avaliado o comportamento do alumínio e da inserção de nanotubos de carbono (NTC's) durante o processo de deformação, principalmente no que tange à dispersão destes últimos. Para tal, 0,75% (massa) de NTC's foram dispersos em isopropanol utilizando um ultrassom de ponteira (ultrassonicador) e misturados com alumínio em pó. Após evaporação do álcool, a mistura Al+NTC's e alumínio puro foram compactados a frio com pressão de 400 MPa para obter uma pré-forma medindo (4,8x4,8x25,0) mm³. Estas pré-formas foram então submetidas à extrusão em canal angular ($\Phi = 90^\circ$) em temperatura ambiente. Foi avaliada a influência da presença de NTC's, do número de passes de extrusão (0, 1, 3), da rota de extrusão utilizada (A e B_C) e do uso de contrapressão (0-65MPa) na densificação, microestrutura e propriedades mecânicas. As microestruturas foram avaliadas via microscopia óptica e eletrônica de varredura, onde foram observadas a morfologia dos grãos da matriz de alumínio, dispersão dos NTC's e porosidades. Os resultados indicaram que a densidade e dureza são incrementadas com o aumento do número de passes e do uso de contrapressão durante a extrusão. As micrografias indicaram o alinhamento dos grãos da matriz e dos aglomerados de NTC's no sentido próximo ao do cisalhamento imposto pela ECA e refinamento microestrutural.

Palavras-chave: Extrusão em canal angular; Consolidação; Alumínio; Dispersão, Nanotubos de Carbono.

ABSTRACT

Severe plastic deformation (SPD) has been currently used as a proposal for the formation of materials with high structural refinement, and also for consolidating particulate materials without the need for sintering. Among the processes of SPD, the equal-channel angular extrusion (ECAE) is able to process different mixtures, including metal with non-metallic materials, for generating base metal composites. In this work was evaluated the behavior of pure aluminum and aluminum with carbon nanotubes (NTC), during the ECAE, especially with regard to the dispersion of the NTC. For this purpose, 0.75% (by weight) of SWNT were dispersed with isopropanol using an ultrasonic tip and mixed with Al powder particles. The mixtures with and without SWNT were dried and compacted at room temperature with a pressure of 400 MPa to obtain samples with 4,8x4,8x25,0 mm³. These compacted samples were then subjected to Equal-Channel Angular Extrusion - ECAE ($\Phi = 90^\circ$) at room temperature. The influence of the presence of SWNT, the number of extrusion passes (0, 1, and 3 passes) and the use of back pressure (0-65 MPa) in densification and hardness of the composite samples were evaluated. Optical and scanning electron microscopy were used to characterize the morphology of the grains of the Al matrix, the dispersion of SWNT and pores present in the samples. The results indicated that the density and hardness of the samples are increased with the increase in the number of extrusion passes, and the use of back pressure during extrusion. The microstructures showed alignment of grains in the matrix and of the CNT's agglomerates in the direction close to the shear imposed by the ECAE process, and a microstructural refinement.

Keywords: Equal-channel angular extrusion; Consolidation; Aluminum; Dispersion; Carbon nanotubes.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 01. Estrutura de SWNT e representação dos SWNT, DWNT e MWNT.....	33
Figura 02. MET-AR da microestrutura de Al-NTC.....	35
Figura 03. Espectros Raman de MWNT.....	36
Figura 04. Processo de <i>Melt stirring</i> e infiltração líquida sem pressão. 38	
Figura 05. Curva tensão x deformação do alumínio puro e do compósito Al-NTC extrudados.....	42
Figura 06. Micrografia MEV das superfícies de fratura após ensaio de tração.....	43
Figura 07. Micrografia de compósito extrudado de Al/NTC.....	43
Figura 08. Esquema de extrusão em canal angular equiaxial.....	47
Figura 09. Princípio da extrusão em canal angular.....	48
Figura 10. Variação da deformação equivalente ϵ com a mudança dos ângulos Φ e Ψ , após 1 passe pelo canal angular.....	49
Figura 11. Rotas fundamentais no processo de ECA.....	49
Figura 12. Os planos de cisalhamento observados nos planos X, Y e Z para consecutivos passes de ECA.....	50
Figura 13. Distorção de um elemento cúbico depois de quatro passes. 51	
Figura 14. Pó compactado da liga Ti-6Al-4V e processado por 1 passe ECA (90°). Liga de magnésio após 1 passe em ECA (120°).	52
Figura 15. Macrografia das amostras de Al6061 mostrando as linhas de fluxo.....	52
Figura 16. Ilustração do método utilizado por Quang et al. (2007).....	53
Figura 17. Fluxograma da obtenção dos pós de Al puro e Al+NTC.....	55
Figura 18. Fluxograma da consolidação das amostras de Al puro e Al+NTC.....	56
Figura 19. Matriz de extrusão em canal angular e dispositivo de contrapressão.....	59
Figura 20. Difratograma de raios-X do pó de alumínio Alcoa 101.....	63
Figura 21. Imagens MEV dos NTC's utilizados.....	64
Figura 22. Distribuição do tamanho de partícula do Al puro e do Al+NTC.....	64
Figura 23. MEV do pó de alumínio e da mistura Al+NTC. Ampliação de 1000x.....	65
Figura 24. Mapeamento por EDS de C e Al na mistura Al+NTC e ampliação da região com detecção de carbono.....	65
Figura 25. Comportamento da compactação das amostras de Al puro e Al+NTC.....	67

Figura 26. Densidade relativa das pré-formas compactadas de Al puro e Al+NTC.	67
Figura 27. Micrografias das pré-formas compactadas.....	68
Figura 28. Curvas carregamento x deslocamento geradas durante o processamento em ECA do Al puro.	69
Figura 29. Trincas presentes nos tarugos de Al puro com 3 passes na rota RBc sem contrapressão.	70
Figura 30. Média das tensões máximas aplicadas durante o processamento de Al puro em ECA.	71
Figura 31. Curvas carregamento x deslocamento durante o processamento da mistura Al+NTC.	72
Figura 32. Tarugo da mistura Al+NTC após o 1º passe de ECA sem contrapressão.	72
Figura 33. Curvas carregamento x deslocamento geradas durante o processamento em ECA-CP de Al puro.	73
Figura 34. Curvas carregamento x deslocamento geradas durante o processamento em ECA-CP de Al+NTC.	74
Figura 35. Média das tensões máximas aplicadas durante o processamento de Al puro em ECA-CP.	74
Figura 36. Densidade relativa das amostras de acordo com a composição e processamento.	76
Figura 37. Microscopia óptica de amostras com 1 e 3 passes.	78
Figura 38. Deformação de um elemento esférico durante os passes de ECA.	79
Figura 39. Microscopia óptica das amostras de Al puro extrudadas sem contrapressão.	80
Figura 40. Frequência de espessuras de grão encontradas no Al puro em função do processamento em ECA.	81
Figura 41. Microscopia óptica das amostras de Al puro extrudadas com contrapressão.	82
Figura 42. Microscopia óptica das amostras de Al+NTC extrudadas com contrapressão.	83
Figura 43. Comportamento tensão x deflexão durante o ensaio de ruptura à flexão.	86
Figura 44. MEV da fratura nos tarugos com 3 passes em ECA-CP.	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 01. Propriedades mecânicas de compósitos Al/NTC.....	44
Tabela 02. Propriedades das amostras processadas em ECA-CP por 8 passes a 400°C e contrapressão de 50 MPa.....	54
Tabela 03. Fatores investigados no processo de ECA e seus níveis.....	61
Tabela 04. Densidade relativa das amostras.....	76
Tabela 05. Microdureza transversal dos tarugos.....	84
Tabela 06. Resistência à ruptura por flexão dos tarugos.....	85
Tabela 07. Fotografia dos tarugos após ensaio de resistência a ruptura por flexão.....	88

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CerTec – Laboratório de Cerâmica Técnica
CFC – Cúbico de Face Centrada
CP – Contrapressão
DPS – Deformação Plástica Severa
DR-X – Difração de raios X
DWNT – Nanotubos de Carbono com Dupla Parede
ECA – Extrusão em Canal Angular
ECA-CP – Extrusão em Canal Angular com Contrapressão
EDS – Dispersão de elétrons secundários
ER – Taxa de Extrusão
HPT – Torsão em alta pressão
LAFEN - Laboratório de Fenômenos de Superfície e Tratamento Térmico
LAMAT II – Laboratório de Materiais II
MET – Microscópio eletrônico de Transmissão
MEV – Microscópio eletrônico de Varredura
MMNC's – Compósito com Matriz Metálica e reforço de Nanomateriais Carbonosos
MWNT – Nanotubos de Carbono com Múltiplas Paredes
NTC's – Nanotubos de Carbono
SAD – Área Seleccionada de Difração
SWNT – Nanotubo de Carbono Parede Simples

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	27
2 OBJETIVOS	29
2.1 OBJETIVO GERAL	29
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	29
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	31
3.1 ALUMÍNIO.....	31
3.2 NANOTUBOS DE CARBONO (NTC's).....	32
3.2.1 Características dos NTC'S	32
3.3 COMPÓSITOS ALUMÍNIO/NTC	34
3.4 MÉTODOS DE INCORPORAÇÃO.....	36
3.4.1 Metalurgia líquida.....	37
3.4.2 Metalurgia do pó	38
3.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	39
3.6 DEFORMAÇÃO PLÁSTICA SEVERA	46
3.6.1 Extrusão em canal angular (ECA).....	47
3.6.1.1 Influência da rota de extrusão	49
3.6.1.2 Extrusão em canal angular com contrapressão.....	51
3.6.1.3 Utilização de ECA na consolidação de pós.....	53
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	55
4.1 MATERIAIS	57
4.2 TRATAMENTO DE DISPERSÃO E MISTURA	57
4.3 COMPACTAÇÃO	58
4.4 EXTRUSÃO EM CANAL ANGULAR	59
5 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS DADOS	63
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS/DISPERSÃO.....	63
5.2 COMPACTAÇÃO	66
5.3 PROCESSAMENTO DE EXTRUSÃO EM CANAL ANGULAR.....	69
5.4 CONSOLIDAÇÃO POR ECA.....	75
5.5 MICROESTRUTURA	77
5.6 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS	83
6 CONCLUSÃO	91
REFERÊNCIAS	93
APÊNDICES.....	99
ANEXOS	105

1 INTRODUÇÃO

Materiais que combinam baixo peso e elevada resistência mecânica são objetivos comuns de várias indústrias e de pesquisadores, dedicados principalmente ao aumento da eficiência energética nos setores automobilísticos e aeroespaciais (KWON et al., 2009).

Um material comumente aplicado a esta proposta é o alumínio, que possui densidade baixa, comparada a outros metais utilizados em aplicações estruturais, e pode ter seu desempenho mecânico melhorado quando reforçado por partículas duras e fibras. Isto o torna adequado para inúmeras aplicações de alto desempenho (MAQBOOLA et al., 2013).

Os compósitos com matriz de alumínio possuem maior rigidez, dureza e resistência ao desgaste, mantendo uma elevada relação resistência/peso (MAQBOOLA et al., 2013). Uma das alternativas em desenvolvimento destes compósitos é a adição de nanotubos de carbono (NTC's), devido ao grande potencial no aumento das propriedades mecânicas, como módulo elástico e resistência a tração, sem alterar suas características de massa.

NTC's são conhecidos por possuírem grande resistência, módulo elástico e alta razão de aspecto, unidos à baixa densidade, quando comparados às fibras convencionais. Por isso, assumem papel importante como materiais de reforços, tanto de materiais metálicos quanto de materiais poliméricos e cerâmicos (VILLMOW et al., 2008; ZHAN et al., 2003).

Segundo Kwon et al. (2009), os compósitos metal/NTC assumirão uma posição de destaque entre os materiais estruturais da próxima geração.

A incorporação de NTC's em uma matriz de alumínio, com o objetivo de aumentar a resistência mecânica é um desafio que atrai inúmeros pesquisadores (perceptível inclusive pela atualidade das referências). As principais barreiras deste desafio são a dificuldade em obter uma dispersão homogênea dos NTC's, a baixa afinidade química entre os materiais e, a manutenção da integridade dos NTC's durante as duras condições de processamento.

Portanto, este trabalho teve por fim obter um corpo de prova não sinterizado da mistura alumínio/NTC a partir de pós, e avaliar a consolidação e dispersão ocasionada pela utilização da deformação plástica severa (DPS). A extrusão em canal angular (ECA) foi utilizada devido ao elevado cisalhamento imposto pelo processo, o que possibilita a densificação do compósito, aumento do contato entre matriz e reforço,

além de promover o alinhamento da microestrutura de acordo com a rota utilizada. A ECA vem sendo utilizada com sucesso na obtenção de materiais nanoestruturados devido à possibilidade de diminuição do tamanho de grão para ordem nanométrica.

Além disso, Shaeri et al. (2014) destacam a relativa simplicidade dos equipamentos e a possibilidade de vários passes de deformação em um mesmo corpo de prova.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar o efeito da deformação plástica severa sobre a consolidação dos pós e a dispersão de nanotubos de carbono incorporados ao alumínio, bem como o efeito nas suas propriedades mecânicas finais.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar o efeito da deformação produzida pela ECA sobre a consolidação de pós de alumínio e da mistura Al+NTC;
- Estudar o efeito de duas rotas de deformação em ECA sobre a dispersão dos NTC's e sobre o comportamento do alumínio;
- Avaliar o efeito da utilização de contrapressão sobre o material produzido (Al puro e Al+NTC);
- Avaliar o efeito da presença e distribuição dos NTC's na matriz severamente deformada sobre as propriedades mecânicas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para o desenvolvimento do trabalho foi realizada a revisão bibliográfica sobre as características principais dos materiais utilizados (alumínio e nanotubos de carbono), além dos processos de mistura e fabricação, que incluem deformação plástica severa. Neste último, foi dado destaque à extrusão em canal angular, a qual foi foco do estudo realizado.

3.1 ALUMÍNIO

O alumínio é o metal mais abundante na crosta terrestre. No entanto, não é encontrado naturalmente em sua forma metálica devido à facilidade em reagir com oxigênio e formar o óxido de alumínio ou alumina (Al_2O_3). As principais propriedades do alumínio são: baixa densidade e ponto de fusão, elevadas resistência à corrosão, ductilidade e condutibilidade térmica e elétrica (ABAL, 2012).

O minério mais comum para obtenção de alumínio é a bauxita, que contém 40-60% de alumina hidratada. Normalmente são necessárias 4,0 toneladas de bauxita para produção de 1,9 toneladas de alumina pelo processo Bayer, que após redução darão origem a 1,0 tonelada de alumínio metálico primário. A redução é realizada pelo processo Hall-Herout e demanda aproximadamente 15 MWh (média brasileira) por tonelada de alumínio produzida (ESPÓSITO, 2006).

O Brasil tem uma posição estratégica na produção de alumínio, pois detém a terceira maior reserva mundial de bauxita e sua principal matriz energética é renovável e limpa (hidroeletricidade). Além disso, é um dos maiores recicladores de alumínio do mundo. Mais de 36% do alumínio utilizado em transformação (refusão) são provenientes de reciclagem. O somatório destes fatores é a baixa emissão atmosférica da cadeia produtiva nacional – 4,2 ton de CO_2eq por tonelada de alumínio – muito abaixo da média mundial de 9,7 ton de CO_2eq por tonelada de alumínio. Graças a esta situação de maior sustentabilidade algumas vezes é referenciado no mercado como alumínio “verde” (ABAL, 2012).

A estimativa do aumento do consumo de alumínio no Brasil feita pela Associação Brasileira de Alumínio (2012) é de 9% ao ano nos próximos quinze anos, o que acarretará em um consumo per capita no nível dos países desenvolvidos (>20 kg/ano). Isto reflete uma tendência mundial à utilização de materiais com menor densidade na fabricação de peças de automóveis, obras para construção civil, fios e cabos elétricos,

máquinas e equipamentos, mas que atendam as exigências mecânicas de projeto.

3.2 NANOTUBOS DE CARBONO (NTC'S)

Desde sua descoberta no final do século passado, os NTC's vêm sendo alvo de estudos de pesquisadores de diversas áreas. Por apresentarem propriedades térmicas, elétricas e mecânicas superiores, unidas a sua elevada razão de aspecto, os NTC's são considerados as mais eficazes cargas de reforço utilizadas na fabricação de materiais compósitos. Além disso, a baixa densidade ($1,40 \text{ g/cm}^3$), em relação aos metais, amplifica seu desempenho na fabricação de compósitos que aliam leveza e elevada resistência mecânica (LI et al., 2010; TJONG, 2013).

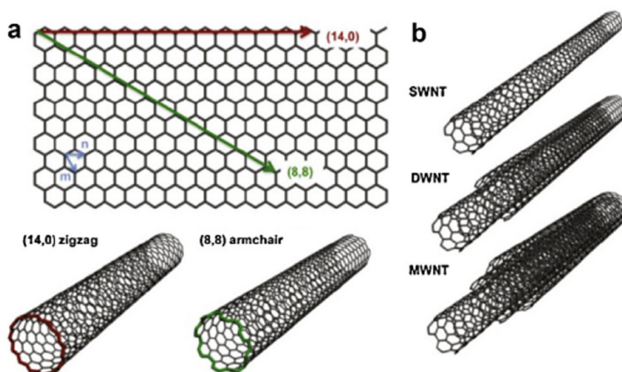
A incorporação dos NTC's como reforços em matriz polimérica dão origem a compósitos de alto desempenho e, de certa forma, serviram de inspiração para a utilização de NTC's combinados com uma matriz metálica (TJONG, 2013).

3.2.1 Características dos NTC'S

Segundo Schnorr e Swager (2011), os NTC's podem ser classificados em parede simples (*Single Wall Nanotube*, SWNT) parede dupla (*Double Wall Nanotube*, DWNT) e paredes múltiplas (*Multi-wall Nanotube*, MWNT). Como observado na Figura 01 (a), os SWNT consistem em um cilindro simples de grafeno com diâmetro entre 1 a 2 nm. Respectivamente, DWNT e MWNT são formados por dois ou vários SWNT concêntricos e com diâmetros na faixa de 4 a 20 nm (Figura 01(b)).

Os SWNT podem ser diferenciados de acordo com a direção que o tubo de grafeno foi produzido, chamada de quiralidade (RONG, 2008). Assim, a quiralidade do tubo é dada pelo ângulo quiral (θ) formado entre o vetor quiral (comprimento da circunferência do tubo) e o eixo zig-zag do grafeno que compõe o tubo. Desta forma, existem três estruturas possíveis de SWNT: zigzag ($\theta = 0^\circ$), *armchair* ($\theta = 30^\circ$) e quiral ($0^\circ < \theta < 30^\circ$). Os primeiros são apresentados na Figura 01(a).

Figura 01. (a) Estrutura de SWNT e (b) representação dos SWNT, DWNT e MWNT.



Fonte: Adaptado de Schnorr e Swager (2011).

A indicação da estrutura dos nanotubos é importante, já que interfere em algumas propriedades destes materiais. Pode-se citar alguns exemplos, comparativamente aos materiais convencionais:

- Dependendo da quiralidade pode exibir comportamento de semicondutor na estrutura zig-zag ou, de um material metálico para estrutura *armchair*, com condutividade na ordem de 10^9 A/cm². O motivo para elevada condutividade é a baixa quantidade de defeitos para espalhar os elétrons;
- O SWNT é estável até 750°C em ar e até 1800°C em atmosfera inerte;
- A elevada condutividade térmica permite o uso de altas correntes em aplicações que necessitam de ótima condução de calor;
- O módulo de flexão mensurado está em torno de 45 GPa. Devido à esbelteza do NTC, a fratura é difícil de acontecer, pois, ele pode ser dobrado sem que haja danos em suas paredes, visto que a presença de defeitos é muito pequena e os hexágonos das paredes podem trocar de estrutura, sem ocorrência de fratura. Isto pode ser explicado pela re-hibridização das ligações sp^2 (RONG, 2008);
- O módulo de elasticidade teoricamente simulado está entre 0,6-5,5 TPa. Várias técnicas são utilizadas para medir as propriedades mecânicas com larga variação de resultados, tanto para o módulo de elasticidade (0,027-1,80 TPa) quanto para a resistência à tração (11-150 GPa).

Destaca-se ainda que estas propriedades estão diretamente ligadas às rotas de síntese dos NTC's e ao tipo de NTC. Os métodos de síntese mais utilizados são a deposição física de vapor, incluindo processo de descarga de arco elétrico, ablação laser e plasma e, deposição química de vapor. (TJONG, 2013)

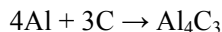
3.3 COMPÓSITOS ALUMÍNIO/NTC

A introdução de nanomateriais carbonosos em uma matriz metálica (MMNC's) é bastante difícil devido às duras condições de fabricação (isto é, a alta temperatura, alta pressão e/ou impacto) utilizadas para o processamento de materiais metálicos, quando comparadas aos materiais cerâmicos e poliméricos (TJONG, 2013).

Os principais desafios para o desenvolvimento de MMNC's para aplicações industriais são a obtenção de uma dispersão homogênea dos materiais de reforço, a formação de uma forte ligação interfacial e a estabilidade estrutural dos NTC's.

Os NTC's tendem a se unir devido às forças de Van der Waals presentes entre eles. Além disso, as grandes áreas de superfície ($> 1000 \text{ m}^2/\text{g}$) criam uma tendência à aglomeração em grupos para reduzir sua energia de superfície durante o processamento dos compósitos (TJONG, 2013).

Outro fator é que a integridade estrutural dos NTC's na matriz metálica é prejudicada em condições de processamento de alta temperatura e alta pressão. As reações químicas entre o Al e os NTC's podem ocorrer facilmente, o que leva à formação de grande quantidade de produtos interfaciais, causando danos estruturais de reforços em nanoescala. Esta situação é nomeadamente importante para os NTC's, visto que a sua integridade tubular pode ser perdida devido à formação de produtos interfaciais, principalmente nos SWNT. Na prática, se deve tomar cuidado para evitar o superaquecimento em fusão de Al ou ligas, o que pode causar a formação de carbonetos pela equação abaixo:



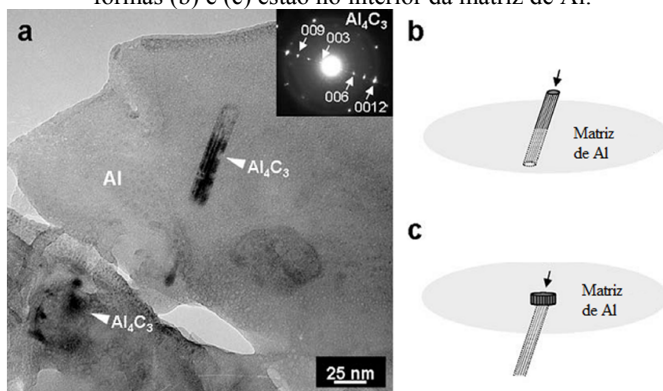
Ci et al. (2006) sugerem que a reação entre Al e NTC's pode ocorrer entre as temperaturas de 450 e 950°C. No entanto, o alumínio metálico não entra em reação com todo carbono presente no nanotubo, isto porque o plano basal do grafite (parede do nanotubo) é inerte ao alumínio mesmo em temperaturas elevadas. O revestimento de carbono amorfo, possíveis defeitos ao longo dos nanotubos (por exemplo,

camadas de grafeno descontínuas) e as extremidades abertas dos nanotubos são três lugares comuns onde ocorre a reação de Al–C.

De qualquer forma, a limitada fonte de carbono na superfície do NTC, sob a forma de carbono amorfo, de defeitos de superfície e das extremidades produz apenas carbonetos em nanoescala.

A formação de Al_4C_3 nanométrico ao longo do NTC melhorará a transferência de carga a partir da matriz de alumínio, e o Al_4C_3 formado nas extremidades do NTC irá prendê-los na matriz de alumínio (Figura 02). Ainda, segundo Ci et al (2006), as propriedades mecânicas podem ser melhoradas por estas características estruturais.

Figura 02. MET da microestrutura de Al-NTC. (a) A formação de Al_4C_3 . A inserção confirma a estrutura cristalina do Al_4C_3 pela área selecionada de difração (SAD). (b) Al_4C_3 foi gerado na superfície de nanotubos de carbono com defeito. (c) Al_4C_3 foi gerado na ponta dos nanotubos de carbono. Ambas as formas (b) e (c) estão no interior da matriz de Al.



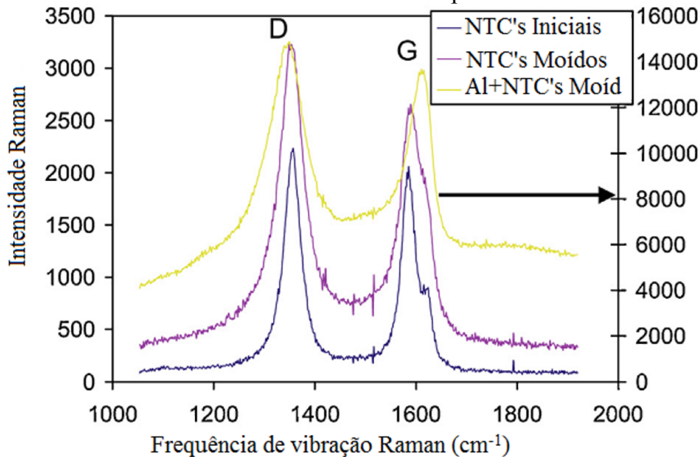
Fonte: Kwon et al (2010).

As reações mais danosas ocorrem quando a temperatura do processo está acima do ponto de fusão do alumínio, o que pode ser prejudicial para as propriedades mecânicas dos NTC's. Neste cenário poderá ocorrer o aumento do tamanho do carboneto. Ainda, a baixa molhabilidade dos NTC's pelo alumínio líquido favorece a tendência à aglomeração. Para aplicações práticas, seria preferível manter a temperatura de fabricação de compósitos Al/NTC abaixo do ponto de fusão do alumínio.

Sob esta ótica, o processo de metalurgia do pó, provavelmente, é uma boa rota para a produção de nanocompósitos de Al/NTC. Porém, devido aos grandes esforços nas etapas de moagem e consolidação

utilizados na metalurgia do pó, a integridade dos NTC's pode ser comprometida (PENG; CHANG, 2014). Um dos métodos para avaliar este inconveniente é a utilização de espectrometria Raman (Figura 03). Os picos a $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ e em torno de 1320 cm^{-1} correspondem a um típico G-line (grafite) e a um D-line (defeito), respectivamente. A intensidade relativa entre os dois picos é utilizada para proporcionar informações sobre a qualidade interna dos nanotubos de carbono.

Figura 03. Espectros Raman de MWNTs in natura, MWNTs moídos por 5 h, e 10 vol% MWNT/Al moído por 5 h.



Fonte: Tjong (2013).

3.4 MÉTODOS DE INCORPORAÇÃO

As principais técnicas atualmente utilizadas para a fabricação de nanocompósitos de matriz metálica incluem a metalurgia do pó, metalurgia líquida, spray térmico e, deposição eletroquímica (TJONG, 2013).

Cada uma das principais rotas de processamento pode ser dividida em várias categorias. Por exemplo, o processamento via metalurgia líquida inclui: *melt stirring*, infiltração líquida e deposição laser. A metalurgia do pó inclui: mistura convencional, prensagem uniaxial do pó e sinterização, mistura e prensagem a quente; *mechanical alloying* e sinterização, sinterização via *spark-plasma*, deformação plástica severa, entre outros.

Após obtenção do corpo compactado e/ou sinterizado é comum o processamento por extrusão a quente. A extrusão a quente é um dos mais efetivos processos de consolidação de materiais em pó (PÉREZ-BUSTAMANTE et al., 2013) e pode desenvolver orientação tanto da estrutura dos grãos quanto do reforço fibroso, no caso, os NTC's (KWON et al., 2009).

3.4.1 Metalurgia líquida

O processo de fusão é um método econômico para produzir compósitos de matriz metálica reforçada com NTC's, capaz de dar origem à geometrias complexas e inúmeras peças por processamento. No entanto, não é tão utilizada quanto à metalurgia do pó devido à elevada temperatura necessária para a fusão dos metais, que pode danificar os NTC's e dar origem a produtos intermetálicos. Também, a pouca molhabilidade dos NTC's insere uma tendência à aglomeração por causa da dificuldade de infiltração do metal líquido no interior dos aglomerados. Os metais com baixo ponto de fusão e densidade (como Al e Mg), portanto, são os mais utilizados neste processo de obtenção (ZENG et al., 2014).

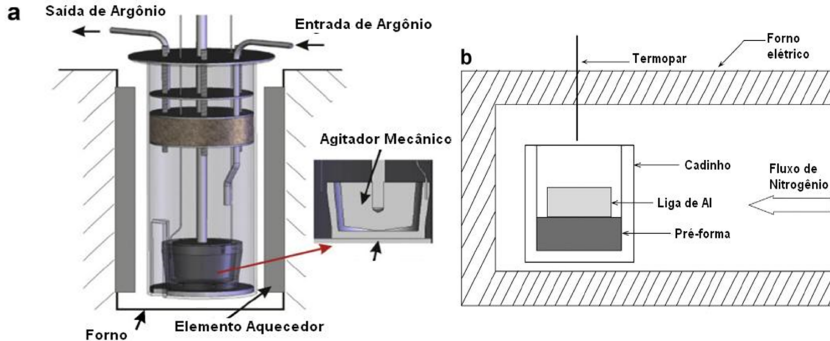
As técnicas utilizadas são: *melt stirring*, infiltração líquida e deposição laser. A deposição laser é a mesma aplicada na fabricação de objetos 3D (LENSTM), com diferença no pó utilizado, que contém uma mistura do pó metálico e de reforço. Isto leva às mesmas dificuldades de dispersão do NTC's na produção via metalurgia do pó (TJONG, 2013).

Na técnica de *melt stirring* (Figura 04 (a)), um rotor em alta temperatura é utilizado para agitar rigorosamente uma massa fundida. O vórtice gerado no fundido auxilia na dispersão das nanopartículas. Os NTC's tendem a sobrenadar o metal líquido devido a grande diferença entre a densidade dos nanotubos ($1,40 \text{ g/cm}^3$) e do metal (Mg: $1,74 \text{ g/cm}^3$ e Al: $2,70 \text{ g/cm}^3$). A agitação auxilia o transporte de partículas de reforço no metal líquido, e mantém as partículas num estado de suspensão. O método de vórtice é tipicamente utilizado para criar e manter uma boa distribuição do material de reforço na liga matriz. A agitação é mantida durante alguns minutos antes do vazamento em um molde (LI et al., 2013; ABBASIPOUR et al., 2010).

O processo de infiltração líquida envolve a infiltração de um metal líquido em uma pré-forma que contém o material de reforço. Sendo assim, a dispersão dos NTC's na pré-forma é de extrema importância. A infiltração pode ser conduzida com elevada pressão ou sem pressão. No último caso, um pedaço de metal/liga é colocado acima

da pré-forma com baixa densidade e, após fusão do metal, este escoava para o interior da pré-forma pela ação da gravidade (Figura 04 (b)). O inconveniente deste método é o tamanho de grão grosseiro e as reações de interface indesejáveis (TJONG, 2013).

Figura 04. Processo de (a) *Melt stirring* e (b) infiltração líquida sem pressão.



Fonte: Tjong (2013).

3.4.2 Metalurgia do pó

A técnica de metalurgia do pó é um processo versátil para produção de compósitos com NTC's devido à sua simplicidade, flexibilidade e capacidade de obtenção de dimensões e formas próximas de seu uso final (*near net-shape*). Todavia, o alto custo das matérias-primas em pó é a principal limitação do processo.

Kuzumaki et al. (1998) foram os pioneiros na produção de compósitos Al/NTC's, a partir da técnica de mistura mecânica, compactação e extrusão a quente. Este autor mostrou que a resistência mecânica a tração do compósito eram aumentada com a efetividade da moagem mecânica na dispersão dos NTC's (maior tempo de moagem). No entanto, os valores encontrados foram similares ao do alumínio puro, devido à pobre dispersão alcançada. Desde então, os esforços estão concentrados em métodos que aumentem a dispersão dos NTC's na matriz de alumínio.

Esawi e Morsi (2007) misturaram NTC's com alumínio em pó utilizando moagem de alta energia, em misturador tubular e moinho planetário, mas encontraram dificuldade em dispersar os nanotubos. Noguchi e Beppu (2004) desenvolveram um método de mistura chamado de dispersão em nanoescala, que utiliza borracha natural como

meio moedor, sendo necessário um processo posterior para sua evaporação.

Simões et al. (2014) propuseram rotas de misturas com até 2,0% em massa de MWNTC. Das três rotas avaliadas, a primeira consistia em dispersar os NTC em banho de ultrassom (35 kHz) e misturar ao alumínio em pó em um equipamento chamado de Turbula. A segunda rota diferenciava da primeira, pois o NTC era disperso utilizando um ultrassom de ponteira (20 kHz). Na terceira rota foi dispensado o uso do misturador, no entanto, o alumínio foi adicionado ao NTC já na etapa de dispersão. As dispersões duraram de 15 a 60 minutos e a retirada do solvente aconteceu por filtragem e evaporação do solvente. A melhor dispersão, e conseqüentemente melhor propriedade mecânica, foi alcançada para a composição com 0,75% em massa de NTC utilizando a terceira rota. Simões et al. (2015) avaliaram a influência do tempo de exposição ao ultrassom de ponteira na dispersão e integridade de MWNT, concluindo que para longos tempos de exposição (acima de 20 min) a integridade dos nanotubos era comprometida.

Após a obtenção dos pós, alguns métodos de conformação e combinações foram utilizados para obter um corpo massivo. Entre os quais: processamento de pós semissólidos (WU; RUSSEL, 2012), prensagem uniaxial e sinterização (SIMÕES et al., 2014), prensagem isostática a frio (DENG et al., 2007), sinterização via *Spark-Plasma* (KWON et al., 2009) e extrusão *Spark-Plasma* (MORSI, 2010).

Na maioria dos casos, é realizado um tratamento de deformação mecânica secundário, tal como extrusão a quente, forjamento a quente, laminação a quente, processamento de fricção e extrusão em canal angular. Estes são aplicados para consolidar ainda mais os compactos em produtos com densidades relativamente elevadas (>95%) (TJONG, 2013).

Dentre os processos, a extrusão em canal angular é uma alternativa pouco explorada para aumentar a compactação de pós de Al/NTC's. Hasse (2012) demonstrou a grande integração conseguida entre os componentes devido às elevadas taxas de cisalhamento promovidas pelo canal angular na extrusão de cavacos compactados a frio.

3.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Em geral, o principal objetivo da adição de NTC's em uma matriz de alumínio, ou em qualquer outra matriz metálica, visa o incremento do módulo elástico e da resistência à tração (TJONG, 2013). Para tal fim,

faz-se necessário uma efetiva transferência de carga entre o alumínio presente na matriz e a superfície do NTC durante a solitação mecânica.

A eficiência na transferência de carga entre alumínio e NTC's depende de fatores como: homogeneidade da dispersão, proporção e razão de aspecto do NTC e, formação de uma forte ligação na interface. Além disso, alguns mecanismos de endurecimento adicionais contribuem no aumento da resistência da matriz, tais como:

- Refino de grão: a incorporação de nanomateriais em metais ou ligas pode promover o refino de grão da fase matriz (TJONG, 2013). A dependência da tensão de escoamento (σ_y) de um metal ao tamanho de grão geralmente segue a relação de Hall-Petch:

$$\sigma_y = \sigma_0 + bd^{-1/2} \quad (\text{eq. 01})$$

onde d é o tamanho do grão, σ_0 é chamada de tensão de fricção. σ_0 é constante ao material compósito, incluindo contribuições de solutos e precipitados. b é a constante de Hall-Petch associada à resistência ao movimento de discordâncias causada pela presença de um contorno de grão. Um substancial aumento na resistência pode ser provocado pela redução do tamanho de grão no regime nanométrico. Neste caso, a dependência da tensão de escoamento com o tamanho de grão não é mais controlada pela relação de Hall-Petch (TJONG, 2013);

- Incompatibilidade térmica: a diferença de coeficiente de expansão térmica e do módulo elástico entre a fase reforço e a matriz pode criar uma maior densidade de discordâncias em torno das partículas de reforço e maior adesão da mesma (LI et al., 2010);
- Mecanismo de Orowan: partículas nanométricas em uma matriz metálica podem impedir o movimento de discordâncias durante o esforço mecânico, isto faz com que as discordâncias curvem e, posteriormente, formem um anel ao redor da nanopartícula. Sendo assim, quanto maior o número de partículas pequenas, para uma mesma fração, menor será o espaçamento interpartículas e mais pronunciado será este mecanismo. Adicionalmente, reforços com elevada razão de aspecto não contribuem tão efetivamente para este mecanismo quanto reforços esféricos (LI et al., 2010).

Com base no exposto acima e nos trabalhos publicados, indica-se que os parâmetros de maior influência sobre o endurecimento provocado pela adição de NTC's em uma matriz de alumínio são a dispersão dos

NTC's, a deformação durante o processamento e, a interface Al/NTC. Os efeitos destes estão indicados na Tabela 01 (página 44), que mostra a propriedades mecânicas em tração obtidas por diversos pesquisadores na produção do compósito Al/NTC por metalurgia do pó (BAKSHI; AGARWAL, 2011).

A obtenção de uma dispersão de NTC's uniforme tem sido ainda o grande desafio, principalmente quando trata-se da incorporação de maiores quantidades de NTC's (ou seja, acima de 2,0% em vol) (LI et al., 2010).

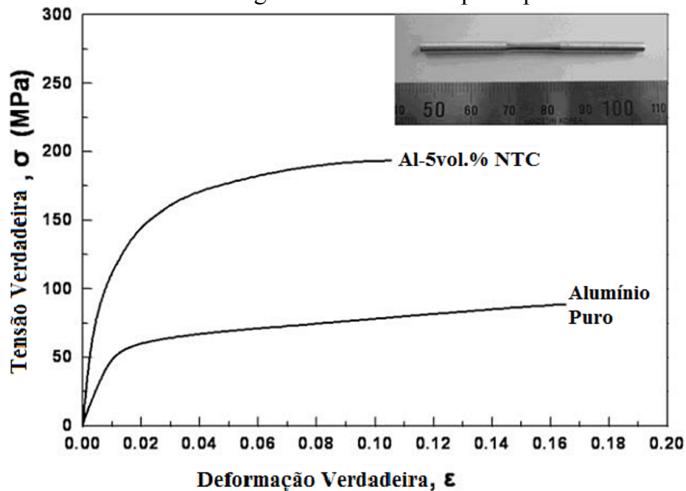
Kuzumaki et al. (1998) misturaram 5 e 10 vol.% de NTC's com alumínio em uma solução de etanol e obtiveram uma pobre dispersão, com presença de aglomerados. Mesmo com um maior percentual de NTC's, os resultados de resistência mecânica foram piores do que os observados para o alumínio puro.

Deng et al. (2006) conseguiram uma dispersão homogênea somente até 1,2 vol.% de NTC's, resultando em um aumento na resistência à tração de 36,8% e mantendo a ductilidade. No entanto, para 2,4 vol.% de NTC, a pobre dispersão com aglomerados fez com que a resistência à tração fosse inferior à do alumínio puro.

Yuuki et al. apud Bakshi e Agarwal (2011) e Kwon et al. (2009, 2010) utilizaram borracha natural como elemento moedor e conseguiram boa dispersão. Kwon et al. (2009) obtiveram este resultado mesmo para adições iguais a 5%vol de NTC's. Todavia, um processo de evaporação foi adicionado para a retirada dos sedimentos de borracha, antes da consolidação das amostras. Foi conseguido um bom aumento na resistência à tração e ductilidade satisfatória. A Figura 05 apresenta a curva de tensão x deformação para amostras de alumínio puro e com adição de NTC's processados nas mesmas condições (KNOW et al., 2009).

A deformação durante o processamento de consolidação afeta tanto a qualidade da dispersão dos NTC's quanto a densidade do compósito. Extrusão a quente têm sido utilizada por inúmeros estudos como último processo para fabricação de compósitos Al/NTC. Devido à redução de área provocada pela ferramenta (chamada de taxa de extrusão - ER), há um aumento de densidade do compósito. Uma elevada densidade significa um melhor contato entre os NTC's e o alumínio, favorecendo a transferência de carga para os nanotubos.

Figura 05. Curva tensão x deformação do alumínio puro e do compósito Al-NTC extrudados. A imagem refere-se ao corpo de prova utilizado.



Fonte: Kwon et al.(2009).

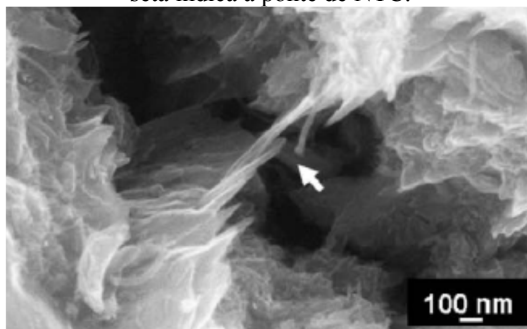
O aumento da taxa de extrusão provoca um aumento no grau de deformação, que por sua vez, aumenta o alinhamento dos NTC's na direção de extrusão e desintegra os aglomerados (LI et al., 2010). Na Tabela 01, a maioria dos autores reportaram altas densidades (>95% da densidade teórica). Porém, destaca-se que a baixa porosidade presente não é tão significativa quanto o aumento do contato Al/NTC. Para adições em torno de 1,0vol.%, o endurecimento observado por Deng (ER=25) foi maior que o obtido por Pérez apud Bakshi e Agarwal (2011) (ER=16) seguido de Esawi e Morsi (2007)(ER=4).

Yuuki et al. apud Bakshi e Agarwal (2011) modificaram apenas a ER de 10 para 20 e obtiveram uma resistência à tração de 170 MPa e 230 MPa, respectivamente. Ou seja, um aumento de 35% na resposta mecânica.

A interface Al/NTC é importante para o aumento da resistência do compósito. A alta resistência à tração e módulo elástico dos NTC's são inócuas se a aplicação de carga não for transferida para eles. Como já discutido, a resistência da interface pode ser aumentada pela formação de finas camadas de Al_4C_3 . A formação de um pequeno montante de Al_4C_3 nas pontas do nanotubo auxilia na transferência de carga para o NTC por efeito de pinagem na matriz Al (Figura 02 (c)). Esta formação é favorecida pela presença dos planos prismáticos. A Figura 06 mostra a superfície de fratura de um compósito Al/NTC após ensaio de tração.

Nela pode ser observada que alguns NTC's produzem pontes entre grãos de alumínio metálico, favorecendo a transferência de carga.

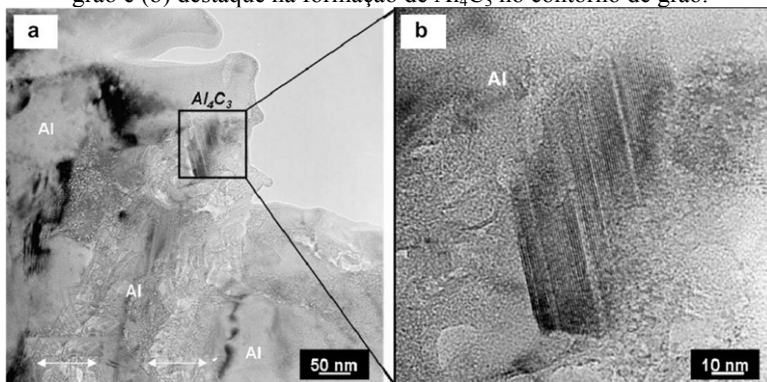
Figura 06. Micrografia MEV das superfícies de fratura após ensaio de tração. A seta indica a ponte de NTC.



Fonte: Kwon et al.(2009).

Alguns estudos indicaram a formação de Al_4C_3 durante o processo de extrusão a quente. Ci et al. (2006) mostraram que a formação é possível entre 450 e 950 °C. Kwon et al. (2009) utilizaram extrusão via *spark-Plasma* em torno de 600 °C, onde também observaram a formação Al_4C_3 (Figura 07).

Figura 07. Micrografia de compósito extrudado de Al/NTC. (a) Contorno de grão e (b) destaque na formação de Al_4C_3 no contorno de grão.



Fonte: Kwon et al. (2009).

Tabela 01. Propriedades mecânicas de compósitos Al/NTC obtidas por ensaio de tração.

Pesquisador	NTC's (vol.%)	ρ (% relativo)	σ_y (MPa)	σ_f (MPa)	E (GPa)	ϵ_f (%)	Método e qualidade de dispersão do NTC's	Método de Fabricação	Dimensões da amostra
Kuzumaki et al.	0	99,6	-	89	-	41	Al (99,99% de pureza e 40 μ m) misturado em uma solução de NTC's e etanol, pobre dispersão com aglomerados	Compactação a quente (600°C), seguida de extrusão a quente (500°C, 25:1)	Cilíndrico, Ø de 3mm e 15 mm de comprimento
	5	94	-	84	-	28			
	10	96,2	-	80	-	16			
George et al.	0	-	80	-	70	-	Al (45 μ m) com NTC's misturados em moinho de bola, razoável dispersão	Compactado e sinterizado (580°C), seguido de extrusão a quente (560°C)	Massivo mas não mencionado
	0,5	98	86	134	78	-			
	2	98	90	138	85,8	-			
Deng et al.	0	98,6	-	380	72,5	19,6	NTC's (refluxado com HNO ₃) moído em moinho de bola com pó de Al ₂ O ₃ (50 μ m) boa dispersão até 1,2% NTC	Prensagem isostática a frio (300MPa), extrudado a quente (450°C, 25:1))	Amostra em forma de gravata de 15mm de comprimento
	1,2	99,1	-	520	102,5	18,8			
	2,4	96,4	-	350	86	3,4			
Yuuki et al.	0	-	-	150	-	11,5	500 g Al (99,85%, 15 μ m), 10 g Mg (99,8%, 50 μ m) e 20 g NTC (Ø 15nm, comprimento de 30 μ m) misturado com borracha natural. NTCs nos contornos de grão	Dispersão em nanoescala (NSD), extrusão a quente (400°C, 10:1 e 20:1)	Ø de 4,7 e 3,4mm para taxa de extrusão de 10 e 20, respectivamente
	1,6	-	-	170	-	8			
	1,6	-	-	230	-	6,5			
Laha et al.	0	-	-	79,8	67,5	19	Al-23Si (15-45 μ m) com NTC's, pobre dispersão	Spray plasma	Amostra com 26x6x0,635mm
	12,5	-	-	83,1	120,4	9			

Kwon et al.	0	-	-	85	-	16,5	NSD pó Al/NTC. NTC's nos contornos de grão	Sinterização via Spark Plasma (SPS) (600°C por 20min a 50MPa), extrusão a quente (400°C, 20:1)	Ø de 3mm
	5	98	-	194	-	10			
Pérez et al.	0	-	106	160	-	19,6	Misturas Al (99,9% de pureza, 20 µm) - NTC, misturadores de alta energia (5h), boa dispersão	Compactação e sinterização a vácuo (600°C por 3h), extrusão a quente (500°C, 16:1)	Amostra em forma de osso de 30mm de comprimento
	0,6	-	138	180	-	12			
	1,8	-	188	238	-	13,8			
	2,4	-	180	252	-	15,6			
Esawi et al.	0	-	-	284,5	-	8,6	Al (99,7% de pureza, 45µm) misturado com NTC's em moinho de bola (200 rpm por 3 e 6h), boa dispersão	Compactação a frio (475MPa), extrusão a quente (500°C, 4:1), recozido (400°C e 500°C por 10h)	Ø de 3mm e 20 mm de comprimento
	2,4	-	-	345	-	5,7			
	2,4	-	-	348	-	7,9			
Sridhar et al.	0	91	91	98	69	2,5	Mistura mecânica por 2h e 200rpm, pobre dispersão	Um compacto verde foi sinterizado (580°C), extrusão a frio (2,25:1)	Ø de 7mm e 10 mm de comprimento
	0,62	95	114	122	62	2,2			
	1,24	97	139	151	66	3,1			
	2,48	99	176	184	75	2,8			

ρ : densidade σ_y : Tensão de escoamento σ_f : Tensão de resistência E: Módulo elástico ϵ_f : Deformação de ruptura

Fonte: Extraído de Bakshi e Agarwal (2011).

3.6 DEFORMAÇÃO PLÁSTICA SEVERA

A deformação plástica severa (DPS) tem sido utilizada para modificar as propriedades mecânicas de metais há muito tempo, o melhor exemplo é a espada de Damasco que foi produzida cerca de 2000 anos atrás e é considerada a primeira invenção metalúrgica de alta tecnologia (TOTH; GU, 2014).

No entanto, DPS recebeu atenção da comunidade metalúrgica após a invenção da extrusão em canal angular (ECA) de Seagal em 1974. Para Djavanroodi et al. (2012), ECA é o método mais popular de DPS.

A característica mais importante na DPS é a possibilidade de se obter uma microestrutura de grão ultrafina, no regime submicrométrico de 1 μm até dezenas de nanômetros dependendo do material e do processamento. Essas microestruturas dão origem a fenômenos como o de superplasticidade e elevada tensão de escoamento (TOTH; GU, 2014).

Outros exemplos de DPS são torsão em alta pressão – HPT (TOKUNAGA et al., 2012), laminação acumulativa, prensagem restrita, extrusão inversa e extrusão em canal angular tubular (DJAVANROODI et al., 2012).

Na maioria dos casos o interesse não está em mudar a forma dos espécimes, mas sim causar mudanças microestruturais no mesmo. Além disso, processos que envolvem DPS fazem uso de elevada pressão hidrostática, pois, materiais difíceis de deformar como ligas de titânio, magnésio, ou estruturas extremamente encruadas são pouco tenazes. A aplicação de uma elevada pressão hidrostática dificulta ou impede a abertura de trincas e assim o material não fratura. (TOTH; GU, 2014).

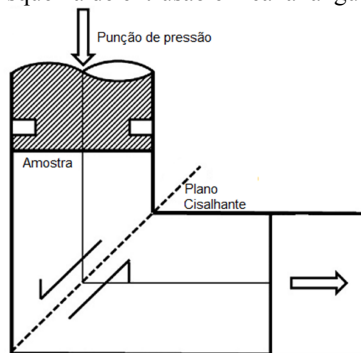
Para Valiev e Langdon (2006), a ECA é uma técnica de processamento especialmente atrativa devido a algumas razões. O processo é considerado simples e facilmente adaptável para vários metais e ligas, e, exceto pela fabricação da matriz, os equipamentos necessários para ECA podem ser encontrados em muitos laboratórios. Pode ser desenvolvido e aplicado a materiais com diferentes estruturas cristalinas, endurecidos por precipitação, compósitos de matriz metálica e outros. Mesmo com elevada deformação os produtos exibem razoável homogeneidade de suas propriedades. Além disso, quando comparada a outros processos de DPS pode ser aplicada em amostras relativamente grandes o que eleva seu potencial para o uso em várias aplicações estruturais, no entanto, desenvolvimentos são necessários para que haja um processo difundido comercialmente na metalurgia.

3.6.1 Extrusão em canal angular (ECA)

Na extrusão em canal angular, a amostra é prensada entre dois canais de mesma seção que se interceptam em um abrupto ângulo (Φ), induzindo tensão cisalhante simples (SHAERI et al., 2014), Figura 08.

Como pode ser observada na Figura 08, a matriz de ECA é comumente projetada para que a seção transversal dos canais, e consequentemente do tarugo, possa ser a mesma no canal de entrada e saída. Desta forma, é possível extrudar a amostra várias vezes (conhecido como passes de extrusão). Outra possibilidade explorada na forma do canal é que sua seção permita a rotação no sentido longitudinal do tarugo a cada passe, por isso as seções quadrada e circular são preferidas (SEGAL, 2004).

Figura 08. Esquema de extrusão em canal angular equiaxial.

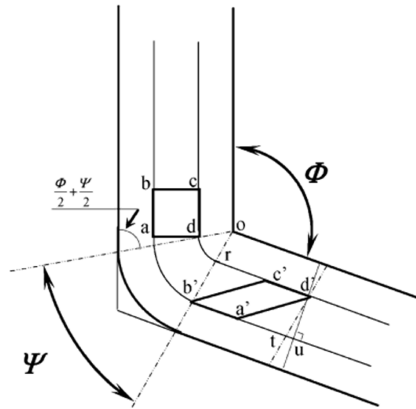


Fonte: Adaptado de Toth e Gu (2014).

Os princípios da deformação imposta pela ECA podem ser estimados utilizando uma abordagem analítica baseada na variação das configurações da matriz (IWAHASHI et al., 1996). Uma representação esquemática em duas dimensões está exibida na Figura 09, onde Φ é o ângulo do canal e Ψ representa o ângulo associado com o arco de curvatura onde os canais se interceptam.

As estimativas das deformações são feitas desprezando as condições de atrito do canal. Um pequeno elemento quadrado na entrada do canal, chamado abcd, passa durante o plano de cisalhamento teórico e é distorcido dando origem ao paralelogramo a'b'c'd'.

Figura 09. Princípio da extrusão em canal angular.



Fonte: Iwahashi et al. (1996).

A deformação cisalhante γ é dada por:

$$\gamma = 2 \cot\left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2}\right) + \Psi \operatorname{cosec}\left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2}\right) \quad (\text{eq. 02})$$

E em termos de deformação equivalente após N passes, ϵ_N , igual a:

$$\epsilon_N = \frac{N}{\sqrt{3}} \left[2 \cot\left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2}\right) + \Psi \operatorname{cosec}\left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2}\right) \right] \quad (\text{eq. 03})$$

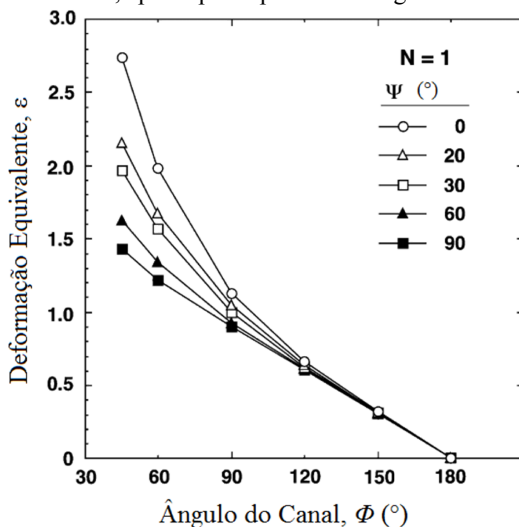
Com base na eq. 03, Iwahashi et al. (1997) avaliaram a influência dos ângulos Φ e Ψ na deformação equivalente ϵ para apenas 1 passe. Os resultados estão plotados no gráfico da Figura 10.

É possível avaliar que para pequenos valores de Φ e Ψ , 1 passe de ECA causa uma deformação equivalente extremamente elevada. E que para ângulos Φ próximos ou maiores que 90° (situação convencional na fabricação de matrizes) a influência do Ψ sobre a deformação equivalente é muito pequena. Para ângulos Φ de 90° a deformação equivalente é de aproximadamente 1 a cada passe, isto significa que se a amostra fosse deformada somente por esforço uniaxial de tração equivaleria a uma deformação de $\sim 100\%$.

Segundo Valiev e Langdon (2006), a eq. 03 exhibe excelente concordância com resultados experimentais ao longo de 85% da área do

tarugo, os 15% restantes são resultantes de deformação não uniforme na parte inferior do tarugo devido ao contato com o arco de curvatura.

Figura 10. Variação da deformação equivalente ε com a mudança dos ângulos Φ e Ψ , após 1 passe pelo canal angular.

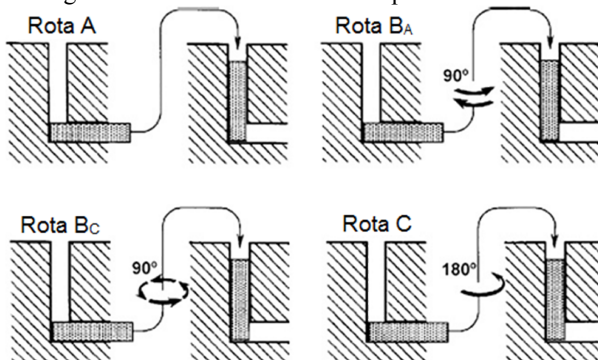


Fonte: Furuno et al. (2004) apud Valiev e Langdon (2006).

3.6.1.1 Influência da rota de extrusão

Quatro rotas fundamentais de rotação entre passes são normalmente utilizadas, como mostra a Figura 11.

Figura 11. Rotas fundamentais no processo de ECA.



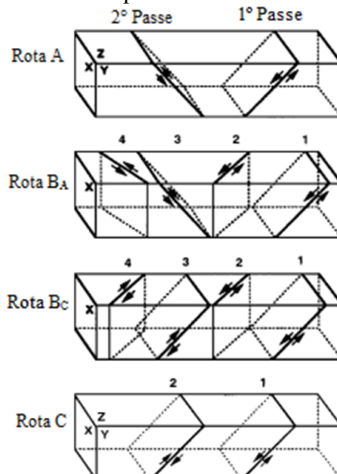
Fonte: Djavanroodi et al. (2012).

Na rota A, a amostra não sofre nenhuma rotação, na rota B_A a amostra é rotacionada em 90° alternando o sentido a cada passe, na rota B_C a amostra é rotacionada em 90° no mesmo sentido a cada passe e na rota C a rotação é de 180° entre passes (VALIEV; LANGDON, 2006).

Essas rotas introduzem diferentes planos de cisalhamento durante o processamento, favorecendo sistemas de deslizamentos diferentes. Assim, diferentes microestruturas e texturas podem ser produzidas por ECA de acordo com a rota escolhida (SEGAL, 2004).

Estes diferentes planos de cisalhamento, associados à rota de processamento, estão mostrados esquematicamente na Figura 12. Os planos X, Y e Z correspondem, respectivamente, a planos ortogonais às superfícies transversal, longitudinal e superior do tarugo após extrusão em ECA. Na Rota C, o mesmo plano é cisalhado a cada passe no canal angular, mas a direção do cisalhamento é contrária, o que resulta em um processo de deformação redundante, pois a deformação é restaurada a cada passe. Semelhantemente, a Rota B_C também é redundante, pois o primeiro passe é anulado pelo terceiro e o segundo passe pelo quarto. Isto resulta que a distorção do elemento é recuperada a cada dois passes para rota C e quatro passes para a Rota B_C. As rotas A e B_A não são processos redundantes já que, a cada passe, distintos planos de cisalhamento se interceptam ocasionando uma deformação cumulativa a cada passe.

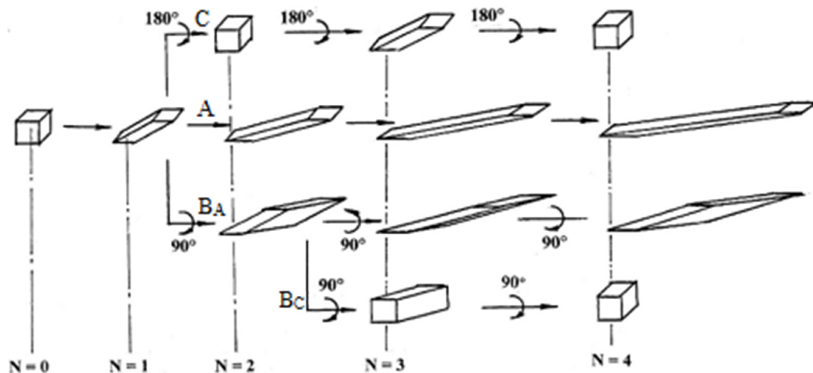
Figura 12. Os planos de cisalhamento observados nos planos X, Y e Z para consecutivos passes usando as quatro rotas fundamentais de ECA.



Fonte: Lee et al. apud Valiev e Langdon (2006).

As deformações da forma inicial de um elemento cúbico durante cada rota de processamento estão demonstradas na Figura 13, o número do passe está representado pela letra N. (VALIEV; LANGDON, 2006).

Figura 13. Distorção de um elemento cúbico depois de quatro passes.



Fonte: Segal (2004).

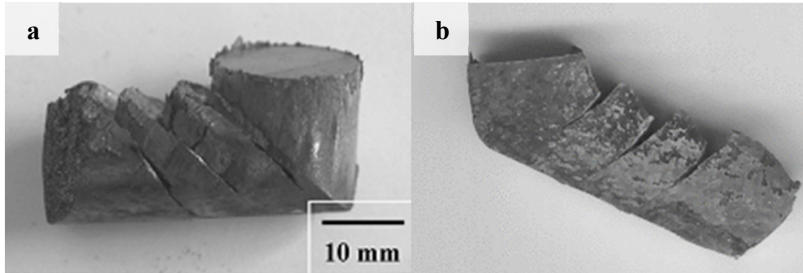
3.6.1.2 Extrusão em canal angular com contrapressão

Até aqui, as deformações originadas pelo canal angular foram avaliadas desconsiderando as condições de atrito, resultando em cisalhamento simples como boa predição com os procedimentos experimentais. No entanto, mesmo utilizando os melhores lubrificantes e paredes móveis, a não uniformidade das deformações gerada pelo atrito, principalmente onde a amostra está em contato com os ângulos interno e externo do canal, podem ser suficientes para fratura dos tarugos durante o processamento (Figura 14). Para Lapovok (2005), a aplicação de uma contrapressão (ECA-CP) é um excelente caminho para contornar este problema, pois, aumenta a uniformidade da distribuição de tensão-deformação da amostra e eleva a pressão hidrostática do sistema, contribuindo para prevenção de fraturas.

Hasani et al. (2008) analisaram a influência da contrapressão utilizando o método de linhas de fluxo. Sua matriz possuía ângulo Φ de 90° e Ψ de 0° , a contrapressão aplicada foi de 200 MPa, o que causou grandes modificações no fluxo de material, inclusive com presença de zona morta na região do arco de curvatura externo. Determinando que não haja mais um plano de cisalhamento puro e sim uma zona de cisalhamento. Isto não influenciaria diretamente no montante da deformação imposta, mas reduz significativamente a taxa de deformação

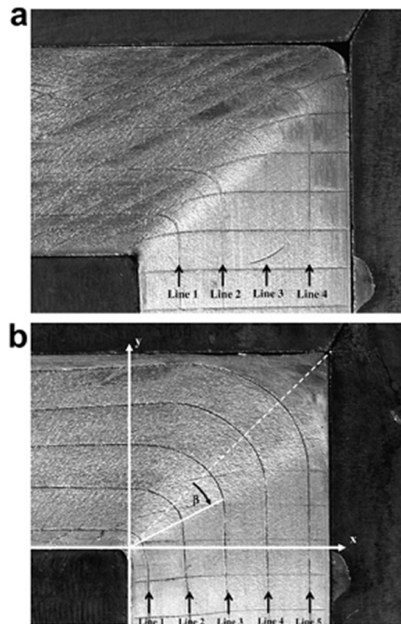
plástica. A Figura 15 exibe a foto do experimento de Hasani, pelas linhas de fluxo é possível perceber a zona de deformação plástica e a estabilidade de fluxo.

Figura 14. (a) Pó compactado da liga Ti-6Al-4V e processado por 1 passe ECA (90°). (b) Liga de magnésio após 1 passe em ECA (120°). Ambos à temperatura ambiente.



Fonte: Adaptado de Lapovok et al. (2008) e Lapovok (2005).

Figura 15. Macrografia das amostras de Al6061, mostrando as linhas de fluxo, durante processamento (a) sem contrapressão e (b) com contrapressão.



Fonte: Hasani et al. (2008).

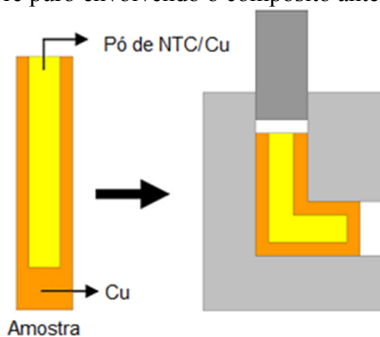
3.6.1.3 Utilização de ECA na consolidação de pós

A ECA é normalmente associada ao processamento de metais massivos sólidos, mas este processo pode ser utilizado para consolidação de pós metálicos. (VALIEV; LANGDON, 2006)

Xia e Wu (2005) indicam que o processo é especialmente importante para obtenção de produtos com densidade e resistência extremamente elevadas processadas a baixas temperaturas, ou seja, sem a etapa de sinterização. Como é o caso de metais amorfos e nanocristalinos que são extremamente sensíveis à temperatura.

Quang et al. (2007) utilizaram a ECA para consolidar nanotubos de carbono como reforço em uma matriz de cobre. Uma mistura de 1,0% de NTC's e pó de cobre foi colocada em um cilindro de cobre comercialmente puro, conforme ilustra a Figura 16. Os resultados mostraram que a deformação plástica severa foi eficiente na obtenção de corpos massivos do compósito. Os mesmos apresentaram ao final do processo elevada densidade relativa, microestrutura homogênea, boa adesão entre matriz e reforço e, conseqüentemente, aumento na sua resistência mecânica.

Figura 16. Ilustração do método utilizado por Quang et al. (2007), com o uso de uma cápsula de cobre puro envolvendo o compósito antes da extrusão.



Fonte: Quang et al. (2007).

Derakhshandeh e Jahromi (2011) processaram pós de alumínio e misturas de alumínio- Al_2O_3 em ECA. Eles adicionaram os pós a um tubo de cobre como Quang et al. (2007), este encapsulamento é utilizado para aumentar a pressão hidrostática do sistema e garantir que o canal angular consiga impor as tensões cisalhantes aos pós. Com o incremento de passes obtiveram uma maior dispersão dos aglomerados de Al_2O_3 e

aumento da resistência e para o alumínio puro uma diminuição da porosidade, com densidade relativa acima de 99%.

Para evitar o uso de cápsulas é comum a utilização de uma compactação a frio do pó para obter uma pré-forma para posterior processamento em ECA, o uso de contrapressão (CP) neste caso é imprescindível. O processamento de pós em ECA-CP foi o método utilizado nos trabalhos de Xia e Wu (2005), Lapovok (2008), Goussous et al. (2009), Bidulská et al. (2010) e Hanna e Baker (2012).

Entre esses, Goussous et al. (2009) consolidaram nanocompósito Al-C em ECA-CP a uma temperatura de 400 °C e por 8 passes na rota C. As adições de negro de fumo como fonte de carbono foram de 2 a 5% em massa, após moídos foram misturados ao alumínio em um moinho de bolas. Depois do processamento em ECA-CP com contrapressão de 50 MPa eles obtiveram um produto extremamente denso, como boa dispersão das partículas de carbono e, conseqüentemente, o compósito apresentou aumento da resistência e boa ductilidade quando comparado à amostra de alumínio puro processada pelo mesmo método. A Tabela 02 resume as propriedades encontradas por Goussous et al. (2009).

Tabela 02. Propriedades das amostras processadas em ECA-CP por 8 passes a 400°C e contrapressão de 50 MPa.

Material	ρ (%Th)	σ_y (MPa)	σ_f (MPa)	HV(kgf/mm²)
Al puro	1,0	58	157	37,1
Al-2%C	1,0	225	302	83,3
Al-5%C	1,0	260	352	96,5

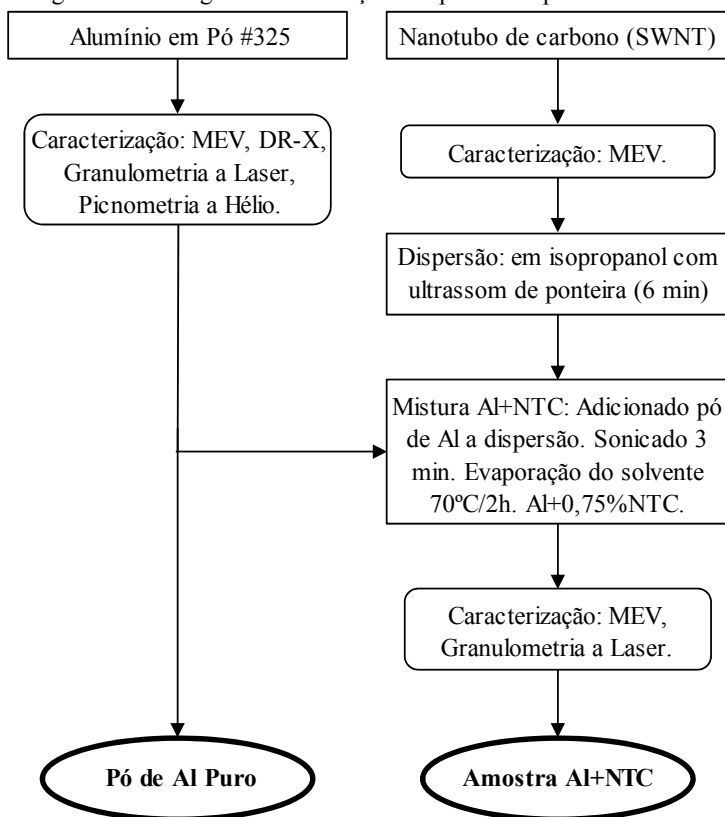
Quanto à microestrutura, mesmo a 400 °C o efeito da recristalização dinâmica foi pequeno, sendo possível observar alongamento dos grãos. Goussous et al. (2009) atribuíram este fato à presença de nano partículas dispersas nos contornos, o que suprime os processos de amolecimento (aniquilação de discordâncias) e atuam como barreira para o crescimento do grão. E mesmo após 8 passes de extrusão a 400 °C não foi detectada, com análises de DR-X e MET, a presença de Al₄C₃, apenas alumínio e carbono grafite.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para o estudo da consolidação de pós e da dispersão dos NTC's em alumínio processados via extrusão em canal angular, foram desenvolvidas duas etapas.

A primeira, indicada no fluxograma da Figura 17, envolveu a caracterização das matérias-primas, processamento e caracterização da mistura do alumínio puro com os NTC's. Nesta etapa, foram preparadas duas amostras de pós, identificadas como "Al puro" e "Al+NTC".

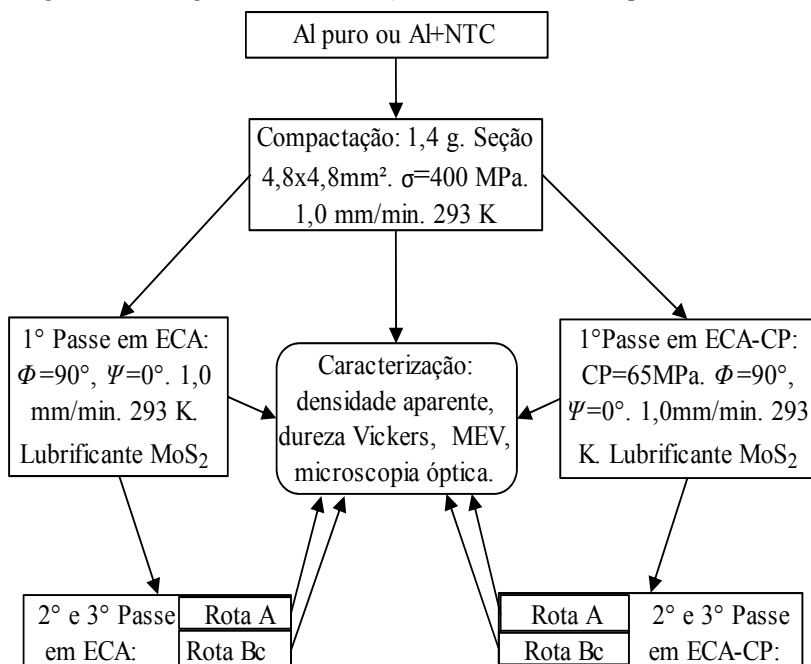
Figura 17. Fluxograma da obtenção dos pós de Al puro e Al+NTC.



Fonte: Autor (2015).

Na segunda etapa do trabalho, cada amostra preparada na etapa 1 foi inicialmente compactada para obtenção de uma forma prismática de base quadrada, a qual era necessária para realização do processamento em matriz com canal angular (ECA). A influência dos parâmetros da ECA e da presença de NTC foi avaliada por meio de análise das propriedades de densidade, dureza e resistência à ruptura por flexão, além de análise microestrutural. A Figura 18 mostra um fluxograma das atividades desenvolvidas nesta etapa. Cada seta que chega à atividade de caracterização corresponde a pelo menos três corpos de prova de Al puro ou de Al+NTC.

Figura 18. Fluxograma da consolidação das amostras de Al puro e Al+NTC.



Fonte: Autor (2015).

A seguir, são apresentadas detalhadamente as especificações das matérias-primas, os equipamentos/parâmetros de processamento e as técnicas de análises utilizadas.

Foi também avaliado o efeito da extrusão com e sem contrapressão na extrusão em canal angular das amostras. Conforme observado na Figura 18, o valor aplicado foi igual a 65MPa.

4.1 MATERIAIS

O pó de alumínio utilizado neste trabalho foi doado pela Alcoa (referência 101), com pureza de 99,8% de alumínio, tamanho das partículas do pó com 80,7% passante na malha 45 μm (certificado de análises da Alcoa, Anexo A). A distribuição de tamanho de partícula do pó de alumínio foi feita em um analisador a laser (CILAS, 1064 Líquido). Para caracterização microestrutural/morfológica foram feitas análises por difração de raios X (SHIMADZU, modelo XRD 6000, operando a 30 kV e 30 mA, com radiação de $\text{CuK}\alpha$, ângulo de varredura de 10° a $80^\circ 2\theta$, passo de $0,02^\circ$ e tempo de aquisição de 0,6 s) e via microscopia eletrônica de varredura (ZEISS, modelo EVO MA10). A densidade foi determinada com auxílio da técnica de picnometria a hélio, em um equipamento QUANTACHROME, Ultrapyc 1200e V5.01 conectado a uma balança analítica SHIMADZU, modelo AUY 220, disponível no CerTec.

Os nanotubos de carbono com paredes simples utilizados foram adquiridos da Sigma-Aldrich (referência 704113), com diâmetro médio de $(1,0 \pm 0,3)$ nm e comprimento entre 400 e 2300 nm (Anexo B). Microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para avaliar a morfologia dos mesmos.

4.2 TRATAMENTO DE DISPERSÃO E MISTURA

A mistura de 0,75% em massa de NTC's foi escolhida com base nas investigações de Simões et al. (2014, 2015), visto que os equipamentos necessários para o tratamento de dispersão e mistura estavam disponíveis no Laboratório de Fenômenos de Superfície e Tratamento Térmico (LAFEN) da UNESC.

As pesagens foram realizadas em balança analítica com precisão de $1,0 \times 10^{-4}$ g (SHIMADZU, AUY 220). Para melhorar a dispersão, o processo foi dividido em cinco ciclos que iniciavam com as pesagens de 0,0440 g de NTC's e 5,8227 g de alumínio (0,75% em massa de NTC's), que foram misturadas de acordo com o procedimento abaixo.

Os NTC's foram pesados diretamente em um becker de 250 mL com 150 mL de álcool isopropílico. O tempo para dispersão foi de seis minutos em um ultrassom de ponteira (Ultronique, modelo QR500), com frequência de 20 kHz e potência contínua de 90%. Após este período, foi adicionado o pó de alumínio à mistura de álcool+NTC, com dispersão em ultrassom por mais três minutos.

A suspensão final foi transferida para um recipiente de vidro pré-aquecido e mantida em estufa por duas horas à 70°C para a completa evaporação do álcool. Por fim, a mistura foi desagregada em almofariz de porcelana e colocada em um recipiente único.

Assim, após a mistura de todo conteúdo pesado, foram obtidos cerca de 29,3 g de Al+NTC, com o teor de NTC de aproximadamente 0,75% em massa. Estas amostras foram caracterizadas via analisador de tamanho de partícula a laser e MEV com EDS acoplado.

4.3 COMPACTAÇÃO

Foi feita uma pré-compactação dos pós para obtenção de uma amostra com forma prismática de base quadrada (tarugo). Esta geometria é adequada a posterior extrusão da amostra na matriz fabricada.

O projeto com as dimensões do molde de compactação uniaxial está disponível no Apêndice A. O molde e os punções utilizados foram fabricados no setor de ferramentaria da Alumasa Indústria de Alumínio e Plástico. O material utilizado para confecção do molde foi o aço AISI-D6 e o os punções a partir de ferramentas de aço rápido (com 10% Co).

Inicialmente, para que o pó não aderisse às paredes internas do molde, as mesmas foram recobertas com uma fina camada de desmoldante à base de estearato de zinco. Para cada amostra compactada (Al ou Al+NTC), foram utilizados em torno de 1,40 g de material em cada prensagem (compactação).

A compactação foi realizada à temperatura ambiente em uma máquina universal de tração/compressão (EMIC, modelo DL10000), presente no Laboratório de Ensaio Mecânicos da UNESC. A velocidade de compactação foi de 1,0 mm/min e a tensão máxima de compactação utilizada foi igual a 400 MPa.

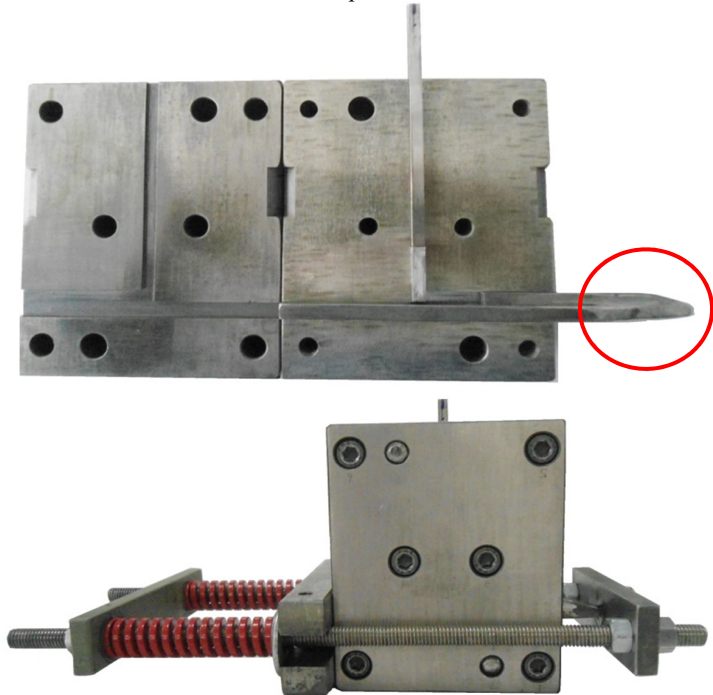
Devido a pequenas aderências de alumínio nas paredes do molde, este foi mergulhado em banho de soda cáustica por 5 a 10 minutos para promover a limpeza antes de uma nova compactação.

Foram compactados aproximadamente 60 amostras com seção de (4,75 x 4,75) mm² e altura em torno de 25 mm. Estes tarugos não foram sinterizados, pois um dos objetivos era realizar todo processamento à temperatura ambiente. As análises realizadas para caracterização dos tarugos de Al e Al+NTC foram densidade aparente, dureza Vickers por microindentação, resistência à ruptura por flexão e microscopia óptica (MO), detalhadas posteriormente.

4.4 EXTRUSÃO EM CANAL ANGULAR

Os tarugos compactados foram consolidados pelo processo de deformação plástica severa (DPS) de extrusão em canal angular (ECA), sem e com contrapressão (ECA-CP). A matriz bipartida fabricada foi utilizada para ambas as condições (Figura 19 (a)), as dimensões detalhadas da matriz podem ser obtidas no Apêndice B. O dispositivo para aplicação da contrapressão está demonstrado na Figura 19 (b).

Figura 19. (a) Matriz de extrusão em canal angular e (b) dispositivo de contrapressão.



Fonte: Autor (2015)

O ângulo formado entre o canal de entrada e o canal de saída Φ foi igual a 90° , e o ângulo externo Ψ (arco da curvatura externa que une os canais) foi igual a 0° . Os canais de entrada e saída possuem seção transversal quadrada de $(4,80 \times 4,80) \text{ mm}^2$. A matriz foi confeccionada com aço AISI-D6 e o punção principal, contrapunção e o fundo móvel fabricados com “bits” quadrados (aço rápido 10% Co). A matriz foi produzida no setor de ferramentaria da Alumasa.

O projeto desta matriz difere em relação às matrizes convencionais por possuir a parede inferior do segundo canal (fundo) móvel, facilidade indicada por Segal (2004). No entanto, o que move este fundo não é uma força externa como apresentado pelo autor. No projeto utilizado neste trabalho, o fundo foi fixado a um contrapunção presente no segundo canal (detalhe na Figura 19 (a)), o movimento é gerado pela própria amostra, que ao se deformar devido à força aplicada pela prensa, empurra o contrapunção e movimentando todo conjunto (contrapunção e fundo) no sentido da saída do canal.

Antes de cada passe de extrusão a matriz era aberta, limpa e os canais lubrificadas com spray à base de bissulfeto de molibdênio (MoS_2). Segundo Valiev e Langdon (2006), este é o lubrificante mais empregado na extrusão em canal angular. Após inserção da amostra/tarugo no canal, a matriz era fechada com dois pinos de alinhamento e seis parafusos.

O mesmo equipamento utilizado na etapa de compactação foi usado como prensa de extrusão, com o objetivo de acompanhar a variação da pressão aplicada durante a extrusão. O processo foi executado em temperatura ambiente (extrusão a frio) e velocidade de extrusão igual a 1,0 mm/min. A velocidade foi determinada com base no exposto por Valiev e Langdon (2006), de modo que não houvesse aquecimento demasiado da amostra devido ao atrito gerado pelo escoamento da amostra ou interação do tarugo com as paredes fixas da matriz.

O fim da extrusão era determinado pelo deslocamento do punção principal, quando sua face inferior coincidia com a face superior do canal de saída. Isto garantiu a manutenção da forma do tarugo e facilitava a sua retirada do canal de extrusão. A matriz era aberta, o fundo móvel removido e o tarugo retirado sem nenhuma dificuldade. Quando havia necessidade de outro passe de extrusão, o tarugo era lixado (lixa grana 1200) para retirada do lubrificante aderido e qualquer aresta aguda que prejudicasse a inserção no canal de entrada para o novo passe.

Os tarugos foram extrudados uma vez (1 passe) ou três vezes (3 passes), sendo que para as amostras com três passes houve duas rotas de extrusão: Rota A, nenhuma rotação dos tarugos entre os passes; e Rota Bc, giro de 90° a cada passe e sempre no mesmo sentido. Estas rotas estão indicadas na Figura 11.

O dispositivo fabricado para gerar a contrapressão nos casos dos tarugos processados por ECA-CP (Figura 19 (b)) é relativamente simples, um anteparo é colocado na frente do contrapunção e um

sistema com molas e barras roscadas é responsável por fornecer a força de contrapressão. Foram utilizadas duas molas com coeficiente elástico $k = 6,3 \text{ daN/mm}$. As mesmas foram comprimidas 12 mm, produzindo força de aproximadamente 150 daN no contrapunção. Isto resultou, considerando a área da amostra, em uma contrapressão de aproximadamente 65 MPa. Para manter a contrapressão constante, os parafusos/porcas eram ajustados durante a extrusão para a manutenção dos 12 mm.

A Tabela 03 apresenta um resumo dos fatores e seus níveis investigados na etapa de extrusão em canal angular para as amostra de Al e Al+NTC.

Tabela 03. Parâmetros investigados no processo de ECA e seus níveis.

Parâmetros	Níveis	
	0	1
Contrapressão (MPa)	0	65
Número de Passes	1	3
Rota de extrusão	A	Bc

Fonte: Autor (2015)

Para avaliar o efeito destes fatores nas características dos corpos de prova processados foram utilizadas as seguintes técnicas:

- Densidade relativa: é a razão entre a densidade aparente mensurada pelo princípio de Arquimedes e a densidade do pó utilizado para obter o corpo de prova obtida pela técnica de picnometria a hélio. A densidade aparente foi realizada em uma balança analítica (SHIMADZU, modelo AUY 220, disponível no CerTec) com o aparato necessário para realização do experimento. Após medida a massa do corpo de prova, o volume e consequentemente a densidade eram determinados diretamente pelo equipamento. Realizaram-se três medidas para cada amostra, sendo que, para a análise de variância da foram consideradas três amostras por caso.
- Metalografia: As amostras produzidas foram seccionadas ao meio, utilizando uma cortadora de precisão (STRUERS, mod. ISOMET) para as avaliações de microdureza transversal e metalografia longitudinal. As amostras foram embutidas em resina de poliéster, lixadas (lixadeira-politriz Fortel) com a

seqüência de lixas de 80, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 1200, 2000 mesh e polidas com suspensão de Al_2O_3 (TECLAGO) de 1 μm . A microestrutura foi revelada com o reagente de Keller (referência 3A - ASM Vol. 09, 2004), solução de 10 mL de HF, 15 mL de HCl, 25 mL de HNO_3 e 950 mL de H_2O , por imersão de 15 a 90 segundos. As amostras foram observadas em microscópio metalográfico Olympus (mod. BX41RF/LED) com câmera digital acoplada.

Para caracterizar o alongamento dos grãos foi medida a maior espessura de cada grão de alumínio presente nas imagens utilizando o software ImageJ. As medições foram realizadas com linhas retas e perpendiculares à direção do alinhamento microestrutural.

- Dureza Vickers por microindentação: Utilizou-se um microdurômetro da marca Buehler, modelo Micromet 2001, com carga de 50g, aplicada por 15 s. Os resultados apresentados são baseados em 81 medidas igualmente espaçadas da seção transversal da amostra.
- Resistência à ruptura por flexão: O ensaio foi baseado no teste de flexão de três pontos, segundo a norma ASTM E 855 (1998). Este método é utilizado na metalurgia do pó para controle de qualidade de produtos durante e após sua fabricação, e chamado de teste de ruptura transversal (MPIF* Standart 41 apud ARIK, 2008).

Os corpos de prova foram ensaiados com aproximadamente as mesmas dimensões finais de processamento ($\sim 4,8 \times 4,8 \times 20 \text{ mm}^3$). A carga foi aplicada no centro do comprimento e na face superior do tarugo que é coincidente com a face superior do canal de saída no último passe de extrusão realizado. O ensaio foi realizado na máquina universal de tração/compressão (EMIC, DL10000), com um dispositivo similar ao proposto por Arik (2008). A distância entre apoios foi de 16,40 mm, velocidade do ensaio igual a 1,0 mm/min. A força aplicada era medida de acordo com a deflexão da amostra.

- Análise da fratura: as amostras foram fraturadas em sua porção central em $\sim 268 \text{ K}$, sob impacto e sua fratura avaliada no MEV. Esta análise foi realizada para identificar a participação dos NTC's na fratura das amostras.

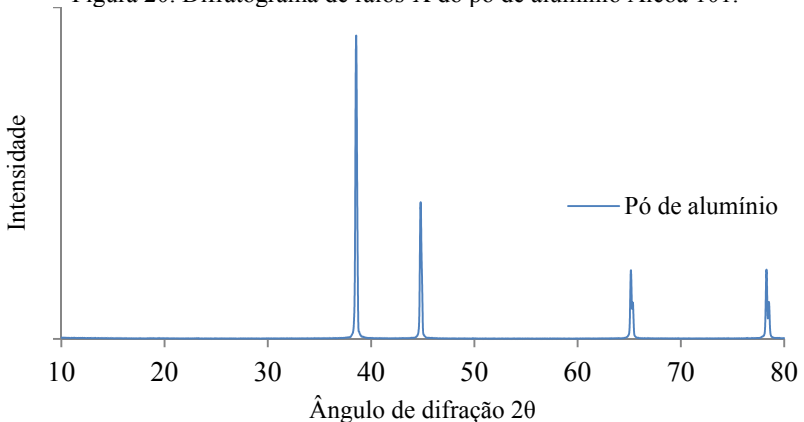
* *Metal Powder Industries Federation* – Federação das Indústrias de Metalurgia do Pó dos Estados Unidos da América.

5 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS DADOS

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS E DA MISTURA Al+NTC

A Figura 20 é referente ao difratograma de raios X do pó de alumínio Alcoa 101. Os picos presentes correspondem à estrutura CFC do alumínio (Card: 4-0787 Al). A análise química indicou a presença de silício e ferro como contaminações no teor de 0,08% e 0,13% em massa, respectivamente. Estes elementos não foram detectados na difração de raios X devido ao baixo teor. Além disso, é provável que boa parte do silício e do ferro presentes estejam solubilizados na matriz CFC do alumínio.

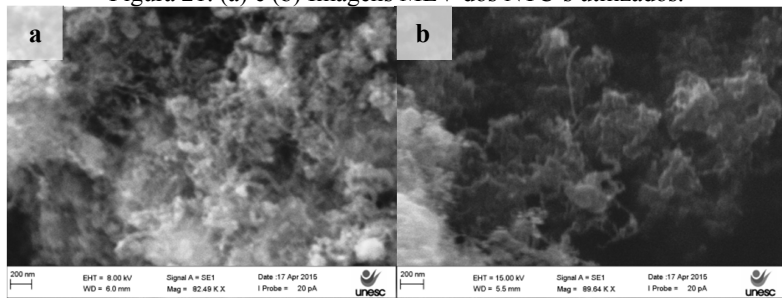
Figura 20. Difratograma de raios-X do pó de alumínio Alcoa 101.



Fonte: Autor (2015).

Os NTC's utilizados neste trabalho eram majoritariamente de parede simples, com diâmetro médio de 1,0 nm e comprimento de 800 nm. Devido a estas dimensões, mesmo com aumento de aproximadamente 90.000x, não foi possível visualizar com nitidez os nanotubos de carbono em microscopia eletrônica de varredura. A Figura 21 mostra duas imagens de MEV obtidas no exame dos NTC's. Não foi possível visualizar os nanotubos individualmente, somente seus aglomerados formados por estruturas esbeltas (semelhante a novelos).

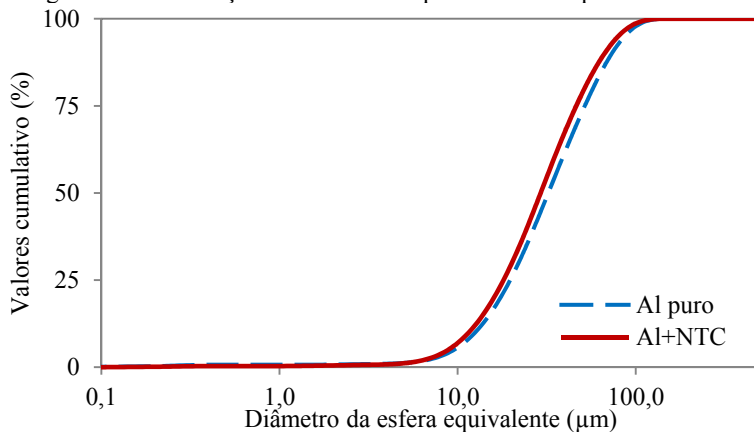
Figura 21. (a) e (b) Imagens MEV dos NTC's utilizados.



Fonte: Autor (2015).

A distribuição do tamanho de partícula do pó de alumínio puro e da mistura Al+NTC é apresentada na Figura 22. A amostra de Al+NTC possui partículas menores que o pó de alumínio no estado como recebido devido, principalmente, ao procedimento utilizado para misturar os NTC's ao pó de alumínio. O diâmetro equivalente médio da partícula foi de 30,75 μm para a mistura Al+NTC e, 34,80 μm para o pó de alumínio.

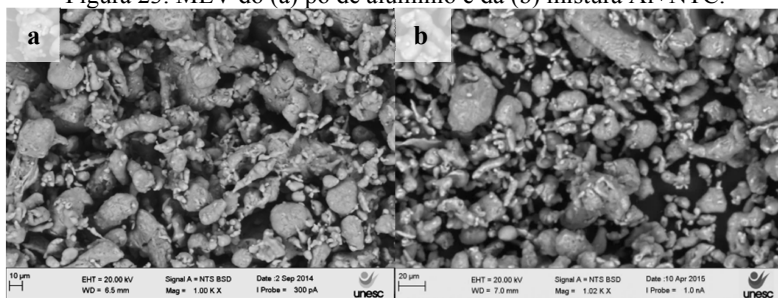
Figura 22. Distribuição do tamanho de partícula do Al puro e do Al+NTC.



Fonte: Autor (2015).

Apesar das diferenças encontradas nas análises de distribuição do tamanho de partícula, o pó de alumínio e a mistura Al+NTC possuem morfologias semelhantes, prevalecendo o aspecto irregular das partículas, tanto na sua forma quanto no tamanho. Isto pode ser observado nas imagens MEV da Figura 23.

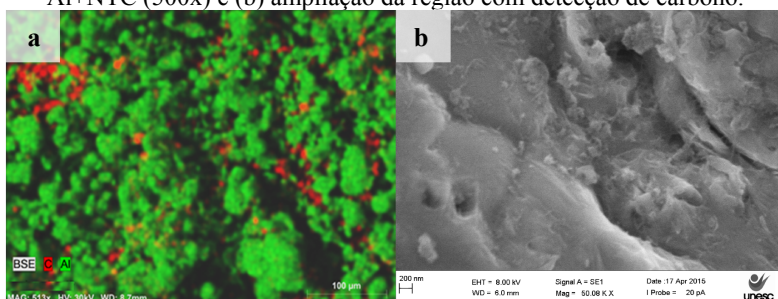
Figura 23. MEV do (a) pó de alumínio e da (b) mistura Al+NTC.



Fonte: Autor (2015).

Na Figura 24 é observada a dispersão dos nanotubos com pó de alumínio. Na imagem é possível observar aglomerados de NTC's (cor vermelha) ao redor dos grânulos de alumínio (cor verde), porém há uma grande área superficial de alumínio, livre de NTC's (Figura 24(a)). A Figura 24 (b) apresenta uma imagem ampliada onde é possível observar estruturas esbeltas, típicas dos NTC's, sobre a superfície de uma partícula de alumínio.

Figura 24. (a) Mapeamento por EDS de C – vermelho e Al – verde na mistura Al+NTC (500x) e (b) ampliação da região com detecção de carbono.



Fonte: Autor (2015).

O procedimento adotado para misturar Al+NTC não se mostrou eficiente, apesar de alguns nanotubos ficarem aderidos à superfície das partículas de alumínio. Ainda é possível observar aglomerados relativamente grosseiros. O método empregado envolveu apenas a dispersão dos NTC's que poderiam ocupar somente a área de superfície disponível nas partículas de alumínio. Esta área é relativamente pequena quando comparada à imensa área superficial dos NTC's e, portanto, a presença de aglomerados seria inevitável por este método. No entanto, era esperado que as dimensões destes aglomerados não fossem tão

grandes quanto às encontradas. Como a dispersão devido à exposição ao ultrassom de ponteira era visível, a etapa que provavelmente ocasionou a aglomeração dos NTC's foi a evaporação lenta do álcool. Isto porque, não foi utilizado nenhum método de filtração para retirada do excesso de solvente (álcool), que evaporou por um tempo de aproximadamente 2 horas. Isto deve ter contribuído para a reaglomeração dos NTC's, bem como a própria separação por diferença de densidade.

Este método foi semelhante ao utilizado por Simões et al. (2014) que mesmo utilizando um tempo maior de dispersão e filtração, também encontrou aglomerados de NTC's, porém com dimensões relativamente menores. Fator importante é que Simões et al. (2014) utilizou NTC's de paredes múltiplas que são maiores e mais fáceis de dispersar que os de paredes simples utilizados neste trabalho (ESAWI et al. 2011).

Destaca-se, entretanto, que este fator não prejudicou o objetivo deste trabalho, uma vez que o foco foi a avaliação do efeito da deformação em canal angular na dispersão destes NTC's no alumínio.

A densidade do pó de alumínio, mensurada com auxílio da técnica de picnometria a hélio, foi de $2,706 \pm 0,003 \text{ g/cm}^3$. Este valor está de acordo o reportado na literatura (ASM Vol 02, 2004) e foi o utilizado para os cálculos de densidade relativa dos corpos de prova compactados.

A técnica de picnometria a hélio não foi utilizada para realizar medições da densidade dos NTC's e da mistura Al+NTC, pois, a quantidade necessária para realizar o ensaio era maior do que o disponível para realização de todo o trabalho. Assim, a densidade dos NTC's foi estimada em $1,43 \text{ g/cm}^3$ (TJONG, 2013) e, conseqüentemente, a mistura Al+NTC tem densidade estimada em $2,69 \text{ g/cm}^3$.

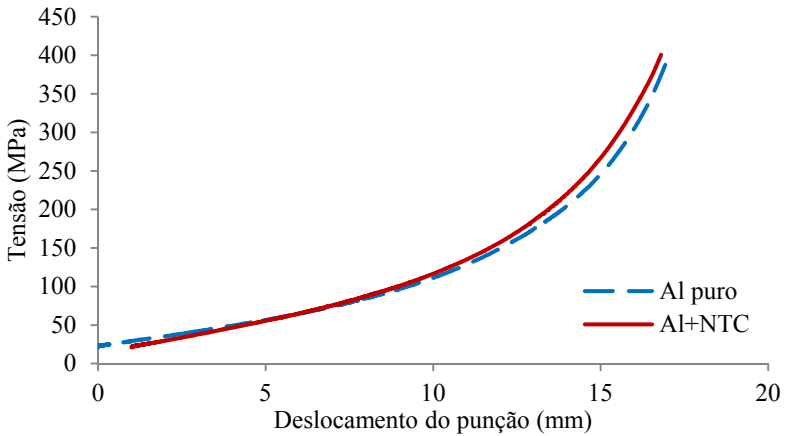
5.2 COMPACTAÇÃO

O comportamento apresentado na compactação das amostras do pó de Al puro e da mistura Al+NTC foi semelhante. A Figura 25 apresenta o comportamento na compactação das amostras. Este resultado pode ser relacionado com a semelhança encontrada na caracterização morfológica e da distribuição do tamanho de partículas destes materiais, aspectos fundamentais ao que concerne a compactação de pós.

Como pode ser observada na Figura 25, a amostra com NTC's apresentou um menor deslocamento do punção, possivelmente decorrente de sua presença. Os valores de densidade relativa das pré-

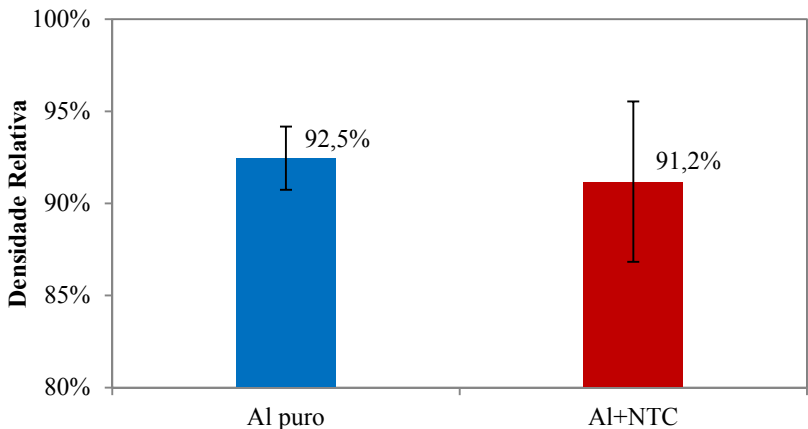
formas (Figura 26) indicam que, na média, a densidade relativa da mistura Al+NTC compactada foi menor que a do Al puro, o que está em concordância com o menor deslocamento do punção. Todavia, devido à variação dos valores (exibida pelo intervalo de confiança delimitado pelas barras de erro do gráfico) não há evidência estatística para que se possa afirmar que a presença de 0,75% de NTC's afeta o processo de compactação da amostra que o contém.

Figura 25. Comportamento da compactação das amostras de Al puro e Al+NTC.



Fonte: Autor (2015).

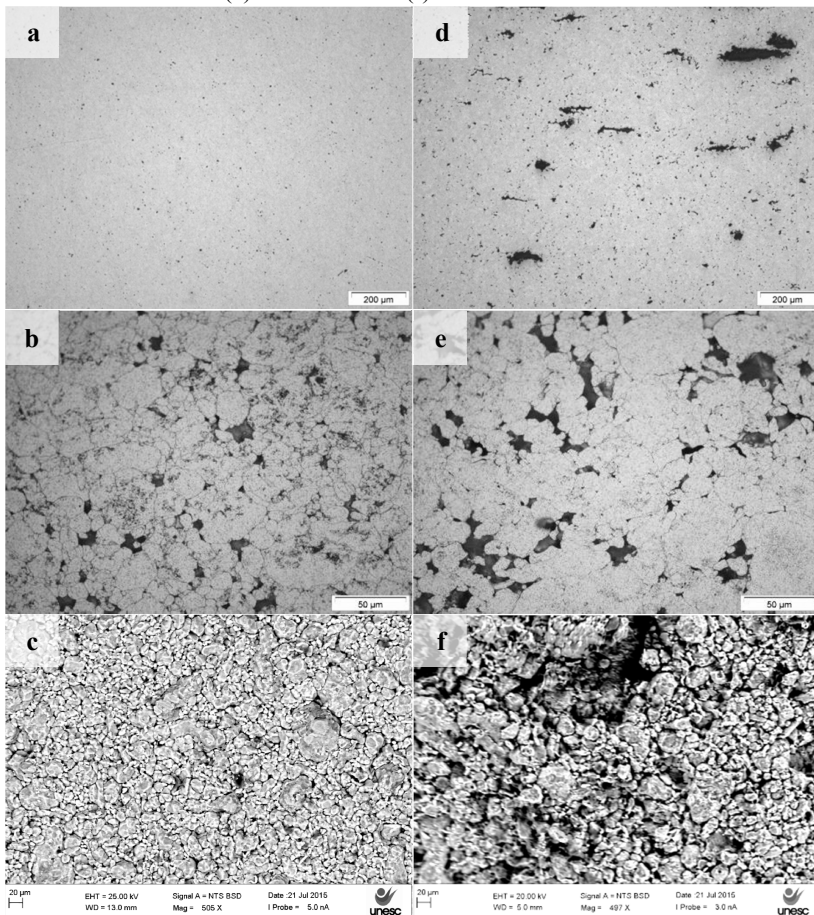
Figura 26. Densidade relativa das pré-formas compactadas de Al puro e Al+NTC.



Fonte: Autor (2015).

A Figura 27 exibe um quadro comparativo de micrografias da região central das amostras de alumínio puro e Al+NTC. Novamente, a presença de aglomerados de NTC's é evidente, alcançando dimensões de aproximadamente 200 μm . Nas amostras atacadas é possível perceber que as amostras com NTC's foram mais susceptíveis ao ataque, pois a penetração do reagente nos poros e nos aglomerados foi visualmente maior que nas amostras sem NTC's, reflexo de uma maior porosidade.

Figura 27. Micrografias das pré-formas compactadas de Al puro (a) MO não atacada, (b) MO atacada e (c) MEV da fratura. Al+NTC (d) MO não atacada, (e) MO atacada e (f) MEV da fratura.



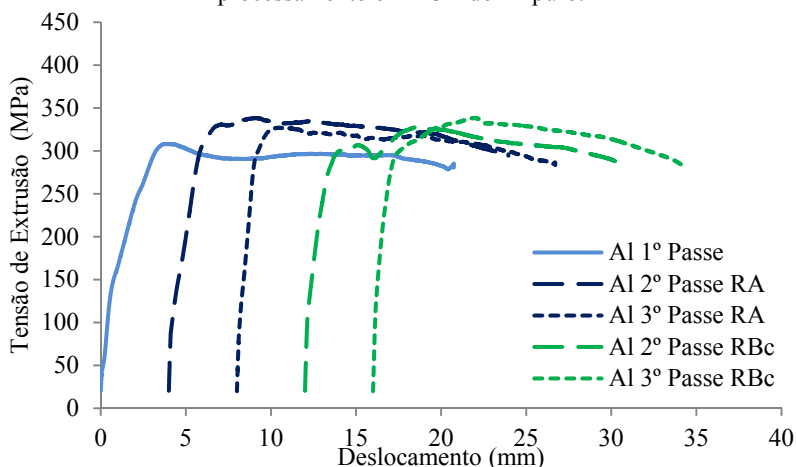
Fonte: Autor (2015).

O aspecto da fratura nas imagens MEV é intergranular, típico de materiais “verdes” compactados a frio. Ou seja, somente o processo de compactação não é suficiente para criar uma forte adesão dos grãos de alumínio. O processo mais comum para promover esta adesão é a sinterização (KWON et al., 2009), que envolve o aquecimento da amostra, a fim de que fenômenos de difusão sejam ativados pela alta temperatura, promovendo a densificação e aumento das propriedades mecânicas do material. Neste trabalho, não foram utilizados os benefícios da sinterização, pois, o objeto de estudo inicial era a obtenção de compósitos Al/NTC processados por ECA à temperatura ambiente.

5.3 PROCESSAMENTO DE EXTRUSÃO EM CANAL ANGULAR

Inicialmente foi realizada uma análise das tensões envolvidas durante o processamento por ECA sem contrapressão. As curvas carregamento x deslocamento são comumente utilizadas para controle do processamento em ECA (ALTAN et al., 2005). A Figura 28 exhibe essas curvas geradas a cada passe de extrusão em amostras de alumínio puro, nas duas rotas de deformação utilizadas (A e B_C – Ver Figura 11).

Figura 28. Curvas carregamento x deslocamento geradas durante o processamento em ECA do Al puro.

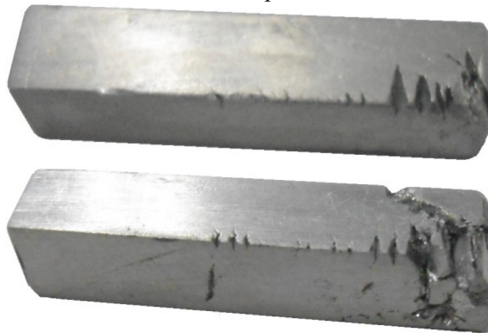


Fonte: Autor (2015).

As curvas para o 1º passe, 2º e 3º passes na rota A (sem rotação) exibem comportamento semelhante ao equacionado por Altan et al. (2005), ou seja, a carga aplicada tensiona o tarugo na matriz e a única

possibilidade de deformação do material é mover-se a longo do canal de saída. No início, a condição de atrito estático é predominante. Uma vez que o material começa a se mover, o atrito dinâmico prevalece, gerando um pico de carga no início da movimentação e uma diminuição aproximadamente constante até o fim do processamento. O fato das amostras processados pela rota B_C (rotação de 90° no mesmo sentido a cada passe) terem um comportamento ligeiramente diferente no início do processamento é porque os tarugos processados neste método apresentaram trincas no início da deformação. Estas trincas são provocadas pela interseção dos planos de cisalhamento originado pelo giro de 90° a cada passe. A Figura 29 exibe dois exemplos de tarugos de Al puro com três passes em rota B_C .

Figura 29. Trincas presentes nos tarugos de Al puro com 3 passes na rota B_C sem contrapressão.



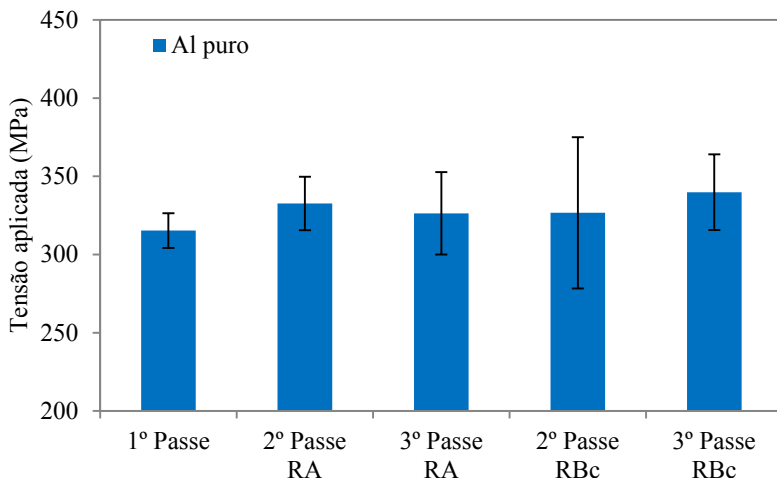
Fonte: Autor (2015).

Observa-se que para o 1º passe a inclinação da curva no início do carregamento é menor, isto aconteceu antes de atingir o pico de tensão gerado pelo atrito estático, possivelmente explicado pela diminuição da porosidade presente no corpo de prova somente compactado.

Outro fato interessante é o de que em todos os casos a tensão máxima durante a extrusão foi menor do que a tensão aplicada na compactação das pré-formas (400 MPa). A Figura 30 exibe as médias das tensões máximas aplicadas durante cada passe no processamento em ECA do Al puro. As barras de erro indicam o intervalo de confiança.

As discussões acerca da densificação do compósito de acordo com a quantidade de passes e a rota de extrusão utilizada serão realizadas posteriormente.

Figura 30. Média das tensões máximas aplicadas durante o processamento de Al puro em ECA.



Fonte: Autor (2015).

Para qualquer rota de extrusão utilizada, os dados obtidos não evidenciam um aumento significativo de tensão aplicada necessária para efetuar o passe de extrusão subsequente. Ou seja, a deformação gerada pelo cisalhamento do canal angular não provoca um endurecimento do alumínio puro, suficientemente elevado, para causar variação da tensão máxima aplicada durante o processo de extrusão.

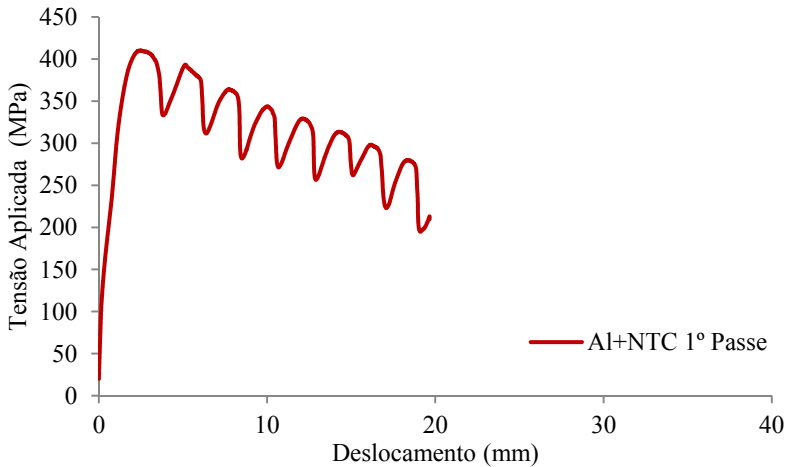
A mistura Al+NTC não apresentou uma deformação contínua ao longo do processo em ECA sem contrapressão, e isto aconteceu ainda no primeiro passe. A grande quantidade de defeitos fez com que não fosse possível a realização dos passes posteriores e culminou na exclusão das amostras de Al+NTC processados sem contrapressão.

A Figura 31 mostra a curva carregamento x deslocamento gerado na extrusão do espécime da Figura 32. Esta condição de fluxo descontínuo foi demonstrada por Segal (2004) e é atribuída a uma condição de baixo atrito, o que provoca uma zona de cisalhamento extremamente estreita e intensa, além da fraca condição de pressão hidrostática.

Para processos de ECA convencionais (onde não há paredes móveis) a condição de baixo atrito não é comum, pois mesmo utilizando os melhores lubrificantes algum contato é gerado. Adicionalmente, é difícil promover baixa fricção ao longo do chão do canal de saída

porque a grande pressão normal remove o lubrificante durante a extrusão (Segal, 2004). Sendo assim, a presença do chão móvel da matriz levou a imposições de deformações cisalhantes não suportáveis pelo tarugo compactado a partir da mistura Al+NTC. Um indício de uma fragilização causada pela dificuldade de coesão entre as partículas devido à presença dos aglomerados de NTC's na composição.

Figura 31. Curvas carregamento x deslocamento durante o processamento da mistura Al+NTC.



Fonte: Autor (2015).

Figura 32. Tarugo da mistura Al+NTC após o 1º passe de ECA sem contrapressão.



Fonte: Autor (2015).

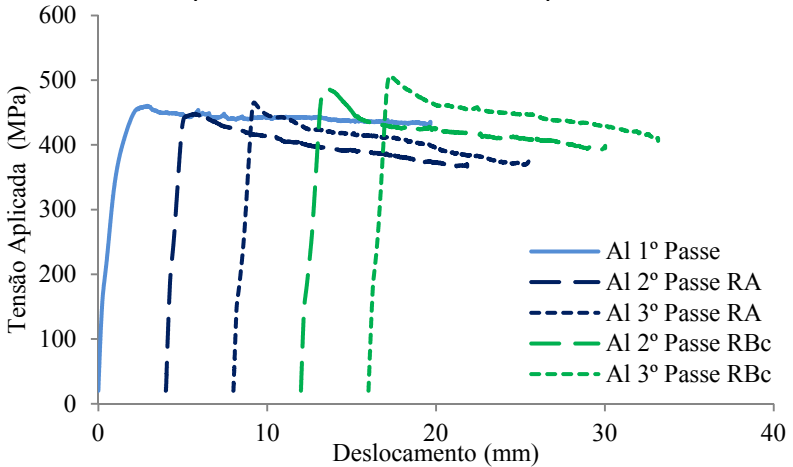
Este tipo de defeito é encontrado normalmente em materiais com resistência elevada e/ou processados a baixa temperatura. Lapovok et al. (2008), estudou uma liga de titânio que apresentou fratura semelhante. Segundo Lapovok, estes defeitos não são resultados de uma fratura clássica, pois não envolvem rompimento de ligação entre os átomos, mas a formação de deslocamentos macroscópicos através de interfaces não coesas entre partículas vizinhas. O cisalhamento acontece

periodicamente e a aproximadamente 45° do eixo do tarugo, o que remete a teoria de que o plano de cisalhamento gerado durante o processamento em ECA é igual à metade no ângulo formado entre os canais de entrada e saída da matriz de extrusão (SEGAL, 2004).

O comportamento durante extrusão em canal angular com contrapressão (ECA-CP) das amostras, tanto de alumínio puro (Figura 33) quanto da mistura Al+NTC (Figura 34), é semelhante às idealizadas por Altan et al. (2005) e já discutidas anteriormente.

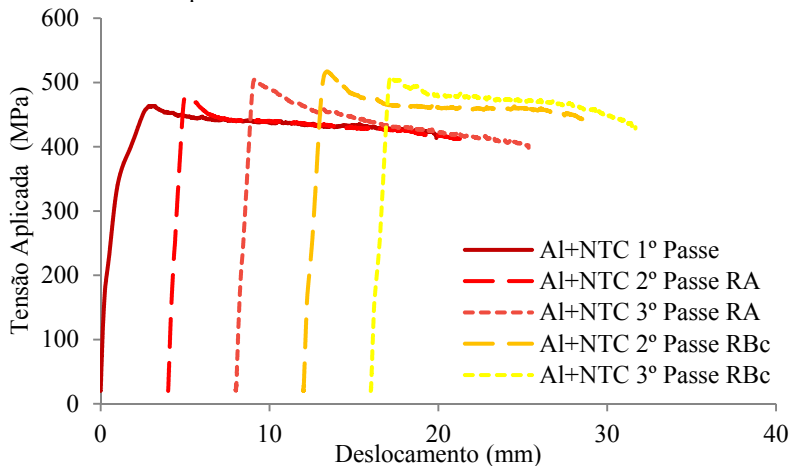
Comparando a tensão máxima aplicada nos processamentos de Al puro em ECA-CP (Figura 35 – barras azuis) com as mesmas amostras extrudadas sem contrapressão (Figura 30), pode-se afirmar que houve incremento de aproximadamente 50% (150 MPa) na tensão máxima aplicada necessária para a extrusão. O aumento da tensão era esperado visto que uma restrição ao movimento estava sendo imposta (65 MPa de contrapressão). A diferença entre contrapressão e aumento da tensão máxima aplicada é explicada pelos fenômenos de fricção entre material e matriz. De fato, a presença da contrapressão causa um aumento da pressão hidrostática imposta ao material, aumentando o módulo da tensão normal às paredes do canal e, conseqüentemente, incrementando a força de atrito.

Figura 33. Curvas carregamento x deslocamento geradas durante o processamento em ECA-CP de Al puro.



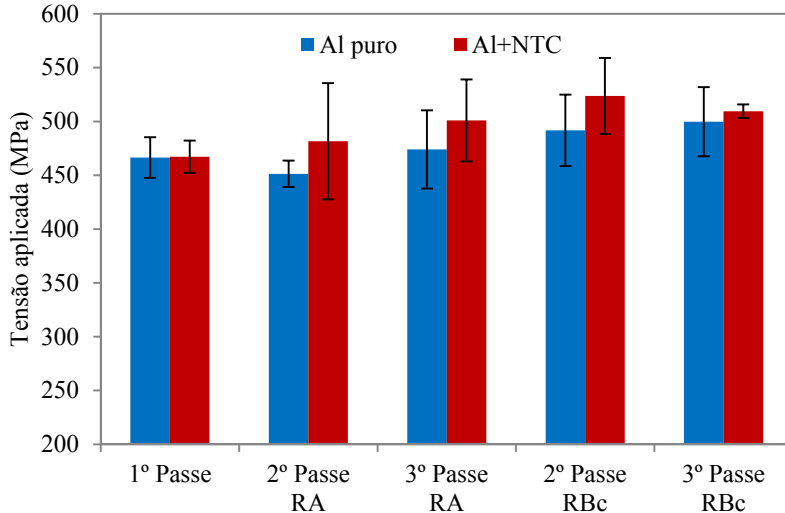
Fonte: Autor (2015).

Figura 34. Curvas carregamento x deslocamento geradas durante o processamento em ECA-CP de Al+NTC.



Fonte: Autor (2015).

Figura 35. Média das tensões máximas aplicadas durante o processamento de Al puro em ECA-CP.



Fonte: Autor (2015).

A Figura 35 também pode ser utilizada para comparar as médias das tensões máximas aplicadas durante os passes de extrusão das amostras de alumínio puro e Al+NTC. Com base na análise de variância

dos dados que originaram a Figura 35 é possível afirmar com 95% de confiança que a tensão máxima aplicada durante o processamento em ECA-CP é influenciada significativamente somente pela presença de NTC's e pela rota de extrusão utilizada ($p_{\text{valor}} < 0,05$).

A influência da presença de NTC's era esperada considerando a dificuldade encontrada no processamento sem a utilização da contrapressão. As amostras Al+NTC necessitaram, em média, de uma tensão máxima aplicada durante ECA-CP 5% maior do que as amostras de Al puro, aproximadamente 25 MPa. A origem deste aumento de tensão é um somatório do endurecimento da matriz de alumínio e uma tensão extra, necessária para desaglomerar os NTC's. No entanto, graças à presença da contrapressão, que impôs elevada pressão hidrostática suprimindo a propagação de trincas, as amostras com NTC's foram processadas sem fraturar e com densidade elevada se comparadas a outros processos convencionais.

Comparando as rotas A e B_C quanto à tensão máxima aplicada, é verificado que há um aumento médio de aproximadamente 6 % para as amostras com rotação (B_C). A orientação causada na microestrutura após um passe de extrusão impõe dificuldades para realização do passe subsequente, sobretudo para as amostras com rotação de 90°, pois, a mudança do plano de cisalhamento e dos sistemas de escorregamentos faz com que estes sejam interseccionados pelo cisalhamento imposto na matriz de ECA.

5.4 CONSOLIDAÇÃO POR ECA

A Figura 36 e a Tabela 04 exibem a densidade relativa dos corpos de prova em função do número de passes de extrusão, utilização de contrapressão, presença de NTC e para as amostras com 3 passes o tipo de rotação.

Para a amostra de alumínio puro extrudado sem contrapressão, uma elevada densidade (>95%) é encontrada logo após o primeiro passe. O incremento de densidade foi de 5,31%. Os passes sequenciais em RA (sem rotação) promovem a densificação, mas em menor escala, atingindo uma densidade 98,71 % após o terceiro passe. Para as amostras com rotação RB_C, a presença de defeitos macroscópicos já mencionados faz com que o método utilizado para realização das medidas de densidade seja falho e impedem uma comparação confiável. Todavia, analisando as amostra com 3 passes RB_C em ECA-CP, que não possuem estes defeitos, e comparando com as amostras com 3 passes RA em ECA-CP não é possível afirmar que há alguma diferença entre as

densidades devido à rota utilizada. E esta conclusão independe da presença de NTC's.

A presença de NTC's, como ocorreu na compactação, dificultou a densificação dos tarugos durante o processamento em ECA-CP. Se comparado às amostras de Al puro processadas nas mesmas condições, a diferença de densidade relativa foi 0,97 % a menos para 1 passe e em torno de 0,5 % para 3 passes. Esta diminuição da diferença é explicada pela “saturação” na densificação que para amostra de Al puro é alcançada logo no primeiro passe (99,00%).

Figura 36. Densidade relativa das amostras de acordo com a composição e processamento.

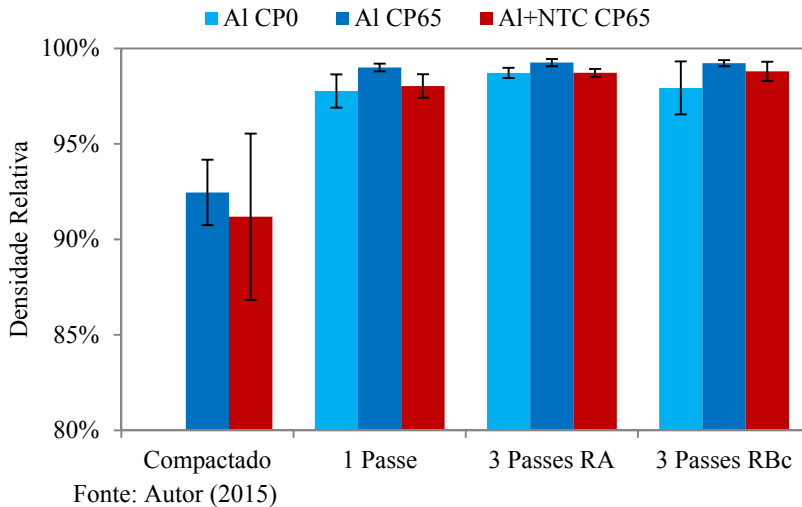


Tabela 04. Densidade relativa das amostras.

Parâmetros de extrusão		Densidade Relativa (%)	
Processamento	Contrapressão (MPa)	Al puro	Al+NTC
Compactado	-	92,5%	91,2%
1 Passe	0	97,8%	X
3 Passes RA	0	98,7%	X
3 Passes RB _C	0	97,9%	X
1 Passe	65	99,0%	98,0%
3 Passes RA	65	99,3%	98,7%
3 Passes RBc	65	99,2%	98,8%

Fonte: Autor (2015).

Os mecanismos de densificação durante o processo de ECA, e outros processos na fase inicial, envolvem complexas interações entre deformações - e restrições à deformação - de partículas vizinhas e conseqüentemente um aumento da área interfacial de contato (LAPOVOK et al., 2008). Na ECA, a presença da intensa tensão cisalhante promove e favorece mecanismos como os de fragmentação localizada, travamento mecânico, realinhamento de partículas e movimentação de partículas maiores facilitada pela intensa deformação de partículas menores. XU et al. (2009) destaca que a deformação cisalhante, ao mudar a geometria das partículas, promove a exposição de superfícies limpas (sem a presença da camada nanométrica de Al_2O_3) o que facilita a adesão entre as partículas de alumínio. Estes mecanismos, operantes à temperatura ambiente, e o próprio plano de tensão cisalhante causam mudanças na geometria do poro (para elipsoidal) e uma favorável orientação que permite o caldeamento devido à ação da pressão hidrostática do sistema.

5.5 MICROESTRUTURA

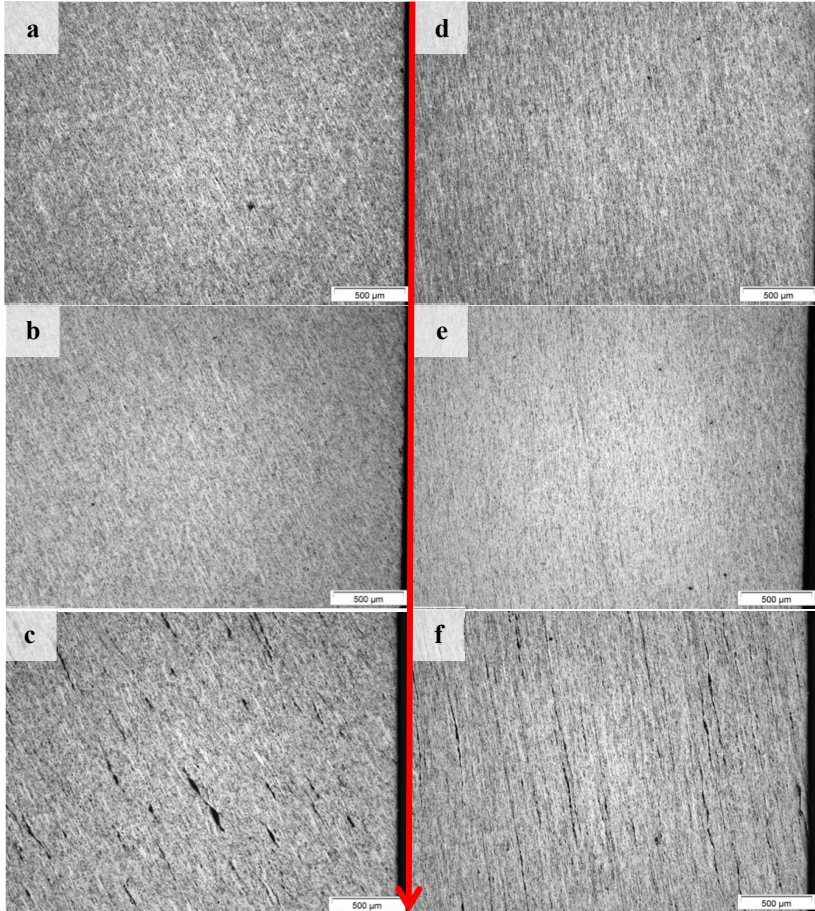
As imagens da Figura 37 demonstram o alinhamento microestrutural pela ação de passes de ECA sem rotação do tarugo (rota A), ou seja, deformações incrementais. Independentemente da presença de contrapressão (CP0 – sem contrapressão e CP65 com contrapressão de 65 MPa) e/ou NTC o alinhamento da estrutura imposta pelo canal angular é a mesma. A seta vermelha indica o sentido do canal de saída da ECA após o último passe. Considerando o eixo da amostra, o ângulo do alinhamento é de aproximadamente 27° para amostras com 1 passe e 10° para amostra com 3 passes (rota A).

Segundo o relatado por Hasani et al. (2008) a presença da contrapressão deveria provocar maiores modificações na deformação imposta pelo canal angular. No entanto, a contrapressão utilizada por Hasani foi de 200 MPa em um molde convencional onde as condições de atrito são demasiadamente maiores quando comparadas à matriz utilizada neste trabalho, e o próprio módulo da contrapressão utilizado foi de somente 65 MPa, não sendo verificada presença de zona morta e dando base para assumir a situação de cisalhamento simples imposta pelo canal.

Observa-se que todas as microestruturas são homogêneas, mesmo para aquelas que apresentam aglomerados de NTC's, foi avaliado que estes estão relativamente dispersos por toda amostra. Esta homogeneidade é característica da região central da amostra (onde

foram realizadas as capturas das imagens), pois, ao analisar o começo e o fim do tarugo percebem-se regiões que não foram expostas ao cisalhamento imposto pelo canal angular devido à geometria do mesmo.

Figura 37. Microscopia óptica de amostras com 1 passe (a) Al CP0, (b) Al CP65 (c) Al+NTC CP65 e 3 passes rota RA (d) Al CP0 (e) Al CP65 (f) Al+NTC CP65.

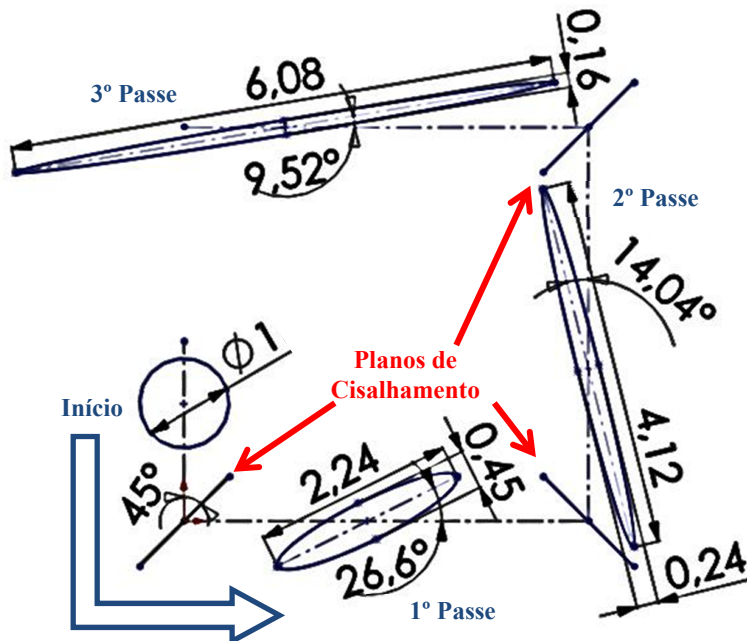


Fonte: Autor (2015).

Na rota A a amostra não sofre rotação e desta forma, a cada novo passe, a deformação da estrutura do material é incrementada. Isto fica evidente ao analisar a deformação de um elemento cilíndrico exposto ao canal angular com a geometria utilizada neste trabalho (Figura 38). Esta

análise está baseada nos estudos de Iwahashi et al. (1996) e considera as deformações geradas por tensão cisalhante simples durante a passagem pelo canal angular.

Figura 38. Deformação de um elemento esférico durante os passes de ECA.



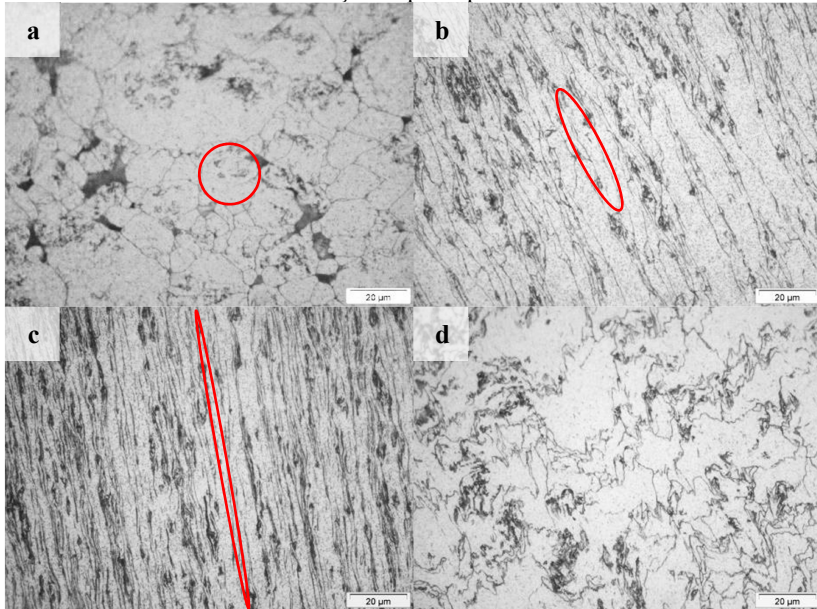
Fonte: Autor (2015).

As micrografias da Figura 39 exemplificam como as deformações impostas pela matriz de ECA utilizada foram condizentes com os princípios de Iwahashi et al. (1996).

Como pode ser observada para o alumínio puro processado sem contrapressão a microestrutura é extremamente modificada pelo processamento em ECA. Inicialmente (Figura 39 (a)), na amostra somente compactada, a micrografia exibe grãos predominantemente equiaxiais – representados pelo círculo vermelho – além de porosidade relativamente elevada. Após o 1º passe (Figura 39 (b)) é possível observar um forte alinhamento da estrutura, com grãos elípticos e direcionados a aproximadamente 27° do sentido de extrusão, o detalhe em vermelho mantém as relações descritas na Figura 38 e comprova como o modelo é válido para as condições deste trabalho, e como

esperado pelos resultados de densidade não é possível observar a presença significativa de poros na região analisada.

Figura 39. Microscopia óptica das amostras CP0 (a) Al compactada, (b) Al 1 Passe, (c) Al 3 Passes RA e (d) Al 3 Passes RB_C. Os detalhes esquematizam a deformação imposta pela ECA.



Fonte: Autor (2015).

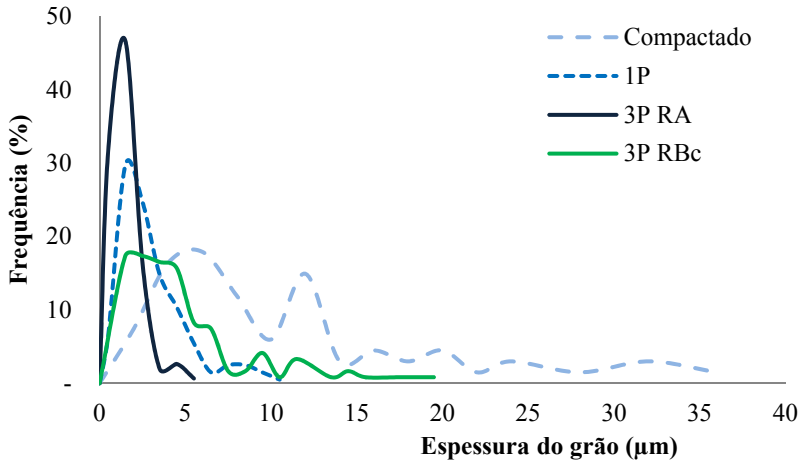
Depois do 3º passe, a microestrutura é extremamente alinhada, com grãos alongados com ângulo de $\sim 10^\circ$. Assim conclui-se que com aumento do número de passes na rota A, sem rotação, há uma tendência de que a direção do alinhamento causado pelo plano de cisalhamento seja paralela ao eixo do tarugo no canal de saída da matriz. Novamente, a elipse agora apresentando uma elevada razão de aspecto, 37, demonstra relativamente bem a deformação gerada nos 3 passes. É possível perceber claramente a diminuição de espessura dos grãos, apenas considerando as mudanças de sua forma, outrossim, um refinamento adicional graças à evolução de contornos de baixo ângulo para de alto ângulo é esperado conforme predições de Li et al. (2014).

Para as amostras com rotação a cada passe RB_C, (Figura 39 (d)) não é perceptível um refino tão acentuado após três passes, mas a consolidação e distorção da microestrutura são evidentes. Essa

microestrutura é gerada devido às deformações não uniformes durante a intersecção dos planos de cisalhamentos além da deformação redundante nas quais a amostra é exposta (SEGAL, 2004).

A Figura 40 exibe a frequência percentual e a espessura de grão de alumínio média encontradas nas micrografias da Figura 39.

Figura 40. Frequência de espessuras de grão encontradas no Al puro em função do processamento em ECA.



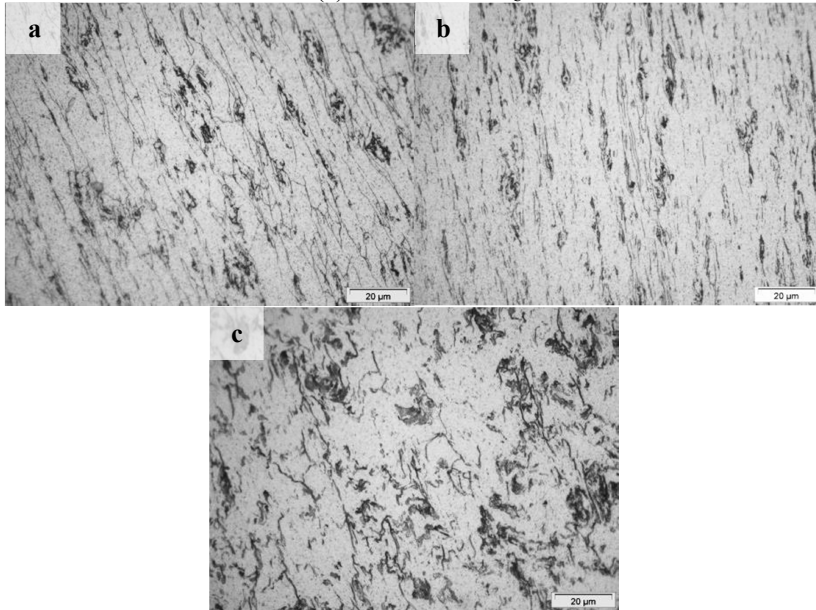
Amostra	Média	Int. conf. $\alpha_{0,05}$
Al Compactado	10,8	$\pm 1,9$
Al CP0 1P	3,1	$\pm 0,3$
Al CP0 3P RA	1,5	$\pm 0,2$
Al CP0 3P RBc	5,0	$\pm 0,7$

Fonte: Autor (2015).

Os valores encontrados são compatíveis com a análise esquemática. Isto é, a diminuição da espessura do grão com o número de passes de ECA devido à mudança da forma do grão inicial equiaxial (esfera) para estruturas extremamente alongadas (elipse). A espessura média que inicialmente era de 10,8 μm e com elevada dispersão dos dados para a amostra compactada, após 3 passes RA diminui para 1,5 μm com baixa dispersão.

Para as amostras de Al puro processadas com contraressão (Al CP65) é possível observar um comportamento semelhante ao das amostras processadas sem contraressão. A Figura 41 exibe as micrografias destas amostras.

Figura 41. Microscopia óptica das amostras (a) Al CP65 1P, (b) Al CP65 3P RA e (c) Al CP65 3P RB_C.

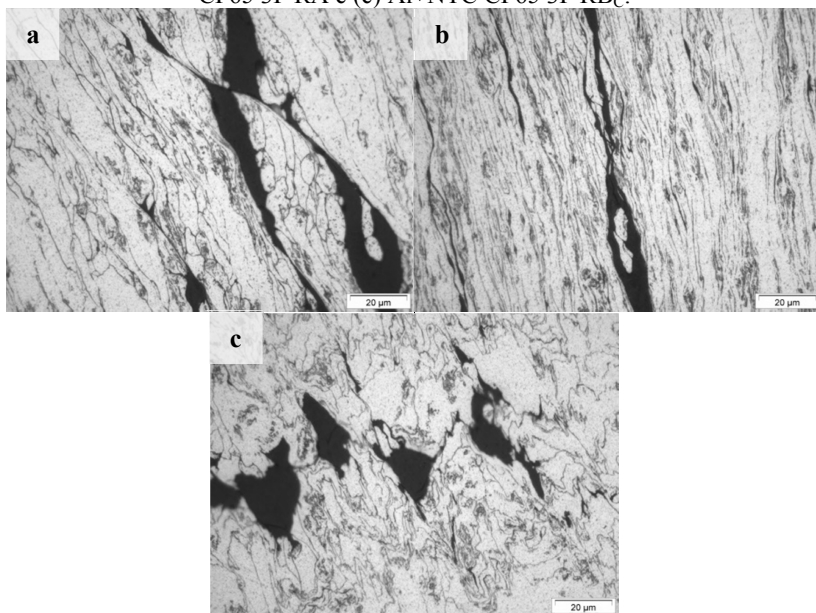


Fonte: Autor (2015).

A presença dos aglomerados de NTC's não modificou as características microestruturais da matriz de alumínio, como é possível observar na Figura 42. Ainda, a aplicação de passes de ECA sem rotação da amostra (RA) promoveu tanto o alinhamento dos grãos da matriz de alumínio na direção da extrusão quanto o alinhamento dos aglomerados de NTC's. O refinamento dos aglomerados de NTC's aconteceu de forma semelhante ao refinamento do grão, ou seja, com o aumento do número de passes os aglomerados de NTC's tiveram sua forma alongada conforme análises anteriores. No entanto, a deformação imposta pelo canal angular aos aglomerados de NTC's não apenas mudou sua forma, mas foi capaz de ocasionar o cisalhamento dos aglomerados a ponto de desfragmentá-los. Observa-se que a desfragmentação dos aglomerados aconteceu ora pela ação de “corte” do plano de cisalhamento imposto pelo canal angular como pode ser observado na Figura 42 (a), ora pela ação da própria matriz de alumínio que causa o “estrangulamento” dos aglomerados durante a deformação. Ambos os fenômenos promovem a dispersão e um refinamento adicional dos aglomerados de NTC's.

A dispersão dos aglomerados com a ação do cisalhamento imposto pelo canal angular se torna mais evidente quando a rota B_C é utilizada (Figura 42 (c)). Isto porque, a rotação de 90° a cada passe, faz com que estes aglomerados sejam expostos a um plano de cisalhamento perpendicular ao plano de cisalhamento do passe anterior, este “corte” dos aglomerados é acompanhado pela deformação da matriz que separa as partes que constituíam o aglomerado de NTC's.

Figura 42. Microscopia óptica das amostras (a) Al+NTC CP65 1P, (b) Al+NTC CP65 3P RA e (c) Al+NTC CP65 3P RB_C.



Fonte: Autor (2015).

5.6 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

A análise da influência dos parâmetros de ECA e da presença de NTC's nas propriedades mecânicas do tarugo consolidado foi realizada por meio de ensaios de dureza por microindentação Vickers e resistência à ruptura por flexão.

A Tabela 05 expõe os resultados de dureza por microindentação Vickers. As medições foram realizadas na direção transversal ao eixo dos tarugos.

Tabela 05. Microdureza transversal dos tarugos processados por ECA.

Parâmetros de extrusão		Dureza Vickers (kgf/mm ²)	
Processamento	Contrapressão (MPa)	Al puro	Al+NTC
Compactado*	-	34,3 ± 3,6	33,2 ± 3,3
1 Passe	0	56,6 ± 0,5	X
3 Passes RA	0	57,4 ± 0,8	X
3 Passes RB _C	0	57,8 ± 0,6	X
1 Passe	65	58,8 ± 0,5	54,1 ± 1,1
3 Passes RA	65	57,2 ± 0,6	55,5 ± 1,0
3 Passes RB _C	65	58,5 ± 0,5	58,1 ± 0,9

*10 medidas.

Fonte: Autor (2015).

Considerando as amostras à base de alumínio puro nota-se que há um incremento de 65% na dureza transversal do tarugo logo após o primeiro passe de ECA sem contrapressão, e este aumento é de ~71% quando utilizada contrapressão. Porém, a realização de passes subsequentes, independente da rota utilizada para tal, não modifica significativamente o valor de dureza encontrada. Os resultados observados são coerentes com aqueles observados para densidade e justificam que maiores resistências são conseguidas nos corpos de prova mais bem consolidados. Ou seja, a consolidação da amostra foi mais influente na microdureza transversal apresentada pelo tarugo do que a deformação causada pelo canal angular.

Após o 1º passe em ECA-CP as amostras com NTC's apresentaram um aumento de dureza próximo a 63%. Embora este valor seja expressivo, quando comparado ao alumínio puro processado nas mesmas condições os valores de dureza são mais baixos. Durante as medições não foram privilegiadas áreas que não possuísem aglomerados de NTC's. Assim, considerando que a diagonal da indentação media em torno de 40 µm e havia aglomerados de NTC's com dimensões similares e distribuídos por toda amostra, o indentador Vickers penetrou inclusive nestes aglomerados, que são relativamente "moles" e causaram diminuição no valor de dureza e aumento no desvio dos dados. O tarugo de Al+NTC que apresentou microdureza similar às amostras de Al puro foi aquele processado com rotação, possivelmente pela maior dispersão dos aglomerados de NTC's.

O comportamento das amostras durante o ensaio de ruptura à flexão é exibido por meio de curvas tensão x deflexão. A Figura 43 mostra estas curvas para os ensaios realizados, para facilitar a visualização, as curvas foram separadas em três grupos de acordo com a presença de NTC's e a utilização de contrapressão durante o processamento em ECA.

Como não foi realizada nenhuma preparação especial dos tarugos para os ensaios de flexão, apenas as faces foram lixadas, o teste serviu para avaliar a resistência do produto (tarugo) e análise da falha.

Observa-se que para todos os grupos há um aumento considerável da resistência à ruptura por flexão com o aumento do número de passes de extrusão. Inicialmente, os tarugos apenas compactados exibem tensão de ruptura abaixo de 15 MPa, valor esperado visto que a presença de porosidade era próxima a 10% e não houve forte coesão entre as partículas do pó. Após o primeiro passe, o cisalhamento imposto pelo canal angular deforma as partículas e os poros em estruturas alongadas que facilitam o caldeamento das partículas por ação da pressão hidrostática, assim os tarugos adquirem uma densidade relativamente alta (e porosidade baixa) resultando em um aumento da resistência à ruptura por flexão, os valores podem ser observados na Tabela 06.

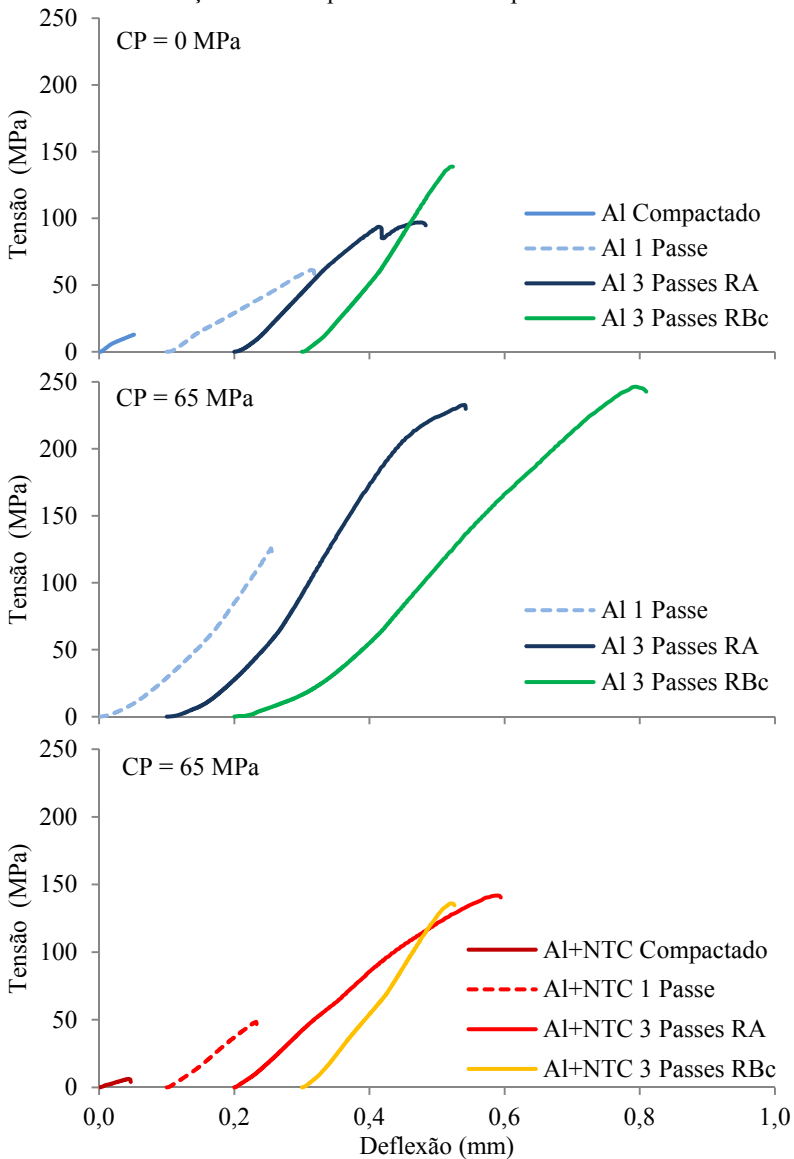
Tabela 06. Resistência à ruptura por flexão dos tarugos.

Parâmetros de extrusão		Resistência à ruptura por flexão (MPa)	
Processamento	Contrapressão (MPa)	Al puro	Al+NTC
Compactado	-	13	6,5
1 Passe	0	65	X
3 Passes RA	0	100	X
3 Passes RB _C	0	142	X
1 Passe	65	127	49
3 Passes RA	65	236	142
3 Passes RB _C	65	248	137

Fonte: Autor (2015).

Passes adicionais promovem o aumento da resistência mecânica dos tarugos. Com três passes tiveram uma resistência à ruptura por flexão cerca de duas vezes maior do que as com apenas um passe. Sendo

Figura 43. Comportamento tensão x deflexão durante o ensaio de ruptura à flexão. As curvas estão separadas de acordo com a presença de NTC's e a utilização de contrapressão durante o processamento.



Fonte: Autor (2015).

que, não houve grande influência da rota (A ou B_C) utilizada. Ou seja, quando um passe subsequente é realizado o tarugo é novamente exposto ao cisalhamento e à ação da pressão hidrostática, causando uma densificação adicional, mas principalmente aumentando a coesão entre as partículas. Além disso, a cada passe de extrusão a deformação é incrementada, contribuindo para o aumento da resistência tanto pelo aumento da densidade de discordância quanto pela diminuição do tamanho de grão dos tarugos.

A presença da contrapressão de 65 MPa durante o processamento aumenta a pressão hidrostática do sistema e promove ainda mais o caldeamento e adesão entre as partículas causando uma grande coesão. Tanto que, as amostras de alumínio puro processadas em ECA-CP foram as que apresentaram maior resistência à ruptura por flexão, chegando a um valor de 248 MPa para a amostra com três passes na rota B_C.


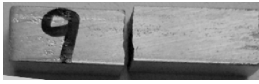


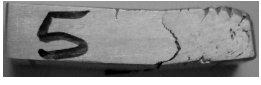
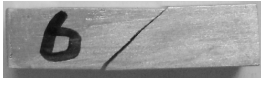
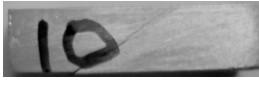
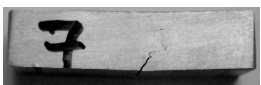


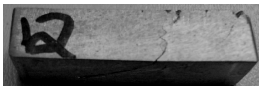
A presença de NTC's diminuiu a resistência à ruptura por flexão se comparada às amostras de alumínio puro processadas nas mesmas condições. Os aglomerados de NTC's atuaram como concentradores de tensão, fazendo com que menos energia fosse necessária para abertura e propagação de trincas, e assim diminuindo a resistência à ruptura por flexão.

A Tabela 07 exhibe fotografias dos tarugos após o ensaio de ruptura por flexão. Analisando a falha dos tarugos processados por ECA é possível observar que para os tarugos de alumínio puro com 1 passe a propagação da trinca ocorreu em um ângulo de ~45°, isto é evidência de que o defeito que atuou como concentrador de tensão e iniciou a trinca é oriundo de microtrincas geradas durante o cisalhamento imposto pelo canal angular. Para os tarugos com NTC's a trinca ocorreu a um ângulo de ~27°, ou seja, na direção do alinhamento da microestrutura (grãos, poros e aglomerados), o que indica que os aglomerados atuaram como fortes concentradores de tensão e iniciadores de trinca.

Para as amostra com três passes na rota A, a fratura ocorreu pela ruptura da estrutura alongada e/ou “desplacamento” da mesma, semelhante às fraturas presentes em materiais multicamadas. Isto foi evidenciado pelo comportamento no ensaio de flexão, onde o equipamento parava o ensaio antes mesmo de romper o corpo de prova por completo. A deformação incremental, consequência da rota A, casou grande alinhamento da microestrutura perpendicular ao esforço aplicado durante a flexão e os contornos de grão atuaram, possivelmente, como dissipadores de energia frente à propagação da trinca.

Os tarugos produzidos com rotação B_C apresentaram fratura com trincas na direção de alinhamento originado no segundo passe de extrusão, diferente das amostras com deformação incremental (deformação na mesma direção). O giro de 90° a cada passe resulta em deformação redundante já que o terceiro passe reduz o alinhamento causado pelo primeiro e o quarto passe reduz a deformação do segundo passe (ver Figura 12). Como apenas três passes foram realizados, o alinhamento da microestrutura, e dos defeitos, tinha a direção originada pelo segundo passe de extrusão.

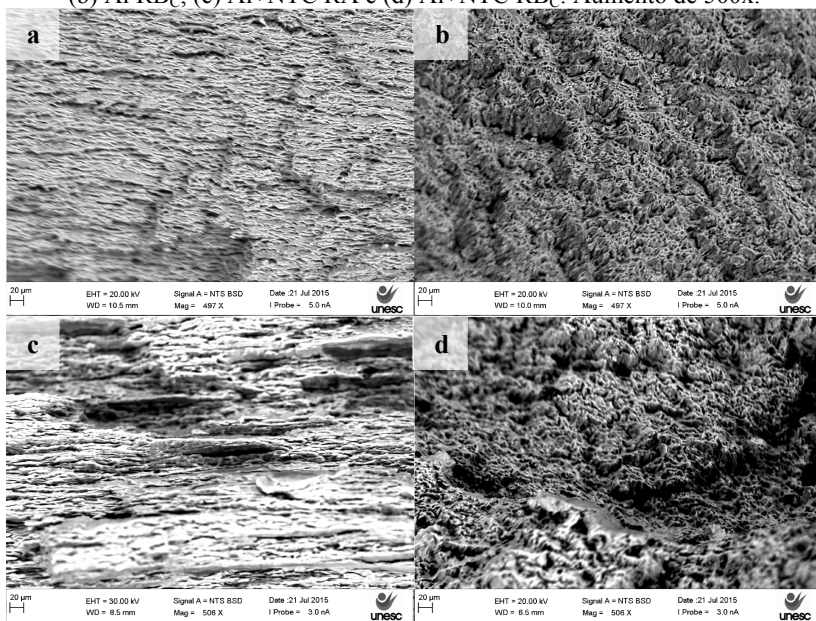
Tabela 07. Fotografia dos tarugos após ensaio de resistência a ruptura por flexão.

Parâmetros de extrusão		Ruptura por flexão	
Processamento	CP (MPa)	Al puro	Al+NTC
Compactado	-		
1 Passe	0		X
3 Passes RA	0		X
3 Passes RB_C	0		X
1 Passe	65		
3 Passes RA	65		
3 Passes RB_C	65		

Fonte: Autor (2015).

As imagens MEV que compõe a Figura 44 são da superfície da fratura de tarugos rompidos por uma carga de impacto. Observa-se o alinhamento causado na microestrutura provocado pelos 3 passes na rota A (Figura (a) e (c)). E na rota B_C (Figura (b) e (d)), a fratura não apresenta alinhamento dos grãos. A presença de aglomerados de NTC's resulta em uma superfície com maior desnível, possivelmente pela maior quantidade de defeitos presentes. Avalia-se que, diferente da fratura das pré-formas (ver Figura 27), as fraturas ocorreram de maneira intragranular, com certa ductilidade durante a fratura dos grãos.

Figura 44. MEV da fratura nos tarugos com 3 passes em ECA-CP. (a) Al RA (b) Al RB_C, (c) Al+NTC RA e (d) Al+NTC RB_C. Aumento de 500x.



Fonte: Autor (2015).

6 CONCLUSÃO

A deformação plástica severa produzida pela extrusão em canal angular é um método eficiente para consolidação de pó de alumínio puro e o pó da mistura Al+NTC. A pressão hidrostática presente durante o processamento em ECA e a deformação da microestrutura provocada pelo cisalhamento possibilitam o caldeamento das partículas. Assim, a diminuição da porosidade e o aumento da coesão promovem significativa consolidação do material.

A influência do número de passes de extrusão depende da rota de extrusão escolhida. Neste trabalho foi verificada a influência das rotas A e B_C na microestrutura dos grãos de alumínio bem como na dispersão dos aglomerados de NTC's.

Ao utilizar a rota A, a deformação microestrutural do material é incrementada a cada passe, criando uma estrutura de grãos e defeitos muito alongados. A mudança microestrutural está de acordo com os princípios de deformação por cisalhamento simples apresentados na literatura. O alongamento e diminuição da espessura do grão ocorrem devido à passagem pelo canal angular. A orientação dos grãos tende a acontecer em uma direção paralela ao eixo do tarugo conforme se aumenta o número de passes. Sobre os aglomerados de NTC's, o alongamento promove a dispersão por meio do cisalhamento do canal e da estrição dos mesmos.

Utilizando a rota B_C, a intersecção dos planos de cisalhamento provoca intensas distorções nos contornos de grão devido às deformações não uniformes. Os aglomerados de NTC's são divididos/separados pela ação da intersecção dos planos de cisalhamento, causando um aumento na sua dispersão.

A utilização da contrapressão de 65 MPa causou um aumento considerável na resistência dos tarugos, e foi fator indispensável para a sua produção a partir da mistura Al+NTC. Estes efeitos são devido ao aumento da pressão hidrostática do sistema, fato que favorece o caldeamento das partículas, favorecendo a consolidação dos mesmos.

Por fim, destaca-se que o procedimento de sonificação/evaporação do álcool, inicialmente utilizado para misturar os NTC's às partículas de alumínio não foi eficiente, visto que possibilitou a reaglomeração de NTC's. Estes aglomerados, com dimensões relativamente grandes, não contribuíram com o potencial de endurecimento da matriz de alumínio.

REFERÊNCIAS

- ABAL. A sustentabilidade da indústria brasileira do alumínio / Confederação Nacional da Indústria. **Associação Brasileira do Alumínio**. – Brasília: CNI, 2012
- ABBASIPOUR B., NIROUMAND B., MONIR VAGHEFI S. M. **Compcasting of A356-CNT composite**. Trans. Nonferrous Met. Soc. China 20 (2010) 1561–1566
- ALTAN B.S., PURCEK G., I. **An upper-bound analysis for equal-channel angular extrusion**. Journal of Materials Processing Technology 168 (2005) 137–146
- ARIK H. **Effect of mechanical alloying processo n mechanical properties of α -Si₃N₄ reinforced aluminum-based composite materials**. Materials and Design 29 (2008) 1856-1861
- ASM HANDBOOK. Vol 2, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials Heat Treating. **ASM International The Materials Information Company**, 2004
- ASM HANDBOOK. Vol. 09 Metallography and Microstructures. **ASM International The Materials Information Company**, 2004
- ASTM. American Society For Testing And Materials ASTM E855(1998), **Standard Test Methods for Bend Testing of Metallic Flat Materials for Spring Applications Involving Static Loading**. Annual Book of ASTM. Vol 03.01 (1998)
- BAKSHI S. R., AGARWAL A. **An analysis of the factors affecting strengthening in carbon nanotube reinforced aluminum composites**. Carbon 49 (2011) 533–544
- BIDULSKÁ J., et al. **Influence of ECAP-Back Pressure on the Porosity Distribution**. Acta Physica Polonica A 117 (2010) 864-868
- CI L., RYU Z., JIN-PHILLIPP N. Y., RUHLE M. **Investigation of the interfacial reaction between multi-walled carbon nanotubes and aluminum**. Acta Materialia 54 (2006) 5367–5375
- DENG C. F., et al. **Preparation and characterization of carbon nanotubes/aluminum matrix composites**. Mater Lett 2007;61:1725–8.

DERAKHSHANDEH H. R., JAHROMI A. J. **An investigation on the capability of equal channel angular pressing for consolidation of aluminum and aluminum composite powder.** *Materials and Design* 32 (2011) 3377–3388

DJAVANROODI F., et al. **Designing of ECAP parameters based on strain distribution uniformity.** *Materials International* 22(5) (2012) 452–460

ESAWI A. M. K., MORSI K. **Dispersion of carbon nanotubes (CNTs) in aluminum powder.** *Composites A38* (2007) 646–50.

ESAWI A. M. K., MORSI K., SAYED A., TAHER M., LANKA S. **The influence of carbon nanotube (CNT) morphology and diameter on the processing and properties of CNT-reinforced aluminium composites.** *Composites: Part A* 42 (2011) 234–243

ESPÓSITO I M. **Caracterização e cinética de recristalização da liga de alumínio 6063 após tratamentos termomecânicos.** Dissertação IPEN (USP) São Paulo 2006

GOUSSOUS S., XU W., WU X., XIA K. **Al-C nanocomposites consolidated by back pressure equal channel angular pressing.** *Composites Science and Technology* 69 (2009) 1997–2001

HAASE M., et al. **Improving mechanical properties of chip-based aluminum extrudates by integrated extrusion and equal channel angular pressing (iECAP).** *Materials Science and Engineering A* 539 (2012) 194–204

HANNA J. A., BAKER I. **Effects of confining pressure on flaw formation during the consolidation of ductile powders by angular extrusion.** *Materials Science and Engineering A* 536 (2012) 24–32

HASANI A., LAPOVOK R., TOTH L.S., MOLINARI A. **Deformation field variations in equal channel angular extrusion due to back pressure.** *Scripta Materialia* 58 (2008) 771–774

IWAHASHI Y., WANG J., HORITA Z., NEMOTO M., LANGDON T.G. **Principle of equal-channel angular pressing for the processing of ultrafine grained materials.** *Scripta Materialia* 35-2 (1996) 143-146

IWAHASHI Y., HORITA Z., NEMOTO M., LANGDON T.G. **An investigation of microstructural evolution during equal-channel angular pressing.** *Acta Materialia* 45-11 (1997) 4733-4741

JAVADI A.H, et al. **Fabrication of well-dispersed, multiwalled carbon nanotubes-reinforced aluminum matrix composites.** *New Carbon Materials* 27(3) (2012) 161–165

KUZUMAKI T., MIYAZAWA K., ICHINOSE H., ITO K. **Processing of carbon nanotube reinforced aluminum composite.** *J. Mater. Res.* 9 (1998) 2445–9

KWON H., et al. **Combination of hot extrusion and spark plasma sintering for producing carbon nanotube reinforced aluminum matrix composites.** *Carbon* 47 (2009)570–577

KWON H., PARK D. H., SILVAIN J. F., KAWASAKI A. **Investigation of carbon nanotube reinforced aluminum matrix composite materials.** *Composites Science and Technology* 70 (2010) 546–550

LAPOVOK R. **The role of back-pressure in equal channel angular extrusion.** *Journal of Material Science* 40 (2005) 341-346

LAPOVOK R., TOMUS D., MUDDLE B.C. **Low-temperature compaction of Ti–6Al–4V powder using equal channel angular extrusion with back pressure.** *Materials Science and Engineering A* 490 (2008) 171–180

LI P., XUE K., WANG X., QIAN C. **Refinement and consolidation of pure Al particles by equal channel angular pressing and torsion.** *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 24(2014) 1289–1294

LI Q., ROTTMAIR C. A., SINGER R. F. **CNT reinforced light metal composites produced by melt stirring and by high pressure die casting.** *Composites Science and Technology* 70 (2010) 2242–2247

MAQBOOLA A., et al. **Mechanical characterization of copper coated carbon nanotubes reinforced aluminum matrix composites.** *Materials Characterization* 86 (2013) 39–48

MORSI K., et al. **Spark plasma extrusion (SPE) of ball-milled aluminum and carbon nanotube reinforced aluminum composite powders.** *Composites: Part A* 41 (2010) 322–326

NOGUCHI T, BEPPU J. Latest trends in automobile materials: iron and steel, metals and ceramics. Development of carbon nanotube–aluminium composite and expectation as lightening members. Eng Mater. 8 (2004) 36–9

PENG T., CHANG I. Mechanical alloying of multi-walled carbon nanotubes reinforced aluminum composite powder. Powder Technology 266 (2014) 7–15

PEREZ M. M., et al. Extrusão a quente de ligas de alumínio nanoestruturadas em pó: efeito da precipitação no controle microestrutural. Tecnol. Metal. Mater. Miner. 7 (2010) 6–11

PÉREZ-BUSTAMANTE R., et al. Effect of milling time and CNT concentration on hardness of CNT/Al2024 composites produced by mechanical alloying. Materials Characterization (2013) 13–19

QUANG P., et al. Consolidation of 1 vol.% carbon nanotube reinforced metal matrix nanocomposites via equal channel angular pressing. Journal of Materials Processing Technology 187–188 (2007) 318–320

RONG, Z. Fabrication and characterization of carbon nanotubes for biomedical applications. These Worcester Polytechnic Institute (2008)

SCHNORR J.M., SWAGER T.M. Emerging applications of carbon nanotubes. Chem. Mater. 23 (2011) 646-657.

SEGAL, V.M. Equal channel angular extrusion: from macromechanics to structure formation. Materials Science and Engineering A271 (1999) 322 – 333

SEGAL, V.M. Engineering and commercialization of equal channel angular extrusion (ECAE). Materials Science and Engineering A 386 (2004) 269-276

SHAERI M.H., et al. Microstructure and mechanical properties of Al-7075 alloy processed by equal channel angular pressing combined with aging treatment. Materials and Design 57 (2014) 250–257

SIMÕES S., VIANA F., REIS M. A. L., VIEIRA M. F. Improved dispersion of carbon nanotubes in aluminum nanocomposites. Composite Structures 108 (2014) 992–1000

SIMÕES S., VIANA F., REIS M. A. L., VIEIRA M. F. **Influence of dispersion/mixture time on mechanical properties of Al-CNTs nanocomposites.** Composite Structures 126 (2015) 114–122

TJONG S.C. **Recent progress in the development and properties of novel metal matrix nanocomposites reinforced with carbon nanotubes and graphene nanosheets.** Materials Science Engineering R (2013)

TOKUNAGA T., KANEKO K., HORITA Z. **Production of aluminum-matrix carbon nanotube composite using high pressure torsion.** Materials Science and Engineering A 490 (2008) 300–304

TOTH, L. S., GU C. **Ultrafine-grain metals by severe plastic deformation.** Materials Characterization 92 (2014) 1–14

VALIEV, R. Z., LANGDON, T. G. **Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement.** Progress in Materials Science 51 (2006) 881–981

VILLMOW T., et al. **Influence of twin-screw extrusion conditions on the dispersion of multi-walled carbon nanotubes in a poly(lactic acid) matrix.** Polymer 49 (2008) 3500–3509

WU Y., KIM G., RUSSELL A. M. **Effects of mechanical alloying on an Al6061–CNT composite fabricated by semi-solid powder processing.** Materials Science and Engineering A 538 (2012) 164–172

XIA K., WU X. **Back pressure equal channel angular consolidation of pure Al particles.** Scripta Materialia 53 (2005) 1225–1229

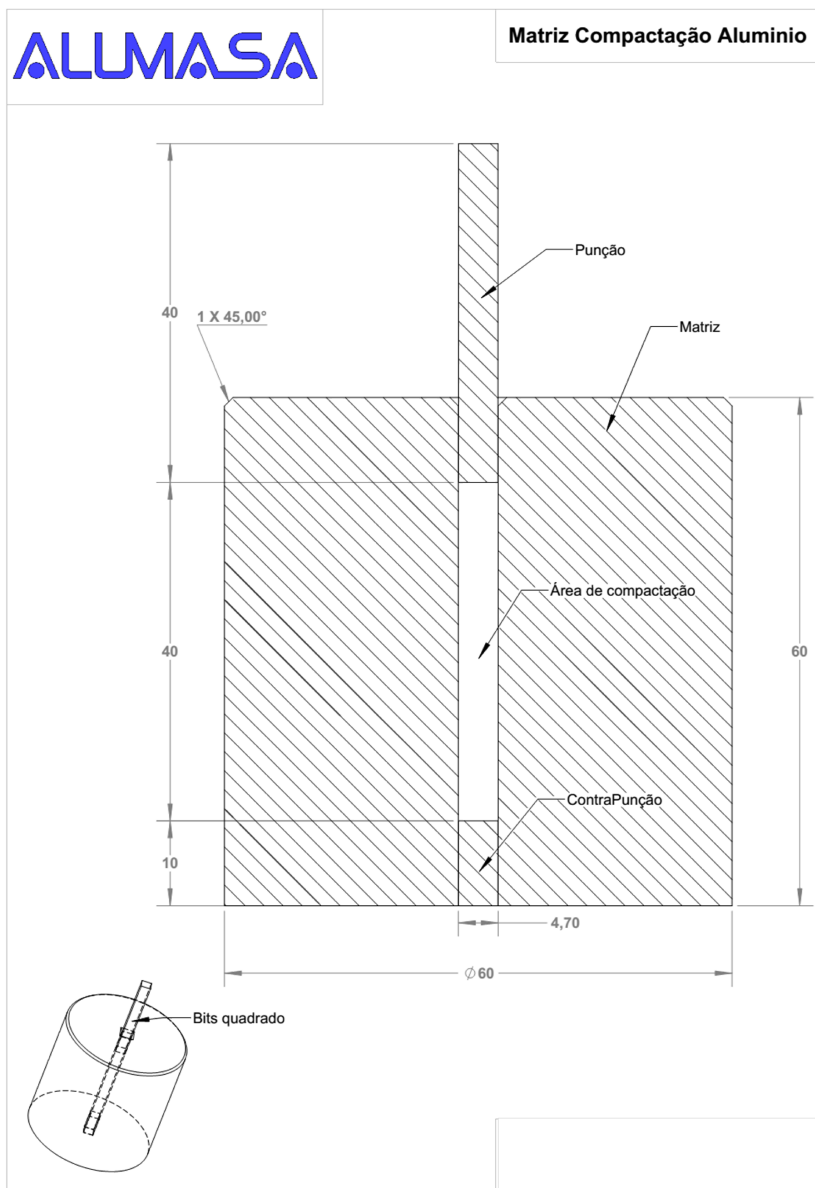
XU W., WU X., HONMA T., RINGER S.P., XIA K. **Nanostructured Al–Al₂O₃ composite formed in situ during consolidation of ultrafine Al particles by back pressure equal channel angular pressing.** Acta Materialia 57 (2009) 4321–4330

ZENG X., ZHOU G., XU Q., XIONG Y., LUO C., WU J. **A new technique for dispersion of carbon nanotube in a metal melt.** Materials Science and Engineering A527 (2010) 5335–5340

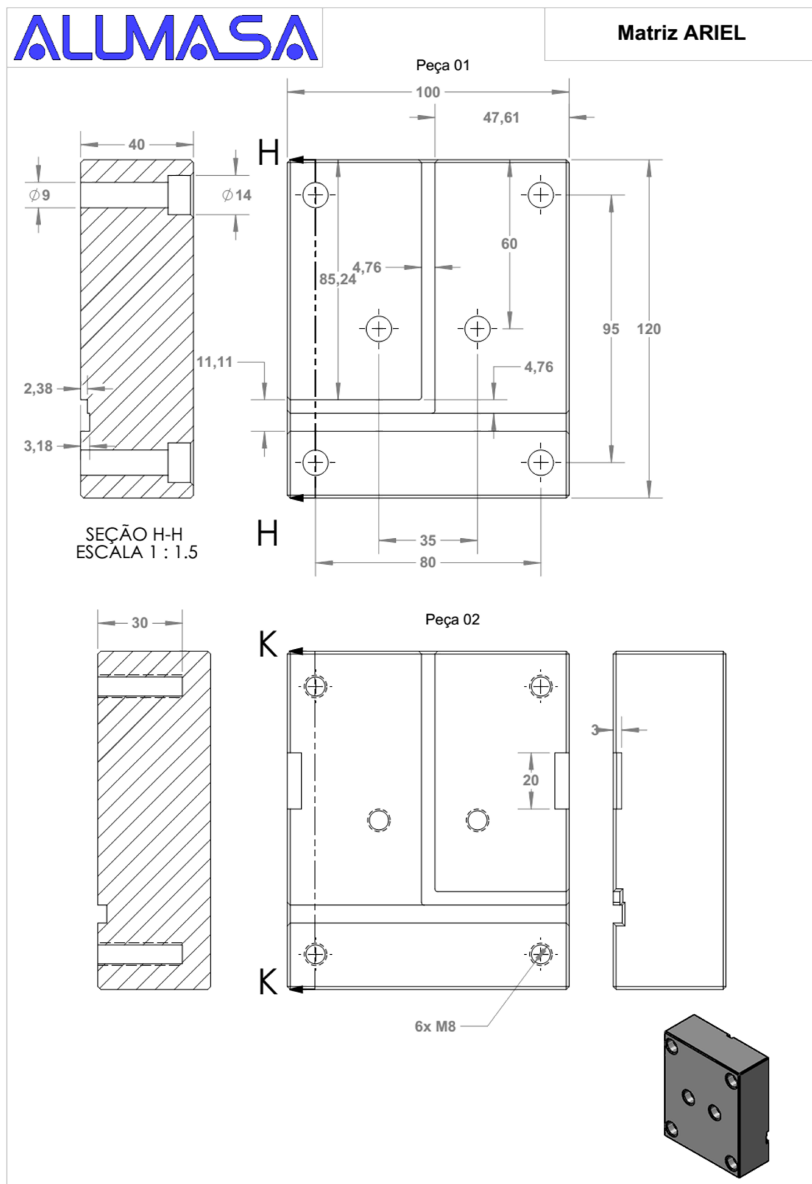
ZHAN G. D., et al. **Single-wall carbon nanotubes as attractive toughening agents in alumina-based nanocomposites.** Nat. Mater. 2 (2003) 28–38

APÊNDICES

APÊNDICE A – Molde de Compactação



APÊNDICE B – Matriz de Extrusão em Canal angular



ANEXOS

ANEXO A – Certificado de análise do pó de alumínio



Alcoa Alumínio S. A.
 Aluminum Powder Plant
 Caixa Postal 128
 Poços de Caldas - MG - 37.701-970
 Tel.: 55-35-2101-5000

Certificado de Análises**AMOSTRA**

Cliente: UNESC
 Produto: Pó de Alumínio Alcoa 101
 Produção/Item: 3250680001
 Data: 11/06/2014

Item No.	Parâmetros / Características da Especificação	Valor Numérico	
		Especificação	Resultado
1	Al (%)	Min. 99.7	99.8
2	Fe (%)	Máx. 0.25	0.13
3	Si (%)	Máx. 0.15	0.08
4	Outros Metais - Total (%)	Máx. 0.15	0.01
5	Mesh +100 (%)	Máx. 0.2	0.0
6	Mesh -325 (%)	75.0 - 90.0	80,7

Responsabilidade:
 Produção: Francislei Gonçalves Tel. +55-35-2101-5666

ANEXO B – Boletim técnico dos nanotubos de carbono utilizados, referência 704113.

SIGMA-ALDRICH®

sigma-aldrich.com

6000 Teutonia Avenue, Milwaukee, WI 53209 USA
Tel: (800) 231-8327 (414) 438-3850 Fax: (414) 438-4234
email: techservice@sial.com sigma-aldrich.com

Product Information

Single-walled Carbon Nanotubes

Catalog Numbers **704113**, **704121**, and **704148**
Store at Room Temperature
Technical Bulletin AL-252

TECHNICAL BULLETIN

Synonyms: SWCNT; SWNT

Product Description

These SWCNT products are produced by a CoMoCAT® catalytic CVD process, using a flow of pure carbon monoxide (CO) at a pressure of 1–10 atm. The nanotubes are grown by CO disproportionation (decomposition into C and CO₂) at 700–950 °C in the presence of a unique Co-Mo catalyst.

Quality Parameters

1. T1% and Residual Mass from Thermogravimetric (TGA) Analysis - Thermogravimetric analysis is used to assess the purity of the material. The quality parameters determined from the TGA analysis are T1% and Residual mass at 625 °C. A typical TGA for a SWCNT is shown in Figure 1. Studies have shown that the first peak in the derivative curve represents the oxidation of SWCNT, while the second peak is indicative of the presence of other forms of carbon.

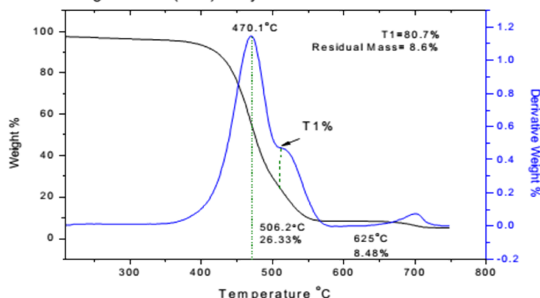
T1%, as shown in Figure 1, is measured as a control parameter. It has been shown that this measurement typically underestimates the SWCNT content by 3–5%. The position for T1 is taken at the minimum between the two peaks in the derivative curve. In the absence of a second distinct peak in the derivative curve, T1 is taken at the point of inflection. The weight loss % is recorded and the final value of T1% as a percentage of the carbon in the sample, corrected for the initial weight loss due to moisture in the sample is calculated from the following equation:

$$T1\% = \frac{\text{Initial weight} - T1\% \text{ measured}}{\text{initial weight} - \text{residual mass}}$$

The measurement of residual mass at 625 °C gives a measure of the non-carbon content of the material. The residual mass is expressed as a percentage normalized for the weight loss at 200 °C.

$$\text{Residual Mass} = \frac{\text{Weight Loss at 625 } ^\circ\text{C}}{\text{Initial Weight Loss}}$$

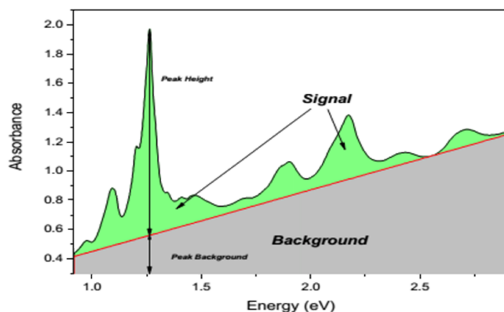
Figure 1. Thermogravimetric (TGA) Analysis for **704148**



The small peak in the derivative curve above 625 °C is due to changes in the residual catalyst as the material is heated.

2. P2B from Optical Absorbance Spectrum - P2B is measured from the optical absorbance spectrum to ensure chirality control and applies to products **704148** and **704121** only. P2B is defined as the height of the highest peak in the spectrum between 350 and 1,350 nm divided by the background at that wavelength. Figure 2 shows a typical spectrum for product **704148** with the abscissa transformed to the energy domain. This results in a linear background over the range of the spectrum.

$$P2B = \frac{\text{Height of (6,5) or (7,6) Signal Peak}}{\text{Height of Background Peak}}$$

Figure 2. Optical Absorbance Spectrum for 704148

For **704148** the highest peak corresponds to (6,5) tubes. For **704121** the highest peak corresponds to (7,6) tubes

3. The Raman Quality Factor (Q) is a measure of overall quality and particularly indicative of the level of amorphous carbon relative to that of carbon nanotubes (see Figure 3).

The Raman Quality Factor is defined as:

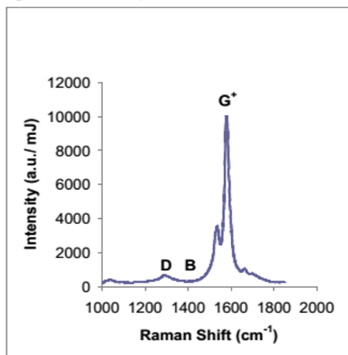
$$Q = 1 - \frac{(D - B)}{(G - B)}$$

Where:

D = maximum height of D band

G = maximum height of G⁺ band

B = baseline, lowest point between the two bands

Figure 3. Raman Spectrum for 704148

Spectrum obtained with 633 nm laser.

Table 1. Properties of Single-walled Carbon Nanotube Products

Property	704113	704148	704121
Tube diameter ¹ (nm)	1.0 ± 0.3	0.8 ± 0.1	0.9 ± 0.2
Tube length ² (nm)			
Mode	800	900	800
Range	400–2,300	450–2,000	300–2,300
Carbon content ³	>90%	>90%	>90%
SWCNT content ⁴ (% carbon as SWCNT)	≥70%	≥77%	≥77%
Chirality Distribution ⁵	–	>50% (6,5)	>50% (7,6)
Aspect ratio	1,000	1,000	1,000
Data available upon request for each lot	UV-Vis-NIR, Raman, TGA		

¹ Tube diameter determined from optical absorbance and AFM.

² Tube length determined from AFM.

³ Carbon content determined from TGA spectrum.

⁴ SWCNT content is equivalent to T1% determined from TGA spectrum.

⁵ Chirality distribution is equivalent to P2B determined from the optical absorbance spectrum.

Precautions and Disclaimer

This product is for R&D use only, not for drug, household, or other uses. Please consult the Material Safety Data Sheet for information regarding hazards and safe handling practices.

Storage/Stability

Store the nanotubes at room temperature.

CoMoCAT is a registered trademark of SouthWest NanoTechnologies, Inc.

BF,MM,MAM 04/10-1

