

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de
Minas**

Dissertação de Mestrado

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS
Al/Nb₂O₅ PROCESSADOS POR *HIGH-PRESSURE TORSION***

Autor: Rodolfo Conti Barreto

Orientadora: Prof^a. Dra. Augusta Cerceau Isaac Neta

Julho/2019

RODOLFO CONTI BARRETO

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS
Al/Nb₂O₅ PROCESSADOS POR *HIGH-PRESSURE TORSION***

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de Concentração: Metalurgia Física

Orientador: Prof^a. Dra. Augusta Cerceau Isaac Neta

Belo Horizonte

Universidade Federal de Minas Gerais

Escola de Engenharia

2019

B273d

Barreto, Rodolfo Conti.

Desenvolvimento e caracterização de nanocompósitos Al/Nb₂O₅ processados por *high-pressure torsion* [recurso eletrônico] / Rodolfo Conti Barreto. – 2019.

1 recurso online (ix, 81 f. : il., color.) : pdf.

Orientadora: Augusta Cerceau Isaac Neta.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Anexos: f. 61-81.

Bibliografia: f. 48-60.

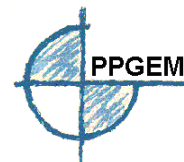
Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia metalúrgica - Teses. 2. Metalurgia física - Teses. 3. Alumínio - Teses. 4. Microestrutura - Teses. 5. Sinterização - Teses. I. Isaac Neta, Augusta Cerceau. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 669(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas



Dissertação intitulada **"Desenvolvimento e Caracterização de Nanocompósitos Al/Nb205 Processados por High-Pressure Torsion"**, área de concentração: Metalurgia Física, apresentada pelo candidato **Rodolfo Conti Barreto**, para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof^a Augusta Cerceau Isaac Neta
Orientador - Dr^a (UFMG)

Prof^a Berenice Mendonça Gonzalez
Dr^a (UFMG)

Prof. Roberto Braga Figueiredo
Dr. (UFMG)

Prof. Rodrigo Lambert Oréfice
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas/UFMG

Belo Horizonte, 12 de julho de 2019

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	MOTIVAÇÃO CIENTÍFICA	3
2.1	Compósitos de matriz de alumínio	3
2.2	Nanocompósitos de matriz de alumínio	5
2.3	Processos de fabricação dos MMNCs	8
2.4	Torção sob Alta Pressão (<i>High-Pressure Torsion</i> , HPT).....	10
2.4.1	Influência do processo HPT sob as características microestruturais 11	
2.4.2	Influência do processo HPT sob as propriedades mecânicas	17
2.4.3	O processo de HPT na produção de MMC.....	20
3	OBJETIVOS	22
3.1	Objetivo geral	23
3.2	Objetivos específicos	23
4	MATERIAIS E MÉTODOS	24
4.1	Materiais e rotas de produção dos materiais	24
4.2	Caracterização microestrutural e mecânica	26
4.2.1	Propriedades mecânicas	26
4.2.2	Caracterização estrutural por difração de raios X.....	27
4.2.3	Caracterização microestrutural utilizando técnicas de microscopia eletrônica	27
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
5.1	Caracterização estrutural dos compósitos de matriz metálica	29
5.2	Caracterização morfológica e química dos compósitos de matriz metálica	31
5.3	Propriedades mecânicas dos compósitos de matriz metálica	38
5.4	Redução aluminotérmica com o Nb ₂ O ₅	41

5.5	Mecanismos de endurecimento nos compósitos	45
6	CONCLUSÕES	47
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	48

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Imagens SEM das amostras após ensaios de desgaste por abrasão com areia, exibindo marcas de desgaste. (a) A liga AA5083 exibe pequenos riscos e poucos detritos; (b) O compósito Al/micro-B ₄ C exibe linhas de corte profundas e alguns detritos; (c) O compósito Al / submicro-B ₄ C exibe uma quantidade significativa de detritos e arranhões; e (d) O compósito Al / nano-B ₄ C exibe ranhuras leves e pouquíssimos detritos (Nieto et al., 2017).....	6
Figura 2.2: Figura esquemática do equipamento de HPT (Xu; Horita; Langdon, 2008).....	11
Figura 2.3: Microscopia ótica mostrando as microestruturas após HPT no centro, meio e borda de cada disco após 1, 3, 5 e 7 voltas, em temperatura de 423 K (Harai et al. 2008).	14
Figura 2.4: Variação da resistência ao cisalhamento no estado estacionário em função da velocidade de rotação de vários materiais durante o processamento por HPT sob pressão de 2,5 GPa ou 4,5 GPa (Bridgman, 1937).....	16
Figura 2.5: Distribuições de microdureza ao longo dos diâmetros de discos de Al de pureza comercial com pressão aplicada de $P = 1\text{GPa}$ e até 8 voltas de HPT: a linha tracejada inferior mostra a condição inicial recozida (Zhilyaev et al., 2005).	19
Figura 2.6: (a) Seções longitudinais do sistema Al–Mg processado por HPT após 1, 5 e 10 voltas e imagens de microscopia eletrônica de transmissão de regiões da borda do disco, após (b) 5 voltas e (c)–(d) 10 voltas (Ahn et al., 2016).....	20
Figura 2.7: Perfil de dureza ao longo do diâmetro do disco Al-Mg processado por HPT, após 1, 5, e 10 voltas. As linhas tracejadas rosa e verde referem-se às ligas monolíticas ZK60 e Al-1050, após processamento por HPT (Ahn et al., 2016).....	21
Figura 4.1: Nanofios de pentóxido de nióbio que foram misturados ao pó de alumínio para a produção dos compósitos por meio dos processos de sinterização e HPT. (a) Imagem MEV de feixes de nanofios de Nb ₂ O ₅ . (b) Imagem HRTEM de um nanofio de Nb ₂ O ₅ monocristalino, exibindo aproximadamente 3nm de diâmetro. (Fonte: Silva et al., 2019).....	25

- Figura 5.1:** Perfis de difração de raios X da amostra que continha inicialmente Al e 10% (m/m) Nb_2O_5 , após o processo de sinterização na temperatura de 600°C por 60min (amostra identificada como MMC_PM). A intensidade do difratograma da amostra MMC_PM está apresentada em escala aritmética (a) e logarítmica (b). 29
- Figura 5.2:** Perfis de difração de raios X da amostra que continha inicialmente Al e 10% (m/m) Nb_2O_5 , após processamento por HPT a uma pressão de 6GPa e número de voltas igual a 5 (amostra identificada como MMC_HPT_5). A intensidade do difratograma da amostra MMC_HPT_5 está apresentada em escala aritmética (a) e logarítmica (b). 30
- Figura 5.3:** Imagens por elétrons retroespalhados obtidas em SEM das seções transversais das amostras de alumínio e óxido de nióbio, após a sinterização (a, b) e após 1/8 de volta (c, d), 1 volta (e, f) e 5 voltas de HPT (g, h). As imagens (c-h) correspondem a regiões próximas das bordas dos discos processados por HPT. 33
- Figura 5.4:** Mapas composicionais de EDS obtidos em SEM, para a amostra de alumínio reforçada com óxido de nióbio, após sinterização. (a) Imagem de elétrons secundários correspondente à área dos mapas. Mapas de distribuição de (b) O, (c) Nb e (d) Al..... 34
- Figura 5.5:** Mapas composicionais de EDS obtidos em SEM, para a amostra de alumínio reforçada com óxido de nióbio, após 5 voltas de HPT. (a) Imagem de elétrons secundários correspondente à área dos mapas. Mapas de distribuição de (b) O, (c) Nb e (d) Al..... 34
- Figura 5.6:** (a) Imagem de SEM da amostra de alumínio e óxido de nióbio após o processo de sinterização. (b) Imagem ampliada da região indicada com um retângulo na figura (a). (c) Espectro de EDS correspondente ao ponto indicado na figura (b)..... 35
- Figura 5.7:** Imagem de STEM BF da amostra de alumínio e óxido de nióbio após cinco voltas de HPT (a). Imagens STEM BF (b) e ADF (c) da matriz de Al, revelando uma distribuição homogênea de óxido de nióbio com tamanhos de poucos nanômetros..... 37

Figura 5.8: Imagem STEM BF de uma partícula de óxido de nióbio, coberta por uma camada de alumina, no disco processado por HPT após 5 voltas (a). Mapas químicos elementares, obtidos EELS, exibindo a distribuição de O (b), Nb (c) e Al (d), exibindo a região de interação entre matriz e partícula de óxido de nióbio. 38

Figura 5.9: Perfis de microdureza Vickers das amostras de Al puro e Al reforçado com óxido de nióbio. Perfis de microdureza das amostras (a) Al_HPT_1/8, Al_HPT_1 e Al_HPT_5 e (b) MMC_HPT_1/8, MMC_HPT_1 e MMC_HPT_5. (c) Comparação entre os perfis de microdureza exibidos pela amostra MMC_HPT_5 e a amostra produzida por Silva et al. (2019), que não passou pelo processo de sinterização, mas somente HPT..... 40

Figura 5.10: Mapas bidimensionais de microdureza Vickers de 1/4 da área dos discos de (a) Al comercialmente puro e (b) Al reforçado com óxido de nióbio, ambos após 5 voltas de HPT. 41

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1: Composição química do pó de alumínio comercialmente puro.....	25
Tabela 4.2: Rotas de produção e identificação das amostras.	26
Tabela 4.3: Caracterização microestrutural e propriedades mecânicas a serem obtidas para cada amostra produzida.	28

LISTA DE NOTAÇÕES

ADF – Annular Dark Field

BF – Bright Field

BNNT – Nanotubos de Nitreto de Boro

DF – Dark Field

EELS – Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons

ECAP – Equal Channel Angular Pressing

HAADF – High Angle Annular Dark Field

HPT – High Pressure Torsion

MIG – Metal Inert Gas

MMC – Metal Matrix Composite

MMNC – Metal Matrix Nanocomposite

PM – Powder Metallurgy

SEM – Scanning Electron Microscope

SPD – *Severe Plastic Deformation*

SPS – Spark Plasma Sintering

STEM – Scanning Transmission Electron Microscope

TEM – Transmission Electron Microscope

TIG – Tungsten Inert Gas

UFG – Bulk Ultrafine-Grained Materials

RESUMO

A indústria dos transportes busca não só materiais mais leves, como também, materiais que sejam resistentes, com o objetivo de reduzir o consumo de combustíveis e consequentemente, se adequar às regulamentações ambientais. Para cumprir essa demanda, novos materiais têm sido desenvolvidos, dentre eles, os compósitos de matriz metálica com óxido de nióbio nanoestruturado. Foi desenvolvido um material compósito de matriz de alumínio com propriedades superiores ao alumínio puro (99,5%). Amostras de Al puro e Al reforçadas com nanopartículas (10%(m/m) de Nb_2O_5) foram produzidas via metalurgia do pó e sinterizadas a 600°C, durante 1h. Além disso, as amostras foram processadas por *high-pressure torsion* (HPT) para diferentes números de voltas $N = 1/8, 1$ e 5. Os valores máximos de microdureza apresentados pelas amostras MMC_HPT_5 e Al_HPT_5 foram ~150Hv e 80Hv, respectivamente. Foi constatada a coalescência dos nanofios de Nb_2O_5 após a sinterização, bem como a formação de Al_2O_3 e aluminotermia parcial do Nb_2O_5 para NbO_2 e formação de partículas com centenas de nanômetros. O processamento por HPT promoveu a difusão do Nb metálico para as deslocamentos no grão de alumínio, atuando como mecanismo de endurecimento. O MMC_HPT_5 apresentou valores máximos de microdureza bem próximo à amostra processada somente por HPT, fabricada por Silva et. Al (2019) nas mesmas condições. Além disso, em ambas amostras de Al/ Nb_2O_5 , constatou-se que o refino de grão não é o principal mecanismo de endurecimento.

Palavras chave: sinterização, *high-pressure torsion*, óxido de nióbio, alumínio, microestrutura.

ABSTRACT

The transportation industry searches not only for lighter materials, but also for materials that are resistant, in order to reduce fuel consumption and consequently to suits in the environmental regulations. To achieve this demand, new materials have been developed, among them, the metal matrix composites with nanostructured niobium oxide. Aluminum matrix composite material with superior properties to pure aluminum was developed. Samples of pure Al and Al reinforced with nanoparticles (10% wt. of Nb_2O_5) were produced via powder metallurgy and sintered at 600°C for 1h. In addition, the samples were processed by high-pressure torsion (HPT) for different numbers of revolutions $N = 1/8, 1$ and 5 . The maximum microhardness values presented by samples MMC_HPT_5 and Al_HPT_5 were $\sim 150\text{Hv}$ and 80Hv , respectively. It was observed the coalescence of nanowires of Nb_2O_5 after sintering and formation of particles with hundreds of nanometers, as well as the formation of Al_2O_3 and partial aluminothermic reduction of Nb_2O_5 to NbO_2 . Processing by HPT promoted the diffusion of Nb to the dislocations in the aluminum grain, acting as a hardening mechanism. The MMC_HPT_5 presented maximum microhardness values very close to the sample processed only by HPT, manufactured by Silva et. Al (2019) under the same conditions. Furthermore, in both Al/ Nb_2O_5 samples, it was found that grain refining is not the main hardening mechanism.

Keywords: sintering, high-pressure torsion, niobium oxide, aluminum, microstructure.

1 INTRODUÇÃO

A necessidade atual em se reduzir o uso de combustíveis fósseis, bem como as emissões de gases poluentes, tem levado à crescente aplicação de ligas leves – como ligas de alumínio e magnésio – para a produção de componentes estruturais. As ligas de Al, em particular, combinam baixa densidade, boas propriedades mecânicas, excelente conformabilidade e alta condutividade térmica, o que as torna atraentes para a produção de componentes complexos. Entretanto, essas ligas sofrem uma apreciável degradação em suas propriedades mecânicas em temperaturas mais altas (em torno de 200°C).

Uma das formas mais promissoras para se obter ligas leves com melhores propriedades mecânicas – tanto na temperatura ambiente quanto em temperaturas elevadas –, é por meio da adição de reforços (ou cargas). Compósitos de matriz metálica (*Metal Matrix Composites*, MMCs) têm sido produzidos com a finalidade de associar a ductilidade e a tenacidade dos metais à elevada resistência e dureza dos reforços (tipicamente, cerâmicos). Apesar dos MMCs oferecerem várias vantagens com relação às ligas monolíticas, apresentam algumas limitações claras, tais como: baixas ductilidade e tenacidade, excessivo desgaste por abrasão dos materiais em contato e elevado desgaste das ferramentas de usinagem.

Estudos recentes demonstraram que a adição de reforços nanoestruturados – ao invés de partículas micrométricas – levam a um ganho de propriedades mecânicas e tribológicas não usuais aos MMCs. Neste caso, o MMC passa a ser identificado como nanocompósito de matriz metálica (*Metal Matrix Nanocomposite*, MMNCs). Somado a outros mecanismos de endurecimento normalmente observados em MMCs, o tamanho reduzido dos reforços promove uma maior interação com as deslocamentos. Para isso, entretanto, faz-se imprescindível que a dispersão da carga na matriz seja homogênea, o que depende fortemente da rota de produção empregada.

Dentre os processos de produção de compósitos de matriz metálica, destaca-se a Metalurgia do Pó por apresentar como vantagens como a aplicação de

temperaturas de processamento relativamente baixas e um maior controle da dispersão da carga na matriz. Muito recentemente, o ensaio de Alta Pressão Aplicada à Torção ou HPT (*High-Pressure Torsion*) emergiu como uma ferramenta extremamente poderosa para a consolidação de pós metálicos e a produção de MMCs/MMNCs. Por meio da técnica de HPT, compósitos com propriedades mecânicas excepcionais têm sido obtidas, impraticáveis a quaisquer outras técnicas ou processos termomecânicos convencionais.

Até o momento, diferentes reforços (tipicamente, carbetos e óxidos) têm sido incorporados à matriz metálica ou são formados *in-situ* durante o processamento de sistemas metálicos híbridos por HPT. Sendo o nióbio uma importante riqueza do Brasil e por possuir características exclusivas, os óxidos de nióbio tornam-se assim uma alternativa interessante a ser explorada como reforços cerâmicos para a obtenção de melhorias nas propriedades mecânicas dos MMCs/MMNCs baseados em alumínio.

2 MOTIVAÇÃO CIENTÍFICA

2.1 Compósitos de matriz de alumínio

As ligas de alumínio têm sido largamente utilizadas na indústria de transportes, principalmente por apresentarem baixa densidade, alta ductilidade e conformabilidade, elevada relação resistência/peso, além de boa resistência à corrosão (Kissell et al., 2013). As propriedades mecânicas dessas ligas podem ainda ser aprimoradas por meio de tratamentos térmicos de envelhecimento, que levam à precipitação de várias fases metaestáveis de transição até se atingir uma fase estável (Kissell et al., 2013). No início do tratamento de envelhecimento, formam-se compostos intermetálicos finos e coerentes com a matriz. Nesse caso, os precipitados tornam-se obstáculos ao movimento de deslocamentos e, por isso, contribuem para o aumento do limite de escoamento da liga. Entretanto, se a temperatura de envelhecimento for muito alta, os precipitados tornam-se incoerentes com a matriz e relativamente grandes, o que leva à redução da dureza e da tensão de escoamento da liga (condição super-envelhecida) (Kissell et al., 2013). Mais precisamente, a tensão de escoamento das ligas envelhecidas reduz abruptamente em temperaturas em torno de 200 a 300°C (Sajjadi et al., 2012; Yar et al., 2009).

Diante da necessidade de ligas de Al com boas propriedades mecânicas, em uma ampla faixa de temperatura, esforços têm sido direcionados para o desenvolvimento de compósitos de matriz metálica, cujas propriedades são projetadas para se adaptarem às necessidades do setor industrial. De uma forma geral, os MMCs combinam as propriedades de uma matriz metálica dúctil e de baixa densidade com reforços duros (tipicamente, cerâmicos) (Mazahery e Shabani, 2012; Sajjadi et al., 2011; Schultz et al., 2011). Apesar dos compósitos convencionais oferecerem uma série de vantagens com relação às ligas monolíticas correspondentes, apresentam limitações como baixa ductilidade, tenacidade à fratura, usinabilidade e soldabilidade (El-Mahallawi et al., 2012; Karbalaee Akbari et al., 2013a; Lim et al., 2012; Oh et al., 2012).

Além disto, problemas tribológicos relacionados ao emprego dos MMCs em componentes estruturais têm sido reportados (El-Mahallawi et al., 2012;

Karbalaei Akbari et al., 2013a; Oh et al., 2012). Por exemplo, a aplicação destes materiais em pistões de motores pode induzir ao desgaste por abrasão dos cilindros (Oh et al., 2012). Em geral, os compósitos de Al são reforçados com 10 – 20% em volume de partículas cerâmicas, cujo tamanho pode variar de submicrométrico até várias dezenas de micrômetros (Bodunrin et al., 2015). Quando os compósitos são submetidos a carregamentos, observa-se frequentemente a fratura das partículas grandes ($> 1,5\mu\text{m}$) e o surgimento de vazios na interface das partículas de 0,2 a $1,5\mu\text{m}$ (Alam et al., 2013; Bodunrin et al., 2015; Lim et al., 2012).

A fratura em MMCs está ainda relacionada com a presença de *clusters* de partículas na matriz, que localmente reduzem a tenacidade à fratura desses materiais e de uma forma bastante peculiar (Bodunrin et al., 2015). Tal fato repercute em uma considerável deterioração da resistência à fadiga e das propriedades tribológicas destes materiais. A fase de reforço, por ser relativamente grande e extremamente dura, leva a um acentuado desgaste na superfície dos materiais que estão em contato (Bodunrin et al., 2015).

A fusão de Al-MMCs por técnicas convencionais de soldagem (p.ex., TIG, MIG, laser) leva geralmente à formação de defeitos microestruturais relacionados à presença dos reforços cerâmicos, que levam à deterioração de suas propriedades mecânicas. Em particular, a adição de uma alta fração volumétrica de partículas causa o aumento da viscosidade das poças de fusão nos MMCs, além de segregação de partículas, evolução do gás aprisionado e reações matriz/reforços indesejáveis (Ellis, 1996; Pal, 2005). Diante disto, faz-se necessário o emprego de processos de soldagem por fricção para a obtenção de juntas soldadas satisfatórias (Salih et al., 2015).

As ocorrências supracitadas apontam para a necessidade de novos materiais baseados em alumínio, cuja resistência seja estável em elevadas temperaturas, a ductilidade e a tenacidade possam ser mantidas e os processos de fabricação e usinagem possam ser adaptados à infraestrutura industrial existente, superando assim as limitações das ligas monolíticas e dos MMCs convencionais com elevada fração de partículas micrométricas.

2.2 Nanocompósitos de matriz de alumínio

Nanocompósitos baseados em alumínio (Al-MMNCs) emergiram recentemente como uma classe de materiais bastante promissora para aplicações estruturais nos setores automotivo e aeronáutico. Grande parte dos trabalhos reportam a adição de nanopartículas cerâmicas (Al_2O_3 , SiC, TiC e AlN) em volumes não superiores à 5% (em massa) (Mazahery e Shabani, 2012; Poovazhagan et al., 2015).

Os Al-MMNCs têm exibido propriedades excepcionais, tais como: elevadas resistência e rigidez específicas, quando comparadas aos das ligas monolíticas correspondentes (Karbalaee Akbari et al., 2013b; Lim et al., 2012); aumento apreciável da ductilidade comparado aos MMCs convencionais (Tjong, 2007); melhoria significativa da resistência à fluência e estabilidade térmica com relação às ligas de Al (Choi e Bae, 2011); melhor resistência à abrasão comparado tanto às ligas sem reforços quanto aos MMCs (Nemati et al., 2011).

Vários outros estudos apontam para os ganhos obtidos em se empregar reforços nanométricos, em detrimento de partículas micrométricas. Sajjadi et al. (2012) comparou as propriedades de dois compósitos A356/ Al_2O_3 . A diferença entre esses materiais era a escala de tamanho das partículas de Al_2O_3 (20 μm e 50nm). Por meio de ensaios de compressão, os autores demonstraram que as nanopartículas são capazes de aumentar consideravelmente a resistência mecânica dos compósitos, mesmo quando uma fração muito pequena é adicionada à liga (610MPa) para 3 % em massa de nano- Al_2O_3 (Sajjadi et al., 2012). Ma et al. (1996) reportaram que 1%(v/v) nano- Si_3N_4 em uma matriz de Al exibe valores de limite de escoamento similar ao da matriz de Al reforçada com 15%(v/v) micro-SiC (180MPa). El-kady e Fathy (2014) reportaram que, para a adição de 10%(m/m) de carbetto de silício e uma deformação de 60%, a tensão à compressão do nanocompósito foi cerca de 46% e 15% superior à dos compósitos com reforços de 10 μm e 40 μm , respectivamente.

Já Nieto et al. (2017) avaliaram a resistência ao desgaste de compósitos da liga AA5083 reforçados com partículas de B_4C micrométricas, submicrométricas e nanométricas (micro- B_4C , submicro- B_4C e nano- B_4C ,

respectivamente). Um aumento apreciável na resistência ao desgaste por abrasão foi obtido para o compósito Al/nano-B₄C; enquanto que para os compósitos reforçados com B₄C sub- e micrométricos, o mesmo não foi observado. A Figura 2.1 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura (*Scanning Electron Microscopy*, SEM) da liga monolítica e dos compósitos Al/micro-B₄C, Al/submicro-B₄C e Al/nano-B₄C, após os ensaios de desgaste. Segundo os autores, a maior resistência ao desgaste apresentada pelo nanocompósito se deve à sua elevada dureza, que dificulta muito a penetração de abrasivos na (Nieto et al., 2017).

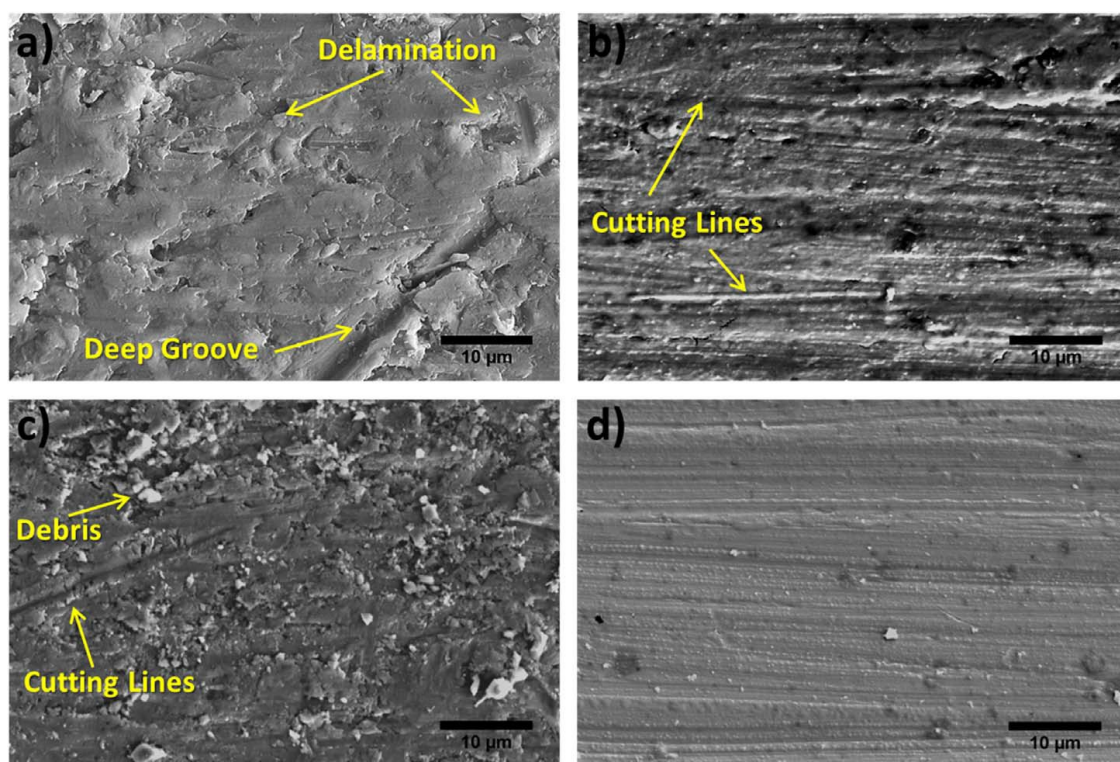


Figura 2.1: Imagens SEM das amostras após ensaios de desgaste por abrasão com areia, exibindo marcas de desgaste. (a) A liga AA5083 exibe pequenos riscos e poucos detritos; (b) O compósito Al/micro-B₄C exibe linhas de corte profundas e alguns detritos; (c) O compósito Al / submicro-B₄C exibe uma quantidade significativa de detritos e arranhões; e (d) O compósito Al / nano-B₄C exibe ranhuras leves e pouquíssimos detritos (Nieto et al., 2017).

Atualmente, há uma busca constante pela otimização das propriedades mecânicas e tribológicas dos MMNCs e pelo desenvolvimento de novos sistemas híbridos (matriz/reforço) para atender às atuais demandas dos setores automotivos e aeronáutico. Para a otimização dos MMNCs, a influência das características físicas e da fração volumétrica dos reforços, da interface reforço/matriz e do grau de dispersão das partículas sob as propriedades finais dos compósitos têm sido amplamente investigada (Chen et al., 2016; Yao et al., 2017; Zhao et al., 2017). Como exemplo, vale citar o trabalho de Yao et al. (2017) que produziram uma série nanocompósitos liga A6063/SiC, variando-se a fração volumétrica de reforços (1, 5 e 10%(v/v) nano-SiC). À medida que a concentração de nanopartículas aumentava de 1 para 10% em volume, o limite de escoamento aumentou de 296 – 343MPa para 545 – 603MPa e o alongamento até a fratura diminuiu de 10 para 2,3%. Adicionalmente, no caso de A6063/10%(v/v) nano-SiC, observou-se que as partículas impediram drasticamente o crescimento de grãos durante o processamento termomecânico do compósito.

Um estudo realizado por Issa e colaboradores (2017) mostrou que a adição de 1%(m/m) nano-SiO₂ em uma matriz de Al leva a aumentos de dureza e tensão de escoamento de 41,2 e 24,8%, respectivamente, comparado ao metal sem reforços. Contrariando os resultados esperados, observou-se ainda que as propriedades mecânicas dos MMNCs são deterioradas com o aumento da quantidade de SiO₂. Os autores associaram esse resultado à formação de clusters de nanopartículas durante a produção do compósito.

Inúmeros estudos têm sido realizados com o objetivo de otimizar os processos de produção de MMNCs convencionais (Alihosseini et al., 2017; Jeyasimman et al., 2014); ao mesmo tempo que rotas de produção mais eficientes têm sido desenvolvidas (Ahn et al., 2016; Akbarpour et al., 2015; Kormout et al., 2016; Sharman et al., 2015). Por exemplo, dentre as variáveis que controlam o processo de Metalurgia do Pó e que influenciam nas características dos compósitos, destacam-se: pressão, temperatura e tempo de sinterização.

Alihosseini et al. (2017) investigaram o efeito da pressão de compactação dos pós na densidade relativa e como a temperatura de sinterização influencia as propriedades mecânicas de Al-MMNCs reforçados com B₄C. Constataram que, a densidade relativa aumenta com a pressão de compactação, atingindo um platô em pressões relativamente altas ($\approx 95\%$, para 500MPa e 1%(m/m) B₄C). Além disto, observaram que a densidade relativa diminui com o aumento da quantidade de reforços na matriz.

Jeyasimman et al. (2014) mostraram que, para uma mesma quantidade de nano-B₄C, a dureza aumenta de 150Hv para 165Hv, quando a temperatura é aumentada em 100°C. Já Rahimian et al. (2009) reportaram que o tempo de sinterização e a temperatura podem afetar fortemente a dureza e a resistência à compressão de compósitos de matriz metálica. Por exemplo, observou-se a degradação das propriedades mecânicas quando o tempo de sinterização era superior a 60min, em uma temperatura de 550°C; porém, o mesmo não foi observado para a temperatura de 600°C.

2.3 Processos de fabricação dos MMNCs

Os processos de fabricação dos MMNCs podem ser, basicamente, classificados como: *ex-situ*, quando a fase dispersa é primeiramente produzida e então adicionada à matriz; e *in-situ*, quando os reforços se formam durante a produção do compósito por meio de reações controladas. As rotas de produção *in-situ* envolvem a precipitação de uma segunda fase durante a solidificação da liga metálica ou durante um tratamento térmico com a liga na condição supersaturada. Dentre os processos de fabricação *ex-situ*, uma distinção pode ser feita dependendo do estado físico da matriz durante o processamento, que pode ser líquido, sólido ou semi-sólido.

As rotas de produção de MMNCs via estado líquido pressupõem, basicamente, a infiltração, sob pressão ou por vácuo, do metal líquido em uma pré-forma de fibras cerâmicas; ou a adição de fibras cerâmicas curtas, *whiskers* ou partículas em um metal líquido sob agitação (*stir-casting*). As rotas líquidas são atrativas pelo fato de serem relativamente simples, produzirem componentes próximos à

sua forma final e potencialmente escalável em nível industrial (Baradarani e Raiszadeh, 2011; Kissell et al., 2013). Entretanto, estes processos são bastante complexos devido à uma grande dificuldade na incorporação do reforço, bem como sua rejeição pela frente de solidificação (Baradarani e Raiszadeh, 2011; Kissell et al., 2013).

Uma alternativa para amenizar estes problemas é a utilização da matriz no estado semi-sólido reofundido, que diminui a decantação ou a flotação das partículas de reforço e propicia uma melhor distribuição na matriz metálica (Ceschini et al., 2007). Além disto, a menor temperatura dos metais no estado semi-sólido, quando comparada aos fundidos, previne reações químicas na interface matriz/reforço e a consequente formação de produtos indesejáveis (Ceschini et al., 2007).

As rotas de produção dos MMNCs no estado sólido baseiam-se, principalmente, na Metalurgia do Pó (*Powder Metallurgy*, PM). Comparado às rotas líquida e semi-sólida, a PM apresenta uma série de vantagens, como: maior molhabilidade do reforço pela matriz; capacidade de incorporar uma elevada fração volumétrica de reforços; possibilidade de produzir sistemas híbridos complexos, que não seriam possíveis de serem obtidos utilizando rotas líquidas e semi-sólidas convencionais; refino da microestrutura com baixos ou nulos níveis de segregação (Ceschini et al., 2011). Além disto, a presença de óxidos e intermetálicos – geralmente, indesejáveis em metais fundidos –, podem atuar como reforços na matriz metálica (endurecimento por dispersão de sólidos). Após processamento via PM, normalmente, processos secundários como extrusão, laminação ou forjamento são empregados (Ceschini e Morri, 2003).

Ao longo dos últimos anos, materiais estruturais nanoestruturados têm sido desenvolvido por meio de uma técnica de processamento conhecida como Ensaio de Deformação Plástica Severa (*Severe Plastic Deformation*, SPD) (Kormout et al., 2016). Dentre as técnicas SPD, destaca-se o Ensaio de Alta Pressão Aplicada à Torção (*High-Pressure Torsion*, HPT). A granulação ultrafina (*Bulk Ultrafine-Grained Materials*, UFG) alcançada pela técnica HPT

propicia um desempenho com relação às propriedades mecânicas do material excepcional e impraticável a quaisquer outras técnicas SPDs ou processos termomecânicos convencionais (Kawasaki et al., 2014). O Ensaio HPT consiste, basicamente, na aplicação simultânea de esforços de compressão e de torção sobre uma pequena amostra metálica, em formato de disco, alojada entre duas matrizes.

2.4 Torção sob Alta Pressão (*High-Pressure Torsion*, HPT)

Ao longo dos últimos anos, materiais nanoestruturados com aplicação estrutural têm sido desenvolvidos por meio de técnicas de Deformação Plástica Severa (*Severe Plastic Deformation*, SPD) (Kaormout et al., 2016), dentre as quais se destaca o processo de Torção sob Alta Pressão (ou HPT) (Sabbaghianrad; Kawasaki; Langdon, 2012). Esse processo promove uma estrutura de grãos ultrafinos (*Bulk Ultrafine-Grained Materials*, UFG), fato que proporciona uma melhoria considerável das propriedades mecânicas do material, impraticável a quaisquer outras técnicas SPDs ou processos termomecânicos convencionais (Kawasaki et al., 2014).

Os fundamentos elementares do processamento de uma amostra por HPT são evidenciados na Figura 2.2. No ensaio, posiciona-se uma amostra em forma de disco entre duas matrizes, de modo que a matriz acima da amostra é responsável por exercer a pressão axial sobre essa, enquanto a porção inferior da matriz, por sua vez, transfere torque responsável pela força de cisalhamento. As matrizes utilizadas no ensaio de HPT podem ser abertas, restrita em um dos lados ou completamente restritas.

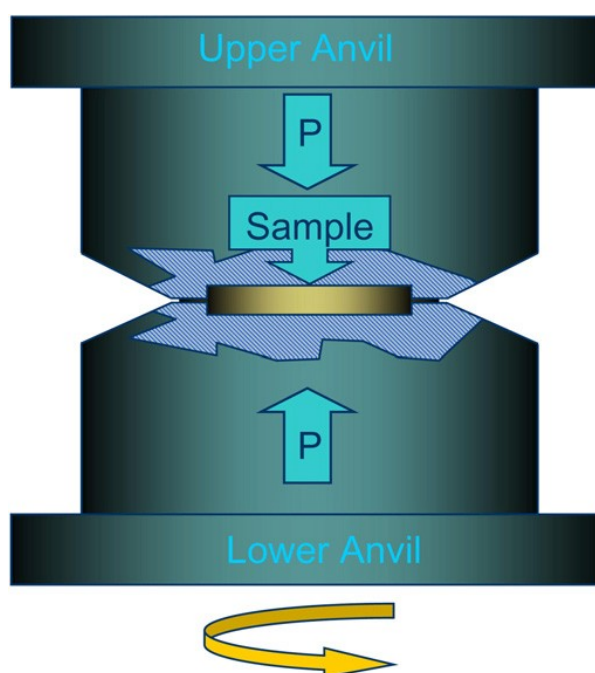


Figura 2.2: Figura esquemática do equipamento de HPT (Xu; Horita; Langdon, 2008).

2.4.1 Influência do processo HPT sob as características microestruturais

2.4.1.1 Pressão aplicada

A pressão aplicada na técnica de HPT objetiva coibir o deslizamento relativo entre a amostra e a matriz, além de promover atrito suficiente para que o torque aplicado à amostra viabilize a deformação plástica (Hohenwarter et al., 2009).

Nos primeiros experimentos realizados acerca do HPT, a perspectiva era de que a força de cisalhamento, sob condições ideais de fluxo plástico, seria independente da pressão, caso não ocorresse transformação de fase induzida por essa. Contudo, medidas do torque durante o processamento por HPT mostraram que a tensão de cisalhamento é dependente da pressão (Bridgman, 1935; Bridgman, 1936; Irwin, 1952), ainda que estudos recentes mostrem que o efeito da pressão é muito menor do que se esperaria das medições de torque (Wetscher; Vorhauer; Pippan, 2005).

Com o intuito de garantir a integridade das matrizes utilizadas no processo por HPT, pesquisadores indicam que a pressão aplicada deve ser limitada à capacidade das matrizes de resistência à compressão, atingindo valores máximos em torno de 8,0-9,0GPa (Hohenwarter et al., 2009). Isto posto, sublinha-se que a utilização de pressões elevadas pode ocasionar atrito superficial das matrizes e elevação da temperatura de maneira excessiva e indesejada, tanto na amostra processada quanto nas matrizes em questão, ocasionando, então, um desgaste prematuro do equipamento (Margiela e Neyt, 2013).

Nesse contexto, ressalta-se que alumínio e cobre puros apresentam comportamento adequado quando processados por HPT utilizando-se pressão de 1GPa. Entretanto, os demais materiais necessitam empregar, comumente, pressão hidrostática a partir de 5GPa (Zehetbauer; Zhu, 2009). Usualmente, os valores aplicados aos materiais são arbitrários, desde que não se comprometa o ensaio e o equipamento, uma vez que não há valores de pressão aplicada a cada material pré-estabelecidos pela literatura.

Pesquisadores identificaram que a variação da pressão aplicada ao ensaio de HPT causa efeito mínimo nos valores de resistência à tração em amostras de cobre e ferro Armco, quando deformadas até o regime de saturação. Adicionalmente, testes de microdureza revelaram que não houve mudanças significativas aos valores de microdureza para amostras deformadas sob diferentes condições de pressão (Wetscher; Vorhauer; Pippan, 2005). Ademais, em relação à microestrutura, a variação de pressão hidrostática apresenta influência muito pequena (Wetscher; Vorhauer; Pippan, 2005).

No entanto, ainda que a pressão aplicada no HPT não influencie drasticamente a microestrutura, observa-se que em titânio de pureza comercial (99,4%) a mudança de fase é favorecida, haja vista que a pressão aplicada constitui um importante fator para desencadear a mudança da fase α para fase ω em Ti (Edalati; Matsubara; Horita, 2009).

2.4.1.2 Influência do número de voltas durante processamento por HPT

A microestrutura dos materiais processados por HPT varia ao longo da direção axial da amostra, devido à distribuição heterogênea da deformação imposta durante o processamento por HPT. Nessa conjuntura, destaca-se que a deformação equivalente (ε_{eq}) pode ser estimada pela equação de Von Mises simplificada, a qual é evidenciada a seguir:

$$\varepsilon_{eq} = \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{\pi N r}{h}, \quad (2.1)$$

Desse modo, salienta-se que h corresponde à espessura inicial da amostra, r é o raio do disco e N é o número de voltas (Valiev et al., 1996). De acordo com a Equação 2.1, a deformação aumenta linearmente com o raio, variando de zero, no centro do disco, para um valor máximo em sua borda. Embora o cálculo da deformação equivalente considere a espessura inicial da amostra, o valor da sua espessura pode variar ou não ao longo do ensaio, dependendo do formato das matrizes em que ocorre o processamento por HPT.

Vários trabalhos têm demonstrado que essa heterogeneidade microestrutural pode ser significativamente reduzida com o aumento da deformação imposta pelo processo de HPT (com um maior número de voltas) (A Bachmaier; Pippin, 2013). A microestrutura torna-se ainda mais homogênea à medida que se aproxima da saturação de deformação da amostra. Por exemplo, os estudos de Harai et al. (2008) mostraram que a microestrutura da liga AZ61 processada por HPT, a 423K, resulta consideravelmente mais homogênea após 7 voltas, utilizando 3GPa e 1rpm (Figura 2.3).

A saturação ocorre no momento em que o material atinge o estado estacionário, ou seja, quando a média mínima do tamanho de grão é alcançada. Nesse ponto, as velocidades de deformação e recuperação são iguais e não há mais endurecimento da amostra. Destaca-se, então, que esse fenômeno depende de propriedades como temperatura homóloga, energia de

falha de empilhamento e composição química, sendo o número de voltas particular para cada material (Hafok e Pippan, 2010).

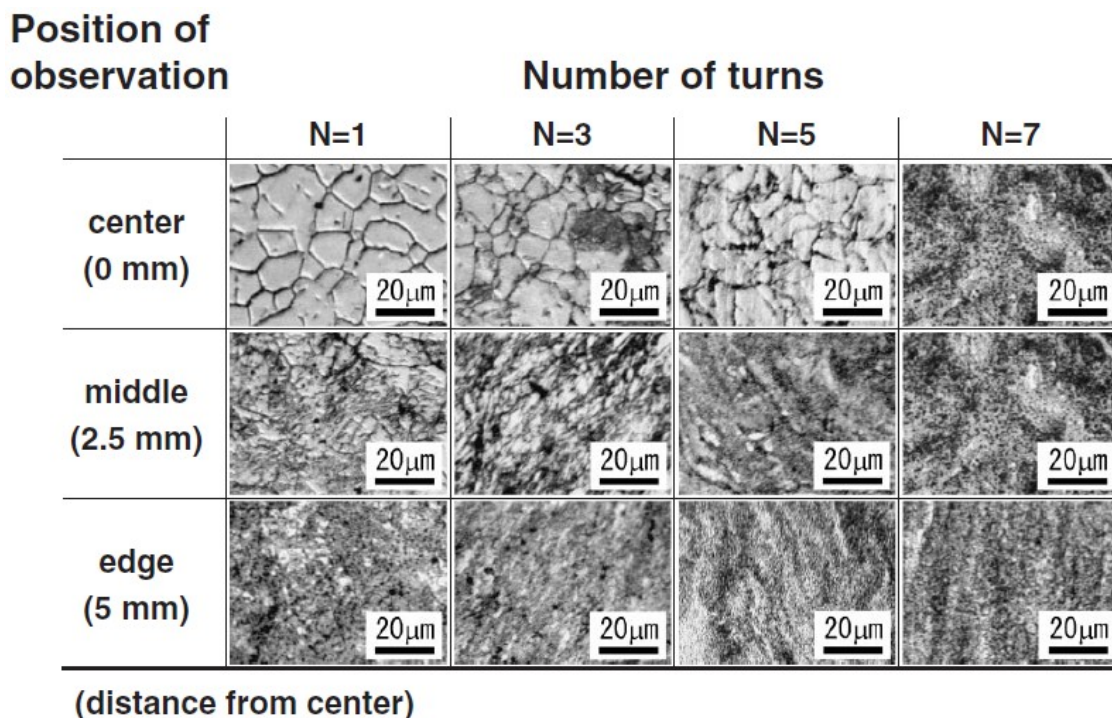


Figura 2.3: Microscopia ótica mostrando as microestruturas após HPT no centro, meio e borda de cada disco após 1, 3, 5 e 7 voltas, em temperatura de 423 K (Harai et al. 2008).

Diversos estudos apresentam o grande potencial da técnica de HPT para gerar mudanças significativas em relação ao tamanho de grão (Naghdy et al., 2016; Lee et al., 2016). Esses trabalhos, em geral, expressam uma redução significativa do tamanho de grão, da ordem de algumas centenas de nanômetros até poucos micrometros, em metais puros ou ligas. Entretanto, não se observa tal ocorrência de modo tão evidente e satisfatório em todos os casos.

De modo geral, a formação de novos grãos induzida pela alta deformação imposta durante a deformação plástica severa, como HPT, acontece de maneira diferente daquela observada durante tratamentos térmicos. Conforme reportado por Ghosh, Renk e Pippan (2017) e Kocks e Mecking (2003), em

circunstâncias com baixa deformação, as deslocações organizam-se, então, em regiões de alta e baixa densidade de deslocações. Em seguida, com o aumento do grau de deformação, formam-se estruturas celulares compostas pelas deslocações (subgrãos), sendo que o tamanho dessas células é dependente de fatores como temperatura de processamento e tamanho inicial do grão. Finalmente, em virtude do elevado grau de deformação alcançado pelo HPT, os contornos dos subgrãos compostos pelas deslocações têm sua espessura reduzida até formarem novos contornos de grão.

2.4.1.3 Temperatura homóloga e velocidade de rotação

Bridgman, precursor da aplicação da técnica de HPT, sugeriu, em seus primeiros experimentos, que o efeito da temperatura e da velocidade de rotação (taxa de deformação), na tensão de cisalhamento dos materiais processados por HPT, seria fortemente dependente de seus respectivos pontos de fusão e capacidade para recristalização (Bridgman, 1935; Irwin, 1952).

Além disso, outros estudos de Bridgman também evidenciaram que o refino de grão durante o processamento por HPT é dependente do ponto de fusão do material (Bridgman, 1935; Bridgman, 1937; Bridgman, 1937b; Irwin, 1952). No entanto, em ligas metálicas, as interações entre átomos de soluto e defeitos atuam de modo mais relevante na evolução da microestrutura e da deformação plástica (Edalati et al., 2014).

Em um de seus experimentos, no qual avaliou diferentes velocidades de rotação, revelou-se que, para Sn e Pb (elementos de baixo ponto de fusão), a força de cisalhamento eleva-se significativamente com o aumento da taxa de deformação. Em contrapartida, elementos como Ag e Cu (pontos de fusão moderados) são menos suscetíveis ao crescimento da taxa de deformação (Figura 2.4).

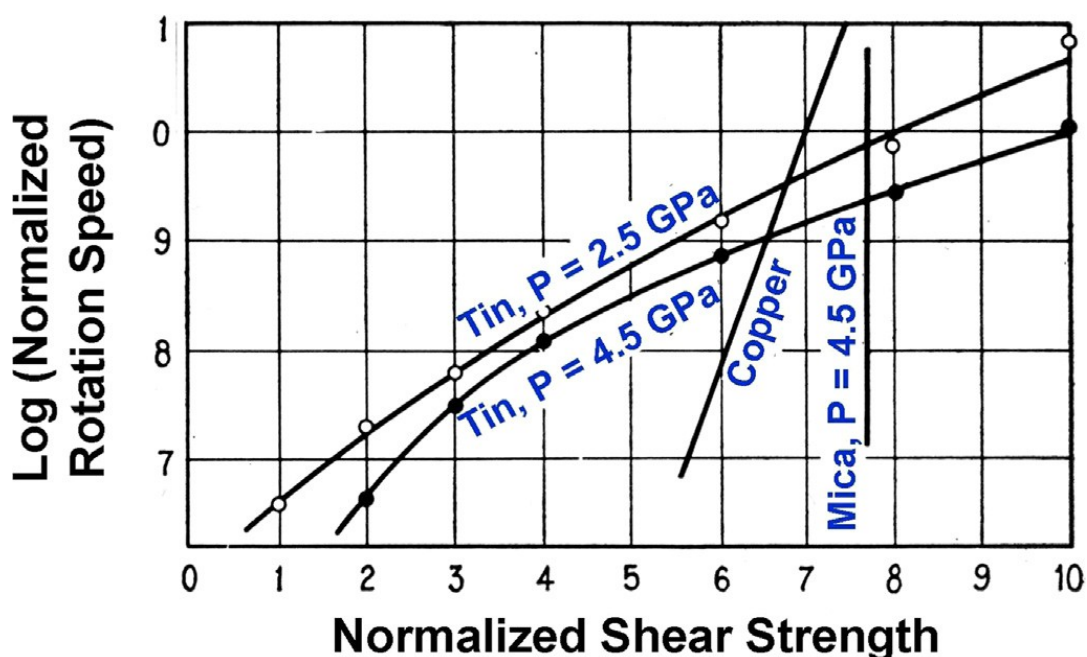


Figura 2.4: Variação da resistência ao cisalhamento no estado estacionário em função da velocidade de rotação de vários materiais durante o processamento por HPT sob pressão de 2,5 GPa ou 4,5 GPa (Bridgman, 1937).

Ghosh, Renk e Pippan (2017) reportaram que a temperatura homóloga ocasiona mudanças significativas no tamanho e na forma do grão. Assim, a partir de amostras de níquel (99,999%), processadas por HPT a 77, 300, 573 e 673K, foi possível observar que o tamanho de grão e a distribuição de seu tamanho tornaram-se consideravelmente maiores a 673K. Ainda, os pesquisadores constataram que, para o Ni, o eixo de maior tamanho dos grãos estava posicionado no sentido radial de deformação em temperaturas homólogas menores.

Nos trabalhos desenvolvidos por Edalati e Horita (2011), comparou-se o efeito da temperatura homóloga em diferentes metais de alta pureza, sendo esses: In (99.999%), Sn (99.9%), Pb (99%), Ni (99.996%), Pd (99.95%), Zn (99.99%), Al (99.99%) e Cu (99.99%). Assim, observa-se que o pico de dureza aparece em qualquer metal processado por HPT, após recozimento, com temperatura homóloga de 0,32. No alumínio puro, tal temperatura homóloga é equivalente à temperatura ambiente. Além disso, a temperatura homóloga constitui o parâmetro dominante para se determinar o tamanho de grão após

processamento por HPT, ainda que a energia de falha de empilhamento influencie a taxa de evolução da microestrutura. Conforme constatado por Edalati e Horita (2011), em outro estudo do mesmo grupo, também se indicou a temperatura homóloga como um dos parâmetros mais importantes no processamento de metais por HPT. Ademais, os autores afirmam que as mudanças drásticas na microestrutura e fluxo de deformação, nas temperaturas homólogas superiores a 0,3, devem ocorrer devido ao efeito significativo da recristalização (Edalati; Horita, 2011b).

2.4.2 Influência do processo HPT sob as propriedades mecânicas

Nos últimos anos, o alumínio tem sido alvo de grande interesse de estudo por parte de pesquisadores, tendo em vista a singular importância desse metal para a indústria de transportes. Tal conjuntura justifica-se quando se observam os diversos trabalhos que expõem bons resultados acerca do processamento do alumínio por HPT. Mediante as pesquisas de Kawasaki et al. (2011), foram verificados valores de microdureza para Al-1050 e Al-6061, após 5 voltas, de 65Hv e 180Hv, respectivamente, utilizando 6GPa e 1rpm. Também para a liga Al-6061, Loucif et al. (2010) obtiveram, sob as mesmas condições de processamento, dureza em torno de 160Hv. Sabbaghianrad, Kawasaki e Langdon (2012), por sua vez, reportaram, para uma liga Al-7075, microdureza de 210Hv em 5 voltas e saturação em 10 voltas com 225Hv, utilizando 6GPa e 1rpm. Em um trabalho posterior de Sabbaghianrad et al. (2014), constatou-se que, utilizando técnicas de SPD, sendo 8 passes de ECAP seguidos por HPT, os valores de microdureza aumentaram em 17% quando comparados somente com HPT.

Nesse horizonte, cabe ressaltar que há três perfis distintos de microdureza identificados após processamento por HPT. O primeiro perfil é o mais comum, observado em ligas e compósitos metálicos, em que, inicialmente, se verifica o aumento da resistência nas bordas da amostra devido à maior deformação da periferia. Desse modo, a porção central do disco tem seu valor de dureza elevado gradualmente à medida que são realizadas mais voltas na amostra até

que se atinja um platô de limite de aumento de resistência, variável para cada material (Lee et al., 2016; Kawasaki et al., 2011; Torbati-Sarraf e Langdon, 2014). No segundo tipo de perfil, por outro lado, ocorre aumento da resistência até certo ponto e, em seguida, tende-se à redução da dureza em decorrência da recristalização da amostra, sendo que essa atinge um estado em que a deformação e a recristalização acontecem em velocidades iguais, mantendo a microdureza inalterada (Kawasaki; Ahn; Langdon, 2010; Xu; Horita; Langdon, 2007; Kawasaki; Langdon, 2008). Por fim, no terceiro perfil, o material já inicia o processo de recristalização imediatamente após o início da deformação e a amostra apresenta redução imediata em seu valor de microdureza até o momento em que atinge seu estado estacionário, aspecto bastante comum em materiais que possuem recristalização muito próxima à temperatura ambiente (Zhang et al., 2012); (Mazilkin et al., 2012).

Como exemplo do perfil mais comum dentre os metais, incluindo o Al comercialmente puro, um estudo de Zhilyeav et al. (2005) demonstra o comportamento do Al (99,77%), no qual a pressão aplicada de 1GPa e perfis de dureza são mostrados para 0, 1, 3, 4 e 8 voltas de HPT (Figura 2.5). No gráfico exposto, a linha pontilhada indica o valor de microdureza na condição inicial recozida (HV ~210MPa). O perfil correspondente a N=0 apresenta valores da amostra (HV ~320MPa) imediatamente após a aplicação da pressão axial sem aplicação de torque. Para N=1, os valores de microdureza da porção central da amostra são ligeiramente superiores ao de N=0 (somente com pressão aplicada), sinalizando que o grau de deformação é muito baixo. Em contrapartida, valores elevados de microdureza foram obtidos na borda do disco (Hv ~600MPa), alcançando o limite de saturação da amostra. Assim, verifica-se que, com o aumento do número de voltas, os valores de dureza na região central da amostra crescem à medida que a deformação equivalente se eleva. Após N=4 e 8 voltas, os discos já apresentam perfil de dureza homogêneos com valor médio de HV ~610MPa.

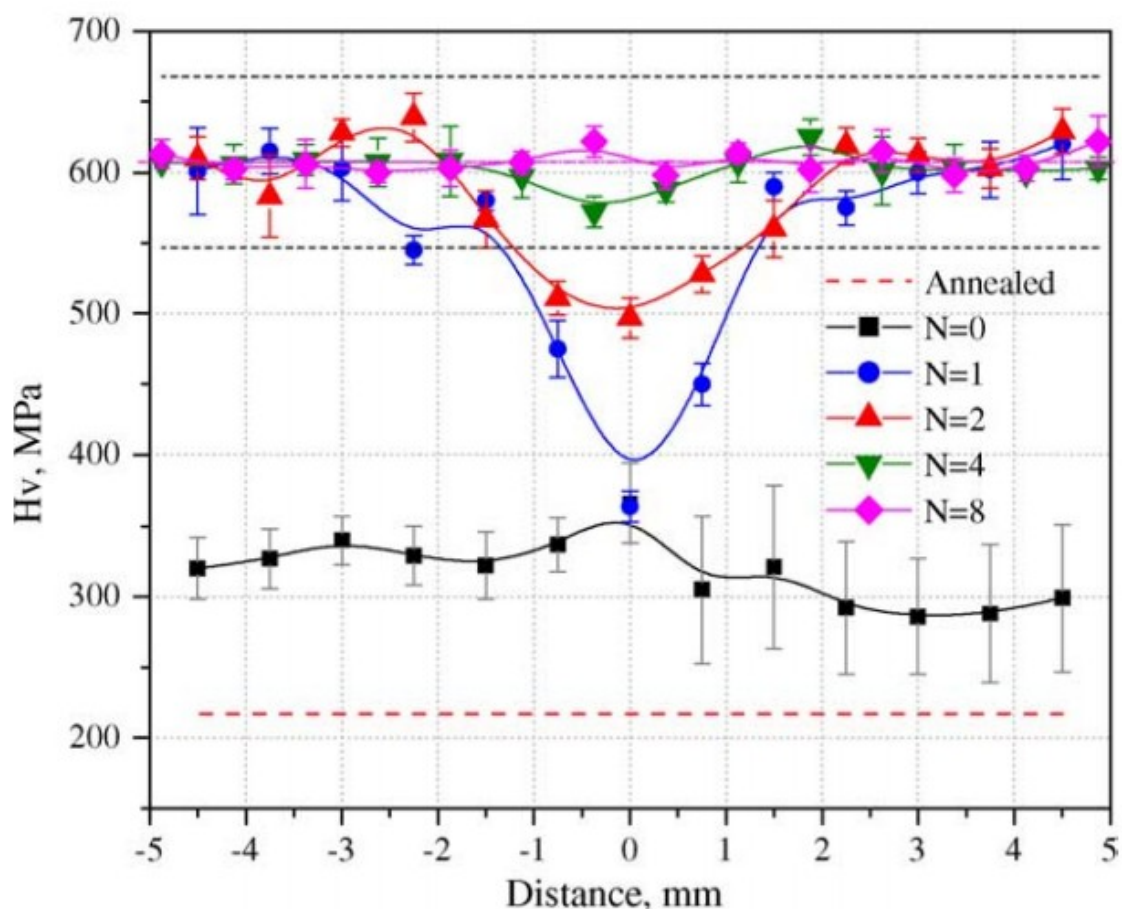


Figura 2.5: Distribuições de microdureza ao longo dos diâmetros de discos de Al de pureza comercial com pressão aplicada de $P = 1\text{ GPa}$ e até 8 voltas de HPT: a linha tracejada inferior mostra a condição inicial recozida (Zhilyaev et al., 2005).

Os metais e compósitos de matriz metálica naturalmente têm sua ductilidade reduzida ao serem deformados plasticamente. Ademais, em razão do alto grau de deformação das técnicas de SPD, como HPT, emerge, como principal problema, a ductilidade reduzida tendendo a zero. Dessa forma, estudos recentes empenham-se na busca por estratégias a fim de contornar tal situação. Sendo assim, a partir do trabalho desenvolvido por Andreau et al. (2014), analisou-se uma liga Al-1%Mg que apresentava ductilidade muito próxima a zero após processamento por HPT. Então, utilizando baixo tempo de recozimento (10 minutos) após HPT, os pesquisadores obtiveram uma alongação acima de 0,2 com redução a 75% da resistência inicial após 10 voltas de HPT e crescimento de grão de 200nm, para 360nm após recozido.

2.4.3 O processo de HPT na produção de MMC

Recentemente, o processamento por HPT passou a ser utilizado como uma ferramenta de consolidação de pós metálicos ou cavacos para a fabricação de sistemas híbridos, estendendo-se também à produção de MMCs (Ahn et al., 2016; Kawasaki et al., 2016). Em um estudo desenvolvido por Ahn e colaboradores (2016), discos separados de Al e Mg foram empilhados e simultaneamente processados por HPT, em temperatura ambiente e sob uma pressão de 6,0GPa. Como resultado, verificou-se uma estrutura multicamadas, no centro do disco processado, enquanto, em sua periferia, constatou-se uma região rica em compostos intermetálicos finos (Figura 2.6). Nesse contexto, valores de dureza extremamente altos ($H_v \approx 270$) foram obtidos na borda do disco após 10 voltas. Atribuiu-se tal resultado à combinação de três mecanismos de endurecimento, sendo: o endurecimento por refino de grão (relação de Hall-Petch), o endurecimento por solução sólida e o endurecimento por precipitação. A associação destes três mecanismos decorre de um processamento rápido e em temperatura relativamente baixa, inibindo, assim, a ocorrência de qualquer recuperação microestrutural.

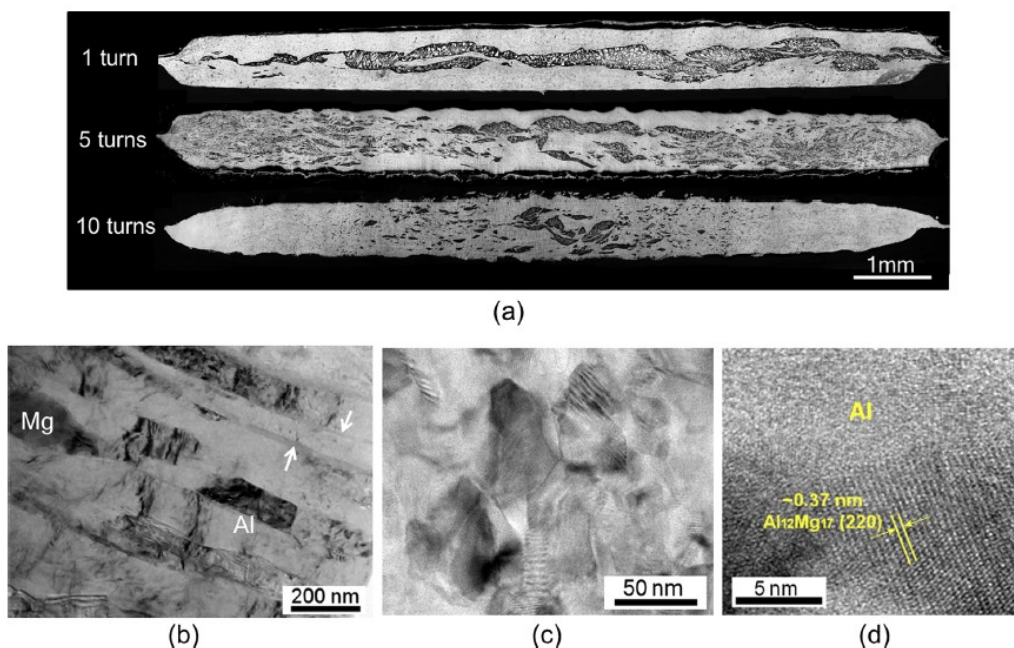


Figura 2.6: (a) Seções longitudinais do sistema Al–Mg processado por HPT após 1, 5 e 10 voltas e imagens de microscopia eletrônica de transmissão de regiões da borda do disco, após (b) 5 voltas e (c)–(d) 10 voltas (Ahn et al., 2016).

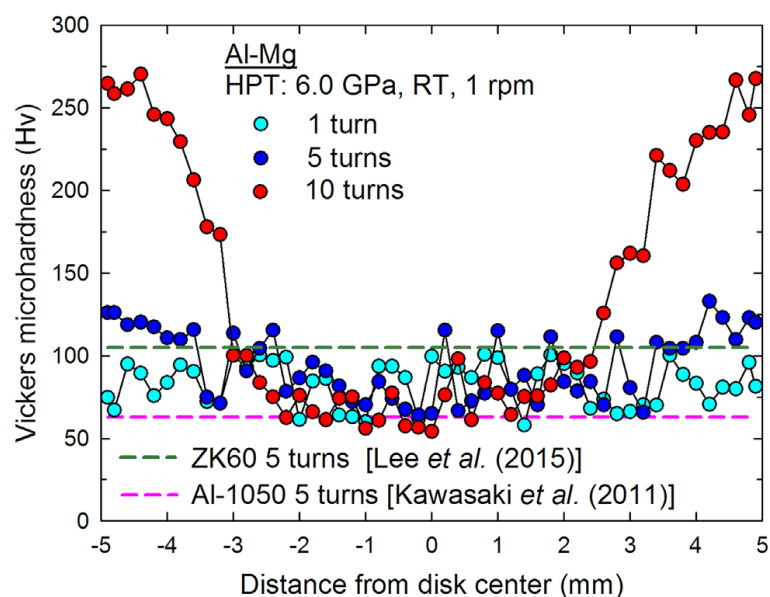


Figura 2.7: Perfil de dureza ao longo do diâmetro do disco Al-Mg processado por HPT, após 1, 5, e 10 voltas. As linhas tracejadas rosa e verde referem-se às ligas monolíticas ZK60 e Al-1050, após processamento por HPT (Ahn et al., 2016).

Além dos sistemas híbridos com produção de MMNC *in situ*, diversos trabalhos abordam a produção de nanocompósitos através da adição de partículas junto à matriz. Nos estudos desenvolvidos por Ashida et al. (2012), utilizou-se uma matriz de Al de alta pureza (99,99%) com adição de 30% de nanopartículas de Al_2O_3 . Após a consolidação dos discos por HPT em temperatura ambiente, utilizando 6GPa e 1rpm, verificou-se que houve redução do tamanho de grão de 150 μm para 550nm. O valor de microdureza encontrado na borda do disco após 50 voltas foi de 130Hv, sendo 70% maior que o valor de saturação do alumínio puro. Em trabalho realizado por Roh et al. (2017), adicionou-se 2% de fulereno à uma matriz de Al-1050, que foi processada por duas rotas distintas, laminada à quente e por HPT. Constatou-se que, ao final do processamento, a amostra processada por HPT possuía maior densidade de deslocamentos e menor tamanho de grão quando comparada à laminada à quente. Além disso, a medida de microdureza de HPT apresentou valor em torno de 25% maior do que aquela laminada à quente. O estudo de Yamaguchi et al. (2014) foi realizado produzindo amostras via HPT e por *Spark Plasma Sintering* (SPS) com uma mistura de pós de Al (99,9%) com nanotubos de nitreto de boro

(BNNT). Assim, notou-se que, para adições de 1,3 e 5% de BNNT, os valores de microdureza aumentaram com a adição de partículas de segunda fase, sendo o valor duas vezes maior que o Al puro. Entretanto, a amostra produzida por SPS apresentou valores de microdureza ligeiramente inferiores ao do Al puro ao passo que se aumentava a porcentagem de BNNT.

Por conseguinte, tendo em vista os aspectos explanados, observa-se que as características do Al o tornam um material apropriado para a produção de materiais compósitos e a técnica de HPT mostra-se como um método de obtenção de propriedades mecânicas e microestruturais excepcional. Além disso, o contexto nacional apresenta-se favorável à aplicação do nióbio e suas variantes. Portanto, a união de tais fatores justifica a escolha pelo estudo de compósitos produzidos a partir de uma matriz de alumínio com adição de óxido de nióbio, bem como quando se considera seu comportamento frente ao processamento utilizando a técnica de HPT.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

O objetivo principal deste trabalho de dissertação foi o desenvolvimento de nanocompósitos de matriz de alumínio reforçados com pentóxido de nióbio utilizando a técnica de *High-Pressure Torsion*, visando a obtenção de materiais com melhores propriedades mecânicas em relação ao Al puro.

Pretendia-se, ainda, avaliar a influência de uma microestrutura de partida inédita sobre as *reações no estado sólido* que ocorrem durante o processamento por HPT de compósitos Al/Nb₂O₅. Para isso, Al pulverizado e nanofios de Nb₂O₅ foram sinterizados, antes do processamento por HPT.

3.2 Objetivos específicos

- Caracterização estrutural, química e morfológica dos compósitos, desde a escala nano até micrométrica, utilizando técnicas de microscopia eletrônica (SEM, STEM/EELS e STEM/ADF) e difração de raios X;
- Determinação das propriedades mecânicas dos compósitos por meio de medidas de microdureza Vickers;
- Avaliação da evolução das características microestruturais e das propriedades mecânicas dos compósitos para diferentes números de voltas de HPT (1/8, 1 e 5 voltas);
- Avaliação do efeito da sinterização sob a microestrutura de partida dos compósitos processados por HPT. Além disto, entender como essa microestrutura de partida influenciou as reações no estado sólido que ocorreram durante o processamento. Para isso, os resultados obtidos neste trabalho foram comparados com os apresentados por Silva et al. (2019), que se encontra em anexo.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais e rotas de produção dos materiais

Neste trabalho, pó de alumínio com 99,7% de pureza, com granulometria média de $9,3\mu\text{m}$, e nanofios de Nb_2O_5 foram utilizados para a produção dos nanocompósitos de matriz metálica. O pó de alumínio foi doado pela empresa Alcoa Alumínio S.A., cuja composição química está apresentada na Tabela 4.1. Os nanofios de Nb_2O_5 foram cedidos pelo Prof. Luciano Andrey Montoro, do Departamento de Química da UFMG. A Figura 4.1 mostra imagens de SEM dos nanofios de óxido de nióbio, que exibem em média 3nm de diâmetro e 800nm de comprimento.

Para a produção dos compósitos de Al, foram utilizados 10% em massa de Nb_2O_5 . Para isso, 2,7g de pó de alumínio e 0,3g de nanofios de Nb_2O_5 foram misturados em um moinho com esferas cerâmicas, durante 1 hora. Amostras desta mistura foram compactadas por uma prensa uniaxial hidráulica (6,6Mpa por 5min), obtendo pastilhas com 10mm de diâmetro. Para a compactação das amostras, grafite foi utilizado como lubrificante.

Antes da consolidação dos discos de Al e Nb_2O_5 por meio do processo de HPT, optou-se por sinterizar as amostras com o objetivo de promover a formação de uma microestrutura de partida distinta da apresentada no trabalho de Silva et al. (2019), cujo trabalho foi disponibilizado em Anexos. Esse trabalho produziu MMNCs Al/ Nb_2O_5 utilizando somente a técnica de HPT e as reações no estado sólido durante o processamento foram investigadas.

A sinterização dos discos de Al/ Nb_2O_5 foi realizada em um forno do tipo mufla (modelo ESP, fabricante Sanchis), na temperatura de 600°C e por 60min, sob atmosfera inerte. As amostras resfriaram no interior do próprio forno. As condições de sinterização empregadas foram as que apresentaram os melhores resultados em termos de propriedades mecânicas em compósitos de alumínio sinterizados (Rahimian et al. 2009). Além disso, os parâmetros de sinterização são condições favoráveis à formação de intermetálicos (Blaz et al., 2005; Oğurtani, 1972). As amostras sinterizadas foram cortadas utilizando um disco diamantado e lixadas até a espessura de 0,8mm.

Finalmente, os discos sinterizados de $\text{Al/Nb}_2\text{O}_5$ foram submetidos ao processamento por HPT na temperatura ambiente, sob uma pressão de 6GPa e velocidade de 2rpm, variando-se o número de voltas (1/8, 1 e 5 voltas). A título de comparação, algumas amostras de $\text{Al/Nb}_2\text{O}_5$ foram submetidas somente ao processo de sinterização, bem como discos de Al puro foram processadas por HPT sob as mesmas condições utilizadas para os compósitos. A Tabela 4.2 apresenta a identificação e a rota de produção de cada uma das amostras produzidas e investigadas neste trabalho.

Tabela 4.1: Composição química do pó de alumínio comercialmente puro.

Elementos	Valor Numérico	
	Especificação	Resultado
Al (%)	Min. 99,5	99,7
Fe (%)	Max. 0,25	0,15
Si (%)	Max. 0,15	0,1
Outros Metais (%)	Max. 0,15	0,02

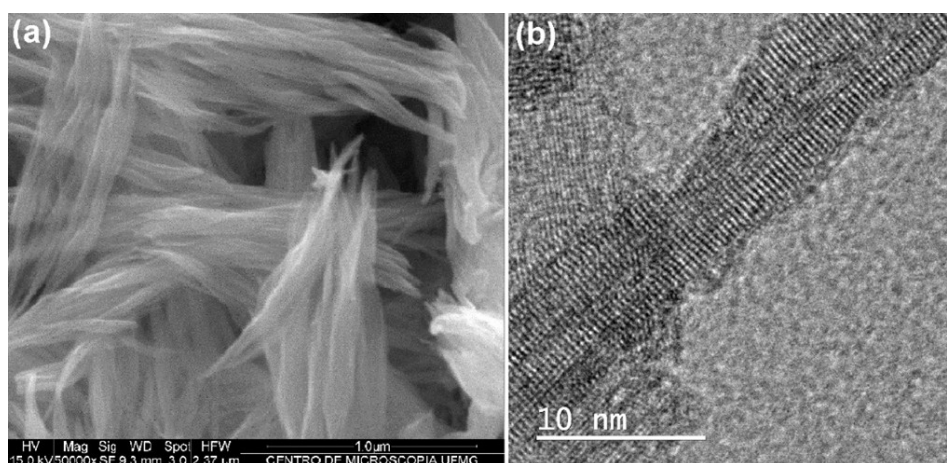


Figura 4.1: Nanofios de pentóxido de nióbio que foram misturados ao pó de alumínio para a produção dos compósitos por meio dos processos de sinterização e HPT. (a) Imagem MEV de feixes de nanofios de Nb_2O_5 . (b) Imagem HRTEM de um nanofio de Nb_2O_5 monocristalino, exibindo aproximadamente 3nm de diâmetro. (Fonte: Silva et al., 2019)

Tabela 4.2: Rotas de produção e identificação das amostras.

Materiais	Identificação	Processamento		
		PM	HPT	Nº Voltas HPT
Al puro	Al_PM	×	-	-
	Al_HPT_1/8	×	×	1/8
	Al_HPT_1	×	×	1
	Al_HPT_5	×	×	5
Al puro + 10% (m/m) Nb ₂ O ₅	MMC_PM	×	-	-
	MMC_HPT_1/8	×	×	1/8
	MMC_HPT_1	×	×	1
	MMC_HPT_5	×	×	5

4.2 Caracterização microestrutural e mecânica

4.2.1 Propriedades mecânicas

Os ensaios de microdureza foram realizados utilizando um microdurômetro digital (modelo FM-700, fabricante Future-Tech Corp.), aplicando-se carga de 100g durante 10s. Todas as medidas foram conduzidas em seções polidas das amostras. Foram medidos valores de microdureza Vickers ao longo do diâmetro das amostras de Al puro e dos compósitos Al/Nb₂O₅ após 1/8, 1 e 5 voltas de HPT. Medidas de microdureza também foram realizadas para amostra de Al puro e Al/Nb₂O₅, após o processo de sinterização. Cada valor de microdureza foi obtido a cada 0,4mm de distância a partir do centro da amostra. Já no caso do compósito e do Al puro processados por 5 voltas de HPT, mapas de microdureza foram obtidos em 1/4 da superfície dos disco, com um incremento de 0,2mm ao longo dos eixos horizontal e vertical.

4.2.2 Caracterização estrutural por difração de raios X

Com o objetivo de identificar as fases presentes nas amostras, foram realizadas medidas de difração de raios X (DRX). As medidas foram conduzidas no difratômetro de raios X Empyrean da Panalytical-Philips usando radiação Cu-K α . Os difratogramas foram obtidos sob tensão de 30kV, corrente de 30mA, intervalo 2 θ de 10° - 90°, passo de 0,05° e 5s de tempo de integração.

4.2.3 Caracterização microestrutural utilizando técnicas de microscopia eletrônica

As características microestruturais dos compósitos de Al/Nb₂O₅ processados por HPT foram inicialmente avaliadas por SEM. Características como a morfologia dos reforços e o grau de dispersão na matriz foram analisadas em regiões próximas às bordas dos discos processados por HPT. Adicionalmente, espectroscopia de raios X por dispersão em energia (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*, EDS) foi utilizada para a caracterização química (análise elementar) das fases presentes nos compósitos.

Para a obtenção de informações adicionais a respeito das reações no estado sólido que ocorreram durante o processamento por HPT, o compósito processado por 5 voltas HPT foi avaliado utilizando microscopia eletrônica de varredura por transmissão (*Scanning Transmission Electron Microscopy*, STEM), espectroscopia de perda de energia de elétrons (*Electron Energy Loss Spectroscopy*, EELS) e imagem de campo escuro anular (*Annular Dark-Field Imaging*, ADF).

As análises de SEM e STEM foram realizadas utilizando os microscópios Quanta 200 FEI com canhão FEG e TECNAI G2-20 SuperTwin FEI 200KV, respectivamente. Os microscópios estão disponíveis no Centro de Microscopia da UFMG. A Tabela 4.3 resume os tipos de análises que foram realizadas para cada uma das amostras produzidas neste trabalho.

Tabela 4.3: Caracterização microestrutural e propriedades mecânicas a serem obtidas para cada amostra produzida.

Materiais	Identificação	Microdureza	DRX	MEV	MET
Al puro	Al_PM	×	-	-	-
	Al_HPT_1/8	×	-	-	-
	Al_HPT_1	×	-	-	-
	Al_HPT_5	×	-	-	-
Al puro + 10% (m/m) Nb₂O₅	MMC_PM	×	×	×	-
	MMC_HPT_1/8	×	-	×	-
	MMC_HPT_1	×	-	×	-
	MMC_HPT_5	×	×	×	×

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização estrutural dos compósitos de matriz metálica

Com o objetivo de identificar as fases presentes nas amostras de Al e óxido de nióbio, antes e após cinco voltas de HPT (MMC_PM e MMC_HPT_5, respectivamente), análises de difração de raios X (XRD) foram realizadas. As Figuras 5.1 e 5.2 apresentam os difratogramas das amostras MMC_PM e MMC_HPT_5, respectivamente.

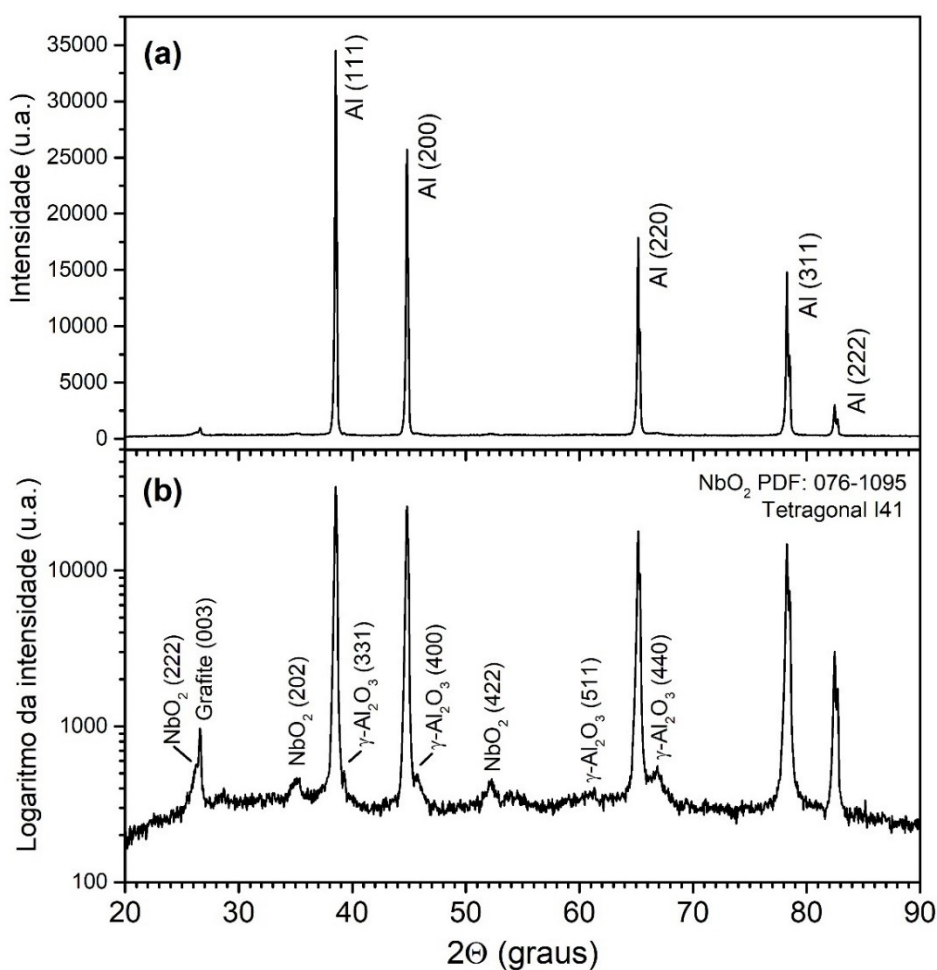


Figura 5.1: Perfis de difração de raios X da amostra que continha inicialmente Al e 10% (m/m) Nb₂O₅, após o processo de sinterização na temperatura de 600°C por 60min (amostra identificada como MMC_PM). A intensidade do difratograma da amostra MMC_PM está apresentada em escala aritmética (a) e logarítmica (b).

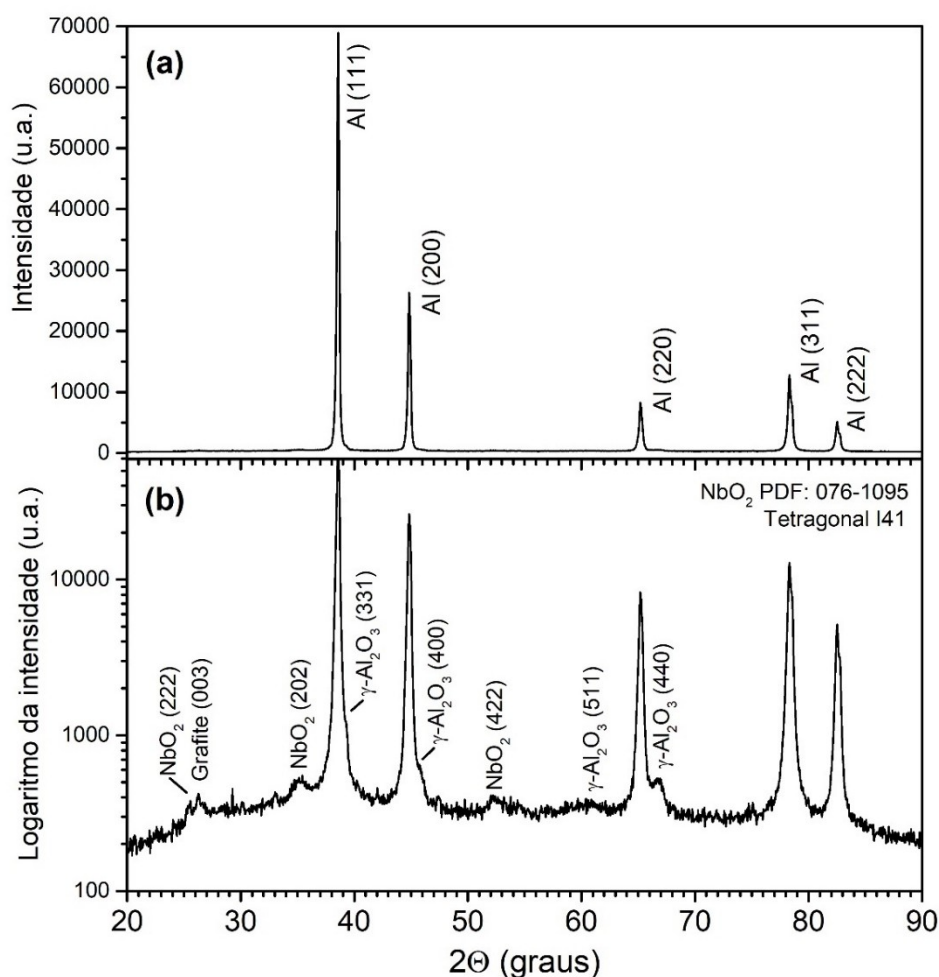


Figura 5.2: Perfis de difração de raios X da amostra que continha inicialmente Al e 10% (m/m) Nb_2O_5 , após processamento por HPT a uma pressão de 6GPa e número de voltas igual a 5 (amostra identificada como MMC_HPT_5). A intensidade do difratograma da amostra MMC_HPT_5 está apresentada em escala aritmética (a) e logarítmica (b).

O difratograma da amostra MMC_PM, mostrado na Figura 5.1, revelou a formação de óxido de nióbio na forma de NbO_2 , apresentando estrutura cristalina tetragonal e picos nas posições 2θ igual a $26,36^\circ$, $35,10^\circ$, $52,16^\circ$ (PDF: 076-1095). Não foi detectada a presença de pentóxido de nióbio. Além disto, constatou-se a presença da fase metaestável alumina-gama ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), após a sinterização na temperatura de 600°C por 60min. Estes fatos indicam, portanto, que houve a redução aluminotérmica de Nb_2O_5 . Picos referentes ao nióbio metálico não puderam ser detectados, o que pode ser justificado por

serem domínios com dimensões nanométricas que não apresentam ordem de longo alcance (Silva et al., 2019). O difratograma da amostra MMC_HPT_5 apresentou ligeiro alargamento dos picos em função da deformação sofrida pela amostra, entretanto, não houve a formação de novas fases (Figura 5.2).

5.2 Caracterização morfológica e química dos compósitos de matriz metálica

Inicialmente, a morfologia e a distribuição das partículas de óxido de nióbio na matriz de alumínio foram avaliadas por meio da técnica de SEM. Imagens das secções transversais da amostra sinterizada e dos discos processados por HPT, para $N = 1/8$, 1 e 5, estão apresentadas Figura 5.3.

As imagens de SEM mostraram que houve a formação de partículas de centenas de nanômetros atingindo até poucos micrômetros, após o processo de sinterização, que são frequentemente encontradas na forma de *clusters* (Figura 5.3 (a,b)). Pode-se notar ainda que, com o aumento do número de voltas de HPT, o tamanho e a quantidade destes *clusters* diminuem, obtendo assim uma distribuição mais homogênea dos reforços na amostra processada por HPT após 5 voltas (Figura 5.3(c-h)). Feixes ou emaranhados de nanofios de Nb_2O_5 também não foram identificados nas imagens de SEM.

As Figuras 5.4 e 5.5 apresentam mapas de composição elementar de SEM-EDS das amostras MMC_PM e MMC_HPT_5, respectivamente. Para as duas amostras, nota-se que estes *clusters* de partículas relativamente grandes - de centenas de nanômetros até alguns micrômetros - são constituídos principalmente de Nb e O. Análises químicas semi-quantitativas por EDS destas partículas confirmaram a presença de picos intensos de Nb, juntamente com picos de O, como mostrado na Figura 5.6.

Adicionalmente, os mapas de composição (Figuras 5.4 e 5.5) mostraram a presença de uma camada de Al_2O_3 nas vizinhanças dos *clusters* de óxido de nióbio, com espessura de alguns micrômetros, resultado da redução aluminotérmica com Nb_2O_5 . Vale ressaltar que se a camada de Al_2O_3 fosse

resultado da oxidação natural do alumínio, a sua espessura seria de aproximadamente 15nm, como observado por Trunov et al., 2005 para amostras de Al processadas em temperaturas elevadas (na ordem de 600°C).

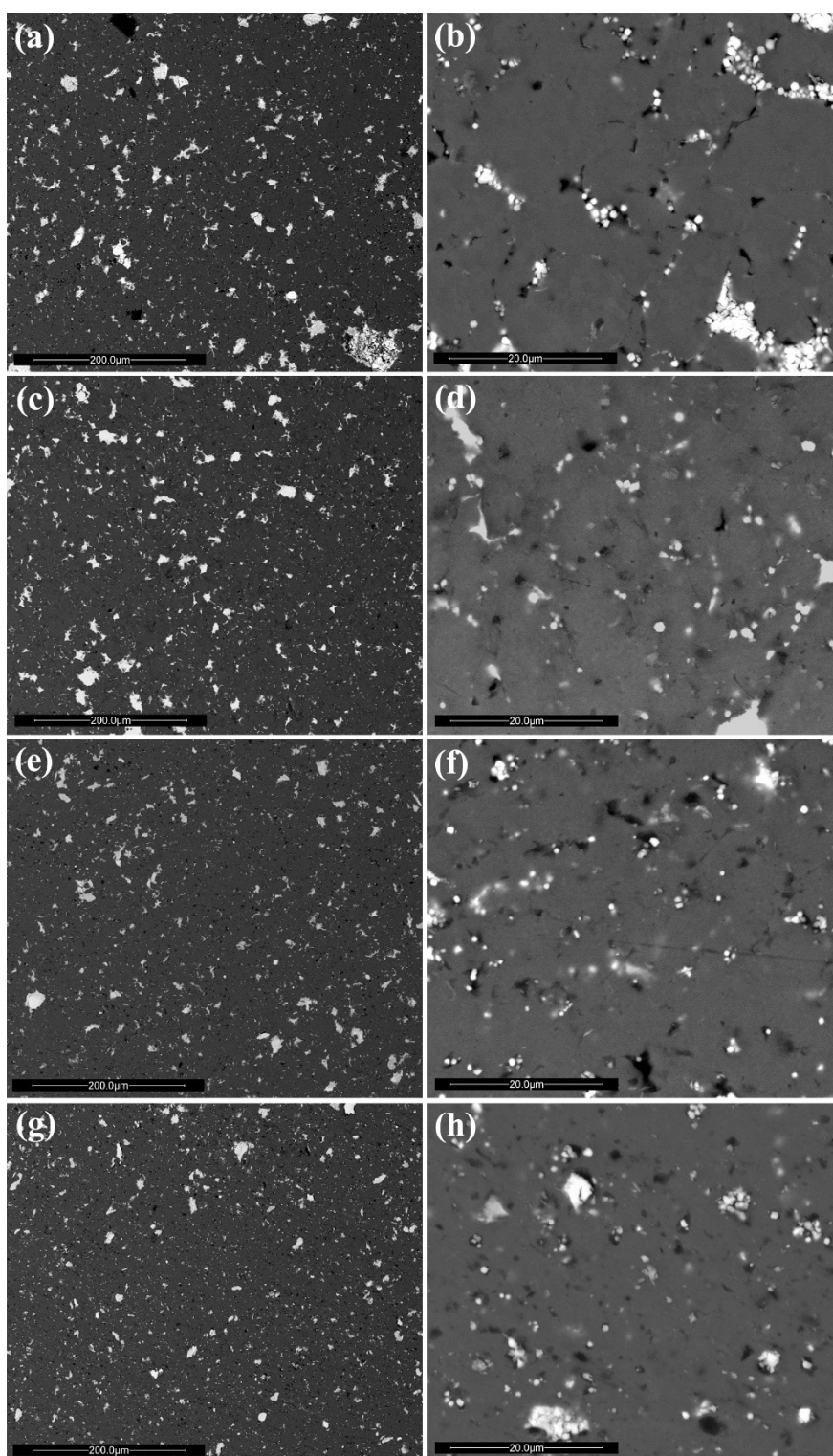


Figura 5.3: Imagens por elétrons retroespalhados obtidas em SEM das seções transversais das amostras de alumínio e óxido de nióbio, após a sinterização (a, b) e após 1/8 de volta (c, d), 1 volta (e, f) e 5 voltas de HPT (g, h). As imagens (c-h) correspondem a regiões das bordas dos discos processados por HPT.

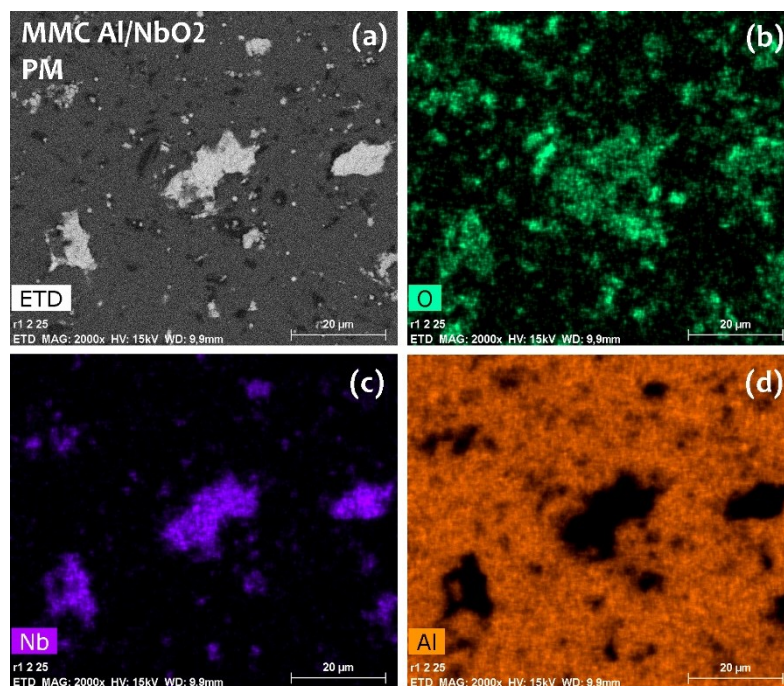


Figura 5.4: Mapas composicionais de EDS obtidos em SEM, para a amostra de alumínio reforçada com óxido de nióbio, após sinterização. (a) Imagem de elétrons secundários correspondente à área dos mapas. Mapas de distribuição de (b) O, (c) Nb e (d) Al.

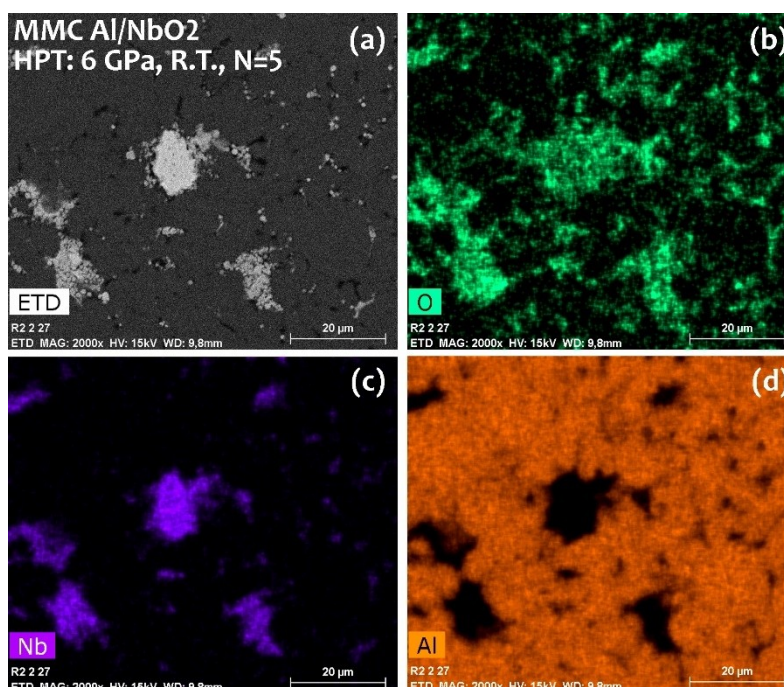


Figura 5.5: Mapas composicionais de EDS obtidos em SEM, para a amostra de alumínio reforçada com óxido de nióbio, após 5 voltas de HPT. (a) Imagem de elétrons

secundários correspondente à área dos mapas. Mapas de distribuição de (b) O, (c) Nb e (d) Al.

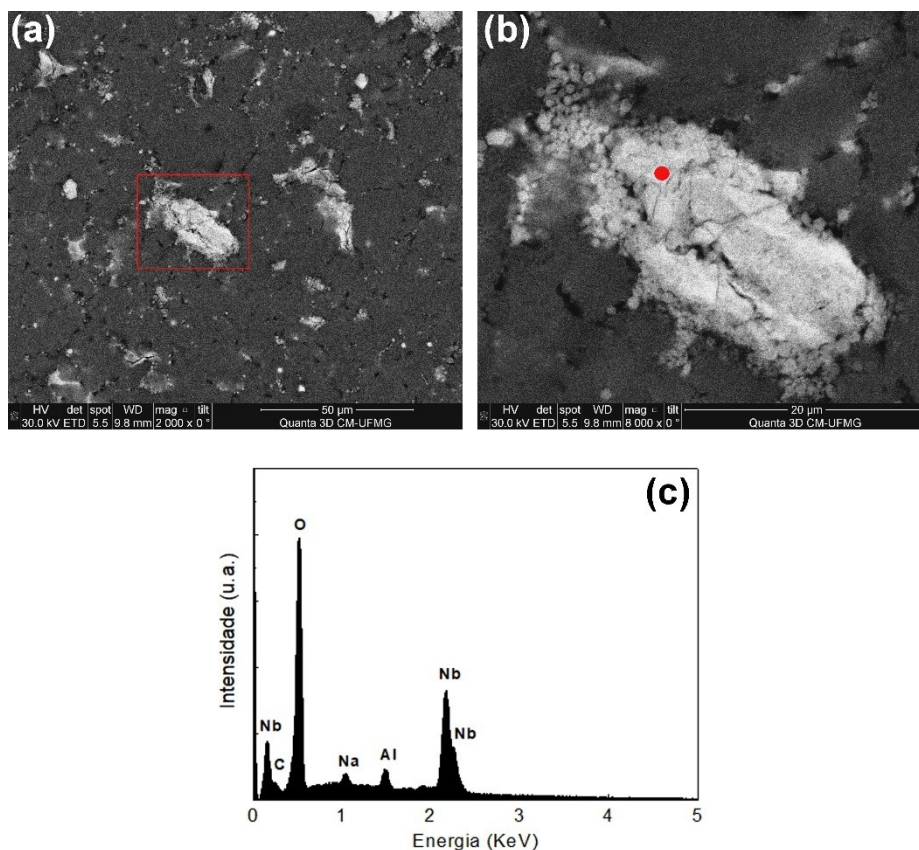


Figura 5.6: (a) Imagem de SEM da amostra de alumínio e óxido de nióbio após o processo de sinterização. (b) Imagem ampliada da região indicada com um retângulo na figura (a). (c) Espectro de EDS correspondente ao ponto indicado na figura (b).

A Figura 5.7 mostra imagens da amostra MMC_HPT_5 obtida por STEM. A partir da Figura 5.7(a), constatou-se que o tamanho médio de grão do compósito processado por HPT após $N = 5$ é de aproximadamente 250nm. Este valor é ~65% maior que o tamanho médio de grãos observado nas amostras produzidas por Silva et al. (2019), cujo trabalho consistiu na consolidação pó de Al e 10%(m/m) de Nb_2O_5 utilizando somente a técnica de HPT, sem a sinterização prévia das amostras. Além disto, tamanho de grãos de 250nm equiparam-se aos exibidos por Al comercialmente puro após processamento por HPT (Phuong et al., 2014).

Informações a respeito das características microestruturais dos compósitos na escala nanométrica podem ser extraídas das imagens STEM BF/ADF apresentadas na Figura 5.7 (b,c)). A imagem STEM ADF (Figura 5.7(c)) revela uma distribuição homogênea de uma fase clara, com formato esférico e de poucos nanômetros de diâmetro. Devido ao alto poder redutor do Al e da elevada área superficial destas partículas, supõe-se que a fase clara dispersa na matriz de Al seja o nióbio metálico. Adicionalmente, observou-se uma intensa segregação em nanoescala em defeitos cristalinos (indicada na Figura 5.7 (c)). Com base nas imagens HAADF-STEM apresentadas por Silva et al. (2019), a nanosegregação observada é de Nb metálico.

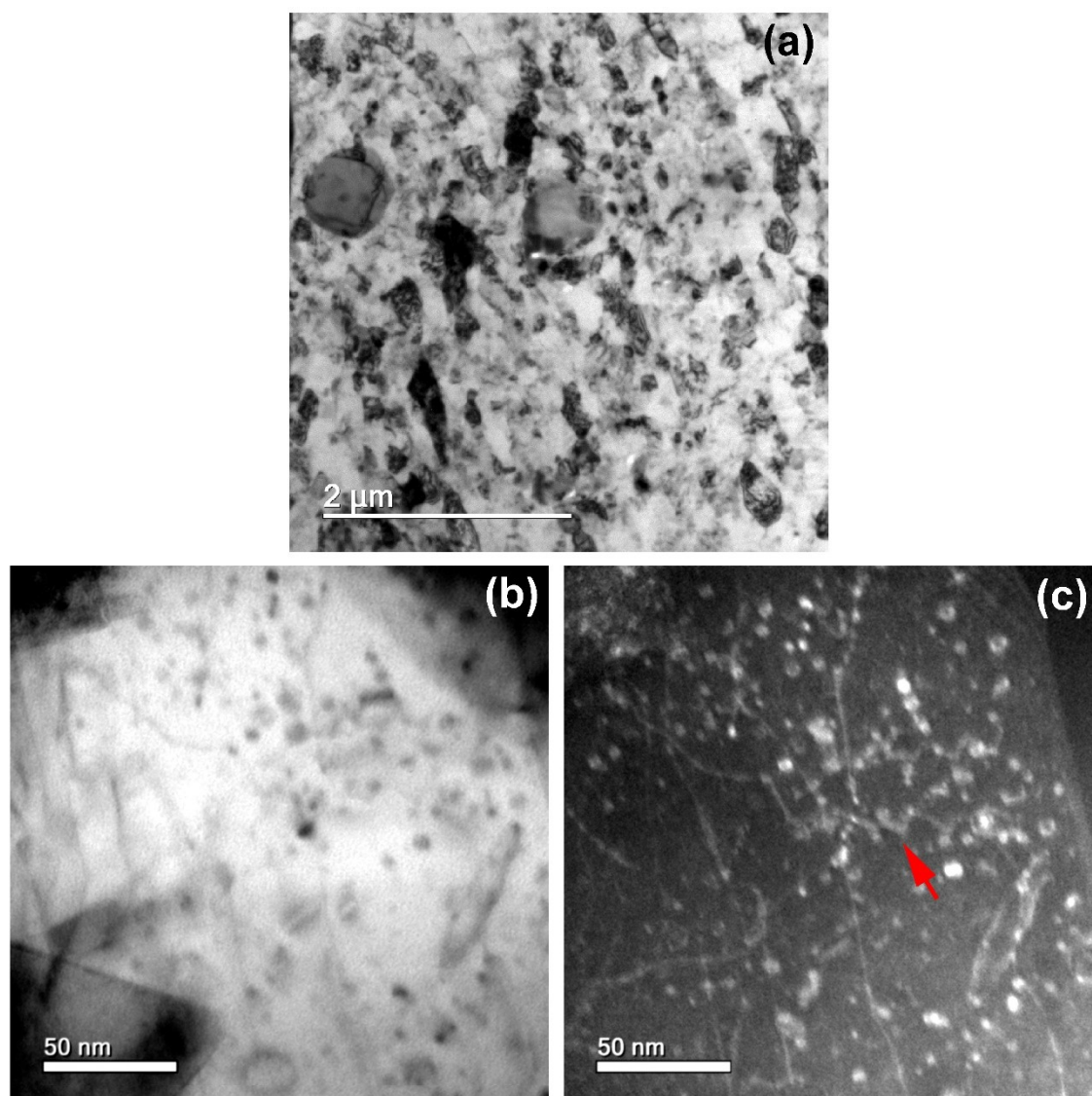


Figura 5.7: Imagem de STEM BF da amostra de alumínio e óxido de nióbio após cinco voltas de HPT (a). Imagens STEM BF (b) e ADF (c) da matriz de Al, revelando uma distribuição homogênea de óxido de nióbio com tamanhos de poucos nanômetros.

Finalmente, a Figura 5.8 mostra a imagem STEM-BF de uma partícula poliédrica de ~800nm, presente na amostra MMC_HPT_5, bem como mapas químicos elementares obtidos por STEM-EELS, exibindo a distribuição de O, Nb e Al. Com base na Figura 5.8 (b-d), confirma-se que na superfície das partículas de óxido de nióbio ocorre a superposição de O e Al. De acordo com a imagem STEM-BF (Figura 5.8(a)), esta camada de alumina é formada de domínios nanométricos e possui entre 100 e 200nm de espessura.

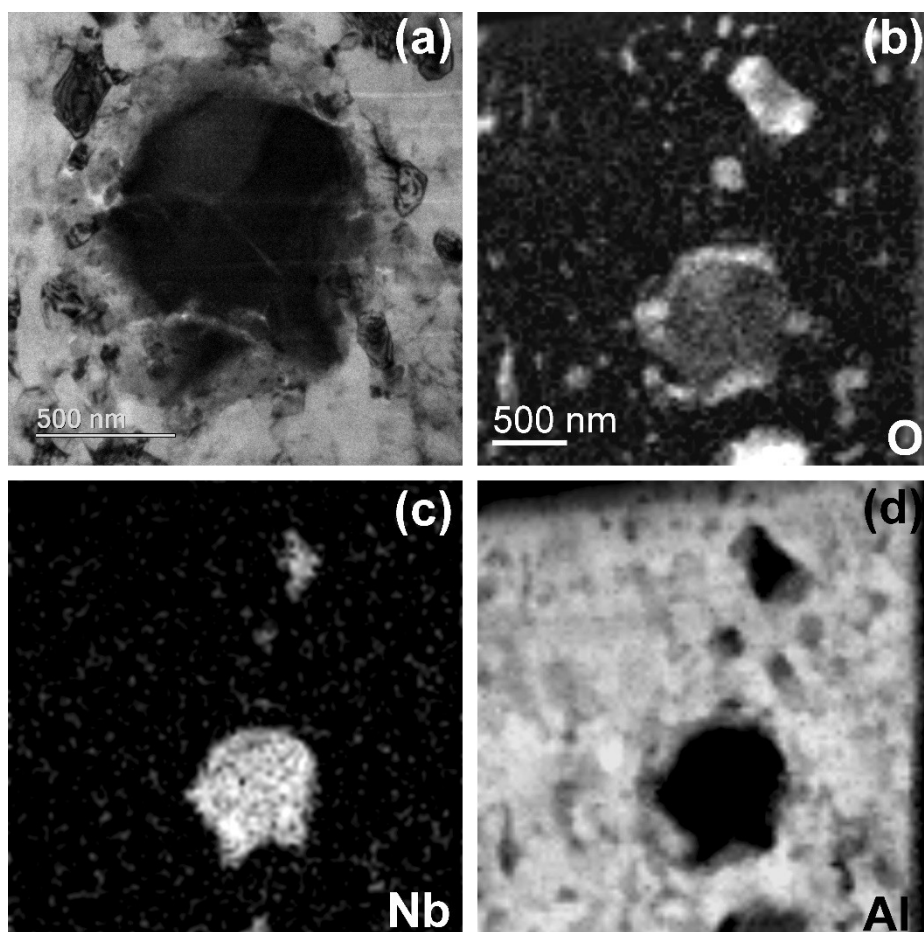


Figura 5.8: Imagem STEM BF de uma partícula de óxido de nióbio, coberta por uma camada de alumina, no disco processado por HPT após 5 voltas (a). Mapas químicos elementares, obtidos EELS, exibindo a distribuição de O (b), Nb (c) e Al (d), exibindo a região de interação entre matriz e partícula de óxido de nióbio.

5.3 Propriedades mecânicas dos compósitos de matriz metálica

Os perfis de microdureza Vickers obtidos para as amostras de Al comercialmente puro (pureza 99,5%) e dos compósitos de Al e óxido de nióbio, ambos processados por HPT (6GPa, 2rpm, temperatura ambiente), estão apresentados na Figura 5.9. Já na Figura 5.10, informações gráficas de microdureza Vickers referentes às amostras Al_HPT_5 e MMC_HPT_5 são apresentadas por meio de mapas bidimensionais.

Com base na Figura 5.9, pode-se observar que os valores de microdureza das amostras de Al e os Al/Nb₂O₅ aumentaram progressivamente com o número de voltas de HPT. Os perfis de microdureza não são uniformes, exceto para a amostra de Al puro após 5 voltas de HPT (Figura 5.9 (a) e Figura 5.10 (a)). Pelo fato do mapa de dureza da amostra Al_HPT_5 ser praticamente homogêneo (Figura 5.10(a)), pode-se dizer que as características microestruturais (tamanho de grão) e as propriedades mecânicas desse material atingiram a condição saturada. Esse resultado é condizente com trabalhos anteriores, que reportaram que a consolidação de alumínio comercialmente puro atinge sua saturação após cinco revoluções de HPT (6GPa, 1rpm e temperatura ambiente) (Wang et al., 2010; Kawasaki et al., 2011; Alhareji et al., 2010).

Ainda com relação às amostras de alumínio, a região central dos discos processados por HPT após N = 1/8 e 1 volta exibiu valores de microdureza ligeiramente inferiores aos da borda (Figura 5.9 (a)). Já com relação aos MMCs, o gradiente de microdureza ao longo do raio dos discos é bem mais pronunciado (Figura 5.9 (b)). Particularmente, a periferia e o centro da amostra MMC_HPT_5 apresentaram valores de ~145Hv e ~90Hv, respectivamente (Figura 5.10 (a)).

Com relação à evolução das propriedades mecânicas dos MMCs com o aumento do número de voltas de HPT, constatou-se que uma pequena diferença nos valores de microdureza medidos na borda dos discos processados após N = 1/8 e 1 volta (cerca de 10%) (Figura 5.9 (b)). Entretanto, um expressivo aumento de cerca de 62% foi obtido para a amostra de Al reforçadas com óxido de nióbio após 5 voltas, quando comparado à amostra com 1/8 volta (Figura 5.9 (b)). Nota-se ainda que a dureza máxima obtida para a amostra MMC_HPT_5 é de 154Hv. O valor máximo de dureza observado na amostra MMC_HPT_5 é superior ao reportado por Huang et al. (2019) para um nanocompósito de Al (pureza de 99,5%) reforçado com 5%(m/m) grafeno (6GPa, 298K, 20 voltas), equiparando-se ao valor de microdureza obtido por Loucif et al. (2010) para uma matriz de Al-6061 reforçada com 10%(v/v) Al₂O₃ (6GPa, 298K, 5 voltas).

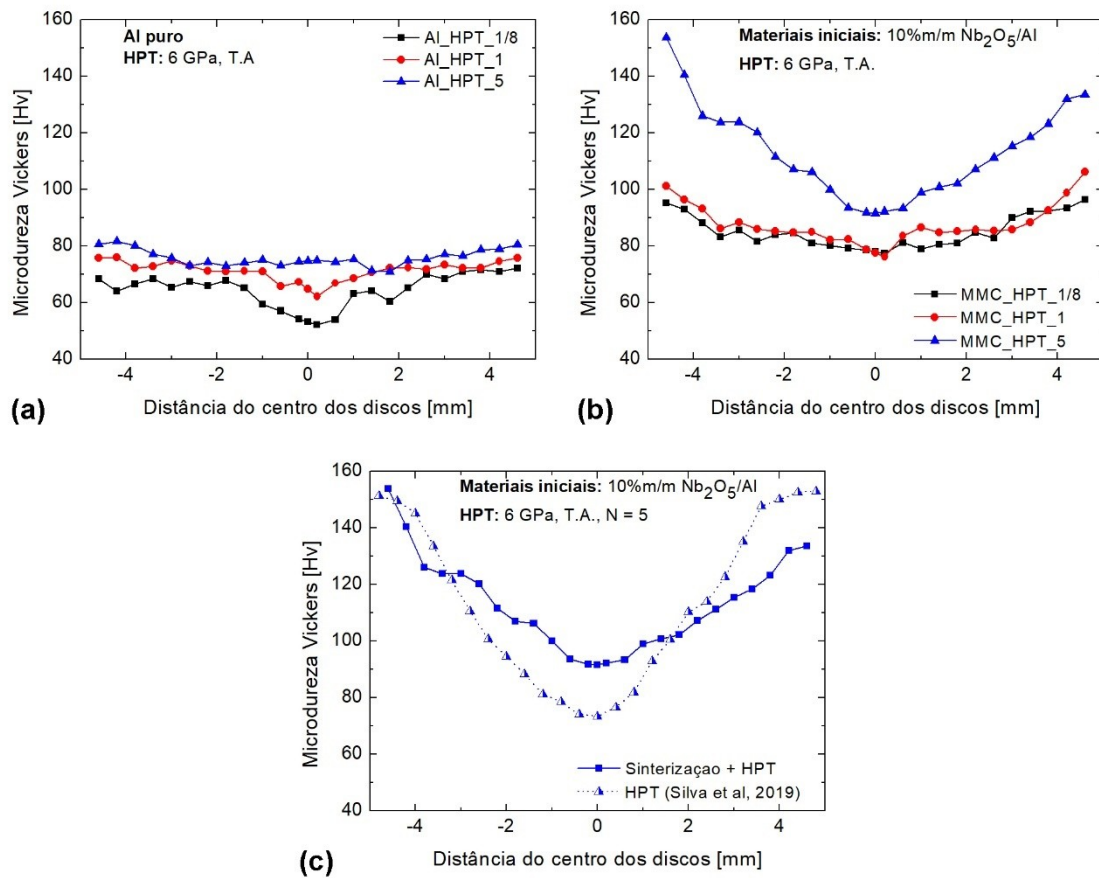


Figura 5.9: Perfis de microdureza Vickers das amostras de Al puro e Al reforçado com óxido de nióbio. Perfis de microdureza das amostras (a) AI_HPT_1/8, AI_HPT_1 e AI_HPT_5 e (b) MMC_HPT_1/8, MMC_HPT_1 e MMC_HPT_5. (c) Comparação entre os perfis de microdureza exibidos pela amostra MMC_HPT_5 e a amostra produzida por Silva et al. (2019), que não passou pelo processo de sinterização, mas somente HPT.

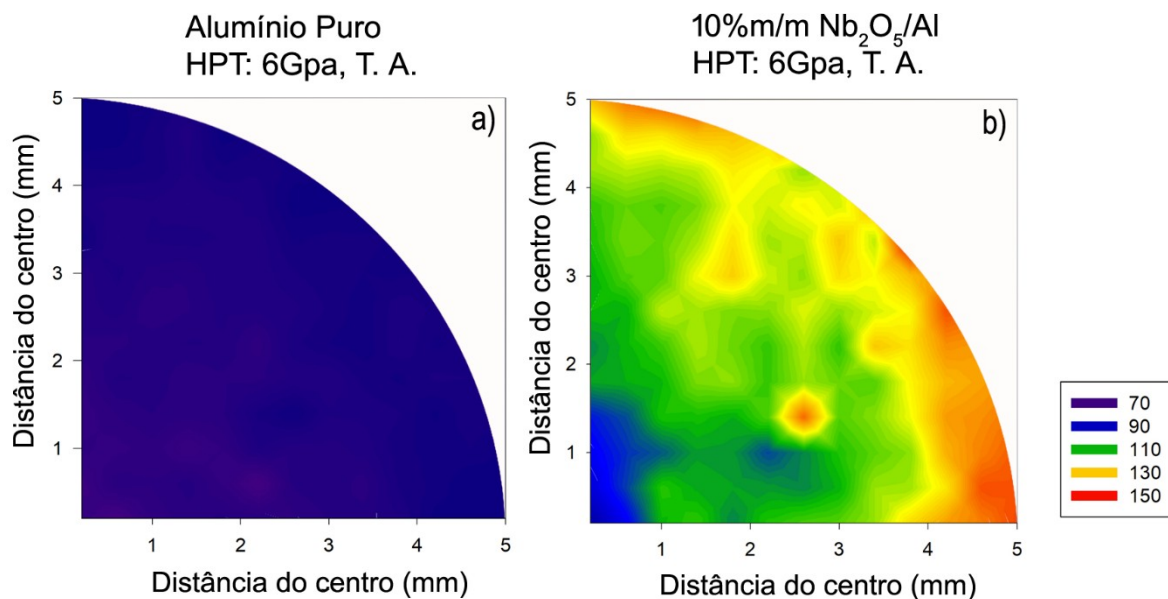


Figura 5.10: Mapas bidimensionais de microdureza Vickers de 1/4 da área dos discos de (a) Al comercialmente puro e (b) Al reforçado com óxido de nióbio, ambos após 5 voltas de HPT.

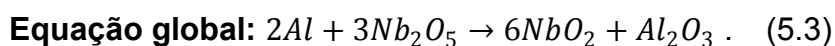
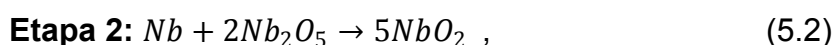
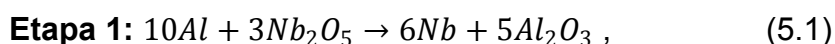
5.4 Redução aluminotérmica com o Nb₂O₅

As amostras submetidas ao processo de sinterização consistiam em discos compactados, constituídos por Al em pó e 10% (m/m) de nanofios e Nb₂O₅. Deve-se destacar que a temperatura utilizada foi suficiente para promover um processo de coalescência das partículas NbO₂ formadas, levando assim ao crescimento de grandes cristais ou partículas com dimensão da ordem de centenas de nanômetros, como mostrado na Figura 5.3 (a,b). A coalescência de partículas nanométricas de Nb₂O₅ durante tratamentos térmicos foi observada por Liao et al. (2018).

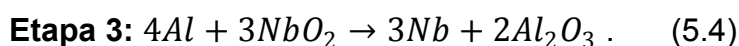
No início do processo de sinterização, mediante aquecimento a 600°C, o alumínio presente em grande quantidade foi capaz de promover uma reação de redução de Nb₂O₅ para Nb, de acordo com a Equação (5.1). Esse processo é esperado devido ao grande potencial de redução do Al, que é evidente nos diagramas de Ellingham. Formou-se, então, uma camada de passivação de

Al_2O_3 na superfície dos aglomerados, que impediu a continuidade deste processo.

Devido à baixa difusividade no estado sólido das espécies químicas envolvidas, supõe-se que apenas a parte externa dos aglomerados de nanofios sofreram a redução completa pelo alumínio. O nióbio metálico formado por meio desta reação estaria principalmente localizado na região do entorno dos nanofios; e, com o aquecimento, uma nova reação pode ter ocorrido, a qual é expressa pela Equação 5.2. Durante esta segunda etapa do processo de aluminotermia, o Nb formado combina-se ao Nb_2O_5 restante, originando o NbO_2 . Apesar de ocorrer em duas etapas, esse processo pode ser representado por uma equação global, a qual está mostrada na Equação 5.3.



Após o processamento por HPT, a significativa deformação por torção promoveu a ocorrência de novas reações de redução, uma vez que a camada de passivação de Al_2O_3 foi fragmentada (assim como outras partículas), expondo a superfície das partículas de óxido de nióbio. Deste modo, parte do NbO_2 que havia se formado durante a Etapa 2 do processo de sinterização foi reduzido a Nb, de acordo com a Equação 5.4.



Sendo assim, as seguintes fases puderam ser encontradas nas amostras processadas por HPT: NbO_2 , Al_2O_3 e Nb (segregações e partículas na escala nanométrica). Resultados similares foram reportados por Blaz et al. (2005), que investigaram compósitos de Al reforçados com 10% (m/m) Nb_2O_5 e Al, os quais foram fabricados através dos processos *mechanical alloying* e extrusão a quente (400°C).

A ausência do composto intermetálico Al_3Nb nas amostras sinterizadas e processadas por HPT é discutida nos próximos parágrafos com base em fatores termodinâmicos e cinéticos. Termodinamicamente, Al puro e Al_3Nb são as fases estáveis em um sistema Al-Nb, com quantidade de Nb inferior a 10% e na temperatura ambiente (Okamoto e Massalski, 1994). A entalpia de formação de Al_3Nb em 298K é -121kJ/mol (Boer et al., 1988); diante disto, pode-se dizer que a aluminotermia com o Nb_2O_5 é uma reação suficientemente exotérmica (-890kJ/mol (Lazzari et al., 2007)) para produzir o intermetálico.

Excluída a questão termodinâmica, o fato de não ter sido detectado Al_3Nb nas amostras sinterizadas e processadas por HPT é discutido em termos de fatores cinéticos. Inicialmente, vale citar o trabalho de Lazzari et al. (2007) que processou pós de Al e Nb_2O_5 utilizando moinho de alta energia para diferentes tempos, 45, 75 e 120min, na temperatura ambiente. Foi mostrado que, somente após 75min de moagem, ocorreu a redução aluminotérmica com o Nb_2O_5 . Resultado similar foi observado por Lee et al. (2012), cujo trabalho consistiu na produção *ex-situ* de compósitos de alumínio reforçados com Nb_2O_5 , por meio do processo *Reactive Hot Pressing* (620°C e 700°C). Lee e colaboradores (2012) observaram que, somente com o aumento da temperatura de 620°C para 700°C, forma-se a fase intermetálica Al_3Nb .

No trabalho de Oğurtani (1971), a cinética de difusão para o sistema Al-Nb foi sistematicamente investigada, mergulhando-se Nb sólido em Al fundido. Nesse estudo, a espessura da camada de Al_3Nb formada na superfície do Nb sólido foi avaliada para diferentes tempos e temperaturas (800°C – 1300°C). De posse dos resultados, constatou-se que a espessura da camada de Al_3Nb (h) obedece a seguinte relação:

$$h^2 = k \cdot t, \quad (5.5)$$

onde t é tempo e k é a constante que estabelece a cinética de crescimento de Al_3Nb segundo a relação de Arrhenius

$$k = k_0 \cdot \exp(-Q/RT). \quad (5.6)$$

Considerando os valores calculados por Oğurtani (1971) para a energia de ativação (Q) e o pré-exponencial (k_0) da constante cinética (k), na temperatura ambiente, o valor de k está na ordem de $\sim 10^{-30} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, enquanto para 1000°C , $\sim 10^{-10} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Com base nestes resultados, pode-se dizer que o crescimento de uma camada de Al_3Nb em temperaturas baixas é um processo que demanda bastante tempo. Esse intermetálico, com o tempo de processamento por HPT (5 voltas, 2rpm, 2,5min) teria espessura em torno de $\sim 10^{-7} \text{nm}$ e não cresceria o suficiente para ser detectado pela técnica de XRD.

Com base nos resultados apresentados neste estudo e no trabalho de Silva et al. (2019), constatou-se a ocorrência de nanosegregação de Nb em defeitos cristalinos, durante o processamento por HPT. Pode-se afirmar que a difusão do nióbio na matriz de alumínio, com a consequente segregação, foi promovida, em parte, pela significativa diferença dos raios atômicos do Nb e do Al (215pm e 143pm, respectivamente), que levaria à distorção da rede. Outro fator que pode ter influenciado a segregação de solutos é o aumento de uma ordem de grandeza do coeficiente de interdifusão, no caso de processos de deformação severa (SPD) (Divinski et al., 2011). Em materiais processados por SPD, vários autores reportaram que o aumento da densidade de defeitos (contornos de grãos, deslocações e lacunas) reduz a barreira energética relacionada ao processo de difusão (Divinski et al., 2011). Caminhos de alta difusividade não permitem a concentração local de solutos e, consequentemente, a formação de outras fases (neste trabalho, Al_3Nb) (Silva et al., 2019). Finalmente, sabe-se que o processamento por HPT pode aumentar o limite de solubilidade de espécies químicas em defeitos cristalinos (Sauvage et al., 2012; Kim et al., 2018).

5.5 Mecanismos de endurecimento nos compósitos

Como mostrado na Seção 5.3, a dureza máxima do compósito de Al reforçado com 10% Nb₂O₅ após 5 voltas de HPT (~150Hv) é consideravelmente superior ao valor obtido para o disco de Al processado sob as mesmas condições (~80Hv). A título de comparação, os valores de microdureza medidos nas amostras de Al e Al reforçado com 10% Nb₂O₅, na condição sinterizada, foram ~38Hv e ~52Hv, respectivamente. A seguir, são discutidos os principais mecanismos de endurecimento que contribuíram para este expressivo aumento no valor de dureza dos MMCs produzidos por HPT.

Primeiramente, pode-se afirmar que a redução do tamanho de grãos por meio da técnica de HPT, contribui de forma significativa para o aumento da dureza dos compósitos. Os valores de microdureza Vickers medidos na borda do disco de Al puro após 5 voltas de HPT foram 2x maiores que os obtidos para a amostra na condição sinterizada; enquanto que para o compósito Al/Nb₂O₅, os valores foram cerca de 3x maiores.

A Figura 5.9 (c) mostra uma comparação entre os perfis de microdureza Vickers medidos para a amostra Al/10% Nb₂O₅ produzida neste trabalho por meio da sinterização (600°C por 60min) seguida de processamento por HPT (6GPa, T.A., 5 voltas) e o compósito Al/10% Nb₂O₅ produzido por Silva et al. (2019) diretamente por HPT (sob as mesmas condições). Apesar dos valores máximos de dureza medidos para estas duas amostras serem praticamente iguais (~150Hv), o tamanho de grão da amostra produzida neste trabalho é 70% maior que o obtido por Silva et al. (2019). Isso é uma evidência de que outros mecanismos de endurecimento foram importantes para o aumento da dureza dos compósitos Al/Nb₂O₅ processados por HPT. Uma semelhança observada entre a microestrutura das amostras de Silva et al. (2019) e as amostras produzidas neste trabalho foi a nanosegregação de Nb em contornos de grãos, deslocamentos e outros defeitos.

Adicionalmente, a Figura 5.7 (c) apresenta evidência direta da atuação do mecanismo de Orowan nos compósitos, o qual foi também observado por Silva et al. (2019). Apesar da presença de partículas grandes de óxido de nióbio (na

ordem de centenas de nanômetros) nos compósitos, como mostrado na Figura 5.7, há uma grande quantidade de nanopartículas (de alguns nanômetros) distribuídas de forma homogênea na matriz de alumínio. Vários autores afirmam que a interação entre nanopartículas e deslocamentos desempenha um papel importante no aumento da resistência de materiais compósitos (Nie, 2003; Li et al., 2018).

Finalmente, é conhecido que uma interface reforço-matriz forte exerce um papel crítico sob o comportamento mecânico de compósitos. Os mapas químicos obtidos por STEM/EELS (Figura 5.8) mostraram que houve uma reação interfacial entre as partículas de NbO_2 e a matriz de Al, durante o processamento por HPT. A redução aluminotérmica com o NbO_2 resultou na formação de uma camada de alumina-gama, com espessura de dezenas de nanômetros, na interface NbO_2/Al . Um estudo anterior que utilizou TEM de alta-resolução mostrou interfaces $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ semi-coerentes (Zhang et al., 2018). Portanto, supõe-se que a alteração da interface de NbO_2/Al para $\text{NbO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ promoveu uma transferência de carga eficiente da matriz de Al para $\text{NbO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

6 CONCLUSÕES

Compósitos de matriz de alumínio reforçados com 10%(m/m) de nanofios de Nb_2O_5 foram produzidos utilizando o processo de sinterização (temperatura de 600°C , por 60 minutos) seguido de processamento por HPT na temperatura ambiente, variando-se o número de voltas (1/8, 1 e 5 voltas).

Durante a sinterização, os nanofios de Nb_2O_5 coalesceram e formaram partículas com centenas de nanômetros. Adicionalmente, houve a aluminotermia parcial com o Nb_2O_5 , resultando em partículas de NbO_2 e uma camada de alguns micrômetros de alumina-gama na superfície desses óxidos.

O processamento por HPT causou a fragmentação das partículas de NbO_2 , que foi reduzido por intermédio do Al. Como resultado desta nova reação aluminotérmica, camadas nanométricas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ formaram-se na superfície dos óxidos e Nb metálico. Os átomos de Nb segregaram em defeitos cristalinos.

A dureza dos compósitos Al/ Nb_2O_5 processadas por sinterização seguida de 5 voltas de HPT aumentou significativamente, quando comparado aos valores medidos para as amostras deformadas com um menor número de voltas (1/8 e 1 volta). Para o compósito com 5 voltas de HPT, foi observada uma distribuição homogênea de partículas micro e nanométricas de NbO_2 na matriz de alumínio. Houve redução significativa no tamanho médio dos grãos de Al, de $9\mu\text{m}$ para 250nm .

Comparando-se as amostras produzidas neste trabalho com as fabricadas por Silva et al. (2019), pode-se afirmar que refino de grãos não é o principal mecanismo de endurecimento dos compósitos Al/ Nb_2O_5 .

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A Bachmaier,; Pippan*, R. Generation of metallic nanocomposites by severe plastic deformation. *International Materials Reviews*, [s.l.], v. 58, n. 1, p.41-62, jan. 2013. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1179/1743280412y.0000000003>.

Ahn, Byungmin et al. Micro-Mechanical Behavior of an Exceptionally Strong Metal Matrix Nanocomposite Processed by High-Pressure Torsion. *Advanced Engineering Materials*, [s.l.], v. 18, n. 6, p.1001-1008, 18 abr. 2016. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/adem.201500520>.

Akbari, M. Karbalaei; Baharvandi, H.r.; Mirzaee, O.. Fabrication of nano-sized Al₂O₃ reinforced casting aluminum composite focusing on preparation process of reinforcement powders and evaluation of its properties. *Composites Part B: Engineering*, [s.l.], v. 55, p.426-432, dez. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.07.008>.

Akbari, M. Karbalaei; Mirzaee, O.; Baharvandi, H.r.. Fabrication and study on mechanical properties and fracture behavior of nanometric Al₂O₃ particle-reinforced A356 composites focusing on the parameters of vortex method. *Materials & Design*, [s.l.], v. 46, p.199-205, abr. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2012.10.008>.

Akbarpour, M.r. et al. Effect of high-pressure torsion on the microstructure and strengthening mechanisms of hot-consolidated Cu–CNT nanocomposite. *Materials Science And Engineering: A*, [s.l.], v. 638, p.289-295, jun. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2015.04.085>.

Alam, Md. Ershadul; Hamouda, Abdel Magid Salem; Gupta, Manoj. Microstructure, thermal and mechanical response of AZ51/Al₂O₃ nanocomposite with 2wt.% Ca addition. *Materials & Design*, [s.l.], v. 50, p.1-6, set. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2013.01.057>.

Alihosseini, Hamid; Dehghani, Kamran; Kamali, Jamshid. Microstructure characterization, mechanical properties, compressibility and sintering behavior

of Al-B 4 C nanocomposite powders. *Advanced Powder Technology*, [s.l.], v. 28, n. 9, p.2126-2134, set. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.appt.2017.05.019>.

Andreau, Olivier et al. Effect of short-term annealing on the microstructures and flow properties of an Al–1% Mg alloy processed by high-pressure torsion. *Materials Science And Engineering: A*, [s.l.], v. 615, p.231-239, out. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2014.07.018>.

Ashida, Maki et al. Production of Al/Al₂O₃ Nanocomposites through Consolidation by High-Pressure Torsion. *Materials Transactions*, [s.l.], v. 53, n. 1, p.13-16, 2012. Japan Institute of Metals. <http://dx.doi.org/10.2320/matertrans.md201128>.

Baradarani, B.; Raiszadeh, R.. Precipitation hardening of cast Zr-containing A356 aluminium alloy. *Materials & Design*, [s.l.], v. 32, n. 2, p.935-940, fev. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2010.08.006>.

Blaz, L. et al. Structural aspects of annealing and hot deformation of Al-Nb₂O₅ mechanically alloyed composite. *Materials Science And Technology*, [s.l.], v. 21, n. 6, p.715-721, jun. 2005. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1179/174328405x42983>.

Bodunrin, Michael Oluwatosin; Alaneme, Kenneth Kanayo; Chown, Lesley Heath. Aluminium matrix hybrid composites: a review of reinforcement philosophies; mechanical, corrosion and tribological characteristics. *Journal Of Materials Research And Technology*, [s.l.], v. 4, n. 4, p.434-445, out. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2015.05.003>.

Boer, F.R. de, Mattens, W.C.M., Boom, R., Miedema, A.R., & Niessen, A.K.. Cohesion in metals. Netherlands: North-Holland, 1988. Vol. 1.

Bridgman, P. W.. Effects of High Shearing Stress Combined with High Hydrostatic Pressure. *Physical Review*, [s.l.], v. 48, n. 10, p.825-847, 15 nov. 1935. American Physical Society (APS). <http://dx.doi.org/10.1103/physrev.48.825>.

Bridgman, P. W.. Flow Phenomena in Heavily Stressed Metals. *Journal Of Applied Physics*, [s.l.], v. 8, n. 5, p.328-336, maio 1937. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1710301>.

Bridgman, P. W.. Shearing Phenomena at High Pressure of Possible Importance for Geology. *The Journal Of Geology*, [s.l.], v. 44, n. 6, p.653-669, ago. 1936. University of Chicago Press. <http://dx.doi.org/10.1086/624468>.

Bridgman, P. W.. Shearing Phenomena at High Pressures, Particularly in Inorganic Compounds. *Proceedings Of The American Academy Of Arts And Sciences*, [s.l.], v. 71, n. 9, p.387-460, 1937. JSTOR. <http://dx.doi.org/10.2307/20023239>.

Ceschini, L. et al. Effect of friction stir welding on microstructure, tensile and fatigue properties of the AA7005/10vol.%Al₂O₃p composite. *Composites Science And Technology*, [s.l.], v. 67, n. 3-4, p.605-615, mar. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.07.029>.

Ceschini, L.; Morri, A.. High strain rate superplasticity of hot extruded and hot rolled AA 6013/20 vol.-%SiCpcomposite. *Materials Science And Technology*, [s.l.], v. 19, n. 7, p.943-948, jul. 2003. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1179/026708303225002974>.

Ceschini, Lorella et al. Dry Sliding Behaviour of Peo (Plasma Electrolytic Oxidation) Treated AA 2618/20% Al₂O₃p Composite. *Materials Science Forum*, [s.l.], v. 678, p.61-74, fev. 2011. Trans Tech Publications. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.678.61>.

Chen, B. et al. Simultaneously enhancing strength and ductility of carbon nanotube/aluminum composites by improving bonding conditions. *Scripta Materialia*, [s.l.], v. 113, p.158-162, mar. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.11.011>.

Choi, H.j.; Bae, D.h.. Creep properties of aluminum-based composite containing multi-walled carbon nanotubes. *Scripta Materialia*, [s.l.], v. 65, n. 3, p.194-197, ago. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2011.03.038>.

Divinski, Sergiy V. et al. Ultra-fast diffusion channels in pure Ni severely deformed by equal-channel angular pressing. *Acta Materialia*, [s.l.], v. 59, n. 5, p.1974-1985, mar. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2010.11.063>.

Edalati, K.; Matsubara, E.; Horita, Z.. Processing Pure Ti by High-Pressure Torsion in Wide Ranges of Pressures and Strain. *Metallurgical And Materials Transactions A*, [s.l.], v. 40, n. 9, p.2079-2086, 30 jun. 2009. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11661-009-9890-5>.

Edalati, K; Horita, Z.. High-pressure torsion of pure metals: Influence of atomic bond parameters and stacking fault energy on grain size and correlation with hardness. *Acta Materialia*, [s.l.], v. 59, n. 17, p.6831-6836, out. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2011.07.046>.

Edalati, Kaveh et al. Influence of dislocation–solute atom interactions and stacking fault energy on grain size of single-phase alloys after severe plastic deformation using high-pressure torsion. *Acta Materialia*, [s.l.], v. 69, p.68-77, maio 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2014.01.036>.

Edalati, Kaveh; Horita, Zenji. Significance of homologous temperature in softening behavior and grain size of pure metals processed by high-pressure torsion. *Materials Science And Engineering: A*, [s.l.], v. 528, n. 25-26, p.7514-7523, set. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2011.06.080>.

El-Kady, Omya; Fathy, A.. Effect of SiC particle size on the physical and mechanical properties of extruded Al matrix nanocomposites. *Materials & Design*, [s.l.], v. 54, p.348-353, fev. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2013.08.049>.

Ellis, M. B. D.. Joining of aluminium based metal matrix composites. *International Materials Reviews*, [s.l.], v. 41, n. 2, p.41-58, jan. 1996. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1179/imr.1996.41.2.41>.

El-Mahallawi, I. et al. Influence of Al₂O₃ nano-dispersions on microstructure features and mechanical properties of cast and T6 heat-treated Al Si

hypoeutectic Alloys. *Materials Science And Engineering: A*, [s.l.], v. 556, p.76-87, out. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2012.06.061>.

Ghosh, P.; Renk, O.; Pippan, R.. Microtexture analysis of restoration mechanisms during high pressure torsion of pure nickel. *Materials Science And Engineering: A*, [s.l.], v. 684, p.101-109, jan. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2016.12.032>.

Hafok, Martin; Pippan, Reinhard. Influence of stacking fault energy and alloying on stage V hardening of HPT-deformed materials. *International Journal Of Materials Research*, [s.l.], v. 101, n. 9, p.1097-1104, set. 2010. Carl Hanser Verlag. <http://dx.doi.org/10.3139/146.110389>.

Harai, Yosuke et al. Microstructural and Mechanical Characteristics of AZ61 Magnesium Alloy Processed by High-Pressure Torsion. *Materials Transactions*, [s.l.], v. 49, n. 1, p.76-83, 2008. Japan Institute of Metals. <http://dx.doi.org/10.2320/matertrans.me200718>.

Hohenwarter, A. et. al. Technical Parameters Affecting Grain Refinement by High Pressure Torsion . *International Journal of Materials Research*, [S.l.], v. 100, n. 12, p.1653-1661, 2009..

Huang, Yi et al. The fabrication of graphene-reinforced Al-based nanocomposites using high-pressure torsion. *Acta Materialia*, [s.l.], v. 164, p.499-511, fev. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2018.10.060>.

IRWIN, G. R.. Studies in Large Plastic Flow and Fracture: With Special Emphasis on the Effects of Hydrostatic Pressure. P. W. Bridgman. New York-London. *Science*, [s.l.], v. 115, n. 2990, p.424-424, 18 abr. 1952. American Association for the Advancement of Science (AAAS). <http://dx.doi.org/10.1126/science.115.2990.424>.

Issa, Hasan Kaser et al. Development of an aluminum/amorphous nano-SiO₂ composite using powder metallurgy and hot extrusion processes. *Ceramics International*, [s.l.], v. 43, n. 17, p.14582-14592, dez. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.057>.

Jeyasimman, D. et al. Fabrication and consolidation behavior of Al 6061 nanocomposite powders reinforced by multi-walled carbon nanotubes. *Powder Technology*, [s.l.], v. 258, p.189-197, maio 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2014.03.039>.

Kawasaki, Megumi et al. Interpretation of hardness evolution in metals processed by high-pressure torsion. *Journal Of Materials Science*, [s.l.], v. 49, n. 19, p.6586-6596, 9 maio 2014. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-014-8262-8>.

Kawasaki, Megumi et al. The development of hardness homogeneity in pure aluminum and aluminum alloy disks processed by high-pressure torsion. *Materials Science And Engineering: A*, [s.l.], v. 529, p.345-351, nov. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2011.09.039>.

Kawasaki, Megumi; Ahn, Byungmin; Langdon, Terence G.. Effect of strain reversals on the processing of high-purity aluminum by high-pressure torsion. *Journal Of Materials Science*, [s.l.], v. 45, n. 17, p.4583-4593, 30 mar. 2010. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-010-4420-9>.

Kawasaki, Megumi; Langdon, Terence G.. The significance of strain reversals during processing by high-pressure torsion. *Materials Science And Engineering: A*, [s.l.], v. 498, n. 1-2, p.341-348, dez. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2008.08.021>.

Kim, Jung Gi et al. Superior Strength and Multiple Strengthening Mechanisms in Nanocrystalline TWIP Steel. *Scientific Reports*, [s.l.], v. 8, n. 1, p.1-10, 25 jul. 2018. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-018-29632-y>.

Kissell, J. Randolph; Pantelakis, Syros G.; Haidemenopoulos, G. N.. Aluminum and Aluminum Alloys. *Handbook Of Advanced Materials*, [s.l.], p.321-463, 2013. John Wiley & Sons, Inc.. <http://dx.doi.org/10.1002/0471465186.ch9>.

Kormout, Karoline Sophie; Pippan, Reinhard; Bachmaier, Andrea. Deformation-Induced Supersaturation in Immiscible Material Systems during High-Pressure Torsion. *Advanced Engineering Materials*, [s.l.], v. 19, n. 4, p.1600675, 19 dez. 2016. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/adem.201600675>.

Lazzari, Claudio Parra de; Simões, Danielle Goya; Capocchi, José Deodoro Trani. Study of the aluminothermic reduction of niobium pentoxide through thermal analysis experiments and high energy milling processing. *Materials Research*, [s.l.], v. 10, n. 2, p.215-218, jun. 2007. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1516-14392007000200020>.

Lee, Han-joo et al. Significance of grain refinement on microstructure and mechanical properties of an Al-3% Mg alloy processed by high-pressure torsion. *Journal Of Alloys And Compounds*, [s.l.], v. 686, p.998-1007, nov. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.194>.

Lee, Hyun Bom et al. Fabrication and Mechanical Properties of Al-Based In Situ Nano-Composites Reinforced by Al₂O₃ and Intermetallic Compounds. *Materials Transactions*, [s.l.], v. 53, n. 2, p.428-434, 2012. Japan Institute of Metals. <http://dx.doi.org/10.2320/matertrans.l-m2011847>.

Li, F.x. et al. Microstructure and strength of nano-/ultrafine-grained carbon nanotube-reinforced titanium composites processed by high-pressure torsion. *Materials Science And Engineering: A*, [s.l.], v. 722, p.122-128, abr. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2018.03.007>.

Liao, Jiaqin et al. Controlling the morphology, size and phase of Nb₂O₅ crystals for high electrochemical performance. *Chinese Chemical Letters*, [s.l.], v. 29, n. 12, p.1785-1790, dez. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cclet.2018.11.018>.

Lim, Jun-young et al. Effects of CNF dispersion on mechanical properties of CNF reinforced A7xxx nanocomposites. *Materials Science And Engineering: A*, [s.l.], v. 556, p.337-342, out. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2012.06.096>.

Loucif, Aïcha et al. Microstructural evolution in an Al-6061 alloy processed by high-pressure torsion. *Materials Science And Engineering: A*, [s.l.], v. 527, n. 18-19, p.4864-4869, jul. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2010.04.027>.

Ma, Z.y. et al. Nanometric Si₃N₄ particulate-reinforced aluminum composite. *Materials Science And Engineering: A*, [s.l.], v. 219, n. 1-2, p.229-231, nov. 1996. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0921-5093\(96\)10444-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0921-5093(96)10444-5).

Margiela, D.; Neyt, T. Development of a High-Pressure Torsion Device. Dissertação de Mestrado apresentada a University of Gent, Belgium, 195p, 2013.

Mazahery, A.; Shabani, M. O.. Mechanical properties of A356 matrix composites reinforced with nano-SiC particles. *Strength Of Materials*, [s.l.], v. 44, n. 6, p.686-692, nov. 2012. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11223-012-9423-0>.

Mazilkin, A.a. et al. Gradual softening of Al–Zn alloys during high-pressure torsion. *Materials Letters*, [s.l.], v. 84, p.63-65, out. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2012.06.026>.

Naghdy, Soroosh et al. Evolution of microstructure and texture in commercial pure aluminum subjected to high pressure torsion processing. *Materials Characterization*, [s.l.], v. 120, p.285-294, out. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2016.09.012>.

Nemati, N. et al. Investigation of microstructure, hardness and wear properties of Al–4.5wt.% Cu–TiC nanocomposites produced by mechanical milling. *Materials & Design*, [s.l.], v. 32, n. 7, p.3718-3729, ago. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2011.03.056>.

Nie, J.f.. Effects of precipitate shape and orientation on dispersion strengthening in magnesium alloys. *Scripta Materialia*, [s.l.], v. 48, n. 8, p.1009-1015, abr. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1359-6462\(02\)00497-9](http://dx.doi.org/10.1016/s1359-6462(02)00497-9).

Nieto, Andy et al. Reinforcement size effects on the abrasive wear of boron carbide reinforced aluminum composites. *Wear*, [s.l.], v. 390-391, p.228-235, nov. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2017.08.002>.

Oğurtani, T.. Kinetics of diffusion in the Nb-Al system. *Metallurgical And Materials Transactions B*, [s.l.], v. 3, n. 2, p.425-429, fev. 1972. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/bf02642046>.

Oh, Se-il et al. Fabrication of carbon nanofiber reinforced aluminum alloy nanocomposites by a liquid process. *Journal Of Alloys And Compounds*, [s.l.], v. 542, p.111-117, nov. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.07.029>.

Okamoto, H.; Massalski, T. B.. Binary alloy phase diagrams requiring further studies. *Journal Of Phase Equilibria*, [s.l.], v. 15, n. 5, p.500-521, out. 1994. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/bf02649400>.

Pal, Tapan Kumar. Joining of Aluminium Metal Matrix Composites. *Materials And Manufacturing Processes*, [s.l.], v. 20, n. 4, p.717-726, jul. 2005. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1081/amp-200055116>.

Phuong, Doan Dinh et al. Effects of carbon nanotube content and annealing temperature on the hardness of CNT reinforced aluminum nanocomposites processed by the high-pressure torsion technique. *Journal Of Alloys And Compounds*, [s.l.], v. 613, p.68-73, nov. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.219>.

Poovazhagan, Lakshmanan; Kalaichelvan, K.; Sornakumar, T.. Processing and Performance Characteristics of Aluminum-Nano Boron Carbide Metal Matrix Nanocomposites. *Materials And Manufacturing Processes*, [s.l.], v. 31, n. 10, p.1275-1285, 23 mar. 2015. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/10426914.2015.1026354>.

Rahimian, Mehdi et al. The effect of particle size, sintering temperature and sintering time on the properties of Al–Al₂O₃ composites, made by powder metallurgy. *Journal Of Materials Processing Technology*, [s.l.], v. 209, n. 14, p.5387-5393, jul. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2009.04.007>.

Roh, Aeran et al. Influence of high-pressure torsion and hot rolling on the microstructure and mechanical properties of aluminum–fullerene composites. *Journal Of Materials Science*, [s.l.], v. 52, n. 20, p.11988-12000, 9 jun. 2017. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-017-1230-3>.

Sabbaghianrad, Shima et al. An examination of the saturation microstructures achieved in ultrafine-grained metals processed by high-pressure torsion. *Journal Of Materials Research And Technology*, [s.l.], v. 3, n. 4, p.319-326, out. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2014.10.002>.

Sabbaghianrad, Shima; Kawasaki, Megumi; Langdon, Terence G.. Microstructural evolution and the mechanical properties of an aluminum alloy processed by high-pressure torsion. *Journal Of Materials Science*, [s.l.], v. 47, n. 22, p.7789-7795, 8 maio 2012. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-012-6524-x>.

Sajjadi, S.a.; Ezatpour, H.r.; Beygi, H.. Microstructure and mechanical properties of Al–Al₂O₃ micro and nano composites fabricated by stir casting. *Materials Science And Engineering: A*, [s.l.], v. 528, n. 29-30, p.8765-8771, nov. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2011.08.052>.

Sajjadi, S.a.; Ezatpour, H.r.; Parizi, M. Torabi. Comparison of microstructure and mechanical properties of A356 aluminum alloy/Al₂O₃ composites fabricated by stir and compo-casting processes. *Materials & Design*, [s.l.], v. 34, p.106-111, fev. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2011.07.037>.

Salih, Omar S. et al. A review of friction stir welding of aluminium matrix composites. *Materials & Design*, [s.l.], v. 86, p.61-71, dez. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2015.07.071>

Sauvage, Xavier et al. Grain Boundary Segregation in UFG Alloys Processed by Severe Plastic Deformation. *Advanced Engineering Materials*, [s.l.], v. 14, n. 11, p.968-974, 23 maio 2012. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/adem.201200060>.

Schultz, B.f.; Ferguson, J.b.; Rohatgi, P.k.. Microstructure and hardness of Al₂O₃ nanoparticle reinforced Al–Mg composites fabricated by reactive wetting and stir mixing. *Materials Science And Engineering: A*, [s.l.], v. 530, p.87-97, dez. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2011.09.042>.

Sharman, Katarzyna et al. Enhancement in mechanical properties of a β -titanium alloy by high-pressure torsion. *Journal Of Materials Research And Technology*, [s.l.], v. 4, n. 1, p.79-83, jan. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2014.10.010>.

Silva, C. et al. Hierarchical Interface Structures in Nb₂O₅/Al Nanocomposites processed by High-Pressure Torsion at Room Temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019. Submetido à publicação.

Tjong, S. c.. Novel Nanoparticle-Reinforced Metal Matrix Composites with Enhanced Mechanical Properties. *Advanced Engineering Materials*, [s.l.], v. 9, n. 8, p.639-652, ago. 2007. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/adem.200700106>.

Torbati-Sarrafi, Seyed Alireza; Langdon, Terence G.. Mechanical Properties of ZK60 Magnesium Alloy Processed by High-Pressure Torsion. *Advanced Materials Research*, [s.l.], v. 922, p.767-772, maio 2014. Trans Tech Publications. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.922.767>.

Trunov, Mikhaylo A. et al. Effect of polymorphic phase transformations in Al₂O₃ film on oxidation kinetics of aluminum powders. *Combustion And Flame*, [s.l.], v. 140, n. 4, p.310-318, mar. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.combustflame.2004.10.010>.

Valiev, R.z. et al. Structure and deformation behaviour of Armco iron subjected to severe plastic deformation. *Acta Materialia*, [s.l.], v. 44, n. 12, p.4705-4712, dez. 1996. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1359-6454\(96\)00156-5](http://dx.doi.org/10.1016/s1359-6454(96)00156-5).

Wang, Chuan Ting et al. Wear Behaviour of Al-1050 Alloy Processed by Severe Plastic Deformation. *Materials Science Forum*, [s.l.], v. 667-669, p.1101-1106, dez. 2010. Trans Tech Publications. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.667-669.1101>.

Wetscher, F.; Vorhauer, A.; Pippan, R.. Strain hardening during high pressure torsion deformation. *Materials Science And Engineering: A*, [s.l.], v. 410-411, p.213-216, nov. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2005.08.027>.

Xu, Cheng; Horita, Zenji; Langdon, Terence G.. The evolution of homogeneity in an aluminum alloy processed using high-pressure torsion. *Acta Materialia*, [s.l.], v. 56, n. 18, p.5168-5176, out. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2008.06.036>.

Yamaguchi, Maho et al. Powder metallurgy routes toward aluminum boron nitride nanotube composites, their morphologies, structures and mechanical properties. *Materials Science And Engineering: A*, [s.l.], v. 604, p.9-17, maio 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2014.02.086>.

Yao, X. et al. Effects of SiC Nanoparticle Content on the Microstructure and Tensile Mechanical Properties of Ultrafine Grained AA6063-SiCnp Nanocomposites Fabricated by Powder Metallurgy. *Journal Of Materials Science & Technology*, [s.l.], v. 33, n. 9, p.1023-1030, set. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmst.2016.09.022>.

Yar, A. Ansary et al. Microstructure and mechanical properties of aluminum alloy matrix composite reinforced with nano-particle MgO. *Journal Of Alloys And Compounds*, [s.l.], v. 484, n. 1-2, p.400-404, set. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.04.117>.

Zehetbauer, M. J.; Zhu, Y.T.; Bulk Nanostructured Materials; Wiley VCH, 736p, 2009.

Zhang, Nian Xian et al. Microstructural evolution in two-phase alloys processed by high-pressure torsion. *Journal Of Materials Science*, [s.l.], v. 48, n. 13, p.4582-4591, 19 dez. 2012. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-012-7087-6>.

Zhang, Nian Xian et al. The significance of self-annealing in two-phase alloys processed by high-pressure torsion. Iop Conference Series: *Materials Science and Engineering*, [s.l.], v. 63, p.1-9, 8 ago. 2014. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899x/63/1/012126>.

Zhang, Xin et al. A novel strengthening effect of in-situ nano Al₂O₃w on CNTs reinforced aluminum matrix nanocomposites and the matched strengthening

mechanisms. *Journal Of Alloys And Compounds*, [s.l.], v. 764, p.279-288, out. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.006>.

Zhao, Yongfeng et al. Preferred orientation and interfacial structure in extruded nano-Al₃BC/6061 Al. *Materials & Design*, [s.l.], v. 131, p.23-31, out. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2017.05.088>.

Zhilyaev, A.p. et al. Microstructural evolution in commercial purity aluminum during high-pressure torsion. *Materials Science And Engineering: A*, [s.l.], v. 410-411, p.277-280, nov. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2005.08.044>.

ANEXOS

Hierarchical Interface Structures in Nb₂O₅/Al Nanocomposites processed by High-Pressure Torsion at Room Temperature

Clênio Silva¹, Luciano A. Montoro², Rodolfo Conti¹, Débora A. Martins², Pedro Henrique R. Pereira^{1,3}, Berenice M. Gonzalez¹, Terence Langdon³, Roberto B. Figueiredo¹, Augusta Isaac^{1,*}

¹ Department of Metallurgical and Materials Engineering, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG 31270-901, Brazil.

² Department of Chemistry, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG 31270-901, Brazil.

³ Materials Research Group, Department of Mechanical Engineering, University of Southampton, Southampton SO17 1BJ, UK.

³ Departments of Aerospace and Mechanical Engineering & Materials Science, University of Southern California, Los Angeles, CA 90089-1453, U.S.A.

1. INTRODUCTION

In pursuit of lightweight and high-performance materials for the aerospace and automotive sectors, aluminum-based composites have emerged as a promising class of materials for the replacement of conventional metallic alloys in many applications [1,2]. Metal-matrix nanocomposites (MMNCs) are particularly envisioned and being developed with properties that overcome those of monolithic alloys and composites containing micron-scale reinforcements [2,3]. Ceramic nanoparticles, such as Al₂O₃, SiC, TiC, and AlN, are commonly used as reinforcements in Al-MMNCs. More recently, carbon nanotubes (CNTs) have been investigated as reinforcing phase in MMNCs

because of their high aspect ratio, high elastic modulus (> 1 TPa) and high tensile strength (> 30 GPa) [4,5].

The processing technique employed in the synthesis of Al-based nanocomposites has a huge influence on their microstructural characteristics (the dispersion of the reinforcing phase in the matrix and the reinforcement/matrix interface), which in turn have direct implication in their mechanical properties. Al-MMNCs has been produced by liquid, semi-solid, and solid processing routes [6]. Liquid processing routes, in particular, are quite challenging due to the poor wettability of the reinforcing phase in a molten matrix and the large difference in density between reinforcements and the metallic matrix. In addition, undesired interfacial reactions are likely to occur due to the high temperatures achieved during processing [6–8]. Though to a lesser extent than the liquid-state processing, the difficulty in obtaining a uniform distribution of reinforcements also occurs in a matrix in the semi-solid state [6]. Considering the drawbacks associated with the production of Al-nanocomposites by liquid and semi-solid processing routes, solid-state processing seems to be an interesting alternative.

Solid-state processing techniques to produce MMNCs are mostly based on powder metallurgy (PM). These processes usually involve the following steps: (i) blending/mixing of metal-matrix and reinforcement powder; (ii) compacting the blend usually by cold pressing (called “green compacts”); and (iii) sintering of green compacts through different routes such as direct sintering, microwave-assisted sintering [9], spark plasma sintering [10], hot extrusion [11], and severe plastic deformation (SPD) [12,13]. Major advantages of PM techniques are the significant reduction of the wettability-related problems, the possibility of producing composites systems not feasible to the liquid or semi-solid processing routes, and the better control of the chemical reactions involved during processing [6]. Further improvements in the MMNCs mechanical performance depends largely on producing a strong matrix-reinforcement interface, which can be obtained by a high degree of coherency, mechanical bonding induced by surface roughness, appropriate reactions or interdiffusion bonding [14,15].

Great progress in the development of MMNCs has been achieved by incorporating nanoparticles through severe plastic deformation procedures. Among the SPD techniques, high-pressure torsion (HPT) offers the possibility to consolidate metal-matrix composites with simultaneous grain refinement, often to the nanometer level [16,17]. In the HPT process, a disk-shaped sample is placed between two anvils under a nominal pressure of 2 - 8 GPa and rotated in a quasi-constrained condition up to a certain number of turns (N). The severe shear straining and high hydrostatic pressure makes the consolidation feasible even at room temperature (RT) [5,18–20]. Solid-state joining processes, such as mechanical alloying and chemical intermixing, often occur during the HPT processing leading to the consolidation of multicomponent materials at low homologous temperatures [19]. For instance, ultrahigh-strength tungsten-based nanocomposites (W/Al, W/Ti, and W/Ni) with average grain sizes ranging from 9 to 15 nm could be successfully produced by HPT at 573 K, temperature at which the occurrence of detrimental interfacial reactions or the formation of brittle intermetallics can be prevented [21].

In addition to grain refinement, recent studies have shown that HPT-processed composites exhibit a 'hierarchical interface structure' which can dramatically affect the structure-property relationship of these materials [14,22,23]. The interface architecture of these materials encompasses multiple length scales, comprising: (i) grain boundaries (GBs), (ii) interfaces between the matrix and reinforcing phase, (iii) subgrain boundaries and other types of interfaces at the nanometer scale; (iii) inter- and/or transgranular elemental segregation; and (iv) subnanometer intragranular solute-clustering [14,22,23]. The fundamental understanding and control of these interface structures holds promise for the tailoring their mechanical behavior of new generations of lightweight composite systems. Accordingly, the present paper aims to investigate the interface structures and hardness evolution of Al-based MMNCs reinforced with $e\text{Nb}_2\text{O}_5$ nanowires fabricated by HPT at room temperature.

2. MATERIALS AND METHODS

The Nb₂O₅/Al nanocomposites were produced by HPT at room temperature. Spherical Al powders with a purity of 99.7% and an average particle size of ~9 μm were used as metallic matrices in the nanocomposites. The Nb₂O₅ nanowires were synthesized by using a solvothermal method. Ammonium niobate oxalate hydrate (NH₄[NbO(C₂O₄)₂(H₂O)₂]·3H₂O) was processed by a solvothermal method in a microwave reactor using alcohol as a solvent upon heating for 30 minutes. The resulting material was filtered and washed with acetone. This synthesis procedure is a patent pending method/material, and a detailed manuscript is under preparation and it will be published elsewhere. This nanostructured material is constituted of high quality and homogenous bundles of aggregated thin nanowires of Nb₂O₅ in an orthorhombic crystal structure. Figure 1 shows scanning electron microscopy (SEM) and high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) images of these wires. The Nb₂O₅ nanowires exhibited several hundred nm in length and ~3 nm in diameter.

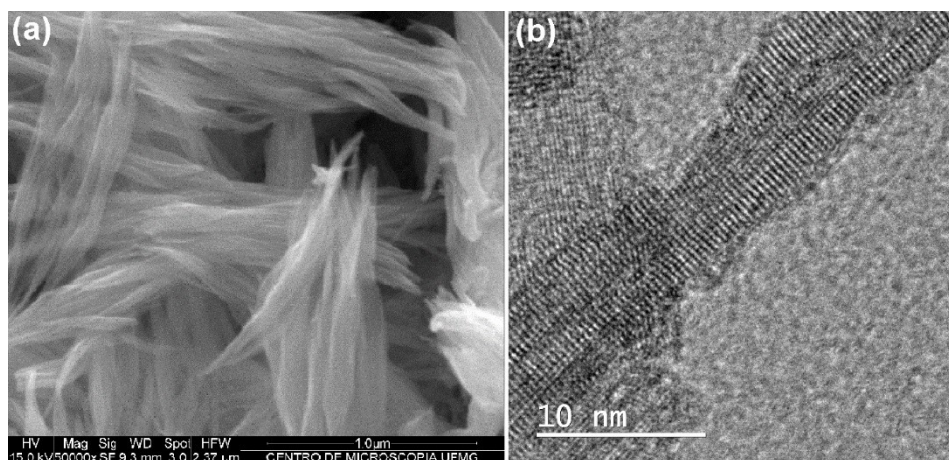


Figure 1. The Nb₂O₅ nanowires used as reinforcing phase in the Al- Nb₂O₅ nanocomposites. (a) SEM image of the bundles of aggregated thin nanowires of Nb₂O₅. (b) HRTEM image of a representative monocrystalline Nb₂O₅ nanowire, exhibiting approximately 3 nm in diameter.

Six distinct composites were produced using the Al-powder reinforced with 0.5%, 1%, 2%, 3%, 5%, and 10% in weight of Nb₂O₅ nanowires. Firstly, Nb₂O₅ nanowires were blended with pure aluminum powder and mechanically homogenized using ball milling

for 15 min. After homogenization, disks with diameter and thickness of 10.0 mm and 1.2 mm, respectively, were obtained by compacting the mixtures in a hydraulic press at RT. Thereafter, pre-compacted disks were processed by HPT at RT using a quasi-constrained facility [24] operating at a nominal pressure of 6 GPa and using a rotation rate of ~ 2 rpm. Samples were processed to 5 and 10 turns to track the evolution of the consolidation process. For comparison purposes, a disk of bulk pure aluminum was also processed by HPT.

The microstructures of the nanocomposites were characterized using high-resolution scanning transmission electron microscopy (STEM) imaging on a FEI Titan Themis Cubed (FEI Company), equipped with a Cs probe corrector and a Super-X EDS with four windowless silicon-drift detectors and operated at 300 kV. The STEM observation was performed at the half-radius position of the HPT-processed disks. Thin TEM lamellas were prepared using the dual-beam focused-ion-beam workstation Quanta FEG 3D FEI. Hardness measurements were performed in the consolidated samples, applying a load of 100 gf during 10 s in a Future-Tech FM-700 tester equipped with a Vickers diamond indenter. Measurements were performed along the diameter of the Nb₂O₅/Al nanocomposites with varying concentration of Nb₂O₅ (0.5%, 1%, 2%, 3%, 5%, and 10% in weight) after 5 and 10 turns. For comparison purposes, microhardness measurements were also performed on HPT-consolidated Al disks after 5 turns

3. RESULTS

3.1. Mechanical response of the Nb₂O₅/Al nanocomposites

The effect of the addition of Nb₂O₅ nanowires into the pure Al matrix on Vickers microhardness values is presented in Figure 2. The microhardness of the HPT-processed pure Al disks reached the saturation level of about 80 HV after 5 HPT turns (line with black circles in Figure 2). A significant improvement in Vickers microhardness was achieved with the addition of Nb₂O₅ nanowires into the Al matrix (Figure 2). The hardness profile of all MMNCs exhibits greater values in the edge of the disks which is attributed to the larger torsional strain in this region compared to the center [24]. The samples with only 0.5% and 1.0% of nanowires exhibit hardness of ~ 120 Hv after only 5

turns of HPT. This is in the range of hardness observed in aluminum matrix composites with much higher fraction of reinforcement phase. For example, hardness in the range 80~120 Hv were reported in Al-3% CNT [18], Al-5% CNT [4], Al-5% fullerene [25], Al-5% graphene [26] and Al-10% Al_2O_3 [27] processed by HPT.

The composites reinforced with 5% and 10% wt. Nb_2O_5 exhibited hardness over 140 Hv after five HPT turns. Further processing to 10 turns promoted a slight increase in hardness of the composites with 0.5 – 5% of nanowires. However, the sample with 10% wt. of nanowires exhibited a significant increase in hardness to ~190 Hv at the edge of the disc. This is markedly higher than the values reported for pure aluminum matrix composites with this level of reinforcement phase.

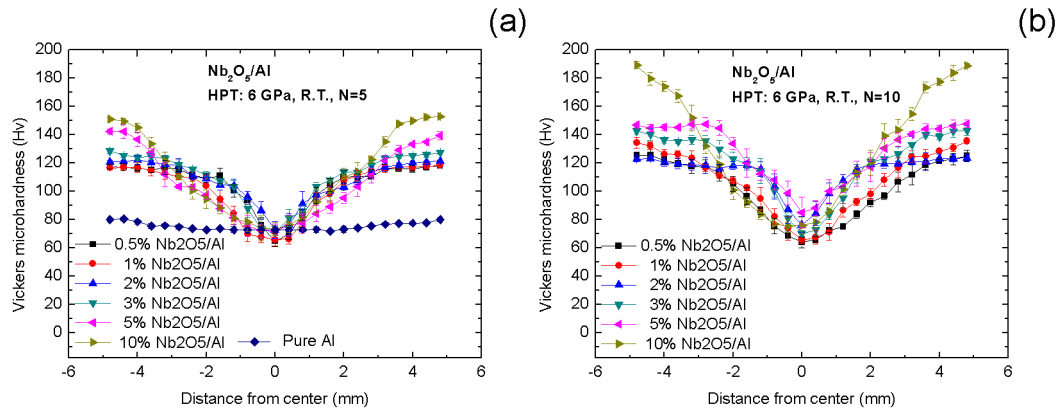


Figure 2. Microhardness profiles of the HPT-processed $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}$ nanocomposites with varying concentration of Nb_2O_5 (0.5%, 1%, 2%, 3%, 5%, and 10% in weight) after 5 (a) and 10 turns (b).

3.2. Microstructure of the $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}$ nanocomposites

To reveal the origins for this outstanding hardness values, the hierarchical interface structure of the HPT-processed 10% wt. $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}$ nanocomposites was investigated using the aberration-corrected scanning transmission electron microscopy (STEM) equipped with both bright-field (BF) and high-angle annular dark-field (HAADF) detectors. HAADF-STEM provides high-resolution images where the imaging contrast is related to the local atomic number (Z). [28–30]. As a result, sample regions with heavier elements tend to be brighter than regions with lighter elements (such as oxygen or light metals). Otherwise, the bright-field imaging is also related to a Z-

contrast, but with an inverse contrast, where heavier components appears as dark regions and light components as bright regions. However, the BF imaging is also significantly influenced by diffraction effects, where the image contrast must be analyzed by considering both effects: Z-contrast and diffraction. Figures 3 and 4 display typical BF and the corresponding HAADF-STEM images of the 10% wt. $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}$ nanocomposites after 5 and 10 HPT turns, respectively.

The BF-STEM images of the 10% wt. $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}$ nanocomposite after 5 turns reveal slightly elongated grains exhibiting ~ 100 nm in length and ~ 60 nm in width (Figure 3(a)). An inhomogeneous diffraction contrast caused by the high density of dislocations is noted within the grains, specially near the agglomerations of Nb_2O_5 particles (Figure 3a). After 10 HPT turns, the BF-STEM images (Figure 4a and 4c) depict grains with approximately the same size as in the previous deformation state and a considerable reduction in the dislocation density.

The HAADF-STEM images of the 10% wt. $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}$ nanocomposite show that the original morphology of the reinforcing phase (i.e., thin nanowires) changed to tangles of fragmented particles after 5 HPT turns, forming clusters ranging from tens to hundreds of nanometers (bright regions in Figure 3(b,d,f)). Larger number of HPT turns led to a partial deagglomeration of the reinforcements with a more uniform distribution in the Al matrix (Figure 4). Moreover, these images provide evidence of segregation of heavy atoms to dislocations, GBs and subgrain boundaries, as indicated by arrows in Figure 3.

Figure 5 depicts the STEM-EDS elemental mappings with the overall composition of the reinforcements and segregations formed in the 10% $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}$ nanocomposites after 10 HPT turns. These chemical maps confirm that Nb and O atoms are uniformly distributed in 50 – 70 nm aggregates of the reinforcement phase. A close-up inspection on the Figure 5 reveals the presence of oxygen superposed to aluminum, forming a layer of about few nanometers thick at the $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}$ interface. These results suggest the formation of aluminum oxide as a result of the reduction of Nb_2O_5 during the HPT processing.

Figure 6 displays STEM and EDS element maps of the long and thin structures formed during the HPT processing. The elemental mappings unveil that these structures are also constituted of metallic niobium, with no oxygen superposed to the Nb signal. This information is thereby confirming the aluminothermic reduction of Nb_2O_5 ($3\text{Nb}_2\text{O}_5 + 10\text{Al} \rightarrow 6\text{Nb} + 5\text{Al}_2\text{O}_3$). The thickness of these structures is about 5 nm, which is equivalent to approximately 15 atomic layers of niobium. The HAADF-STEM images shown in Figure 7(a and b), confirm that these structures can be attributed to metallic niobium. This high-resolution STEM pattern with 2.34 Å of lattice spacing can be unequivocally indexed to the Nb (110) lattice planes. Figure 7b also indicates the formation of small Nb nanoparticles with less than 2nm size. Furthermore, the HAADF- and BF-STEM images, shown in Figure 7(c and d), exhibits a niobium segregation layer with ~1.5 nm thickness along a high-angle grain boundary (subgrain boundary). From Figure 7d one can observe that these defect-free aluminum subgrains are oriented at different crystallographic positions. The corresponding fast Fourier transform (FFT) pattern can be indexed to (200) and (111) aluminum lattice planes. This information suggests that, despite the presence of a Nb layer, the Al sub-grains are related by a crystallographic orientation along the [011] zone axis.

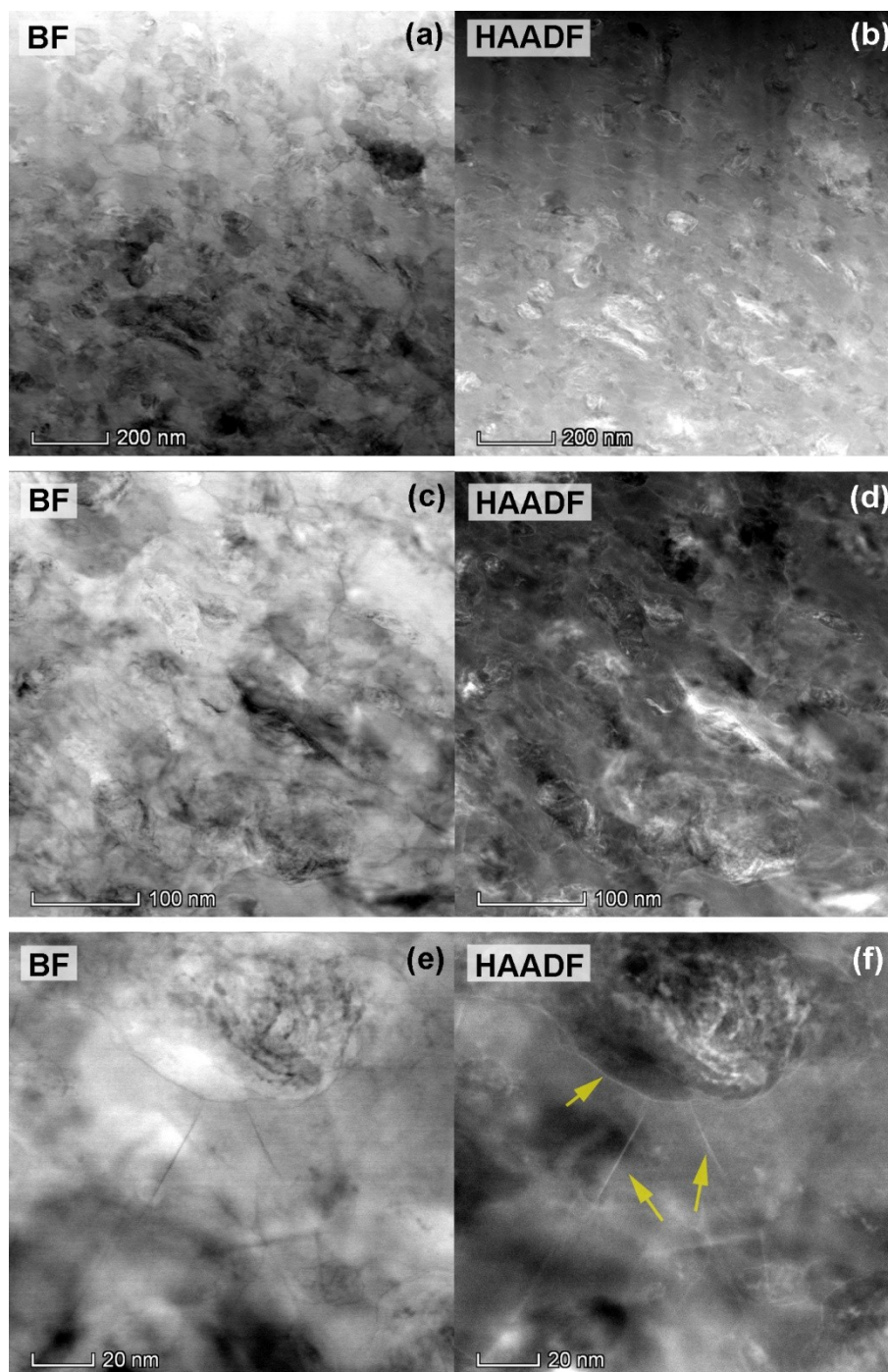


Figure 3. BF-STEM (left) and their corresponding HAADF-STEM images (right) of the 10% wt. $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}$ nanocomposites after 5 HPT turns. Evidence of segregation of heavy atoms to crystalline defects is indicated by yellow arrows.

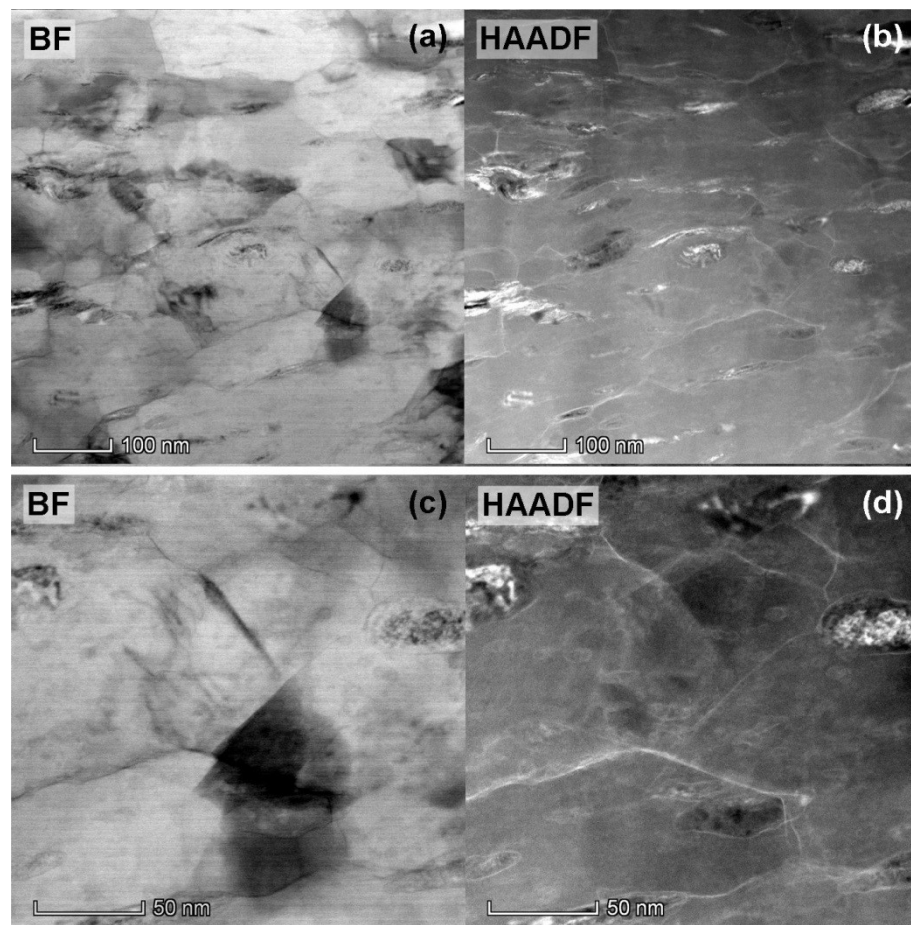


Figure 4. BF-STEM (left) and their corresponding HAADF-STEM images (right) of the 10% wt. Nb₂O₅/Al nanocomposites after 10 HPT turns.

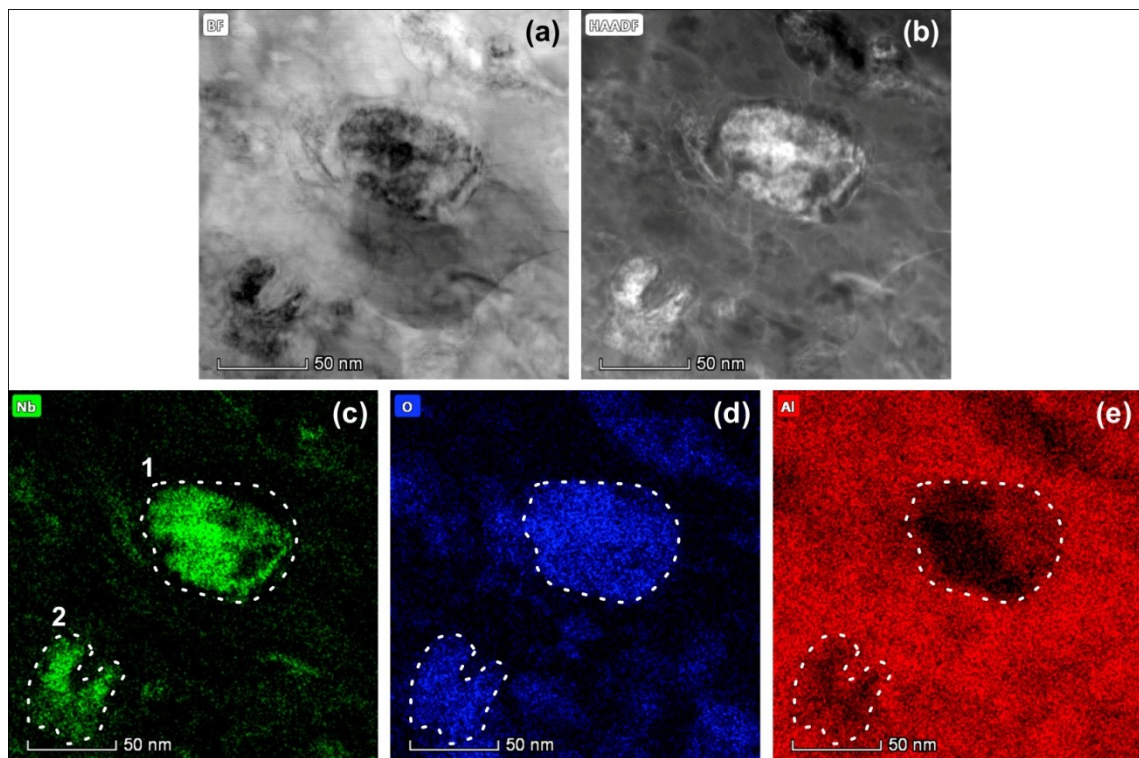


Figure 5. HAADF-STEM image and EDS elemental mappings of the Nb₂O₅ agglomerations formed in the 10% wt. Nb₂O₅/Al nanocomposites after 10 HPT turns, showing Al (red), Nb (green), and O (blue).

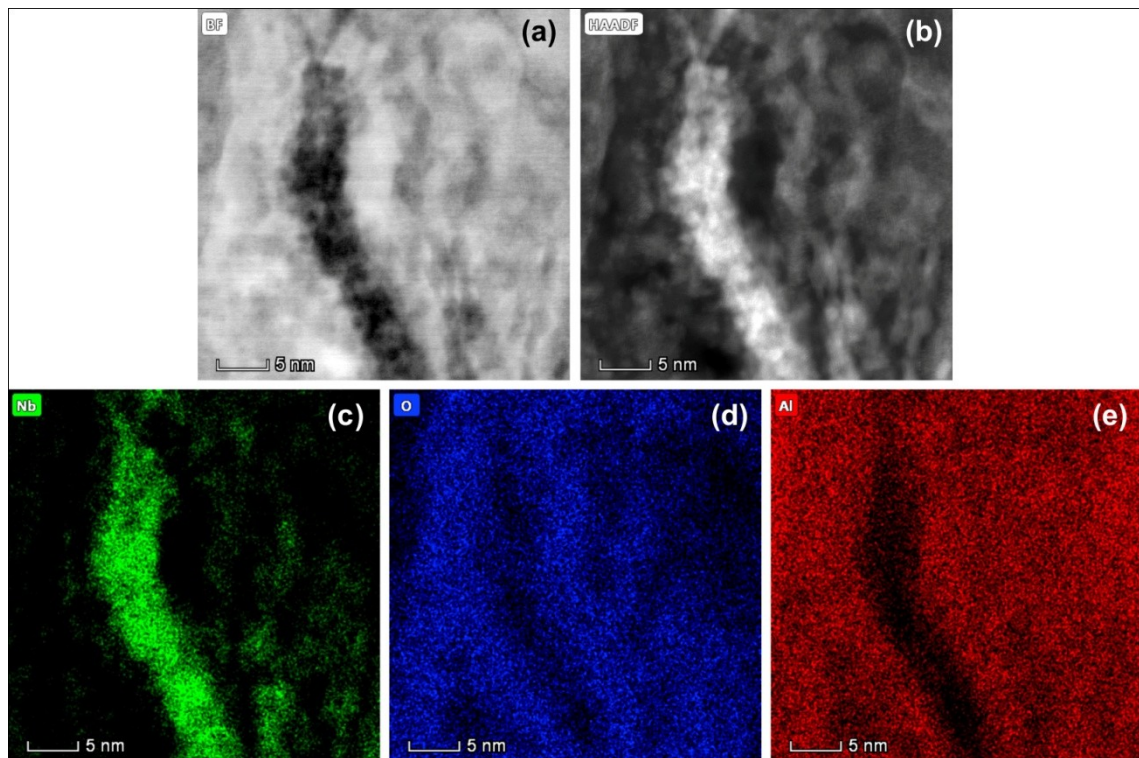


Figure 6. HAADF-STEM image and EDS elemental mappings revealing the segregation of Nb atoms along planar defects in the 10% wt. $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}$ nanocomposites after 5 HPT turns.

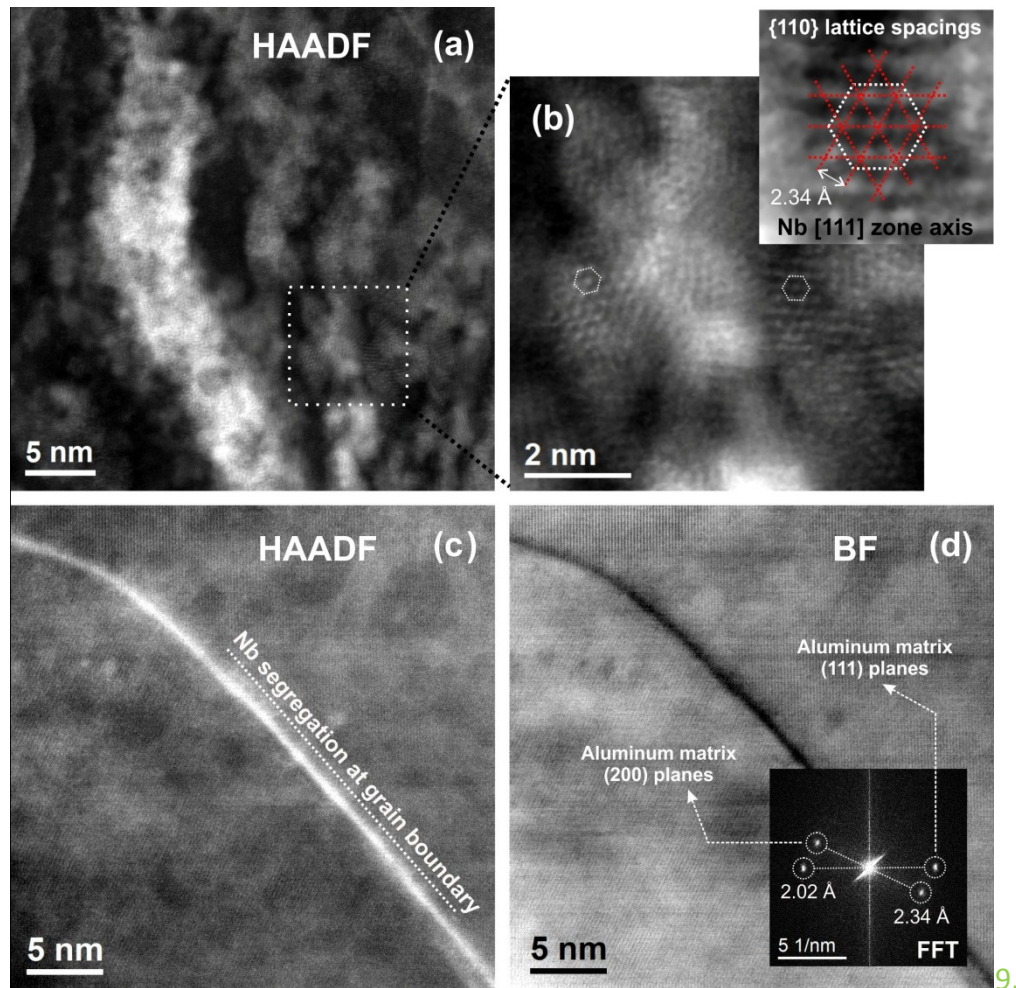


Figure 7. Microstructure of the 10% wt. $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}$ nanocomposites after 10 HPT turns. HAADF-STEM image exhibiting the nanometer-scale niobium segregation (a) and a zoomed image of the region marked in (a) and the corresponding FFT pattern (b). HAADF- and BF-STEM images (c and d, respectively) showing the niobium segregation along subgrain boundaries.

4. DISCUSSION

4.1. Aluminothermic reduction of Nb_2O_5 and the niobium segregation

The aluminothermic reduction of Nb_2O_5 followed by niobium segregation at linear and planar defects, to the detriment of intermetallic compound formation, are discussed in terms of thermodynamic and kinetic factors. Thermodynamically, pure Al and Al_3Nb

are the stable phases at room temperature in the Al-Nb system [31,32]. The enthalpies of formation of Al_3Nb at 298 K is -121 kJ/mol [33] and the heat of reaction of aluminothermic reduction of Nb_2O_5 is -890 kJ/mol [34]. De Lazzari et al. [34] performed high energy milling experiments of the Al and Nb_2O_5 powders for 45, 75, and 120 minutes at 298 K. X-ray diffraction of the milled mixtures detected the presence of Al_2O_3 and Nb, as result of the aluminothermic reduction of niobium pentoxide, only after 75 minutes. Solid-state reaction was also reported in an Al-50%_{at.} Ni composite during HPT, leading to the formation of $\text{Al}_3\text{Ni}_2/\text{Ni}$ nanocomposite [35].

Therefore, it is important to discuss the reason why Al_3Nb does not form during high-pressure torsion at room temperature. This can be explained by the diffusion kinetics in the Al-Nb system and an enhanced solubility limit in crystalline defects. In a previous work [36], this diffusion kinetics for the formation of Al_3Nb was studied by Ogurtani from 800 to 1300 °C. It was estimated both the activation energy and the pre-exponential factor, which correspond to 36.5 kcal.mol⁻¹ and 5.4 cm².s⁻¹. By considering these parameters, the kinetic constant at room temperature (30°C) is estimated to be in the order of magnitude $\sim 10^{-30}$, while at 1000°C it is $\sim 10^{-10}$. From these results one can infer that the formation of Al_3Nb at low temperatures is a high time demanding process with no formation of such phase during the HPT processing time (few minutes).

In addition, it has been shown that solute segregation at linear and planar defects takes place during HPT processing of aluminum alloys. The presence of a Nb atom in an Al matrix leads to a compressive strain with a strong tendency to segregate at defect sites, minimizing the elastic strain [22]. The other factor influencing solute segregation is the increase of over 1 order of magnitude in the interdiffusion coefficients for severely deformed materials [37]. In SPD-processed materials, the high density of defects (GBs, dislocations, and vacancies) reduces the energy barrier for diffusion [37]. High diffusion rates do not allow the local concentration of Nb and, therefore, the formation of Al_3Nb .

4.2. Hardening mechanisms

As shown in Figure 1, the hardness at the edge of the Al-10% wt. Nb_2O_5 disks after 10 HPT turns (190 Hv) is substantially higher than in both the HPT-processed pure Al disk (~ 80 HV) and the nanocomposites with lower fraction of the reinforcement phase. The strengthening mechanisms which are thought to contribute to the high hardness values in these composites are mainly Hall-Petch strengthening, Orowan mechanism, nanoscale segregation, and load bearing effect.

First, the nanocrystalline grain size accounts for the alloy strength through restriction of dislocation mobility, as described by the Hall–Petch relation [38,39]. According to Orowan mechanism, when dislocation pass through the reinforcement particles, a residual dislocation loop is left around the particles. This interaction between the hard nanoparticles and dislocations has shown to contribute significantly to the composite strength [40,41]. However, it is expected that this mechanism plays a minor role in the present nanocomposites. The agglomeration of the reinforcement phase increases the mean distance between the Nb_2O_5 nanowires. Hard nanoparticles were not observed in the grain interiors and, therefore, the main barrier to dislocation movement is expected to be the GBs and subgrains.

The present structural and chemical analyses of the $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}$ MMNCs using HAADF-STEM provided direct evidence of nanometer-sized structures consisting of Nb atoms at GBs, subgrains, and other defects [42]. It is expected that the intergranular solute segregation will provide the stabilization of grain growth [23] and the strengthening of the mechanical bonding at the interface [15], the latter hinders the nucleation of dislocations at the GBs [23]. Previous studies have also demonstrated that the solute segregation causes an increase in the stress required to initiate grain boundary-mediated plastic deformation (grain boundary sliding and rotation) in nanocrystalline metals [43].

Strong interfacial bonding between the reinforcements and matrix plays also a critical role in the mechanical response of the composites. The present STEM-EDS elemental mappings of the nanocomposites confirm an interfacial reaction between Nb_2O_5 and Al

matrix during HPT processing. The aluminothermic reduction of Nb_2O_5 result in the formation of Al_2O_3 nanolayer at the $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}$ interface. Based on high-resolution TEM, the $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ interface has been observed to be one that matches the close-packed planes and directions in the two phases [44,45]. Therefore, the modification of the interface from $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}$ to $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ presumably led to an enhanced interfacial bonding and thus an effective load transfer from Al matrix to Nb_2O_5 and Al_2O_3 . Recently, alumina whiskers were in-situ synthesized in carbon nanotubes (CNTs) reinforced aluminum nanocomposites [46]. It has been reported that the Al_2O_3 layer formed on the outer-walls of CNTs provided a strong interfacial bonding, which effectively promoted the load transfer from Al matrix to CNTs [46,47].

5. SUMMARY AND CONCLUSIONS

- 1- Niobium pentoxide nanowires were synthesized in laboratory and incorporated at different fractions into a pure aluminum matrix using room temperature consolidation of powders by high pressure torsion.
- 2- The hardness of the composites increased significantly with only 0.5% wt. of nanowires and a remarkable increase was observed with 10% wt. after 10 turns of HPT.
- 3- HAADF-STEM images revealed solid state reaction during HPT. Aluminothermic reduction of Nb_2O_5 was observed along a thin layer of nanowires agglomerates leading to the formation of Al_2O_3 and Nb. The Nb atoms segregate at crystal defects.
- 4- The segregation of Nb at grain boundaries can prevent grain growth leading to the formation of nanostructured grains and contributing to the high hardness of the composite.

6. REFERENCES

- [1] Koli DK, Agnihotri G, Purohit R. Advanced Aluminium Matrix Composites: The Critical Need of Automotive and Aerospace Engineering Fields. Mater. Today Proc., vol. 2, 2015, p. 3032–41. doi:10.1016/j.matpr.2015.07.290.

- [2] Chen F, Gupta N, Behera RK, Rohatgi PK. Graphene-Reinforced Aluminum Matrix Composites: A Review of Synthesis Methods and Properties. *JOM* 2018;70:837–45. doi:10.1007/s11837-018-2810-7.
- [3] Zhou J, Ren L, Geng X, Fang L, Hu H. As-cast magnesium AM60-based hybrid nanocomposite containing alumina fibres and nanoparticles: Microstructure and tensile behavior. *Mater Sci Eng A* 2019;740–741:305–14. doi:10.1016/j.msea.2017.10.070.
- [4] Tokunaga T, Kaneko K, Horita Z. Production of aluminum-matrix carbon nanotube composite using high pressure torsion. *Mater Sci Eng A* 2008;490:300–4. doi:10.1016/j.msea.2008.02.022.
- [5] Aristizabal K, Katzensteiner A, Bachmaier A, Mücklich F, Suárez S. On the reinforcement homogenization in CNT/metal matrix composites during severe plastic deformation. *Mater Charact* 2018;136:375–81. doi:10.1016/j.matchar.2018.01.007.
- [6] Ceschini L, Dahle A, Gupta M, Jarfors AEW, Jayalakshmi S, Morri A, et al. *Aluminum and Magnesium Metal Matrix Nanocomposites*. Singapore: Springer Singapore; 2017. doi:10.1007/978-981-10-2681-2.
- [7] Hashim J, Looney L, Hashmi MSJ. Metal matrix composites: production by the stir casting method. *J Mater Process Technol* 1999;92–93:1–7. doi:10.1016/S0924-0136(99)00118-1.
- [8] Choi H, Shin J, Min B, Park J, Bae D. Reinforcing effects of carbon nanotubes in structural aluminum matrix nanocomposites. *J Mater Res* 2009;24:2610–6. doi:10.1557/jmr.2009.0318.
- [9] Penchal Reddy M, Manakari V, Parande G, Ubaid F, Shakoor RA, Mohamed AMA, et al. Enhancing compressive, tensile, thermal and damping response of pure Al using BN nanoparticles. *J Alloys Compd* 2018;762:398–408. doi:10.1016/j.jallcom.2018.05.205.
- [10] Firestein KL, Corthay S, Steinman AE, Matveev AT, Kovalskii AM, Sukhorukova I

- V., et al. High-strength aluminum-based composites reinforced with BN, AlB₂ and AlN particles fabricated via reactive spark plasma sintering of Al-BN powder mixtures. *Mater Sci Eng A* 2017;681:1–9. doi:10.1016/j.msea.2016.11.011.
- [11] Liu YB, Lim SC, Lu L, Lai MO. Recent development in the fabrication of metal matrix-particulate composites using powder metallurgy techniques. *J Mater Sci* 1994;29:1999–2007. doi:10.1007/BF01154673.
- [12] Castro MM, Pereira PHR, Isaac A, Figueiredo RB, Langdon TG. Development of a magnesium-alumina composite through cold consolidation of machining chips by high-pressure torsion. *J Alloys Compd* 2019;780:422–7. doi:10.1016/j.jallcom.2018.11.357.
- [13] Alexandrov I V., Zhu YT, Lowe TC, Islamgaliev RK, Valiev RZ. Consolidation of nanometer sized powders using severe plastic torsional straining. *Nanostructured Mater* 1998;10:45–54. doi:10.1016/S0965-9773(98)00026-9.
- [14] Li Y, Zhang Z, Vogt R, Schoenung JM, Lavernia EJ. Boundaries and interfaces in ultrafine grain composites. *Acta Mater* 2011;59:7206–18. doi:10.1016/j.actamat.2011.08.005.
- [15] Chawla N, Chawla KK. Metal matrix composites. 2013. doi:10.1007/978-1-4614-9548-2.
- [16] Guo J, Rosalie JM, Pippin R, Zhang Z. Revealing the Microstructural evolution in Cu-Cr nanocrystalline alloys during high pressure torsion. *Mater Sci Eng A* 2017;695:350–9. doi:10.1016/j.msea.2017.04.034.
- [17] Ashida M, Horita Z, Kita T, Kato A. Production of Al/Al₂O₃ Nanocomposites through Consolidation by High-Pressure Torsion. *Mater Trans* 2012;53:13–6.
- [18] Asgharzadeh H, Kim HS. Microstructure and Mechanical Properties of Al-3 Vol% CNT Nanocomposites Processed by High-Pressure Torsion. *Arch Metall Mater* 2017;62:1109–12. doi:10.1515/amm-2017-0161.
- [19] Sauvage X, Wetscher F, Pareige P. Mechanical alloying of Cu and Fe induced by

- severe plastic deformation of a Cu-Fe composite. *Acta Mater* 2005;53:2127–35. doi:10.1016/j.actamat.2005.01.024.
- [20] Khobragade N, Sikdar K, Kumar B, Bera S, Roy D. Mechanical and electrical properties of copper-graphene nanocomposite fabricated by high pressure torsion. *J Alloys Compd* 2019;776:123–32. doi:10.1016/j.jallcom.2018.10.139.
- [21] Edalati K, Toh S, Iwaoka H, Horita Z. Microstructural characteristics of tungsten-base nanocomposites produced from micropowders by high-pressure torsion. *Acta Mater* 2012;60:3885–93. doi:10.1016/j.actamat.2012.02.048.
- [22] Sun WT, Qiao XG, Zheng MY, Xu C, Kamado S, Zhao XJ, et al. Altered ageing behaviour of a nanostructured Mg-8.2Gd-3.8Y-1.0Zn-0.4Zr alloy processed by high pressure torsion. *Acta Mater* 2018;151:260–70. doi:10.1016/j.actamat.2018.04.003.
- [23] Liddicoat P V., Liao XZ, Zhao Y, Zhu Y, Murashkin MY, Lavernia EJ, et al. Nanostructural hierarchy increases the strength of aluminium alloys. *Nat Commun* 2010;1. doi:10.1038/ncomms1062.
- [24] Figueiredo RB, Cetlin PR, Langdon TG. Using finite element modeling to examine the flow processes in quasi-constrained high-pressure torsion. *Mater Sci Eng* 2011;A528:8198–204.
- [25] Tokunaga T, Kaneko K, Sato K, Horita Z. Microstructure and mechanical properties of aluminum–fullerene composite fabricated by high pressure torsion. *Scr Mater* 2008;58:735–8. doi:10.1016/J.SCRIPTAMAT.2007.12.010.
- [26] Huang Y, Bazarnik P, Wan D, Luo D, Pereira PHR, Lewandowska M, et al. The fabrication of graphene-reinforced Al-based nanocomposites using high-pressure torsion. *Acta Mater* 2019;164:499–511. doi:10.1016/J.ACTAMAT.2018.10.060.
- [27] Edalati K, Ashida M, Horita Z, Matsui T, Kato H. Wear resistance and tribological features of pure aluminum and Al–Al₂O₃ composites consolidated by high-pressure torsion. *Wear* 2014;310:83–9. doi:10.1016/J.WEAR.2013.12.022.

- [28] Ishikawa R, Lupini AR, Findlay SD, Taniguchi T, Pennycook SJ. Three-dimensional location of a single dopant with atomic precision by aberration-corrected scanning transmission electron microscopy. *Nano Lett* 2014;14:1903–8. doi:10.1021/nl500564b.
- [29] Hwang J, Zhang JY, D'Alfonso AJ, Allen LJ, Stemmer S. Three-dimensional imaging of individual dopant atoms in SrTiO₃. *Phys Rev Lett* 2013;111. doi:10.1103/PhysRevLett.111.266101.
- [30] Bar-Sadan M, Barthel J, Shtrikman H, Houben L. Direct imaging of single Au atoms within GaAs nanowires. *Nano Lett* 2012;12:2352–6. doi:10.1021/nl300314k.
- [31] Handbook ASM. Alloy Phase Diagram, vol. 3. ASM, Mater Park OH 1992:426–7. doi:10.1007/BF02869318.
- [32] Slama G, Vignes A. Diffusion dans les aluminures de niobium. *J Less-Common Met* 1972;29:189–202. doi:10.1016/0022-5088(72)90190-7.
- [33] De Boer FR, Boom R, Mattens WCM, Miedema AR, Niessen AK. Cohesion in Metals. vol. 1. 1988.
- [34] De Lazzari CP, Simões DG, Capocchi JDT. Study of the aluminothermic reduction of niobium pentoxide through thermal analysis experiments and high energy milling processing. *Mater Res* 2007;10:215–8. doi:10.1590/S1516-14392007000200020.
- [35] Edalati K, Toh S, Watanabe M, Horita Z. In situ production of bulk intermetallic-based nanocomposites and nanostructured intermetallics by high-pressure torsion. *Scr Mater* 2012;66:386–9. doi:10.1016/J.SCRIPTAMAT.2011.11.039.
- [36] Oğurtani T. Kinetics of diffusion in the Nb-Al system. *Metall Mater Trans B* 1972;3:425–9. doi:10.1007/BF02642046.
- [37] Divinski S V., Reglitz G, Rösner H, Estrin Y, Wilde G. Ultra-fast diffusion channels in pure Ni severely deformed by equal-channel angular pressing. *Acta Mater* 2011;59:1974–85. doi:10.1016/j.actamat.2010.11.063.

- [38] Hall EO. The deformation and ageing of mild steel: III Discussion of results. *Proc Phys Soc Sect B* 1951. doi:10.1088/0370-1301/64/9/303.
- [39] Petch NJ. The cleavage strength of polycrystals. *J Iron Steel Inst* 1953. doi:10.1007/BF01972547.
- [40] Li FX, Hao PD, Yi JH, Chen Z, Prashanth KG, Maity T, et al. Microstructure and strength of nano-/ultrafine-grained carbon nanotube-reinforced titanium composites processed by high-pressure torsion. *Mater Sci Eng A* 2018;722:122–8. doi:10.1016/j.msea.2018.03.007.
- [41] Nie JF. Effects of precipitate shape and orientation on dispersion strengthening in magnesium alloys. *Scr Mater* 2003;48:1009–15. doi:10.1016/S1359-6462(02)00497-9.
- [42] Detor AJ, Schuh CA. Grain boundary segregation, chemical ordering and stability of nanocrystalline alloys: Atomistic computer simulations in the Ni-W system. *Acta Mater* 2007;55:4221–32. doi:10.1016/j.actamat.2007.03.024.
- [43] Legros M, Gianola DS, Hemker KJ. In situ TEM observations of fast grain-boundary motion in stressed nanocrystalline aluminum films. *Acta Mater* 2008;56:3380–93. doi:10.1016/j.actamat.2008.03.032.
- [44] Medlin DL, McCarty KF, Hwang RQ, Guthrie SE, Baskes MI. Orientation relationships in heteroepitaxial aluminum films on sapphire. *Thin Solid Films* 1997;299:110–4. doi:10.1016/S0040-6090(96)09393-5.
- [45] Pilania G, Thijssse BJ, Hoagland RG, LaziÄ I, Valone SM, Liu XY. Revisiting the Al/Al₂O₃ interface: Coherent interfaces and misfit accommodation. *Sci Rep* 2014;4. doi:10.1038/srep04485.
- [46] Zhang X, Li S, Pan B, Pan D, Zhou S, Yang S, et al. A novel strengthening effect of in-situ nano Al₂O₃w on CNTs reinforced aluminum matrix nanocomposites and the matched strengthening mechanisms. *J Alloys Compd* 2018;764:279–88. doi:10.1016/j.jallcom.2018.06.006.
- [47] Chen B, Li S, Imai H, Jia L, Umeda J, Takahashi M, et al. Carbon nanotube

induced microstructural characteristics in powder metallurgy Al matrix composites and their effects on mechanical and conductive properties. *J Alloys Compd* 2015;651:608–15. doi:10.1016/j.jallcom.2015.08.178.