

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

Tese de Doutorado

Desenvolvimento e caracterização microestrutural de nanocompósitos de matriz de alumínio reforçadas com pentóxido de nióbio nanoestruturado processados por deformação plástica severa utilizando torção sob alta pressão - HPT

Autor: Clênio Silva

Orientadora: Prof^ª. Augusta Cerceau Isaac Neta

Coorientador: Prof. Roberto Braga Figueiredo

2020

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

Clênio Silva

Desenvolvimento e caracterização microestrutural de nanocompósitos de matriz de alumínio reforçadas com pentóxido de nióbio nanoestruturado processados por deformação plástica severa utilizando torção sob alta pressão - HPT

Tese 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 Doutor em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de Concentração: Metalurgia Física
Orientadora: Prof^ª. Augusta Cerceau Isaac Neta
Coorientador: Prof. Roberto Braga Figueiredo

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2020

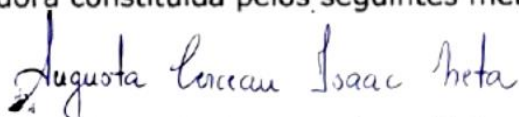
S586d	<p>Silva, Clênio. Desenvolvimento e caracterização microestrutural de nanocompósitos de matriz de alumínio reforçadas com pentóxido de nióbio nanoestruturados processados por deformação plástica severa utilizando torção sob alta pressão – HPT [recurso eletrônico] / Clênio Silva. – 2020. 1 recurso online (113 f.: il., color.): pdf.</p> <p>Orientadora: Augusta Cerceau Isaac Neta. Coorientador: Roberto Braga Figueiredo.</p> <p>Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.</p> <p>Bibliografia: f. 101-113.</p> <p>Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.</p> <p>1. Engenharia Metalúrgica - Teses. 2. Nanocompósitos (Materiais) - Teses. 3. Nióbio – Metalurgia – Teses. I. Isaac Neta, Augusta Cerceau. II. Figueiredo, Roberto Braga. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 669(043)</p>
-------	--



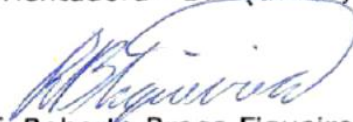
UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
 Programa de Pós-Graduação em Engenharia
 Metalúrgica, Materiais e de Minas



Tese intitulada **"Desenvolvimento e Caracterização Microestrutural de Nanocompósitos de Matriz de Alumínio Reforçadas com Pentóxido de Nióbio Nanoestruturado Processados por Deformação Plástica Severa Utilizando Torção sob Alta Pressão - Hpt"**, área de concentração: Metalurgia Física, apresentada pelo candidato **Clênio Silva**, para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros:



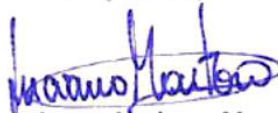
Prof^a Augusta Cerceau Isaac Neta
 Orientadora - Dr^a (UFMG)



Prof. Roberto Braga Figueiredo
 Dr. (UFMG)



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



Prof. Luciano Andrey Montoro
 Dr. (UFMG)



Ioná Macedo Leonardo Machado
 Dr^a (CBMM)



Edmundo Burgos Cruz
 Dr. (CBMM)



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

Belo Horizonte, 21 de agosto de 2020

Agradecimentos

Defendo esta tese com 53 anos de idade. Acredito que DEUS esteve comigo em todos os momentos desta jornada e não permitiu que eu desanimasse ou desistisse. Diante das dificuldades, ELE sempre providenciou um anjo para me ajudar. Então, tudo transcorreu de maneira simples e tranquila porque ELE estava sustentando tudo. A DEUS, meu profundo agradecimento.

Agradeço à Universidade Federal de Minas Gerais e especificamente ao Departamento de Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas que me honraram com esta oportunidade em poder apresentar o fruto do meu estudo e esforço.

Ao Prof. Antônio Eduardo Clark Peres, meu respeito e gratidão.

À minha orientadora Prof^a. Augusta Cerceau Isaac Neta. Obrigado pela confiança, disponibilidade e conselhos fundamentais para a realização deste trabalho.

Ao meu coorientador Prof. Roberto Braga Figueiredo pelo incentivo constante e paciência com minha evolução.

Ao Prof. Luciano Andrey Montoro que, humilde e solícito, sempre esteve aberto para discussões importantes sobre os temas relacionados ao trabalho.

Aos professores Pedro Henrique R. Pereira e Berenice Mendonça Gonzalez pela dedicação, gentileza e competência na correção dos artigos.

Ao Prof. Dagoberto Brandão Santos confiança no meu potencial, acesso ao laboratório de metalografia e incentivo constante.

Ao meu amigo chefe do Laboratório de Ensaios Mecânicos da Universidade de Itaúna, Eng^o Ewerton Nogueira que sempre me incentivou e cobrou esta conquista.

Aos colegas Demétrius, Débora, Lorena, Moara e Amanda Obrigado a todos.

Dedicatória

Dedico esta tese à minha querida esposa Rosângela e filhas Luísa e Laura.

Aos meus pais que, em silêncio, sempre rezaram por mim, mesmo sem saber direito o que eu estava estudando na capital.

*“É graça divina começar bem.
Graça maior é persistir na caminhada certa.
Mas graça das graças é não desistir nunca.”*

***Dom Hélder Câmara
(1909 – 1999)***

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE TABELAS.....	xviii
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xix
RESUMO.....	xxi
ABSTRACT.....	xxii
ESTRUTURA DA TESE.....	xxiii
CAPÍTULO 1.....	1
1.1. Contextualização.....	1
1.2. Motivação e originalidade	2
CAPÍTULO 2.....	4
2. Objetivos.....	4
2.1. Objetivo geral	4
2.2. Objetivos específicos	4
CAPÍTULO 3.....	5
1. Revisão bibliográfica.....	5
3.1. Endurecimento dos metais	5
3.2. Princípios do HPT.....	10
3.3. Dureza dos materiais processados por HPT	13
3.4. Ensaio mecânicos	20
3.5. Consolidação de pós e mistura mecânica no HPT.....	21
3.6. Efeito dos óxidos no SPD	23
3.7. Tratamento térmico de recozimento em materiais com grãos ultrafinos e nanométricos.....	26
CAPÍTULO 4.....	31
2. Síntese e caracterização de reforços baseados em óxido de nióbio.....	31
4.1. INTRODUÇÃO	31
4.2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
4.3. RESULTADOS	35
4.3.1. Caracterização das nanopartículas por microscopia eletrônica de transmissão....	37

5. Estruturas de interface em nanocompósitos de Al-Nb ₂ O ₅ processados por torção de alta pressão à temperatura ambiente	39
5.1. INTRODUÇÃO	39
5.2 MATERIAIS E MÉTODOS	41
5.3 RESULTADOS	45
5.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	45
5.3.2. Propriedades mecânicas dos nanocompósitos Al-Nb ₂ O ₅	48
5.3.3. Microestrutura dos nanocompósitos Al - Nb ₂ O ₅	50
5.4. DISCUSSÃO	57
5.4.1. Redução aluminotérmica do Nb ₂ O ₅ e segregação do nióbio	57
5.4.2. Mecanismos de endurecimento.....	61
CAPÍTULO 6.....	63
6. Projetando nanocompósitos de alumínio ultra resistentes por processos mecanoquímicos severos	63
6.1. INTRODUÇÃO	63
6.2. MATERIAIS E MÉTODOS	64
6.3. RESULTADOS	69
6.3.1. Propriedades mecânicas dos nanocompósitos Al - Nb ₂ O ₅	69
6.3.2. Sensibilidade à taxa de deformação	72
6.3.3. Análise termogravimétrica.....	73
6.3.3.1 Curvas TG e DTA.....	73
6.3.3.2. Análise DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial	74
6.3.4. Análise dos tamanhos de grão	76
6.3.5. Microestrutura dos nanocompósitos Al - Nb ₂ O ₅	77
6.3.6 - Tratamento térmico de recozimento	86
6.4. DISCUSSÃO	90
6.4.1. Redução do Nb ₂ O ₅ induzido por deformação mecânica e segregação do nióbio. 90	
6.4.2. Mecanismos de endurecimento durante o tratamento térmico de recozimento... 92	
7. CONCLUSÕES	98
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	101
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	102

LISTA DE FIGURAS

Figura 3. 1 - Representação esquemática das categorias de metais baseadas nos tamanhos de grãos [20].	5
Figura 3. 2 - Tensão de escoamento em função do tamanho de grão do alumínio puro e da liga Al-2.5Mg. Curvas convencionais conforme equação de Hall-Petch e os desvios observados quando processados por SPD [24].	7
Figura 3. 3 - Representação esquemática de construção de nanoestruturas [20].	10
Figura 3. 4 - Desenho esquemático do processo HPT mostrando o disco (vermelho) e as bigornas superior e inferior [32].	11
Figura 3. 5 - Representação esquemática do processo HPT mostrando as condições (a) sem restrição, (b) com restrição e (c) quase restrito [20].	11
Figura 3. 6 - Parâmetros usados para estimar a deformação imposta no HPT [33].	12
Figura 3. 7 - Densidade das deslocções em função da posição no disco (a) e densidade das deslocções em função da deformação por cisalhamento para 1, 2 e 4 voltas em alumínio comercial 99,5% [35].	13
Figura 3. 8 - Evolução da dureza da liga Al-7075 processada por HPT variando o número de voltas (N) [21].	15
Figura 3. 9 - Valores de dureza em função da deformação equivalente após processamento da liga Al-7075 por HPT usando pressão de 6GPa [37].	16
Figura 3. 10 - Valores de dureza em função da distância revelando enfraquecimento do alumínio com 99,9999% de pureza após processamento por HPT usando pressão de 1GPa [38].	17
Figura 3. 11 - Valores de dureza mostrando o enfraquecimento da liga Zn-22%Al processada por HPT usando pressão de 6GPa na temperatura ambiente [21].	18
Figura 3. 12 - Variação de tamanho dos grãos na base do disco processado por HPT numa amostra de Mg-3%Al-1%Zn (AZ31) [39].	19
Figura 3. 13 - Comportamento do Al puro (99,99%) processado por HPT para diferentes voltas sendo (a) variações de dureza em função da deformação equivalente e (b) estágios I, II e III representando aumento, diminuição e manutenção da dureza em função da deformação equivalente [38].	20

Figura 3. 14 - Representação esquemática dos três estágios de formação de subgrãos nos processos de SPD [40].....	20
Figura 3. 15 - Disco processado por HPT mostrando os locais sugeridos para retirada de corpo de prova de tração, amostra para análise em TEM e locais para ensaios de microdureza [41].....	21
Figura 3. 16 - Grau de redução aluminotérmica do Nb ₂ O ₅ (fração molar Nb ₂ O ₅ :Al = 1:11) em função da temperatura [48].....	23
Figura 3. 17 - Comportamento das camadas de óxidos presentes na superfície das partículas metálicas quando submetidas aos processamentos de sinterização e SPD [40].	24
Figura 3. 18 - Casca de alumina amorfa formada naturalmente na superfície da partícula de alumínio [44].....	25
Figura 3. 19 - Efeito do tamanho das partículas de alumínio puro na microdureza em relação ao mesmo alumínio maciço [51].	26
Figura 3. 20 - Estrutura nanocristalina formada por Al e Al ₂ O ₃ em material consolidado a partir de pó de alumínio puro processado a 400°C por ECAP em quatro passes [40].	26
Figura 3. 21 - Variação da dureza com o tempo e temperatura de recozimento [55]....	28
Figura 3. 22 - Resultados obtidos na liga Ni-Mo após processamento por HPT seguido de recozimento a 630 e 1000 K sendo (a) propriedades mecânicas (b) tamanho de grão, fração de LAGB e densidade de deslocações e parâmetro de arranjo das deslocações [52].....	29
Figura 3. 23 - Microdureza dos nanocompósitos Al-CNTs em função da concentração de CNT para diferentes temperaturas de recozimento [55].	30
Figura 4. 1 - Ilustração das estruturas de polimorfos de Nb ₂ O ₅ : TT-Nb ₂ O ₅ (a); T-Nb ₂ O ₅ (b); H-Nb ₂ O ₅ (c) [54].....	33
Figura 4. 2 - Forno micro-ondas Millestone – START D utilizado na síntese das nanopartículas de Nb ₂ O ₅ e software acoplado monitorando o ciclo de processamento.	34
Figura 4. 3 - Pentóxido de nióbio (Nb ₂ O ₅) após processamento em forno micro-ondas. (a) após lavagem e filtração e (b) triturado após secagem.	34

Figura 4. 4 - Imagens dos reforços obtidos por microscopia eletrônica de varredura (MEV); (a) amostra “A” com morfologia de nanobastões e (b) amostra “B” com morfologia de nanofios.	36
Figura 4. 5 - Difratomogramas das amostras com nanobastões e nanofios.....	37
Figura 4. 6 - Análise de EDS por TEM evidenciando as presenças de oxigênio e nióbio na amostra com morfologia de nanofios. Os picos de cobre devem ser desprezados porque pertencem ao suporte da amostra.....	38
Figura 4. 7 - Imagens obtidas por HRTEM da amostra com morfologia de nanofios evidenciando cristalinidade do pentóxido de nióbio.....	38
Figura 5. 1 - Imagem do pó de alumínio comercial obtida por microscopia eletrônica de varredura.....	42
Figura 5. 2 - Nanofios de Nb ₂ O ₅ utilizados como fase de reforço nos nanocompósitos de Al- Nb ₂ O ₅ . (a,b) imagens obtidas por MEV dos feixes de nanofios agregados. (c,d) imagens de HRTEM de nanofios monocristalinos exibindo aproximadamente 7 a 10 nm de diâmetro.	43
Figura 5. 3 - Fluxograma de preparação e obtenção das amostras de HPT.....	44
Figura 5. 4 - Etapas de preparação das amostras usando a estação de trabalho de feixe de íons focalizados equipado com feixe duplo - Quanta FEG 3D FEI. (a) amostra na fase final pronta para extração. (b) amostra afinada por desbaste pronta para análise...	45
Figura 5. 5 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com ampliações de 8000 vezes mostrando o tamanho e a distribuição homogênea dos óxidos de nióbio (Nb ₂ O ₅) nanoestruturados (pontos brancos) na periferia dos discos processados por HPT para 5 voltas, (a) 0,5%, (b) 1%, (c) 2%, (d) 3%, (e) 5% e (f) 10%.....	46
Figura 5. 6 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com ampliações de 8000 vezes mostrando o tamanho e a distribuição homogênea dos óxidos de nióbio (Nb ₂ O ₅) nanoestruturados (pontos brancos) na periferia dos discos processados por HPT para 10 voltas, (a) 0,5%, (b) 1%, (c) 2%, (d) 3%, (e) 5% e (f) 10%.....	47
Figura 5. 7 - Perfis de microdureza dos nanocompósitos de Al - Nb ₂ O ₅ processados por HPT com concentração variável de Nb ₂ O ₅ (0,5%, 1%, 2%, 3%, 5% e 10% em peso) após 5 voltas.....	49

- Figura 5. 8** - Perfis de microdureza dos nanocompósitos de Al - Nb₂O₅ processados por HPT com concentração variável de Nb₂O₅ (0,5%, 1%, 2%, 3%, 5% e 10% em peso) após 10 voltas..... 50
- Figura 5. 9** - BF-STEM (esquerda) e suas imagens HAADF-STEM correspondentes (direita) do nanocompósito de Al-Nb₂O₅ com 10% de Nb₂O₅ em peso após 5 voltas processadas por HPT. As evidências de segregação de átomos pesados para defeitos cristalinos (deslocações) são indicadas por setas brancas nas imagens de HAADF e por setas pretas nas imagens de BF-STEM..... 52
- Figura 5. 10** - BF-STEM (esquerda) e suas imagens HAADF-STEM correspondentes (direita) do nanocompósito de Al-Nb₂O₅ com 10% de Nb₂O₅ em peso após 10 voltas processadas por HPT. As evidências de segregação de átomos pesados para defeitos cristalinos (deslocações) são indicadas por setas brancas nas imagens de HAADF e por setas pretas nas imagens de BF-STEM..... 53
- Figura 5. 11** - Imagens BF-STEM (esquerda) e HAADF-STEM correspondentes (direita) e mapeamentos elementais de EDS das aglomerações de Nb₂O₅ formadas nos nanocompósitos de Al - Nb₂O₅ com 10% de Nb₂O₅ em peso após 10 voltas processadas por HPT, mostrando Nb (verde), O (azul) e Al (vermelho). 54
- Figura 5. 12** - Imagens STEM e os mapeamentos elementares STEM-EDS correspondentes de uma aglomeração representativa do nanocompósito de Al-10%Nb₂O₅ após 10 voltas de HPT, mostrando Al (c), Nb (d) e O (e). As regiões indicadas por 1 e 2 mostram claramente Al sobreposto a O; a presença de nióbio não é detectada nessas regiões. As linhas verde e azul delineiam as regiões rica em Nb e rica em O, respectivamente..... 54
- Figura 5. 13** - Imagem BF-STEM (esquerda) e HAADF-STEM correspondente (direita) revelando a formação de camada de Al₂O₃ entre o Nb₂O₅ e a matriz de alumínio. 55
- Figura 5. 14** - Imagem BF-STEM (acima esquerda) e HAADF-STEM correspondente (acima direita) e mapeamentos elementais de EDS revelando a segregação de átomos de Nb ao longo de defeitos planares do nanocompósito Al - Nb₂O₅ com 10% de Nb₂O₅ em peso processados por HPT após 5 volta de HPT. 56
- Figura 5. 15** - Microestrutura do nanocompósito de Al - Nb₂O₅ com 10% de Nb₂O₅ em peso após 10 voltas processadas por HPT. Imagem HAADF-STEM exibindo a segregação de nióbio no contorno de grão em escala nanométrica (a) e uma imagem

ampliada da região marcada em (a) e o padrão FFT correspondente (b). Imagens HAADF e BF-STEM (c e d, respectivamente) mostrando a segregação de nióbio ao longo dos limites dos subgrãos. 57

Figura 5. 16 - Diagrama de fase binário Al-Nb (Adaptado e traduzido de [82]) 58

Figura 6. 1 - Imagem do pó de alumínio comercial obtida por microscopia eletrônica de varredura. 65

Figura 6. 2 - Imagens MEV dos nanobastões (a) e (b) nanofios de Nb₂O₅. Os nanofios são encontrados principalmente formando agregados. Nas imagens HAADF-STEM dos feixes de nanofios (c e d) é possível identificar os nanofios individuais. As inserções mostram nanofios com largura uniforme de ± 3 nm e comprimento de ± 100 nm. 65

Figura 6. 3 - Prensa hidráulica e matriz quase-restrita utilizadas no processamento por HPT. 66

Figura 6. 4 - Fluxograma de preparação e obtenção das amostras de HPT. 68

Figura 6. 5 - Amostras afinadas por desbaste preparadas usando a estação de trabalho de feixe de íons focalizados equipado com feixe duplo - Quanta FEG 3D FEI. (a) nanocompósito com nanobastões. (b) nanocompósito com nanofios. 68

Figura 6. 6 - Perfis de microdureza dos nanocompósitos de Al - Nb₂O₅ processados por HPT com 10% de Nb₂O₅ em peso após 10 voltas. 69

Figura 6. 7 - Perfis de microdureza dos nanocompósitos de Al-Nb₂O₅ na forma de nanobastões processados por HPT com 10% de Nb₂O₅ em peso após 10 voltas e recozidos por 1h em diferentes temperaturas. 71

Figura 6. 8 - Perfis de microdureza dos nanocompósitos de Al-Nb₂O₅ na forma de nanofios processados por HPT com 10% de Nb₂O₅ em peso após 10 voltas e recozidos por 1h em diferentes temperaturas. 71

Figura 6. 9 - Dados obtidos no ensaio de dureza dinâmica (a) curvas profundidade de penetração do indentador em função do tempo (b) e tensão em função da taxa de deformação. 73

Figura 6. 10 - Análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTG) em atmosfera de nitrogênio do nanocompósito com nanobastões. 74

Figura 6. 11 - Curva DSC do nanocompósito com nanobastões apresentando a variação do fluxo de calor da amostra em função da temperatura. 75

- Figura 6. 12** - Imagens obtidas por TEM mostrando o tamanho de grãos das amostras (a) nanocompósito com nanobastões, (b) nanocompósito com nanofios e (c) nanocompósito com nanobastões com tratamento de recozimento. 76
- Figura 6. 13** - Distribuição granulométrica dos tamanhos de grãos (a) nanocompósito com nanobastões 77
- Figura 6. 14** - Microestrutura do nanocompósito Al-Nb₂O₅ com nanofios. Imagens HAADF-STEM mostrando (a) dispersão uniforme dos agregados ricos em Nb na matriz Al. (b) modificação morfológica dos aglomerados em vórtices rotativos no sentido horário. (c) imagem HAADF-STEM de dois vórtices vizinhos que parecem estar conectados entre si por uma cauda estreita. (d) Segregação de nióbio ao longo de defeitos do reticulado presentes em um grão Al (indicado por setas vermelhas). A inserção confirma que o grão analisado é o alumínio a partir do espaçamento medido da rede..... 78
- Figura 6. 15** - Imagem BF-STEM (esquerda) e HAADF-STEM correspondente (direita) e mapeamentos elementais de EDS do nanocompósito com nanofios processado por HPT, 10 voltas, revelando a presença de nanofios de Nb₂O₅ em processo de redução aluminotérmica e a formação de uma camada hierárquica de Al₂O₃ contornando o nanofio. 79
- Figura 6. 16** - BF-STEM (esquerda) e suas imagens HAADF-STEM correspondentes (direita) do nanocompósito de Al-Nb₂O₅ com 10% de Nb₂O₅ em peso na forma de nanobastões após 10 voltas processadas por HPT. 81
- Figura 6. 17** - Microestrutura do nanocompósito Al-Nb₂O₅ com nanobastões processado por HPT obtidas por HAADAF-STEM. (a) uma quantidade consideravelmente elevada de flutuações de precipitados de nióbio metálico, (b) segregação de átomos de Nb em uma região com aproximadamente 5 nm de espessura e (c) uma região orientada [110] de alumínio com átomos de nióbio segregados nas proximidades de deslocações..... 82
- Figura 6. 18** - Imagem BF-STEM (acima-esquerda) e HAADF-STEM correspondente (acima-direita) e mapeamentos elementais de EDS do nanocompósito com nanobastões de Nb₂O₅ processado por HPT, 10 voltas, revelando a presença de aglomerados de óxidos após redução aluminotérmica e intensa segregação de átomos de nióbio metálico ao longo de defeitos planares..... 83

Figura 6. 19 - Análise microestrutural detalhada do nanocompósito Al-Nb₂O₅ com nanobastões. (a) Imagem HAADF-STEM mostrando uma região de alumínio entre dois agregados de óxidos. (b) Imagem ampliada correspondente à região indicada pela caixa preta em (a) revelando agrupamento de nióbio próximo à interface Al/Al₂O₃ (parte superior da imagem). (c) Imagem ampliada da região quadrada pontilhada em (b). Observação atômica direta da solução sólida (Al-Nb); alguns átomos de nióbio são indicados por setas brancas. Essa região corresponde a um grão de alumínio parcialmente orientado, com 2,02 Å de espaçamento interatômico. (d) O padrão FFT correspondente pode ser indexado ao plano (200)..... 84

Figura 6. 20 - Observação da precipitação do nióbio no nanocompósito Al-Nb₂O₅ com nanobastões. (a) Imagem de HAADF-STEM de alta resolução mostrando uma alta densidade de precipitados de Nb em uma região interfacial entre o grão Al e o aglomerado Al₂O₃. (b) Imagens ampliadas de dois precipitados indicados por caixas brancas em (a). Partículas de Nb selecionadas nos eixos de zona [111] e [100] revelam os planos (110) com espaçamento interplanar de 2,34 Å. As imagens na parte inferior são os modelos atômicos que representam as posições dos átomos em cada precipitado observado..... 86

Figura 6. 21 - BF-STEM (esquerda) e suas imagens HAADF-STEM correspondentes (direita) do nanocompósito de Al - Nb₂O₅ com 10% de Nb₂O₅ em peso na forma de nanobastões após 10 voltas processadas por HPT e submetido ao tratamento térmico de recozimento a 100°C por 1h..... 87

Figura 6. 22 – Imagens comparativas em HAADAF de amostras com nanobastões (a) sem tratamento térmico de recozimento 100°C – 1h; (b) com tratamento térmico de recozimento 100°C – 1h..... 88

Figura 6. 23 - Imagens BF-STEM (acima-esquerda) e HAADF-STEM correspondentes (acima-direita) e mapeamentos elementais de EDS do nanocompósito com nanobastões de Nb₂O₅ processado por HPT, 10 voltas, recozido a 100°C por 1h revelando intensa difusão e espalhamento do Nb metálico para o interior dos grãos e contornos de grãos e sub-grãos..... 89

Figura 6. 24 - Imagens comparativas de TEM dos nanocompósitos de Al-Nb₂O₅ após processamento por HPT com 10 voltas sendo (a, b, c) nanocompósito com nanofios e (d, e, f) nanocompósito com nanobastões..... 92

- Figura 6. 25** - Ganhos relativos de dureza dos nanocompósitos com nanobastões e nanofios após tratamento térmico de recozimento a 100°C por 1h em função do raio do disco..... 94
- Figura 6. 26** – Comparativo entre o ganho relativo de dureza do presente trabalho em função do tamanho de grão e de materiais processados por SPD com grãos ultrafinos e nanométricos após tratamento de recozimento de (Adaptado de Gubicza, J. (2019)).... 95
- Figura 6. 27** - Microestrutura do nanocompósito Al-Nb₂O₅ com nanobastões após recozimento a 100°C por 1h. Imagens obtidas por HAADF-STEM revelando impressionante segregação e distribuição homogênea de nióbio metálico na matriz de alumínio (cor branca)..... 97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química do pó de alumínio comercialmente puro (%).....	42
Tabela 2 - Resumo das análises químicas e estruturais observadas nos nanocompósitos de Al-Nb ₂ O ₅	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- ARB - *Accumulative Roll-Bonding* - Ligação acumulativa por rolo
- BNNT - *Boron Nitride Nanotube* - Nanotubos de nitreto de boro
- CBMM - Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
- CG – Coarsed-grained – granulação grosseira
- CMA - Compósitos de matriz de alumínio
- CMM - Compósitos de matriz metálica
- CNT - *Carbon nanotube* - Nanotubos de carbono
- DSC - *Differential scanning calorimetry* - Calorimetria Exploratória Diferencial
- DTA - *Differential thermal analysis* – Análise Térmica Diferencial
- ECAP - *Equal Channel Angular Pressing* - Prensagem por Canais Equiangulares
- EDS - *Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy* - Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia
- FFT - *Fast Fourier transform* – Transformada rápida de Fourier
- FG -Fine-grained – Granulação fina
- FSP - *Friction Stir Processing* - Processamento por fricção
- HAADF - *High-angle annular dark-field* – Campo escuro anular de alto ângulo
- HPS - *High Pressure Sliding* - Deslizamento de alta pressão
- HPT - *High Pressure Torsion* - Torção de alta pressão
- HRTEM - *High-Resolution Transmission Electron Microscopy* - Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução
- HV - *Hardness Vickers* - Microdureza Vickers
- LAGB – *Low angle grain boundary* – Contorno de grão de baixo ângulo
- MEV - Microscópio eletrônico de varredura
- NB - *Boron Nitride* - Nitreto de boro
- NCMM - Nanocompósitos de matriz metálica
- STEM - *Scanning transmission electron microscopy* - Microscopia eletrônica de transmissão por varredura
- STS - *Severe Torsion Straining* - Deformação severa por torção
- TEM - *Transmission electron microscopy* - Microscopia eletrônica de transmissão

TG - *Thermogravimetric analysis* – Análise termogravimétrica

UFG – Ultrafine-grained- Granulação ultrafina

UFMG - Universidade Federal de Minas Gerais

Å - Ângstrom

CCC - Cúbica de corpo centrado

D - Coeficiente de difusividade

Do - Fator pré-exponencial

R - Constante dos gases

Q - Energia de ativação

N - Número de rotações

r - Raio do disco

h - Espessura do disco

MPa - MegaPascal

GPa - GigaPascal

TPa - TeraPascal

kJ - Kilojoule

γ - deformação por cisalhamento

ε_{eq} - Deformação equivalente

σ_y - Tensão de escoamento

ρ - Densidade das deslocações

d - Tamanho médio dos grãos

M - Fator de Taylor

V - Volume molar

σ_o - Tensão de atrito da malha cristalina oposta ao movimento de deslocações

b - Vetor de Burguer

G - Módulo de cisalhamento

t - Tempo

K - Kelvin

μm - Micrometro

nm - Nanometro

RESUMO

Várias rotas solvotérmicas para produção das nanopartículas de óxidos de nióbio foram estudadas em parceria com o Departamento de Química da UFMG. Foram obtidas com sucesso nanopartículas de óxidos de nióbio na forma de nanobastões e nanofios. A caracterização dessas nanopartículas por MEV, difração de raios-X e TEM revelou se tratar de pentóxido de nióbio – Nb_2O_5 . Foram obtidos compósitos através da mistura de pó de alumínio puro comercial (fase matriz) com pós de Nb_2O_5 (fase de reforço) nas concentrações de 0,5, 1, 2, 3, 5 e 10%. As misturas selecionadas foram processadas por HPT (*High Pressure Torsion*) com 5 e 10 voltas na temperatura ambiente. A utilização de Nb_2O_5 nanoestruturado promoveu uma maior interação reforço-matriz e proporcionou excelentes resultados estruturais nos compósitos. Foram observados aumentos expressivos de dureza em relação às mesmas amostras sem reforços. Os esforços de cisalhamento provocados pela deformação plástica induzida promoveram, na temperatura ambiente, a redução parcial dos nanofios de Nb_2O_5 pelo alumínio com a formação de camadas nanométricas de óxido de alumínio (Al_2O_3) ao redor dos reforços alterando a interface de Nb_2O_5 -Al para Nb_2O_5 - Al_2O_3 -Al. Esta nova estruturação hierárquica modificou as interações entre matriz e reforço e promoveu uma maior transferência de carga da matriz para os reforços. Foi observado redução completa do Nb_2O_5 induzido por deformação mecânica nas amostras com nanobastões com formação de nanoprecipitados de Nb, solução sólida supersaturada (Nb-Al) e intensa segregação de Nb para os contornos de grãos e deslocações. Tratamento térmico de recozimento a 100°C por 1h realizado nas amostras com reforços, ao contrário do convencional, promoveu um aumento excepcional de dureza, fenômeno conhecido como “*Annealing-Induced Hardening*” em função da relaxação das tensões nos contornos de grãos, rearranjo na configuração aleatória das deslocações para uma configuração de *clusters* além de uma intensa segregação dos átomos de nióbio para os contornos de grãos e deslocações.

Palavras-chave: Torção de alta pressão; nanocompósito; pentóxido de nióbio; recozimento.

ABSTRACT

Several solvothermal routes for the production of niobium oxide nanoparticles have been studied in partnership with the Department of Chemistry at UFMG. Niobium oxide nanoparticles with nanorods and nanowires morphology were successfully produced. The characterization of these nanoparticles by SEM, X-ray diffraction and TEM revealed to be niobium pentoxide - Nb_2O_5 . Compounds were selected by mixing commercial pure aluminum powder (matrix) with Nb_2O_5 powders (reinforcement phase) in concentrations of 0.5, 1, 2, 3, 5 and 10%. The selected mixtures were processed by HPT (High Pressure Torsion) with 5 and 10 turns at room temperature. The use of nanostructured Nb_2O_5 promoted greater matrix interaction and provided excellent results in composites. Significant increase in hardness were observed in relation to the same samples without reinforcements. The shear stresses caused by the induced plastic deformation promoted, at room temperature, the partial reduction of nanowires Nb_2O_5 by aluminum with the formation of nanometric layers of aluminum oxide (Al_2O_3) around the reinforcements changing the interface from Nb_2O_5 -Al to Nb_2O_5 - Al_2O_3 -Al. This new hierarchical structure changed the interactions between matrix and reinforcements and promoted a greater transfer of load from the matrix to reinforcements. Complete reduction of Nb_2O_5 induced by mechanical deformation was observed in nanorods samples with formation of Nb nanoprecipitates, supersaturated solid solution (Nb-Al) and intense Nb segregation towards the grain boundaries and dislocations. Annealing heat treatment at 100°C for 1h carried out on samples with reinforcements, contrary to the conventional, promoted an exceptional increase in hardness, a phenomenon known as "Annealing Induced Hardening" due to the relaxation of the tensions in the grain boundaries, rearrangement in the random configuration of the dislocations for a cluster configuration in addition to an intense segregation of the niobium atoms towards grain boundaries and dislocations.

Key-words: High Pressure Torsion; nanocomposite; niobium pentoxide; annealing.

ESTRUTURA DA TESE

Esta tese está organizada em capítulos.

No capítulo 1 são apresentadas a contextualização do tema, a motivação e a originalidade da pesquisa.

No capítulo 2 são apresentados os objetivos gerais e específicos da pesquisa.

No capítulo 3 é apresentada uma revisão bibliográfica para contextualização do tema desenvolvido.

No capítulo 4 é apresentado um resumo da síntese e caracterização dos reforços baseados em óxido de nióbio em trabalho desenvolvido no Departamento de Química da UFMG.

No capítulo 5 são apresentadas as estruturas de interface e propriedades mecânicas das matrizes de alumínio puro reforçadas com nanofios de Nb_2O_5 processados por torção de alta pressão à temperatura ambiente que permitiram a publicação de artigo no periódico “*Materials Characterization*” em fevereiro de 2020 – ANEXO I

No capítulo 6 são apresentados os resultados da elaboração de nanocompósitos de alumínio puro ultra resistentes obtidos por processos mecanoquímicos severos que permitiram a submissão de artigo no periódico “*Materials Science & Engineering A*” em junho de 2020.

No capítulo 7 são apresentadas as conclusões gerais e sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 1

1.1. Contextualização

Os nanocompósitos são os materiais do século XXI, com uma taxa de crescimento anual de 25%, devido às suas capacidades multifuncionais. Com possibilidades e propriedades únicas de design, eles atraem a atenção de pesquisadores em todo o mundo. Devido à possibilidade de combinar as propriedades desejadas, os nanocompósitos estão expandindo seus potenciais em aplicações aeroespaciais e em futuras missões espaciais. A seleção dos constituintes dos nanocompósitos (matriz e reforço) leva ao aprimoramento de certas propriedades desejadas. Para aplicações aeroespaciais, as propriedades mecânicas, térmicas, elétricas, químicas e biodegradáveis são de grande interesse [1].

Os compósitos de matriz metálica (CMM) foram inicialmente desenvolvidos na década de 60 quando boro, grafita e fibras de aramida foram usados como reforços estruturais. Como os compósitos de matriz polimérica se tornaram populares na década de 70, o interesse em CMM diminuiu. Porém, com a introdução de novos materiais cerâmicos como reforços, encorajou-se o desenvolvimento de CMM na década de 90. Os compósitos de matriz metálica são materiais capazes de prover temperaturas de operação mais elevadas, maior resistência mecânica, maior tenacidade, maior resistência à fluência, maior resistência ao desgaste e maior estabilidade térmica se comparados com os materiais sem reforços [2]. Já os nanocompósitos de matriz metálica (NCMM) têm sido extensivamente estudados nos últimos anos devido às suas notáveis propriedades que se adequam a um grande número de aplicações funcionais e estruturais notadamente nas indústrias aeroespaciais, militares e automobilísticas. O reduzido tamanho dos reforços é tal que a interação dos particulados com as deslocações no processo de ancoragem torna-se de grande importância se comparado com os efeitos de fortalecimento tipicamente encontrados nos CMM convencionais, resultando em expressiva melhoria das propriedades mecânicas [2–4].

Acredita-se que as restrições oferecidas pelas nanopartículas, quando homogeneamente distribuídas, aumentam a densidade de deslocações, refletindo positivamente na

resposta dos componentes quando submetidos a esforços mecânicos [2]. Diversas técnicas foram desenvolvidas no sentido de possibilitar a fabricação de nanocompósitos de matriz metálica com grãos ultrafinos e neste contexto, insere-se as técnicas de deformação plástica severa (SPD) cujo objetivo é produzir peças leves com altíssima resistência em harmonia com o meio ambiente. No mesmo raciocínio, dentro das técnicas de deformação plástica severa, ECAP (*Equal Channel Angular Pressing*), ARB (*Accumulative Roll-Bonding*) e HPT (*High Pressure Torsion*) se destacam por serem capazes de produzir materiais com grãos ultrafinos [5].

1.2. Motivação e originalidade

Nos setores de transporte e mobilidade, além da elevada resistência mecânica, os materiais devem ser leves, de maneira a reduzir o consumo de combustíveis, diminuindo conseqüentemente as emissões de CO₂, e conseguir melhor desempenho termodinâmico. A produção de materiais leves à base de alumínio, magnésio, titânio e alumineto de titânio com características físicas e mecânicas superiores, requer técnicas de síntese inovadoras [6]. Para atender a essas necessidades e exigências, materiais mais leves têm sido desenvolvidos como, por exemplo, os nanocompósitos de matriz de alumínio e outras ligas leves com intensa aplicação na indústria automotiva e aeronáutica. Alguns materiais de reforços em alumínio estão sendo pesquisados, por exemplo, Al₂O₃ [7–10], SiCp [11], NB [12], BNNT [13], fulereno [14], grafeno [15,16] e CNT [10,17–19]. Entretanto, não foi encontrado na literatura o uso de nanopartículas de óxido de nióbio como materiais de reforço e os resultados preliminares utilizando matriz de alumínio foram bastante animadores. Diante deste cenário, a presente pesquisa visa estrategicamente o desenvolvimento de nanocompósitos de matriz de alumínio reforçadas com óxidos de nióbio nanoestruturados, já que o Brasil é detentor de 90% das reservas de nióbio atualmente exploradas no mundo. Para isso, partículas nanoestruturadas de pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) foram produzidas como resultado de uma parceria entre o Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais e o Departamento de Química da UFMG. A distribuição espacial desses reforços, a natureza das interfaces matriz/nanopartículas com e sem tratamento de recozimento foram investigadas usando técnicas de microscopia SEM, TEM, HRTEM, STEM e

HAADF bem como a resposta mecânica dos nanocompósitos através de ensaios de microdureza e dureza dinâmica.

CAPÍTULO 2

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

O objetivo principal deste trabalho é o desenvolvimento e a caracterização de nanocompósitos de matriz metálica de alumínio reforçada com óxidos de nióbio nanoestruturados obtidos por deformação plástica severa empregando o processo *High Pressure Torsion*.

2.2. Objetivos específicos

- Desenvolver estratégias de síntese de materiais cerâmicos baseados em óxidos de nióbio nanoestruturados para serem usados como reforços estruturais nas matrizes de alumínio (em parceria com o Departamento de Química da UFMG);
- Identificar as metodologias, rotas de síntese e procedimentos que permitam idealmente a obtenção de materiais na forma de nanobastões e nanofios com centenas de nanômetros de comprimento e até dezenas de nanômetros de largura.
- Desenvolvimento de nanocompósitos de matriz metálica (NCMM) de alumínio reforçados com óxidos de nióbio, por técnicas de deformação plástica severa utilizando o processo *High Pressure Torsion*;
- Caracterização microestrutural dos NCMM usando técnicas de microscopia eletrônica, como SEM, TEM, HRTEM, STEM e HAADF, para o estudo da natureza da interface matriz/nanopartículas;
- Avaliar o efeito da morfologia das nanopartículas de óxido de nióbio nas propriedades mecânicas do alumínio puro com deformação plástica severa (*High Pressure Torsion*) e os efeitos do tratamento térmico de recozimento por meio de valores de microdureza.

CAPÍTULO 3

1. Revisão bibliográfica

3.1. Endurecimento dos metais

O tamanho de grão de um metal policristalino é considerado um dos mais importantes parâmetros estruturais que determina a maioria das propriedades físicas, químicas e mecânicas dos materiais [20,21]. Uma representação esquemática de quatro diferentes categorias de metais baseada no tamanho de grão é apresentado na Figura 3.1.

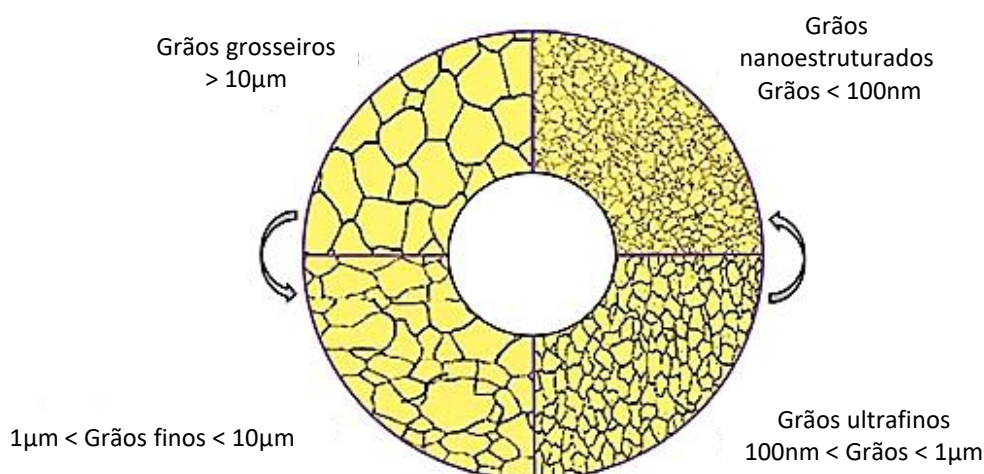


Figura 3. 1 - Representação esquemática das categorias de metais baseadas nos tamanhos de grãos [20].

Normalmente, os metais com granulação grosseira (*Coarse-grained* – CG) apresentam tamanho de grão $> 10 \mu\text{m}$ e são produzidos principalmente pelos processos de fundição. Os metais com tamanho de grão entre 1 e $10 \mu\text{m}$, classificados como grãos finos (*Fine-grained* - FG), são produzidos normalmente por processos termomecânicos em temperaturas elevadas. A terceira categoria de metais com grãos ultrafinos (*Ultrafine-grained* - UFG) apresenta granulometria inferior a $1 \mu\text{m}$ e superior a 100 nm . Os metais com tamanho de grão abaixo de 100 nm são chamados nanoestruturados (*Nanograined* -

NS). É impossível a produção de metais com tamanhos de grãos ultrafinos ou nanoestruturados pelos processos termomecânicos e de conformação convencionais. O menor tamanho de grão conseguido por esses processos é tipicamente da ordem de poucos micrometros. Isto pode ser atribuído aos valores limitados de tensões de compressão hidrostática e às limitações de redução das seções que, por sua vez, limitam o efeito das tensões resultantes [20,21].

O que se observa é que a resistência mecânica de um metal aumenta à medida que o tamanho de grão diminui. Esse fortalecimento dos metais na temperatura ambiente é uma consequência direta da relação de Hall-Petch que mostra a dependência da tensão de escoamento com o diâmetro médio dos grãos para qualquer deformação plástica até a fratura dúctil expressa pela equação [20–23]:

$$\sigma_y = \sigma_o + kd^{-1/2} \quad (1)$$

onde σ_y é a tensão de escoamento, σ_o é a tensão de atrito que se opõe ao movimento das deslocações, k é uma constante que representa uma medida da extensão do empilhamento das deslocações nas barreiras e d é a média do tamanho dos grãos. Ela se baseia no princípio de que os contornos de grãos atuam como barreiras para o movimento de deslocações.

Embora os metais sigam a equação convencional de Hall-Petch, foram observados desvios positivos para o alumínio puro com grãos inferiores a 10 μm cujos valores de tensão de escoamento se apresentaram mais elevados do que o esperado (Fig. 3.2). A explicação reside no fato de que a resistência depende não apenas do tamanho dos grãos, mas também da densidade de deslocações dentro dos grãos dado por:

$$\sigma_y = \sigma_o + kd^{-1/2} + \alpha M G b \sqrt{\rho} \quad (2)$$

onde $\alpha \approx 0,25$, M é o fator de Taylor, G é o módulo de cisalhamento, b é magnitude do vetor de Burgers e ρ é a densidade das deslocações. O segundo termo da equação (2) representa uma grande contribuição no aumento da resistência dos

materiais principalmente por aqueles processados por deformação plástica severa devido à elevada densidade de deslocações observadas dentro dos grãos. Assim, materiais processados por deformação plástica severa apresentam elevada densidade de deslocações e um desvio positivo da equação convencional de Hall-Petch [24].

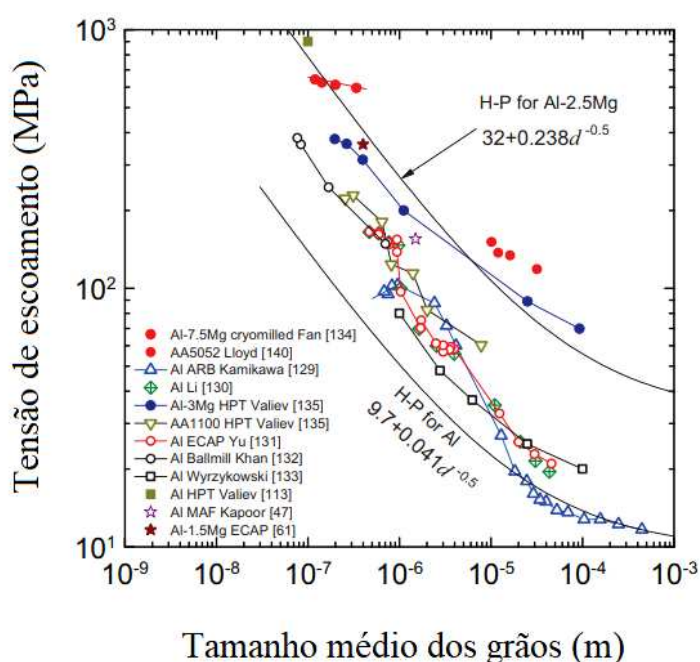


Figura 3. 2 - Tensão de escoamento em função do tamanho de grão do alumínio puro e da liga Al-2.5Mg. Curvas convencionais conforme equação de Hall-Petch e os desvios observados quando processados por SPD [24].

A necessidade de desenvolver materiais com tamanhos de grãos refinados para aumentar a resistência é bem conhecida nas indústrias metalúrgicas onde os processos termomecânicos são usados. Como a corrida pelo melhor desempenho dos materiais nunca termina, tentativas de desenvolver técnicas viáveis para o refinamento da microestrutura continuam [21]. Nas últimas décadas, o desenvolvimento de materiais com grãos ultrafinos e/ou nanoestruturados tem se tornado um dos principais avanços na ciência moderna dos materiais. Com o objetivo de converter um metal com grão grosseiro em um material com grãos ultrafinos ou nanométricos é necessário impor uma excepcional deformação plástica para introduzir uma elevada densidade de deslocações

que subseqüentemente se rearranjarão para formar novos contornos de grãos na microestrutura [25]. Neste contexto, novas técnicas de deformação plástica severa, conhecidas como *Severe Plastic Deformation* (SPD) foram desenvolvidas e possibilitaram a obtenção de tamanhos de grãos submicrométricos e nanométricos com contornos de grãos de alto ângulo de desorientação [21,26,27].

Nos últimos anos um interesse considerável tem sido observado nos processamentos de materiais através da aplicação de deformação plástica severa não só pelo refinamento extremo dos grãos, mas também por promover a formação de contornos de grãos desestabilizados, maior difusão atômica, maior densidade de defeitos de reticulado como lacunas e deslocamentos, reações no estado sólido, superplasticidade, melhoria nas propriedades magnéticas etc [20,28]. Estas técnicas de deformação extrema permitem reduções significativas nos tamanhos dos grãos através da imposição de uma elevada pressão hidrostática. O objetivo dos processos SPD em obter tamanhos de grãos ultrafinos nos metais é produzir peças leves com elevada resistência mecânica para aplicações diversas. Vale lembrar que os processos SPD envolvem o uso de ferramentas com geometrias especiais para evitar que o escoamento permita a fuga dos materiais para fora das matrizes [5,25].

Diferentes técnicas de SPD já foram desenvolvidas e se encontram disponíveis no mercado dentre as quais pode-se citar o *Equal Channel Angular Pressing* (ECAP), o *High Pressure Torsion* (HPT), *Accumulative Roll-bonding* (ARB), *Severe Torsion Straining* (STS), *Friction Stir Processing* (FSP), *High Pressure Sliding* (HPS) etc. [5,29,30]. Entre as mais utilizadas técnicas de SPD destacam-se ECAP, ARB e HPT cujas amostras atingem um grau excepcional de deformação plástica.

A técnica de ECAP consegue produzir materiais com excelente refinamento de grãos e superior ductilidade, porém, esta técnica se limita a produzir grãos com tamanhos submicrométricos.

Já o processo HPT se tornou bastante atrativo porque consegue produzir excepcionalmente materiais maciços com tamanhos de grãos nanométricos que permite atingir elevadas resistências nas temperaturas ambiente além de superplasticidade [25]. O processo HPT ou torção sob alta pressão é uma técnica de deformação plástica severa onde a amostra é submetida a esforços de cisalhamento torsional sob elevada pressão

hidrostática. O processo de torção sob alta pressão está se tornando mais popular nos dias atuais como uma ferramenta científica poderosa para investigar as propriedades estruturais e multifuncionais dos materiais maciços nanoestruturados [25]. Em 1988, Valiev *et al.* reportou um significativo refinamento de grãos em nível submicroscópico em uma liga de alumínio aplicando torção sob alta pressão sendo encontrado evidências de grãos ultrafinos com predominância de contornos de grãos de alto ângulo [31].

Vários métodos para produzir esses materiais foram desenvolvidos com base em duas abordagens ou rotas às quais podem ser classificadas em: métodos de baixo para cima também conhecidos como “*Bottom-up*”, e métodos de cima para baixo conhecido como “*Top-down*” no qual se insere o processo HPT os quais são apresentados na Figura 3.3. A primeira abordagem se caracteriza pelo empilhamento de átomos individuais ou da consolidação de partículas nanométricas, ou seja, parte-se de um tamanho extremamente pequeno para um tamanho submicrométrico de grão utilizando processos especiais. Na segunda abordagem, os grãos grosseiros de um material bruto são deformados gradativamente até atingirem a escala submicrométrica ou nanométrica.

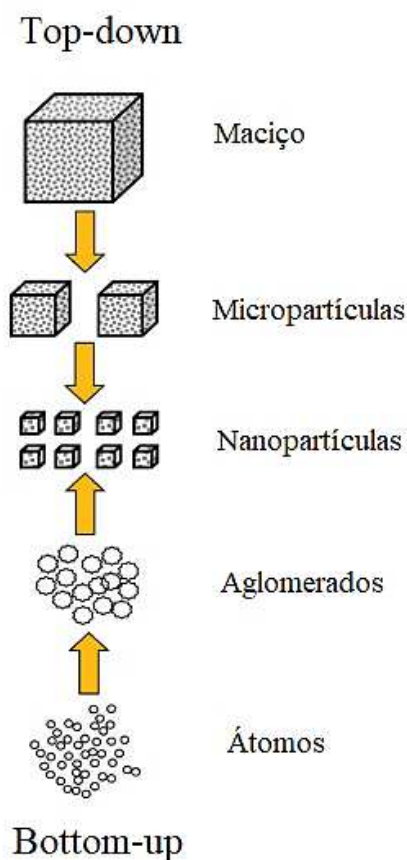


Figura 3.3 - Representação esquemática de construção de nanoestruturas [20].

3.2. Princípios do HPT

O princípio básico da técnica de HPT está ilustrado na Figura 3.4. Um disco com espessura entre 1 a 1,5 mm e diâmetro variando de 10 a 15 mm é posicionado entre duas bigornas de uma prensa hidráulica. Sobre o disco é aplicada uma elevada pressão P que pode atingir normalmente valores de até 10 GPa. Após aplicação da pressão, a amostra recebe uma deformação torsional devido à rotação da bigorna inferior. Dependendo do material e dos parâmetros de processo, a deformação por cisalhamento imposta sobre a amostra consegue produzir verdadeiramente metais nanoestruturados com tamanhos de grãos menores do que 100 nm [25].

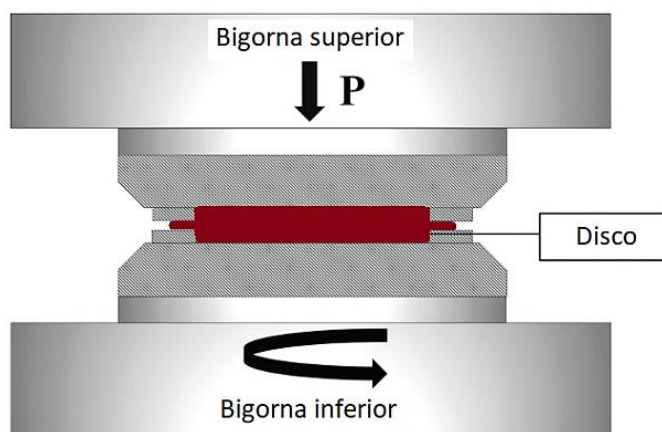


Figura 3. 4 - Desenho esquemático do processo HPT mostrando o disco (vermelho) e as bigornas superior e inferior [32].

A Figura 3.5(c) mostra a condição chamada de restrição limitada onde há uma folga para que o material flua para fora da matriz à medida que ocorre a pressão combinada com a deformação por cisalhamento. Este é o método mais utilizado embora haja ainda outros 2 tipos de HPT: sem restrição (Figura 3.5a) onde o material se deforma e tem liberdade para fluir durante o processo e o com restrição (Figura 3.5b) onde o material fica totalmente confinado dentro da matriz e não tem liberdade de fluir para fora da matriz [20,25].

A deformação por cisalhamento é geralmente conduzida pela rotação da bigorna inferior em apenas um sentido de giro embora mudanças na microestrutura podem ser possíveis com a reversão do sentido de rotação [21,25].

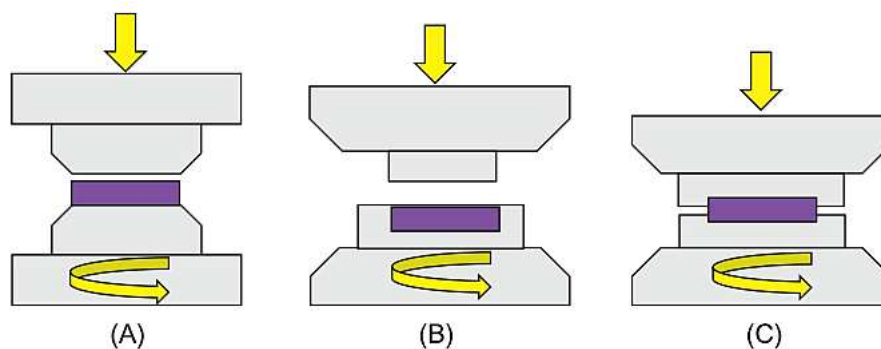


Figura 3. 5 - Representação esquemática do processo HPT mostrando as condições (a) sem restrição, (b) com restrição e (c) restrição limitada [20].

A Figura 3.6 mostra os parâmetros usados para estimar a deformação imposta no HPT convencional. Uma rotação infinitesimal $d\theta$ e um deslocamento dl tem uma relação de $dl = r d\theta$ onde r é igual ao raio do disco. Assim, um incremento de deformação por cisalhamento [25,32], $d\gamma$ será dado por

$$D\gamma = \frac{dl}{h} = \frac{r d\theta}{h} \quad (3)$$

onde h é igual à altura ou espessura do disco.

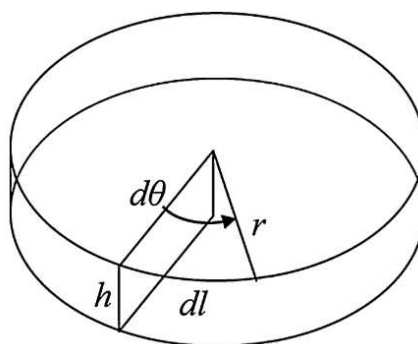


Figura 3. 6 - Parâmetros usados para estimar a deformação imposta no HPT [33].

Considerando que o ângulo θ é igual a $2\pi N$, onde N é igual ao número de rotações e assumindo que a espessura do disco independe do ângulo de rotação θ , a integração da deformação por cisalhamento é dada por:

$$\gamma = \frac{2\pi Nr}{h} \quad (4)$$

A equação mostra que a deformação equivalente imposta é diretamente proporcional à distância a partir do centro do disco. Assim, a deformação por cisalhamento total imposta é máxima na periferia do disco e decresce até chegar a zero à medida que se caminha para o centro do disco. A deformação por cisalhamento imposta ao material evidencia, portanto, uma microestrutura heterogênea no centro do disco onde a deformação é menor e uma evolução na homogeneidade da amostra à medida que se caminha para a periferia do disco [21,25,33].

3.3. Dureza dos materiais processados por HPT

Como já mencionado, os processos SPD são utilizados em metais policristalinos para a obtenção de grãos cada vez menores e esta nova configuração de grãos segue a relação de Hall-Petch para tamanhos de grãos até 100 nm. Como esta relação também pode ser avaliada pela propriedade de dureza [23], observa-se um aumento gradativo da dureza ao longo do disco à medida que aumenta a deformação por cisalhamento. Esta variação na deformação por cisalhamento ocorre do centro do disco (cisalhamento nulo) até a periferia do disco (cisalhamento máximo). O que se observa é uma evolução gradativa da microestrutura ao longo do disco sendo que cada material pode atingir uma microestrutura razoavelmente homogênea.

Outra observação importante é a densidade das deslocações que aumenta consideravelmente com o aumento da distância a partir do centro dos discos para qualquer número de voltas, ou seja, quanto maior a densidade de deslocações menor é o tamanho de grão. A Figura 3.7 mostra a densidade de deslocações e o tamanho de grão medidas no centro, a meio raio e na periferia dos discos para diferentes números de voltas para o alumínio em pó com 99,5% de pureza e tamanho de 40 μm .

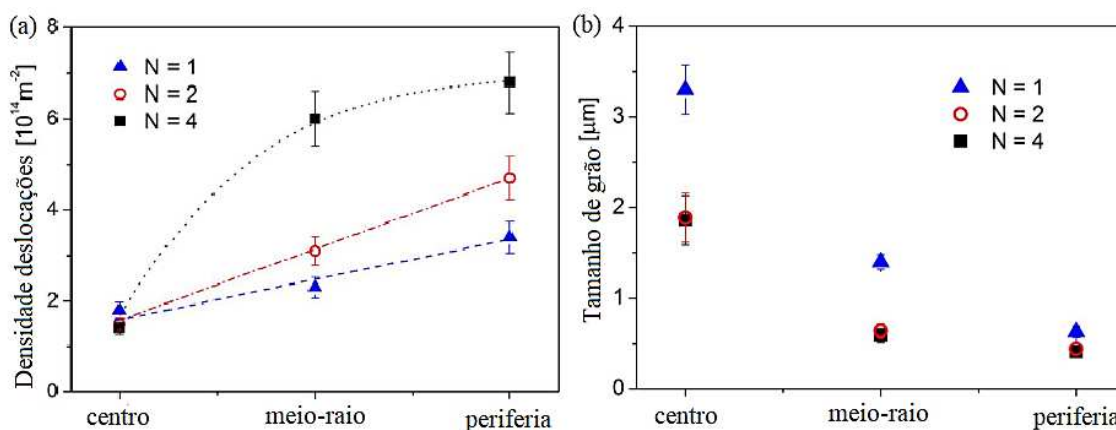


Figura 3. 7 - Densidade das deslocações (a) e tamanho de grão (b) em função da posição no disco para 1, 2 e 4 voltas em alumínio comercial 99,5% [35].

No processamento por HPT, como a deformação no disco varia em função da posição em relação ao centro, naturalmente que não se pode esperar homogeneidades tanto na microestrutura como nas durezas. Porém, os resultados de diversos trabalhos mostram uma evolução gradual em direção a uma distribuição razoavelmente homogênea da microestrutura que, por sua vez, também tende a homogeneizar os valores de dureza desde que a tensão de torção continue por meio de um número suficiente de rotações [34].

Vale lembrar que a evolução gradual da microestrutura em direção à completa homogeneização não leva em consideração a deformação provocada pela pressão aplicada. Para a determinação da evolução das propriedades mecânicas ao longo do disco, ou seja, da região central com microestrutura heterogênea até a periferia com microestrutura homogênea, o método mais conveniente e usual é a realização de ensaios de microdureza Vickers. Normalmente, as microdurezas são realizadas sobre a superfície do disco, em linha reta, a cada 0,3 mm de distância [21,25]. A Figura 3.8 mostra um gráfico de microdurezas (Hv) versus distância radial em mm (do centro à periferia) de uma liga de alumínio Al-7075 processado por HPT com uma pressão de 6 GPa, na temperatura ambiente com diferente número de voltas [21]. Quatro pontos importantes podem ser considerados na análise desse gráfico e que traduz, de modo geral, o comportamento dos materiais processados por HPT.

Primeiro: as durezas sobem rapidamente a partir do centro dos discos resultado das progressivas deformações por cisalhamento. Segundo: a deformação por cisalhamento imposta na região central do disco é menor o que conduz a uma microdureza também menor. Percebe-se que a microdureza aumenta à medida que se afasta do centro do disco, fato este explicado pela equação 3 onde a deformação por cisalhamento aumenta à medida que o raio do disco aumenta até atingir o valor máximo na periferia do disco. Terceiro: todas as microdurezas ao longo dos raios dos discos são maiores à medida que aumenta o número de rotações. Quarto: após um certo número de voltas ocorre uma saturação nos valores de dureza, ou seja, a distribuição de durezas ao longo do disco se torna homogênea e não sobe mais. Nesta condição, a amostra atinge o estado estacionário onde as velocidades de deformação dos grãos e de recuperação se equilibram não havendo mais alteração na dureza.

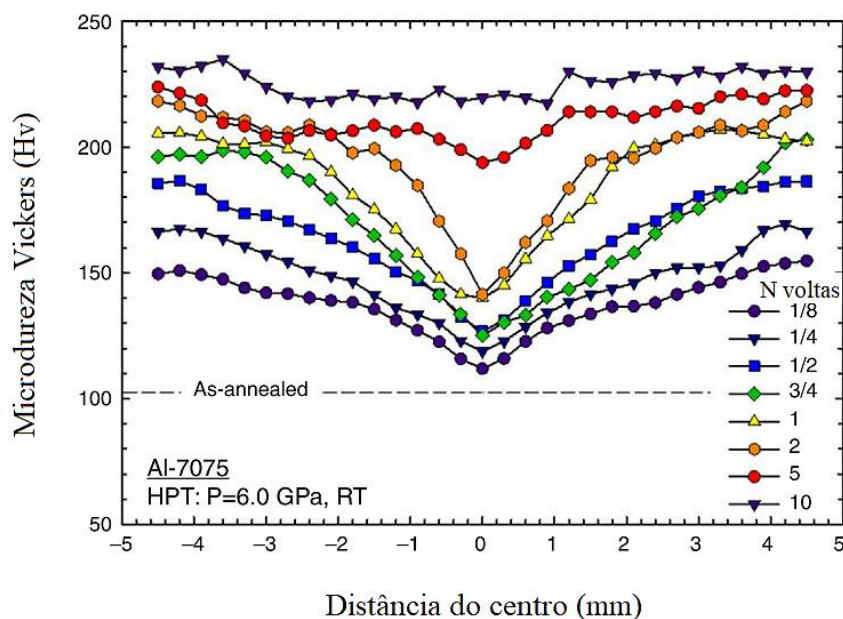


Figura 3. 8 - Evolução da dureza da liga Al-7075 processada por HPT variando o número de voltas (N) [21].

A deformação equivalente de Von Mises fornece uma medida da quantidade de deformação permanente em um material de engenharia. A Figura 3.9 mostra esta maneira de representar os resultados do HPT. Neste gráfico plota-se os resultados das microdurezas obtidas após diferentes revoluções em função da deformação equivalente (ϵ_{eq}) calculada segundo a equação:

$$\epsilon_{eq} = \frac{2\pi Nr}{h\sqrt{3}} \quad (5)$$

onde N é o número de voltas, r e h são raio e espessura do disco, respectivamente. Neste gráfico, os dados se apresentam aleatoriamente espalhados em torno de uma única linha onde se pode observar o limite de saturação da dureza, em torno de 230 Hv quando a deformação equivalente por cisalhamento ultrapassa 180 [35].

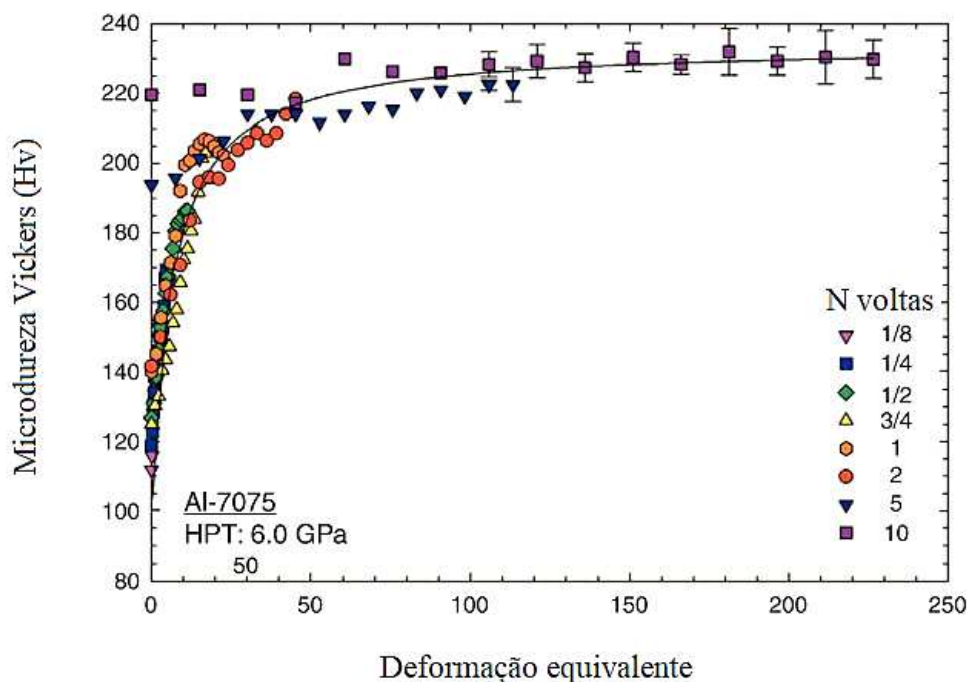


Figura 3. 9 - Valores de dureza em função da deformação equivalente após processamento da liga Al-7075 por HPT usando pressão de 6GPa [37].

O endurecimento dos materiais pelo processo de HPT é representativo em uma vasta gama de metais. Entretanto, tem sido reportado situações em que alguns metais exibem um processo de amolecimento ou diminuição das propriedades mecânicas após o HPT. Ao contrário das ligas convencionais que demonstram endurecimento após o processo de deformação sob elevada pressão (HPT) atribuído ao refinamento de grão, as pesquisas também evidenciaram queda na resistência mecânica em alguns metais puros [21,25].

Algumas publicações recentes reportaram que os metais com baixo ponto de fusão tais como In, Pb, Sn e Zn podem exibir uma diminuição nas propriedades mecânicas após os processos de deformação plástica severa constatado pela queda nos níveis de dureza se comparados com a dureza após recozimento. Este comportamento incomum foi atribuído à alta mobilidade de deslocamentos e à função dos contornos de grão como sumidouros destas. No alumínio com 99,9999% de pureza foi observado que a dureza cai com o aumento da deformação por cisalhamento nos estágios iniciais, porém, se satura ou se estabiliza em aproximadamente 16,3 Hv (Fig. 3.10). Esta ocorrência de estabilização ou saturação nos materiais processados por SPD foi atribuída a um

balanço entre o endurecimento (formação de deslocações e contornos de grãos) e o amolecimento pela aniquilação das deslocações e contornos de grãos devido aos processos de recuperação e recristalização ou migração das deslocações para os contornos de grãos, ou seja, o alumínio com 99,9999% de pureza apresenta os mesmos comportamentos de metais com baixa temperatura de fusão tais como o índio (In), o estanho (Sn) o chumbo (Pb) e o zinco (Zn) [36].

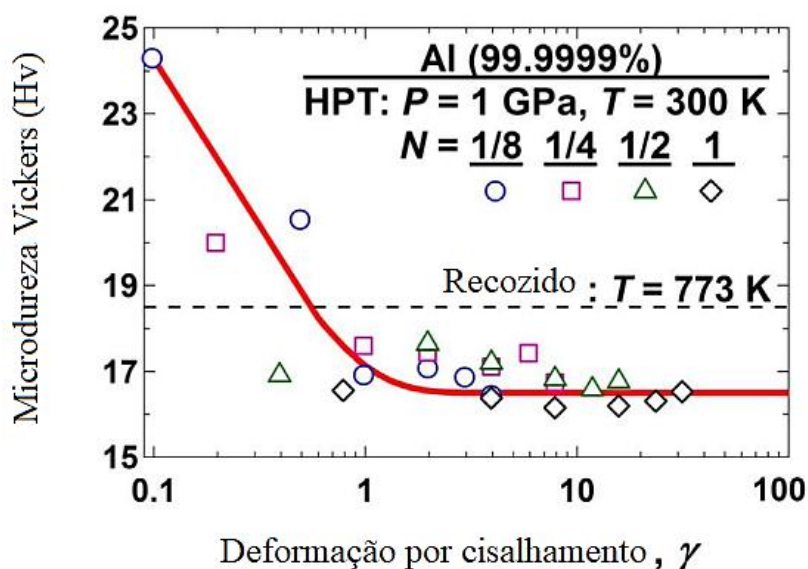


Figura 3. 10 - Valores de dureza em função da deformação revelando enfraquecimento do alumínio com 99,9999% de pureza após processamento por HPT usando pressão de 1GPa [38].

Um outro exemplo de amolecimento pode ser observado na Figura 3.11 onde foi plotado as medições de dureza de uma liga eutética Zn-22%Al processada por HPT na temperatura ambiente com pressão aplicada de 6 GPa e número de voltas de 1, 2, 4, 5 e 20 na rotação e 1 rpm. Inicialmente, foi observado para esta liga uma queda brusca de dureza nas regiões da periferia e também uma queda de menor intensidade na região central do disco. Foi observado também que com o aumento do número de voltas a dureza continua a cair gradativamente na região central [21].

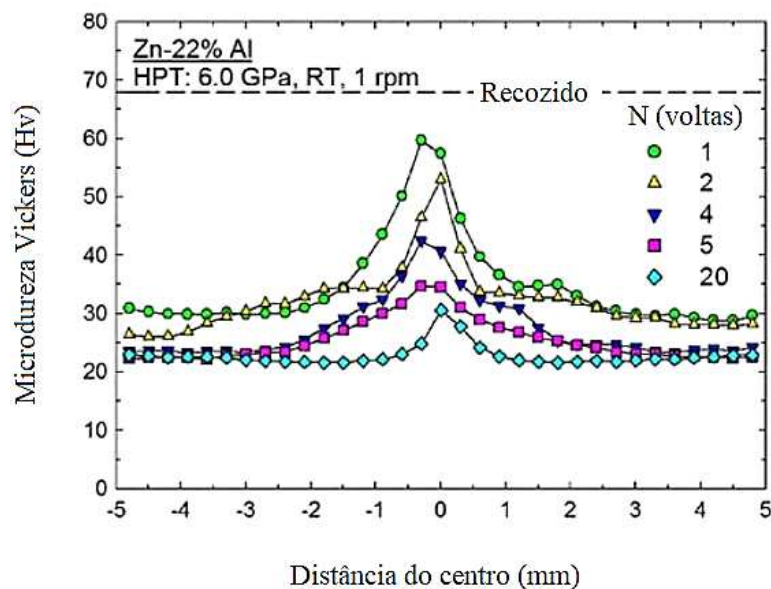


Figura 3. 11 - Valores de dureza mostrando o enfraquecimento da liga Zn-22%Al processada por HPT usando pressão de 6GPa na temperatura ambiente [21].

Outro aspecto importante refere-se às variações de dureza ao longo da espessura dos discos. Segundo Figueiredo & Langdon (2013), esperava-se que a deformação não variasse ao longo da espessura do disco ou em relação à variação da força de compressão aplicada. Trabalho realizado pelos mesmos autores em uma liga de Mg-3%Al-1%Zn (AZ31) aplicando 6 GPa revelaram heterogeneidade na microestrutura ao longo da espessura do disco o que evidencia diferentes níveis de deformação no topo e na base dos discos refletindo em diferenças marcantes nos tamanhos de grãos conforme Figura 3.12. Observou-se que nas regiões de maior deformação imposta houve a formação de grãos mais refinados [37].

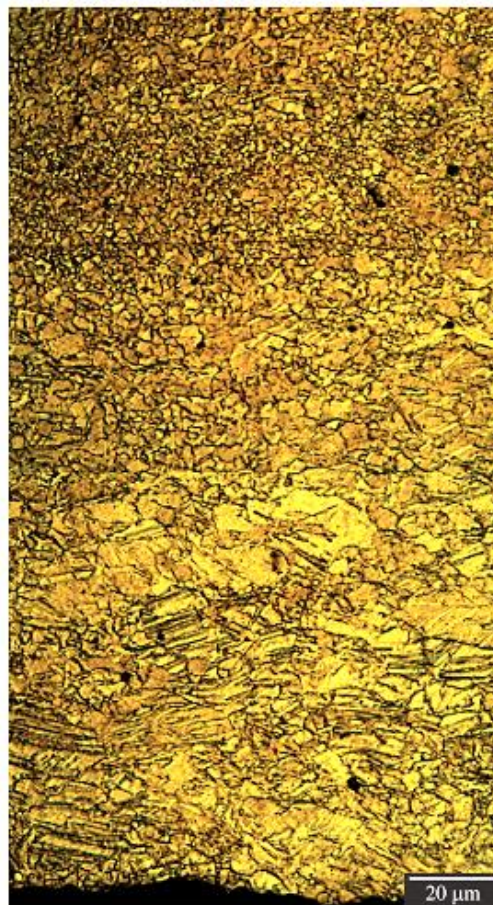


Figura 3. 12 - Variação dos tamanhos dos grãos na espessura do disco processado por HPT numa amostra de Mg-3%Al-1%Zn (AZ31) [39].

Trabalho realizado por Ito & Horita (2009) em alumínio com pureza de 99,99% processado por HPT revelou comportamento diferente na distribuição das durezas para cada número de voltas, ou seja, foi observado endurecimento seguido de amolecimento. O gráfico de dureza plotado em função da deformação equivalente revelou uma curva com 3 estágios (chamados de I, II e III) conforme apresentado na Figura 3.13(b). O aumento de dureza no estágio I é explicado pelo acúmulo de deslocações dentro de um grão e formação dos contornos de subgrãos. O aumento da densidade de deslocações e as interações mútuas das deslocações nos contornos dos subgrãos bloqueiam automaticamente o movimento destas. No estágio II, a dureza diminui com deformação equivalente porque há uma redução significativa na densidade de deslocações. Essas deslocações são aniquiladas nos contornos dos subgrãos e, ao mesmo tempo, esta aniquilação leva a um aumento nos ângulos de desorientação dos grãos. No estágio III,

o aumento de dureza pela geração de novas deslocações é balanceado pela aniquilação destas nos contornos de grãos de alto ângulo. A Figura 3.14 mostra uma representação esquemática dos três estágios [38].

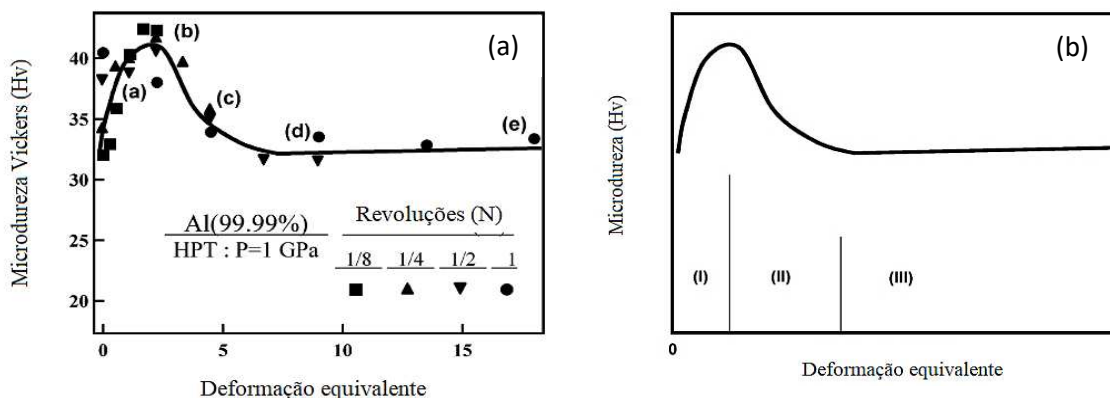


Figura 3.13 - Comportamento do Al puro (99,99%) processado por HPT para diferentes voltas sendo (a) variações de dureza em função da deformação equivalente e (b) estágios I, II e III representando aumento, diminuição e manutenção da dureza em função da deformação equivalente [38].

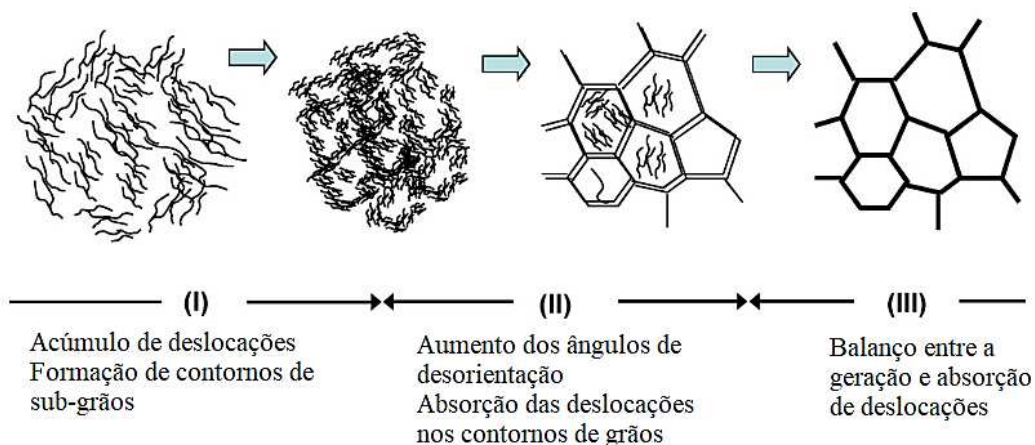


Figura 3.14 - Representação esquemática dos três estágios de formação de subgrãos nos processos de SPD [40].

3.4. Ensaio mecânicos

É sabido que as técnicas de SPD são capazes de reduzir drasticamente o tamanho dos grãos de um metal maciço. Essa redução reflete em um aumento notável na resistência mecânica do material. Ensaio de tração podem ser realizados para avaliar a magnitude desse aumento de resistência. Porém, apenas uma pequena região da amostra servirá como área útil do corpo de prova conforme pode ser observado na Figura 3.15. Como a microestrutura varia ao longo do disco em função da deformação por cisalhamento, os resultados apresentados pelo ensaio de tração se resumem à microestrutura dessa região específica. Os ensaios de microdureza fornecem informações mais detalhadas porque as medições são realizadas ao longo do disco em intervalos de 0,3 a 0,5 mm de tal maneira que é possível avaliar pontualmente a resposta do material para cada nível de deformação por cisalhamento. O resultado plotado em um gráfico revela o perfil real de durezas em função da deformação [34].

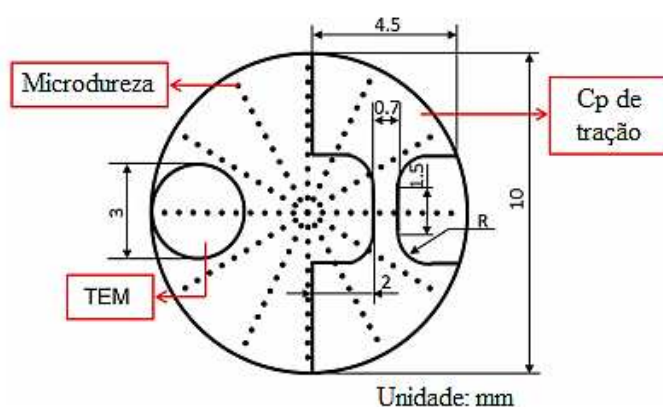


Figura 3. 15 - Disco processado por HPT mostrando os locais sugeridos para retirada de corpo de prova de tração, amostra para análise em TEM e locais para ensaios de microdureza [41].

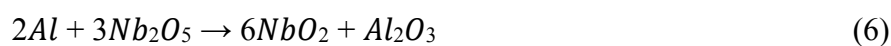
3.5. Consolidação de pós e mistura mecânica no HPT

A consolidação de partículas no HPT oferece vantagens como processamento a temperaturas consideravelmente baixas, tempos de processamento muito curtos e materiais resultantes livres de poros residuais e outros defeitos. Conseqüentemente, materiais compósitos podem ser fabricados a partir de partículas com estruturas e composições distintas, incluindo partículas nanoestruturadas, materiais amorfos, metais

puros e ligas especiais [39]. A fabricação de novos materiais pela mistura e consolidação de pós através do HPT foi iniciada em 1950 pelos estudos de Bridgman e atraiu atenção especial de toda comunidade científica porque abriu as portas para uma infinidade de pesquisas possibilitando projetar e obter materiais totalmente desconhecidos. Com o avanço da tecnologia de fabricação de pós cada vez mais puros e refinados, o processamento por HPT ganhou maior notoriedade nas últimas duas décadas. Em 1950, Bridgman descobriu que a forma da amostra após exposição à pressão e cisalhamento era quase sempre um disco coerente e que esse método permitia obter o metal maciço a partir dos pós. Após consolidar diversos metais puros, Bridgman fez experimentos produzindo ligas metálicas como Bi-Sn sendo divulgado na imprensa da época com o título “Nova técnica usa pressão para formar ligas” [31]. Nos dias atuais, o HPT é utilizado para consolidar diversos tipos de materiais como pós metálicos [40–42], compósitos [15,43], pós de moagem, cavacos de usinagem [44] e ligas metálicas [45,46].

O que torna o processo HPT mais curioso e atrativo é que diversos tipos de reações químicas também podem ocorrer durante o processamento com a formação de materiais completamente diferentes. Bridgman já havia previsto no século passado que a combinação de alta pressão e tensão de cisalhamento próprias do HPT iria facilitar as reações de decomposição química ou síntese. Uma mistura de Cu e S resultou na formação de Cu₂S. Na mistura de PbO e PbO₂ foi observado decomposição com formação de Pb metálico. Bi₂O₃ se compôs em Bi. Vários sais de Bi, Hg, Pb e Cu também se reduziram às formas metálicas [31]. A liga Ti – Zr – Nb utilizada em aplicações médicas por possuir resistência aos meios alcalinos e ácidos, alta biocompatibilidade e bom nível de resistência mecânica foi sintetizada por HPT a partir pós de TiH₂, ZrH₂ e Nb [47].

Em trabalho recente realizado por Barreto (2019), foi observado início de redução aluminotérmica do pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) em amostra de alumínio puro processada por HPT e submetida ao processo de sinterização [48]. Após aquecimento a 600°C, o alumínio da matriz promoveu a redução do Nb₂O₅ segundo a equação:



Em condições normais, o processo de aluminotermia do Nb_2O_5 ocorre em temperaturas elevadas conforme trabalho realizado por De Lazzari *et al.* (2005), onde misturaram pós de alumínio e Nb_2O_5 em diferentes proporções e submeteram as misturas a temperaturas crescente até 1200°C . Os resultados são mostrados na Figura 3.16 onde se observa que o processo de redução aluminotérmica do Nb_2O_5 inicia a partir de 870°C se estendendo até 1030°C [49].

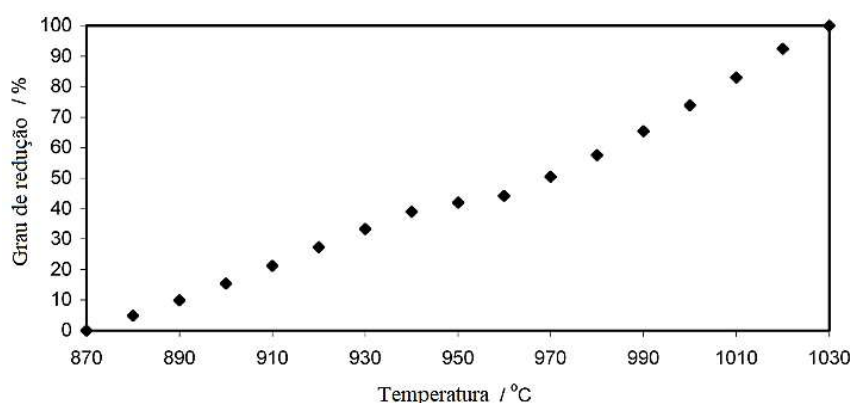


Figura 3. 16 - Grau de redução aluminotérmica do Nb_2O_5 (fração molar $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Al} = 1:11$) em função da temperatura [48].

Todavia, embora a redução aluminotérmica do Nb_2O_5 ocorra em temperaturas acima de 870°C pelos processos convencionais, Kubaski & Cintho (2011) mostraram que é possível a redução do Nb_2O_5 induzido pela ativação mecânica de misturas deste óxido com pós de alumínio na temperatura ambiente. Os experimentos foram realizados em moinhos de alta energia após 8h de moagem onde foram observados nos difractogramas de raios-X os picos de alumina e Nb metálico [50].

3.6. Efeito dos óxidos no SPD

É sabido que as partículas de metal possuem uma camada de óxido na superfície dificultando qualquer tipo de ligação espontânea. Na consolidação por SPD, as partículas são deformadas plasticamente por cisalhamento e o invólucro de óxido presente na superfície, por ser duro e quebradiço, se rompe em particulados

geralmente com tamanhos nanométricos deixando a superfície metálica exposta em contato direto com outras. Este contato direto das superfícies metálicas favorece a ligação espontânea sem a necessidade de difusão. O resultado é um metal consolidado sem poros e com finos particulados de óxidos incorporados e distribuídos homogeneamente na estrutura contribuindo no aumento da resistência mecânica. Essa é uma grande vantagem em relação ao processo de sinterização convencional onde a camada de óxido é decomposta por difusão o que requer muito tempo e elevadas temperaturas com alto consumo de energia além de não conseguir eliminar as porosidades. Uma comparação do comportamento dos óxidos nos dois processos é mostrada na Figura 3.17[39].

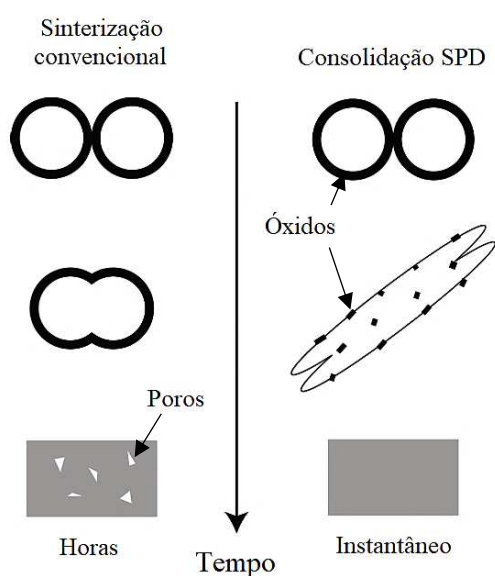


Figura 3. 17 - Comportamento das camadas de óxidos presentes na superfície das partículas metálicas quando submetidas aos processamentos de sinterização convencional e SPD [40].

Na superfície dos pós de alumínio, naturalmente é formado na temperatura ambiente, um filme de óxido de alumínio com espessura abaixo de 4 nm conforme Figura 3.18 [41]. Considerando que o somatório da área superficial de todas as partículas de alumínio é diferente para diferentes tamanhos de partículas, a fração volumétrica de alumina amorfa é nitidamente mais elevada para o pó de alumínio com menor tamanho de partícula inicial. Durante o processamento por HPT, as

partículas do pó de alumínio se deformam plasticamente e a camada de alumina se fragmenta em pequenas partículas. À medida que os grãos estão sendo refinados, essas partículas também se fragmentam ainda mais e se distribuem dentro da matriz. O efeito de fixação das partículas de alumina nos limites dos grãos dificulta os processos de recuperação e recristalização durante a deformação sendo obtida uma microestrutura mais refinada em comparação com um alumínio maciço nas mesmas condições de processamento [51]. O resultado é uma maior resistência nos pós que apresentam menor tamanho das partículas (Figura 3.19).

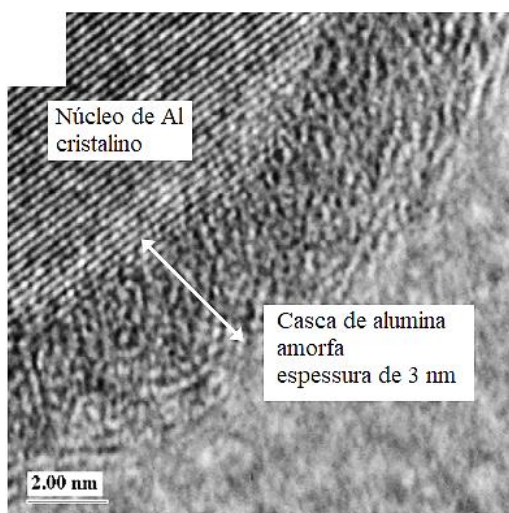


Figura 3. 18 - Casca de alumina amorfa formada naturalmente na superfície da partícula de alumínio [44].

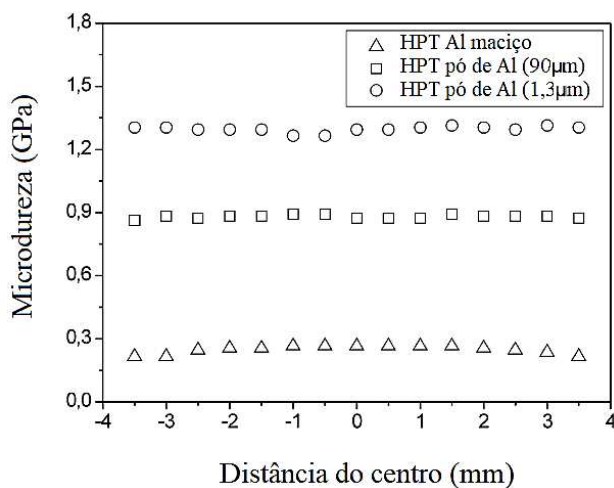


Figura 3. 19 - Efeito do tamanho das partículas de alumínio puro na microdureza em relação ao mesmo alumínio maciço [51].

Na consolidação de partículas de alumínio puro com tamanho de 34 μm processadas por ECAP a 100°C com quatro passes na rota Bc, os grãos foram refinados para tamanhos menores do que 1 μm alcançando uma tensão de escoamento de 170 MPa. Porém, partículas de alumínio puro com tamanhos de 100 nm e forma esférica consolidadas a 400°C por quatro passes apresentaram tensão de escoamento de 740 MPa. A estrutura apresentou aproximadamente 30% de Al_2O_3 formada *in-situ* pela contínua oxidação do metal durante o ECAP. A interação do metal com óxido promoveu a formação da estrutura nanocristalina apresentada na Figura 3.20 o que demonstra que é possível consolidar MMNCs por SPD sem a adição de alumina. Apenas controlando a fração volumétrica de óxido formado e sua distribuição, é possível otimizar a melhor combinação de resistência mecânica e ductilidade [39].

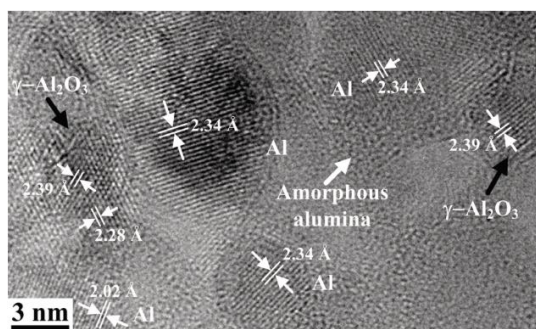


Figura 3. 20 - Estrutura nanocristalina formada por Al e Al_2O_3 em material consolidado a partir de pó de alumínio puro processado a 400°C por ECAP em quatro passes [40].

3.7. Tratamento térmico de recozimento em materiais com grãos ultrafinos e nanométricos

É geralmente aceito que a deformação plástica promove naturalmente um aumento nas propriedades mecânicas dos materiais metálicos e que o tratamento de recozimento após a deformação tende a diminuir essas propriedades. Qualquer deformação plástica realizada em metais policristalinos com grãos grosseiros consegue introduzir um número expressivo de deslocamentos de tal maneira que o aumento da densidade dessas

deslocações contribui notadamente para o aumento da resistência mecânica de acordo com a fórmula de Taylor. Defeitos como falhas de empilhamento e lacunas também contribuem para o aumento de resistência mecânica dos materiais metálicos após processos de difusão. Outra contribuição importantíssima na resistência é o refinamento dos grãos conforme relação de Hall-Petch. Por outro lado, o tratamento de recozimento realizado em metais deformados plasticamente diminui a resistência mecânica pela aniquilação das deslocações e pelos fenômenos de recuperação e recristalização de acordo com as equações de Taylor e Hall-Petch [52,53].

Entretanto, alguns trabalhos realizados em materiais deformados plasticamente com grãos ultrafinos revelaram aumento na resistência mecânica quando submetidos ao tratamento térmico de recozimento, fenômeno este chamado de “Endurecimento induzido pelo recozimento” ou “*Annealing-Induced Hardening*” sem envolver a formação de precipitados de 2ª fase, zonas de Guinier-Preston etc [53]. Esse endurecimento pode ser explicado pela aniquilação das deslocações móveis e o rearranjo das deslocações remanescentes em configurações de baixa energia [52].

Trabalho realizado por Praveen *et al.* (2018) mostrou aumento substancial de dureza na liga CoCrNi processada por HPT com 6 GPa de pressão com 5 voltas após recozimento a 600°C por 2 min e 500°C por 15, 30 e 60 min conforme apresentado na Figura 3.21. Isto mostra que o endurecimento induzido pelo recozimento é influenciado pelo tempo e temperatura de tratamento. Normalmente, dependendo da liga, o endurecimento induzido pelo recozimento está relacionado com a precipitação de intermetálicos. Entretanto, na liga CoCrNi, não foi observado a formação de precipitados. O endurecimento foi atribuído à relaxação dos contornos de grãos, diminuição na densidade de deslocações e segregação de solutos para os contornos de grãos [54].

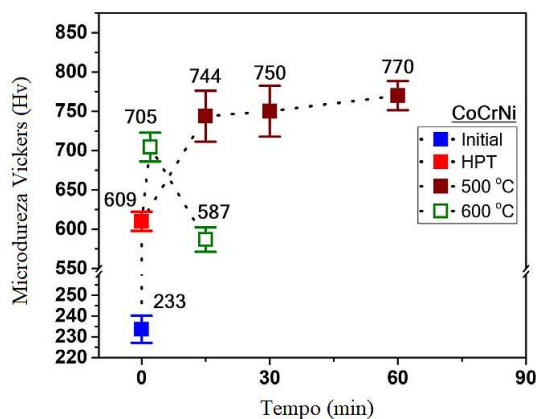
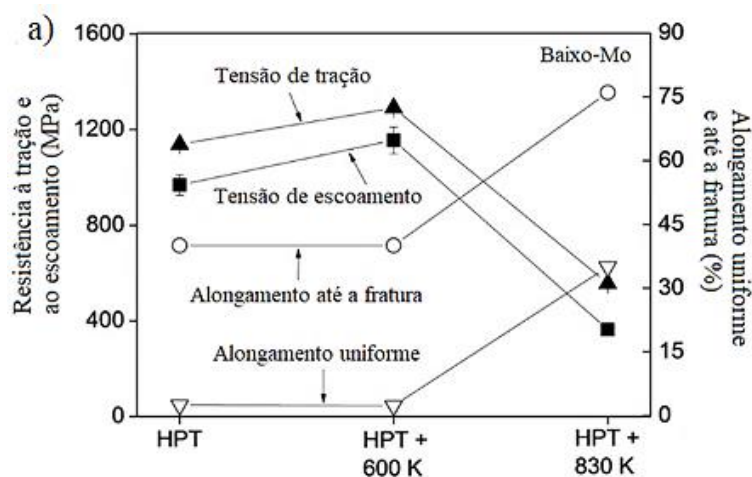


Figura 3. 21 - Variação da dureza com o tempo e temperatura de recozimento [55].

Ainda conforme Praveen *et al.* (2018), as imagens obtidas por TEM costumam mostrar contornos de grãos com baixa resolução e difíceis de serem identificados. Esta condição está associada à condição de não equilíbrio do contorno de grão devido à presença de intensa deformação induzida durante o HPT. Após o recozimento, as imagens obtidas por TEM revelam uma definição mais clara dos contornos de grãos indicando uma mudança de estado de não equilíbrio para uma estrutura de equilíbrio.

Endurecimento induzido pelo recozimento também foi observado por Gubicza *et al.* (2018) em trabalho realizado com a liga Ni-Mo processada por HPT na temperatura ambiente. Foram estudadas duas ligas sendo uma liga com baixo Mo (0,3%) cujos resultados são mostrados na Figura 3.22 e outra liga com alto Mo (5%).



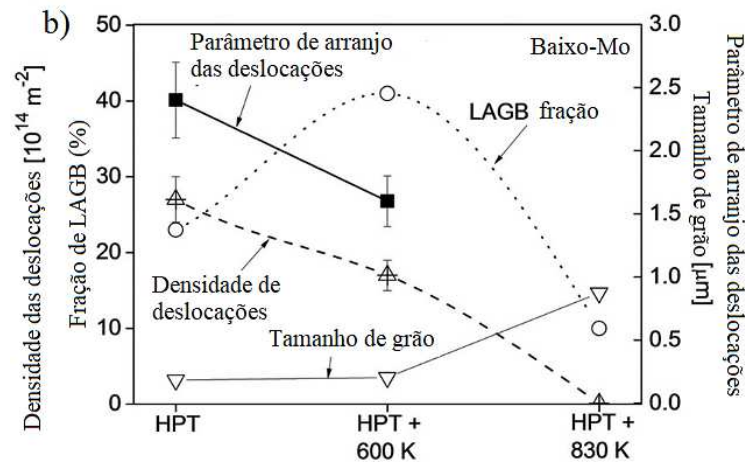


Figura 3. 22 - Resultados obtidos na liga Ni-Mo após processamento por HPT seguido de recozimento a 630 e 1000 K sendo (a) propriedades mecânicas (b) tamanho de grão, fração de LAGB e densidade de deslocações e parâmetro de arranjo das deslocações [52].

O recozimento da liga com baixo Mo a 600K após HPT revelou aumento no limite de resistência à tração e limite de escoamento de 19% e 13%, respectivamente sem alteração no alongamento. Este fenômeno pode ser explicado pela redução da densidade e do parâmetro de arranjo das deslocações, aumento substancial da fração de contornos de grão com baixo ângulo e ausência de crescimento de grão sugerindo apenas fenômeno de recuperação. A redução do parâmetro de arranjo das deslocações indica uma nova configuração das deslocações em arranjos mais estáveis dentro dos grãos que traduz em um efeito endurecedor mais pronunciado. Este arranjo das deslocações em configurações de menor energia é confirmado pelo aumento da fração de contornos de grão com baixo ângulo [52].

Amostras de pó de alumínio puro (99,5%) foram reforçadas com 0,5 a 2% de nanotubos de carbono e processadas por HPT com 5GPa e 5 voltas. O recozimento por 3 horas nas temperaturas de 100 e 150°C também revelou aumento na dureza para todas as concentrações de nanotubo de carbono conforme Figura 3.23 sendo registrado aumento de 20% das amostras recozidas a 100°C em relação às amostras não recozidas.

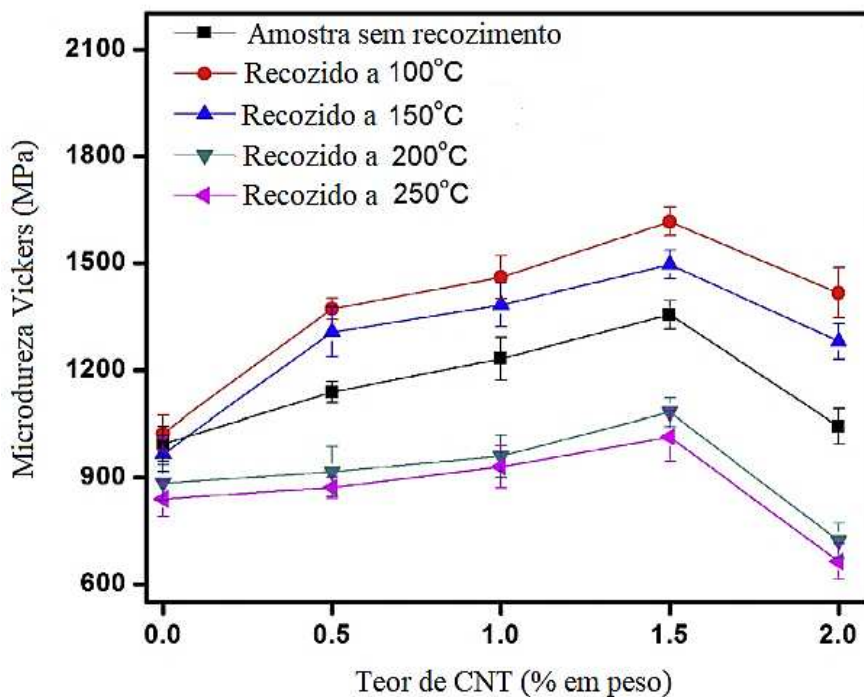


Figura 3. 23 - Microdureza dos nanocompósitos Al-CNTs em função da concentração de CNT para diferentes temperaturas de recozimento [55].

Esse aumento de dureza foi atribuído a dois fatores. Primeiro, o aquecimento das amostras em temperaturas abaixo de 150°C causou a movimentação e reorganização das deslocamentos para criar sub-grãos adicionais dentro dos grãos da matriz de Al. Segundo, o óxido de alumínio presente nas partículas de alumínio se fragmenta em tamanhos nanométricos e se concentram nos contornos de grãos. A presença desses óxidos impede a migração dos contornos de grãos e o crescimento dos grãos.

CAPÍTULO 4

2. Síntese e caracterização de reforços baseados em óxido de nióbio

Trabalho desenvolvido no Departamento de Química da UFMG sob orientação do Prof. Luciano Andrey Montoro e conduzido juntamente com a mestranda Débora Alois de Abreu Martins.

Apresenta-se neste capítulo de maneira muito resumida e superficial apenas uma parte da metodologia e alguns poucos resultados específicos obtidos na síntese do pentóxido de nióbio utilizado nos reforços das matrizes de alumínio por HPT haja visto que este estudo se encontra em processo de patenteamento. O que será exposto neste capítulo tem o objetivo apenas de situar o leitor sobre o método de obtenção das nanopartículas. O detalhamento completo de toda a pesquisa ainda não foi publicado, porém, será disponibilizado no momento oportuno através da dissertação de mestrado da referida aluna intitulado **“Síntese e Caracterização de Compostos de Nióbio Nanoestruturados por Metodologia de Síntese Solvotérmica Assistida por Micro-ondas”**.

4.1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o uso de materiais contendo nióbio se destacou devido às suas aplicações essenciais na indústria de alta tecnologia, principalmente nos setores aeroespaciais, com a produção de superligas metálicas e microcapacitores. A utilização estratégica desses materiais contendo nióbio torna-o um elemento crítico e vital para o desenvolvimento da indústria nas próximas décadas [55].

O nióbio é considerado um metal crítico e estratégico devido às suas aplicações essenciais em muitos produtos utilizados nos setores de defesa, energia, indústria de alta tecnologia e medicina. Devido a sua versatilidade, é considerado um metal que não tem substituto efetivo. O principal uso do nióbio é na metalurgia das ligas ferrosas. Cerca de 75% da produção mundial de nióbio é usada pela indústria para a produção de

uma grande variedade aços para melhorar a resistência à corrosão, a resistência mecânica, a tenacidade e outras propriedades [56].

O Brasil é detentor de mais de 90% das reservas mundiais exploráveis de nióbio, sendo o maior produtor e maior exportador. Em 2010, o Ministério de Minas e Energia, com o objetivo de agregar valor ao nióbio, recomendou ampliar e disseminar sua utilização no país pelas indústrias siderúrgicas e metalúrgicas, além de fomentar a pesquisa, o desenvolvimento de novos produtos e compostos para o uso nos diversos setores da sociedade [55]. Dentro do universo do conhecimento, uma das vertentes que recebe especial atenção é a pesquisa e o desenvolvimento de compostos em escala nanométrica. Sabe-se que as possibilidades são quase infinitas e se prevê que a nanotecnologia exerça um efeito mais profundo na sociedade do futuro que o impacto causado pelos automóveis, aviões, televisões e computadores no século XX [57].

Os compostos a base de nióbio podem ser divididos e classificados em cinco grandes classes, carbetos, fosfatos, nitratos, óxidos e sulfatos. Entretanto, os óxidos de nióbio (Nb_xO_y) recebem maior atenção por apresentarem diferentes propriedades tornando-os parte de uma classe de material extremamente versátil [55,58]. Os óxidos de nióbio se apresentam em diferentes estequiometrias como, por exemplo, pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), dióxido de nióbio (NbO_2) e monóxido de nióbio (NbO). Podem se apresentar também na forma de ânions em óxidos ternários como $KNbO_3$, $NaNbO_3$ e $LiNbO_3$ [55].

O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) é o estado termodinamicamente mais estável do sistema oxigênio-nióbio. É um sólido branco, estável ao ar e insolúvel em água. Possui uma alta complexidade estrutural devido ao polimorfismo característico, cujo grau está relacionado ao método e variáveis da síntese, como a natureza dos precursores, tempo e temperatura de processamento [58]. Dos óxidos de nióbio o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) é o mais conhecido e estudado. As fases cristalográficas TT- Nb_2O_5 (pseudo-hexagonal), T- Nb_2O_5 (ortorrômbica), H- Nb_2O_5 (monoclínica) e M- Nb_2O_5 (tetragonal) são as mais comuns [59] e alguns polimorfos são mostrados na Figura 4.1. O avanço da química de nanomateriais permitiu o desenvolvimento de metodologias para obtenção de óxidos de nióbio, com destaque para a síntese de Nb_2O_5 nanoestruturado e sua potencial aplicação em catálise e uma dessas possíveis aplicações se refere ao reforço de matrizes metálicas. A disponibilidade de nióbio no país e

métodos de síntese de nanoestruturas de pentóxido de nióbio amplamente descrito na literatura torna o Nb_2O_5 um candidato em potencial para aplicação como reforço cerâmico nanoestruturado para obtenção de melhorias nas propriedades mecânicas de nanocompósitos de matriz metálica [55,60]. Diante do exposto, fica evidente a necessidade de que estudos sejam direcionados à geração de novas aplicações tecnológicas para agregar valor ao nióbio e seus compostos.

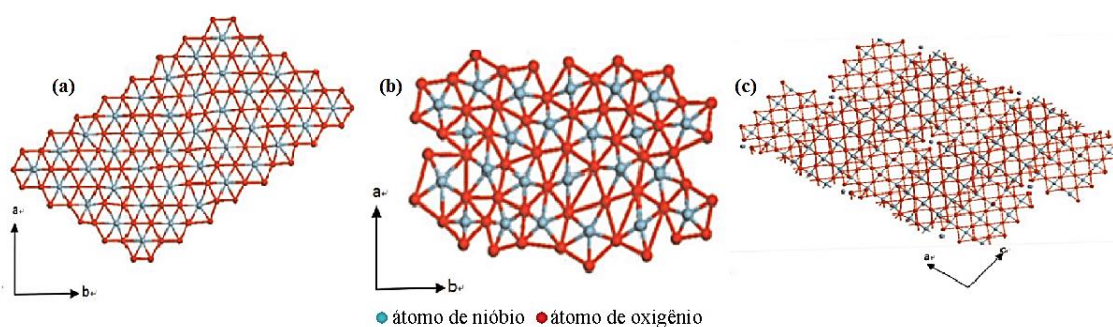


Figura 4. 1 - Ilustração das estruturas de polimorfos de Nb_2O_5 : (a) TT- Nb_2O_5 ; (b) T- Nb_2O_5 ; (c) H- Nb_2O_5 [54].

4.2. MATERIAIS E MÉTODOS

Na síntese dos reforços de pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) empregou-se como precursor de nióbio o hidrato oxalato niobato de amônio ($\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2].3\text{H}_2\text{O}$), produzido e comercializado pela CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração). Os reforços foram preparados a partir da mistura do precursor com diferentes tipos de solventes sendo cada mistura agitada magneticamente por 5 minutos. Em seguida cada mistura foi processada utilizando método solvotérmico em reator para síntese via aquecimento por micro-ondas utilizando equipamento Millestone – START D (Figura 4.2) utilizando ciclos térmicos específicos. As amostras foram identificadas como “A” e “B” as quais apresentam diferentes ciclos térmicos e diferentes tipos de solventes.

Os reforços sintetizados foram lavados com água destilada e acetona e filtrados utilizando papel filtro QUANTY - faixa azul – 8 μm . Após secagem completa, os

reforços foram triturados empregando-se almofariz e pistilo de porcelana para obtenção dos pós (Figura 4.3).

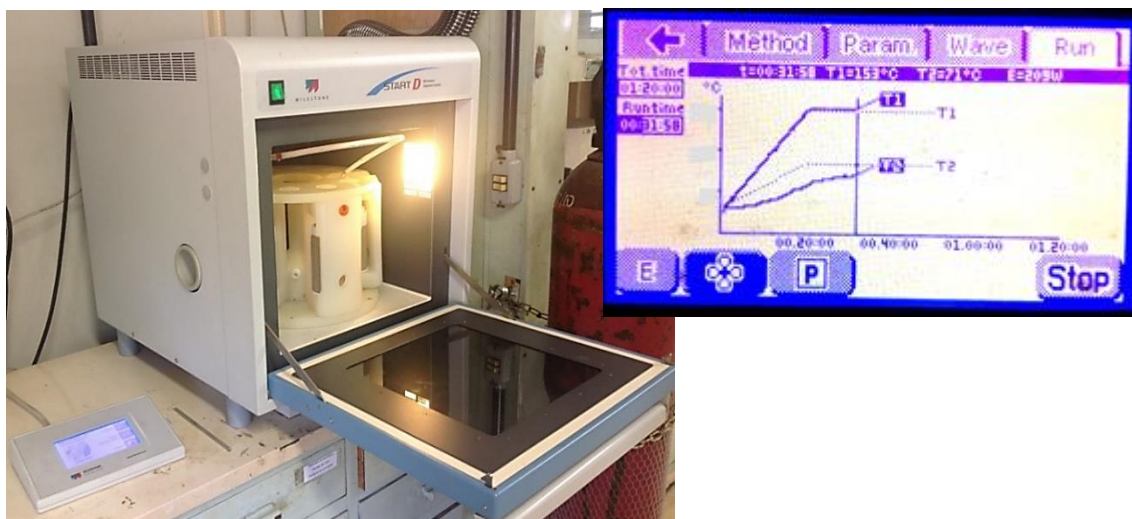


Figura 4. 2 - Forno micro-ondas Millestone – START D utilizado na síntese das nanopartículas de Nb_2O_5 e software acoplado monitorando o ciclo de processamento.

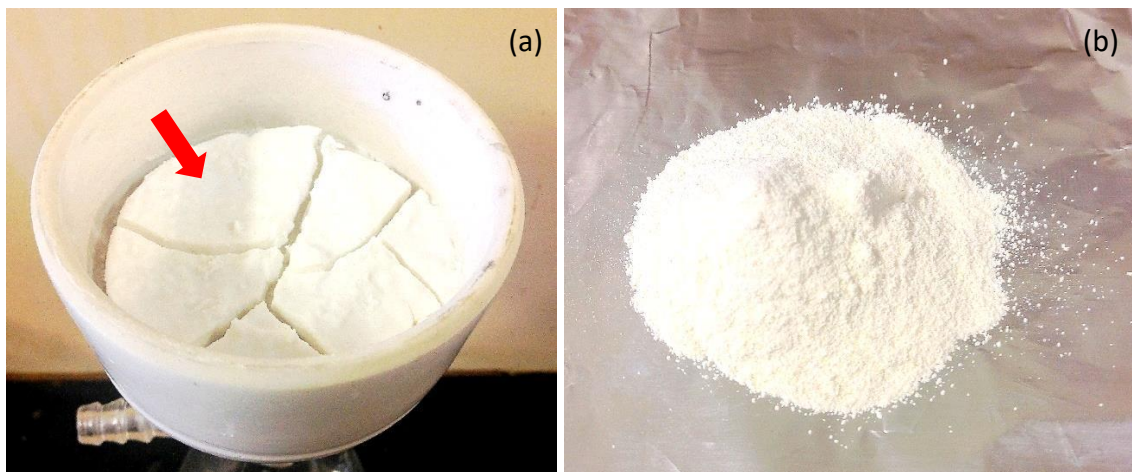


Figura 4. 3 - Pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) após processamento em forno micro-ondas: (a) após lavagem e filtragem e (b) triturado após secagem.

Para investigação das fases cristalográficas, as amostras foram submetidas à análise de difração de raios X utilizando Difratorômetro SHIMADZU, modelo XRD-7000 X-RAY, com radiação de $\text{Cu-K}\alpha$. Os difratogramas foram obtidos com o equipamento operando sob tensão de 30kV, corrente de 30mA e intervalo de $10\text{-}80^\circ$ (2θ), com taxa de

4°C.min⁻¹ e 0,75s de integração. As identificações das fases presentes nos materiais sintetizados foram obtidas por comparação com banco de dados do software *Match (Phase Identification from Powder Diffraction)*.

A morfologia e homogeneidade das amostras sintetizadas no laboratório foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) – Modelo Quanta 200 FEI com canhão FEG. As amostras foram dispersas em acetona cujas soluções foram agitadas em ultrassom por 5 minutos e gotejadas sobre placas de silício. Com o objetivo de verificar a cristalinidade e composição química das amostras, estas foram analisadas também no microscópio eletrônico de transmissão Tecnai G2-20 - FEI SuperTwin 200 kV do Centro de Microscopia da UFMG. As partículas foram diluídas em 1mL de álcool isopropílico, agitadas em ultrassom por 10 minutos e a solução foi gotejada em uma grade específica para análise em TEM. Foram realizadas análises de EDS sobre as superfícies das partículas e imagens em HRTEM.

4.3. RESULTADOS

As imagens específicas dos reforços deste trabalho obtidas por microscopia eletrônica de varredura são mostradas na Figura 4.4. Observa-se na Figura 4.4(a) que a amostra “A” apresentou morfologia de nanobastões com comprimento aproximado de 200 a 300 nm e diâmetro aproximado de 40 nm. Na Figura 4.4(b) observa-se que a amostra “B” apresentou feixes homogêneos de alta qualidade com morfologia de nanofios com comprimento aproximado de 500 a 1700 nm e diâmetro aproximado de 10 a 20nm.

As análises por difração de raios-X tiveram como objetivo identificar as fases cristalográficas presentes nos materiais sintetizados (Fig. 4.5). Os resultados obtidos no difratograma da amostra “A” com morfologia de nanobastões mostraram que o material obtido é composto de uma mistura complexa de diferentes fases, o que dificulta sua completa indexação. Acredita-se na predominância da fase R-Nb₂O₅ (monoclínica, PDF nº 43.1042), com a presença do óxido H₃ONb₃O₈ (ortorrômbico, PDF nº 44.0672) e do oxohidróxido Nb₃O₇OH (ortorrômbico, PDF nº 31.0928).

Os resultados dos picos de reflexão obtidos no difratograma da amostra “B” com morfologia de nanofios foram indexados de acordo com a fase cristalográfica TT-Nb₂O₅ (pseudo-hexagonal, PDF nº 28.0317). Os resultados também confirmam que o solvente empregado é eficaz para obtenção de fases puras e de morfologias variadas para síntese de óxidos de nióbio e derivados evidenciando um material de fase única e de elevada cristalinidade justificando o termo de “alta qualidade”. A Figura 4.5 mostra os difratogramas comparativos obtidos pela difração de raios X para as duas amostras com a indexação dos picos de reflexão com os respectivos índices de Miller para as famílias de planos cristalográficos das fases fase R-Nb₂O₅ (monoclínica, PDF nº 43.1042) e TT-Nb₂O₅ (pseudo-hexagonal, PDF nº 28.0317).

A indexação de fases cristalográficas de compostos a base de nióbio, em especial, dos polimorfos do Nb₂O₅, evidencia a eficácia do método para a obtenção do material desejado empregando uma metodologia de síntese extremamente rápida quando comparado aos métodos convencionais de obtenção de óxidos de nióbio.

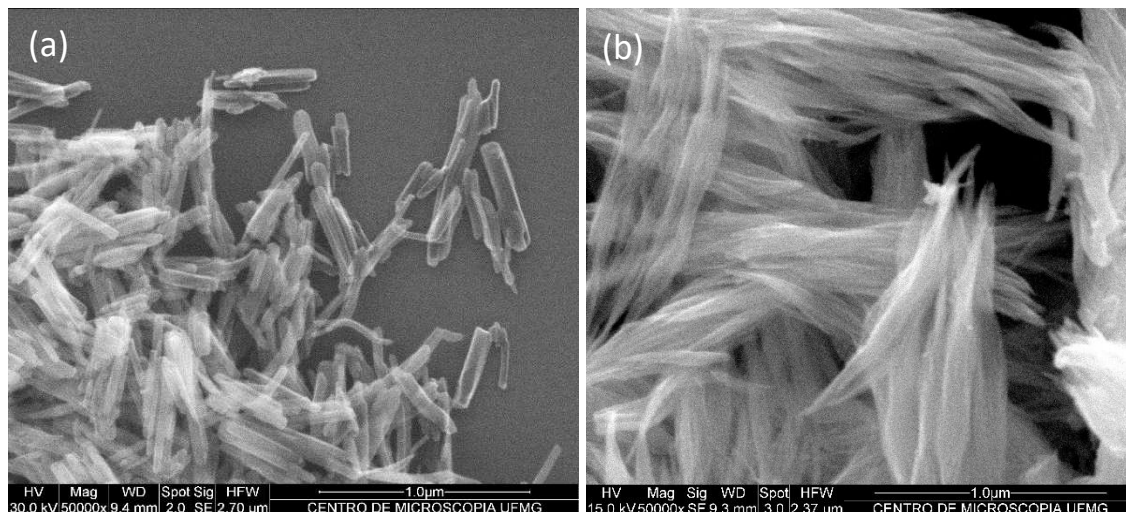


Figura 4. 4 - Imagens dos reforços obtidos por microscopia eletrônica de varredura (MEV); (a) amostra “A” com morfologia de nanobastões e (b) amostra “B” com morfologia de nanofios.

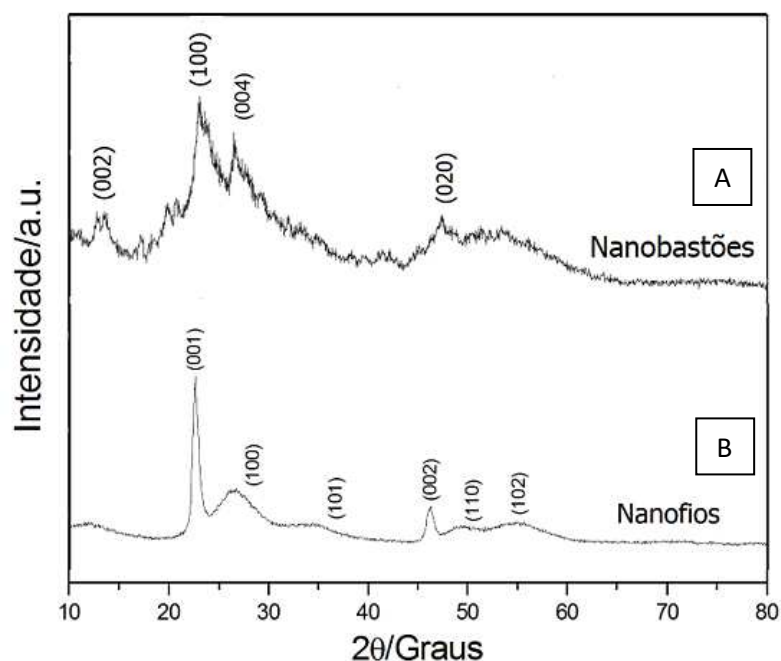


Figura 4.5 - Difratogramas das amostras com nanobastões e nanofios

4.3.1. Caracterização das nanopartículas por microscopia eletrônica de transmissão

Foram realizadas análises de EDS-TEM apenas na amostra com morfologia de nanofios que evidenciaram as presenças de nióbio e oxigênio sendo confirmado a formação de óxido de nióbio Nb_2O_5 (Figura 4.6). Foi confirmado que as nanopartículas possuem morfologia semelhante a fios com comprimento variando de 200 a 1700nm e diâmetro variando de 8 a 12 nm. Foram realizadas também análises em alta resolução (HRTEM) para caracterização das nanopartículas (Figura 4.7) cujas imagens evidenciaram a periodicidade do padrão de interferência de alta resolução podendo ser caracterizado como um material cristalino. Foram realizadas as indexações das famílias de planos cristalográficos utilizando o software GATAN. Medições utilizando o software ImageJ revelaram distâncias interplanares aproximadas de 3,96 Å segundo o plano (100) compatíveis com Nb_2O_5 segundo software Match cujo espaçamento interplanar é de 3,98 Å – estrutura CCC.

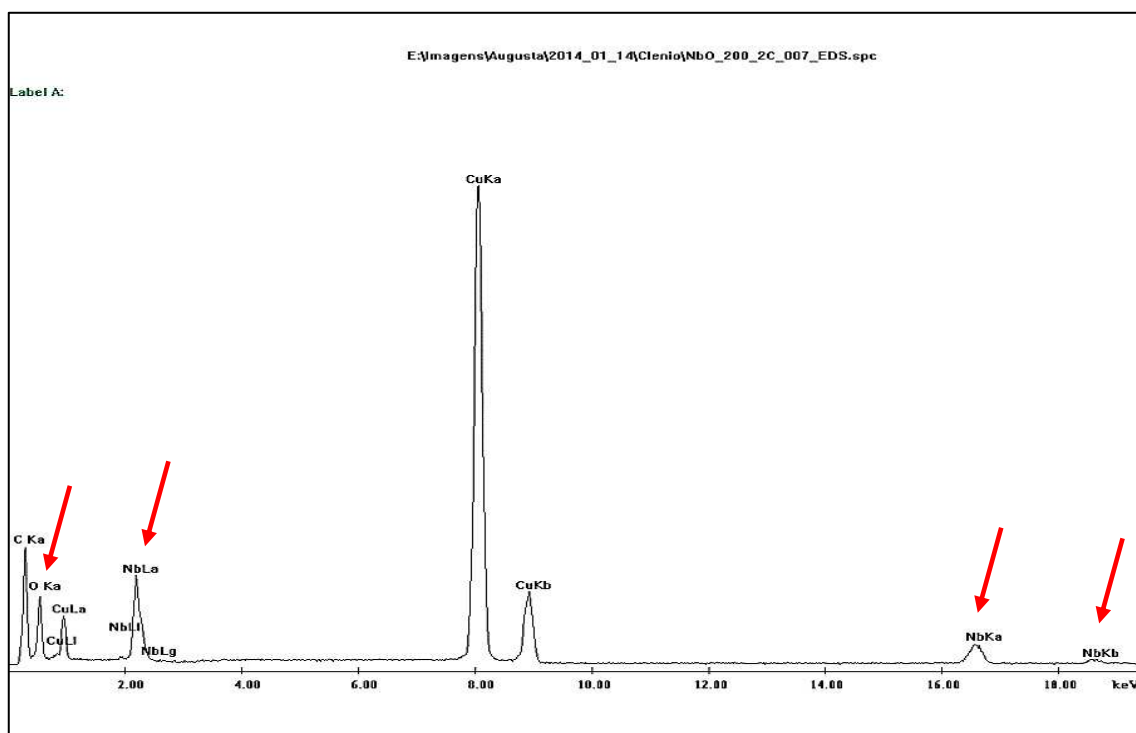


Figura 4. 6 - Análise de EDS por TEM evidenciando as presenças de oxigênio e nióbio na amostra com morfologia de nanofios. Os picos de cobre devem ser desprezados porque pertencem ao suporte da amostra.

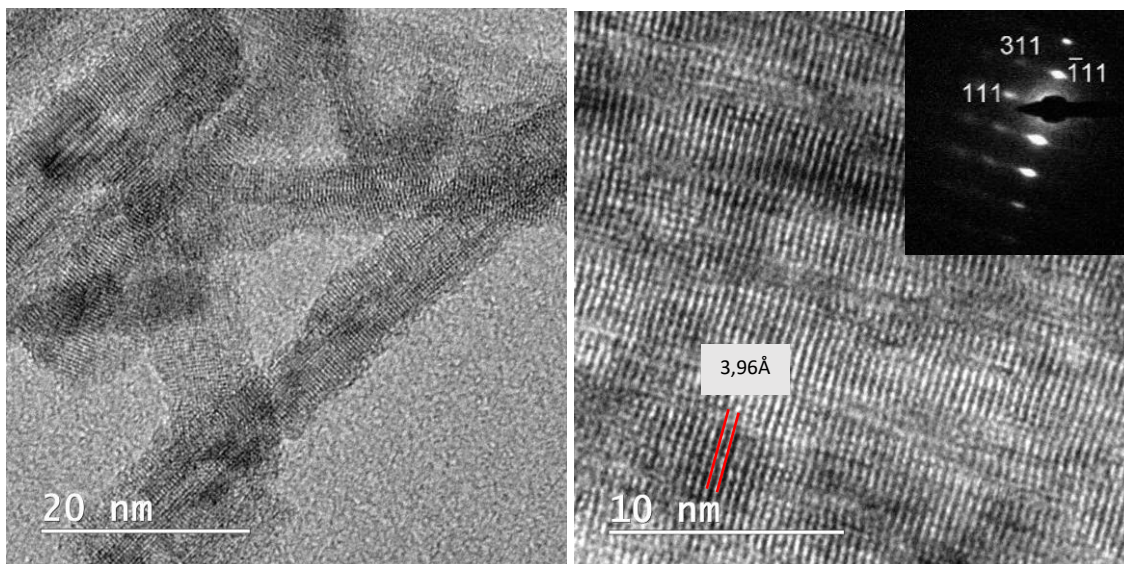


Figura 4. 7 - Imagens obtidas por HRTEM da amostra com morfologia de nanofios evidenciando cristalinidade do pentóxido de nióbio.

CAPÍTULO 5

5. Estruturas de interface em nanocompósitos de Al-Nb₂O₅ processados por torção de alta pressão à temperatura ambiente

5.1. INTRODUÇÃO

Em busca de materiais leves e de alto desempenho para os setores aeroespacial e automotivo, os compostos à base de alumínio surgiram como uma classe promissora de materiais para a substituição de ligas metálicas convencionais em muitas aplicações [6,15]. Os nanocompósitos com matriz metálica (NCMM) são materiais particularmente vislumbrados e estão sendo desenvolvidos com propriedades que superam às das ligas metálicas comuns e dos compósitos contendo reforços em escala micrométrica [15,61]. Nanopartículas cerâmicas, como Al₂O₃, SiC, TiC e AlN, são comumente usadas como reforços nos nanocompósitos de matriz metálica à base de alumínio (Al-NCMM). Mais recentemente, os nanotubos de carbono (CNTs) foram investigados como fase de reforço nos NCMM devido ao seu elevado módulo de elasticidade (> 1 TPa) e alta resistência à tração (> 30 GPa) [19,62].

A técnica de processamento empregada na síntese de nanocompósitos à base de Al tem grande influência em suas características microestruturais (dispersão da fase de reforço na matriz e interface reforço / matriz), que por sua vez têm implicação direta em suas propriedades mecânicas. Os Al-NCMM já foram produzidos por rotas de processamento no estado líquido, semi-sólido e sólido [63]. As rotas de processamento no estado líquido, em particular, são bastantes desafiadoras devido à fraca molhabilidade da fase de reforço com a matriz metálica fundida e à grande diferença na densidade entre os reforços e a matriz metálica. Além disso, é provável que ocorram reações interfaciais indesejadas devido às altas temperaturas alcançadas durante o processamento [63,64]. Embora em menor grau que o processamento em estado líquido, a dificuldade em obter uma distribuição uniforme de reforços também ocorre em uma matriz no estado semi-sólido [63]. Considerando os inconvenientes associados à produção de nanocompósitos de Al por vias de processamento líquido e semi-sólido, o processamento em estado

sólido parece ser uma alternativa interessante, de fácil execução e elevada reprodutibilidade.

As técnicas de processamento em estado sólido para produzir NCMM são baseadas principalmente na metalurgia do pó (MP). Esses processos geralmente envolvem as seguintes etapas: (i) mistura de pó metálico (matriz) e pó de reforço; (ii) obtenção de amostras na forma de discos através da compactação da mistura usualmente por prensagem a frio (chamados “compactos verdes”); (iii) sinterização dos compactos verdes através de diferentes rotas, como sinterização direta, sinterização assistida por micro-ondas [12], sinterização por plasma [65], extrusão a quente [66]; e/ou (iv) deformação plástica severa (SPD) como prensagem angular em canais com seção transversal constante (ECAP), torção de alta pressão (HPT) entre outros [40,44].

As principais vantagens das técnicas de metalurgia do pó são a redução significativa dos problemas relacionados à molhabilidade, a possibilidade de produzir compósitos não viáveis para as rotas de processamento líquido ou semi-sólido e o melhor controle das reações químicas envolvidas durante o processamento [63]. Melhorias no desempenho mecânico dos NCMM dependem muito da produção de uma forte interface entre o reforço e a matriz, que pode ser obtida por um alto grau de coerência, ligação mecânica induzida por rugosidade de superfície, reações apropriadas ou ligação de interdifusão [67,68].

Grande progresso no desenvolvimento de NCMM foi alcançado pela incorporação de nanopartículas através de procedimentos de deformação plástica severa. Entre as técnicas de SPD, a torção de alta pressão (HPT) oferece a possibilidade de consolidar compósitos com matriz de metal com refinamento simultâneo de grãos, muitas vezes ao nível nanométrico [69,70]. No processo HPT, uma amostra em forma de disco é posicionada em uma matriz entre duas bigornas que aplicam uma pressão nominal de 2 a 8 GPa. Após a aplicação da pressão, uma das bigornas é rotacionada até um certo número de voltas (N) sendo que a amostra fica sujeita a uma condição de fluidez com restrição, sem restrição ou com restrição limitada. O esforço severo de cisalhamento e a alta pressão hidrostática tornam a consolidação viável mesmo à temperatura ambiente [17,71].

Processos de junção no estado sólido, como liga mecânica e mistura química, ocorrem frequentemente durante o processamento de HPT, levando à consolidação de materiais multicomponentes a baixas temperaturas homólogas [72]. Por exemplo, nanocompósitos de ultra-alta resistência baseados em tungstênio (W-Al, W-Ti e W-Ni) com tamanhos médios de grãos variando de 9 a 15 nm poderiam ser produzidos com sucesso por HPT a 573 K, temperatura na qual a ocorrência de reações interfaciais prejudiciais ou a formação de intermetálicos frágeis podem ser evitadas [73].

Além do refinamento de grãos, estudos recentes mostraram que os compósitos processados por HPT exibem uma "estrutura de interface hierárquica" que pode afetar drasticamente a relação estrutura-propriedade desses materiais [74–76]. A arquitetura de interface desses materiais engloba múltiplas escalas de comprimento, comprometendo: (i) contornos de grãos, (ii) interfaces entre a matriz e a fase de reforço, (iii) contornos de subgrãos e outros tipos de interfaces em escala nanométrica; (iv) segregação elementar inter e/ou transgranular; e (v) aglomerações intragranulares de reforços subnanométricos [74–76]. A compreensão e o controle fundamentais dessas estruturas de interface prometem estabelecer o comportamento mecânico das novas gerações de compósitos leves. Nesse sentido, o presente trabalho tem como objetivo investigar as estruturas de interface e a evolução da dureza de NCMM à base de alumínio reforçados com nanofios de Nb₂O₅ fabricados por HPT à temperatura ambiente.

5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os nanocompósitos de alumínio reforçados com Nb₂O₅ foram produzidos por HPT à temperatura ambiente. Pó de alumínio comercial com pureza de 99,7% e tamanho médio das partículas de 9,3 μm foi utilizado como matriz metálica nos nanocompósitos. A Tabela 1 mostra a composição química do pó de alumínio comercial doado pela Companhia Alcoa Alumínio S.A (Poços de Caldas – MG) e uma imagem representativa do alumínio é mostrada na Figura 5.1. Os nanofios de Nb₂O₅ (fase de reforço) foram sintetizados no Departamento de Química da UFMG usando um método solvotérmico. O niobato oxalato de amônio hidratado (NH₄[NbO(C₂O₄)₂(H₂O)₂]·3H₂O) foi processado por um método solvotérmico em um reator de micro-ondas usando solvente

específico e aquecimento por 30 minutos. O material resultante foi filtrado e lavado com acetona. O material nanoestruturado é constituído por nanofios aglomerados de Nb₂O₅ na forma de feixes homogêneos com uma estrutura cristalográfica ortorrômbica.

Tabela 1 - Composição química do pó de alumínio comercialmente puro (%)

Al	Fe	Si	Outros elementos
99,7	0,15	0,10	0,02

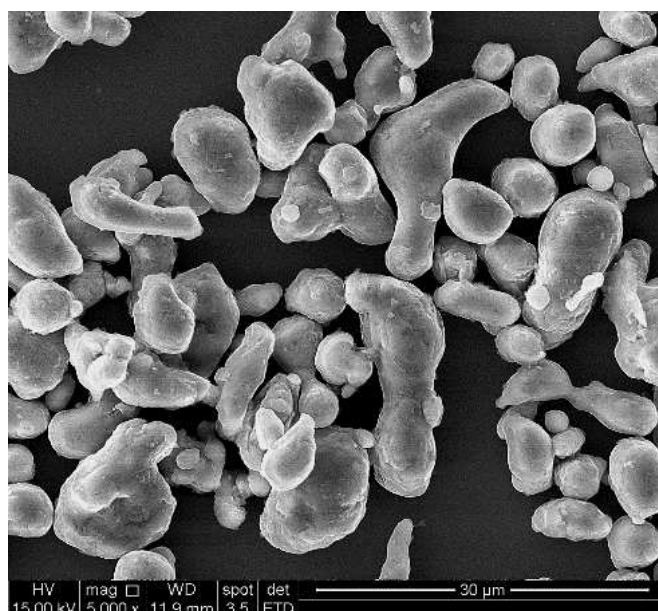


Figura 5.1 - Imagem do pó de alumínio comercial obtida por microscopia eletrônica de varredura.

A Figura 5.2 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos feixes de nanofios de Nb₂O₅ e imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) dos nanofios monocristalinos de Nb₂O₅. Enquanto o comprimento dos nanofios de Nb₂O₅ foi extraído das imagens do MEV (Figura 5.2(a, b)), a largura foi obtida através das imagens de HRTEM (Figura 5.2(c, d)). O comprimento dos nanofios varia de 500 a 1700 nm e seu diâmetro varia entre 7 e 10 nm.

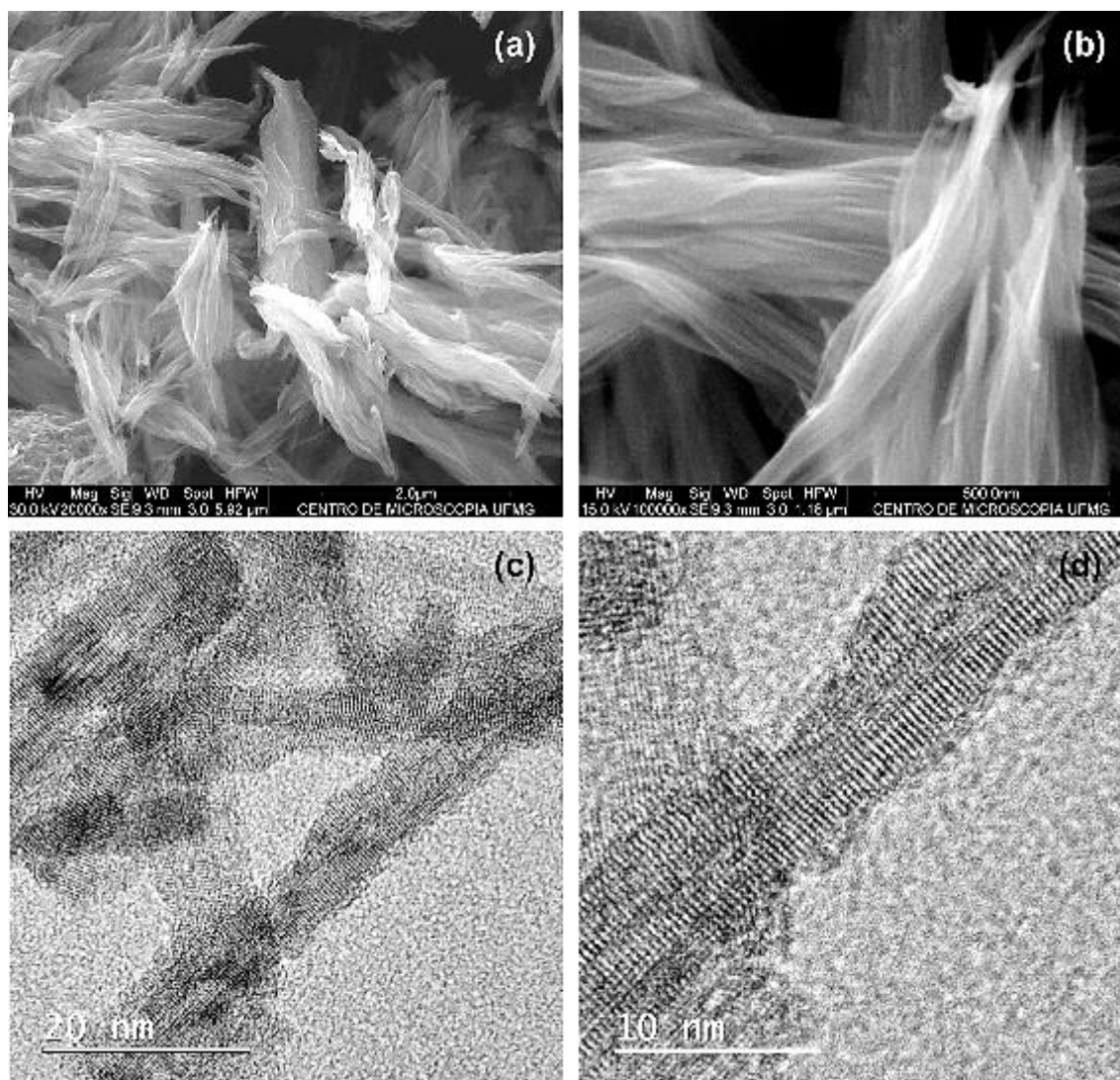


Figura 5.2 - Nanofios de Nb₂O₅ utilizados como fase de reforço nos nanocompósitos de Al- Nb₂O₅. (a,b) imagens obtidas por MEV dos feixes de nanofios agregados. (c,d) imagens de HRTEM de nanofios monocristalinos exibindo aproximadamente 7 a 10 nm de diâmetro.

Seis diferentes nanocompósitos foram produzidos usando o pó de alumínio reforçado com 0,5%, 1%, 2%, 3%, 5% e 10% em peso de nanofios de Nb₂O₅. Primeiramente, os nanofios de Nb₂O₅ foram misturados com pó de alumínio puro e homogeneizados mecanicamente utilizando almofariz e pistilo até atingirem coloração uniforme. Após a homogeneização, discos com diâmetro e espessura de 10 mm e 1,2 mm, respectivamente, foram obtidos pela compactação das misturas em prensa hidráulica à temperatura ambiente aplicando 5 t de pressão. Posteriormente, os discos pré-compactados foram processados por HPT à temperatura ambiente usando uma matriz

quase-restrita [77] operando a uma pressão nominal de 6 GPa e velocidade de 2 rpm sendo utilizadas 5 e 10 voltas completas. Para fins de comparação um disco de alumínio puro também foi processado por HPT. A Figura 5.3 mostra um fluxograma esquemático do processo de produção das amostras por HPT.

As microestruturas dos nanocompósitos foram caracterizadas a partir de imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) em um FEI Titan Themis Cubed (FEI Company), equipado com um corretor de sonda Cs e um Super-X EDS com quatro detectores de silício sem janelas e operado a 300kV. A observação STEM foi realizada na periferia dos discos processados por HPT. As amostras foram preparadas usando a estação de trabalho de feixe de íons focalizados equipado com feixe duplo - Quanta FEG 3D FEI (Fig.5.4).

Medições de microdureza Vickers foram realizadas nas amostras consolidadas, aplicando uma carga de 100 gf durante 10 s em um Microdurômetro Future-Tech FM-700 equipado com um indentador de diamante. As medidas foram realizadas ao longo do diâmetro dos nanocompósitos Al - Nb₂O₅ com concentração variável de Nb₂O₅ (0,5%, 1%, 2%, 3%, 5% e 10% em peso) após 5 e 10 voltas. Para fins de comparação, medidas de microdureza também foram realizadas nos discos de alumínio puro consolidados por HPT com 5 voltas.

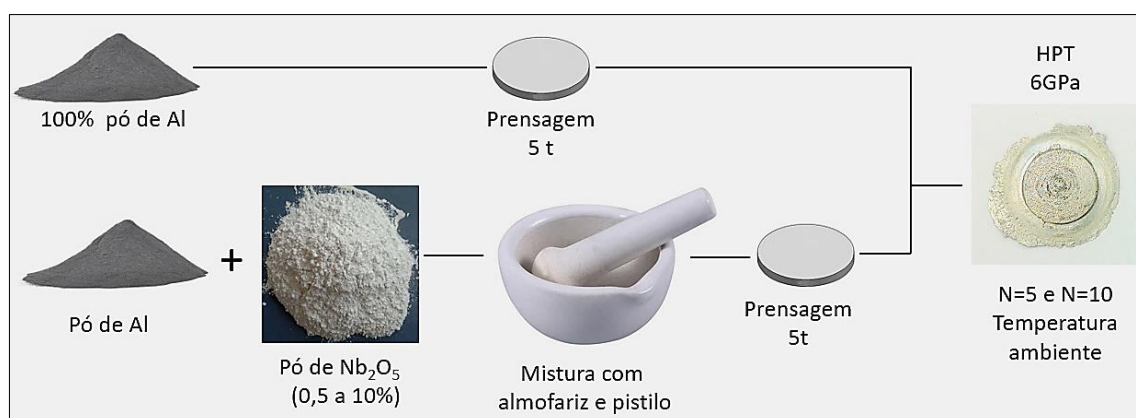


Figura 5.3 - Fluxograma de preparação e obtenção das amostras de HPT.

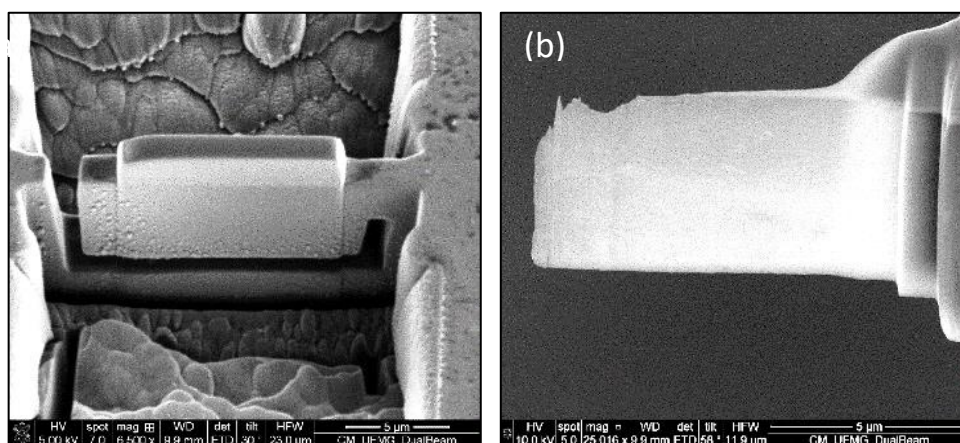


Figura 5.4 - Etapas de preparação das amostras usando a estação de trabalho de feixe de íons focalizados equipado com feixe duplo - Quanta FEG 3D FEI. (a) amostra na fase final pronta para extração. (b) amostra afinada por desbaste pronta para análise.

5.3 RESULTADOS

5.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Análises em microscopia eletrônica de varredura com aumentos de 500, 1500, 3000 e 8000 foram realizadas ao longo das superfícies dos discos. Todas as análises apresentaram distribuição homogênea das partículas de pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) nanoestruturado, no entanto, alguns aglomerados também foram visualizados principalmente nas regiões centrais dos discos com tamanhos da ordem de 3 a 5 μm. As Figuras 5.5 e 5.6 mostram as distribuições dos Nb₂O₅ (manchas brancas) observadas nas periferias dos discos com 5 e 10 volts e ampliações de 8000 vezes onde é evidente um aumento gradual na concentração de partículas. Comparando as amostras com 5 e 10 volts é possível observar a presença mais evidente das aglomerações de Nb₂O₅ nas amostras com 5 volts. Por outro lado, é evidente que houve um maior refinamento e uma melhor distribuição dos Nb₂O₅ nas amostras com 10 volts em função da maior tensão cisalhante imposta. Embora as aglomerações de Nb₂O₅ tenham tamanhos da ordem de 5 a 10 μm, observou-se que 5 volts não foram suficientes para fragmentá-los e espalhá-los integralmente na matriz de alumínio, principalmente nas regiões centrais dos discos.

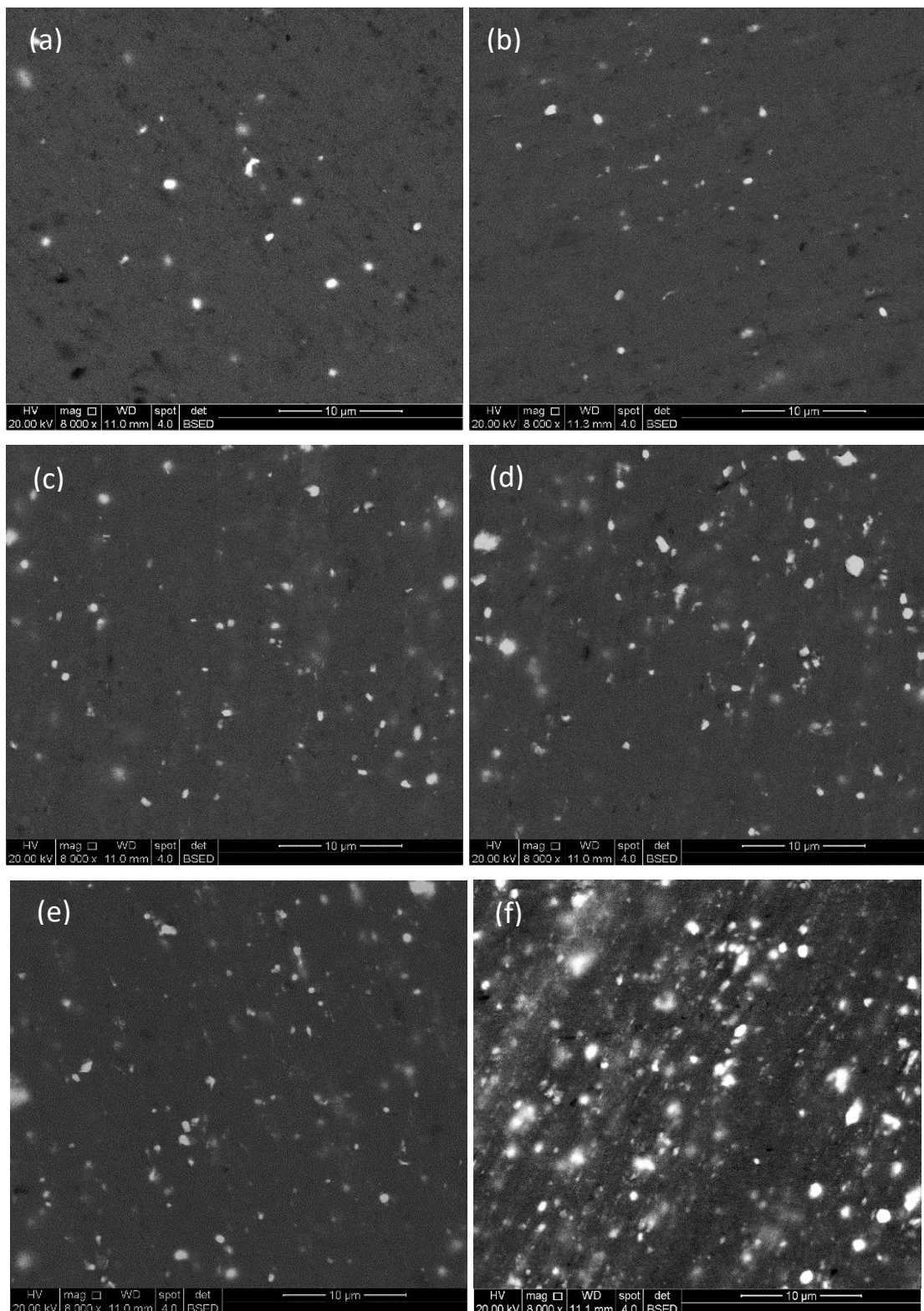


Figura 5.5 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com ampliações de 8000 vezes mostrando o tamanho e a distribuição homogênea dos óxidos de nióbio (Nb₂O₅) nanoestruturados (pontos brancos) na periferia dos discos processados por HPT para 5 voltas, (a) 0,5%, (b) 1%, (c) 2%, (d) 3%, (e) 5% e (f) 10%.

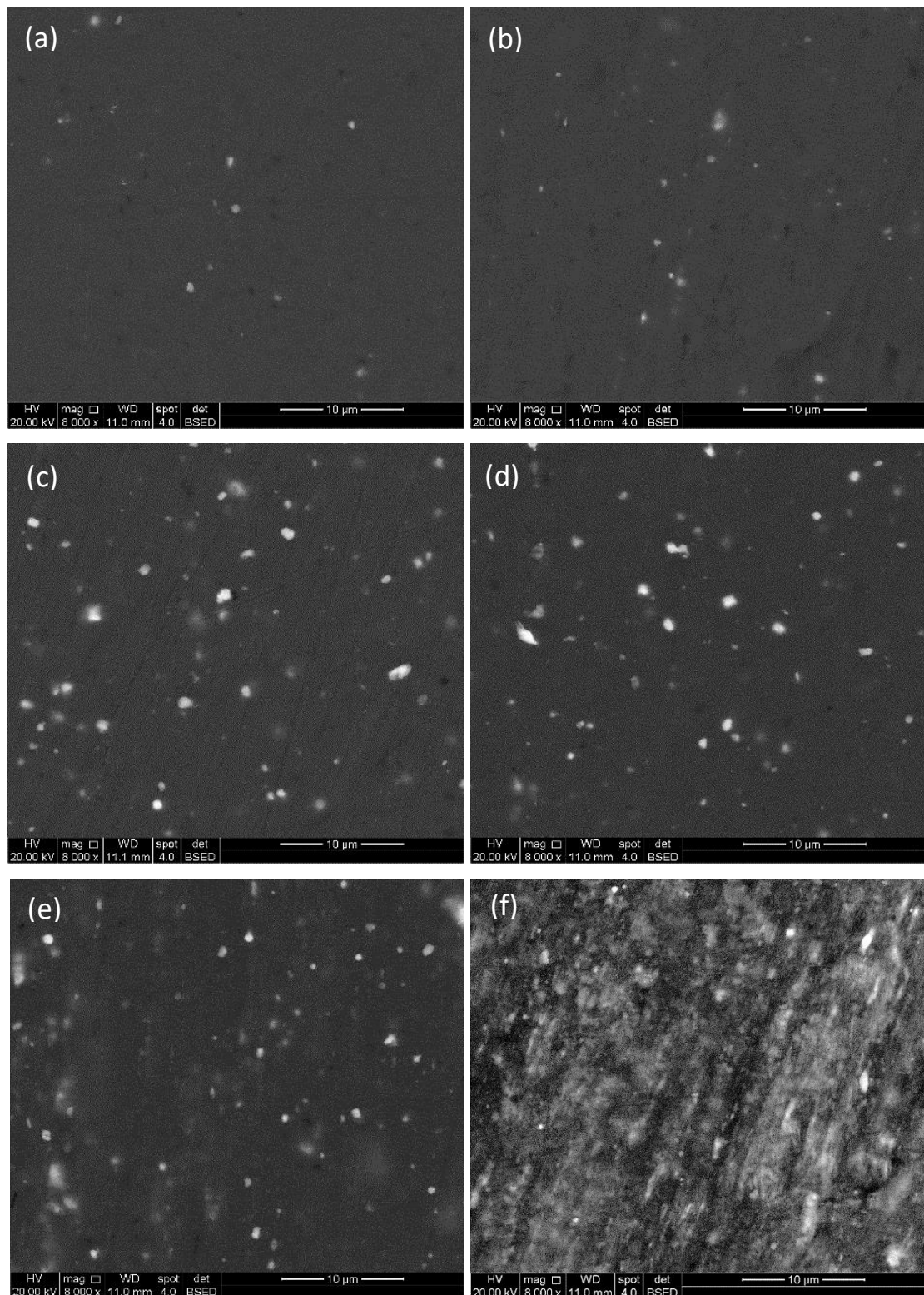


Figura 5. 6 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com ampliações de 8000 vezes mostrando o tamanho e a distribuição homogênea dos óxidos de nióbio (Nb₂O₅) nanoestruturados (pontos brancos) na periferia dos discos processados por HPT para 10 volts, (a) 0,5%, (b) 1%, (c) 2%, (d) 3%, (e) 5% e (f) 10%.

Porém, este objetivo foi mais eficazmente alcançado com 10 voltas, de tal forma que os rastros semelhantes a cometas deixados pela desintegração das aglomerações de Nb₂O₅ não foram observadas. Na periferia dos discos, onde as tensões de cisalhamento são maiores, as aglomerações maiores apresentaram tamanhos menores que 1 μm, no entanto, sabe-se que as partículas de Nb₂O₅ são formadas por feixes com dimensões nanométricas de tal forma que a resolução SEM, para ampliação de 8000 vezes, não permitiu identificar com clareza a morfologia destes. Considerando apenas as imagens observadas em MEV, é possível classificar os aglomerados de óxidos presentes nas amostras como extremamente finos e com interfaces preponderantemente difusas principalmente nas amostras com 10% de Nb₂O₅.

Observou-se que à medida que a deformação por cisalhamento aumenta, os tamanhos dos aglomerados de óxidos diminuem gradualmente promovendo uma distribuição mais uniforme. Isto pode ser visto comparando as Figuras 5.5(f) com 5 voltas e 5.6(f) com 10 voltas, ambas com 10% de Nb₂O₅. É evidente que a amostra com 10 voltas promoveu um decréscimo acentuado dos aglomerados de óxidos de tal forma que as imagens apresentam essencialmente Nb₂O₅ com aspecto difuso. Análises realizadas nas proximidades dos aglomerados não detectaram trincas na matriz metálica.

5.3.2. Propriedades mecânicas dos nanocompósitos Al-Nb₂O₅

Os efeitos da adição de nanofios de Nb₂O₅ na matriz de alumínio comercial puro sobre os valores de microdureza Vickers para 5 e 10 voltas são apresentados nas Figuras 5.7 e 5.8, respectivamente. A microdureza do disco de alumínio comercial puro processado por HPT atingiu o nível de saturação em cerca de 80 Hv após 5 voltas (linha com círculos pretos nas Figuras 5.7 e 5.8). Os maiores valores de dureza encontrados na amostra podem estar associados à maior fração volumétrica de alumina.

Uma aumento significativo na microdureza Vickers foi obtido com a adição de nanofios de Nb₂O₅ na matriz de alumínio. O perfil de dureza de todos os NCMM exibiu maiores valores na periferia dos discos, o que é atribuído à maior deformação torcional nessa região em comparação com o centro. As amostras com apenas 0,5% e 1,0% de nanofios

exibiram durezas de aproximadamente 120 Hv após apenas 5 voltas por HPT. Isso está na faixa de dureza observada em compósitos com matriz de alumínio com uma fração muito maior da fase de outros tipos de reforços. Por exemplo, durezas máximas na faixa de 80 a 120 Hv foram reportados em Al-3% CNT [18], Al-5% CNT [78], Al-5% fulereno [14], Al-5% grafeno [16] e Al-10% Al₂O₃ [9], todos processados por HPT.

Os nanocompósitos reforçados com 5% e 10% em peso de Nb₂O₅ exibiram nas bordas durezas acima de 140 Hv após 5 voltas de HPT. O processamento posterior com 10 voltas (Figura 5.8) promoveu um ligeiro aumento na dureza dos nanocompósitos com 0,5 a 5% de nanofios. No entanto, a amostra com 10% em peso de nanofios exibiu um aumento expressivo na dureza para 190 Hv na borda do disco. Isto é marcadamente maior do que os valores reportados para nanocompósitos com matriz de alumínio puro com esta mesma concentração da fase de reforço.

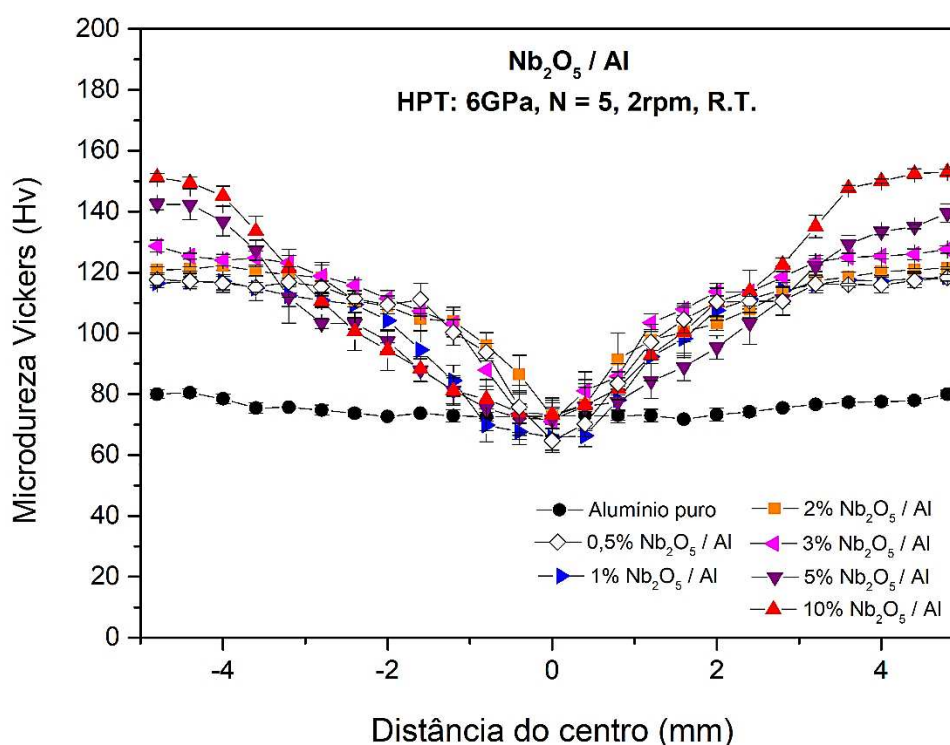


Figura 5. 7 - Perfis de microdureza dos nanocompósitos de Al - Nb₂O₅ processados por HPT com concentração variável de Nb₂O₅ (0,5%, 1%, 2%, 3%, 5% e 10% em peso) após 5 voltas.

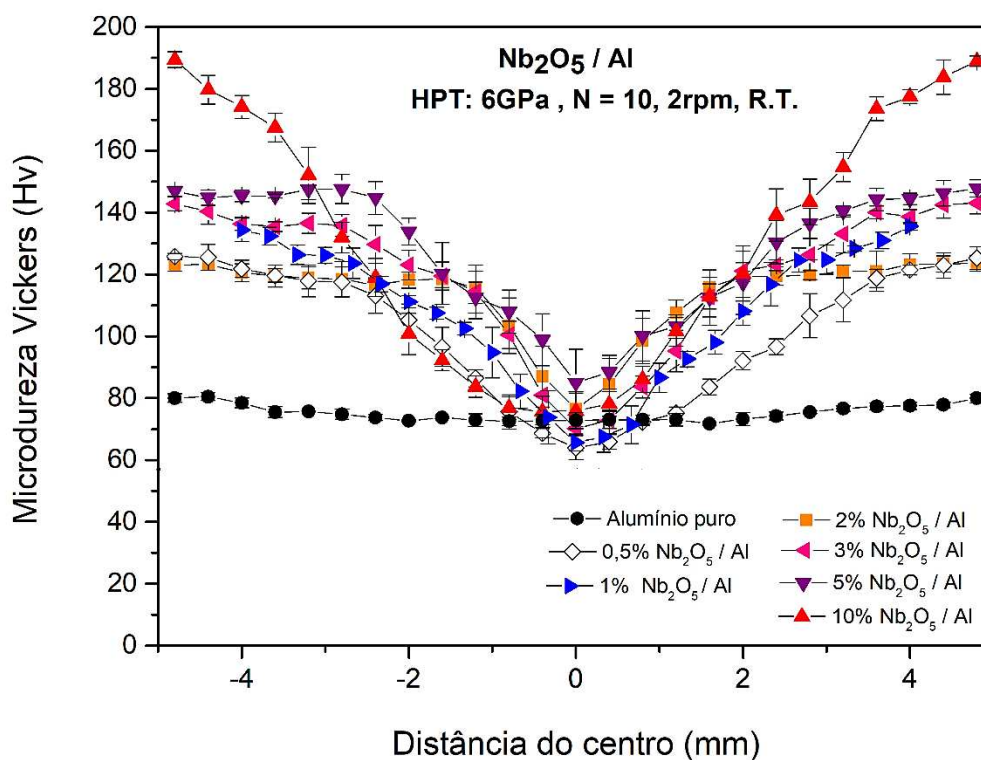


Figura 5. 8 - Perfis de microdureza dos nanocompósitos de Al - Nb₂O₅ processados por HPT com concentração variável de Nb₂O₅ (0,5%, 1%, 2%, 3%, 5% e 10% em peso) após 10 voltas.

5.3.3. Microestrutura dos nanocompósitos Al - Nb₂O₅

Para entender as origens desses valores de dureza, a estrutura de interface hierárquica do nanocompósito Al - Nb₂O₅ com 10% em peso de Nb₂O₅ processado por HPT foi investigada usando microscopia eletrônica de transmissão por varredura (STEM) corrigida por aberração equipada com detectores de campo claro (BF) e campo escuro anular de alto ângulo (HAADF). O HAADF-STEM fornece imagens de alta resolução onde o contraste da imagem está relacionado ao número atômico local (Z) [79,80]. Como resultado, as regiões da amostra com elementos mais pesados (Nióbio: Z = 41) tendem a ser mais brilhantes do que as regiões com elementos mais leves (Alumínio: Z = 13 e Oxigênio: Z = 8) Por outro lado, a geração de imagens de campo claro também está relacionada ao contraste Z, mas com um contraste inverso, em que componentes mais pesados aparecem como regiões escuras e componentes leves como regiões brilhantes. No entanto, a imagem BF também é significativamente influenciada pelos

efeitos de difração, onde o contraste da imagem deve ser analisado considerando-se os dois efeitos: contraste Z e difração. As Figuras 5.9 e 5.10 exibem o BF típico e as imagens HAADF-STEM correspondentes aos nanocompósitos Al - Nb₂O₅ com 10% em peso de Nb₂O₅ processados por HPT após 5 e 10 voltas, respectivamente.

As imagens BF-STEM do nanocompósito Al - Nb₂O₅ com 10% em peso de Nb₂O₅ após 5 rotações revelam grãos levemente alongados exibindo aproximadamente 100 nm de comprimento e 60 nm de largura (Figura 5.9a). Um contraste de difração não homogênea causado pela alta densidade de deslocações é notado dentro dos grãos, especialmente próximo às aglomerações de partículas de Nb₂O₅ (Figura 5.9a). Após 10 voltas de HPT, as imagens BF-STEM (Figuras 5.10a e 5.10c) mostram grãos com aproximadamente o mesmo tamanho que no estado de deformação anterior e uma redução considerável na densidade de deslocações.

As imagens HAADF-STEM do nanocompósito Al - Nb₂O₅ com 10% em peso de Nb₂O₅ mostraram que a morfologia original da fase de reforço (i.e, finos nanofios) mudou para emaranhados de partículas fragmentadas após 5 voltas de HPT, formando aglomerados variando de dezenas a centenas de nanômetros (regiões claras na Figura 5.9 (b,d,f)). Um número maior de voltas HPT levou a uma desaglomeração parcial das fases de reforço com uma distribuição mais uniforme na matriz de alumínio (Figura 5.10). Além disso, essas imagens fornecem evidências de segregação de átomos pesados para as deslocações, contornos de grãos e contornos de subgrãos, conforme indicado pelas setas na Figura 5.9.

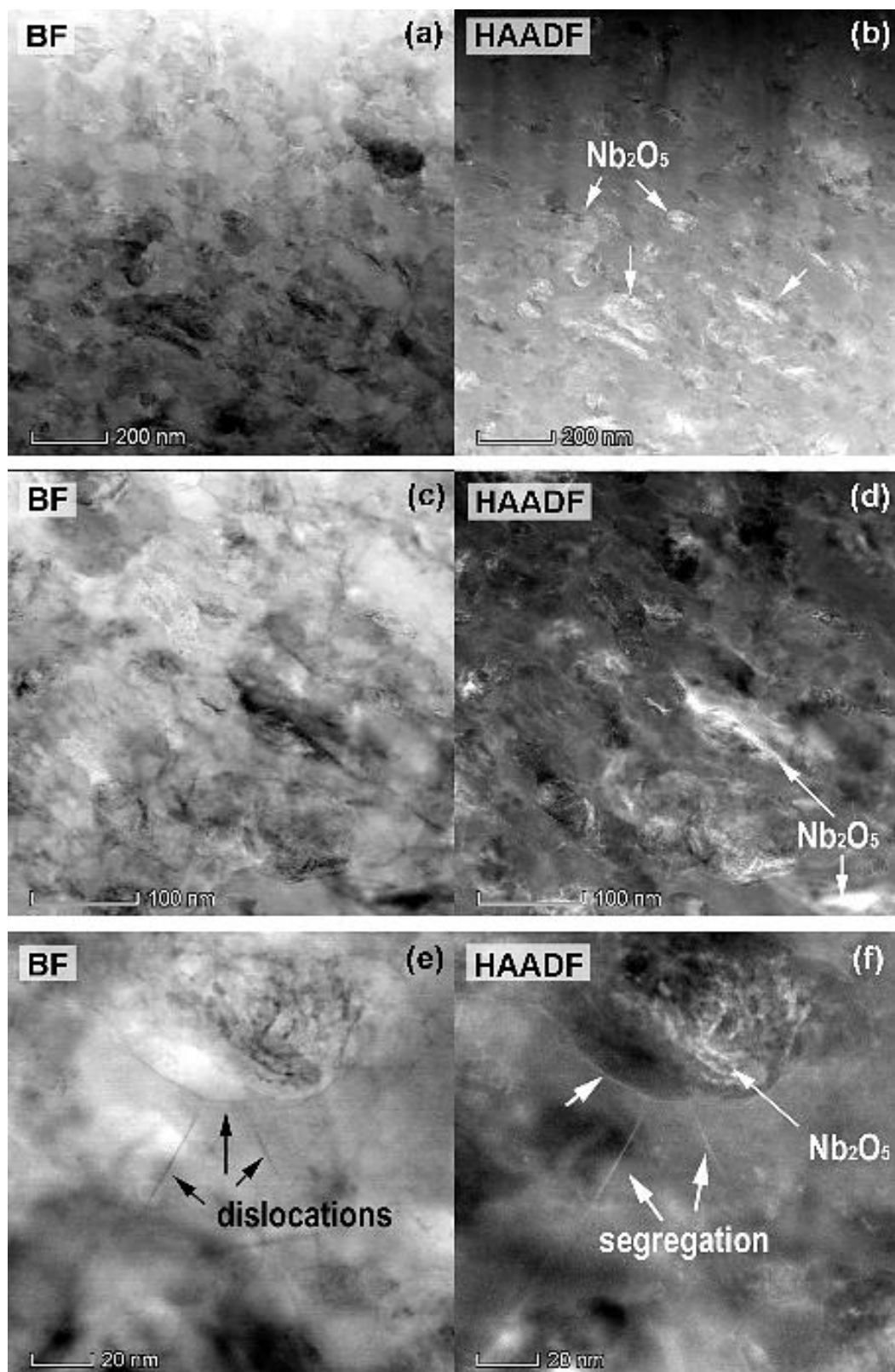


Figura 5. 9 - BF-STEM (esquerda) e suas imagens HAADF-STEM correspondentes (direita) do nanocompósito de Al-Nb₂O₅ com 10% de Nb₂O₅ em peso após 5 voltas processadas por HPT. As evidências de segregação de átomos pesados (Nb) para defeitos cristalinos (deslocações) são indicadas por setas brancas nas imagens de HAADF e por setas pretas nas imagens de BF-STEM.

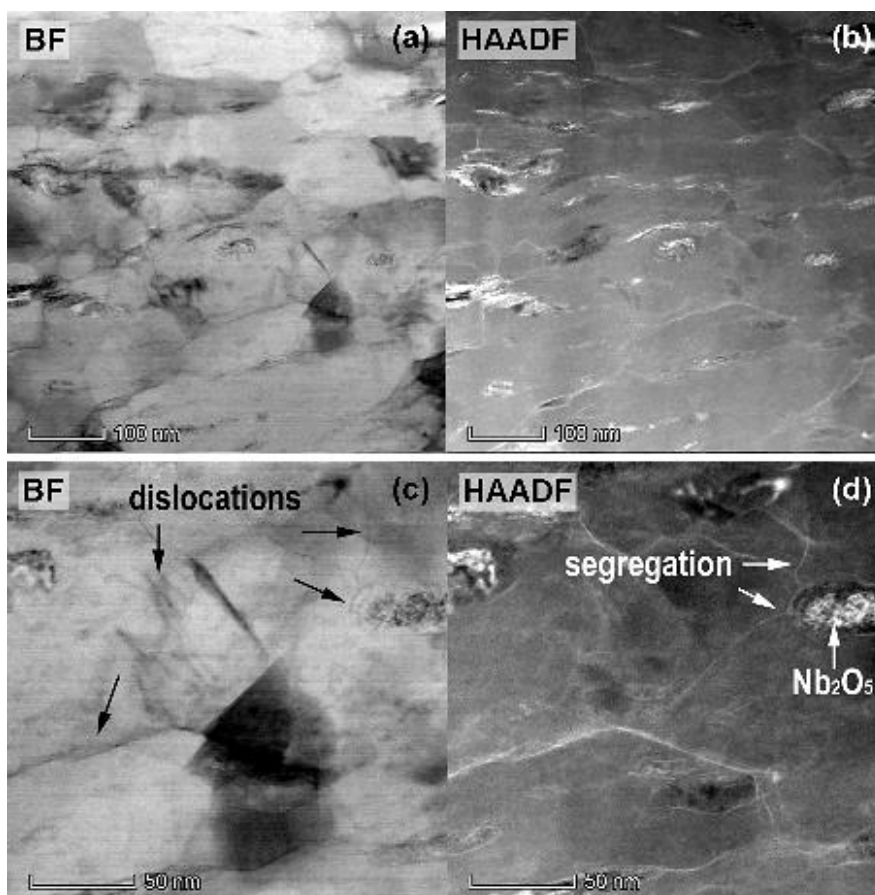


Figura 5. 10 - BF-STEM (esquerda) e suas imagens HAADF-STEM correspondentes (direita) do nanocompósito de Al-Nb₂O₅ com 10% de Nb₂O₅ em peso após 10 voltas processadas por HPT. As evidências de segregação de átomos pesados (Nb) para defeitos cristalinos (deslocações) são indicadas por setas brancas nas imagens de HAADF e por setas pretas nas imagens de BF-STEM.

As Figuras 5.11 e 5.12 mostram dois exemplos de mapeamentos elementais STEM-EDS com a composição geral das fases de reforço e segregações formadas no nanocompósito Al - Nb₂O₅ com 10% em peso de Nb₂O₅ processado por HPT após 10 voltas. Estes mapas químicos confirmam que os átomos de Nb e O (Figura 5.11(c,d)) e (Figura 5.12(d,e)) estão uniformemente distribuídos nos agregados da fase de reforço. Mesmo assim, uma inspeção detalhada na Figura 5.12 revela a presença de oxigênio sobreposto ao alumínio na superfície externa deste agregado (indicados por 1 e 2 na Figura 5.12) formando uma camada de poucos nanômetros de espessura na interface Al - Nb₂O₅. Estes resultados demonstram que os aglomerados de Nb₂O₅ não desapareceram completamente após o processamento. Apenas as superfícies dos aglomerados sofreram redução pelo alumínio induzidos por deformação mecânica.

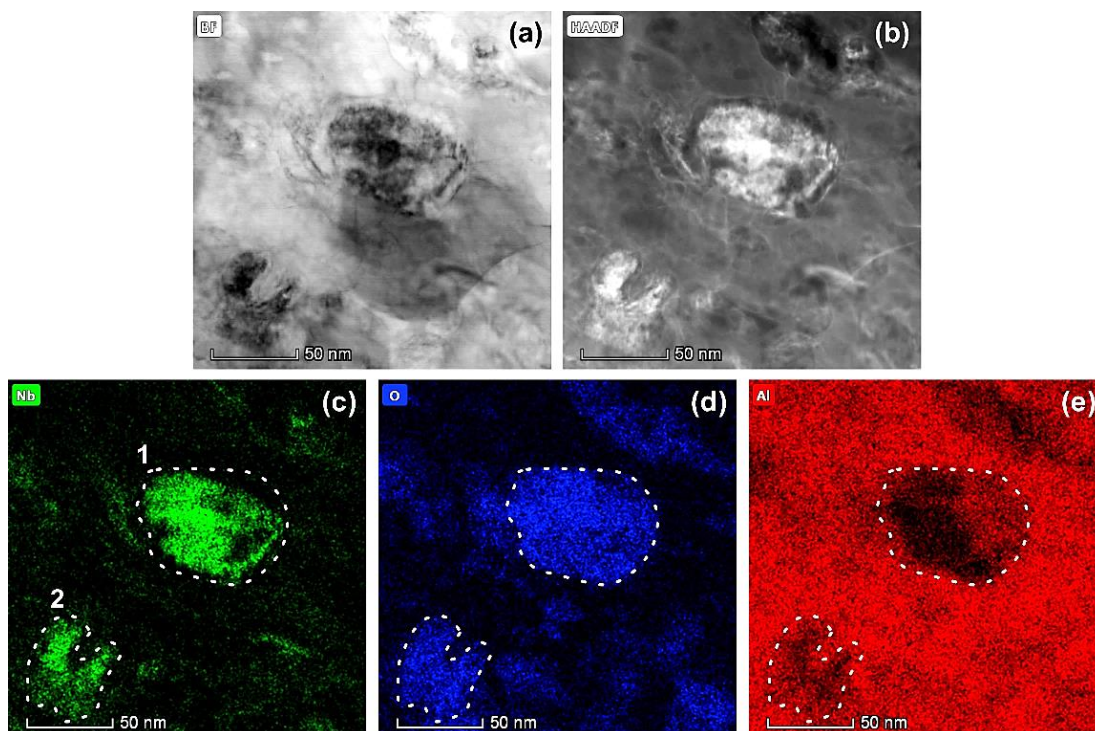


Figura 5.11 - Imagens BF-STEM (esquerda) e HAADF-STEM correspondentes (direita) e mapeamentos elementais de EDS das aglomerações de Nb₂O₅ formadas nos nanocompósitos de Al - Nb₂O₅ com 10% de Nb₂O₅ em peso após 10 voltas processadas por HPT, mostrando Nb (verde), O (azul) e Al (vermelho).

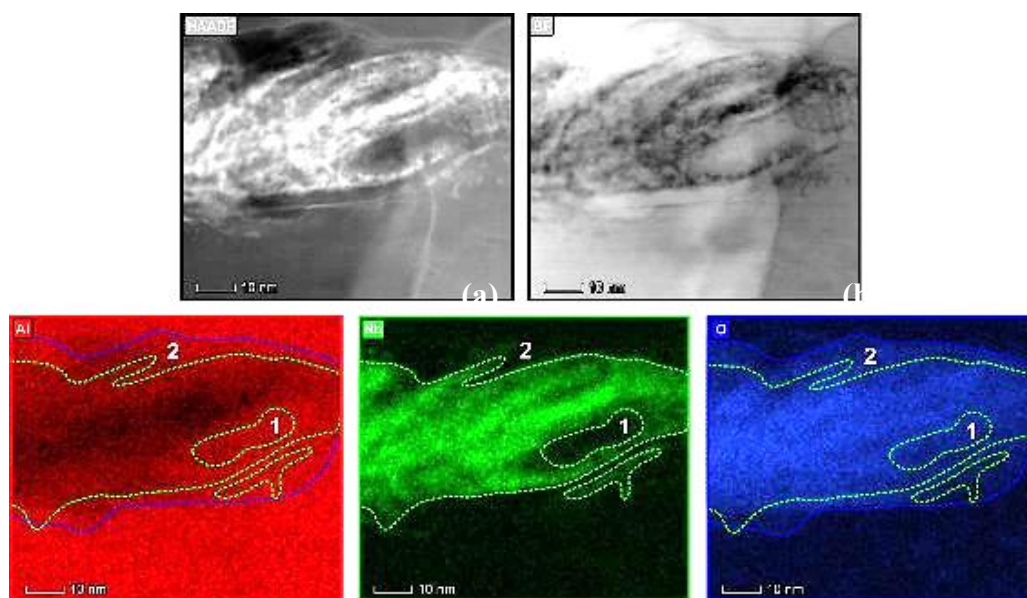


Figura 5.12 - Imagens STEM e os mapeamentos elementares STEM-EDS correspondentes de uma aglomeração representativa do nanocompósito de Al-10%Nb₂O₅ após 10 voltas de HPT, mostrando Al (c), Nb (d) e O (e). As regiões indicadas por 1 e 2 mostram claramente Al sobreposto a O; a presença de nióbio não é detectada nessas regiões. As linhas verde e azul delimitam as regiões rica em Nb e rica em O, respectivamente.

O processo de redução do Nb₂O₅ induzido por deformação mecânica promoveu a formação de uma camada de Al₂O₃ envolvendo o Nb₂O₅ remanescente estruturando uma hierarquia na interface passando de Nb₂O₅-Al para Nb₂O₅-Al₂O₃-Al com Nb metálico na interface Al-Al₂O₃. Esta nova estrutura de interface é mostrada na Figura 5.13.

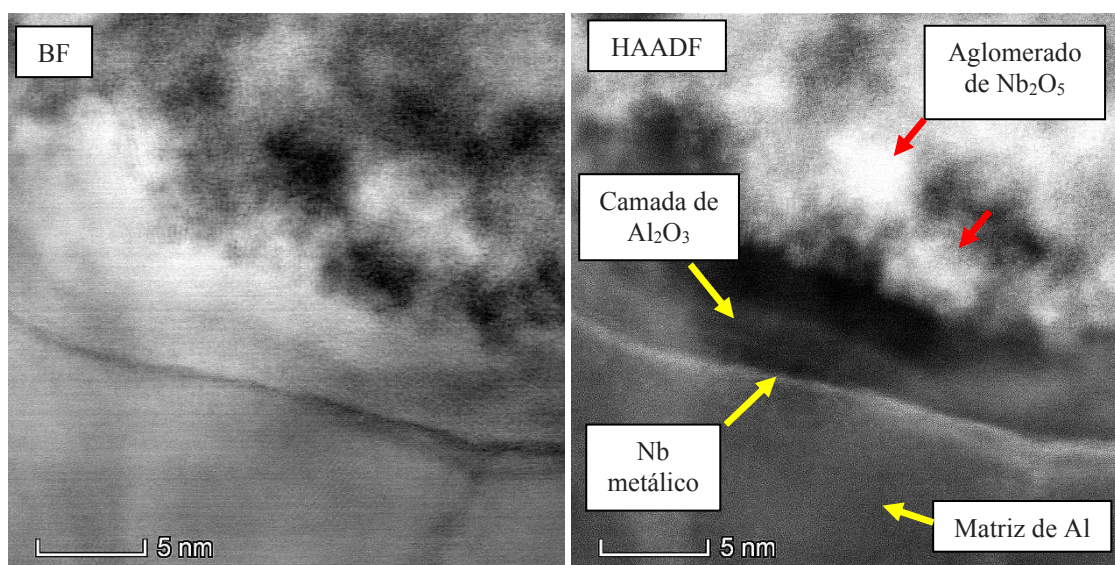


Figura 5. 13 - Imagem BF-STEM (esquerda) e HAADF-STEM correspondente (direita) revelando a formação de camada de Al₂O₃ entre o Nb₂O₅ e a matriz de alumínio.

Os mapeamentos elementais obtidos no STEM por EDS das estruturas longas e finas formadas durante o processamento por HPT são exibidos na Figura 5.14. Estes mapeamentos revelam que essas estruturas são constituídas de nióbio metálico, sem oxigênio sobreposto ao sinal de Nb. Esta informação confirma assim a redução do Nb₂O₅ pelo alumínio induzido por deformação mecânica imposta na temperatura ambiente ($3 \text{ Nb}_2\text{O}_5 + 10\text{Al} \rightarrow 6\text{Nb} + 5\text{Al}_2\text{O}_3$). A espessura dessas estruturas é de cerca de 5 nm, o que equivale a aproximadamente 15 camadas atômicas de nióbio.

As imagens HAADF-STEM mostradas na Figura 5.15 (a e b) confirmam que essas estruturas podem ser atribuídas ao nióbio metálico. Este padrão STEM de alta resolução com 2,34 Å de espaçamento de rede pode ser inequivocamente indexado aos planos de

rede Nb (110). A Figura 5.15(b) também indica a formação de pequenas nanopartículas de Nb com tamanho menor que 2nm.

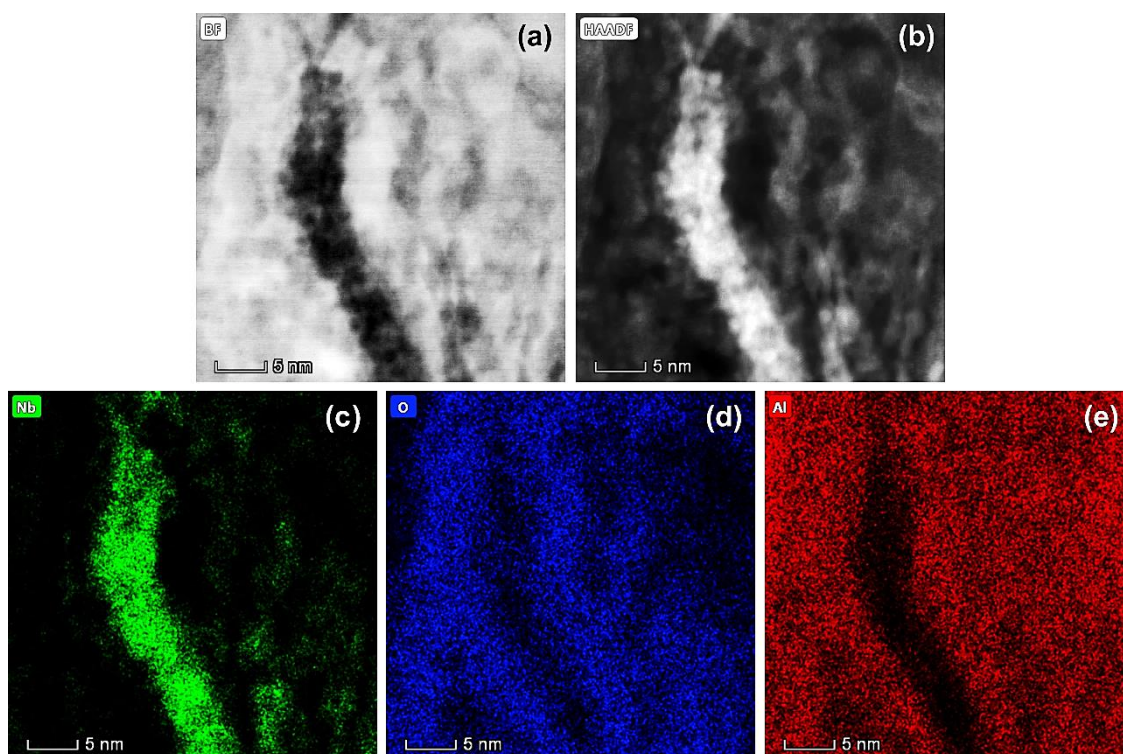


Figura 5. 14 - Imagem BF-STEM (acima esquerda) e HAADF-STEM correspondente (acima direita) e mapeamentos elementais de EDS revelando a segregação de átomos de Nb ao longo de defeitos planares do nanocompósito Al - Nb₂O₅ com 10% de Nb₂O₅ em peso processados por HPT após 5 volta de HPT.

Além disso, as imagens HAADF e BF-STEM, mostradas na Figura 5.15 (c e d), exibem uma camada de segregação de nióbio com aproximadamente 1,5 nm de espessura ao longo de um contorno de grão de alto ângulo (contorno de subgrão). A partir da Figura 5.15(d) pode-se observar que estes subgrãos de alumínio isentos de defeitos estão orientados em diferentes posições cristalográficas.

O padrão correspondente da transformada rápida de Fourier (FFT) pode ser indexado a planos treliçados de alumínio (200) e (111). Esta informação sugere que, apesar da presença de uma camada de Nb, os subgrãos de Al estão relacionados por uma orientação cristalográfica ao longo do eixo da zona [011].

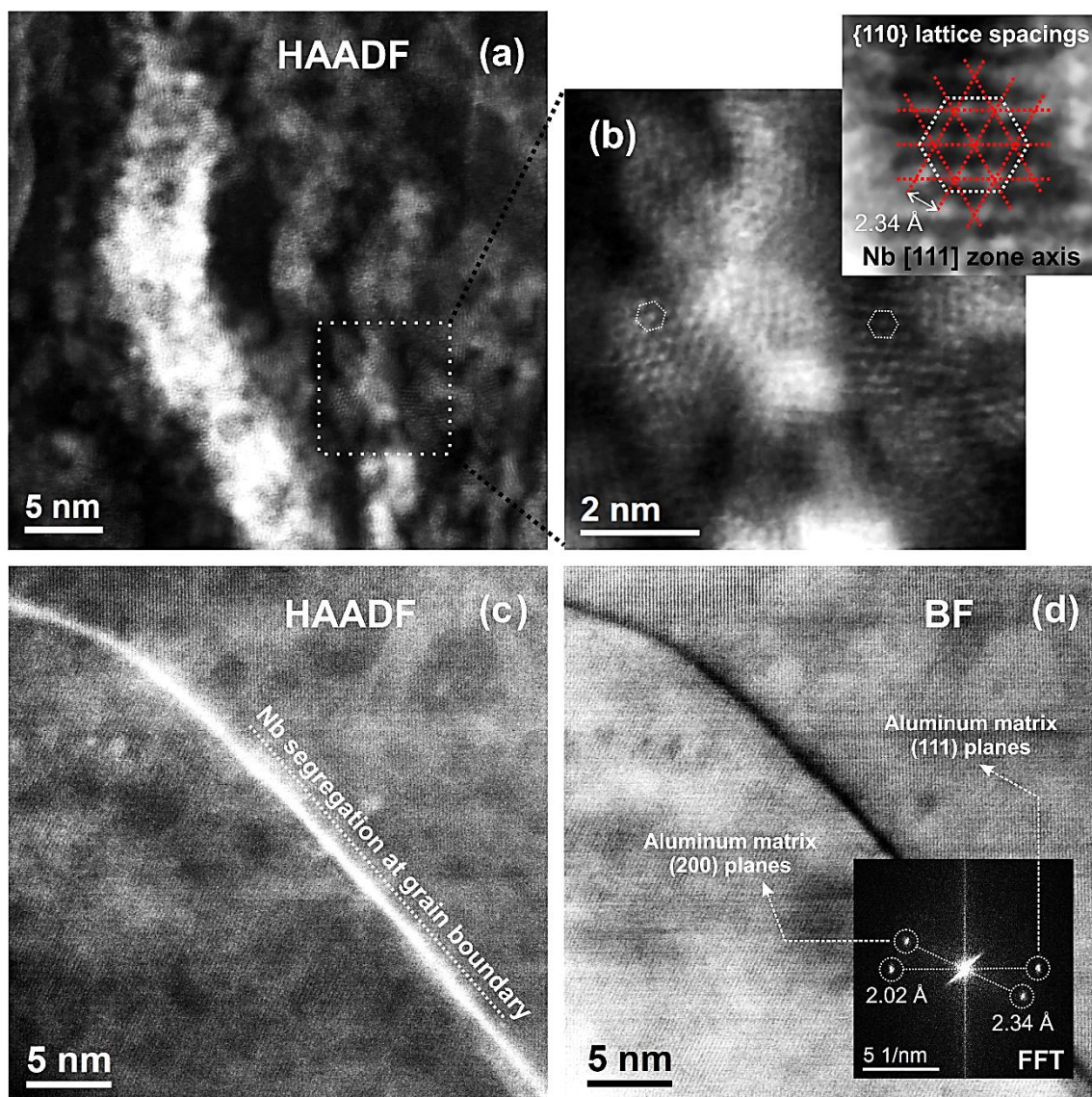


Figura 5. 15 - Microestrutura do nanocompósito de Al - Nb₂O₅ com 10% de Nb₂O₅ em peso após 10 voltas processadas por HPT. Imagem HAADF-STEM exibindo a formação e segregação de nióbio no contorno de grão em escala nanométrica (a) e uma imagem ampliada da região marcada em (a) e o padrão FFT correspondente (b). Imagens HAADF e BF-STEM (c e d, respectivamente) mostrando a segregação de nióbio ao longo dos limites dos subgrãos.

5.4. DISCUSSÃO

5.4.1. Redução aluminotérmica do Nb₂O₅ e segregação do nióbio

A redução aluminotérmica do Nb₂O₅ seguida de difusão do nióbio para os defeitos lineares e planares, em detrimento da formação de compostos intermetálicos de nióbio, é discutida em termos de fatores termodinâmicos e cinéticos. Parte do diagrama de equilíbrio do sistema Al-Nb é mostrado na Figura 5.16. Termodinamicamente, Al puro e o composto intermetálico Al₃Nb são as fases estáveis em temperatura ambiente no sistema Al-Nb [81,82]. A entalpia de formação de Al₃Nb a 298 K é -121 kJ / mol [83] e o calor de reação da redução aluminotérmica do Nb₂O₅ é -890 kJ / mol [84]. De Lazzari *et al.* [85] realizaram experimentos de moagem de alta energia dos pós de Al e Nb₂O₅ por 45, 75 e 120 minutos a 298 K. A difração de raios X das misturas moídas detectou a presença de Al₂O₃ e Nb, como resultado da redução aluminotérmica do pentóxido de nióbio, somente após 75 minutos. Reação em estado sólido também foi relatada em um compósito de Al-50% Ni durante processamento por HPT, levando à formação do nanocompósito Al₃Ni₂ - Ni [84].

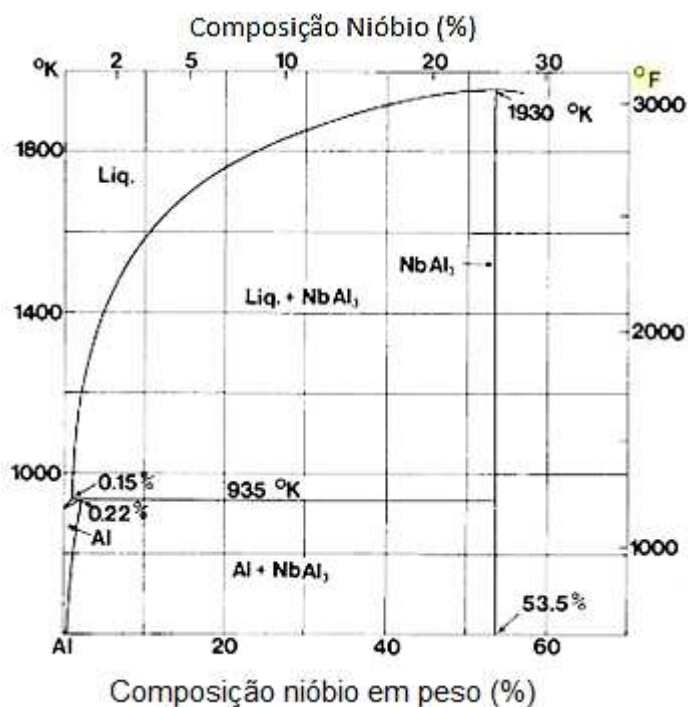


Figura 5. 16 - Diagrama de fase binário Al-Nb (Adaptado e traduzido de [82])

Portanto, é importante discutir a razão pela qual o Al₃Nb não se forma durante a torção de alta pressão à temperatura ambiente. Isso pode ser explicado pela cinética de difusão no sistema Al-Nb e pelo aumento do limite de solubilidade do Nb na matriz de Al

devido ao aumento do número de defeitos cristalinos provocados pela deformação plástica induzida. Em um trabalho anterior [81], esta cinética de difusão para a formação de Al₃Nb foi estudada por Ogurtani mergulhando uma barra de nióbio puro com diâmetro de 10mm dentro do alumínio líquido (99,999% de pureza) no intervalo de temperatura entre 800 a 1300°C em tempos variados. Estimou-se tanto a energia de ativação quanto o fator pré-exponencial, que correspondem a -152,7 kcal.mol⁻¹ e 5,4 cm².s⁻¹, respectivamente. A espessura da fase Al₃Nb na superfície da barra de nióbio obedeceu a relação:

$$x \propto \sqrt{Dt} \quad (7)$$

onde x é a espessura da fase Al₃Nb, D é o coeficiente de difusividade e t é o tempo. O coeficiente de difusividade foi calculado considerando a relação de Arrhenius:

$$D = D_0 \cdot e^{-Q/RT} \quad (8)$$

onde D é o coeficiente de difusividade, D₀ é o fator pré-exponencial, Q é a energia de ativação, R é a constante dos gases (8,314 J/mol.K) e T é a temperatura Kelvin.

Considerando estes parâmetros relatados no trabalho [81], estima-se que o coeficiente de difusividade do Nb na matriz de Al à temperatura ambiente (30°C) esteja na ordem de grandeza aproximada de 10⁻³⁰, enquanto que a 1000°C é de aproximadamente 10⁻¹⁰. A partir destes resultados, observa-se que o coeficiente de difusividade do Nb na matriz de Al à temperatura ambiente é extremamente baixo onde se pode inferir que a formação do intermetálico Al₃Nb a baixas temperaturas é possível, porém, é um processo que demandará dezenas de anos. Tal fenômeno explica a ausência desta fase na amostra tendo em vista que o tempo de processamento por HPT durou apenas 300 s.

No entanto, embora válida, a análise relatada anteriormente não considera o processo HPT, ou seja, não considera o efeito da pressão aplicada, do volume molar das fases presentes na amostra nem o efeito do aumento de temperatura provocado pelo atrito

durante o processamento. Esta nova abordagem foi relatada em trabalho anterior [86] onde os pesquisadores estudaram as reações no estado sólido de uma amostra composta por meio disco de alumínio e meio disco de cobre processadas por HPT cujo coeficiente de difusão específico para o processo de HPT deve ser calculado segundo a equação:

$$D = D_0 \cdot e^{\left(-\frac{Q+PV_F}{RT}\right)} \quad (9)$$

onde P é a pressão aplicada em GPa e V_F o volume de ativação molar em m³/mol. Considerando os parâmetros referentes às fases envolvidas, foi mostrado que o coeficiente de difusão estimado utilizando as equações (7) e (8) é 10¹² a 10²² vezes maior do que o coeficiente de difusão calculado segundo a equação (9) o que revela que a aplicação de 6 GPa de pressão no processo HPT reduz o coeficiente de difusividade aproximadamente 5x10⁶ vezes.

Trabalhos anteriores [86,87] monitoraram a variação da temperatura durante o processamento HPT com o posicionamento de termopares nas bigornas a 10mm das superfícies dos corpos de prova. Os resultados revelaram que o aumento de temperatura provocado pelo atrito não ultrapassa 70°C e que esta variação não é suficiente para promover as reações no estado sólido.

Por outro lado, o efeito dos esforços de cisalhamento promove uma maior densidade de defeitos estruturais como lacunas, contornos de grãos e subgrãos que por sua vez diminuem a barreira de energia para o processo de difusão. É importante ressaltar que este estudo demonstrou a segregação de solutos para os defeitos lineares e planares que ocorreu durante o processamento por HPT. A presença de um átomo de Nb (raio atômico: 0,198 nm) em uma matriz de Al (raio atômico: 0,125 nm) leva a uma deformação compressiva no reticulado cristalino com forte tendência a segregar em locais defeituosos, minimizando a deformação elástica [18]. Outro fator que influencia a segregação de solutos é o aumento de mais de 1 ordem de grandeza nos coeficientes de interdifusão para materiais severamente deformados. Em materiais processados por deformação plástica severa, a alta densidade de defeitos (contornos de grãos, deslocamentos e lacunas) reduz a barreira de energia para difusão [83]. Elevadas taxas de

difusão nos caminhos de alta difusividade não permitem a concentração local de Nb e, portanto, a formação de Al₃Nb.

Os resultados sugerem que dois mecanismos ocorrem simultaneamente e competem entre si, o efeito isolado da pressão aplicada no HPT que diminui o coeficiente de difusividade do Nb na matriz de Al pela diminuição da densidade de lacunas e o efeito dos esforços de cisalhamento que aumenta o coeficiente de difusividade favorecido pelo aumento da densidade de defeitos na estrutura. Considerando que os contornos de grãos e subgrãos são vias de alta difusividade, os resultados sugerem que o efeito do esforço de cisalhamento na formação desses defeitos predomina substancialmente sobre o efeito da pressão isoladamente o que explica a alta difusividade no processo HPT.

5.4.2. Mecanismos de endurecimento

Como mostrado na Figura 5.8, as durezas observadas na borda do disco Al-10% Nb₂O₅ em peso processado por HPT após 10 voltas (190 Hv) são substancialmente mais altas do que aquelas observadas no disco de Al puro processado também por HPT (~ 80 Hv) e nos outros nanocompósitos com menor fração da fase de reforço. Acredita-se que os mecanismos de endurecimento que contribuíram para os altos valores encontrados nesses compósitos são principalmente o mecanismo de Hall-Petch, o mecanismo de Orowan, a segregação em nanoescala e o efeito da transferência de carga.

Primeiro, o tamanho de grão nanocristalino explica a elevada resistência da liga através da restrição da mobilidade das deslocações, conforme descrito pela relação Hall-Petch [84,88]. De acordo com o mecanismo de Orowan, quando uma discordância passa através das partículas de reforço, um laço de discordância residual é deixado em torno das partículas. Essa interação entre as nanopartículas duras e as deslocações tem se mostrado efetivas no sentido de contribuir significativamente para a resistência do compósito [89,90]. No entanto, espera-se que este mecanismo desempenhe um papel menor nos nanocompósitos atuais. A aglomeração da fase de reforço aumenta a distância média entre os nanofios de Nb₂O₅. Nanopartículas duras não foram observadas

no interior dos grãos e, portanto, espera-se que a principal barreira ao movimento das deslocações seja os contornos de grãos e subgrãos.

As análises estruturais e químicas atuais dos NCMM de Al-Nb₂O₅ usando HAADF-STEM forneceram evidências diretas de estruturas do tamanho de nanômetros consistindo de átomos de Nb nos contornos de grãos, subgrãos e outros defeitos [91]. Espera-se que a segregação intergranular do Nb metálico forneça a estabilização do crescimento de grãos [72] e o fortalecimento da ligação mecânica na interface [40], o último dificulta a nucleação de deslocações nos contornos de grãos [72]. Estudos anteriores também demonstraram que a segregação do soluto causa um aumento na tensão necessária para iniciar a deformação plástica pelo contorno de grão (deslizamento e rotação do contorno de grão) em metais nanocristalinos [92].

A forte ligação interfacial entre os reforços e a matriz desempenha também um papel crítico na resposta mecânica dos compósitos. Os atuais mapeamentos elementais STEM-EDS dos nanocompósitos confirmam uma reação interfacial entre o Nb₂O₅ e a matriz de Al durante o processamento por HPT. A redução aluminotérmica de Nb₂O₅ resultou na formação de uma nanocamada de Al₂O₃ na interface Al - Nb₂O₅. Com base na TEM de alta resolução, a interface Al - Al₂O₃ foi observada como sendo aquela que combina com os planos e direções compactados nas duas fases [93,94]. Portanto, a modificação da interface de Al - Nb₂O₅ para Al - Al₂O₃ - Nb₂O₅ supostamente levou a uma ligação interfacial aumentada e, portanto, uma transferência de carga efetiva da matriz de Al para Nb₂O₅ e Al₂O₃. Recentemente, whiskers de alumina foram sintetizados in situ em nanocompósitos de alumínio reforçado com nanotubos de carbono (CNTs) [95]. Foi relatado que a camada de Al₂O₃ formada nas paredes externas dos CNTs forneceu uma forte ligação interfacial, o que efetivamente promoveu a transferência de carga da matriz Al para os CNTs [95,96].

CAPÍTULO 6

6. Projetando nanocompósitos de alumínio ultra resistentes por processos mecanoquímicos severos

6.1. INTRODUÇÃO

É sabido que sistemas aeroespaciais e automotivos de alto desempenho exigem materiais com características altamente aprimoradas tais como resistência mecânica, resistência ao desgaste, resistência à altas temperaturas, ductilidade, tenacidade à fratura, resistência à fadiga etc. cujos valores devem ser tão elevados quanto possíveis enquanto outros parâmetros como custo e principalmente densidade devem ser minimizados [6]. Para atender à essas exigências, os compósitos de matriz metálica (MMCs), especialmente os compósitos com matriz de alumínio têm recebido especial atenção nos últimos anos por serem materiais estruturais leves com um vasto campo de aplicações nas indústrias automotivas, eletrônicas e aeroespaciais [97,98]. Nos últimos anos, diversos avanços foram observados no campo da metalurgia e no aprimoramento de técnicas e processos no sentido de obter os melhores resultados.

Os compósitos com matriz de alumínio reforçados com micro/nanopartículas de SiC, Al₂O₃, B₄C, TiB₂, ZrO₂, SiO₂ e grafite conseguem atender a essas exigências porque apresentam características microestruturais com propriedades mecânicas e físicas muito superiores em relação aos materiais não reforçados [6,97]. Neste contexto, o emprego das técnicas de deformação plástica severa (SPD) permitiu a obtenção de materiais ainda mais resistentes e tem sido intensamente aplicadas na produção de compósitos de matriz metálica porque permitem obter grãos ultrafinos com consequente aumento expressivo nas propriedades mecânicas [5]. A torção de alta pressão (HPT) é conhecida como uma técnica de deformação plástica severa (SPD) que, após intensa deformação por cisalhamento, consegue produzir materiais com grãos ultrafinos da ordem de micrometros até dezenas de nanometros. Além da aplicação em materiais maciços, o processo HPT permite também consolidar pós a granel para produzir nanocompósitos

de metal-cerâmica na temperatura ambiente [8,19,37,99]. Diversos trabalhos anteriores utilizaram tratamentos térmicos em amostras após processamento por HPT para melhorar a aplicabilidade desses materiais em componentes estruturais [100,101]. Geralmente é sabido que os tratamentos térmicos de recozimento em materiais deformados plasticamente conduzem, necessariamente, a uma redução nas propriedades mecânicas pela aniquilação dos defeitos da rede cristalina devido aos fenômenos de recuperação, recristalização e crescimento de grãos. Entretanto, em materiais com grãos ultrafinos e nanométricos, o tratamento de recozimento em temperaturas moderadas pode, contrariamente, induzir a um aumento nas propriedades mecânicas.

Trabalhos anteriores relataram este fenômeno em materiais processados por deformação plástica severa [52,53] e atribuíram tais resultados à relaxação das tensões e segregação de soluto para os contornos de grãos [53]. Embora haja diversos trabalhos utilizando reforços cerâmicos em matrizes de alumínio processados por HPT [51,98] não foram encontrados na literatura reforços à base de nanopartículas de Nb₂O₅ cujos estudos ainda se encontram em fase inicial. Por apresentar resultados promissores, há um vasto campo de investigação de outras propriedades no sentido de identificar o comportamento desse compósito.

6.2. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste estudo, pó de alumínio puro comercial (99,7%) com tamanho médio de 9,3 µm, doado pela Alcoa Aluminium S.A Company (Poços de Caldas – MG) foi misturado com dois tipos diferentes de pós de óxido de nióbio nanoestruturados (Nb₂O₅) sendo um na forma de nanobastões e outro na forma de nanofios. A composição química e uma imagem representativa do pó de alumínio puro comercial obtida por microscopia eletrônica de varredura (SEM) são mostrados na Tabela 1 e Fig. 6.1, respectivamente.

Tabela 1 - Composição química do pó de alumínio comercialmente puro (%)

Outros elementos	Si	Fe	Al
0,02	0,10	0,15	99,7

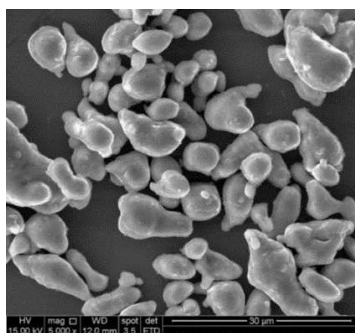


Figura 6. 1 - Imagem do pó de alumínio comercial obtida por microscopia eletrônica de varredura.

As fases de reforços, pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) nas formas de nanobastões e nanofios foram sintetizadas no Departamento de Química da UFMG. As Figuras 6.2(a) e 6.2(b) mostram as imagens dos nanobastões e nanofios de Nb_2O_5 , respectivamente, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

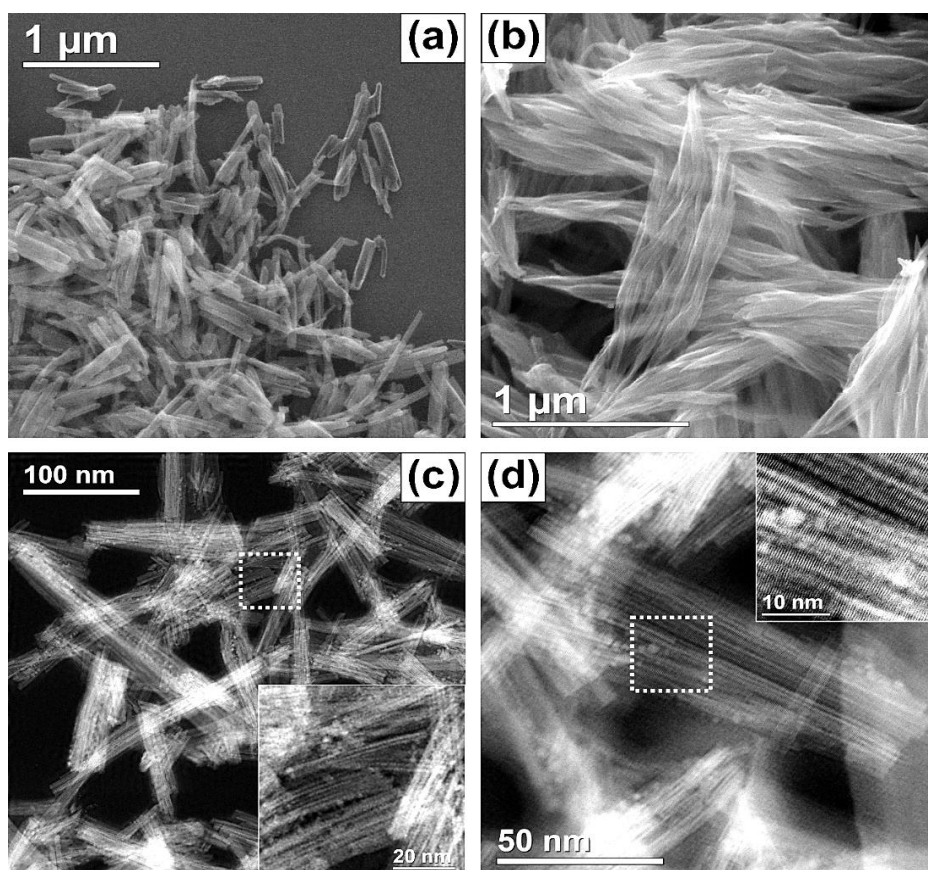


Figura 6. 2 - Imagens MEV (a) nanobastões e (b) nanofios de Nb_2O_5 . Os nanofios são encontrados principalmente formando agregados. Nas imagens HAADF-STEM dos feixes de nanofios (c e d) é possível identificar os nanofios individuais. As inserções mostram nanofios com largura uniforme de ± 3 nm e comprimento de ± 100 nm.

Os nanobastões se apresentam dispersos com comprimento variando de 200 a 400 nm e diâmetro aproximado de 40 nm. Os nanofios se apresentam principalmente na forma de agregados. As análises de HAADF-STEM realizadas sobre esses aglomerados permitiram identificar as estruturas individuais dos nanofios cujas dimensões revelaram diâmetro uniforme de ± 3 nm e comprimento de ± 100 nm conforme Figuras 6.2(c) e 6.2(d).

Foram processados dois tipos diferentes de nanocompósitos utilizando pós de alumínio puro reforçados com 10% em peso de Nb_2O_5 sendo um com nanobastões e outro com nanofios. Cada morfologia diferente de pentóxido de nióbio (fase de reforço) misturado com alumínio puro (fase matriz) foi colocado dentro de um tubo de vidro e misturado com o auxílio de um agitador tipo vórtex marca BIOMIX por 5 min. Após esta etapa, utilizando almofariz e pistilo, as misturas foram homogeneizadas mecanicamente até atingir coloração uniforme e ausência de qualquer traço visível da fase de reforço. Após a homogeneização, foram obtidos discos com diâmetro e espessura de 10 mm e 1,2 mm, respectivamente, através da compactação das misturas em prensa hidráulica à temperatura ambiente aplicando 5 t de pressão. Posteriormente, os discos pré-compactados foram processados por HPT à temperatura ambiente usando uma matriz quase-restrita [25,70] operando a uma pressão nominal de 3,8 GPa e rotação de 2 rpm sendo utilizado 10 voltas completas. O processamento por HPT foi realizado em uma prensa hidráulica do Departamento de Engenharia Metalúrgia da UFMG, com dispositivo projetado e adaptado exclusivamente para esse fim conforme Figura 6.3.

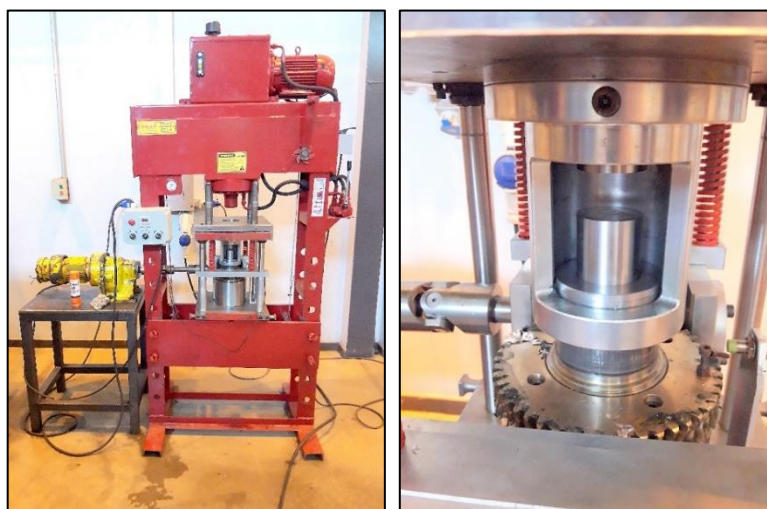


Figura 6. 3 - Prensa hidráulica e matriz quase-restrita utilizadas no processamento por HPT.

Para fins de comparação um disco de alumínio puro também foi processado por HPT nas mesmas condições. As superfícies dos discos foram lixadas e polidas até atingirem superfícies espelhadas utilizando papéis abrasivos Struers de 600 a 1200 e pasta de diamante de 9 a 1 μm . Medições de microdureza Vickers foram realizadas nas amostras consolidadas, aplicando uma carga de 100 gf durante 10 s em um Microdurômetro FUTURE-TECH FM-700 equipado com um indentador de diamante. As medidas foram realizadas ao longo do diâmetro dos nanocompósitos de Al-Nb₂O₅ considerando espaçamentos de 0,4 mm entre cada indentação.

Para fins de comparação, medidas de microdureza também foram realizadas nos discos de alumínio puro consolidados por HPT após 10 voltas. Para avaliar o comportamento à fluência e sensibilidade à taxa de deformação na temperatura ambiente, as amostras foram submetidas ao ensaio de dureza dinâmica em microdurômetro DUH – 211S, SHIMADZU, utilizando temperatura inicial de 23,3°C, velocidade de 10 mN/s, carga de 300 mN e tempo de 300s. Os dados de fluência foram obtidos pela conversão da dureza instantânea em tensão de fluxo e conversão da profundidade e tempo em taxa de deformação. Amostras dos nanocompósitos foram submetidas a tratamento térmico de recozimento por 1h nas temperaturas de 100, 150 e 200°C utilizando forno mufla Modelo FF300/88, marca FORNAÇO. Medições de microdureza Vickers também foram realizadas nas amostras tratadas termicamente.

A Figura 6.4 mostra um fluxograma esquemático do processo de produção das amostras por HPT. As microestruturas dos nanocompósitos foram caracterizadas usando imagens de microscopia eletrônica de transmissão de varredura (STEM) de alta resolução em um FEI Titan Themis Cubed (FEI Company), equipado com um corretor de sonda Cs e um Super-X EDS com quatro detectores de silício sem janelas e operado a 300kV. A observação STEM foi realizada na periferia dos discos processados por HPT. As amostras foram preparadas usando a estação de trabalho de feixe de íons focalizados equipado com feixe duplo - Quanta FEG 3D FEI (Fig. 6.5).

Considerando que o processamento por HPT promove a formação de grãos de tamanho nanométrico, optou-se por realizar a análise dos tamanhos de grãos utilizando o programa ImageJ através das imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão. Para identificar a ocorrência de transformações de fase, análises

termogravimétricas foram realizadas no nanocompósito com nanobastões em um equipamento SDT Q600 - TA Instruments usando cadinho de alumínio sem tampa, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e uma taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

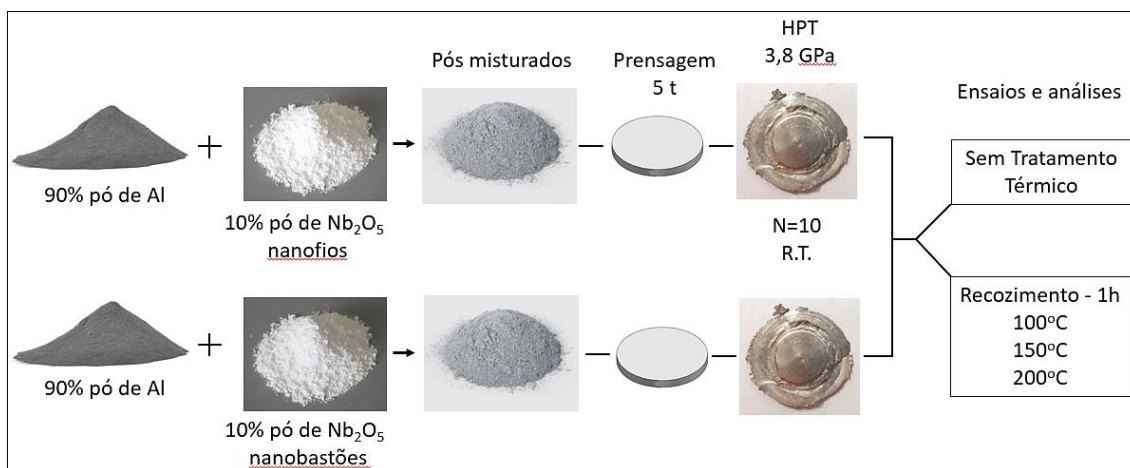


Figura 6.4 - Fluxograma de preparação e obtenção das amostras de HPT.

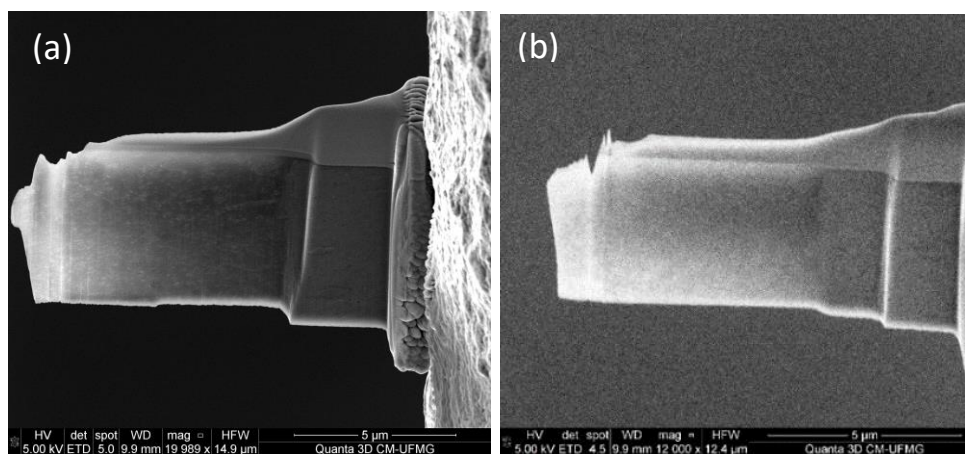


Figura 6.5 - Amostras afinadas por desbaste preparadas usando a estação de trabalho de feixe de íons focalizados equipado com feixe duplo - Quanta FEG 3D FEI. (a) nanocompósito com nanobastões. (b) nanocompósito com nanofios.

6.3. RESULTADOS

6.3.1. Propriedades mecânicas dos nanocompósitos Al - Nb₂O₅

A adição de nanobastões e nanofios de Nb₂O₅ nas matrizes de alumínio comercial puro e seu efeito sobre os valores de microdureza processados por HPT após 10 voltas são apresentados na Figura 6.6.

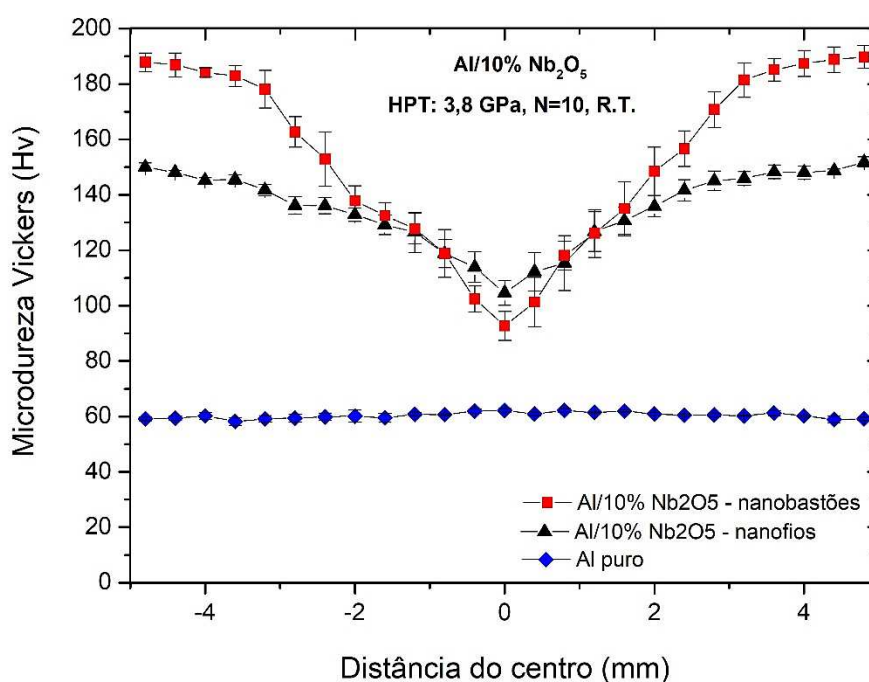


Figura 6. 6 - Perfis de microdureza dos nanocompósitos de Al - Nb₂O₅ processados por HPT com 10% de Nb₂O₅ em peso após 10 voltas.

O alumínio puro comercial atingiu o nível de saturação por volta de 60 Hv. Trabalhos anteriores utilizando pós de alumínio puro reportaram durezas variando de 40 a 50 Hv [14,25,29,102]. Essas variações de dureza no alumínio puro estão associadas ao grau de pureza do metal e às variações da fração volumétrica de alumina presente nas superfícies das partículas de alumínio. Embora os reforços de Nb₂O₅ apresentem tamanhos nanométricos e morfologias semelhantes, observa-se uma diferença acentuada na resposta dos nanocompósitos com nanobastões em relação aos nanocompósitos com

nanofios. Os resultados revelaram que 10 voltas não foram suficientes para a saturação dos níveis de dureza de nenhum dos nanocompósitos. O perfil de dureza do nanocompósito com nanobastões exibiu uma dureza máxima de 188 Hv na extremidade do disco devido à maior tensão de cisalhamento imposta, valor muito superior ao nanocompósito com nanofios que atingiu dureza máxima de 150 Hv. Em relação ao alumínio puro também processado por HPT, observou-se que as adições de 10% de Nb₂O₅ nanoestruturados promoveram um aumento de dureza excepcional nas matrizes de alumínio, aumento este de 3,1 vezes para o nanocompósito com nanobastões e 2,5 vezes para o nanocompósito com nanofios. Trabalho anterior [103] utilizando também nanofios de Nb₂O₅ e parâmetros iguais de processamento exibiu valores muito semelhantes, porém, com pressão de 6 GPa.

Os comportamentos dos nanocompósitos com nanobastões e nanofios quando submetidos ao tratamento térmico de recozimento por 1 hora utilizando temperaturas de 100, 150 e 200°C são exibidos nas Figuras 6.7 e 6.8, respectivamente. Para efeito de comparação, nas mesmas figuras observa-se o comportamento do alumínio puro também processado por HPT, porém, sem tratamento térmico.

Os resultados para o nanocompósito com nanobastões exibiram aumento gradativo nos níveis de dureza na temperatura de recozimento de 100°C sendo que este aumento inicia a partir de 1,6 mm do centro do disco e progride acentuadamente até atingir valores excepcionais da ordem de 290 Hv na extremidade. Este valor é aproximadamente 1,6 vezes maior se comparado com o nanocompósito sem tratamento térmico e notadamente 5 vezes maior em relação ao alumínio comercial puro também processado por HPT. Trabalhos anteriores também reportaram aumento de dureza em materiais processados por HPT quando submetidos ao tratamento de recozimento [52–54,104].

Em relação ao tratamento a 100°C, os tratamentos de recozimento a 150 e 200°C revelam queda progressiva nos níveis de dureza. No entanto, considerando o processamento sem tratamento térmico como referência, observa-se que a 150°C as durezas também aumentam a partir de 3,6 mm do centro do disco atingindo 260 Hv na extremidade. À 200°C as durezas aumentam a partir de 4,4 mm do centro do disco atingindo 210 Hv na extremidade.

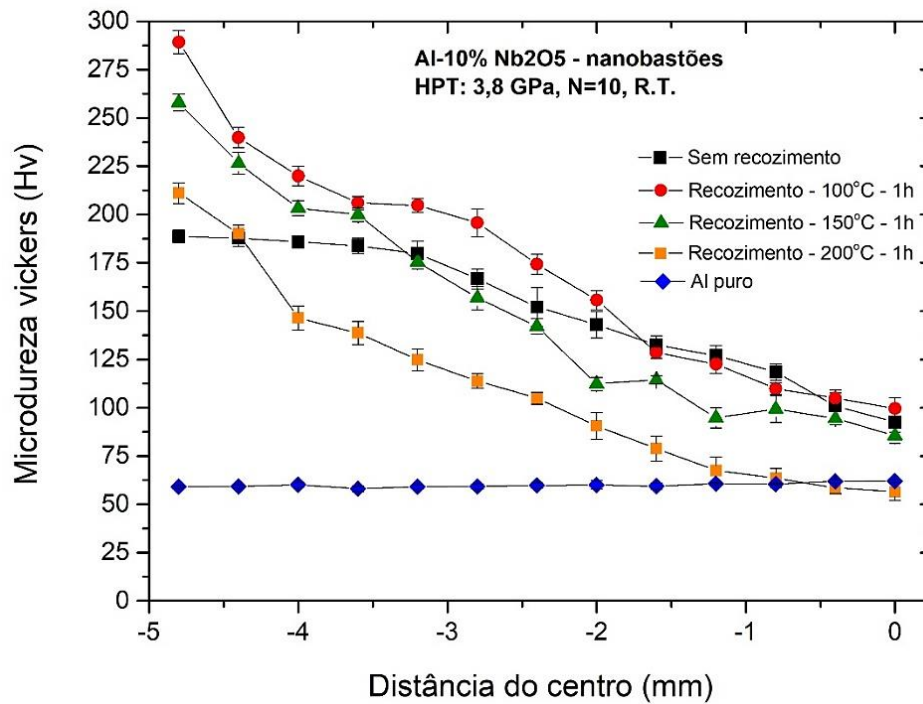


Figura 6. 7 - Perfis de microdureza dos nanocompósitos de Al-Nb₂O₅ na forma de nanobastões processados por HPT com 10% de Nb₂O₅ em peso após 10 voltas e recozidos por 1h em diferentes temperaturas.

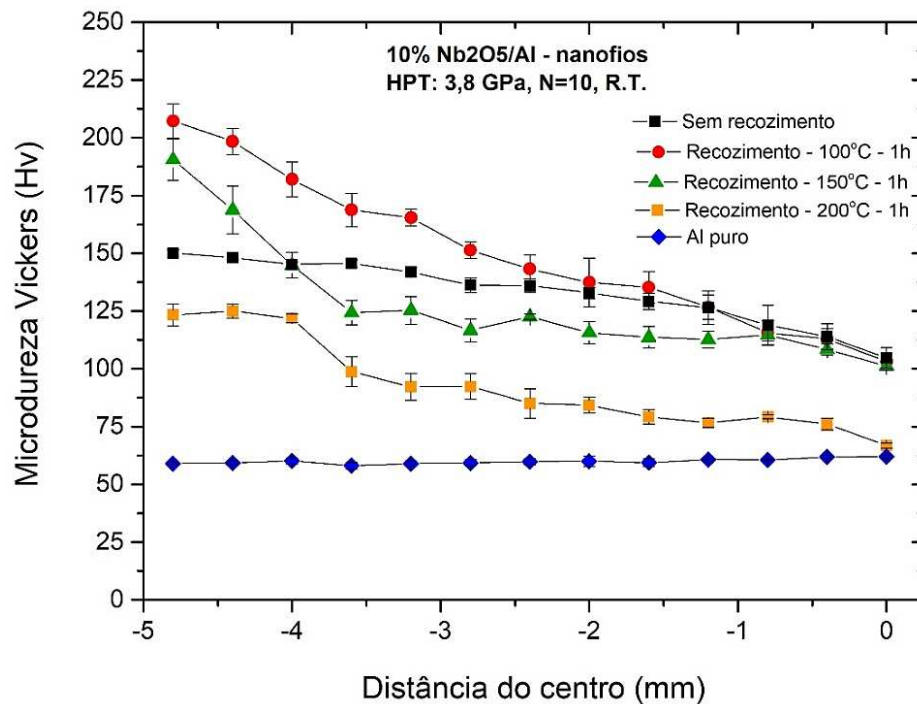


Figura 6. 8 - Perfis de microdureza dos nanocompósitos de Al-Nb₂O₅ na forma de nanofios processados por HPT com 10% de Nb₂O₅ em peso após 10 voltas e recozidos por 1h em diferentes temperaturas.

Comportamento semelhante também foi obtido no nanocompósito com nanofios. Em relação ao mesmo nanocompósito sem tratamento térmico, o recozimento a 100°C apresentou aumento progressivo de dureza principalmente a partir de 1,5 mm do centro do disco atingindo valores notáveis de dureza na extremidade da ordem de 210 Hv. Estes valores são 1,4 vezes maiores do que o mesmo nanocompósito sem tratamento térmico e 3,5 vezes maior do que o alumínio puro também processado por HPT. O perfil de dureza a 150°C revelou que a mesma ultrapassa os valores observados no mesmo nanocompósito sem tratamento térmico a partir de 4,5 mm em relação ao centro do disco. Observa-se também queda gradativa dos perfis de dureza em função do aumento das temperaturas de tratamento.

6.3.2. Sensibilidade à taxa de deformação

Foram realizados testes de dureza dinâmica nos dois nanocompósitos para avaliar as propriedades de fluência na temperatura ambiente após processamento por HPT com 10 voltas. As indentações foram realizadas próximas das extremidades dos discos com carga constante de 300 mN. Os resultados da profundidade de penetração do indentador ao longo do tempo são mostrados na Figura 6.9(a). Observa-se, para os dois compósitos, que a profundidade de penetração do indentador aumenta discretamente em função do tempo de aplicação da carga constante. Embora os dois compósitos tenham sido endurecidos pela presença de 10% de nanopartículas de Nb₂O₅, este comportamento revela a ocorrência de fluência na temperatura ambiente. A menor profundidade de penetração do indentador no compósito com nanobastões revela maior dureza, fato confirmado anteriormente pelos ensaios de microdureza estática.

Os dados convertidos em tensão de escoamento (MPa) em função da taxa de deformação (s⁻¹) são mostrados na Figura 6.9(b). Comparando os dois resultados obtidos, verifica-se que o compósito com nanobastões apresenta sensibilidade à taxa de deformação (m) discretamente menor e tensão de fluxo 82% maior do que o compósito com nanofios. Os valores próximos de sensibilidade à taxa de deformação sugerem que os mecanismos de deformação dos dois compósitos também são semelhantes. Os valores encontrados de sensibilidade à taxa de deformação de 0,0715 (nanobastões) e 0,091 (nanofios) para baixas taxas de deformação estão coerentes com os valores

reportados em trabalhos recentes para ligas de alumínio cujos valores variam de 0,02 a 0,2 [105,106].

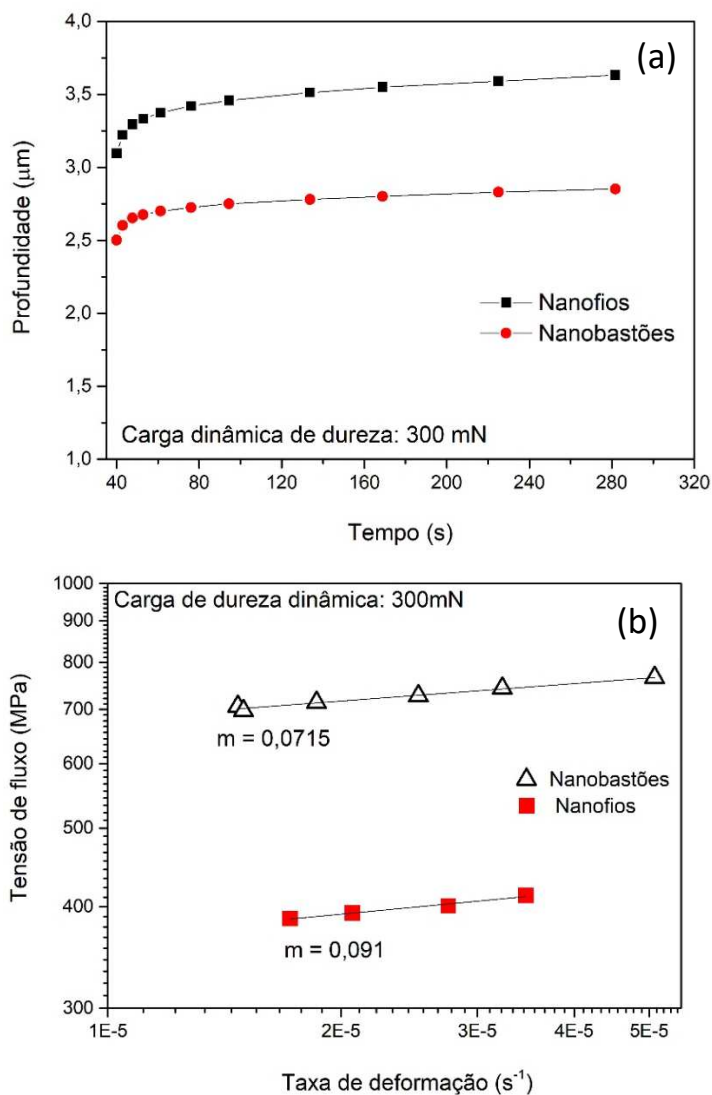


Figura 6. 9 - Dados obtidos no ensaio de dureza dinâmica em nanocompósitos de Al – Nb₂O₅ (a) curvas profundidade de penetração do indentador em função do tempo (b) e tensão em função da taxa de deformação.

6.3.3. Análise termogravimétrica

6.3.3.1 Curvas TG e DTA

O resultado da análise térmica do nanocompósito com nanobastões é mostrado na Figura 6.10. As perdas de massa e a diferença de temperatura envolvida nos eventos foram avaliadas a partir das curvas termogravimétricas (TG) e de análise térmica diferencial (DTA). Na temperatura de 170°C observa-se inflexão na curva TG evidenciando perda de massa pronunciada e contínua até a temperatura de 470°C. Esta perda pode estar associada à eliminação da água presente no óxido de nióbio antes da mistura com o pó de alumínio cuja compactação extrema (3,8 GPa) dificulta o processo de evaporação da água. Durante toda a análise, observou-se aproximadamente 0,65% de perda de massa total. A curva DTA mostra reação exotérmica a partir de 120°C podendo estar associada ao fenômeno de recristalização.

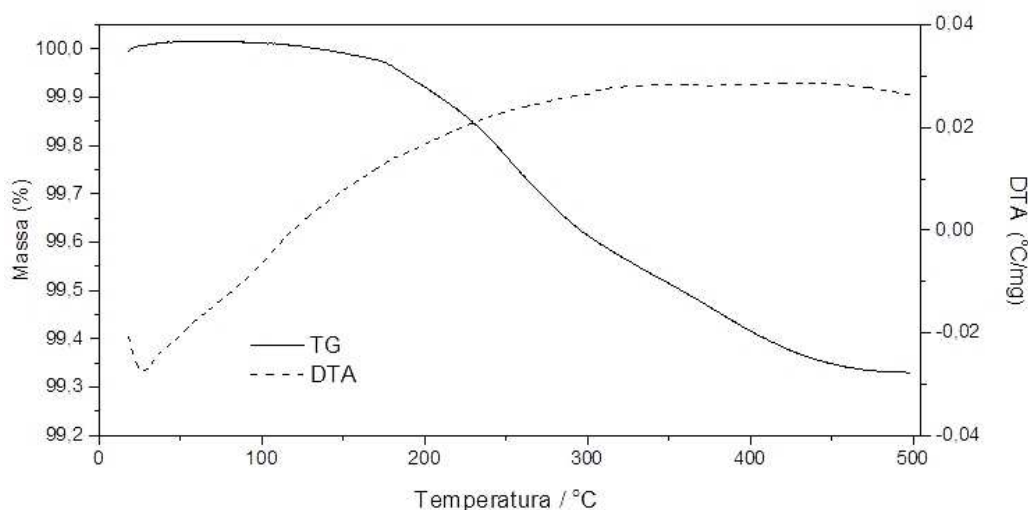


Figura 6. 10 - Análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA) em atmosfera de nitrogênio do nanocompósito com nanobastões.

6.3.3.2. Análise DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

DSC ou Calorimetria Exploratória Diferencial é uma técnica na qual a diferença de potência elétrica ou fluxo de calor entre uma amostra e um material de referência é medida em função da temperatura por meio de um calorímetro diferencial, que realiza uma medida exata do calor de transição entre esses materiais. A técnica permite identificar eventos endotérmicos ou exotérmicos ocasionados devido a transições de

fase ou reações diversas que sejam capazes de causar variações de calor. Quando ocorre uma transição térmica na amostra, o DSC fornece uma medida calorimétrica direta da mudança de entalpia na temperatura da reação [107,108]. A curva de DSC para o nanocompósito de nanobastões é mostrada na Figura 6.11.

A análise da curva revela um evento endotérmico até a temperatura aproximada de 90°C que pode ser explicado pela absorção de energia (calor específico) necessária para o aquecimento da amostra acompanhado pelo processo de recuperação. A absorção de energia neste evento endotérmico promove a relaxação das tensões provenientes da deformação plástica severa. Entre 90 e 120°C observa-se um evento exotérmico, ou seja, a amostra passa a liberar energia para o sistema no sentido de diminuir sua energia interna. Este evento exotérmico pode ser explicado pelo início dos processos de recristalização [53]. A inflexão da curva na temperatura aproximada de 120°C evidencia que a liberação de energia diminui sistematicamente até atingir a temperatura de 180°C onde inicia novamente um evento endotérmico que progride continuamente até 500°C podendo ser associado ao processo de crescimento de grãos da amostra. Este evento endotérmico é interrompido duas vezes por rápidos eventos exotérmicos nas temperaturas aproximadas de 300°C e 360°C que podem estar associados a processos de oxidação ou precipitação de intermetálico NbAl₃.

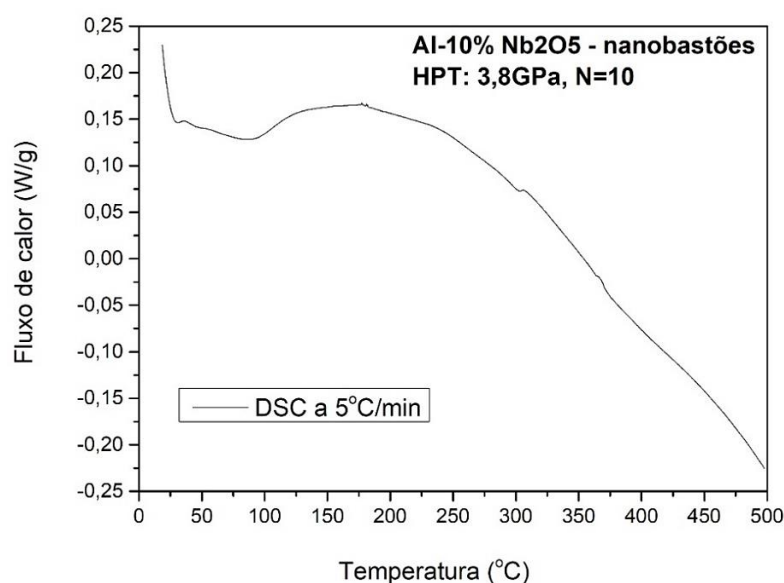


Figura 6.11 - Curva DSC do nanocompósito com nanobastões apresentando a variação do fluxo de calor da amostra em função da temperatura.

6.3.4. Análise dos tamanhos de grão

O tamanho de grão das amostras foi obtido através do programa ImageJ utilizando diversas imagens obtidas por TEM em diferentes ampliações. Este procedimento se fez necessário tendo em vista a grande dificuldade encontrada na identificação dos limites dos grãos. As análises correspondem às amostras retiradas das extremidades dos discos. Três imagens representativas dos nanocompósitos com nanobastões (com e sem tratamento de recozimento) e nanofios são apresentadas na Figura 6.12.

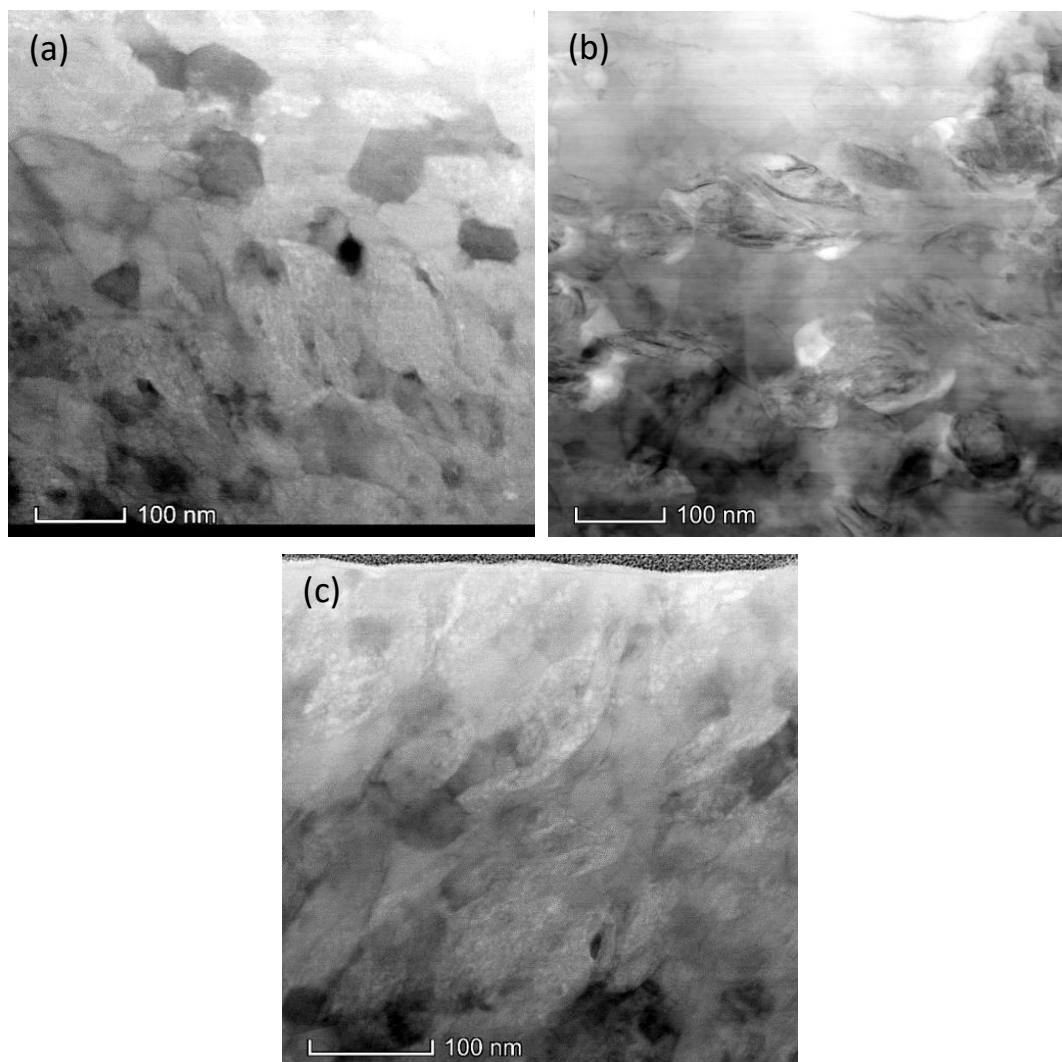


Figura 6.12 - Imagens obtidas por TEM mostrando o tamanho de grãos das amostras (a) nanocompósito com nanobastões, (b) nanocompósito com nanofios e (c) nanocompósito com nanobastões com tratamento de recozimento.

Foram realizadas aproximadamente 50 medições em cada tipo de nanocompósito cujas curvas de distribuição granulométrica dos grãos são apresentadas na Figura 6.13. Para o nanocompósito com nanobastões (Fig. 6.12(a)) foi obtido tamanho médio de grão de 80 nm. Após tratamento térmico de recozimento a 100°C por 1h (Fig. 6.12(c)), também foi obtido tamanho médio de grão de 80 nm, ou seja, não foi detectado crescimento de grão. O nanocompósito com nanofios (Fig. 6.12(b)) apresentou tamanho médio de grão de 85 nm.

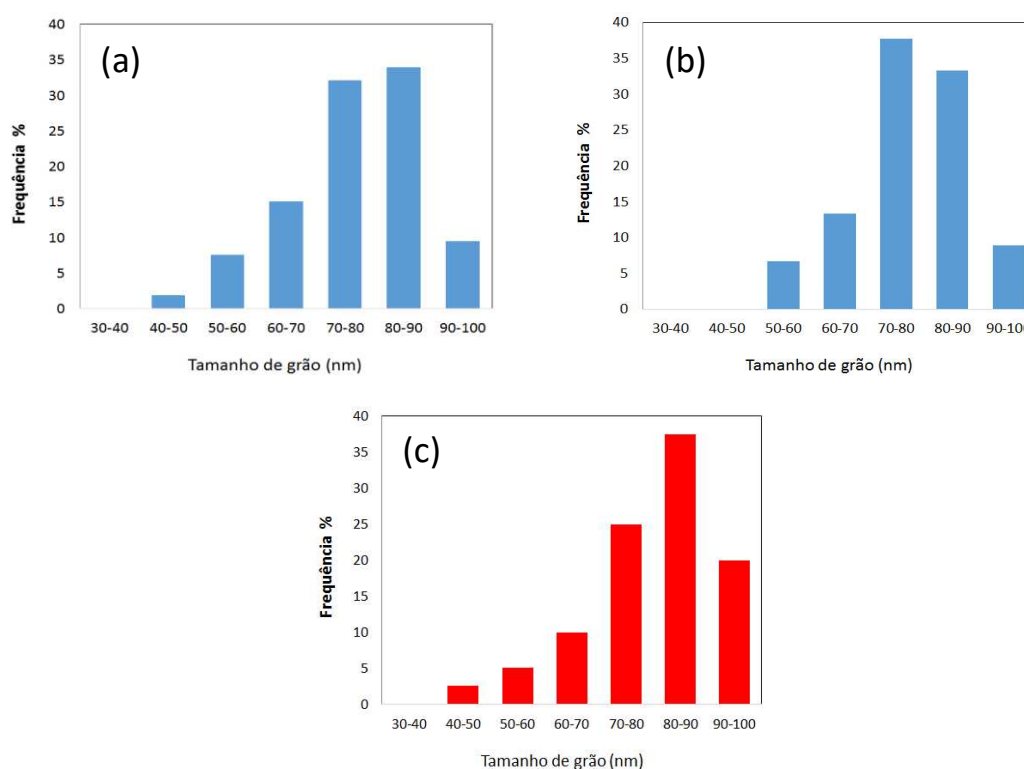


Figura 6. 13 - Distribuição granulométrica dos tamanhos de grãos (a) nanocompósito com nanobastões (b) nanocompósito com nanofios e (c) nanocompósito com nanobastões recozido a 100°C por 1h.

6.3.5. Microestrutura dos nanocompósitos Al - Nb₂O₅

As microestruturas de interface dos nanocompósitos Al-Nb₂O₅ foram investigadas usando microscopia eletrônica por varredura – transmissão (STEM) corrigida por aberração equipada com detectores de campo claro (BF) e campo escuro anular de alto ângulo (HAADF). Nas imagens correspondentes ao nanocompósito Al-Nb₂O₅ com nanofios (Fig. 6.14), observam-se aglomerados isolados constituídos de uma mistura de óxido de alumínio e óxido de nióbio com tamanhos aproximados de 100 nm. Uma

análise mais detalhada da morfologia dos óxidos revela que estes sofreram rotações no sentido horário semelhante a vórtices provocados pelas tensões de cisalhamento. Esta evolução morfológica de lâminas se transformando em aglomerados com formação dos vórtices tem sido recentemente demonstrada em trabalhos de HPT utilizando ligas de Ag-Cu e Al-Cu [109].

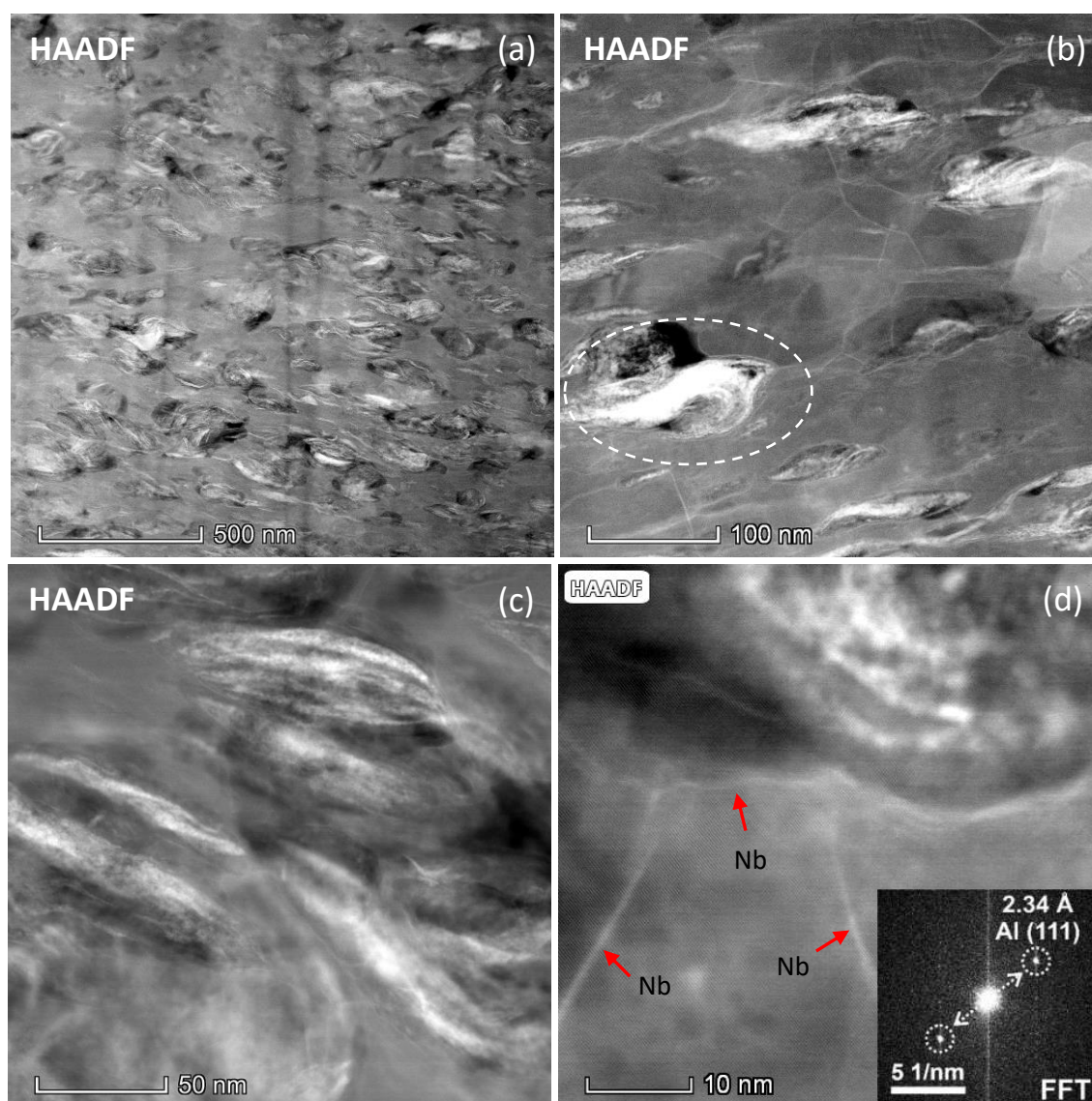


Figura 6. 14 - Microestrutura do nanocompósito Al-Nb₂O₅ com nanofios. Imagens HAADF-STEM mostrando (a) dispersão uniforme dos agregados ricos em Nb na matriz Al. (b) modificação morfológica dos aglomerados em vórtices rotativos no sentido horário. (c) imagem HAADF-STEM de dois vórtices vizinhos que parecem estar conectados entre si por uma cauda estreita. (d) Segregação de nióbio ao longo de defeitos do reticulado presentes em um grão de Al (indicado por setas vermelhas). A inserção confirma que o grão analisado é o alumínio a partir do espaçamento medido da rede.

Esta evolução morfológica de lâminas se transformando em aglomerados com formação dos vórtices tem sido recentemente demonstrada em trabalhos de HPT utilizando ligas de Ag-Cu e Al-Cu. Foi demonstrado que os vórtices se desenvolvem como um resultado das instabilidades ou perturbações mecânicas durante o processo de deformação por cisalhamento e também porque os metais se comportam como fluidos viscosos não-lineares [109].

Na Figura 6.15(b) em HAADF do nanocompósito com nanofios observa-se a presença de Nb_2O_5 revestido com uma camada de 2 a 3 nm de espessura. Uma análise de sobreposição dos mapas elementais 6.15(d) e 6.15(e) confirmam que esta camada é constituída de Al_2O_3 resultado do processo de redução do Nb_2O_5 pelo alumínio por deformação mecânica induzida. Desta forma, uma análise mais detalhada da Figura 6.14(b) revela uma distinção clara entre os óxidos e a matriz de alumínio cujo aspecto sugere uma menor taxa de redução do Nb_2O_5 induzida por deformação e, conseqüentemente, uma menor concentração de Al_2O_3 e uma menor taxa de difusão de Nb metálico.

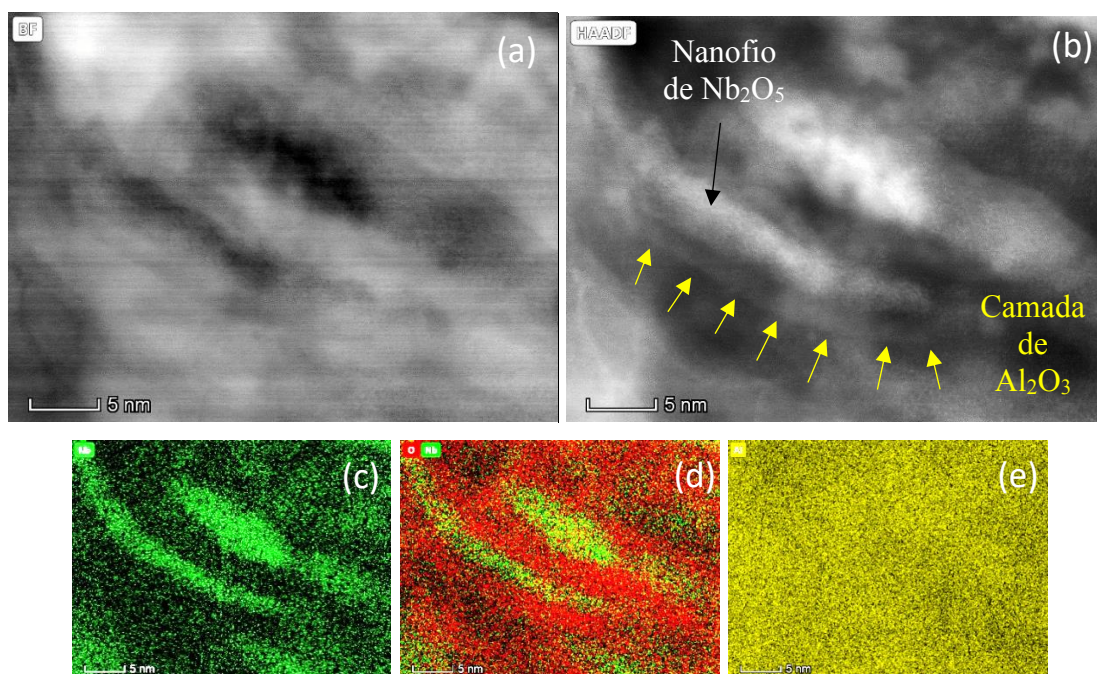
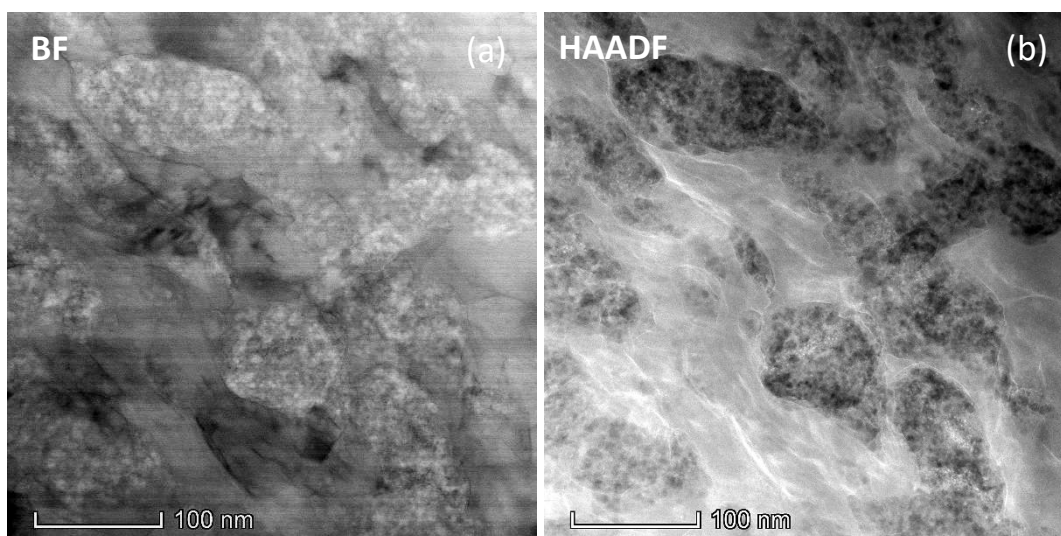


Figura 6.15 - Imagem BF-STEM (esquerda) e HAADF-STEM correspondente (direita) e mapeamentos elementais de EDS do nanocompósito com nanofios processado por HPT, 10 voltas, revelando a presença de nanofios de Nb_2O_5 em processo de redução induzida por deformação e a formação de uma camada hierárquica de Al_2O_3 contornando o nanofio.

As imagens em BF típico e HAADF-STEM correspondentes ao nanocompósito Al-Nb₂O₅ com 10% em peso de Nb₂O₅, na forma de nanobastões, processados por HPT após 10 voltas são apresentadas nas Figuras 6.16 com diferentes ampliações. As análises foram realizadas em amostras retiradas a proximadamente 150 μm da extremidade dos discos.

Observam-se aglomerados com morfologia ligeiramente arredondada constituídos essencialmente de óxido de alumínio com tamanhos aproximados de 80 a 100 nm distribuídos em meio a grãos de alumínio com tamanhos aproximados de 50 nm. Esses aglomerados de óxidos de alumínio podem ser visualizados na cor branca em BF (Figs. 6.16(a), 6.16(c) e 6.16(e)) ou na cor escura em HAADF (Figs. 6.16(b), 6.16(d) e 6.16(f)) embora alguma fração volumétrica de óxido de nióbio ainda possa estar presente. A análise das imagens sugere que esses de óxidos de alumínio são resultados do processo de redução do Nb₂O₅ pelo alumínio induzidos por deformação que ocorreu após 10 voltas em HPT. Acredita-se que um aumento no número de voltas em HPT tenderá a promover a redução completa do Nb₂O₅ conforme a equação $3 \text{Nb}_2\text{O}_5 + 10\text{Al} \rightarrow 6\text{Nb} + 5\text{Al}_2\text{O}_3$ [50].



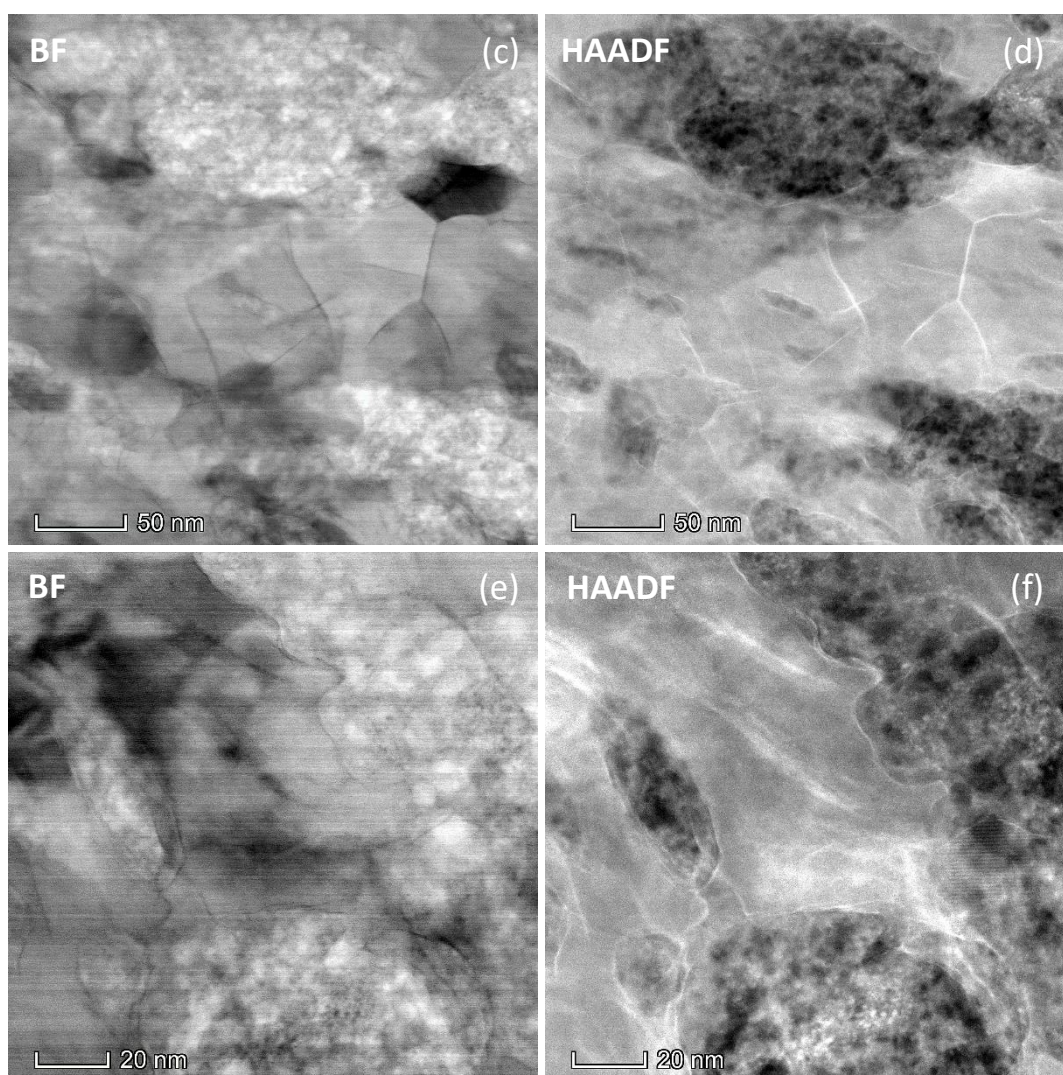


Figura 6. 16 - BF-STEM (a,c,e) e suas imagens HAADF-STEM correspondentes (b,d,f) do nanocompósito de Al-Nb₂O₅ com 10% de Nb₂O₅ em peso na forma de nanobastões após 10 voltas processadas por HPT.

As imagens HAADF-STEM de alta resolução, mostradas na Fig. 6.17(a-b) obtidas nas regiões contendo segregações de nióbio metálico fornecem informações adicionais sobre a microestrutura. Na Fig. 6.17(a), um número consideravelmente elevado de precipitados de nióbio com diâmetros aproximados de 1 a 3 nm aparece claramente dentro dos grãos de alumínio. Na Fig. 6.17(b), podemos identificar segregação de átomos de Nb metálico em uma região com aproximadamente 5 nm de espessura. Além disso, pode-se notar também vários precipitados de nióbio nessa região. Um perfil de linha ao longo da linha pontilhada vermelha (inserção na Fig. 6.17(b)), confirma o espaçamento interplanar de 2,06 Å no plano (200) correspondente à rede cristalina do

alumínio. A Fig. 6.17(c) mostra uma região orientada do alumínio [110] na qual se pode notar que os átomos de nióbio segregam preferencialmente nas proximidades de deslocações.

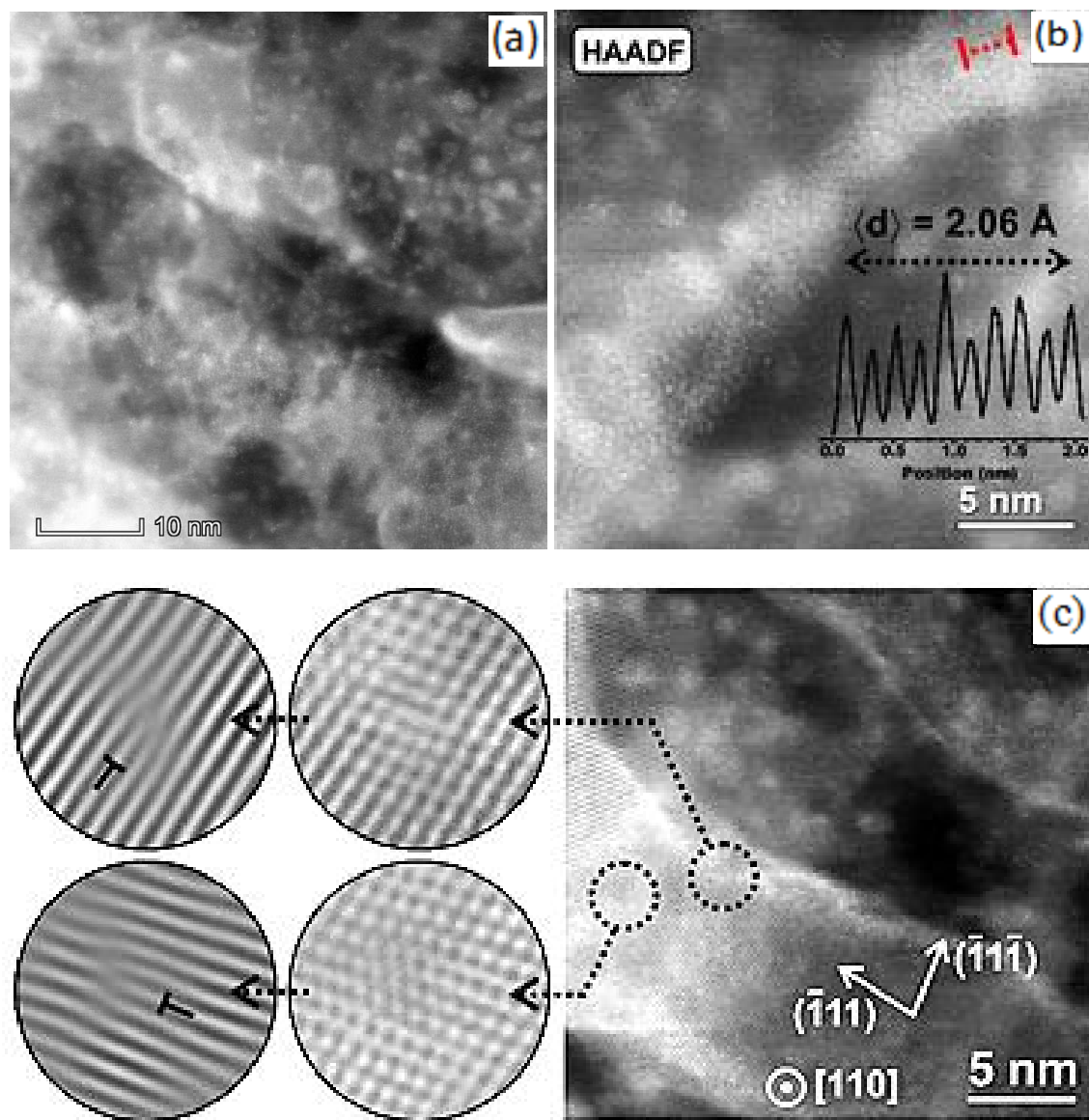


Figura 6. 17 - Microestrutura do nanocompósito Al-Nb₂O₅ com nanobastões processado por HPT obtidas por HAADF-STEM. (a) uma quantidade consideravelmente elevada de flutuações de precipitados de nióbio metálico, (b) segregação de átomos de Nb em uma região com aproximadamente 5 nm de espessura e (c) uma região orientada [110] de alumínio com átomos de nióbio segregados nas proximidades de deslocações.

Outro exemplo de mapeamento elemental STEM-EDS com a composição geral das fases de reforço e segregações formadas no nanocompósito com nanobastões é mostrado na Figura 6.18. As imagens mostram a presença de um aglomerado com maiores concentrações de oxigênio e alumínio e praticamente ausência de nióbio (Figs. 6.18(c-e)). O nióbio observado no aglomerado em baixíssima concentração pode estar presente na forma de precipitados. Estes resultados confirmam mais uma vez a ocorrência do processo de redução de Nb_2O_5 pelo alumínio durante o processamento por HPT. À medida que a redução aluminotérmica vai se processando em função da deformação plástica imposta, átomos de nióbio saem desse aglomerado e segregam para as deslocções, para os contornos de grãos e subgrãos. Outra observação importante é a sobreposição dos 3 mapas elementais que evidenciam uma matriz de alumínio rica em nióbio metálico e pobre em oxigênio.

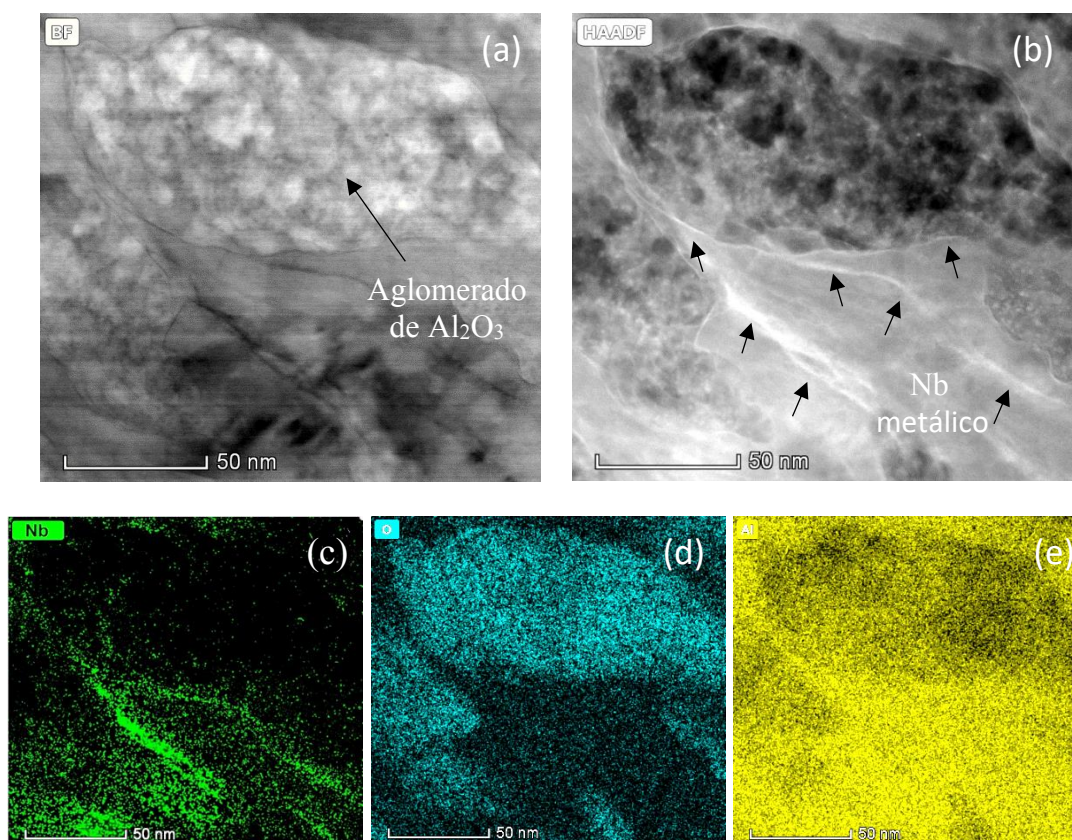


Figura 6.18 - Imagem BF-STEM (a) e HAADF-STEM correspondente (b) e mapeamentos elementais de EDS do nanocompósito com nanobastões de Nb_2O_5 (c,d,e) processado por HPT, 10 voltas, revelando a presença de aglomerados de Al_2O_3 após redução aluminotérmica e intensa segregação de átomos de nióbio metálico ao longo de defeitos planares.

A Fig. 6.19(a) apresenta uma imagem HAADF-STEM ampliada da Fig. 6.18(b) mostrando especificamente a região de matriz de alumínio entre os dois agregados de Al_2O_3 . A Fig. 6.19(b) mostra uma vista ampliada da região quadrada pontilhada na Fig. 6.19(a). Muitos precipitados de nióbio com tamanho de cerca de 2 - 3 nm podem ser vistos claramente perto da interface $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (parte superior da Fig. 6.19(b)). Outra vista ainda mais ampliada é apresentada na Fig. 6.19(c), na qual é revelado um conjunto de planos atômicos paralelos ao feixe de elétrons que corresponde ao plano (200) do alumínio com 2,02 Å de espaçamento da rede, conforme medido a partir do padrão FFT (Fig. 6.19(d)).

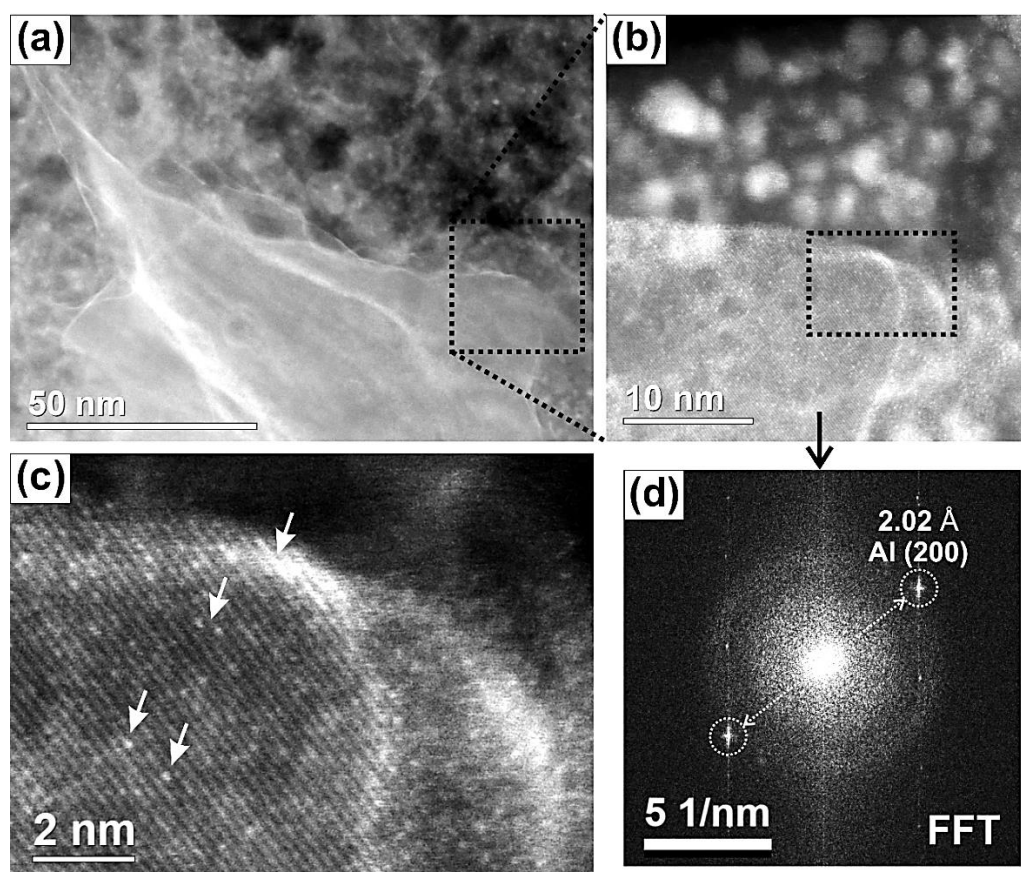


Figura 6. 19 - Análise microestrutural detalhada do nanocompósito $\text{Al-Nb}_2\text{O}_5$ com nanobastões. (a) Imagem HAADF-STEM mostrando uma região de alumínio entre dois agregados de óxidos. (b) Imagem ampliada correspondente à região indicada pela caixa pontilhada em (a) revelando agrupamento de nióbio próximo à interface $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (parte superior da imagem). (c) Imagem ampliada da região quadrada pontilhada em (b). Observação atômica direta da solução sólida (Al-Nb); alguns átomos de nióbio são indicados por setas brancas. Essa região corresponde a um grão de alumínio parcialmente orientado, com 2,02 Å de espaçamento interatômico. (d) O padrão FFT correspondente pode ser indexado ao plano (200).

Além de mostrar detalhes da resolução atômica, esta imagem de contraste Z também fornece informações sobre a ocorrência de mistura química na escala atômica. Essa região da matriz de alumínio exibe pontos muito brilhantes ao longo dos planos atômicos, o que confirma a formação de uma solução sólida supersaturada de nióbio no alumínio. Os átomos únicos de nióbio podem ser detectados nesta imagem, conforme indicado pelas setas brancas na Fig. 6.19(c).

A Fig. 6.20 apresenta imagens adicionais HAADF-STEM de alta resolução dos clusters/precipitados de nióbio observados nas proximidades das interfaces Al/Al₂O₃. A análise cuidadosa de duas estruturas selecionadas (Fig. 6.20(b) e (c)) confirma que essas estruturas consistem em nióbio metálico orientado nos eixos da zona [111] e [100] e indexadas como planos (110) com o mesmo espaçamento de 2,34 Å da rede. Esses resultados revelam e confirmam, portanto, a ocorrência de uma precipitação de nióbio metálico. As principais observações das análises estruturais e químicas dos compósitos de Al-Nb₂O₅ estão resumidas na Tabela 2.

Tabela 2 - Resumo das análises químicas e estruturais observadas nos nanocompósitos de Al-Nb₂O₅

	Parâmetros	Nanofios-Nb₂O₅/Al	Nanobastões-Nb₂O₅/Al
Al	Tamanho de grão, nm	85	80
Óxidos	Composição	Nb ₂ O ₅ + Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
	Morfologia	Aglomerados em vórtices	Aglomerados arredondados
	Segregação	Moderada	Alta
Nb	Precipitação	Baixa [110]	Alta
	Tamanho dos precipitados, nm	2 - 3	2 - 3
	Solubilidade no sólido	Baixa	Alta

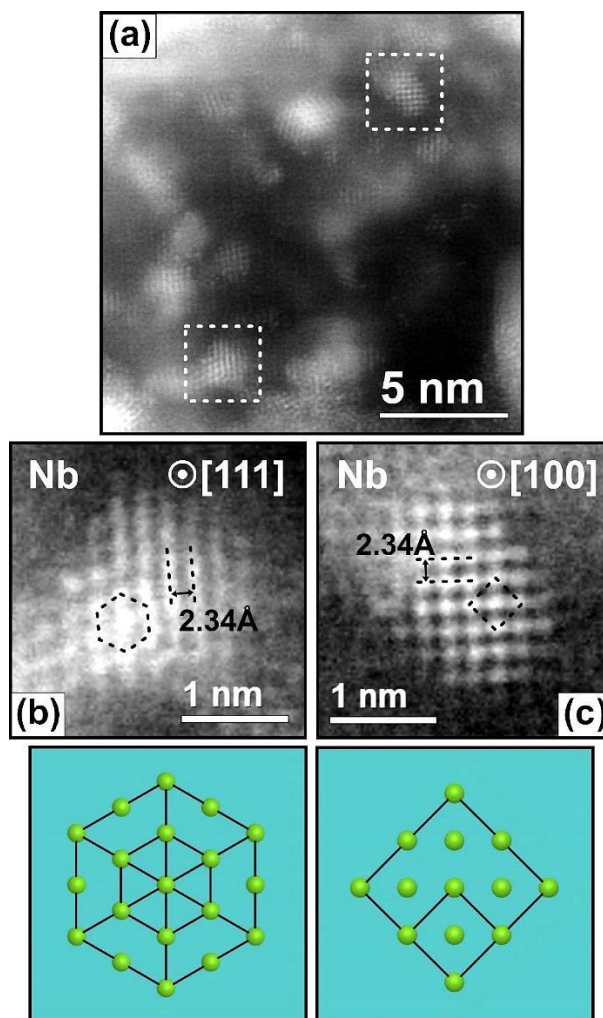


Figura 6. 20 - Observação da precipitação do nióbio no nanocompósito Al-Nb₂O₅ com nanobastões. (a) Imagem de HAADF-STEM de alta resolução mostrando uma alta densidade de precipitados de Nb em uma região interfacial entre o grão Al e o aglomerado Al₂O₃. (b) Imagens ampliadas de dois precipitados indicados por caixas brancas em (a). Partículas de Nb selecionadas nos eixos de zona [111] e [100] revelam os planos (110) com espaçamento interplanar de 2,34 Å. As imagens na parte inferior são os modelos atômicos que representam as posições dos átomos em cada precipitado observado.

6.3.6 - Tratamento térmico de recozimento

As amostras dos compósitos com nanobastões e nanofios foram submetidas ao tratamento térmico de recozimento a 100, 150 e 200°C por 1h. As imagens em BF típico e HAADF-STEM correspondentes aos nanocompósitos com nanobastões recozido a 100°C são apresentadas na Figura 6.21.

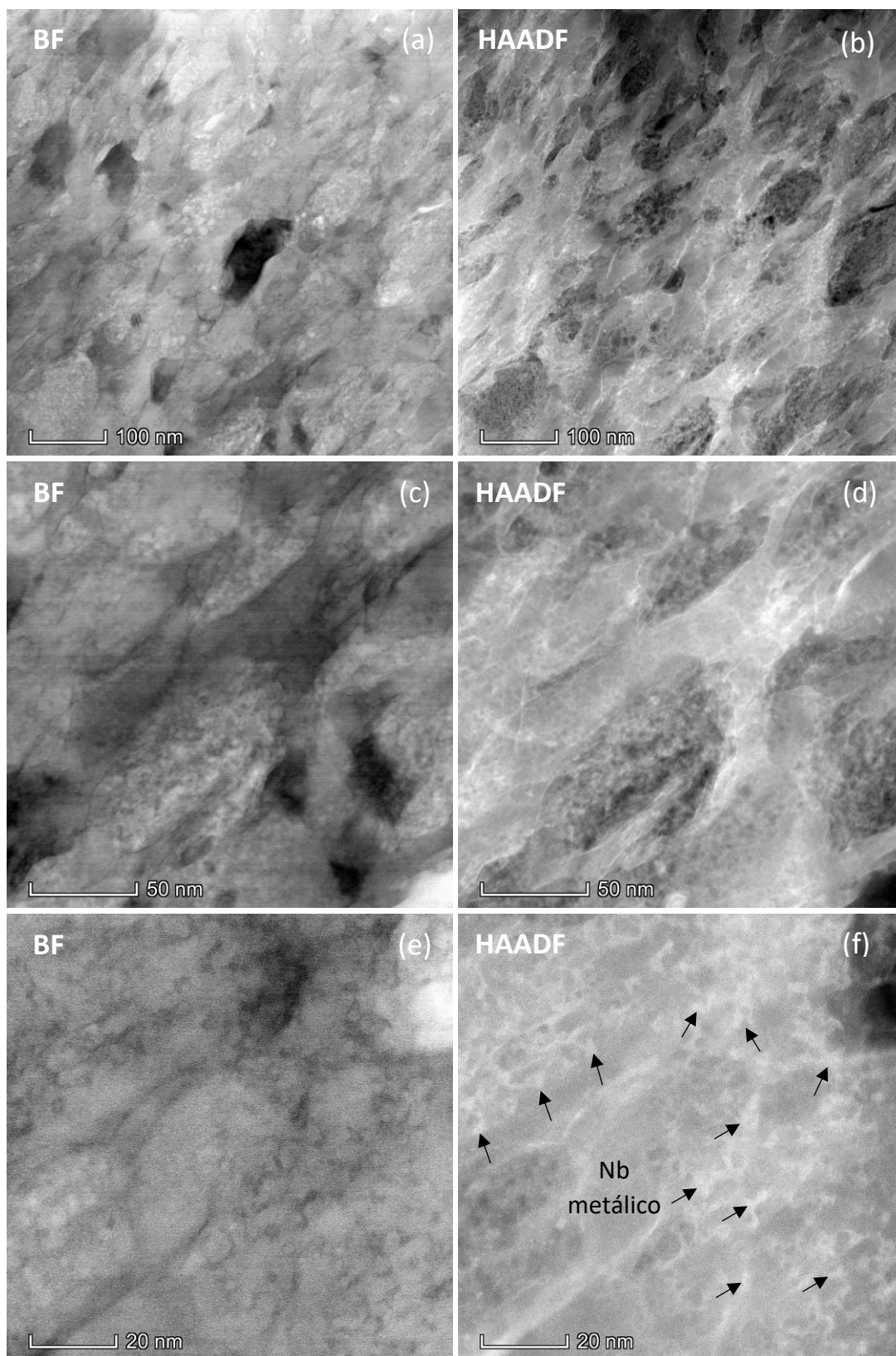


Figura 6. 21 - BF-STEM (a,c,e) e suas imagens HAADF-STEM correspondentes (b,d,f) do nanocompósito de Al - Nb₂O₅ com 10% de Nb₂O₅ em peso na forma de nanobastões após 10 voltas processadas por HPT e submetido ao tratamento térmico de recozimento a 100°C por 1h.

Observa-se com clareza nas imagens em HAADF a ocorrência de nióbio metálico (cor branca) que segregou preferencialmente para os contornos de grãos e deslocamentos, mas que também está presente de maneira homogênea no interior dos grãos na forma de solução sólida supersaturada. Embora o nióbio metálico esteja difundido na matriz metálica é difícil identificar com clareza nas Figuras 6.21(a) e 6.21 (b) os contornos de grãos para ampliação de 100 nm. Nas Figuras 6.21(d) e (f) com ampliações de 50 e 20 nm é possível observar a intensa difusão do nióbio metálico no interior do grão (cor branca).

Comparando com as amostras sem tratamento térmico, observa-se que a temperatura de tratamento promoveu notadamente uma maior difusão do nióbio metálico (cor branca nas imagens em HAADF) para os emaranhados de deslocamentos espalhando-o de maneira homogênea no interior dos grãos. Esta evidência pode ser observada com muita clareza na Figura 6.21(f) com ampliação de 20 nm na qual não se consegue identificar os contornos de grãos. As imagens da Figura 6.22 (a) e (b) mostram um comparativo em HAADF dos nanocompósitos com nanobastões sem e com tratamento térmico de recozimento, respectivamente, considerando a mesma ampliação. Observa-se na cor escura o aglomerado de Al_2O_3 e na cor branca o nióbio metálico cuja presença na matriz metálica da amostra com tratamento térmico é notadamente mais expressiva.

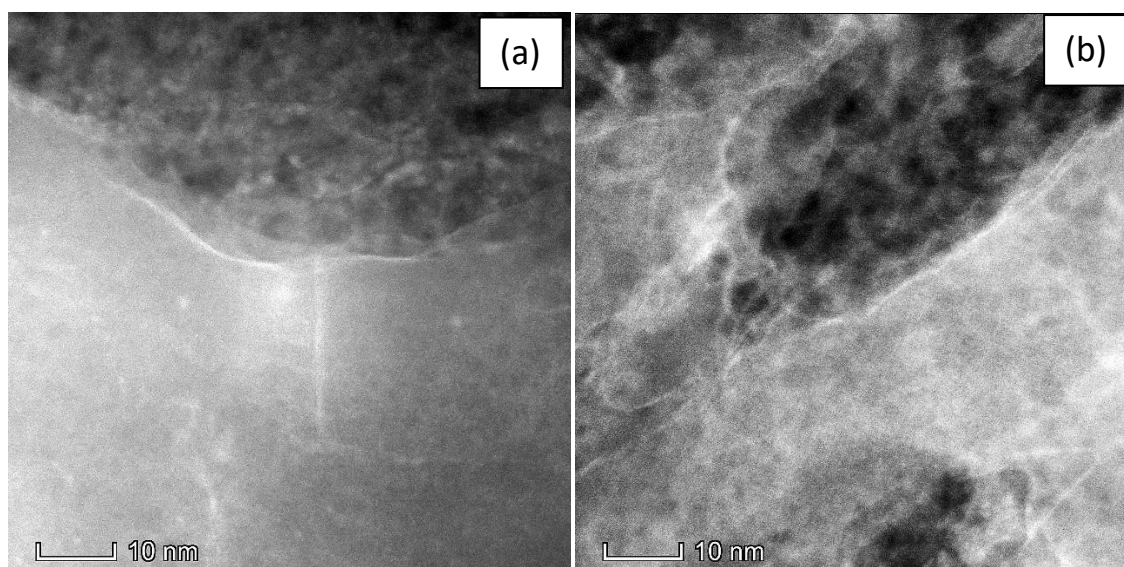


Figura 6. 22 – Imagens comparativas em HAADF de amostras com nanobastões (a) sem tratamento térmico (b) com tratamento térmico de recozimento 100°C – 1h.

As análises dos mapeamentos elementais do nanocompósito com nanobastões recozido na temperatura de 100°C por 1h é apresentado na Figura 6.23. Na Figura 6.23(a) em BF é possível observar grãos com tamanhos aproximados de 50 nm. A mesma imagem em HAADF (Fig. 6.23(b)) revela com clareza a segregação de nióbio metálico (cor branca) dentro dos grãos e nos contornos de grãos e subgrãos. Interessante observar que os contornos de grãos já não se apresentam como uma linha definida, mas sim como uma região difusa rica em nióbio metálico.

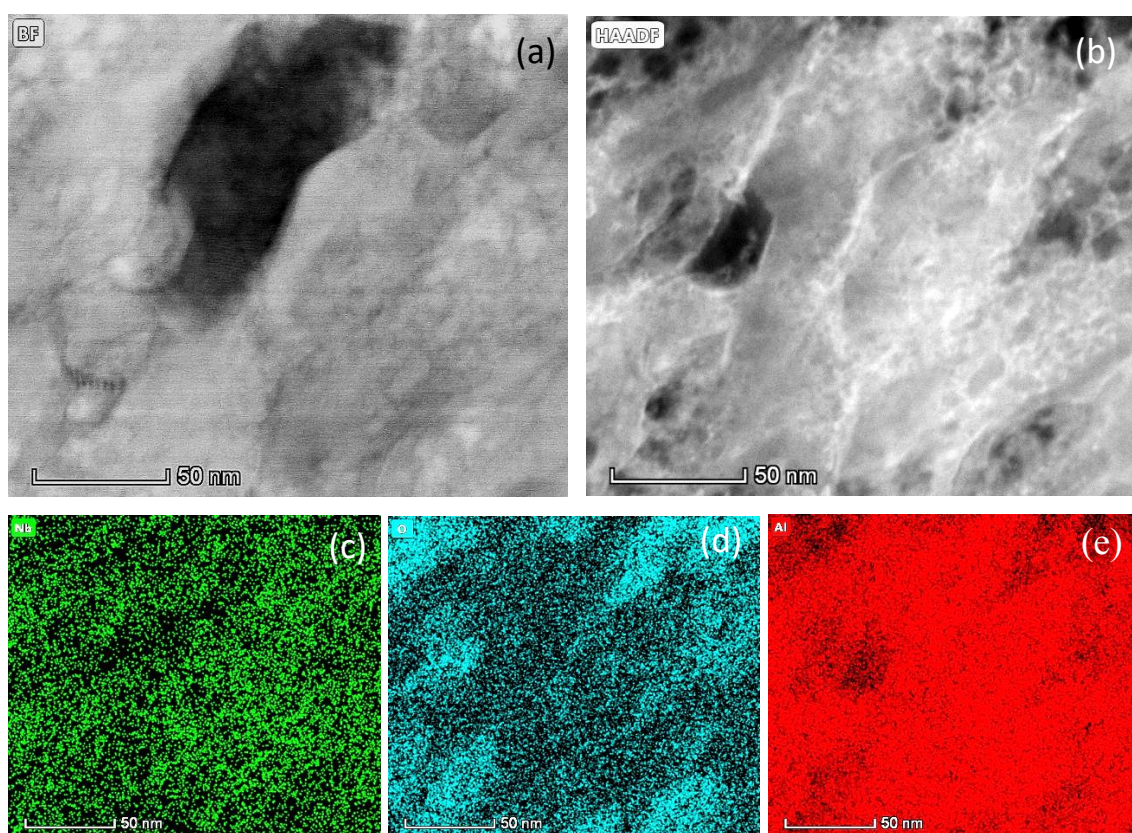


Figura 6. 23 - Imagens BF-STEM (a) e HAADF-STEM correspondentes (b) e mapeamentos elementais de EDS do nanocompósito com nanobastões de Nb_2O_5 (c,d,e) processado por HPT, 10 voltas, recozido a 100°C por 1h revelando intensa difusão e espalhamento do nióbio metálico para o interior dos grãos e contornos de grãos e sub-grãos.

As áreas escuras do mapa elemental 6.23(d) evidenciam baixíssima concentração de oxigênio. Essas áreas são ocupadas intensamente por nióbio metálico em solução sólida na matriz de alumínio (Figs. 6.23(c) e (e)).

6.4. DISCUSSÃO

6.4.1. Redução do Nb₂O₅ induzido por deformação mecânica e segregação do nióbio

Embora estudos adicionais sejam necessários para estabelecer os mecanismos responsáveis pela incorporação mais efetiva do nióbio na microestrutura do nanocompósito Al-Nb₂O₅ com nanobastões (na forma de solução sólida, clusters/precipitados e segregação) quando comparado ao observado para o nanocompósito Al-Nb₂O₅ com nanofios, um cenário plausível a seguir emerge de nossas observações. As reações químicas entre Al e Nb₂O₅ ($\text{Nb}_2\text{O}_5 + 10/3 \text{ Al} \rightarrow 2\text{Nb} + 5/3 \text{ Al}_2\text{O}_3$) em ambos os sistemas (nanofios e nanobastões) são termodinamicamente favorecidas ($\Delta G^\circ_{298\text{K}} = -871,3 \text{ kJ}$ e $\Delta H^\circ_{298\text{K}} = -893,1 \text{ kJ}$) [27,28]. A aluminotermia é frequentemente aplicada para a redução de Nb₂O₅, onde o calor específico da reação (2509,3 kJ de calor liberado por quilograma de carga) é suficiente para uma reação térmica. Aqui, a cinética química também é significativamente facilitada pelos processos de deformação e mistura promovidos pela torção a alta pressão e pelo uso de um Nb₂O₅ nanoestruturado com alta superfície de contato.

As diferenças observadas entre os nanocompósitos de Al-Nb₂O₅ com nanofios e nanobastões podem ser explicadas pelo processo gradual de fragmentação e redução do Nb₂O₅ nanoestruturado durante o processamento. Presumimos que a reação de redução dos feixes de nanofios de Nb₂O₅ - que exibem uma morfologia altamente anisotrópica - ocorreu a uma taxa consideravelmente mais lenta. Feixes de nanofios podem ter se fragmentado e escorregado entre os grãos de alumínio após instabilidades ocorridas no cisalhamento. A formação de dobras e vórtices é uma forte evidência da ocorrência desses eventos. Ao contrário dos nanofios de Nb₂O₅, os nanobastões - com aproximadamente 40 nm de largura e 400 nm de comprimento - mostraram-se como materiais friáveis. A fragmentação de nanobastões levou à exposição de novas superfícies aumentando as taxas de reações de redução e oxidação. Este último pode ser confirmado pela conversão completa do Nb₂O₅ em Al₂O₃ e Nb. Uma fração maior de agregados de Al₂O₃ e uma segregação notável de nióbio estavam presentes no

nanocompósito Al-Nb₂O₅ com nanobastões quando comparado ao nanocompósito Al-Nb₂O₅ com nanofios que exibia parte do Nb₂O₅ não reagido em sua microestrutura

Foi observado que o nanocompósito com nanofios apresentou dureza inferior se comparado com o nanocompósito com nanobastões. Considerando as mesmas condições de processamento e morfologias diferentes dos reforços de Nb₂O₅, esperava-se resultado contrário, ou seja, maior dureza no compósito com nanofios por apresentar uma maior relação área/volume. Uma comparação de imagens entre os dois nanocompósitos é apresentada na Figura 6.24. Um exame minucioso nas imagens de TEM revelou que a diferença nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos está associada a uma menor taxa de redução do Nb₂O₅ pelo alumínio induzidos por deformação e conseqüentemente, menor formação de Al₂O₃ e menor segregação do nióbio metálico no nanocompósito com nanofios. Acredita-se que esta menor taxa de redução do Nb₂O₅ pode estar associada também ao fluxo de escoamento do metal provocando os vórtices nos aglomerados de Nb₂O₅. Esta morfologia assumida pelos nanofios diminuiu as reações de interface entre o Nb₂O₅ e o alumínio da matriz.

Na Figura 6.24(a), correspondente ao nanocompósito com nanofios, é possível observar distintamente a matriz metálica e os aglomerados isolados de Nb₂O₅ em processo de redução aluminotérmica. Na Figura 6.24(b) é possível observar os nanofios de Nb₂O₅ ainda aparentemente intactos (setas vermelhas). Já na Figura 6.24(c) é possível observar os nanofios de Nb₂O₅ (setas vermelhas) em processo mais avançado de redução aluminotérmica. Porém, nessas três imagens não se observa com clareza a formação de aglomerados de Al₂O₃.

No entanto, as imagens de TEM do nanocompósito com nanobastões (Figs. 6.24(d, e, f)) com as mesmas ampliações revelam um volume intenso de Al₂O₃ (cor escuras nas imagens) resultado de um processo de redução aluminotérmica mais eficiente não sendo possível identificar com clareza a presença isolada do Nb₂O₅. Importante ressaltar que a dureza do óxido de alumínio (Al₂O₃) varia de 1700 a 2000 Hv [111] e do óxido de nióbio (Nb₂O₅) varia de 960 a 1200 Hv [112], ou seja, a maior concentração de Al₂O₃ no nanocompósito com nanobastões explica em parte a maior resistência mecânica observada nos ensaios de dureza. Outra informação importante é a presença de uma maior concentração de nióbio metálico segregado para as deslocções, contornos de

grãos e sub-grãos. Gubicza, J. (2019) reportou que átomos do soluto segregam para as deslocações que estão preferencialmente acumuladas nos contornos de grãos e sub-grãos. Sendo assim, átomos de nióbio, cujo raio atômico é maior do que o alumínio, quando acumulados nas deslocações, além de criar um campo de tensões nas vizinhanças da rede cristalina, ancoram e dificultam a movimentação das deslocações [53].

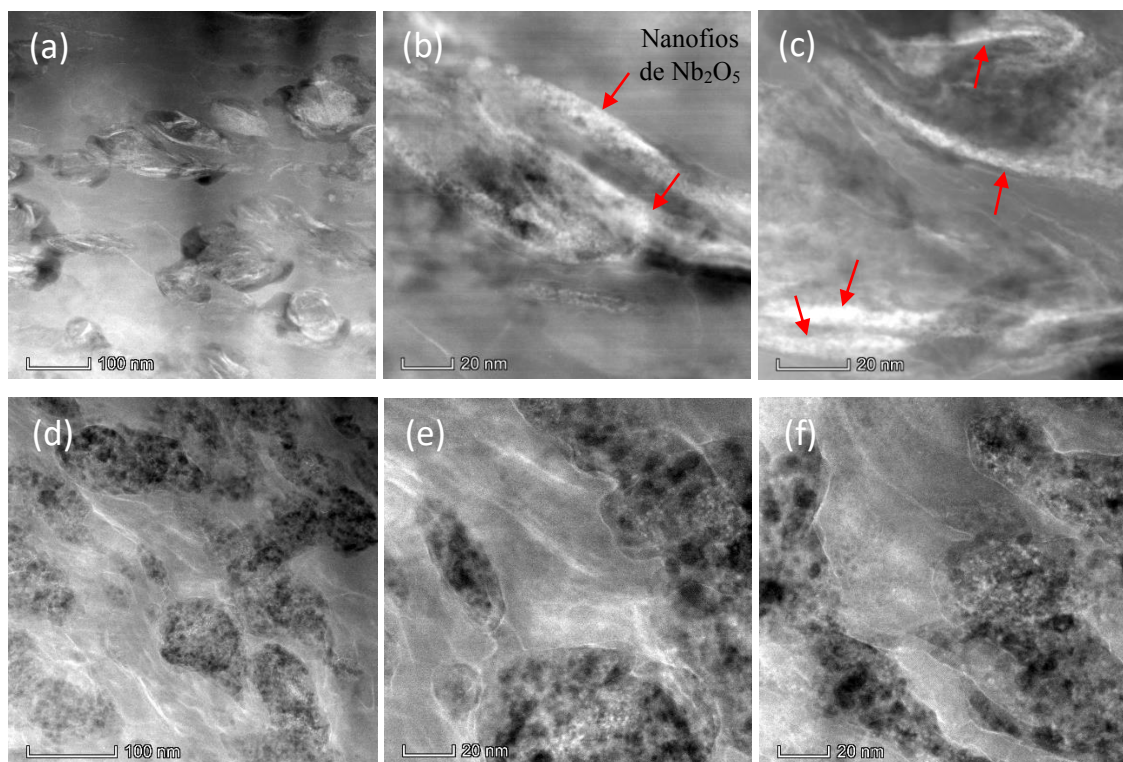


Figura 6. 24 - Imagens comparativas de TEM dos nanocompósitos de Al-Nb₂O₅ após processamento por HPT com 10 voltas sendo (a, b, c) nanocompósito com nanofios e (d, e, f) nanocompósito com nanobastões.

6.4.2. Mecanismos de endurecimento durante o tratamento térmico de recozimento

Sabe-se que os metais deformados plasticamente, quando submetidos a tratamentos térmicos de recozimento, têm suas propriedades mecânicas reduzidas devido à aniquilação de deslocações, processos de recuperação, recristalização e crescimento de grãos [53]. Entretanto, foram observados nesta pesquisa níveis excepcionais de dureza

após tratamento térmico de recozimento com tempo reduzido de 1h na temperatura de 100°C correspondendo à temperatura homóloga de $0,15 T_f$ onde T_f é a temperatura de fusão do material. Este fenômeno é chamado de endurecimento induzido pelo recozimento ou *Annealing-Induced Hardening* e já foi reportado em trabalhos anteriores utilizando deformação plástica severa para obtenção de grãos ultra-finos ou nanométricos [52–54,113,114]. É preciso ressaltar que o efeito do endurecimento induzido pelo recozimento é maior quanto maior for a deformação plástica sofrida pelo material antes do tratamento térmico de recozimento e não envolve a formação de precipitados de segunda fase. O mesmo efeito também é maior quanto maior for a diferença de raios atômicos entre o soluto (Nb) e o solvente (Al) [53].

É sabido que a deformação plástica severa introduz no material diferentes tipos de defeitos microestruturais e que o tamanho de grão refinado na ordem de nanômetros exerce um papel fundamental nas propriedades mecânicas dos metais. O aumento expressivo de dureza observado nos nanocompósitos após tratamento térmico de recozimento a 100°C por 1h pode ser explicado por uma série de possíveis eventos.

Contornos de grãos de alto ângulo convencionais exibem baixa estabilidade térmica e mecânica. Sendo assim, o primeiro evento é a relaxação das tensões e segregação de soluto para os contornos de grãos de alto ângulo para diminuir a energia interna do sistema tornando o contorno de grão mais estável [53,115]. Este evento torna mais pronunciado o efeito Hall-Petch. Esta relaxação está associada à aniquilação de defeitos presentes nos contornos de grãos como lacunas e deslocações tornando-o mais estável. O efeito da relaxação dos contornos de grãos de alto ângulo instáveis tornando-os estáveis pode dificultar a emissão de novas deslocações a partir desses contornos com consequente aumento na resistência mecânica. O segundo evento é a redução da densidade das deslocações e o rearranjo destas em configurações mais duras. O terceiro evento é a segregação de átomos de nióbio metálico para os contornos de grãos, deslocações e falhas de empilhamento. O quarto evento é o rearranjo do excesso de defeitos de lacunas na forma de clusters que bloqueiam a movimentação de deslocações. O quinto evento é a formação de defeitos de empilhamento e o sexto evento é o desenvolvimento de uma textura mais dura [53].

Em trabalho de revisão sobre *Annealing-Induced Hardening* em materiais com grãos ultra-finos e nanocristalinos, Gubicza, J. (2019) reporta o ganho relativo de dureza de diversos materiais processados por deformação plástica severa após tratamentos de recozimento. Os resultados dos ganhos relativos de dureza observados nos nanocompósitos com nanobastões e nanofios em função da distância a partir do centro do disco são apresentados na Figura 6.25.

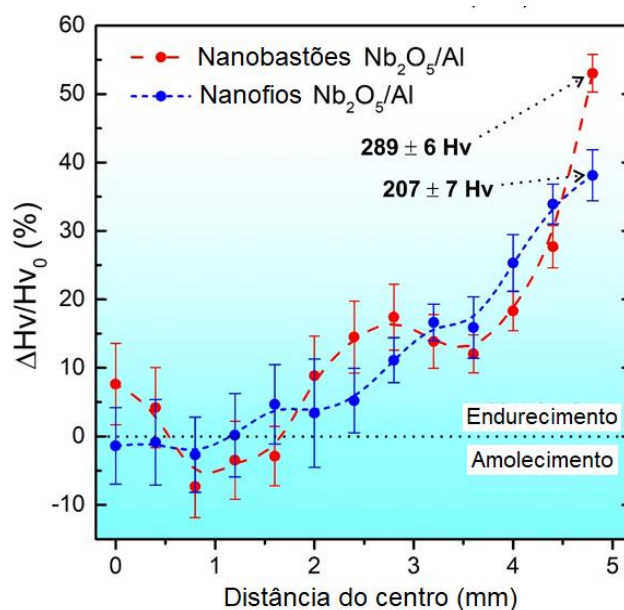


Figura 6. 25 - Ganhos relativos de dureza dos nanocompósitos com nanobastões e nanofios após tratamento térmico de recozimento a 100°C por 1h em função do raio do disco.

Para o nanocompósito com nanobastões, foi observado que a dureza relativa variou com o raio do disco de $-7\% \pm 4\%$ (próximo ao centro do disco) a $54\% \pm 4\%$ (extremidade do disco). Com o aumento da distância a partir do centro, a dureza aumentou até 289 Hv. Comportamento semelhante também foi observado para o composto com nanofios, porém, com valores de dureza menos pronunciados alcançando 207 Hv. O efeito do endurecimento induzido pelo recozimento no nanocompósito com nanobastões pode ser atribuído à maior quantidade de nióbio em solução sólida, segregados para os defeitos e precipitados em nanoescala nos grãos de Al (conforme resumido na Tabela 2) . É razoável inferir que o nióbio contribuiu para a redução da força motriz necessária para a recuperação dinâmica e crescimento dos grãos.

Os mesmos resultados dos ganhos relativos de dureza observados nos nanocompósitos com nanobastões e nanofios foram confrontados com outros materiais reportados em outro trabalho [53] e apresentados na Figura 6.26 na forma de estrelas. Verifica-se que os resultados encontrados de ganho relativo de dureza após recozimento a 100°C por 1h são expressivos e coerentes com os processos “*Top-down*” [70], onde se inclui o processo HPT. Verifica-se também que os ganhos obtidos de 54% para tamanho de grão de 50 nm e 40% para tamanho de grão de 60 nm nos nanocompósitos com nanobastões e nanofios, respectivamente, são muito superiores a todos os trabalhos “*Top-down*” reportados e superiores a outros trabalhos “*Bottom-up*” com grãos da ordem de 3 a 30 nm.

Vale ressaltar que nos processos “*Bottom-up*”, a obtenção de grãos nanométricos se dá inicialmente a partir de átomos que após processados dão origem aos planos cristalinos até se configurarem como nanopartículas. Nos processos “*Top-down*”, no qual se inclui o processo HPT, a obtenção de grãos micrométricos ou nanométricos se dá de maneira inversa, ou seja, ocorre a partir de materiais maiores e maciços deformados plasticamente até atingirem os tamanhos menores [70].

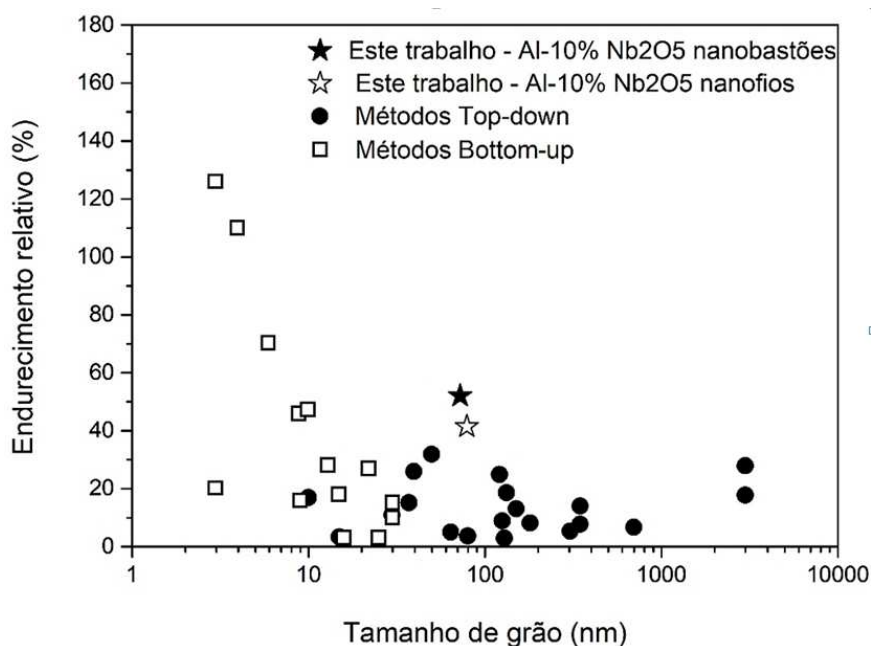


Figura 6. 26 – Comparativo entre o ganho relativo de dureza do presente trabalho em função do tamanho de grão e de materiais processados por SPD com grãos ultrafinos e nanométricos após tratamento de recozimento (Adaptado de Gubicza, J. (2019)).

Uma melhor compreensão do endurecimento induzido pelo recozimento observado na periferia dos discos de Al-Nb₂O₅ com nanobastões é apresentada nas imagens da Figura 6.27 obtidas por HAADF-STEM. Pode-se notar uma segregação impressionante de nióbio metálico em toda a matriz de alumínio (contraste brilhante nas imagens HAADF). As ampliações de 20 e 10 nm correspondentes à matriz de alumínio revelam que a segregação de nióbio para as deslocações promoveu a formação de emaranhados. Como discutido anteriormente, antes do recozimento, foram detectadas a formação de solução sólida supersaturada (Al-Nb) e segregação do nióbio como veias (concentradas em algumas regiões). Após o recozimento, as deslocações reorganizaram-se para uma configuração mais agrupada (configuração de baixa energia), a qual tem um efeito de endurecimento maior do que o de um conjunto de deslocações distribuídas aleatoriamente [116]. Além disso, o nióbio em solução sólida segregou para as deslocações durante o recozimento, contribuindo também para um endurecimento substancial [116].

Interessante notar que as análises de DSC realizadas no compósito com nanobastões (Fig. 6.11) evidenciaram início de reação exotérmica na temperatura próxima de 100°C podendo estar associado ao início dos processos de recristalização, entretanto, o tratamento de recozimento realizado a 100°C promoveu o efeito de aumento da resistência mecânica sem, contudo, alterar o tamanho dos grãos. No entanto, os resultados de microdureza após recozimento nas temperaturas de 150 e 200°C já apresentaram uma ligeira queda sistemática nos valores de dureza podendo estar atribuídos aos fenômenos de crescimento dos grãos e diminuição na densidade de deslocações.

Conforme reportado por Sauvage *et al.*, (2012), a energia de contorno de grão pode ser reduzida por relaxação após a segregação de soluto para os contornos de grãos sendo este efeito mais pronunciado quanto maior a diferença de raios atômicos entre soluto e solvente. Os processos de deslizamento e rotação de contornos de grãos são dificultados após estabilização por relaxação com consequente aumento nas propriedades mecânicas [113,117]. A estabilidade dos contornos de grãos é governada principalmente pelos fenômenos de relaxação e segregação de soluto os quais diminuem substancialmente a energia nas interfaces. Esta redução de energia estabiliza as estruturas com grãos nanométricos uma vez que diminui a força motriz para o crescimento dos grãos [117].

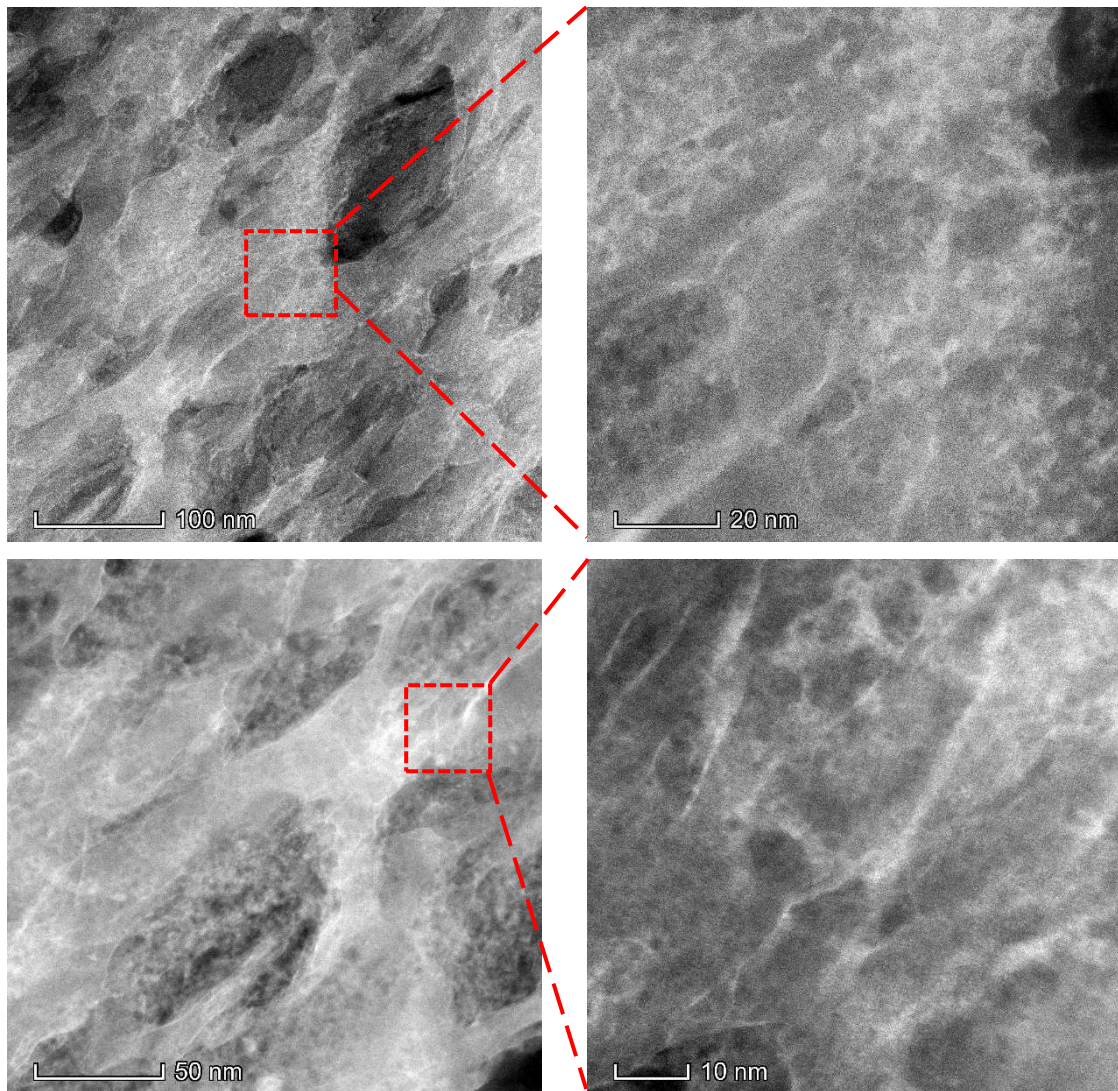


Figura 6. 27 - Microestrutura do nanocompósito Al-Nb₂O₅ com nanobastões após recozimento a 100°C por 1h em diferentes ampliações. Imagens obtidas por HAADF-STEM revelando significativa segregação e distribuição homogênea de nióbio metálico na matriz de alumínio (cor branca).

7. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste estudo conduzem às seguintes conclusões:

1. Todas as matrizes de alumínio reforçados com pentóxido de nióbio nanoestruturado processadas por deformação plástica severa utilizando torção sob alta pressão - HPT - apresentaram aumentos significativos nas propriedades mecânicas.
2. A dureza nas extremidades do disco processado por HPT com 6 GPa de pressão aumentou significativamente com apenas 0,5% em peso de nanofios de Nb₂O₅ sendo registrado 48% de aumento na dureza para 5 voltas e 60% para 10 voltas em relação ao alumínio puro processado nas mesmas condições.
3. No nanocompósito com 10% em peso de nanofios de Nb₂O₅ após 10 voltas no HPT com 6 GPa de pressão foi registrado um aumento de 138% em relação ao alumínio puro também processado nas mesmas condições.
4. Imagens HAADF-STEM revelaram reação no estado sólido durante o processamento por HPT. Redução do Nb₂O₅ pelo alumínio induzido por deformação mecânica foi observada na extremidade dos aglomerados de nanofios com formação de uma nanocamada de Al₂O₃ na interface Al - Nb₂O₅ alterando a hierarquia de interface de Al - Nb₂O₅ para Al - Al₂O₃ - Nb₂O₅ além da segregação de nióbio metálico para as deslocações e contornos de grãos. As imagens de HAADF-STEM sugerem que a segregação do nióbio para os contornos do grão e deslocações contribuiu para o aumento de dureza dos nanocompósitos. O aumento pronunciado da dureza também é atribuído à formação dessa nova nanoestrutura de interface.
5. O efeito de duas morfologias diferentes de Nb₂O₅ (nanofios e nanobastões) nas propriedades mecânicas também foi avaliado em nanocompósitos de Al - Nb₂O₅ por HPT. Os nanocompósitos reforçados com 10% de nanoestruturas de Nb₂O₅ e

processados com 3,8 GPa e 10 voltas apresentaram aumento expressivo de dureza nas extremidades dos discos em relação ao alumínio puro sem reforços com aumento de 150% para o nanocompósito com nanofios e 213% para o nanocompósito com nanobastões.

6. O nanocompósito com nanobastões apresentou na extremidade dos discos um aumento de 27% na dureza em relação ao nanocompósito com nanofios. Os resultados revelaram que este aumento está associado à presença de uma maior fração volumétrica de Al_2O_3 resultante do processo de redução do Nb_2O_5 induzido por deformação mecânica e a uma maior segregação de nióbio para os contornos de grãos e deslocamentos. Foi observada também a formação de precipitados de nióbio dispersos nas regiões ocupadas pelos óxidos.
7. Uma caracterização detalhada da estrutura da interface usando microscopia eletrônica de transmissão de varredura anular de campo escuro de alto ângulo (HAADF-STEM) revelou um refinamento acentuado dos grãos da matriz de alumínio na escala nanométrica. Os compósitos reforçados com nanobastões e nanofios apresentaram tamanhos de grão de 80 e 85 nm, respectivamente. Não foi observado alteração no tamanho de grão do nanocompósito após recozimento a 100°C por 1h.
8. Os nanocompósitos reforçados com nanofios e nanobastões, após tratamento térmico de recozimento a 100°C por 1h, apresentaram aumento expressivo de dureza de 40 e 52%, respectivamente, em relação aos mesmos nanocompósitos sem tratamento. Foram observadas nas extremidades dos discos com nanofios e nanobastões, durezas de 207 e 289 Hv, respectivamente. Este fenômeno, conhecido como *Annealing-Induced hardening* é atribuído principalmente à estabilização dos contornos de grãos por relaxação e à intensa segregação dos átomos de nióbio para os contornos de grãos, subgrãos e para os arranjos de deslocamentos. As imagens de HAADF-STEM sugerem que houve alterações nos emaranhados das deslocamentos de uma configuração aleatoriamente distribuída para uma configuração em clusters.

9. Em relação ao alumínio puro processado por HPT com 3,8 GPa e 10 voltas na temperatura ambiente, o nanocompósito de alumínio reforçado com nanobastões seguido de recozimento apresentou um aumento de dureza de 260%.
10. Foram observadas reduções nas durezas dos nanocompósitos recozidos por 1h nas temperaturas de 150 e 200°C que foi atribuído ao processo de recristalização, crescimento dos grãos e redução da densidade das deslocações.
11. Por fim, o presente trabalho revelou o grande impacto dos diferentes níveis de reações mecanoquímicas nas estruturas de interface e nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos de alumínio reforçados com nanoestruturas de pentóxido de nióbio (Nb_2O_5).

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o efeito do pentóxido de nióbio nanoestruturado nas matrizes de alumínio puro processadas por HPT até a completa saturação de dureza.
- Avaliar o efeito comparativo do pentóxido de nióbio e óxido de alumínio nas propriedades mecânicas das matrizes de alumínio puro processadas por HPT.
- Avaliar o efeito do pentóxido de nióbio nanoestruturado na matriz da liga de alumínio 7075 processado por HPT até a completa saturação de dureza seguido de solubilização e envelhecimento.
- Avaliar o efeito do pentóxido de nióbio nanoestruturado nas matrizes de magnésio e níquel puro processadas por HPT.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] V.T. Rathod, J.S. Kumar, A. Jain, Polymer and ceramic nanocomposites for aerospace applications, *Appl. Nanosci.* 7 (2017) 519–548. <https://doi.org/10.1007/s13204-017-0592-9>.
- [2] R. Casati, M. Vedani, Metal Matrix Composites Reinforced by Nano-Particles—A Review, (2014) 65–83. <https://doi.org/10.3390/met4010065>.
- [3] H. Su, W. Gao, Z. Feng, Z. Lu, Processing, microstructure and tensile properties of nano-sized Al₂O₃ particle reinforced aluminum matrix composites, *Mater. Des.* 36 (2012) 590–596. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.11.064>.
- [4] L. Jiang, H. Yang, J.K. Yee, X. Mo, T. Topping, E.J. Lavernia, J.M. Schoenung, Toughening of aluminum matrix nanocomposites via spatial arrays of boron carbide spherical nanoparticles, *Acta Mater.* 103 (2016) 128–140. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.09.057>.
- [5] A. Azushima, R. Kopp, A. Korhonen, D.Y. Yang, F. Micari, G.D. Lahoti, P. Groche, J. Yanagimoto, N. Tsuji, A. Rosochowski, A. Yanagida, Severe plastic deformation (SPD) processes for metals, *CIRP Ann. - Manuf. Technol.* 57 (2008) 716–735. <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2008.09.005>.
- [6] D.K. Koli, G. Agnihotri, R. Purohit, Advanced Aluminium Matrix Composites: The Critical Need of Automotive and Aerospace Engineering Fields, *Mater. Today Proc.* 2 (2015) 3032–3041. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.07.290>.
- [7] G. Pilia, B.J. Thijsse, R.G. Hoagland, I. Lazić, S.M. Valone, X.Y. Liu, Revisiting the Al/Al₂O₃ interface: Coherent interfaces and misfit accommodation, *Sci. Rep.* 4 (2014). <https://doi.org/10.1038/srep04485>.
- [8] M. Ashida, Z. Horita, T. Kita, A. Kato, Production of Al/Al₂O₃ Nanocomposites through Consolidation by High-Pressure Torsion, *Mater. Trans.* 53 (2012) 13–16. <https://doi.org/10.2320/matertrans.md201128>.
- [9] K. Edalati, M. Ashida, Z. Horita, T. Matsui, H. Kato, Wear resistance and tribological features of pure aluminum and Al-Al₂O₃ composites consolidated by high-pressure torsion, *Wear.* 310 (2014) 83–89. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2013.12.022>.
- [10] X. Zhang, S. Li, B. Pan, D. Pan, S. Zhou, S. Yang, L. Jia, K. Kondoh, A novel

- strengthening effect of in-situ nano Al₂O₃w on CNTs reinforced aluminum matrix nanocomposites and the matched strengthening mechanisms, *J. Alloys Compd.* 764 (2018) 279–288. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.006>.
- [11] W. El-Garaihy, E.S.A. El Rassoul, A.A. Alateyah, A.M. Alaskari, S. Oraby, Data Manipulation Approach and Parameters Interrelationships of the High-Pressure Torsion for AA6061-15%SiCp Composite, *SAE Int. J. Mater. Manuf.* 11 (2018) 0–15. <https://doi.org/10.4271/05-11-03-0017>.
- [12] M. Penchal Reddy, V. Manakari, G. Parande, F. Ubaid, R.A. Shakoor, A.M.A. Mohamed, M. Gupta, Enhancing compressive, tensile, thermal and damping response of pure Al using BN nanoparticles, *J. Alloys Compd.* 762 (2018) 398–408. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.205>.
- [13] Y. Xue, B. Jiang, L. Bourgeois, P. Dai, M. Mitome, C. Zhang, M. Yamaguchi, A. Matveev, C. Tang, Y. Bando, K. Tsuchiya, D. Golberg, Aluminum matrix composites reinforced with multi-walled boron nitride nanotubes fabricated by a high-pressure torsion technique, *Mater. Des.* 88 (2015) 451–460. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.08.162>.
- [14] T. Tokunaga, K. Kaneko, K. Sato, Z. Horita, Microstructure and mechanical properties of aluminum-fullerene composite fabricated by high pressure torsion, *Scr. Mater.* 58 (2008) 735–738. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.12.010>.
- [15] W. ming Tian, S. mei Li, B. Wang, X. Chen, J. hua Liu, M. Yu, Graphene-reinforced aluminum matrix composites prepared by spark plasma sintering, *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 23 (2016) 723–729. <https://doi.org/10.1007/s12613-016-1286-0>.
- [16] Y. Huang, P. Bazarnik, D. Wan, D. Luo, P.H.R. Pereira, M. Lewandowska, J. Yao, B.E. Hayden, T.G. Langdon, The fabrication of graphene-reinforced Al-based nanocomposites using high-pressure torsion, *Acta Mater.* 164 (2019) 499–511. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.10.060>.
- [17] K. Aristizabal, A. Katzensteiner, A. Bachmaier, F. Mücklich, S. Suárez, On the reinforcement homogenization in CNT/metal matrix composites during severe plastic deformation, *Mater. Charact.* 136 (2018) 375–381. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.01.007>.
- [18] H. Asgharzadeh, H.S. Kim, Microstructure and Mechanical Properties of Al-3

- Vol% CNT Nanocomposites Processed by High-Pressure Torsion, *Arch. Metall. Mater.* 62 (2017) 1109–1112. <https://doi.org/10.1515/amm-2017-0161>.
- [19] T. Tokunaga, K. Kaneko, Z. Horita, Production of aluminum-matrix carbon nanotube composite using high pressure torsion, *Mater. Sci. Eng. A.* 490 (2008) 300–304. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.02.022>.
- [20] M. Furukawa, Z. Horita, T. Langdon, Severe plastic deformation, 2004. <https://doi.org/10.1201/9781420033816.ch12>.
- [21] T.G. Langdon, Strengthening and weakening in the processing of ultrafine-grained metals, *Kov. Mater.* 53 (2015) 213–219. <https://doi.org/10.4149/km-2015-4-213>.
- [22] M. Furukawa, Z. Horita, M. Nemoto, R.Z. Valiev, T.G. Langdon, Microhardness measurements and the hall-petch relationship in an Al-Mg alloy with submicrometer grain size, *Acta Mater.* 44 (1996) 4619–4629. [https://doi.org/10.1016/1359-6454\(96\)00105-X](https://doi.org/10.1016/1359-6454(96)00105-X).
- [23] P. Bazarnik, Y. Huang, M. Lewandowska, T.G. Langdon, Structural impact on the Hall-Petch relationship in an Al-5Mg alloy processed by high-pressure torsion, *Mater. Sci. Eng. A.* 626 (2015) 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.12.027>.
- [24] R. Kapoor, B. Atomic, Severe Plastic Deformation of Materials, 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801300-7.00020-6>.
- [25] M. Kawasaki, Different models of hardness evolution in ultrafine-grained materials processed by high-pressure torsion, *J. Mater. Sci.* 49 (2014) 18–34. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7687-9>.
- [26] Y. Estrin, A. Vinogradov, Extreme grain refinement by severe plastic deformation: A wealth of challenging science, *Acta Mater.* 61 (2013) 782–817. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.10.038>.
- [27] K. Edalati, Z. Horita, A review on high-pressure torsion (HPT) from 1935 to 1988, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.11.074>.
- [28] R.Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T.G. Langdon, M.J. Zehetbauer, Y. Zhu, Producing Bulk Ultrafine-Grained Materials by Severe Plastic Deformation: Ten Years Later, *Jom.* 68 (2016) 1216–1226. <https://doi.org/10.1007/s11837-016-1820-6>.

- [29] S. Naghdy, L. Kestens, S. Hertelé, P. Verleysen, Evolution of microstructure and texture in commercial pure aluminum subjected to high pressure torsion processing, *Mater. Charact.* 120 (2016) 285–294. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2016.09.012>.
- [30] Y. Ito, K. Edalati, Z. Horita, High-pressure torsion of aluminum with ultrahigh purity (99.9999%) and occurrence of inverse Hall-Petch relationship, *Mater. Sci. Eng. A.* 679 (2017) 428–434. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.10.066>.
- [31] K. Edalati, Z. Horita, A review on high-pressure torsion (HPT) from 1935 to 1988, *Mater. Sci. Eng. A.* 652 (2016) 325–352. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.11.074>.
- [32] A.P. Zhilyaev, G. V. Nurislamova, B.K. Kim, M.D. Baró, J.A. Szpunar, T.G. Langdon, Experimental parameters influencing grain refinement and microstructural evolution during high-pressure torsion, *Acta Mater.* 51 (2003) 753–765. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00466-4](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00466-4).
- [33] M. Kawasaki, S.N. Alhajeri, C. Xu, T.G. Langdon, The development of hardness homogeneity in pure aluminum and aluminum alloy disks processed by high-pressure torsion, *Mater. Sci. Eng. A.* 529 (2011) 345–351. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.09.039>.
- [34] R.B. Figueiredo, T.G. Langdon, Using Severe Plastic Deformation for the Processing of Advanced Engineering Materials, *Mater. Trans.* 50 (2009) 1613–1619. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MF200913>.
- [35] S. Sabbaghianrad, J. Wongsan-Ngam, M. Kawasaki, T.G. Langdon, An examination of the saturation microstructures achieved in ultrafine-grained metals processed by high-pressure torsion, *J. Mater. Res. Technol.* 3 (2014) 319–326. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2014.10.002>.
- [36] Y. Ito, K. Edalati, Z. Horita, High-pressure torsion of aluminum with ultrahigh purity (99.9999%) and occurrence of inverse Hall-Petch relationship, *Mater. Sci. Eng. A.* 679 (2017) 428–434. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.10.066>.
- [37] R.B. Figueiredo, T.G. Langdon, Heterogeneous flow during high-pressure torsion, *Mater. Res.* 16 (2013) 571–576. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392013005000036>.
- [38] Y. Ito, Z. Horita, Microstructural evolution in pure aluminum processed by high-

- pressure torsion, *Mater. Sci. Eng. A.* 503 (2009) 32–36. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.03.055>.
- [39] K. Xia, W. Xu, X. Wu, S. Goussous, E. Lui, Y.S. Wu, Powder Consolidation by Severe Plastic Deformation and its Applications in Processing Ultrafine and Nanostructured Aluminium and Composites, (2010).
- [40] I. V. Alexandrov, Y.T. Zhu, T.C. Lowe, R.K. Islamgaliev, R.Z. Valiev, Consolidation of nanometer sized powders using severe plastic torsional straining, *Nanostructured Mater.* 10 (1998) 45–54. [https://doi.org/10.1016/S0965-9773\(98\)00026-9](https://doi.org/10.1016/S0965-9773(98)00026-9).
- [41] B. Rufino, F. Boule'h, M. V. Coulet, G. Lacroix, R. Denoyel, Influence of particles size on thermal properties of aluminium powder, *Acta Mater.* 55 (2007) 2815–2827. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.12.017>.
- [42] A. Alhamidi, K. Edalati, Z. Horita, Production of nanograined intermetallics using high-pressure torsion, *Mater. Res.* 16 (2013) 672–678. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392013005000057>.
- [43] H. Asgharzadeh, S.-H. Joo, H.S. Kim, Consolidation of Carbon Nanotube Reinforced Aluminum Matrix Composites by High-Pressure Torsion, *Metall. Mater. Trans. A.* 45 (2014) 4129–4137. <https://doi.org/10.1007/s11661-014-2354-6>.
- [44] M.M. Castro, P.H.R. Pereira, A. Isaac, R.B. Figueiredo, T.G. Langdon, Development of a magnesium-alumina composite through cold consolidation of machining chips by high-pressure torsion, *J. Alloys Compd.* 780 (2019) 422–427. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.357>.
- [45] M. Liu, H.J. Roven, X. Liu, M. Murashkin, R.Z. Valiev, T. Ungár, L. Balogh, Grain refinement in nanostructured Al-Mg alloys subjected to high pressure torsion, *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 4659–4664. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4604-3>.
- [46] I.F. Mohamed, T. Masuda, S. Lee, K. Edalati, Z. Horita, S. Hirose, K. Matsuda, D. Terada, M.Z. Omar, Strengthening of A2024 alloy by high-pressure torsion and subsequent aging, *Mater. Sci. Eng. A.* 704 (2017) 112–118. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.07.083>.
- [47] R. Kulagin, A. Mazilkin, Y. Beygelzimer, D. Savvakina, I. Zverkova, D.

- Oryshych, H. Hahn, Influence of High Pressure Torsion on structure and properties of Zr-Ti-Nb alloy synthesized from TiH₂, ZrH₂ and Nb powders, *Mater. Lett.* 233 (2018) 31–34. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.08.139>.
- [48] R.C. Barreto, DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS Al/Nb₂O₅ PROCESSADOS POR HIGH-PRESSURE TORSION, 2019.
- [49] C.P. De Lazzari, O.M. Cintho, J.D.T. Capocchi, Kinetics of the non-isothermal reduction of Nb₂O₅ with aluminium, *ISIJ Int.* 45 (2005) 19–22. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.45.19>.
- [50] E.T. Kubaski, O.M. Cintho, OBTENÇÃO DE Nb METÁLICO ATRAVÉS DA REDUÇÃO DE Nb₂O₅ POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA, *Tecnol. Em Metal. e Mater.* 6 (2011) 186–191. <https://doi.org/10.4322/tmm.00604001>.
- [51] A. Bachmaier, R. Pippan, Effect of oxide particles on the stabilization and final microstructure in aluminium, *Mater. Sci. Eng. A.* 528 (2011) 7589–7595. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.06.071>.
- [52] J. Gubicza, P.H.R. Pereira, G. Kapoor, Y. Huang, S.S. Vadlamani, T.G. Langdon, Annealing-Induced Hardening in Ultrafine-Grained Ni–Mo Alloys, *Adv. Eng. Mater.* 20 (2018). <https://doi.org/10.1002/adem.201800184>.
- [53] J. Gubicza, Annealing-Induced Hardening in Ultrafine-Grained and Nanocrystalline Materials, *Adv. Eng. Mater.* 1900507 (2019). <https://doi.org/10.1002/adem.201900507>.
- [54] S. Praveen, J.W. Bae, P. Asghari-Rad, J.M. Park, H.S. Kim, Annealing-induced hardening in high-pressure torsion processed CoCrNi medium entropy alloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 734 (2018) 338–340. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.07.107>.
- [55] O.F. Lopes, V.R. De Mendonça, F.B.F. Silva, E.C. Paris, C. Ribeiro, U. Federal, D.S. Carlos, D. De Química, R.W. Luiz, S.C. Sp, *Quim. Nova*, 38 (2015) 106–117.
- [56] K. Schulz, R. Seal, D. Bradley, J. Deyoung, Critical mineral resources of the United States—Economic and environmental geology and prospects for future supply, 2017. <https://doi.org/10.3133/pp1802>.
- [57] H.S. Ferreira, M. do carmo Rangel, *Quim. Nova*, 32 (2009) 588–594.

- [58] C. Nico, T. Monteiro, M.P.F. Graça, Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects, *Prog. Mater. Sci.* 80 (2016) 1–37. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.02.001>.
- [59] Y. Zhao, X. Zhou, L. Ye, S.C. Edman, Nanostructured Nb₂O₅ catalysts, 1 (2012) 1–11.
- [60] E. Tsang, X. Zhou, L. Ye, S.C.E. Tsang, Nanostructured Nb₂O₅ catalysts, *Nano Rev.* 3 (2012) 1–11. <https://doi.org/10.3402/nr.v3i0.17631>.
- [61] J. Zhou, L. Ren, X. Geng, L. Fang, H. Hu, As-cast magnesium AM60-based hybrid nanocomposite containing alumina fibres and nanoparticles: Microstructure and tensile behavior, *Mater. Sci. Eng. A.* 740–741 (2019) 305–314. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.10.070>.
- [62] B. Guo, X. Zhang, X. Cen, B. Chen, X. Wang, M. Song, Enhanced mechanical properties of aluminum based composites reinforced by chemically oxidized carbon nanotubes, *Carbon* N. Y. 139 (2018) 459–471. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.07.026>.
- [63] L. Ceschini, A. Dahle, M. Gupta, A. Jarfors, S. Jayalakshmi, A. Morri, F. Rotundo, S. Toschi, R. Singh, *Aluminum and Magnesium Metal Matrix Nanocomposites*, 2017.
- [64] H. Choi, J. Shin, B. Min, J. Park, Reinforcing effects of carbon nanotubes in structural aluminum matrix nanocomposites, (2009) 2610–2616. <https://doi.org/10.1557/JMR.2009.0318>.
- [65] K.L. Firestein, S. Corthay, A.E. Steinman, A.T. Matveev, A.M. Kovalskii, I. V Sukhorukova, 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.* 681 (2017) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.11.011>.
- [66] Y.B. Liu, S.C. Lim, L. Lu, M.O. Lai, Recent development in the fabrication of metal matrix-particulate composites using powder metallurgy techniques, *J. Mater. Sci.* 29 (1994) 1999–2007. <https://doi.org/10.1007/BF01154673>.
- [67] Y. Li, Z. Zhang, R. Vogt, J.M. Schoenung, E.J. Lavernia, Boundaries and interfaces in ultrafine grain composites, *Acta Mater.* 59 (2011) 7206–7218. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.08.005>.

- [68] X. Zhang, T. Hu, J.F. Rufner, T.B. Lagrange, G.H. Campbell, E.J. Lavernia, J.M. Schoenung, K. Van Benthem, Metal / ceramic interface structures and segregation behavior in aluminum-based composites, *Acta Mater.* 95 (2015) 254–263. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.05.021>.
- [69] J. Guo, J.M. Rosalie, R. Pippan, Z. Zhang, Revealing the Microstructural evolution in Cu-Cr nanocrystalline alloys during high pressure torsion, *Mater. Sci. Eng. A.* 695 (2017) 350–359. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.04.034>.
- [70] A.P. Zhilyaev, T.G. Langdon, Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications, *Prog. Mater. Sci.* 53 (2008) 893–979. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.03.002>.
- [71] K. Aristizabal, A. Katzensteiner, A. Bachmaier, F. Mücklich, S. Suárez, On the reinforcement homogenization in CNT / metal matrix composites during severe plastic deformation, *Mater. Charact.* 136 (2018) 375–381. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.01.007>.
- [72] X. Sauvage, F. Wetscher, P. Pareige, Mechanical alloying of Cu and Fe induced by severe plastic deformation of a Cu-Fe composite, *Acta Mater.* 53 (2005) 2127–2135. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.01.024>.
- [73] K. Edalati, S. Toh, H. Iwaoka, Z. Horita, Microstructural characteristics of tungsten-base nanocomposites produced from micropowders by high-pressure torsion, *Acta Mater.* 60 (2012) 3885–3893. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.02.048>.
- [74] Y. Li, Z. Zhang, R. Vogt, J.M. Schoenung, E.J. Lavernia, Boundaries and interfaces in ultrafine grain composites, 59 (2011) 7206–7218. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.08.005>.
- [75] W.T. Sun, X.G. Qiao, M.Y. Zheng, C. Xu, S. Kamado, X.J. Zhao, H.W. Chen, N. Gao, M.J. Starink, Altered ageing behaviour of a nanostructured Mg-8.2Gd-3.8Y-1.0Zn-0.4Zr alloy processed by high pressure torsion, *Acta Mater.* 151 (2018) 260–270. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.04.003>.
- [76] P. V. Liddicoat, X.Z. Liao, Y. Zhao, Y. Zhu, M.Y. Murashkin, E.J. Lavernia, R.Z. Valiev, S.P. Ringer, Nanostructural hierarchy increases the strength of aluminium alloys, *Nat. Commun.* 1 (2010) 1–7. <https://doi.org/10.1038/ncomms1062>.

- [77] R.B. Figueiredo, P. Henrique, R. Pereira, M. Teresa, P. Aguilar, P.R. Cetlin, T.G. Langdon, Using finite element modeling to examine the temperature distribution in quasi-constrained high-pressure torsion, *60* (2012) 3190–3198. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.02.027>.
- [78] T. Tokunaga, K. Kaneko, Z. Horita, Production of aluminum-matrix carbon nanotube composite using high pressure torsion Production of aluminum-matrix carbon nanotube composite using high pressure torsion, (2008). <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.02.022>.
- [79] R. Ishikawa, A.R. Lupini, S.D. Findlay, T. Taniguchi, S.J. Pennycook, Three-dimensional location of a single dopant with atomic precision by aberration-corrected scanning transmission electron microscopy, *Nano Lett.* *14* (2014) 1903–1908. <https://doi.org/10.1021/nl500564b>.
- [80] J. Hwang, J.Y. Zhang, A.J. D’Alfonso, L.J. Allen, S. Stemmer, Three-dimensional imaging of individual dopant atoms in SrTiO₃, *Phys. Rev. Lett.* *111* (2013) 1–5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.266101>.
- [81] G. Slama, A. Vignes, Diffusion dans les aluminures de niobium, *J. Less-Common Met.* *29* (1972) 189–202. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(72\)90190-7](https://doi.org/10.1016/0022-5088(72)90190-7).
- [82] ASM, ASM Handbook Volume 3: Alloy Phase Diagrams - ASM International, *3* (1992) 512.
- [83] F.R. de Boer, R. Boom, W.C.M. Mattens, A.R. Miedema, A.K. Niessen, *Cohesion in Metals: Transition Metal Alloys (Cohesion and Structure)*, (1988).
- [84] C.P. De Lazzari, D.G. Simões, J.D.T. Capocchi, Study of the aluminothermic reduction of niobium pentoxide through thermal analysis experiments and high energy milling processing, *Mater. Res.* *10* (2007) 215–218. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392007000200020>.
- [85] M. Bar-Sadan, J. Barthel, H. Shtrikman, L. Houben, Direct imaging of single Au atoms within GaAs nanowires, *Nano Lett.* *12* (2012) 2352–2356. <https://doi.org/10.1021/nl300314k>.
- [86] K. Edalati, H.S. Kim, K. Hono, High-pressure torsion for enhanced atomic diffusion and promoting solid-state reactions in the aluminum-copper system, (2013). <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.02.042>.

- [87] K. Edalati, Y. Hashiguchi, P.H.R. Pereira, Z. Horita, T.G. Langdon, Effect of temperature rise on microstructural evolution during high-pressure torsion, *Mater. Sci. Eng. A.* 714 (2018) 167–171. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.12.095>.
- [88] K. Edalati, S. Toh, M. Watanabe, Z. Horita, In situ production of bulk intermetallic-based nanocomposites and nanostructured intermetallics by high-pressure torsion, *Scr. Mater.* 66 (2012) 386–389. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2011.11.039>.
- [89] S. V. Divinski, G. Reglitz, H. Rösner, Y. Estrin, G. Wilde, Ultra-fast diffusion channels in pure Ni severely deformed by equal-channel angular pressing, *Acta Mater.* 59 (2011) 1974–1985. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.11.063>.
- [90] E.O. Hall, The deformation and ageing of mild steel: II Characteristics of the Lüders deformation, *Proc. Phys. Soc. Sect. B.* 64 (1951) 742–747. <https://doi.org/10.1088/0370-1301/64/9/302>.
- [91] N.J. Petch, The cleavage strength of polycrystals, *J. Iron Steel Inst.* (1953).
- [92] F.X. Li, P.D. Hao, J.H. Yi, Z. Chen, K.G. Prashanth, T. Maity, J. Eckert, Microstructure and strength of nano-/ultrafine-grained carbon nanotube-reinforced titanium composites processed by high-pressure torsion, *Mater. Sci. Eng. A.* 722 (2018) 122–128. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.03.007>.
- [93] J.F. Nie, Effects of precipitate shape and orientation on dispersion strengthening in magnesium alloys, *Scr. Mater.* 48 (2003) 1009–1015. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(02\)00497-9](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(02)00497-9).
- [94] A.J. Detor, C.A. Schuh, Grain boundary segregation, chemical ordering and stability of nanocrystalline alloys: Atomistic computer simulations in the Ni-W system, *Acta Mater.* 55 (2007) 4221–4232. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.03.024>.
- [95] M. Legros, D.S. Gianola, K.J. Hemker, In situ TEM observations of fast grain-boundary motion in stressed nanocrystalline aluminum films, *Acta Mater.* 56 (2008) 3380–3393. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.03.032>.
- [96] D.L. Medlin, K.F. McCarty, R.Q. Hwang, S.E. Guthrie, M.I. Baskes, Orientation relationships in heteroepitaxial aluminum films on sapphire, *Thin Solid Films.* 299 (1997) 110–114. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(96\)09393-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(96)09393-5).

- [97] Y. Huang, P. Bazarnik, D. Wan, D. Luo, P. Henrique, R. Pereira, M. Lewandowska, J. Yao, B.E. Hayden, T.G. Langdon, The fabrication of graphene-reinforced Al-based nanocomposites using high-pressure torsion, *Acta Mater.* 164 (2019) 499–511. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.10.060>.
- [98] M. Ashida, Z. Horita, Effects of ball milling and high-pressure torsion for improving mechanical properties of Al – Al₂O₃ nanocomposites, (2012) 7821–7827. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6679-5>.
- [99] J.M. Cubero-sesin, Z. Horita, Powder consolidation of Al – 10 wt % Fe alloy by High-Pressure Torsion, *Mater. Sci. Eng. A.* 558 (2012) 462–471. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.08.029>.
- [100] P.H.R. Pereira, Y. Huang, T.G. Langdon, Examining the thermal stability of an Al-Mg-Sc alloy processed by high-pressure torsion, *Mater. Res.* 20 (2017) 39–45. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-0207>.
- [101] A. Hohenwarter, M. Faller, B. Rashkova, R. Pippan, Influence of heat treatment on the microstructural evolution of Al-3 wt.% Cu during high-pressure torsion, *Philos. Mag. Lett.* 94 (2014) 342–350. <https://doi.org/10.1080/09500839.2014.907508>.
- [102] K. Edalati, M. Ashida, Z. Horita, T. Matsui, H. Kato, Wear resistance and tribological features of pure aluminum and Al-Al₂O₃ composites consolidated by high-pressure torsion, *Wear.* 310 (2014) 83–89. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2013.12.022>.
- [103] C. Silva, L.A. Montoro, D.A.A. Martins, B.M. Gonzales, P.A. Machado, T.G. Langdon, P.H.R. Pereira, R.B. Figueiredo, A.C.I. Neta, Interface Structures in Al-Nb₂O₅ Nanocomposites Processed by High-Pressure Torsion at Room Temperature, *Mater. Charact.* (2020).
- [104] R.Z. Valiev, F. Chmelik, F. Bordeaux, G. Kapelski, B. Baudelet, The Hall-Petch relation in submicro-grained Al-1.5% Mg alloy, *Scr. Metall. Mater.* 27 (1992) 855–860. [https://doi.org/10.1016/0956-716X\(92\)90405-4](https://doi.org/10.1016/0956-716X(92)90405-4).
- [105] Y. Tong, G. zheng Quan, J. Zhao, Q. Liu, W. Xiong, R. ju Shi, Double identification of the optimal hot deformation parameter windows for AlCu₄SiMg alloy, *Mater. Res.* 22 (2019). <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2019-0131>.
- [106] M.S. Mohebbi, A. Akbarzadeh, Development of equations for strain rate

- sensitivity of UFG aluminum as a function of strain rate, *Int. J. Plast.* 90 (2017) 167–176. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2017.01.003>.
- [107] N. Gao, M.J. Starink, T.G. Langdon, Using differential scanning calorimetry as an analytical tool for ultrafine grained metals processed by severe plastic deformation, *Mater. Sci. Technol.* 25 (2009) 687–698. <https://doi.org/10.1179/174328409X408901>.
- [108] N. Gao, Applications of differential scanning calorimetry on materials subjected by severe plastic deformation, *Mater. Sci. Forum.* 584-586 PA (2008) 255–260. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.584-586.255>.
- [109] M. Pouryazdan, B.J.P. Kaus, A. Rack, A. Ershov, H. Hahn, Mixing instabilities during shearing of metals, *Nat. Commun.* 8 (2017) 1–7. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-01879-5>.
- [110] C. Silva, L.A. Montoro, D.A.A. Martins, P.A. Machado, P.H.R. Pereira, B.M. Gonzalez, T.G. Langdon, R.B. Figueiredo, A. Isaac, Interface structures in Al-Nb₂O₅ nanocomposites processed by high-pressure torsion at room temperature, *Mater. Charact.* 162 (2020) 110222. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110222>.
- [111] S. Fitriana, B. Kristiawan, E. Surojo, A.T. Wijayanta, T. Miyazaki, S. Koyama, Influence of minimum quantity lubrication with Al₂O₃ nanoparticles on cutting parameters in drilling process, *AIP Conf. Proc.* 1931 (2018). <https://doi.org/10.1063/1.5024115>.
- [112] M.N. Palatnikov, O.B. Shcherbina, V. V. Efremov, N. V. Sidorov, Synthesis, structure, and electrical and mechanical properties of Nb₂(1 - y)Ta_{2y} O₅ ceramics, *Inorg. Mater.* 51 (2015) 503–511. <https://doi.org/10.1134/S0020168515050131>.
- [113] J. Hu, Y.N. Shi, X. Sauvage, G. Sha, K. Lu, Grain boundary stability governs hardening and softening in extremely fine nanograined metals, *Science* (80-.). 355 (2017) 1292–1296. <https://doi.org/10.1126/science.aal5166>.
- [114] D.D. Phuong, P. Van Trinh, N. Van An, N. Van Luan, P.N. Minh, R.K. Khisamov, K.S. Nazarov, L.R. Zubairov, R.R. Mulyukov, A.A. Nazarov, Effects of carbon nanotube content and annealing temperature on the hardness of CNT reinforced aluminum nanocomposites processed by the high pressure torsion

- technique, *J. Alloys Compd.* 613 (2014) 68–73.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.219>.
- [115] S.N. Alhajeri, K.J. Al-Fadhalah, A.I. Almazrouee, T.G. Langdon, Microstructure and microhardness of an Al-6061 metal matrix composite processed by high-pressure torsion, *Mater. Charact.* 118 (2016) 270–278.
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2016.06.003>.
- [116] K. Lu, Stabilizing nanostructures in metals using grain and twin boundary architectures, *Nat.Rev. Mater.* (2016).
<https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.19>.
- [117] X. Sauvage, A. Ganeev, Y. Ivanisenko, N. Enikeev, M. Murashkin, R. Valiev, Grain boundary segregation in UFG alloys processed by severe plastic deformation, *Adv. Eng. Mater.* 14 (2012) 968–974.
<https://doi.org/10.1002/adem.201200060>.