

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

Luana Araújo Batista

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE NANOTUBOS DE
CARBONO COM MATRIZES METÁLICAS DE ALUMÍNIO E A
LIGA AA7050**

Belo Horizonte

2022

Luana Araújo Batista

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE NANOTUBOS
DE CARBONO COM MATRIZES METÁLICAS DE
ALUMÍNIO E A LIGA AA7050**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do grau de doutora em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de Concentração: Metalurgia Física

Orientador: Prof. Eric Marchezini Mazzer

Belo Horizonte

2022

B333d

Batista, Luana Araújo.

Desenvolvimento de compósitos de nanotubos de carbono com matrizes metálicas de alumínio e a liga AA7050 [recurso eletrônico] / Luana Araújo Batista – 2022.

1 recurso online (132 f.: il., color.): pdf.

Orientador: Eric Marchezini Mazzer.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Apêndices: f. 122-131.

Bibliografia: f. 109-121.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia Metalúrgica - Teses. 2. Nanotubos de carbono – Teses. 3. Metalurgia do pó – Teses. I. Mazzer, Eric Marchezini. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 669(043)



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



A tese intitulada "**Desenvolvimento de Compósitos de Nanotubos de Carbono com Matrizes Metálicas de Alumínio e da Liga Aa7050**", área de concentração: Metalurgia Física, apresentada pela candidata **Luana Araújo Batista**, para obtenção do grau de Doutora em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, foi aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros:

Dr. Eric Marchezini Mazzer
Orientador (UFMG)

Dr. Witor Wolf
(UFMG)

Dra. Berenice Mendonça Gonzalez
(UFMG)

Dr. Marcos Daniel Vozer Felisberto
(Mackenzie)

2022.10.21
'00'03- 12:26:34

Dr. Almir Silva Neto
(CEFET-MG)

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas/UFMG

Belo Horizonte, 21 de outubro de 2022

DEDICATÓRIA

A todas as pessoas que lutam pela educação e pela ciência.
Aos professores que me inspiraram a buscar o conhecimento.
E a mim mesma por não desistir deste sonho.

AGRADECIMENTOS

A Deus e Nossa Senhora por iluminar meu caminho e serem fontes de força.

A minha mãe Lúcia Maria de Araújo que me ensinou a ser digna, a lutar pelos meus sonhos e nunca mediu esforços para educar a mim e meus irmãos. A minhas irmãs Elizabeth e Beatriz por todo o companheirismo e incentivo. Ao meu irmão Eduardo pelo carinho.

Ao professor Eric Mazzer por ter aceitado ser meu orientador e pelos ensinamentos durante o período. A professora Berenice Gonzalez pelo apoio.

As minhas amigas que me apoiaram e incentivaram Renata Monteiro, Pâmela Braga, Danielle Mendes, Daniella Rodrigues, Viviane Falcão e Rodrigo Barcelos.

As grandes amigadas que fiz neste período, especialmente, a Dircilene Carmo e Denise Machado. Agradeço aos demais colegas do departamento pelos cafés, risadas e trocas técnicas.

Ao CTNano/UFMG pela doação dos nanotubos de carbono e pelo suporte técnico nos experimentos envolvendo os mesmos. Obrigada Marcos Felisberto e Thiago Cunha.

Ao professor Paulo Cetlin por disponibilizar a matriz de extrusão e o auxílio.

Pela utilização dos laboratórios do DEMET/UFMG e DEMC/UFMG.

A Leonardo Mayer Reis pela grande ajuda na consolidação dos compósitos.

A Marcelo Souza do Centro de Microscopia da UFMG.

A Ana Luiza e Maria Alice pelo tratamento acolhedor.

Aos novos companheiros de pesquisa da Aperam que me acolheram e incentivaram a concluir esta etapa do doutorado. Em especial a Tarcísio, Wilian e Carolina que há anos me desafiam a ir mais alto.

A todas as professoras e professores que tive em minha jornada educacional. Vocês contribuíram para a construção do meu conhecimento, me inspiraram e me mostraram o poder da educação.

A CAPES-PROEX e ao CNPq e a FAPEMIG pelo suporte financeiro essencial para a realização desta pesquisa.

Ao PPGEM da UFMG pela oportunidade de obter o título de doutora, especialmente, a Cida e Patrícia pelas conversas e apoio.

“De tudo, ficaram três coisas: A certeza de que ele estava sempre começando,
a certeza de que é preciso continuar e a certeza de que seria interrompido
antes de terminar. Fazer da interrupção um caminho novo.
Fazer da queda um passo de dança, do medo uma escada,
do sonho uma ponte, da procura um encontro.”

Fernando Sabino
O Encontro Marcado, p.177

RESUMO

O elevado limite de escoamento dos nanotubos de carbono (CNTs), associado com outras propriedades como alta condutividade térmica e elétrica e baixo coeficiente de expansão térmica, faz com que sejam excelentes% candidatos ao reforço de matrizes dúcteis. Compósitos de alumínio com CNTs têm sido desenvolvidos com o objetivo da obtenção de compósitos com baixo peso específico e alta resistência mecânica. A presente tese de doutorado possui como principal objetivo avaliar a viabilidade do uso de CNTs em compósitos de matrizes metálicas a base de Al e sua respectiva consolidação. Para isto, foram produzidos três diferentes compósitos com os CNTs: (i) alumínio comercialmente puro, (ii) com a liga AA7050 e (iii) um compósito híbrido unindo os três materiais. Os CNTs foram dispersos e impregnados nos pós metálicos por técnicas de ultrassom e por moinho de bolas de altíssima energia. A consolidação por metalurgia do pó envolveu prensagem e extrusão a quente. Ao longo do trabalho foi avaliado o impacto dos diferentes processamentos na qualidade do compósito e na integridade estrutural dos CNTs. Para caracterização foram utilizadas técnicas de microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-x, espectroscopia Raman, espectroscopia de força atômica, termografia, fluorescência de raios-x, microdureza e desgaste por abrasão. Foi verificado que os CNTs podem fornecer reforço para ambas as matrizes desde que estejam dispersos, bem aderidos e com sua integridade estrutural preservada. A técnica que gerou melhor resultado foi da produção do compósito por ultrassom com rotoevaporadora. Nos compósitos de Al foi verificado que existe um teor máximo de CNTs que podem ser incorporados sem grandes prejuízos a conformação mecânica. Uma vez que, com o aumento da concentração de CNTs cresce a dificuldade em consolidar o compósito, acarretando em sua fragilização. De forma geral, o uso de CNTs como reforço aumenta a dureza e resistência ao desgaste abrasivo das matrizes. Como, por exemplo, a redução de perda de massa em 50% para o compósito 0,25%_m CNT/Al e o aumento de dureza de 18,5% para o compósito 0,5%_m CNT/AA7050 após envelhecimento da liga.

Palavras-chave: Compósito de matriz metálica; Nanotubos de carbono; AA7050; Compósito híbrido; Metalurgia do pó.

ABSTRACT

The very high yield stress of carbon nanotubes (CNTs), associated with other properties such as high thermal and electrical conductivity and low coefficient of thermal expansion, makes it excellent candidates for reinforcing ductile matrices. Aluminum composites with CNTs have been developed to obtain composites with low specific weight and high mechanical strength. The main objective of this doctoral thesis is to evaluate the feasibility of using CNTs in Al-based metal matrix composites and their respective consolidation. For this, three different composites were produced with the CNTs: (i) commercially pure aluminum, (ii) with the AA7050 alloy, and (iii) a hybrid composite joining the three materials. The CNTs were dispersed and impregnated in the metallic powders by ultrasound techniques and by a very high energy ball mill. Powder metallurgy consolidation involved hot pressing and extrusion. The impact of different processes on the composite quality and the structural integrity of the CNTs was evaluated throughout the work. For characterization, scanning electron microscopy, x-ray diffraction, Raman spectroscopy, atomic force spectroscopy, thermography, x-ray fluorescence, microhardness, and abrasion wear were used. It was verified that CNTs can reinforce both matrices as long as they are dispersed, well adhered, and with their structural integrity preserved. The technique that generated the best result was the production of the composite by ultrasound with a retroevaporator. Al composites verified that there is a maximum content of CNTs that can be incorporated without large damage to the mechanical conformation. Since the increase in the concentration of CNTs, the difficulty in consolidating the composite grows, resulting in its weakening. In general, the use of CNTs as reinforcement increases the hardness and abrasive wear resistance of the samples. For example, in 0.25 wt% CNT/Al composite occurred a 50% reduction in mass loss. For the 0.5 wt% CNT/AA7050 composite there was an increase in hardness of 18.5% after alloy aging process.

Keywords: Metal matrix composite; Carbon nanotubes; AA7050; Hybrid composite; Powder metallurgy.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1 REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSAMENTO TERMOMECÂNICO DE UMA LIGA DA SÉRIE 7XXX.....	23
FIGURA 3.2 DIFRATOGRAMA DE UMA LIGA RECICLADA AA7050 EXTRUDADA A QUENTE.	25
FIGURA 3.3 PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS DE UMA LIGA DA SÉRIE 7XXX-T6.....	25
FIGURA 3.4 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE DIFERENTES TIPOS DE NANOTUBOS DE CARBONO: (A) NANOTUBOS DE PAREDES SIMPLES, (B) NANOTUBOS DE PAREDES DUPLA E (C) NANOTUBOS DE PAREDES MÚLTIPLAS. FONTE: RATHINAVEL, PRIYADHARSHINI E PANDA (2021).	26
FIGURA 3.5 - ESPECTROS RAMAN DE DIFERENTES SISTEMAS BASEADOS EM GRAFENO. DE CIMA PARA BAIXO: CARBONO AMORFO COMO PRODUZIDO, CARBONO AMORFO TRATADO TERMICAMENTE A 1200°C (HTT 1.200) E A 1800°C (HTT 1.800), GRÃOS DE CARVÃO EXTRAÍDOS DE TERRA PRETA DO ÍNDIO (TPI), GRAFENO DE CAMADA ÚNICA, GRAFITE PIROLÍTICO ALTAMENTE ORDENADO (HOPG), FEIXES DE NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDE ÚNICA (SWCNT) E FEIXES DE NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLAS (MWCNT) PREENCHIDOS COM CADEIAS DE CARBONO.....	30
FIGURA 3.6 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE CNTs NAS PROPRIEDADES EM TRAÇÃO DE UM COMPÓSITO CNT/AL.	31
FIGURA 3.7 - PARTÍCULAS DO COMPÓSITO 1% CNT/AL COM (A) REGIÃO COM CNTs DISPERSOS E (B) REGIÃO COM CNTs AGLOMERADOS.	38
FIGURA 3.8 - CURVAS DE TRAÇÃO DA LIGA AA6061 E DOS COMPÓSITOS AA6061-1,5%M CNT PROCESSADO SEM PRÉ-DISPERSÃO (6061 AL-CNT) E COM PRÉ-DISPERSÃO (6061 AL@-CNT).....	43
FIGURA 3.9 - ESQUEMA DE UM MWCNT INDIVIDUAL NO PLANO DA TRINCA PARCIALMENTE DESTACADO DA MATRIZ, EVIDENCIANDO UM COMPRIMENTO SALIENTE DURANTE O ESFORÇO DE TRAÇÃO; (B) IMAGEM HRTEM DE UM COMPOSTO DE MATRIZ MWCNT/AL EXTRUDADO A QUENTE; (C) IMAGEM FESEM DE UMA PONTE DE MWCNT ENTRE OS PLANOS DE TRINCA DA MATRIZ DE AL.	46
FIGURA 3.10– ILUSTRAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO INTERAGINDO COM DESLOCAÇÕES SEGUNDO MECANISMO DE OROWAN.	49
FIGURA 3.11 -DEPENDÊNCIA DA CONTRIBUIÇÃO MECÂNICA DOS CNTs EM FUNÇÃO DA RELAÇÃO DE ASPECTO OU COMPRIMENTO DOS CNTs.....	52
FIGURA 4.1 - FLUXOGRAMA DO PROCESSAMENTO DOS COMPÓSITOS CNT/AL.....	57
FIGURA 4.2 - FLUXOGRAMA DO PROCESSAMENTO DO COMPÓSITO 0,5%M CNT/AA7050.....	58

FIGURA 4.3 - IMAGENS (A) SISTEMA DE PRENSAGEM/EXTRUSÃO ENVOLTO EM MANTA DE FIBRA DE VIDRO E ACOPLADO AO SISTEMA DE AQUECIMENTO E (B) DETALHE DA MATRIZ COM AS RESISTÊNCIAS E TERMOPAR.	58
FIGURA 4.4 - FLUXOGRAMA DO PROCESSAMENTO DO COMPÓSITO HÍBRIDO 20%M(0,5%MCNT/AA7050)/AL.	60
FIGURA 5.1 - MORFOLOGIA DE PARTÍCULAS DE (A) AL E (B) LIGA AA7050.	63
FIGURA 5.2 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICA EM ATMOSFERA NÃO-INERTE DOS NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS.	64
FIGURA 6.1 - AL PRENSADO E EXTRUDADO A QUENTE. REGIÕES ESCURAS SÃO ÓXIDOS DE AL.	65
FIGURA 7.1 - PARTÍCULAS DO COMPÓSITO 0,25%M CNT/AL COM CNTs DISPERSOS (SETAS AMARELAS) E COM AGLOMERADOS (SETAS VERMELHAS).	66
FIGURA 7.2 - PARTÍCULAS DO COMPÓSITO 0,5%M CNT/AL COM CNTs DISPERSOS (SETAS AMARELAS) E COM AGLOMERADOS (SETAS VERMELHAS).	67
FIGURA 7.3 - (A) E (B) IMAGENS DE MEV DOS CNTs EM PARTÍCULAS DE AL, (C) IMAGEM DE MEV DO COMPÓSITO 1% _p CNT/AL COMPACTADO (740MPa) E SINTERIZADO (615°C POR 2H SOB ATMOSFERA DE ARGÔNIO), (D) ESPECTRO RAMAN DO COMPÓSITO 1%M CNT/AL EM PÓ E APÓS CONSOLIDAÇÃO.	68
FIGURA 7.4 - MICRODUREZA VICKERS EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CNTs NO COMPÓSITO DE AL.	69
FIGURA 7.5- MICROGRAFIA DA MATRIZ DE AL COM AGLOMERADOS DE CNT NO INTERIOR DE UM PORO.	70
FIGURA 7.6 - (A) PERDA DE MASSA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CNTs NOS COMPÓSITOS CNT/AL. (B) SUPERFÍCIES DAS AMOSTRAS DOS COMPÓSITOS APÓS O TESTE DE ABRASÃO.	71
FIGURA 8.1 - PARTÍCULAS DO COMPÓSITO 0,5%M CNT/AA7050 COM CNTs DISPERSOS (SETAS AMARELAS).	74
FIGURA 8.2 - PARTÍCULAS DO COMPÓSITO 0,5%M CNT/AA7050 COM CNTs DISPERSOS (SETAS AMARELAS) E AGLOMERADOS (SETAS VERMELHAS).	74
FIGURA 8.3 - COMPÓSITO 0,5%M DE CNT PREPARADO POR MOAGEM A SECO POR 1 MINUTO... ..	75
FIGURA 8.4 - COMPÓSITO 0,5%M DE CNT PREPARADO POR MOAGEM A SECO POR 2,5 MINUTOS.	76
FIGURA 8.5- COMPÓSITO 0,5%M DE CNT PREPARADO POR MOAGEM A SECO POR 5 MINUTOS.. ..	77
FIGURA 8.6- PREPARAÇÃO POR MOAGEM A ÚMIDO POR 1 MINUTO 0,5%M DE CNT.	78
FIGURA 8.7- PREPARAÇÃO POR MOAGEM A ÚMIDO POR 2,5 MINUTOS 0,5%M DE CNT.	79

FIGURA 8.8 - COMPÓSITO 0,5%M DE CNT PREPARADO POR MOAGEM A ÚMIDO POR 5 MINUTOS.	79
FIGURA 8.9- COMPÓSITO 0,5%M DE CNT PREPARADO POR MOAGEM A ÚMIDO COM ÁCIDO ESTEÁRICO POR 5 MINUTOS.	80
FIGURA 8.10 - MOAGEM A SECO POR 1 MINUTO DO COMPÓSITO 0,5%M DE CNT PREPARADO PREVIAMENTE POR ULTRASSOM.	81
FIGURA 8.11 - COMPÓSITO 0,5%M CNT/AA7050 PREPARADO POR ULTRASSOM E EM SEGUIDA MOAGEM A SECO POR 2,5 MINUTOS.	82
FIGURA 8.12 - COMPÓSITO 0,5%M CNT/AA7050 PREPARADO POR ULTRASSOM E EM SEGUIDA MOAGEM A SECO POR 2,5 MINUTOS. DETALHE DE PÓS INTERLIGADOS POR CNTs.	82
FIGURA 8.13- COMPÓSITO 0,5%M CNT/AA7050 PENSADO E EXTRUDADO A 350°C.....	85
FIGURA 8.14 - COMPÓSITO 0,5%M CNT/AA7050 (A, B) SOLUBILIZADO E (C, D) ENVELHECIDO. ATAQUE QUÍMICO COM ATAQUE KROLL.	86
FIGURA 8.15 - COMPÓSITO 0,5%M CNT/AA7050 COMO EXTRUDADO: (A) IMAGEM DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS E (B - D) IMAGENS DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS.	87
FIGURA 8.16 - COMPÓSITO 0,5%M CNT/AA7050 (A) SOLUBILIZADO E (B) ENVELHECIDO.....	88
FIGURA 8.17 - DIFRATOGRAMA DO COMPÓSITO 0,5%M CNT/AA7050 COMO EXTRUDADO (I) E ENVELHECIDO (II).....	89
FIGURA 8.18 - COMPÓSITO 0,5%M CNT/AA7050 COM ENFOQUE NA REGIÃO ESCURA COM TRINCA.....	90
FIGURA 8.19 - COMPÓSITO 0,5%M CNT/AA7050 COM ENFOQUE EM CNTs INTERLIGANDO PARTÍCULAS.....	90
FIGURA 8.20 - IMAGENS OBTIDAS POR AFM (A) IMAGEM DE TOPOGRAFIA E (B, C) IMAGENS DE FASE DO COMPÓSITO 0,5%M CNT/AA7050.	91
FIGURA 8.21 - ESPECTROS RAMAN DO COMPÓSITO 0,5%M CNT/AA7050 SEM PROCESSAMENTO (EM PÓ), EXTRUDADO, SOLUBILIZADO E ENVELHECIDO.	93
FIGURA 8.22 - MICRODUREZA DA LIGA AA7050 EM VERMELHO E DO COMPÓSITO 0,5%M CNT/AA7050 (EM AZUL) PRODUZIDOS NAS MESMAS CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO E TRATAMENTOS TÉRMICOS.	94
FIGURA 9.1 - COMPÓSITO 20%M (0,5%M CNT/AA7050)/AL EXTRUDADO E SOLUBILIZADO ATACADO COM (A) REATIVO KELLER POR 30 S E (B) REATIVO KROLL POR 45S.....	96
FIGURA 9.2 - COMPÓSITO 20%M (0,5%M CNT/AA7050)/AL COMO EXTRUDADO. SETAS BRANCAS INDICAM ÓXIDO DE AL NA MATRIZ E SETAS AMARELAS AGLOMERADOS DE CNTs.....	97

FIGURA 9.3 - COMPÓSITO 20%M (0,5%M CNT/AA7050)/AL EXTRUDADO E SOLUBILIZADO (A) IMAGEM GERAL DO COMPÓSITO E (B) IMAGEM DA MATRIZ DE AL COM SETAS AMARELAS DESTACANDO PRECIPITADOS.....	98
FIGURA 9.4 - DIFRATOGRAMA DO COMPÓSITO 20%M (0,5%M CNT/AA7050) EXTRUDADO E SOLUBILIZADO.....	98
FIGURA 9.5 - COMPÓSITO 20%M (0,5%M CNT/AA7050)/AL PENSADO A 350°C E SOLUBILIZADO.....	99
FIGURA 9.6 - COMPÓSITO 20% _p (0,5%M CNT/AA7050)/AL EXTRUDADO E ENVELHECIDO (A, B) IMAGENS COM ENFOQUE NOS PRECIPITADOS NA MATRIZ DE AL E (C, D) IMAGENS COM ENFOQUE NOS PRECIPITADOS DA LIGA AA7050.....	100
FIGURA 9.7 - DIFRATOGRAMA DO COMPÓSITO 20%M (0,5%M CNT/AA7050) EXTRUDADO E ENVELHECIDO.....	101
FIGURA 9.8 - COMPÓSITO 20%M (0,5%M CNT/AA7050)/AL PENSADO A 350°C E ENVELHECIDO.....	101
FIGURA 9.9 - DIFRATOGRAMA DO COMPÓSITO 20%M (0,5%M CNT/AA7050) PENSADO A 350°C E ENVELHECIDO.....	102
FIGURA 9.10 - ESPECTROS RAMAN DO COMPÓSITO 20%M (0,5%M CNT/AA7050)/AL NAS CONDIÇÕES PENSADO A QUENTE, EXTRUDADO E SOLUBILIZADO.....	103
FIGURA 9.11 - MICRODUREZA DO COMPÓSITO 20%M(0,5%M CNT/AA7050)/AL EXTRUDADO, SOLUBILIZADO E ENVELHECIDO.....	104

LISTA DE TABELAS

TABELA 3-1 PROPRIEDADES DOS CNTs DO TIPO MWCNTs.	27
TABELA 3-2- RESUMO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS DE DIFERENTES COMPÓSITOS MWCNT/AL.....	33
TABELA 3-3 PROPRIEDADES MECÂNICAS DE DIFERENTES COMPÓSITOS DE LIGAS DE AL E CNTs.	35
TABELA 3-4 - COMPARATIVO DE TÉCNICAS DE MISTURA / INCORPORAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO EM MATRIZES METÁLICAS.....	39
TABELA 3-5 - CONTRIBUIÇÃO DOS MECANISMOS DE ENDURECIMENTO E A DIFERENÇA DE RESISTÊNCIA OBTIDAS POR CÁLCULO TEÓRICO E DADOS EXPERIMENTAIS PARA UM COMPÓSITO 0,2% CNT/AL.	51
TABELA 4-1 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA EM PORCENTAGEM MASSA (%) DO AL E AA7050.....	54
TABELA 4-2 - CONDIÇÕES DOS TESTES DE DISPERSÃO DO COMPÓSITO 0,5%M CNT/AA7050 UTILIZANDO O MOINHO DE BOLAS DE ALTÍSSIMA ENERGIA.	56
TABELA 8-1 - VALORES DA RAZÃO ENTRE AS BANDAS COM DEFEITO E CRISTALINA DO COMPÓSITO 0,5%M CNT/AA7050.	93
TABELA 9-1 - VALORES DA RAZÃO ENTRE AS BANDAS COM DEFEITO E CRISTALINA DO COMPÓSITO 20%M(0,5%M CNT/AA7050)/AL.	103

LISTA DE NOTAÇÕES

$\%m$	Porcentagem em massa
$\%vol$	Porcentagem em volume
$\Delta\sigma_{L,T}$	Contribuição da transferência de carga
$\Delta\sigma_{Orowan}$	Contribuição pelo mecanismo de Orowan
$\Delta\sigma_{T,M}$	Endurecimento pela geração de deslocamentos por thermal mismatch
σ_M	Resistência da matriz
σ_c	Resistência do compósito
2D	Em duas dimensões
A	Área
AA	Indicativo de liga de alumínio envelhecida artificialmente
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AFM	Microscópio de Força Atômica
ASTM	American Society for Testing and Materials
CFC	Estrutura cúbica de face centrada
CMM	Compósito de matriz metálica
CNT (s)	<i>Carbon Nanotubes</i> , Nanotubos de carbono
CNT/Al	Compósito de alumínio e nanotubos de carbono
CTNano/UFGM	Centro de Tecnologia de Nanomateriais e Grafeno
CVD	<i>Chemical vapor deposition</i>
DEMET	Departamento de Engenharia Metalúrgica da UFGM
DRX	Difração de Raios-X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DWCNT	<i>Double-walled carbon nanotubes</i> , nanotubos de parede dupla
ECAP	<i>Equal-channel angular pressing</i>
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
FRX	Fluorescência de Raios-X
HC	Estrutura hexagonal compacta
HOPG	Grafite pirolítico altamente ordenado
HPT	<i>High pressure torsion</i>
HV	Microdureza Vickers
I_D	Intensidade da banda D no espectro Raman do grafite
I_G	Intensidade da banda G no espectro Raman do grafite
LM-DEMET	Laboratório de Metalografia do DEMET

MET	Microscópio eletrônico de transmissão
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
MO	Microscópio ótico
MWCNT	<i>Multi-walled carbon nanotubes</i> , nanotubos de paredes múltiplas
PCA	Agente de controle
R	Razão de extrusão
rpm	Rotações por minuto
SDS	Dodecil sulfato de sódio
SWCNT	<i>Single-walled carbon nanotubes</i> , nanotubos de parede simples
TGA	Termogravimétrica
TPI	Grãos de carvão extraídos de Terra Preta do Índio
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	21
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
3.1 O ALUMÍNIO E A LIGA AA7050	22
3.2 OS NANOTUBOS DE CARBONO	26
3.2.1 <i>Produção de CNTs</i>	27
3.2.2 <i>Caracterização dos CNTs por Espectroscopia Raman</i>	28
3.3 COMPÓSITOS DE ALUMÍNIO REFORÇADOS COM NANOTUBOS DE CARBONO	30
3.4 COMPÓSITOS DE LIGAS DE ALUMÍNIO E NANOTUBOS DE CARBONO.....	34
3.5 CONFECÇÃO DE COMPÓSITOS DE MATRIZ METÁLICA COM NANOTUBOS DE CARBONO.....	37
3.5.1 <i>Técnicas de Dispersão dos Nanotubos no Alumínio</i>	37
3.5.2 <i>Consolidação dos Compósitos</i>	43
3.6 MECANISMOS DE ENDURECIMENTO NOS COMPÓSITOS CNT/AL.....	45
3.6.1 <i>Transferência de Carga</i>	45
3.6.2 <i>Geração de Deslocações por Incompatibilidade Térmica</i>	47
3.6.3 <i>Mecanismo de Orowan</i>	49
3.6.4 <i>Considerações Finais sobre os Mecanismos de Endurecimento</i>	50
4. METODOLOGIA	53
4.1 MATERIAIS	53
4.2 MÉTODOS	54
4.2.1 <i>Síntese dos Nanotubos de Carbono e Preparação da Suspensão</i>	54
4.2.2 <i>Preparação dos Compósitos</i>	55
4.2.3 <i>Consolidação dos Compósitos</i>	56
4.2.4 <i>Tratamento Térmico de Envelhecimento</i>	60
4.2.5 <i>Caracterização dos Compósitos</i>	61
5. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA.....	63
6. ALUMÍNIO PURO	65
7. COMPÓSITOS DE ALUMÍNIO E NANOTUBOS DE CARBONO	66
8. COMPÓSITO 0,5%M CNT / AA7050	73

8.1	DISPERSÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO NO COMPÓSITO	73
8.1.1	DISPERSÃO POR ULTRASSOM	73
8.1.2	DISPERSÃO POR MOINHO DE BOLAS	74
8.1.3	COMPARAÇÃO ENTRE AS METODOLOGIAS DE DISPERSÃO UTILIZADAS	83
8.2	COMPÓSITO 0,5%M CNT / AA7050 CONSOLIDADO	84
9.	COMPÓSITO HÍBRIDO 20%M (0,5%M CNT/AA7050) / AL	96
10.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	106
11.	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	108
12.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109
APÊNDICE A	122
APÊNDICE B	130

1. INTRODUÇÃO

Materiais a base de alumínio (Al) são muito estudados por ele ser um metal de baixo peso específico com alta ductilidade, resistência a corrosão em diferentes meios químicos e de fácil disponibilidade comercial. Os nanotubos de carbono (CNTs) são excelentes candidatos ao reforço de matrizes dúcteis devido ao seu altíssimo limite de escoamento. Dentre os potenciais benefícios em desenvolver compósitos metálicos com CNTs estão o aumento da resistência mecânica, resistência ao desgaste e da condutividade elétrica, condutividade térmica, redução do coeficiente de expansão térmica, sem acréscimo no peso específico. (CHEN *et al.*, 2015, 2016; YANG e *et al.*, 2016; BASTWROS; ESAWI; WIFI, 2013; ZHAO *et al.*, 2016)

A produção de compósitos de matriz metálica reforçados com CNTs enfrenta importantes desafios. Entre eles estão a dificuldade em dispersar os CNTs devido as elevadas forças de van der Waals que fazem com que haja a forte tendência de aglomeração dos nanotubos (CHEN, 2015). Outras características que dificultam sua dispersão são a morfologia tubular, alta relação de aspecto, elevada área superficial, a baixa molhabilidade dos CNTs no metal fundido e a decomposição térmica (CHEN, 2015; TOOZANDEHJANI *et al.*, 2017; BHADAURIA *et al.*, 2018). Também há dificuldades na consolidação dos compósitos à medida que se aumenta o teor de CNTs.

Para que os CNTs efetivamente contribuam para prover boas propriedades para o compósito é necessário que estejam com boa integridade estrutural, dispersos e bem aderidos. O que motiva pesquisadores a desenvolverem diferentes rotas de processamento que obtenham compósitos com tais características. A etapa inicial da produção desses compósitos consiste na utilização de meios químicos e/ou físicos para promover a dispersão e adesão dos CNTs na superfície dos pós metálicos. Os procedimentos mais estabelecidos são a moagem com moinho de bolas, a dispersão por ultrassom, o crescimento *in situ* e a metalização. O compósito em pó é consolidado por técnicas da metalurgia do pó como prensagem seguida de sinterização. Alguns autores avaliam as propriedades dos compósitos na condição de pastilha sinterizada e outros realizam processos de conformação mecânica como a extrusão a quente.

Apesar de haver muitos trabalhos sobre compósitos de Al com CNTs, a produção de compósitos utilizando ligas de Al endurecíveis por precipitação ainda é incipiente e carece de maiores investigações. Todavia, como será apresentado na revisão bibliográfica, há trabalhos na literatura com ligas das classes 2xxx, 5xxx, 6xxx e 7xxx (HE et al., 2017; STEIN et al., 2014; CHEN et al., 2018; SEO et al., 2018; URIZA-VEGA et al., 2019; XU et al., 2018). Os poucos trabalhos com ligas endurecíveis por precipitação focam na avaliação da resistência do compósito sem a realização do tratamento térmico de envelhecimento da liga. Sendo assim, existe uma lacuna no conhecimento sobre a influência dos CNTs no processamento e nas propriedades dessas ligas.

A presente tese de doutorado tem como principal objetivo avaliar a viabilidade do uso de CNTs como reforço de matrizes metálicas a base de Al. Para isto, foram produzidos compósitos a partir de nanotubos de carbono de paredes múltiplas, pós de alumínio, pós da liga AA7050 recicladas da indústria aeronáutica e um compósito híbrido unindo os três materiais.

O documento é apresentado na forma de capítulos. Uma revisão bibliográfica sobre os materiais, a confecção de compósitos e os desafios na fabricação é apresentada no Capítulo 3. No Capítulo 4 é apresentada a metodologia com a descrição das matérias-primas, equipamentos e métodos utilizados no trabalho. Os resultados desenvolvidos durante a pesquisa e a caracterização dos mesmos são apresentados nos capítulos de 5 a 9.

No Capítulo 7 são apresentados compósitos de Al com diferentes teores de nanotubos. É avaliada a integridade dos compósitos e seu comportamento ao desgaste abrasivo. No Capítulo 8 é apresentado o compósito CNT/AA7050. O capítulo começa com a avaliação da dispersão e adesão dos CNTs nos pós metálicos pelas técnicas de ultrassom e de mistura com moinho de bolas de altíssima energia. Segue com a consolidação por extrusão e tratamento térmico de envelhecimento artificial. No Capítulo 9 é proposto um compósito híbrido com matriz de alumínio reforçada com partículas de AA7050 e CNTs.

Uma importante aplicação da liga AA7050 é para confecção de peças usinadas para o setor aeronáutico. Uma alternativa para reciclagem dos cavacos gerados na usinagem é a fundição seguida por solidificação. Um dos focos desta tese é propor a utilização dos pós, que foram atomizados no processo de reciclagem por conformação por spray, como um material mais nobre a com um maior valor agregado.

2. OBJETIVOS

Objetivo Geral

A tese de doutorado possui como principal objetivo avaliar a utilização de nanotubos de carbono como reforço de matrizes metálicas de alumínio e da liga AA7050.

Objetivos Específicos

- Avaliar a dispersão e a adesão de nanotubos de carbono nas matrizes metálicas;
- Avaliar a viabilidade da produção de compósitos de matriz metálica (Al e AA7050) com nanotubos de carbono por processos de metalurgia do pó e conformação mecânica;
- Avaliar a influência dos nanotubos de carbono nas propriedades do compósito;
- Avaliar a degradação dos nanotubos de carbono submetidos a diferentes rotas de processamento para produção dos compósitos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O Alumínio e a Liga AA7050

O alumínio (Al) é um dos metais mais utilizados no mundo e possui importante participação em diversos setores como transportes, bens de consumo e embalagens. Nos últimos cinco anos a indústria americana investiu mais de \$ 3 bilhões em expansão de plantas industriais e de produção, motivados principalmente, pelas exigências da indústria automotiva (ALUMINUM ASSOCIATION, 2019).

Um fator restritivo a certas aplicações do Al é sua baixa resistência mecânica. Para contornar essa limitação são utilizadas suas ligas com adição de diferentes elementos químicos visando o aprimoramento de propriedades específicas como o limite de escoamento. O que impulsiona o desenvolvimento de novas ligas e compósitos, assim como, o aperfeiçoamento das ligas já existentes.

Dentre as ligas de Al estão as da série 7xxx baseadas no sistema Al-Zn-Mg (-Cu). Elas são endurecíveis por precipitação, no qual intermetálicos nanométricos atuam como fortes obstáculos para a movimentação de deslocamentos na matriz metálica. Essas ligas são amplamente utilizadas na indústria aeronáutica por sua baixa densidade e alta resistência mecânica. Além dos efeitos de composição, solidificação e processamento termomecânico, o balanço de propriedades também é muito influenciado pelo tratamento térmico da liga. (ROMETSCH; ZHANG; KNIGHT, 2014)

Um exemplo de processamento termomecânico das ligas 7xxx envolve a sequência ilustrada na [Figura 3.1](#) na qual a rota é composta por processos de fundição, homogeneização da estrutura bruta de solidificação, conformação mecânica e tratamentos térmicos. Tendo como objetivo a obtenção de uma microestrutura final homogênea e com precipitados nanométricos dispersos no interior dos grãos.

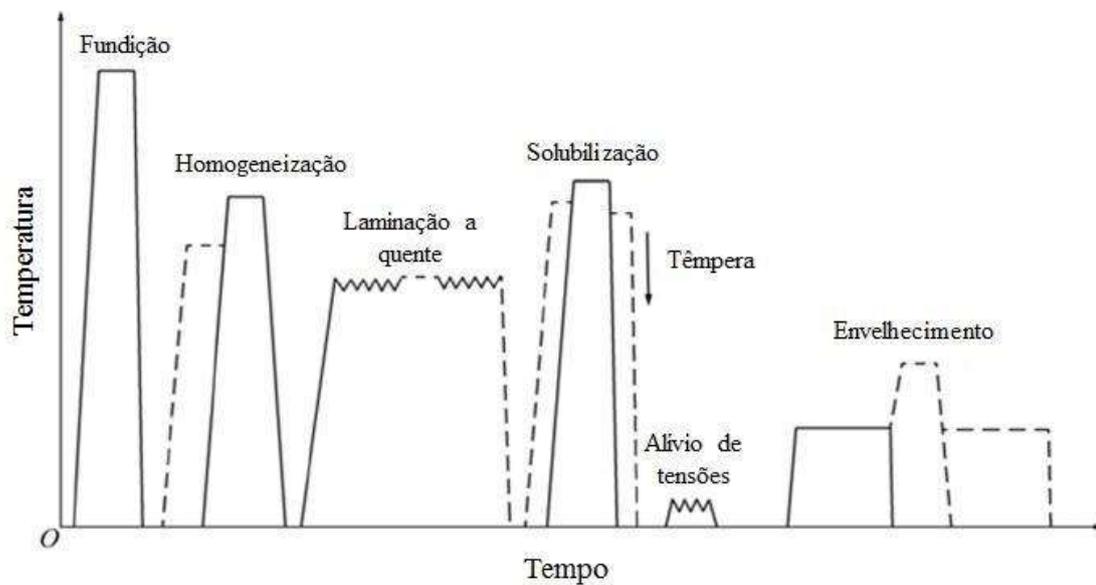


Figura 3.1 Representação esquemática do processamento termomecânico de uma liga da série 7xxx.

Fonte: Adaptado de Rometsch et al (2014).

O tratamento térmico da série 7xxx inicia-se com a solubilização, onde a liga é mantida em temperaturas elevadas por um período suficiente para a dissolução de segundas fases. Geralmente, para a liga AA7050 o aquecimento é a 470°C por período de 0,5 a 2 h (MAZZER, 2013). Durante o resfriamento com longo tempo de difusão pode ocorrer a formação de precipitados grosseiros nos contornos de grão e na interface com partículas constituintes, o que reduz a quantidade de soluto disponível para a precipitação de partículas finas e endurecedoras na etapa de envelhecimento. Esse fenômeno é conhecido como sensibilidade a têmpera (ZHANG et al., 2014). Para prevenir que o fenômeno ocorra realiza-se a têmpera do material com o intuito de manter os solutos em solução sólida supersaturada. Outra vantagem do resfriamento acelerado é a retenção de uma grande concentração de vacâncias no material que irá favorecer a nucleação de precipitados (SHA; CERZO, 2004).

A etapa final é o envelhecimento artificial (*artificial aging*, AA) da liga para promoção da precipitação controlada de intermetálicos finos e dispersos na matriz. Para as ligas da família 7xxx, o envelhecimento é comumente realizado em temperaturas próximas a 120°C por um período de 24 h quando deseja-se atingir o valor de máxima resistência mecânica (ZOU; YAN; CHEN, 2017). O envelhecimento artificial pode ser feito em uma

única etapa (T6) ou em múltiplas etapas com temperaturas e tempos diferentes, segundo classificação da norma ASTM B918/B918M (ASTM, 2017).

Nas ligas 7xxx podem ser formados diferentes intermetálicos com composição química e orientações cristalográficas diversas. São alguns exemplos: fase η (normalmente $MgZn_2$); fase T (normalmente $Al_2Mg_3Zn_3$); fase S (normalmente Al_2CuMg); Al_7Cu_2Fe e Mg_2Si (ROMETSCH; ZHANG; KNIGHT, 2014). Nos últimos anos, diferentes configurações foram propostas para os compostos formados nas ligas da série 7xxx. Maiores informações sobre o assunto podem ser obtidas em trabalhos específicos (CHUNG et al., 2019, 2018; SHA; CERESO, 2004; XU et al., 2017b).

A sequência de precipitação das ligas 7xxx é: solução supersaturada - Zonas Guinier-Preston (GP) - Fase metaestável η' - Fase η ($MgZn_2$) estável (CHUNG et al., 2019; SHA; CERESO, 2004; XU et al., 2017b), na qual a fase η' é a responsável pela aumento da resistência mecânica.

Na etapa de nucleação, átomos de Zn enriquecem os planos $\{111\}$ do Al adjacentes a aglomerados de Mg (CAO et al., 2019). Durante o crescimento, os aglomerados se estendem com um diâmetro crescente e uma largura constante ao longo da direção $[111]$ do Al, resultando em precipitados na forma de plaquetas. À medida que os precipitados crescem ocorre a transformação estrutural da estrutura cúbica de face centrada (CFC) do Al para a hexagonal compacta (HC) da fase η ($MgZn_2$) (CAO et al., 2019; XU et al., 2017b). As estruturas metaestáveis que aparecem na transformação das zonas GP para η são chamadas de uma forma geral de η' . A fase η' é a que promove maior endurecimento nessas ligas e é a responsável pelo pico de dureza nos sistemas Al-Zn-Mg (-Cu).

A identificação dos compostos formados pode ser realizada com o uso de técnicas de difração de raios-x (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Através da DRX em direções cristalográficas específicas é possível identificar as segundas fases presentes no material, como ilustrado na Figura 3.2. A identificação das fases pode ser complementada com a diferenciação da morfologia, tamanho e localização das fases na matriz. Devido ao tamanho nanométrico das fases formadas nas ligas 7xxx é necessário

o uso do MET para a identificação visual dos precipitados. Também pode ser realizada a confirmação do composto observado através da difração de elétrons de área selecionada como mostrado na Figura 3.3.

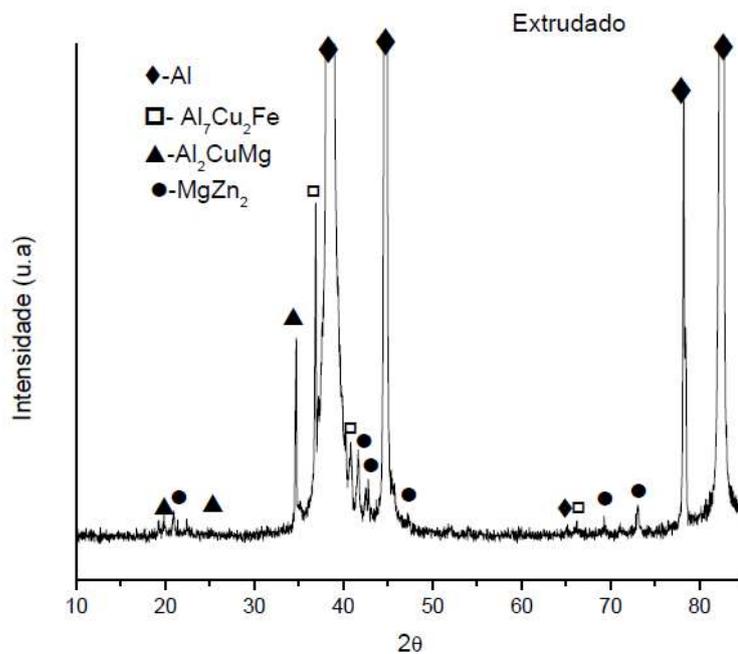


Figura 3.2 Difratoograma de uma liga reciclada AA7050 extrudada a quente.
Fonte: Mazzer (2013).

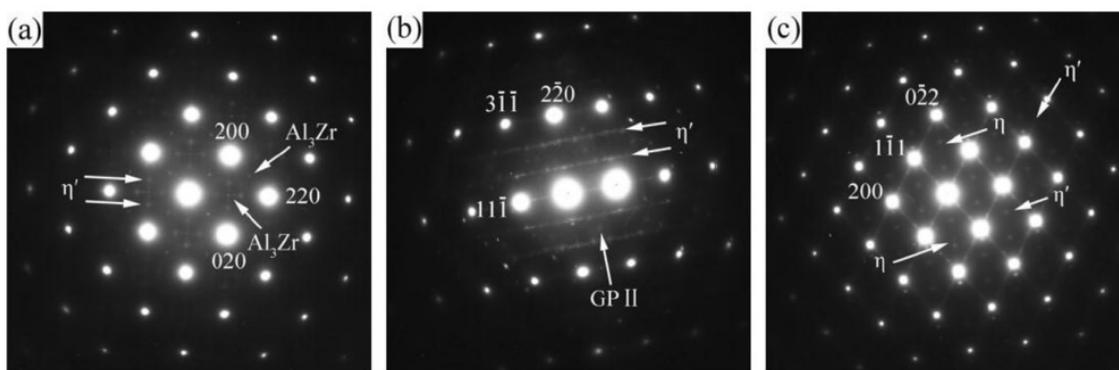


Figura 3.3 Padrões de difração de elétrons de uma liga da série 7xxx-T6.
Fonte: Adaptado de Shu *et al.* (2016).

3.2 Os Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono são materiais que atraem grande interesse em inúmeros campos de pesquisa. Nanotubos de carbono (CNTs), do termo em inglês *Carbon Nanotubes*, são formados por átomos de carbono organizados de forma hexagonal em uma estrutura 2D. Uma forma ilustrativa de descrever os CNTs é considerar que são lâminas de grafeno enroladas em formato de cilindros. Porém, esta é apenas uma descrição didática, uma vez que os nanotubos já crescem com o formato cilíndrico.

Os nanotubos de carbono podem assumir diferentes configurações de acordo com o número de camadas de grafite que compõem os mesmos, conforme ilustrado na Figura 3.4. Quando são formados cilindros compostos por uma única camada de grafite, os nanotubos são do tipo de paredes simples (*single-walled carbono nanotubes*, SWCNTs). Quando esses cilindros são formados por duas camadas é conhecido como nanotubos de carbono de parede dupla (*double-walled carbono nanotubes*, DWCNTs). E ao ser compostos por diversas camadas paralelas são classificados como nanotubos de carbono de paredes múltiplas (*multi-walled carbono nanotubes*, MWCNTs). (AZARNIYA et al., 2017; CHOI et al., 2013)

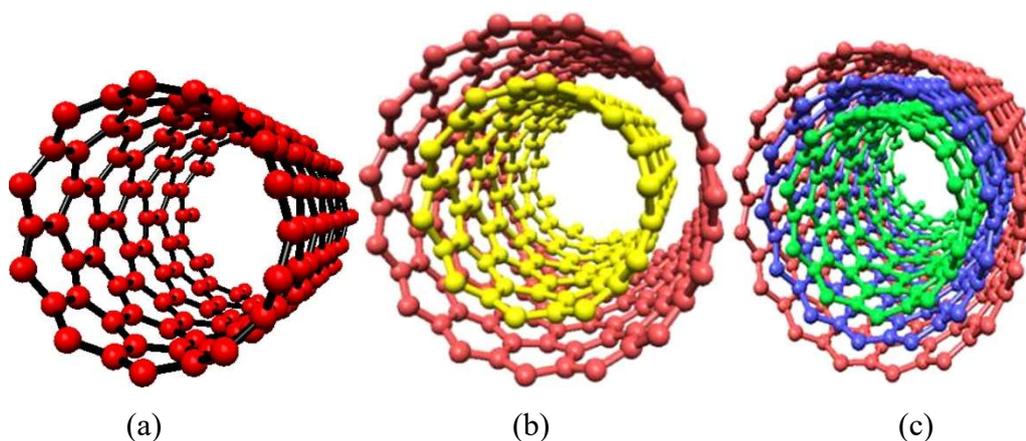


Figura 3.4 – Representação esquemática de diferentes tipos de nanotubos de carbono: (a) nanotubos de paredes simples, (b) nanotubos de paredes dupla e (c) nanotubos de paredes múltiplas. Fonte: Rathinavel, Priyadharshini e Panda (2021).

Algumas das surpreendentes propriedades dos CNTs estão listadas na Tabela 3.1. Tais propriedades fazem com que os CNTs tenham potencial para aplicações nos mais diversos setores, tanto em sua forma pura quanto na composição de compósitos.

Tabela 3-1 Propriedades dos CNTs do tipo MWCNTs.

Propriedade	Valor	Referência
Módulo de Young	$1,28 \pm 0.59 \times 10^3$ GPa	Wong, Sheehan e Lieber (1997)
Condutividade elétrica	1000 a 2000S/cm	Kaneto <i>et al.</i> (1999)
Condutividade térmica a 300K	1980W/mK	Berber, Kwon e Tomanek (2000)
Coefficiente de expansão térmica	$10^{-6}/K$	Hassanzadeh-Aghdam <i>et al.</i> (2018)

3.2.1 Produção de CNTs

Os principais métodos de produção de CNTs são: descarga por arco, ablação por laser e deposição química por vapor. Na produção à descarga por arco é estabelecido um arco elétrico entre dois eletrodos de grafite com alta pureza colocados dentro de uma câmara com atmosfera inerte e baixa pressão. Uma corrente contínua de 50 a 100A é aplicada nos eletrodos e com a diferença de potencial ocorre uma descarga elétrica com a formação de um plasma de elevada temperatura. O calor proveniente do arco ($> 3000^{\circ}C$) promove a vaporização de átomos de carbono do ânodo que são depositados na forma, principalmente, de grafite (com diferentes formas alotrópicas do carbono) sobre o cátodo ou nas paredes da câmara. Também são utilizados no processo catalisadores metálicos. Como resultado ocorre a formação de diferentes compostos de carbono, entre eles, os nanotubos de carbono que necessitam ser submetidos a uma etapa posterior de purificação para a sua separação. (PUROHIT et al., 2014; SHANMUGAM; PRASAD, 2018)

A produção de CNTs pela ablação por laser é similar ao processo de descarga por arco. Tendo como principal diferença o tipo de fonte de calor para vaporização do grafite. Na ablação, um disco de grafite é aquecido em um forno tubular com atmosfera inerte e um feixe de laser (tipicamente um laser de Nd: YAG ou de CO_2) é incidido sobre o grafite. Tal aquecimento em temperaturas superiores a $3000^{\circ}C$ promove a vaporização do grafite

e o fluxo de gás inerte arrasta os produtos gerados para um coletor. Entre os produtos, assim como na técnica por descarga elétrica, estão compostos de carbono como partículas de grafite, nanotubos, carbono amorfo, fulerenos e partículas metálicas (ao se utilizar catalisadores), sendo necessária uma etapa posterior de purificação. (PUROHIT et al., 2014; SHANMUGAM; PRASAD, 2018)

O processo de produção por deposição química por vapor é baseado na decomposição de um gás ou vapor contendo átomos de carbono, normalmente, um hidrocarboneto na presença de um catalisador metálico como ferro, cobalto ou outros metais de transição. Um substrato é colocado em um forno com atmosfera inerte ou levemente redutora em temperaturas entre 500 e 1000°C. Quando a temperatura de interesse é alcançada, a fonte de carbono é adicionada e os CNTs são nucleados e crescidos pela decomposição da fonte. Esse é o processo mais utilizado para a produção de CNTs e possui como vantagens frente aos demais processos citados o menor custo de produção, a utilização de temperaturas mais baixas e a possibilidade de produções em grande escala. (SHAH; TALI, 2016; URIZA-VEGA et al., 2019)

3.2.2 Caracterização dos CNTs por Espectroscopia Raman

Um dos principais métodos de caracterização e confirmação da presença de CNTs em uma amostra é pela técnica de espectroscopia Raman. A espectroscopia Raman utiliza uma energia laser monocromática que incide na amostra de interesse e é espalhada. O espectro resultante apresenta a intensidade dos fótons espalhados como uma função da mudança de energia em cm^{-1} da luz incidente (SAITO et al., 2011). A análise de nanotubos é realizada através de quatro bandas características:

- RBM (*radial breathing modes*): A banda RBM está relacionada à expansão e contração perfeitamente simétricas dos tubos em direção radial, cuja frequência RBM é de cerca de 100 - 500 cm^{-1} (JORIO; SOUZA FILHO, 2016). Essa banda é característica e exclusiva de CNTs e sua observação no espectro Raman fornece direta evidência de que a amostra contém SWNTs (DRESSELHAUS et al., 2005). A frequência RBM é inversamente proporcional ao diâmetro do nanotubos no

caso de diâmetros inferiores a 2nm. Pois, para diâmetros maiores o sinal se atenua e é necessária maior força para a deformação da sua estrutura, ficando mais difícil a detecção. A frequência RBM e o diâmetro se relacionam pela Equação 3.1 (JORIO et al., 2001):

$$\omega_{\text{RBM}} = C/d_t \text{ (cm}^{-1}\text{)} \quad (3.1)$$

Onde: ω_{RBM} é a frequência do sinal no Raman, C é uma constante e tem valor de $248\text{cm}^{-1} \text{ nm}$ para SWNTs isolados em um substrato de SiO_2 e d_t é o diâmetro dos nanotubos em nm.

- Banda D (*D band*): Essa banda ocorre em torno de 1350cm^{-1} e é ausente ou fraca em espectros de grafeno perfeitos. Porém, torna-se visível quando há significativa quantidade de defeitos na amostra de grafeno e, por isso, sua intensidade é correlacionada com a densidade de defeitos na rede sp^2 perfeitamente hexagonal na estrutura. Assim, em amostras de CNTs o pico D indica que os nanotubos possuem defeitos em suas paredes. (DRESSELHAUS et al., 2010; JORIO; SOUZA FILHO, 2016)
- Banda G (*G band*): A banda em aproximadamente 1580cm^{-1} é característica do carbono sp^2 com ligações do tipo C-C do grafeno e aparece em materiais gráfiticos (JORIO; SOUZA FILHO, 2016)
- Banda G' ou 2D (*G' ou 2D band*): Banda com ocorrência em 2700cm^{-1} nomeada por alguns autores como G' e por outros como 2D. Essa banda corresponde a dispersão de segunda ordem Raman. (DRESSELHAUS et al., 2005)

A Figura 3.5 exibe espectros de Raman característicos de materiais compostos por grafenos e a identificação das bandas descritas anteriormente. Uma forma de avaliar a integridade dos CNTs após processamentos termomecânicos é pelo cálculo da relação da intensidade das bandas D (I_D) e G (I_G). Baixos valores da razão I_D/I_G sugerem que a amostra possui baixa concentração de grafite com defeitos estruturais e/ou carbono amorfo (CANÇADO et al., 2011; CHEN et al., 2018).

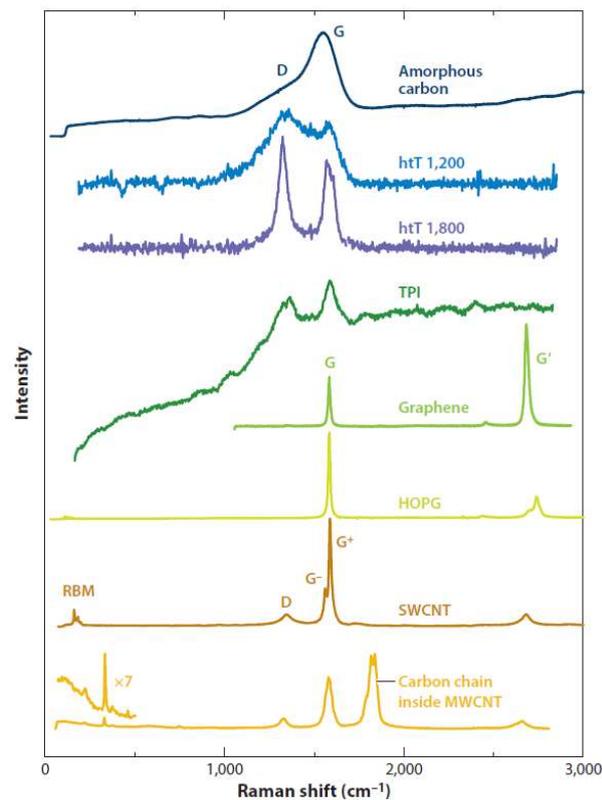


Figura 3.5 - Espectros Raman de diferentes sistemas baseados em grafeno. De cima para baixo: carbono amorfo como produzido, carbono amorfo tratado termicamente a 1200°C (htT 1.200) e a 1800°C (htT 1.800), grãos de carvão extraídos de Terra Preta do Índio (TPI), grafeno de camada única, grafite pirolítico altamente ordenado (HOPG), feixes de nanotubos de carbono de parede única (SWCNT) e feixes de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) preenchidos com cadeias de carbono.

Fonte: Jorio e Souza Filho (2016).

3.3 Compósitos de Alumínio Reforçados com Nanotubos de Carbono

Nos últimos anos diversos estudos foram realizados sobre a produção de compósitos de matriz metálica (CMM) e nanotubos de carbono com principal objetivo de aumentar o limite de escoamento do metal, modificar outras propriedades relacionadas às aplicações estruturais (como resistência ao desgaste), assim como modificar a condutividade elétrica e térmica desses metais. Têm-se grande interesse no desenvolvimento de compósitos de alumínio com nanotubos de carbono (CNT/Al) devido ao potencial de se obter um material com alto limite de escoamento, alta condutividade e baixo peso específico, o que faz desse material promissor para aplicações aeroespaciais, automotivas e para a indústria de esportes (CHEN et al., 2016).

O reforço com CNTs altera a resposta do Al em diferentes solicitações. A maioria dos autores avaliam as propriedades do compósito em termos de dureza e resistência à tração. A adição de CNTs no Al gera um aumento na rigidez da matriz ao mesmo tempo em que reduz o alongamento do metal (Figura 3.6), o que faz com que o compósito se torne mais frágil com o aumento da concentração de CNTs. Assim, um dos grandes desafios no uso de CNTs no Al é aumentar a resistência do metal sem reduzir tanto a sua ductilidade.

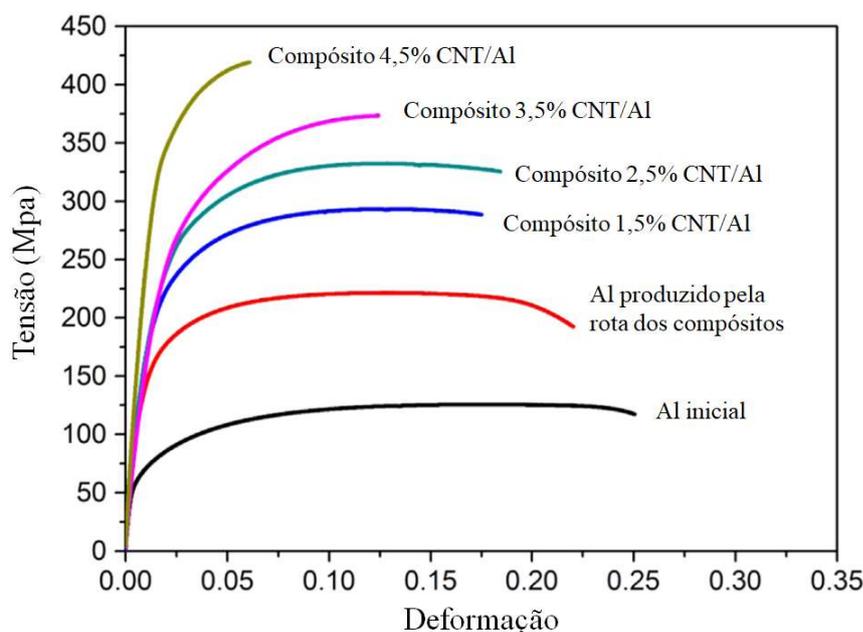


Figura 3.6 - Efeito da concentração de CNTs nas propriedades em tração de um compósito CNT/Al.

Fonte: Adaptado de Yang *et al.* (2016)

Teoricamente, quanto maior a adição de CNTs maior é o incremento de resistência mecânica no compósito. Porém, na prática acima de certos percentuais, a adição de CNTs torna-se prejudicial devido ao fato da dificuldade em dispersá-los na matriz crescer com o aumento da concentração. Com a maior adição de CNTs o processamento do compósito também se torna mais difícil e a prensagem passa a ser um dos processos limitantes, gerando compósitos com maior concentração de poros intergranulares e maior concentração dos CNTs em regiões específicas. Uma vez que o material não esteja bem consolidado, ocorrerá o decréscimo de sua resistência mecânica. Por esse motivo, a maior parte dos trabalhos limita a concentração de CNTs a 1%.

As propriedades dos compósitos são também influenciadas pelo histórico de seu processamento termomecânico. Assim como pelas características dos materiais de origem tais quais o tamanho e a morfologia dos pós, densidade, comprimento dos CNTs, entre outros. Na Tabela 3.2 são apresentados alguns resultados mecânicos de compósitos da literatura. As principais rotas de fabricação e os mecanismos de endurecimento atuantes nos compósitos CNT/Al serão apresentadas nas subseções seguintes.

Uma outra abordagem é o desenvolvimento de nanocompósitos. Zhang *et al* (2019) revestiram CNTs com uma camada nanométrica de SiC (CNTs/SiC). Em seguida misturam com pós de Al e consolidaram compósitos. Os resultados mostram que a camada de revestimento de SiC uma forte ligação interfacial entre os nanotubos e a matriz de Al. Esta boa ligação entre os materiais permite uma alta eficiência de transferência de carga. Os compósitos reforçados por este novo CNTs/SiC mostram clara melhoria do desempenho mecânico sem comprometer em ductilidade e condutividade elétrica, em comparação aos compósitos reforçados apenas por CNTs ou SiC.

Outra propriedade que vem recebendo crescente atenção é o aumento da resistência ao desgaste promovido pelos CNTs. O aumento da resistência à abrasão do compósito em comparação com Al pode ser explicado pelo efeito do reforço do CNT na matriz e pela ação autolubrificante dos CNTs (BASTWROS; ESAWI; WIFI, 2013; MOGHADAM *et al.*, 2015). Assim como a dureza, a resistência à abrasão tende a crescer com o aumento da concentração de CNTs até um valor limite (CHOI; LEE; BAE, 2010). Porém, com o aumento da quantidade de CNTs e maior presença de vazios e trincas ocorre a queda da resistência à abrasão. Ademais, poros e aglomerados de CNTs podem atuar como fonte de delaminação das partículas de Al (AL-QUTUB *et al.*, 2013).

A resistência à abrasão também está associada ao coeficiente de atrito. Pesquisadores (BASTWROS; ESAWI; WIFI, 2013; CHOI; LEE; BAE, 2010; HATIPOGLU *et al.*, 2016; LI; LI; YAN, 2017) que investigaram o coeficiente de atrito e o comportamento ao desgaste de compósitos de matriz metálica com nanotubos relatam a diminuição do coeficiente de fricção com o incremento de CNTs até um limite de saturação. No entanto, há um aumento no coeficiente de atrito para concentrações mais elevadas de CNTs

(CHOI; LEE; BAE, 2010; LI; LI; YAN, 2017). Segundo Chen *et al.* (2003), os CNTs do compósito são desprendidos lentamente da superfície do metal durante o teste de desgaste e atrito. Formando uma película lubrificante rica em carbono e impedindo o contato áspero entre as duas superfícies de metal, reduzindo assim, a taxa de desgaste e o coeficiente de atrito.

Tabela 3-2- Resumo de propriedades mecânicas de diferentes compósitos MWCNT/Al.

Material	Concentração de CNT (%m)	Processos	Dureza (HV)	LE (Mpa)	LR (Mpa)	Referências
Al	0	MB + PQ +	-	90,3	100,6	(CHEN et al., 2015a)
Al/MWCNT	0,62	Sint + EQ	-	114,1	122,5	
Al	0		-	56	92	
Al/MWCNT	0,1		-	71	103	(PARK; KEUM; LEE, 2015)
Al/MWCNT	0,2	MB + US + MB + F	-	90	114	
Al/MWCNT	0,3		-	102	119	
Al/MWCNT	0,4		-	111	117	
Al	0	MB + PF +	36	77,6	116,4	(KWON; LEPAROUX, 2012)
Al/MWCNT	1	EQ	94,5	262,8	297,7	
Al	0		-	44	-	
	0,5		-	55	-	
	1	MB + PF + Sint	-	69	-	(TRINH et al., 2018)
Al/MWCNT	1,5		-	83	-	
	2		-	62	-	
Al	0	MB + PF +	39,4	-	-	(BASTWRO S; ESAWI; WIFI, 2013)
Al/MWCNT	2,5	EQ	84,5	-	-	

Legenda:

Limite de Escoamento (LE), Limite de resistência (LR), Moinho de bolas (MB), Prensagem a frio (PF), Prensagem a quente (PQ), Sinterização (Sint), Extrusão a quente (EQ), Ultrassom (US), Fundição (F).

Ademais, os CNTs podem ter condutividade térmica dez vezes superior à do cobre e são capazes de modificar as propriedades condutoras dos metais (ZHAO et al., 2016). Wu *et al* (2012) relatam aumento da condutividade térmica do compósito 0,5%*m* CNT/Al em 14W/m.K em comparação ao Al processado nas mesmas condições. Porém, a propriedade decai drasticamente para concentrações de CNTs maiores que 1% em massa. Esse decréscimo é atribuído a formação de aglomerados para altas concentrações de nanotubos. Wu *et. al* (2012) defendem que o desempenho térmico dos CNTs é unidimensional e que a flexão dos nanotubos aglomerados reduz a sua condutividade térmica. Outro fator levantado pelos autores é que os aglomerados atuam como barreiras térmicas interfaciais dificultando a passagem do calor entre os grãos do metal. A presença de poros também prejudica a condutividade pelo fato do ar que ocupa os poros ter menor condutividade do que o compósito em si.

3.4 Compósitos de Ligas de Alumínio e Nanotubos de Carbono

Apesar das ligas de Al serem extensamente utilizadas, ainda há poucos estudos de compósitos de suas ligas com CNTs. Todavia, há trabalhos com as ligas da classe 2xxx (CHOI et al., 2011; HE et al., 2017; PÉREZ-BUSTAMANTE et al., 2012), 5xxx (STEIN et al., 2012, 2014), 6xxx (CHEN et al., 2018; HE et al., 2016; JEYASIMMAN et al., 2014; SEO et al., 2018) e 7xxx (URIZA-VEGA et al., 2019; WEI et al., 2014; XU et al., 2018b). Um resumo dos resultados mecânicos de alguns trabalhos é apresentado na Tabela 3.3.

Uriza-Vega e coautores (2019) desenvolveram compósitos de AA7075 reforçados com concentrações entre 0 e 3%*m* de MWCNTs. Os autores verificaram aumento dos limites de escoamento e resistência com o acréscimo da concentração de nanotubos, exceto para a amostra com 3%*m*. A amostra com melhores resultados em comparação a liga pura foi a com adição de 2,5%*m* que resultou em um aumento de 133% do limite de resistência.

Resultados de dureza acompanharam de forma direta a tendência de crescimento com a concentração de nanotubos. Porém a ductilidade segue tendência inversa com a redução da propriedade em função da concentração de nanotubos.

Xu *et al.* (2018b) criaram compósitos de 1,5%_m CNTs e ligas 7xxx por duas rotas distintas. Para um dos compósitos utilizaram partículas de AA7075 atomizadas (CNT/AA7075) e no outro confeccionaram uma liga semelhante ao AA7075 pela técnica de mistura elementar (CNT/Al-Zn-Mg-Cu), no qual é feita a moagem de partículas de elementos puros e no final obtêm-se, idealmente, a liga de interesse com os elementos distribuídos de forma homogênea. Ambos os compósitos foram processados por moinho de bola nas mesmas condições a fim de se obter partículas achatadas e alongadas (*flake*). Após a consolidação dos compósitos por prensagem a frio, sinterização e extrusão a quente, eles foram submetidos a tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento artificial.

A adição de CNTs aumentou o limite de escoamento e de resistência de ambos os materiais. Algumas das observações foram que os CNTs sofreram maior degradação no processamento do compósito CNT/AA7075 e, por consequência, após os tratamentos térmicos houve maior formação de Al₄C₃. Devido a maior quantidade dessa fase o compósito apresentou maior limite de resistência e menor ductilidade.

Tabela 3-3 Propriedades mecânicas de diferentes compósitos de ligas de Al e CNTs.

Material	Concen tração CNT (%m)	Processos	Dureza (HV)	LE (MPa)	LR (MPa)	Módulo Elasticidade (GPa)	A (%)	Referências
AA7055	0	MB + PF	-	645	692	71	9,4	(WEI <i>et al.</i> , 2014)
AA7055/ MWCNT	2	+ EQ + Env	-	771	820	88	5	
AA7050/ MWCNT	1,5	MB + PF + Sint+ EQ + Env	-	695 ± 8	698 ± 10	78 ± 2	4,4 ± 0,2	(XU <i>et al.</i> , 2018b)
Al-Zn- Mg-Cu/ MWCNT	1,5	ME + MB + PF + Sint+ EQ + Env	-	629 ± 10	639 ± 16	82 ± 2	8,3 ± 0,4	
AA6061	0	MB + PF	-	220 ± 3	289 ± 2	70,8 ± 0,5	14,7 ± 0,2	(CHEN <i>et al.</i> , 2018)
	1,5	+ EQ	-	304 ± 5	382 ± 5	77,8 ± 0,9	10,3 ± 0,3	
AA6061/ MWCNT	1,5	PDC + MB + PF + EQ	-	366 ± 2	428 ± 5	81,1 ± 0,4	12,6 ± 0,2	

AA6061/ MWCNT	1,5	MB + CIS + PF	-	162	241	-	11,2	(HE <i>et al.</i> , 2016)
	3	+ EQ	-	181	262	-	8,5	
	3	MB + PF + EQ	-	111	199	-	5,6	
AA6061/ MWCNT	1,5	MB + PF + Forj	-	256	323		14	(LIU <i>et al.</i> , 2014)
	1,5	MB + PF + DF	-	348	394		15	
AA6082	0	MB + PF + EQ	3,02 GPa	-	-	104	-	(RAVIATHUL BASARIYA; SRIVASTAVA; MUKHOPADHYAY, 2014)
AA6082/ MWCNT	2		5,9 GPa	-	-	203	-	
AA5083	0			394 ± 7	420 ± 5	72,9 ± 0,4	12,3 ± 0,3	
AA5083/ MWCNT	0,5	MB + PQ + Sint + EQ		472 ± 10	511 ± 9	72,7 ± 0,5	3,3 ± 0,6	(STEIN <i>et al.</i> , 2014)
	1			577 ± 4	619 ± 14	74,2 ± 0,9	2,2 ± 0,3	
	1,5			608 ± 9	674 ± 2	75,9 ± 0,4	0,5 ± 0,2	
	2			382 ± 10	492 ± 5	72,1 ± 0,6	0,4 ± 0,2	
AA2024	0	MB + PF	104 ± 5	289	384	71	16,5	
AA2024/ MWCNT	1	+ EQ	136 ± 5	336	474	88	3	(DENG <i>et al.</i> , 2007b)

Legenda:

Limite de Escoamento (LE), Limite de resistência (LR), Alongamento (A), Moinho de bolas (MB), Mistura elementar (ME), Prensagem a frio (PF), Prensagem a quente (PQ), Pré-dispersão cisalhante (PDC), Crescimento de CNTs *in situ* (CIS), Sinterização (Sint), Extrusão a quente (EQ), Envelhecimento (Env), Forjamento (Forj), Deformação por fricção (DF).

Apesar de alguns trabalhos utilizarem ligas endurecidas por precipitação são poucos os que realizaram o envelhecimento da liga e avaliaram a influência dos CNTs na precipitação. Pesquisadores (CHOI; SHIN; BAE, 2011; MENG *et al.*, 2015; NAM *et al.*, 2012; THOMAS; UMASANKAR, 2018) indicam que os nanotubos possuem potencial de acelerar a taxa de precipitação durante o envelhecimento de ligas. O que faz com que os compósitos tenham o pico de dureza com um menor tempo de envelhecimento.

Cabe citar o trabalho de Thomas e Umasankar (2018) que estudaram a influência dos CNTs na precipitação da liga AA2219. A adição de 0,75%*m* de MWCNTs resultou no

pico de dureza aos 90 minutos de envelhecimento, o que representa 27% de melhoria em relação à dureza máxima alcançado pela liga pura após 10 horas de envelhecimento.

3.5 Confeção de Compósitos de Matriz Metálica com Nanotubos de Carbono

O reforço através da adição de CNTs em uma matriz metálica apresenta grandes desafios para a produção dos compósitos. Entre eles estão a dificuldade em dispersar os CNTs na matriz, a ocorrência de reações químicas com a matriz em altas temperaturas e pressão com a formação de intermetálicos fragilizantes, a baixa adesão dos CNTs no metal e pela baixa compactação de pós metálicos cobertos com CNTs (AZARNIYA et al., 2017).

Para atingir os benefícios do reforço com os CNTs é imprescindível que eles estejam dispersos, bem aderidos e que o processamento não gere grande degradação dos mesmos. Para isto, pesquisadores desenvolveram diferentes técnicas de dispersão e consolidação de compósitos de matriz metálica com CNTs. Nos próximos subitens é apresentado um resumo das principais técnicas.

3.5.1 Técnicas de Dispersão dos Nanotubos no Alumínio

O maior desafio na produção de compósitos com CNTs é a dispersão e união dos CNTs na matriz de interesse. A incorporação é dificultada por diversos fatores como as elevadas forças de van der Waals que fazem com que haja a forte tendência de aglomeração dos nanotubos. Outras características dos CNTs que dificultam sua dispersão são a morfologia tubular, alta relação de aspecto, elevada área superficial e a baixa molhabilidade dos CNTs pelo metal fundido devido a uma grande diferença de tensões superficiais (BHADAURIA; SINGH; LAHA, 2018; CHEN et al., 2016; THOMAS; UMASANKAR, 2018; URIZA-VEGA et al., 2019).

Outro fator que dificulta a dispersão é a maior superfície específica de materiais de tamanho nanométrico em comparação aos de tamanho micrométrico, o que aumenta o efeito das forças de van der Waals. E faz com que seja inerente a aglomeração dos CNTs e a baixa afinidade deste em se incorporar com outros materiais (CHEN et al., 2015a;

TOOZANDEHJANI et al., 2017). Durante o processamento os nanotubos tendem a se organizar em forma de aglomerados (*clusters*) e se concentrarem entre as partículas metálicas, o que prejudica as propriedades do compósito (CHEN et al., 2015a; SINGLA; AMULYA; MURTAZA, 2015). Na Figura 3.7 são apresentadas imagens da superfície de partículas de um compósito com CNT/Al com nanotubos dispersos e aglomerados.

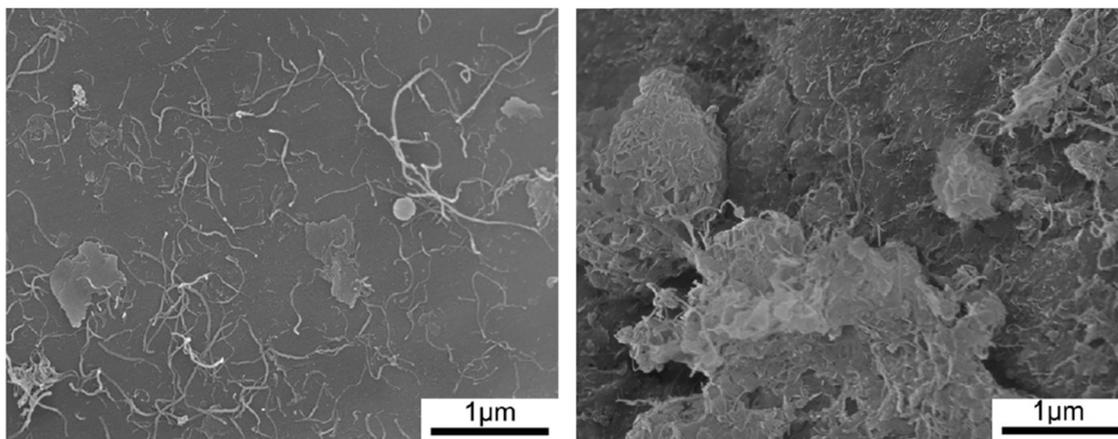


Figura 3.7 - Partículas do compósito 1% CNT/Al com (a) região com CNTs dispersos e (b) região com CNTs aglomerados.

Fonte: Adaptado de Guo et al (2017b).

Diversas técnicas foram desenvolvidas com o intuito de melhorar a dispersão e adesão dos CNTs nos metais. Na Tabela 3.4, encontra-se um resumo das principais técnicas utilizadas, suas características e as referências de estudos com diferentes matrizes metálicas. Como podem ser verificadas as técnicas possuem suas particularidades e algumas são mais reprodutíveis do que as outras.

Tabela 3-4 - Comparativo de técnicas de mistura / incorporação de nanotubos de carbono em matrizes metálicas.

Técnica	Princípio	Vantagens	Desvantagens	Referências
Mistura mecânica (<i>Ball milling</i>)	Partículas metálicas e CNTs são misturados e moídos em uma jarra com bolas de alta dureza.	<ul style="list-style-type: none"> - Produção em massa - Boa dispersão dos CNTs na matriz metálica - Possibilidade de confecção de ligas durante a mistura - Aplicação comercial - Baixo custo 	<ul style="list-style-type: none"> - Geração de defeitos e quebra dos CNTs - Alteração na forma das partículas - Encruamento do Al - Inclusão de contaminantes - Tempo de processo longo 	Al (CHEN <i>et al.</i> , 2015a; ESAWI <i>et al.</i> , 2009; LIU <i>et al.</i> , 2017a; PENG; CHANG, 2014), Ni (RATHER; NAHM, 2014), Mg (NAI; WEI; GUPTA, 2014), Cu (YOON <i>et al.</i> , 2013), Fe (BARZEGAR VISHLAGHI; ATAIE, 2014)
Mistura em nível molecular	Uma reação química ou física ocorre entre CNTs funcionalizados e íons metálicos em meio líquido	<ul style="list-style-type: none"> - Possibilidade de dispersar uniformemente grandes concentrações de CNTs (10-15 %vol) em matrizes metálicas - Possibilidade de incorporação de CNTs dentro dos pós metálicos, ao invés da dispersão na superfície das partículas 	<ul style="list-style-type: none"> - Impurezas de óxidos - Produção apenas em escala laboratorial - Processo complexo 	Cu (CHA <i>et al.</i> , 2005; KIM; CHA; HONG, 2007; TU <i>et al.</i> , 2016), Ni (HWANG <i>et al.</i> , 2013)
Metalização (i.e., decoration with metals)	Os CNTs são revestidos com uma camada metálica de Cu, Ni, Co, Mo ou W antes de sua introdução na matriz	- Alta eficiência (dependendo do método de dispersão usado com os CNTs metalizados)	- Necessidade de um método de mistura adicional como mistura mecânica para produzir partes densas	Al (NIE <i>et al.</i> , 2011), Cu (NIE <i>et al.</i> , 2012)

Ultrassom	Os CNTs são dispersos em uma solução com solventes orgânicos ou surfactante com o uso ondas sonoras de alta frequência.	<ul style="list-style-type: none"> - Produção em grande escala - Aplicações comerciais 	<ul style="list-style-type: none"> - Geração de defeitos em CNTs (menor que a mistura mecânica) 	Al (WU <i>et al.</i> , 2012), Cu (ZHAO <i>et al.</i> , 2016)
		<ul style="list-style-type: none"> - Baixo custo - Processamento fácil - Possibilidade de funcionalização <i>in-situ</i> ou tratamento com dodecil sulfato de sódio (SDS) durante a mistura 	<ul style="list-style-type: none"> - Dispersão homogênea apenas para baixa concentração de CNT 	
Síntese química <i>in situ</i>	Os CNTs são diretamente sintetizados a partir do estado de vapor nos pós metálicos.	<ul style="list-style-type: none"> - Produção em grande escala - Possibilidade de automatização - Possibilidade de dispersar alto teor de CNTs em sistemas metálicos 	<ul style="list-style-type: none"> - Alto custo de aquisição de equipamentos 	Al (HE <i>et al.</i> , 2016; LI <i>et al.</i> , 2014; YANG <i>et al.</i> , 2016)
Surfactantes	Surfactantes não covalentes são incorporados na superfície de CNTs com o objetivo de diminuir a atração entre os CNTs.	<ul style="list-style-type: none"> - Produção em massa - Aplicações comerciais - Processamento fácil e baixo custo 	<ul style="list-style-type: none"> - Dispersa apenas baixas concentrações de CNT Necessidade de um método mecânico para dispersar os CNTs nos pós metálicos 	Al (LIAO; TAN; SRIDHAR, 2010; LIU <i>et al.</i> , 2016; PARK <i>et al.</i> , 2011; WANG <i>et al.</i> , 2018), Ni (NGUYEN <i>et al.</i> , 2014)

		- Possibilidade de funcionalização <i>in-situ</i> ou		
		- Tratamento SDS durante a mistura		
Reforço híbrido	Os CNTs são adicionados a outros componentes como SiC, A ₂ O ₃ e grafite para melhor distribuição. O moinho de bolas é o método mais convencional para misturar o reforço híbrido na matriz.	- Possibilidade de obter maior resistência mecânicas devido ao efeito de fortalecimento dos reforços híbridos - Alta eficiência - Viável financeiramente	- Necessidade de um processo de mistura adicional - Possibilidade de formação de compostos intermetálicos indesejados	Mg (HABIBI <i>et al.</i> , 2011), Al (KWON; LEPAROUX; KAWASAKI, 2014), Cu (AKBARPOUR <i>et al.</i> , 2013)

Fonte: Parte da tabela foi adaptada de Azarniya *et al* (2017)

A mistura mecânica com moinho de bolas, conhecida em inglês como *ball milling*, é o principal processo reportado como técnica efetiva de dispersão que proporciona boa distribuição dos CNTs na superfície deformada das partículas de Al. O processo consiste em uma moagem em que pós metálicos e nanotubos são misturados pela colisão de bolas rígidas em alta velocidade. Com o choque das bolas ocorre a fratura das partículas e a soldagem a frio das mesmas devido às forças centrífugas (CHEN *et al.*, 2015a; SINGLA; AMULYA; MURTAZA, 2015; THOMAS; UMASANKAR, 2019). Na mistura é comum a adição de um agente de controle como o etanol para minimizar a soldagem a frio das partículas e a utilização de uma atmosfera inerte para prevenir a oxidação do metal (SUÁREZ; REINERT; MÜCKLICH, 2016).

A configuração dos nanotubos também influencia na dispersão nos pós. Choi *et al* (2013) investigaram o uso de SWCNTs, DWCNTs e MWCNTs na mistura mecânica por *ball milling* e verificaram que apenas os MWCNTs foram uniformemente incorporados e distribuídos nas partículas de Al. Por consequência, apenas com o uso de MWCNTs houve ganhos nas propriedades mecânicas.

Apesar do *ball milling* ser o mais utilizado, ele também apresenta desvantagens como a deformação das partículas do metal e a degradação da estrutura dos nanotubos. Diferentes estudos (AHMAD *et al.*, 2010; CHEN *et al.*, 2018; HASSAN; ESAWI; METWALLI, 2014; KHASENOVA; KOMAROV; ZADOROZHNYI, 2017; NAYAN *et al.*, 2011; SALAMA; ABBAS; ESAWI, 2017; ZHU *et al.*, 2016a) avaliaram a influência do processamento na degradação dos CNTs e nas propriedades finais dos compósitos. Quanto maior a velocidade e o tempo de processo, maior é a degradação da integridade estrutural dos CNTs e, por consequência, o prejuízo nas propriedades mecânicas.

Uma rota de processamento proposta por Chen *et al.* (2018) adota duas etapas distintas. Inicialmente, foi utilizado um processo de pré-dispersão no qual uma força cisalhante é aplicada através de lâminas que pressionam as partículas da liga AA6061 e os aglomerados de CNTs durante alguns minutos para desaglomerar os CNTs e revesti-los na superfície das partículas. Em seguida, o compósito em pó foi colocado em um moinho de bolas para completar a dispersão. Com o uso da pré-dispersão foi possível realizar a mistura no moinho em um menor tempo. Os autores obtiveram um compósito com CNTs dispersos com menores danos estruturais e aumento da resistência mecânica sem grandes prejuízos na ductilidade da liga como pode ser visualizado na Figura 3.8.

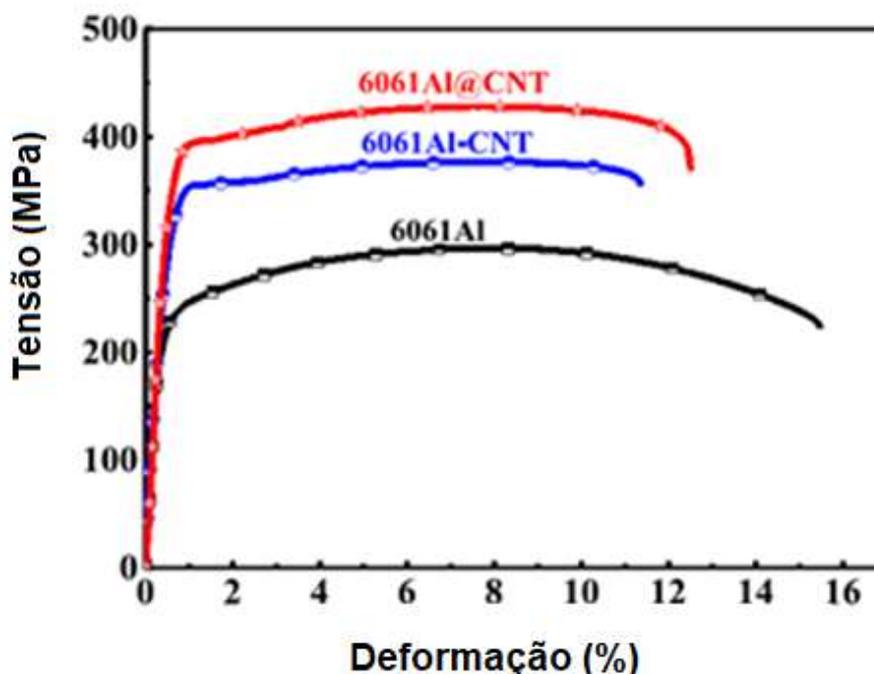


Figura 3.8 - Curvas de tração da liga AA6061 e dos compósitos AA6061-1,5% CNT processado sem pré-dispersão (6061 Al-CNT) e com pré-dispersão (6061 Al@-CNT).

Fonte: Adaptado de Chen *et al.* (2018).

3.5.2 Consolidação dos Compósitos

Outra etapa crítica para a obtenção do compósito é a sua consolidação. A consolidação é de grande importância para que o material ganhe forma e seja utilizado posteriormente. Também, é imprescindível para a qualidade da ligação interfacial entre os componentes, da densidade e integridade dos CNTs (CHEN *et al.*, 2016).

A fabricação de compósitos metálicos com CNTs por fundição é complexa pela degradação dos nanotubos nas elevadas temperaturas do metal líquido e pela formação de fases indesejadas na interface metal e nanotubos (GEORGE *et al.*, 2005; TOOZANDEHJANI *et al.*, 2017). Assim como, pela baixa molhabilidade dos CNTs no metal líquido devido a grande diferença de tensões superficiais que impede que eles sejam dispersos no metal (THOMAS; UMASANKAR, 2019).

No caso de compósitos CNTs/Al, processos de fabricação no estado sólido com rotas de metalurgia do pó são os mais empregados. Diversos autores (KIM *et al.*, 2009; LIAO;

TAN; SRIDHAR, 2010; TRINH *et al.*, 2018; YADAV; HARIMKAR, 2011) consolidam os compósitos através de uma rota simples utilizando a prensagem do pó em temperatura ambiente na forma de pastilhas. Em seguida, é realizada a sinterização dos compósitos para aumento da ligação entre as partículas e eliminação de poros intergranulares. Sendo necessário cuidado na seleção da temperatura de sinterização para que não ocorra a degradação dos CNTs.

Apesar da sinterização ser muito utilizada na fabricação de CNT/Al, alguns autores (KWON; LEPAROUX, 2012; LIU *et al.*, 2017b; SEO *et al.*, 2018) realizaram a consolidação de compósitos com a prensagem a quente seguida de extrusão a quente, sem o uso da sinterização. Seo *et al.* (2018) relatam a boa consolidação e aumento da resistência mecânica com o compósito CNT/AA6061 prensado e extrudado a quente sem prévia sinterização do material.

Para superar os desafios da consolidação diferentes rotas de processamento são propostas. São exemplos a utilização de extrusão a quente (ESAWI *et al.*, 2009; KWON *et al.*, 2010; KWON; LEPAROUX, 2012; LI *et al.*, 2017; SEO *et al.*, 2018; ZHU *et al.*, 2016), deformação plástica severa por *high pressure torsion* - HPT (ARISTIZABAL *et al.*, 2017; SUAREZ *et al.*, 2015; TOKUNAGA; KANEKO; HORITA, 2008), *equal-channel angular pressing* - ECAP (ZARE *et al.*, 2016), laminação a quente (GUO *et al.*, 2017a; SEYED EBRAHIMI *et al.*, 2018), extrusão a quente seguida de laminação a quente (LIU *et al.*, 2018).

Independente do processo utilizado, o grau de complexidade e a qualidade final dos compósitos metálicos reforçados com nanotubos são definidos pelos materiais utilizados e o histórico de produção do compósito. Além de garantir a dispersão dos nanotubos nas partículas metálicas é fundamental que o processamento termomecânico seja capaz de consolidar bem o compósito sem degradar em excesso os CNTs.

3.6 Mecanismos de Endurecimento nos Compósitos CNT/Al

O estudo dos mecanismos de endurecimento promovidos pelos CNTs é realizado em metais puros. Uma vez que, é menos complexo investigar os mecanismos operantes no aumento de resistência do Al puro do que de ligas que possuem microestruturas mais complexas. No decorrer dessa subseção serão apresentados os principais mecanismos atuantes no reforço de compósitos considerando a matriz de Al puro. Os mecanismos discutidos serão a transferência de carga (*load transfer*), geração de deslocamentos por incompatibilidade térmica (*thermal mismatch*) e endurecimento pelo Mecanismo de Orowan (*Orowan looping*).

3.6.1 Transferência de Carga

Nos compósitos CNT/Al, os nanotubos de carbono se caracterizam como fibras de alto módulo de elasticidade que reforçam a matriz dúctil de alumínio fornecendo reforço por transferência de carga. Kelly e Tyson (1965) propuseram um modelo de cisalhamento considerando que a tensão aplicada é transferida para as fibras através da tensão cisalhante da matriz. Como bem ilustrado por Zhou *et al.* (2016) na Figura 3.9, os nanotubos localizados entre grãos ou pós de Al atuam como pontes que mantêm as partículas de Al unidas durante a sollicitação mecânica. Evidências desse fenômeno foram observadas também por outros autores (CHEN *et al.*, 2015b, 2017a; DENG *et al.*, 2007b; ZHOU *et al.*, 2016, 2017).

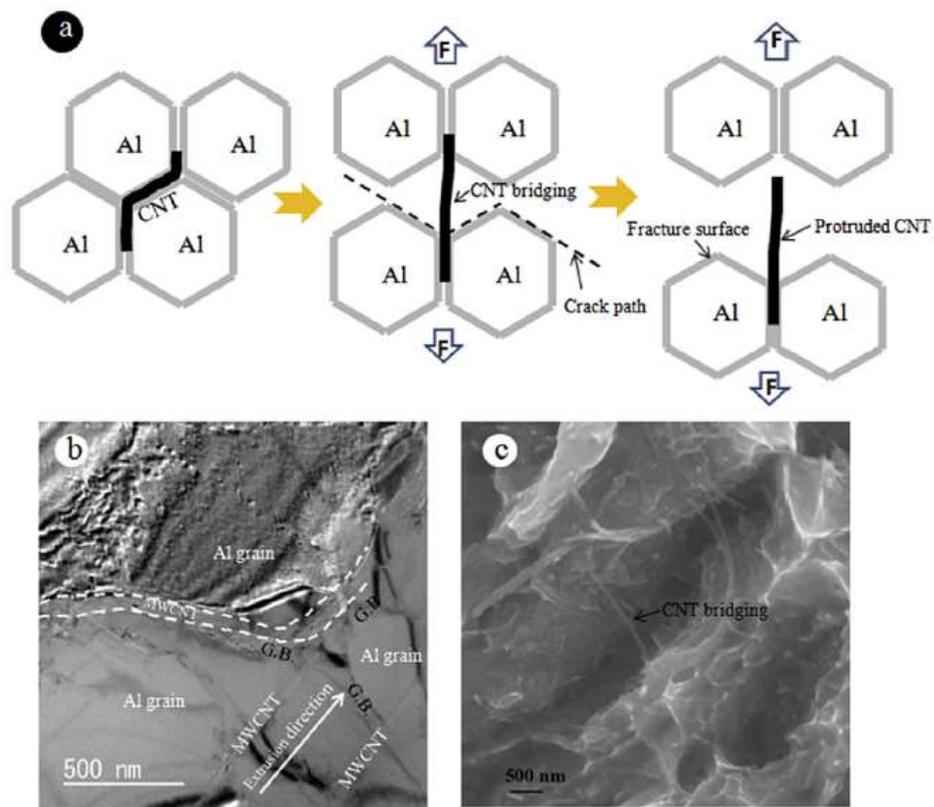


Figura 3.9 - Esquema de um MWCNT individual no plano da trinca parcialmente destacado da matriz, evidenciando um comprimento saliente durante o esforço de tração; (b) imagem HRTEM de um composto de matriz MWCNT/Al extrudado a quente; (c) imagem FESEM de uma ponte de MWCNT entre os planos de trinca da matriz de Al.

Fonte: Zhou et al (2016).

Para que o modelo de Kelly e Tyson seja aplicado é necessário que exista uma interface de ligação perfeita entre a matriz e a fibra de reforço. Um dos fenômenos que ocorre na interface Al/CNT é a formação do carboneto de alumínio (Al_4C_3). Pesquisadores (CHEN *et al.*, 2017b; CHOI *et al.*, 2013; PARK; KEUM; LEE, 2015; SINGLA; AMULYA; MURTAZA, 2015; ZHOU *et al.*, 2016) defendem que a ocorrência dessa reação é benéfica. E que a formação dos carbonetos é um indicador da satisfatória ligação interfacial entre os materiais e, assim, de que haverá a transferência de carga necessária para o reforço. Isso ocorre porque os carbonetos podem melhorar a capacidade da matriz de transferir a carga externa para os nanotubos. Segundo Chen *et al* (2017b), outra vantagem da formação desse carboneto é que eles travam os CNTs na matriz durante a

solicitação mecânica. A contribuição da transferência de carga promovida pelos CNTs no limite de escoamento pode ser calculada pela Equação 3.2 (PARK; KEUM; LEE, 2015):

$$\Delta\sigma_{Y.C(L.T)} = \sigma_{Y.M} \left[\left\{ V_{CNT} \left(\frac{S_{eff} + 2}{2} \right) + V_M \right\} - 1 \right] \quad (3.2)$$

No qual $\Delta\sigma_{Y.C(L.T)}$ é a tensão de escoamento melhorada devido à transferência de carga, $\Delta\sigma_{Y.M}$ é a tensão de escoamento da matriz, V_{CNT} e V_M são as frações volumétricas do CNT e da matriz, respectivamente. E S_{eff} é a razão de aspecto eficaz que corresponde a influência do alinhamento dos CNTs na matriz. S_{eff} é definido pela Equação 3.3 (PARK; KEUM; LEE, 2015):

$$S_{eff} = S \cos^2 \theta + \left(\frac{3\pi - 4}{3\pi} \right) \left(1 + \frac{1}{S} \right) \sin^2 \theta \quad (3.3)$$

O ângulo de desorientação dos CNTs na matriz em relação a direção de carregamento durante o teste de tração é θ , que é 0 quando os CNTs estão perfeitamente alinhados através do processo de extrusão. Assim, $S_{eff} = S$, onde S é a relação de aspecto média do comprimento dividido pelo diâmetro do CNT ($S = l/d$).

3.6.2 Geração de Deslocações por Incompatibilidade Térmica

A geração de deslocações por incompatibilidade térmica em compósitos CNTs/Al está associada com a diferença dos coeficientes de expansão térmica da matriz de Al ($27,14 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) e os CNTs ($0,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) (CHEN *et al.*, 2017a; ZHOU *et al.*, 2017). Por exemplo, após a extrusão a quente durante o resfriamento de 400°C para a temperatura ambiente ocorre a geração de deslocações na interface dos materiais (YOO; HAN; KIM, 2013). De forma que quanto maior a taxa de resfriamento maior o efeito da incompatibilidade térmica no aumento da densidade de deslocações na matriz (CHEN *et al.*, 2017a). A contribuição desse mecanismo no limite de escoamento pode ser calculada pela Equação 3.4 (PARK; KEUM; LEE, 2015):

$$\Delta\sigma_{Y.C(T.M)} = kG_M b \sqrt{\rho} \quad (3.4)$$

Onde k é uma constante (aproximadamente igual a 1,25), G_M é o módulo de cisalhamento da matriz, b é o vetor de burgers do Al ($b_{Al} = 0,286$ nm) e ρ é o aumento na densidade de deslocações. O módulo de cisalhamento (G_M) é definido pela Equação 3.5 (PARK; KEUM; LEE, 2015):

$$G_M = \frac{E_M}{2(1 + \nu_M)} \quad (3.5)$$

No qual E_M é o módulo de Young da matriz e ν_M é o coeficiente de Poisson da matriz ($\nu_{Al} = 0,334$). O aumento da densidade de deslocação (ρ) pode ser calculado pela Equação 3.6:

$$\rho = 12 \frac{\Delta\alpha\Delta TV_{CNT}}{bd_R(1 + V_{CNT})} \quad (3.6)$$

$\Delta\alpha$ é a diferença nos coeficientes de expansão térmica entre a matriz e os CNTs, ΔT é a diferença de temperatura entre o processo de extrusão a quente e a temperatura durante o teste de tração e d_R é o tamanho do CNT. O aumento da densidade de deslocações está relacionado com a fração volumétrica total do reforço. No caso dos CNTs cilíndricos, o d_R é obtido assumindo um modelo esférico (Equação 3.7). Onde V_s e r_s são o volume e o raio do modelo esférico, respectivamente. V_{CNT} e r_{CNT} são o volume e o raio dos CNT e l_{CNT} é o comprimento da CNT.

$$V_s = \frac{4\pi(r_s)^3}{3} \equiv V_s = \pi(r_{CNT})^2 l_{CNT} \quad (3.7)$$

A resistência à tração depende fortemente do comprimento do reforço, no qual o comprimento do CNT deve ser maior do que um comprimento crítico (l_c). O comprimento crítico é definido em Equação 3.8. No qual, $\sigma_{T.CNT}$ é o limite de resistência à tração do CNT, D_{CNT} é o diâmetro médio dos CNTs e τ_M é a resistência ao cisalhamento da matriz.

$$l_c = \frac{\sigma_{T.CNT} D_{CNT}}{2\tau_M} \quad (3.8)$$

3.6.3 Mecanismo de Orowan

O mecanismo de Orowan está relacionado com a restrição da movimentação de deslocações por finas partículas incoerentes dispersas na matriz metálica (PARK; KEUM; LEE, 2015). Nanotubos dispersos são nanométricos e podem agir como partículas na restrição da movimentação de deslocações. Na Figura 3.10 é ilustrado o mecanismo de Orowan aplicado a CNTs de curto e longo comprimento. Considerando que os nanotubos estejam homoganeamente dispersos, quando uma deslocação passa por nanotubos de curto comprimento ela deixa um *loop* (anel) de deslocação em volta do CNT. O que irá criar uma tensão de retorno (*back stress*) que inibirá a movimentação de outras deslocações (THOMAS; UMASANKAR, 2019). Com a continuidade da tensão aplicada, mais anéis de deslocações serão acumulados em torno dos CNTs, formando um empilhamento de deslocações. Com o acúmulo de deslocações sua movimentação torna-se mais restrita e resulta no aumento da resistência mecânica da matriz metálica (GEORGE *et al.*, 2005).

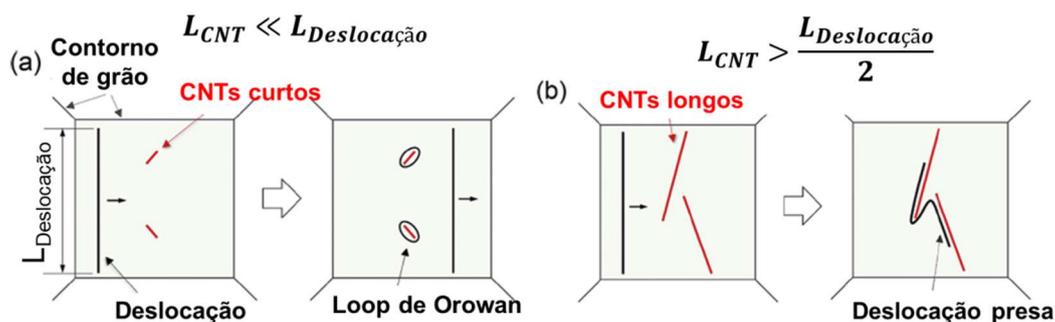


Figura 3.10– Ilustração de nanotubos de carbono interagindo com deslocações segundo mecanismo de Orowan.

Fonte: Adaptado de Chen et al (2017).

O mecanismo de Orowan não contribui para o aumento do módulo de Young. Pois, ocorre no regime plástico e atua apenas no limite de resistência à tração. A contribuição do mecanismo de Orowan no limite de resistência é calculada pelo modelo de cisalhamento. Os CNTs dispersos inibem a propagação das deslocações melhorando a resistência do

compósito, que pode ser explicado usando o sistema de looping Orowan. O incremento pelo mecanismo de Orowan pode ser calculado pela Equação 3.9 de Orowan-Ashby:

$$\Delta\sigma_{T.C (Orowan)} = \frac{0,13G_M b}{\lambda'_{CNT}} \ln \frac{r_s}{b} \quad (3.9)$$

$\Delta\sigma_{T.C (Orowan)}$ é a tensão referente ao mecanismo Orowan, o r_s é o raio do modelo esférico e λ'_{CNT} é o espaçamento efetivo entre CNTs. Como os CNTs são cilíndricos, o espaçamento entre CNTs (λ'_{CNT}) será calculado pela Equação 3.10. Que relaciona o espaçamento com o ângulo da deslocação (θ).

$$\lambda'_{CNT} = (\lambda_{CNT} - 2r_{CNT}) \frac{1}{\cos\theta} \quad (3.10)$$

3.6.4 Considerações Finais sobre os Mecanismos de Endurecimento

É importante reforçar que os CNTs contribuem para o aumento da resistência mecânica do compósito através de diferentes mecanismos. Acredita-se que esses mecanismos atuem simultaneamente, já que nenhum mecanismo de forma individual consegue explicar o incremento nas propriedades mecânicas verificadas no compósito.

George *et al.* (GEORGE *et al.*, 2005) defendem que o aumento no módulo de Young pode ser explicado pelo mecanismo de transferência de carga, enquanto o aumento do limite de escoamento pode ser justificado pelos mecanismos de Orowan e geração de deslocações por incompatibilidade térmica. Assim, a resistência do compósito corresponde a resistência da matriz somada com a contribuição dos mecanismos de endurecimento promovidos pela adição dos CNTs conforme expressado pela Equação 3.11.

$$\sigma_C = \sigma_M + \Delta\sigma_{L.T} + \Delta\sigma_{T.M} + \Delta\sigma_{Orowan} \quad (3.11)$$

No qual σ_c é a resistência do compósito, σ_M a resistência da matriz, $\Delta\sigma_{L,T}$ é a contribuição da transferência de carga, $\Delta\sigma_{T,M}$ refere ao endurecimento pela geração de deslocamentos por incompatibilidade térmica e $\Delta\sigma_{Orowan}$ é a contribuição pelo mecanismo de Orowan.

O desenvolvimento matemático para o cálculo da contribuição dos mecanismos na resistência do compósito foi copilado do trabalho de Park e coautores (2015). No qual, os autores comparam os valores teóricos com resultados experimentais de um compósito 0,2%*m* CNT/Al, vide Tabela 3.4.

Tabela 3-5 - Contribuição dos mecanismos de endurecimento e a diferença de resistência obtidas por cálculo teórico e dados experimentais para um compósito 0,2% CNT/Al.

Mecanismo de endurecimento	Limite de escoamento		Limite de resistência à tração	
	Contribuição (MPa)	Contribuição (%)	Contribuição (MPa)	Contribuição (%)
Transferência de carga	26,6	68,7	12,3	51,3
Incompatibilidade térmica	12,1	31,3	7,4	30,8
Mecanismo de Orowan	-	-	4,3	17,9
Incremento total	38,7	-	24	-
Resistência calculada	94,7	-	116	-
Resistência experimental	90	-	114	-
Diferença	5%	-	1,70%	-

Fonte: Adaptado de Park; Keum; Lee (2015).

Chen *et al.* (2017a) avaliaram a influência do comprimento dos CNTs no mecanismo de endurecimento do Al. Através da junção de dados experimentais com cálculos matemáticos verificaram que a contribuição do reforço dos CNTs pelo mecanismo de Orowan é maior até uma relação de aspecto (comprimento sobre o diâmetro) de 10. A partir de razões de valor 40 o mecanismo de transferência de carga passa prevalecer, como pode ser visto na Figura 3.11.

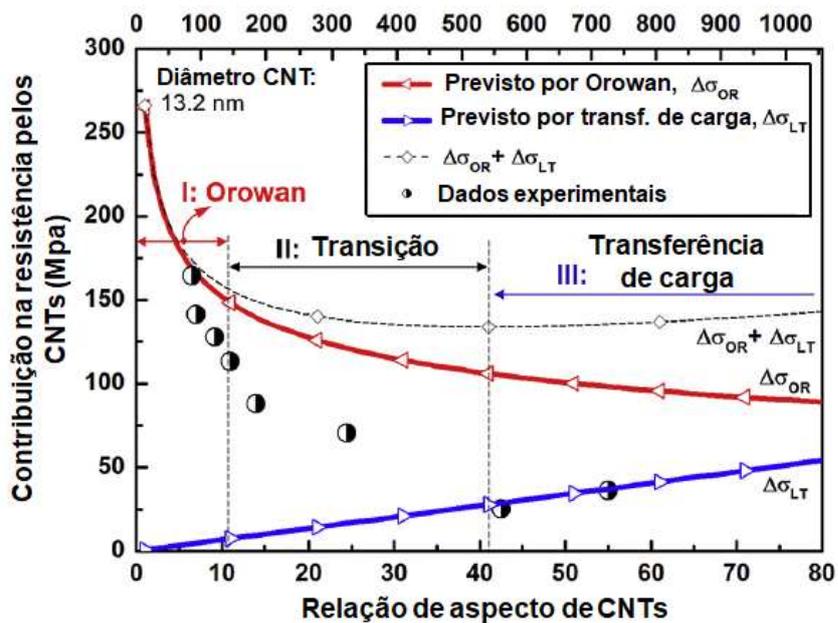


Figura 3.11 -Dependência da contribuição mecânica dos CNTs em função da relação de aspecto ou comprimento dos CNTs.
Adaptado de Chen *et al.* (2017a).

4. METODOLOGIA

A pesquisa possui como principal objetivo avaliar a utilização de nanotubos de carbono em compósitos de matrizes metálicas de alumínio e da liga AA7050. Este capítulo descreve as matérias-primas, equipamentos e metodologias utilizadas no projeto de pesquisa. São descritos os métodos utilizados na preparação e consolidação dos compósitos, assim como os tratamentos térmicos e caracterização dos materiais. Para fins de validação do processamento e verificação do efeito dos nanotubos, também foram consolidados pastilhas e tarugos dos metais puros.

No projeto foram desenvolvidos três tipos de compósitos: (i) compósitos de alumínio com nanotubos, (ii) da liga AA7050 com nanotubos e um (iii) compósito híbrido com matriz de alumínio reforçada com o compósito em pó 0,5%_m CNT/AA7050. A nomenclatura adotada ao longo do texto para os compósitos segue o padrão de iniciar com a porcentagem em massa (xx%_m) em função da massa do metal, seguido com a indicação do agente de reforço e por último é indicado a matriz metálica. Por exemplo, os compósitos a base de alumínio e nanotubos de carbono são nomeados de xx%_m CNT/Al. Os compósitos a base da liga AA7050 e nanotubos são os xx%_m CNT/AA7050. E o compósito híbrido foi nomeado 20%_m (0,5%_p CNT/AA7050)/Al, no qual o massa de CNT no compósito primário é 0,5% da massa de AA7050. E no compósito híbrido 20% da massa de Al utilizado é constituído do compósito primário de 0,5%_p CNT/AA7050.

4.1 Materiais

Foram utilizados pós de Al e da liga AA7050 reciclada advindas da indústria aeronáutica. O Al puro tem origem comercial e granulometria média de 7 μ m. A liga AA7050 reciclada é proveniente da reciclagem de cavacos de usinagem através de uma rota de conformação por spray realizada por Mazzer (2013). Os pós de AA7050 foram peneirados e separados em faixas granulométricas. Foi utilizado pós com tamanho de partícula entre 45 e 80 μ m. Na Tabela 4.1 é exibida a composição química dos materiais. Foi realizada análise química qualitativa por Fluorescência de Raios-X (FRX) dos pós para confirmação dos elementos presentes.

Tabela 4-1 - Composição química em porcentagem massa (%) do Al e AA7050.

Material	Elementos (em % massa)						
	Al	Fe	Zn	Mg	Cu	Si	Outros
Al	99,7	0,15	-	-	-	0,1	0,02
AA7050	90,7	0,57	4,06	2,37	2,29	-	-

Os nanotubos de carbono foram fabricados no Centro de Tecnologia de Nanomateriais e Grafeno (CTNano/UFG) de acordo com especificações descritas no subitem 4.2.1. Assim como, a caracterização dos mesmos e a preparação dos compósitos em termos de adição dos CNTs aos metais Al e AA7050 também foram realizadas pelo CNTNano.

4.2 Métodos

4.2.1 Síntese dos Nanotubos de Carbono e Preparação da Suspensão

Os CNTs foram cultivados pela técnica de deposição de vapor (*chemical vapor deposition*, CVD) em um reator contínuo tubular inclinado com leito móvel. Cerca de 1kg de nanotubos com configuração de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) foi produzido utilizando a proporção molar de catalisador em pó (2Fe:1Co:5Al₂O₃) e etileno como fonte de carbono, sob 730°C.

A funcionalização é um método químico utilizado para alterar as características superficiais dos CNTs. Essa técnica tem o potencial de reduzir a tendência de aglomeração dos nanotubos no solvente, melhorar a molhabilidade e aumentar a afinidade CNTs à superfície dos pós metálicos (HILDING et al., 2003). No CTNano foi realizada a funcionalização ácida para adicionar -OH e grupos de -COOH nas superfícies externas. O grau de funcionalização obtido por análise termogravimétrica (TGA) é de cerca de 8% em massa.

Os CNTs funcionalizados foram dispersos em mistura de 2-butoxietanol e etanol na proporção 1:1 em volume num homogeneizador de alto cisalhamento (Ultra Turrax), a 20.000rpm durante 10min. Em seguida, a suspensão foi submetida 5 vezes a um moinho de três rolos (Exakt 80E) com abertura de 50 e 30µm para que os aglomerados fossem

reduzidos. Após, submeteu-se a suspensão a 2 passes de centrifugação (4000rpm por 5min cada passe) para remover aglomerados maiores.

4.2.2 Preparação dos Compósitos

Os pós metálicos foram adicionados individualmente nas suspensões de CNTs para preparação dos compósitos. A homogeneização foi realizada em banho ultrassônico por 10 min. Os solventes 2-butoxietanol e etanol foram evaporados em rotoevaporadora rotativa por 30 min a 100°C e a secagem final foi realizada em forno mufla a 180°C por 1,5h.

Com o intuito de aumentar a dispersão dos CNTs nos pós de AA7050 foram realizados testes com um moinho de bolas. O termo de moagem de alta energia é utilizado para descrever processos com rotações em torno de 300 a 1000 rpm. Comumente são utilizados tempos de moagem de 1 a 6h. O maior tempo de processo provoca o aumento da degradação física dos CNTs. Utilizar rotações na ordem de 200rpm e curto tempo de processo pode não ser suficiente para dispersar e aderir os nanotubos nos pós. E tempos muito longos são maléficos a integridade dos CNTs. Sendo assim, foi proposto a utilização de uma rotação muito elevada por curtos períodos de mistura.

Foi utilizado um moinho de altíssima energia, modelo 8000D DUAL MIXER/MILL, localizado no CTNano/UFG. O moinho possui rotação fixa de 2000rpm. O vaso utilizado em todas as condições foi de aço endurecido 8001 e duas esferas do mesmo aço e com 1/4 polegadas de diâmetro. A massa total de pó metálico com CNT foi de 5g. Na moagem a úmido foi adicionado 25ml de etanol P.A.

Foi avaliado o efeito da moagem na condição dos pós secos, a úmido com etanol e a úmido com a adição de 5%*m* de ácido esteárico para o compósito 0,5%*m* CNT/AA7050. A adição de ácido esteárico teve como objetivo de reduzir a soldagem dos pós metálicos fraturados durante a moagem (Munir, 2015). Os tempos de processo foram de 1, 2,5 e 5 minutos. As condições de processo estão resumidas na Tabela 4.2.

Tabela 4-2 - Condições dos testes de dispersão do compósito 0,5%*m* CNT/AA7050 utilizando o moinho de bolas de altíssima energia.

Amostra	Velocidade de rotação	Condição	Tempo de mistura (min)
1	2000 rpm	Seco	5
2		Etanol	5
3		5% <i>m</i> ácido esteárico em etanol	5
4		Seco	1
5		Seco	2,5
6 (compósito lote 2: 0,5CNT/7050)		Seco	2,5
7 (compósito lote 2: 0,5CNT/7050)		Seco	1
8		Etanol	1
9		Etanol	2,5

4.2.3 Consolidação dos Compósitos

A consolidação dos compósitos a base de Al foi realizada por prensagem em temperatura ambiente seguida de sinterização, como ilustrado na Figura 4.1. O tratamento térmico foi feito em forno tubular com atmosfera de argônio localizado no Laboratório de Tratamentos Térmicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (DEMET/UFMG) e no forno tubular do CTNano/UFMG também com atmosfera inerte. A temperatura da amostra foi registrada com o auxílio de termopar do tipo k acoplado nas amostras durante o tratamento térmico. A sinterização foi realizada na temperatura de 615°C por 1h e pode ser feita a esta temperatura devido ao uso de atmosfera inerte.

Após os testes com os compósitos de Al passou-se a adotar a rota de processamento segundo o fluxograma resumido na Figura 4.1. As mudanças para os compósitos a base da liga AA7050 foram a execução da prensagem a quente, eliminação do processo de sinterização e inserção da extrusão a quente e tratamentos térmicos da liga. Foram produzidos pastilhas e/ou tarugos de Al, AA7050, compósitos CNT/Al, compósitos CNT/AA7050 e compósito de CNT/AA7050/Al.

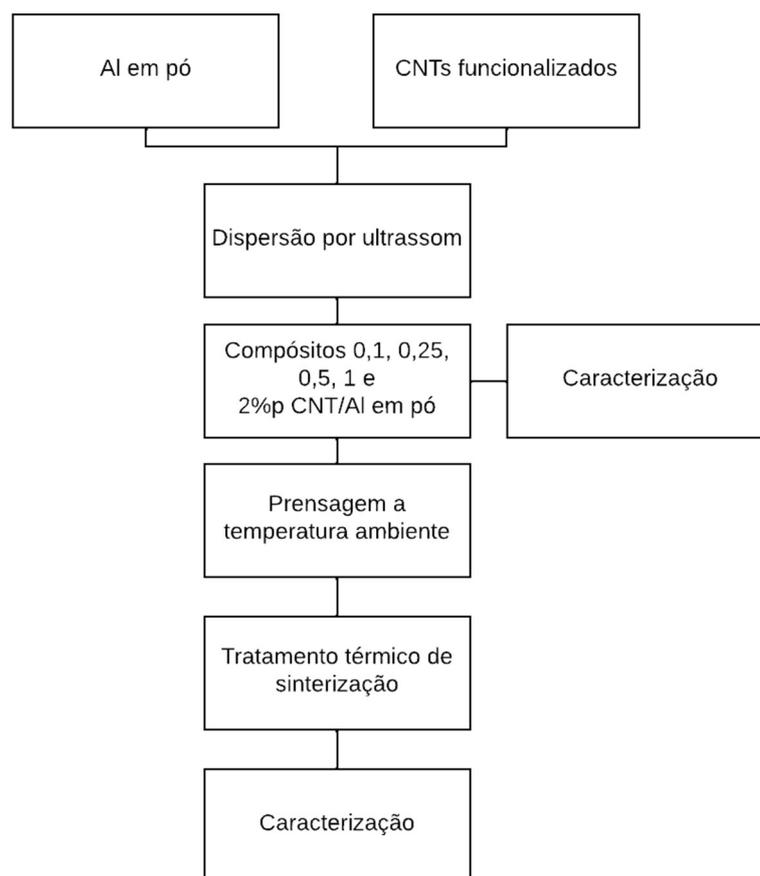


Figura 4.1 - Fluxograma do processamento dos compósitos CNT/Al.

A consolidação dos compósitos 0,5%*m* CNT/AA7050 foi realizada segundo a rota de processamento da Figura 4.2. Os compósitos foram prensados a 350°C com carga de 13t e tempo de contenção de 6 minutos no formato de cilindros com 13mm de diâmetro. O aquecimento da matriz foi realizado utilizando três resistências elétricas de 800W e 220V ligadas a um sistema de aquecimento desenvolvido pela equipe do professor Dr. Paulo Roberto Cetlin (DEMEC/UFMG). Para maior conservação da temperatura foi utilizada uma manta de fibra de vidro em volta da matriz de extrusão, como pode ser visualizado na Figura 4.3.

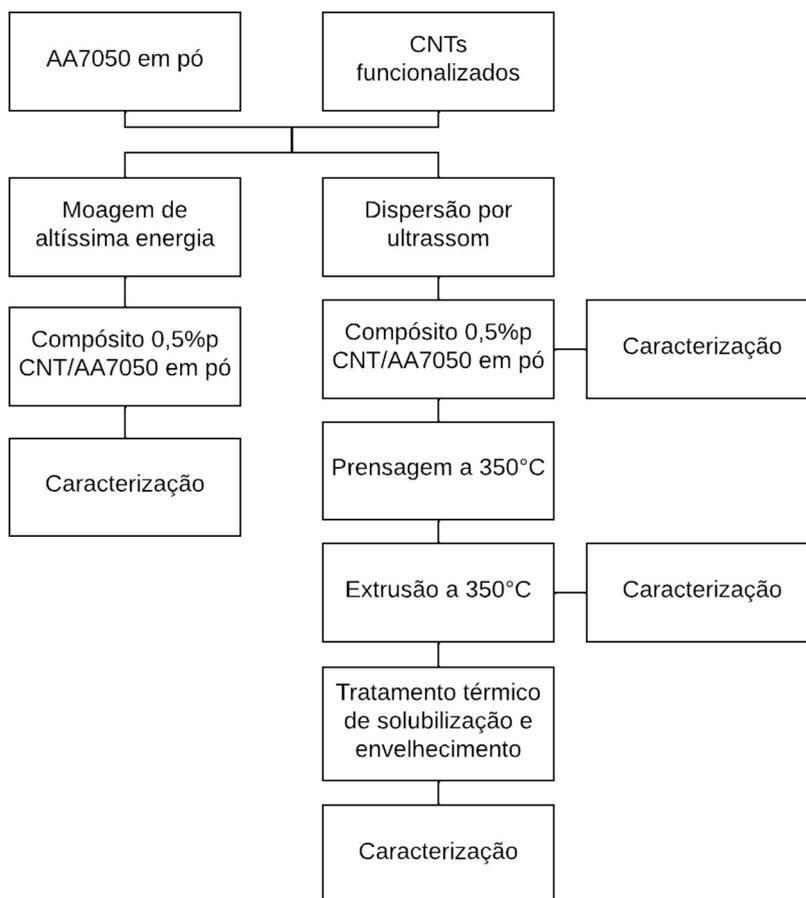


Figura 4.2 - Fluxograma do processamento do compósito 0,5% CNT/AA7050.



Figura 4.3 - Imagens (a) sistema de prensagem/extrusão envolto em manta de fibra de vidro e acoplado ao sistema de aquecimento e (b) detalhe da matriz com as resistências e termopar.

Os compósitos foram extrudados com dois passes de redução (13 para 7mm e 7 para 5mm) a 350°C. A carga necessária para a extrusão do Al foi em torno de 7t no primeiro passe e 1,2t no segundo passe. Já para os materiais a base da liga AA7050 as cargas foram 15 e 2t, respectivamente. A razão final da extrusão foi de 6,76. A razão de extrusão (R) foi calculada em função da área da seção transversal inicial (A_i) e da área da seção transversal final (A_f) do tarugo conforme Equação 4.1.

$$R = \frac{A_i}{A_f} \quad (4.1)$$

Tarugos de grafite em pó foram confeccionados e utilizados nas etapas de extrusão para lubrificação do interior da matriz e do punção. Foi colocado um tarugo de grafite por baixo e outro por cima do tarugo do compósito formando um sanduíche. O grafite em pó foi prensado a frio nos diâmetros necessários para cada etapa de extrusão.

A consolidação do compósito híbrido 20%*m*(0,5%*m* CNT/AA7050)/Al foi conforme Figura 4.4 com prensagem e extrusão nas mesmas condições do compósito 0,5%*m* CNT/AA7050.

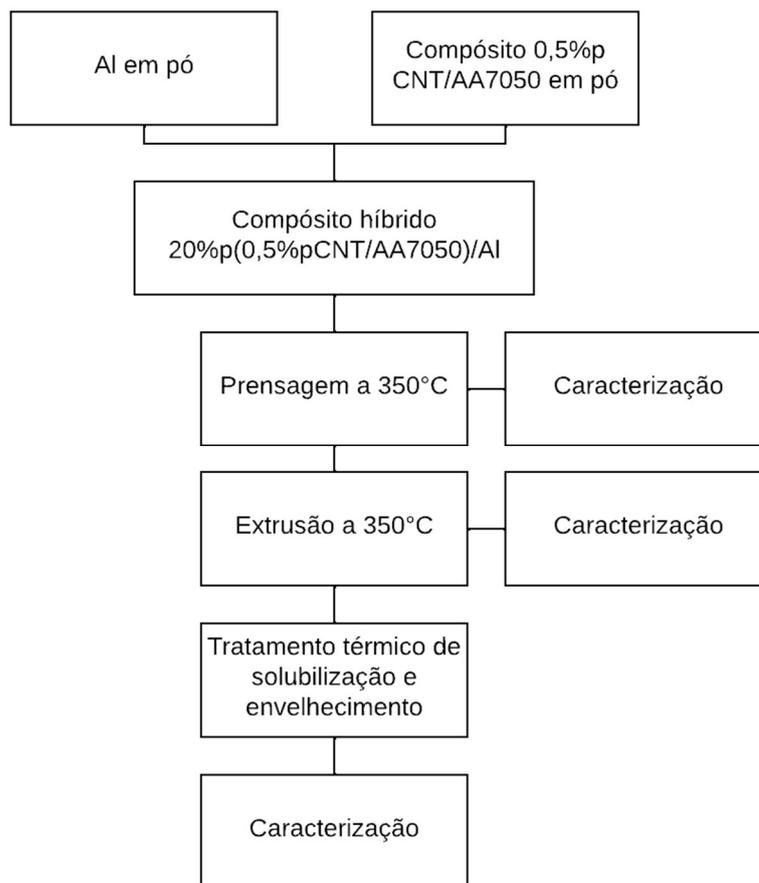


Figura 4.4 - Fluxograma do processamento do compósito híbrido 20%*m*(0,5%*m*CNT/AA7050)/Al.

4.2.4 Tratamento Térmico de Envelhecimento

O tarugo de AA7050 e os compósitos da liga foram submetidos a tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento. A solubilização foi realizada em forno do tipo mufla Lavoisier modelo 400D com atmosfera de argônio à 470°C por 0,5h. A temperatura foi baseada na avaliação por calorimetria (DSC) da temperatura mínima de início de fusão das fases presentes na liga (MAZZER, 2013). Em seguida, a amostra foi submetida a têmpera em água. Parte das amostras solubilizadas teve suas propriedades avaliadas nessa condição e outra parte foi submetida ao tratamento de envelhecimento a 121°C por 24h em uma estufa DeLeo modelo A5SED.

4.2.5 Caracterização dos Compósitos

A preparação das amostras para a análise metalográfica foi realizada no Laboratório de Metalografia e Tratamentos Térmicos (LABMET) do DEMET/UFMG seguindo as etapas de corte, embutimento a frio em resina epóxi, lixamento manual e polimento com pasta de diamante. Foram realizados testes com ataque químico utilizando os reativos Keller (0,5% HF, 1,5% HCl, 2,5% HNO₃, 95,5% H₂O) e reativo Kroll (4% HF, 16% HNO₃, 80% H₂O). Os reativos foram aplicados pela técnica de esfregaço por diferentes tempos entre 10 e 80s.

Para a avaliação da microestrutura das amostras foram utilizados microscópio ótico (MO) Leica e microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca JEOL, modelo 6360LV, ambos localizados nos laboratórios do DEMET/UFMG. A análise química de regiões de interesse foi realizada com o detector de espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDS) da marca THERMO NORAN, modelo Quest instalado no MEV.

A determinação de fases cristalinas foi realizada por difração de raios-X (DRX) em um difratômetro Philips-PANalytical Empyrean localizado no Laboratório Difração de Raios-X do DEMET/UFMG. Utilizou-se radiação de Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), ângulo de varredura (2θ) de 20° a 90°, tamanho do passo de 0,02°/s e 1segundo de contagem por passe.

A confirmação da presença de nanotubos após os processamentos, assim como, de sua integridade estrutural, foi feita através de Espectroscopia Raman com espectrômetro Raman SENTERRA R200-L com fonte de laser Ar⁺ como fonte de excitação e linha de 1064 nm, localizado no Laboratório de Espectroscopia Raman do DEMET/UFMG e no CTNano/UFMG. Também foi utilizado um microscópio de força atômica (AFM) Cypher ES Asylum Research localizado no Centro de Microscopia da UFMG.

Os ensaios de microdureza Vickers foram realizados no microdurômetro Future Tech - FM-700 com o indentador Vickers de diamante. Foram feitas 20 indentações em cada amostra utilizando carga de 300gf aplicada durante 15s.

A avaliação da influência dos nanotubos na resistência ao desgaste abrasivo foi realizada com abrasímetro Maqtest e utilizado como base a norma ISO 4649: 2017, pois o teste foi realizado para fins comparativos para as amostras do compósito CNT-Al, pois não é um teste de desgaste aplicado a metais. O sistema é composto por um tambor cilíndrico rotativo e a amostra é pressionada contra o cilindro com uma carga de 10N. A perda de massa foi avaliada pela diferença de massa dos corpos de prova antes e após o ensaio.

5. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

As partículas de Al e de AA7050 apresentam morfologias irregulares característica de materiais oriundos do processo de atomização, como pode ser verificado na Figura 5.1. A análise de FRX confirma a presença dos elementos constantes da descrição da composição química do Al e da liga AA7050. Os gráficos gerados nas análises se encontram no Apêndice A.

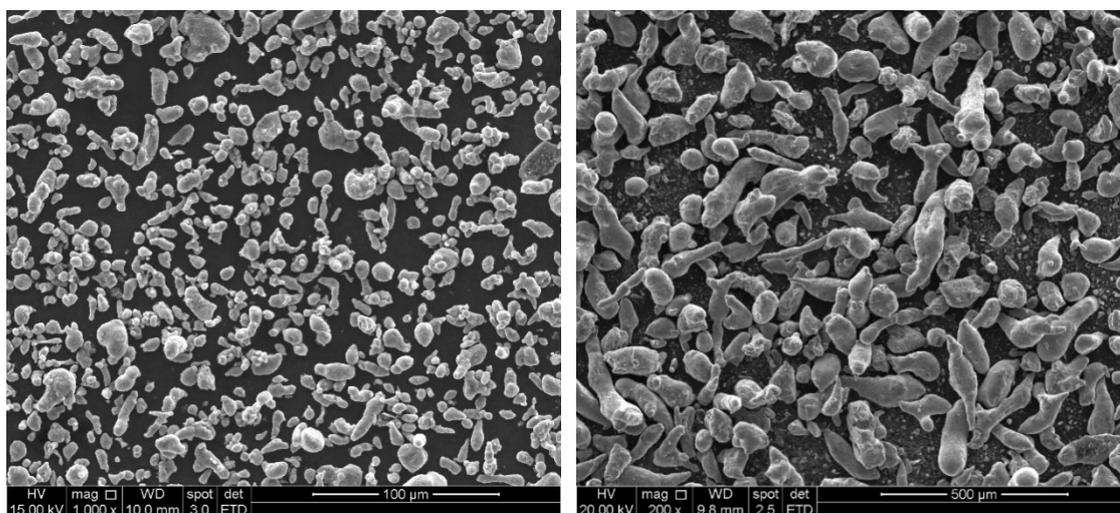


Figura 5.1 - Morfologia de partículas de (a) Al e (b) liga AA7050.

Foi informado pelo CTNano que os nanotubos produzidos possuem comprimentos na faixa de 5 a 30µm e diâmetros internos de 10 a 30nm. A pureza dos nanotubos determinada por TGA é superior a 95% com contaminações residuais de Co, Fe, Al₂O₃ de aproximadamente 5%. Com o auxílio da curva da derivada da termogravimétrica (Figura 5.2) foi constatado que em atmosfera não-inerte os CNTs sofrem degradação térmica a partir de 400°C, com perda de 50% de sua massa em 577°C e completa degradação em 635°C. Essas temperaturas de degradação limitam a temperatura de processamento dos compósitos em ambientes com atmosfera oxidante. Por isto, os tratamentos térmicos dos compósitos foram realizados em atmosfera de argônio.

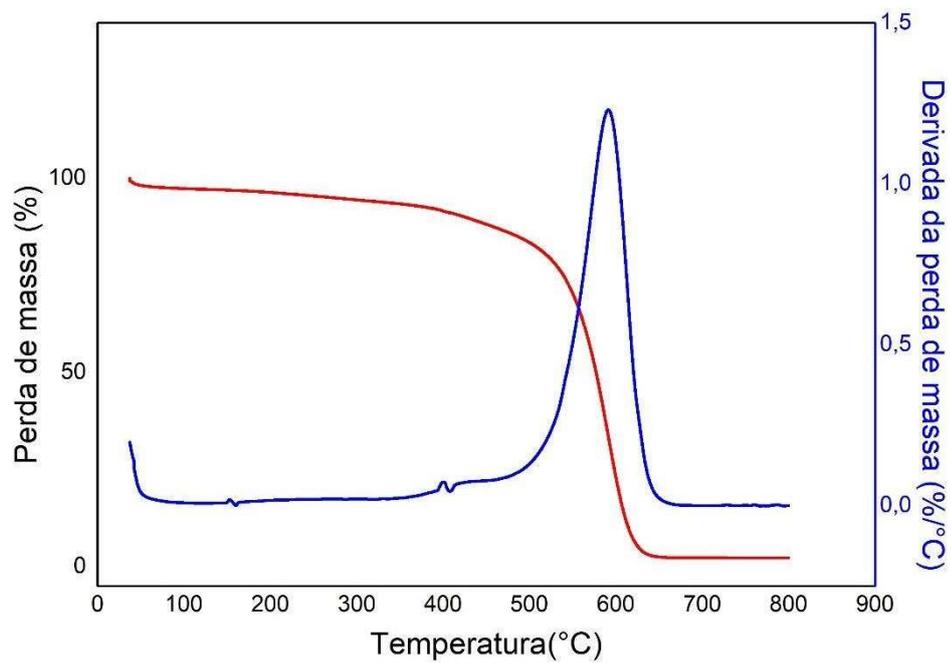


Figura 5.2 -Curvas termogravimétrica em atmosfera não-inerte dos nanotubos de carbono funcionalizados.

6. ALUMÍNIO PURO

O Al prensado e extrudado a quente apresentou boa consolidação e não foram verificados poros ou trincas nas análises visuais e de microscopia. O processo de consolidação do Al puro foi realizado sem dificuldades. Visualmente, tanto após a compactação quanto a extrusão foi possível notar um bom acabamento superficial do tarugo.

Na Figura 6.1 é confirmada a boa consolidação do Al e ausência de poros no metal. São visíveis regiões escuras que correspondem a óxidos superficiais nas interfaces entre partículas de Al. A análise de EDS confirmou que são óxidos de alumínio, o que é normal na metalurgia do pó e partindo de partículas de Al pequenas e altamente reativas. Foram realizadas medições de dureza em duas seções transversal do metal extrudado e obtido como média o valor de $52,1 \pm 2,7\text{HV}$.

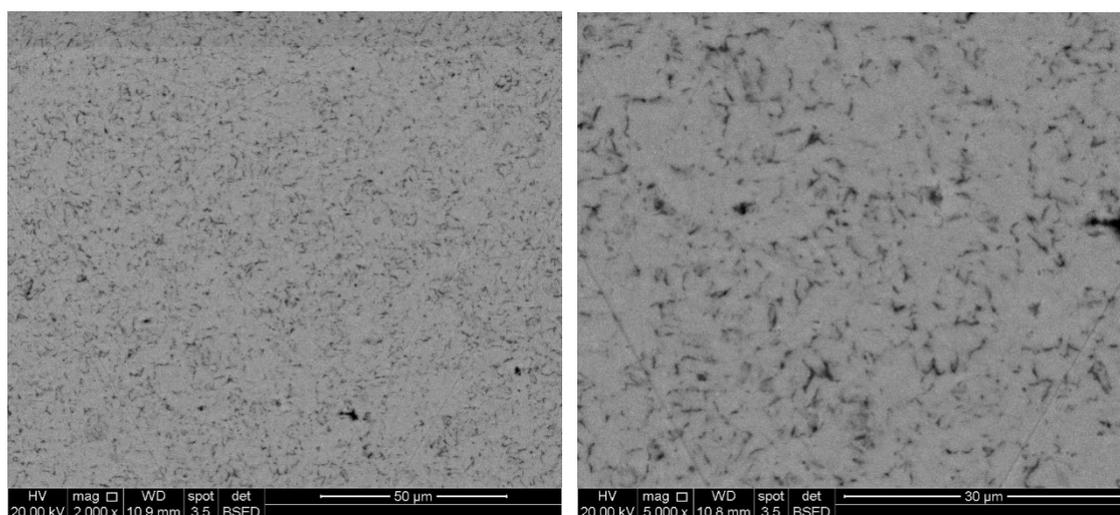


Figura 6.1 -Al prensado e extrudado a quente. Regiões escuras são óxidos de Al.

7. COMPÓSITOS DE ALUMÍNIO E NANOTUBOS DE CARBONO

Neste capítulo são apresentados os compósitos de matriz metálica de Al reforçada com diferentes concentrações de CNTs. Após consolidação por prensagem e sinterização, os compósitos foram caracterizados e avaliados quanto à dureza e resistência ao desgaste por abrasão.

Na Figura 7.1 e Figura 7.2 é possível ver nanotubos impregnados nas partículas de alumínio do compósito em pó com 0,25 e 0,5%_m de CNTs. Nas partículas dos compósitos foram observadas regiões com nanotubos dispersos e regiões com aglomerados. Foi verificado que com o aumento da concentração de CNTs aumenta-se também a ocorrência de aglomerados nos compósitos. Esses aglomerados são menores e mais distribuídos nos compósitos com concentração de CNT inferior a 1%. Acima dessa concentração os aglomerados passam a ser maiores e mais frequentes. A aglomeração dos CNTs com o aumento de sua concentração é uma tendência reportada na literatura e uma das principais razões de se trabalhar com baixas concentrações.

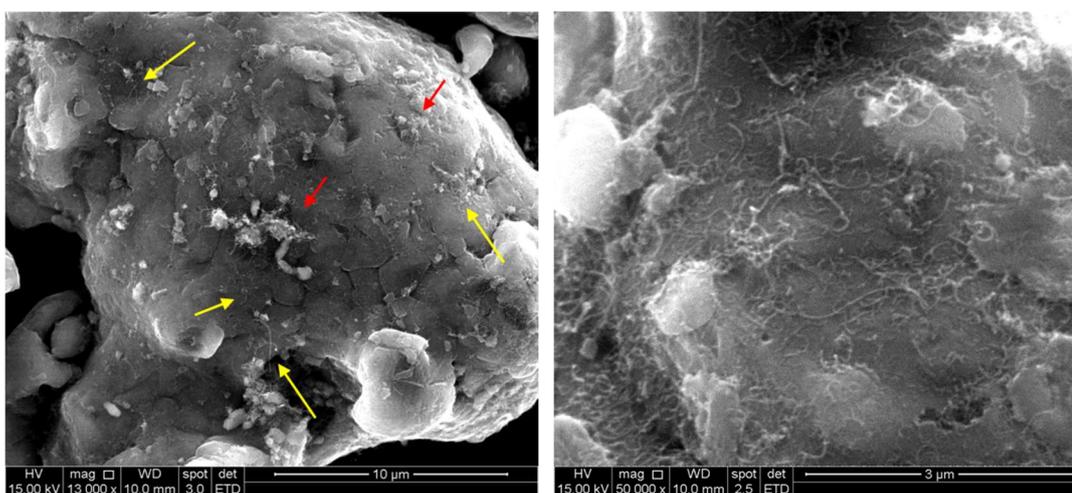


Figura 7.1 - Partículas do compósito 0,25%_m CNT/Al com CNTs dispersos (setas amarelas) e com aglomerados (setas vermelhas).

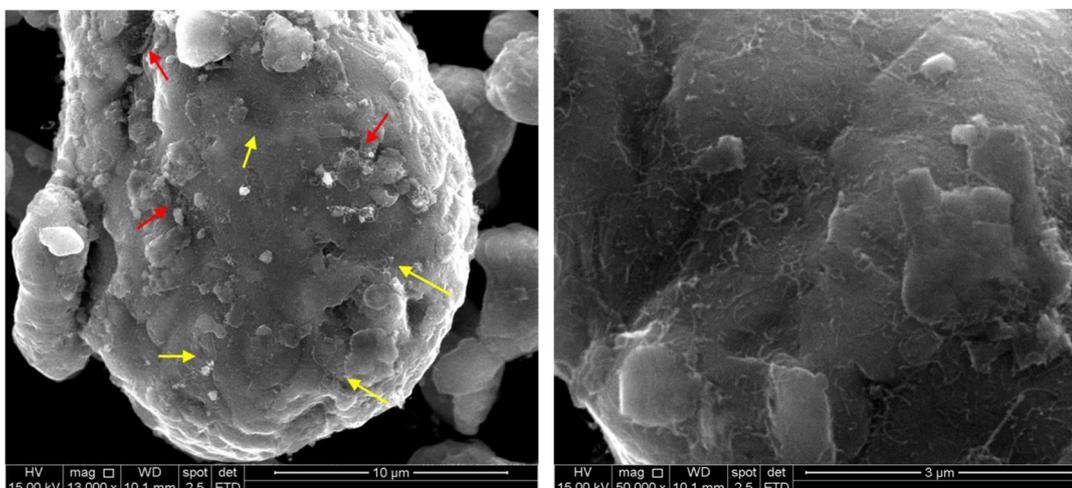


Figura 7.2 - Partículas do compósito 0,5%*m* CNT/Al com CNTs dispersos (setas amarelas) e com aglomerados (setas vermelhas).

Na Figura 7.3 é exibida a superfície do compósito 1%*m* CNT/Al sinterizado e consolidado. Foi verificado pontes de nanotubos ligando partículas de Al e alguns poros. Para todos os compósitos confeccionados as características qualitativas da microestrutura foram semelhantes. A espectroscopia Raman foi realizada para confirmar a presença de CNTs antes e após o processo de consolidação. A Figura 7.3 (d) exibe os espectros Raman do compósito em pó e do compósito consolidado. Ambos exibem um espectro MWCNT típico com picos em 1350 e 1572cm^{-1} que correspondem à Banda D (grafite desordenada) e a Banda G (grafite), respectivamente. Além da banda de segunda ordem da Banda D (Banda 2D) com picos em torno de 2700cm^{-1} . A relação de intensidade dessas bandas (I_D / I_G) fornece informações sobre a condição estrutural dos CNTs (IQBAL et al., 2012). Após o processo de sinterização o valor de I_D / I_G tem um pequeno aumento. O que sugere baixos danos na estrutura dos CNTs devido ao processo de consolidação e que a maior parte dos CNTs permanece na forma cristalina (CHEN et al., 2016; TRINH et al., 2018).

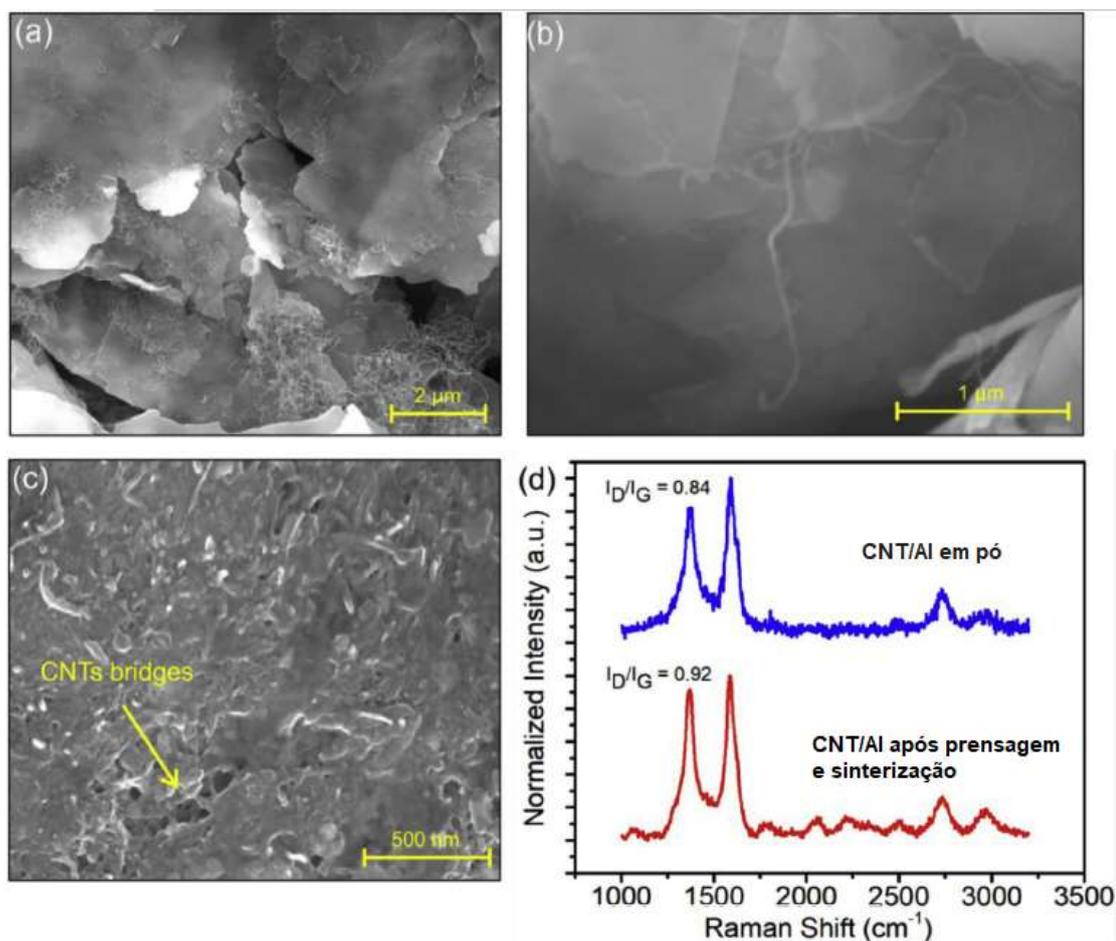


Figura 7.3 - (a) e (b) Imagens de MEV dos CNTs em partículas de Al, (c) Imagem de MEV do compósito 1%_p CNT/Al compactado (740MPa) e sinterizado (615°C por 2h sob atmosfera de argônio), (d) Espectro Raman do compósito 1%_m CNT/Al em pó e após consolidação.

As medições de dureza dos compósitos são apresentadas na Figura 7.4. A adição de CNTs aumentou a dureza, atingido um valor máximo para o compósito com 0,25%_m. Ao aumentar a concentração foi verificado um decréscimo da dureza e aumento da dispersão dos valores. Uma tendência semelhante também foi verificada por Liao et al. (2010) e Deng et al. (2007a). O aumento do desvio de dureza com o aumento da concentração de nanotubos pode ser justificado pelo aumento da porosidade da amostra.

Durante a prensagem os CNTs tendem a aglomerar em algumas regiões. O que dificulta a consolidação das partículas metálicas. Para concentrações acima de 0,25%_m a dureza reduz devido a dificuldade de consolidação e da maior fragilização do compósito pela presença de poros.

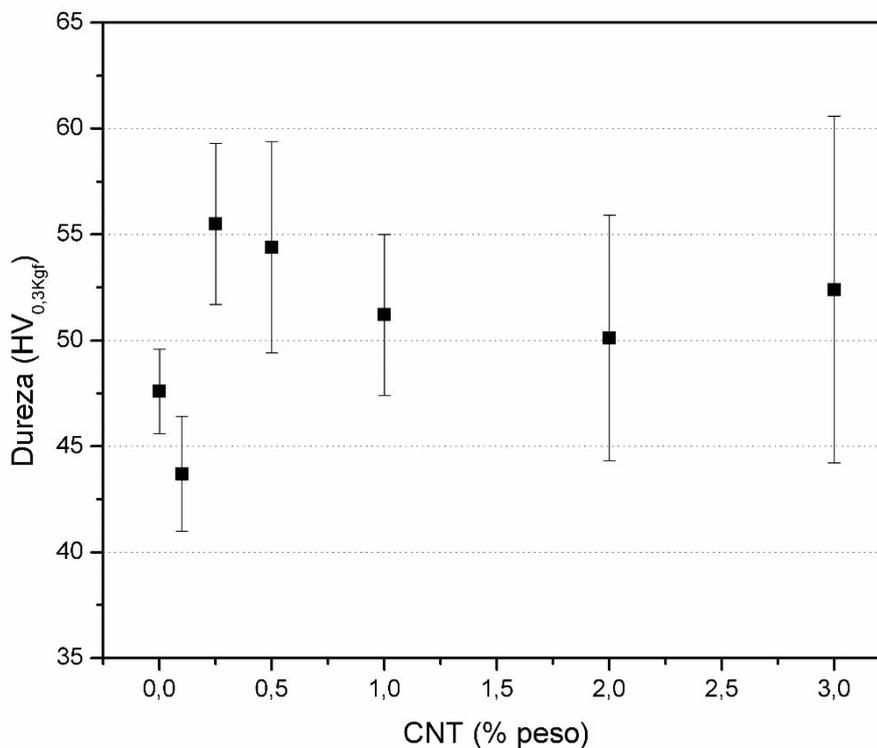


Figura 7.4 - Microdureza vickers em função da concentração de CNTs no compósito de Al.

Os nanotubos em pequenas quantidades ocupam os microporos das partículas de Al e promovem o reforço (KIM et al., 2009; MOGHADAM et al., 2015). Contudo, acima de uma concentração específica (neste trabalho 0,25%*m*) os nanotubos em excesso formam aglomerados entre as partículas de Al. A formação de aglomerados dificulta o processo de consolidação e prejudica a sinterização das partículas (KIM et al., 2009), o que resulta em mais poros e compósitos heterogêneos. Neste caso, os poros ao redor dos CNTs podem ser regiões mais propensas ao início de trincas quando o compósito é submetido a solicitações mecânicas (CHOI; LEE; BAE, 2010). O que explica a baixa resistência à esforços das amostras com maior concentração de CNTs. Na Figura 7.5 é exibida a superfície do compósito com 2%*m* CNTs com aglomerados no interior de um poro.

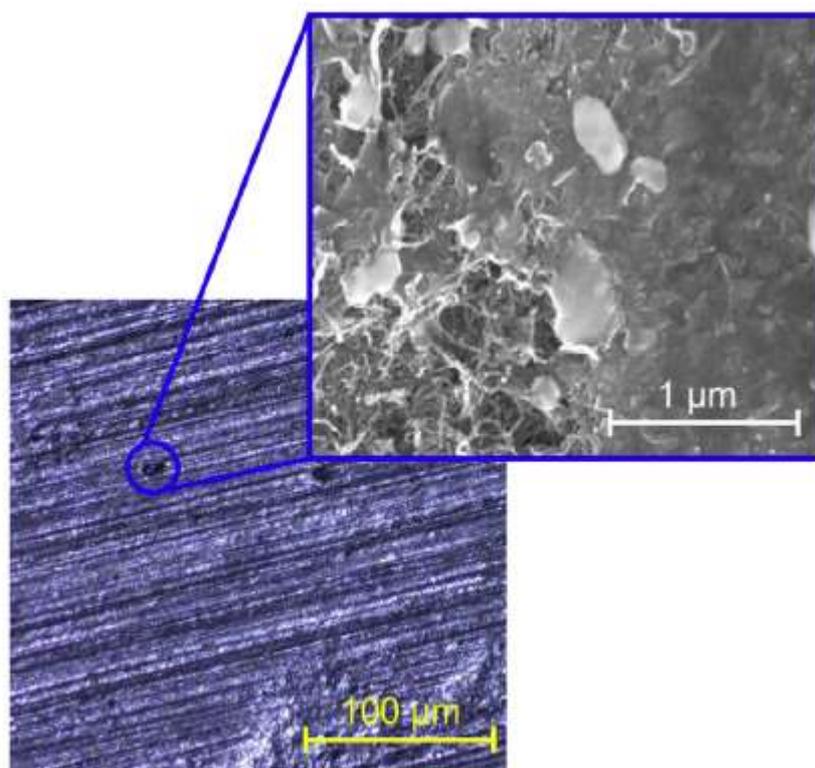


Figura 7.5- Micrografia da matriz de Al com aglomerados de CNT no interior de um poro.

A Figura 7.6 (a) mostra a perda de massa dos compósitos após teste de abrasão em borracha. Existe uma tendência entre os valores de dureza e da perda de massa. Os resultados obtidos confirmam a tendência de menor desgaste para compósitos com maior dureza. A maior resistência à abrasão do compósito em comparação com o Al é explicada pelo efeito do reforço na matriz e devido ao fato dos nanotubos atuarem como lubrificantes (BASTWROS; ESAWI; WIFI, 2013; MOGHADAM et al., 2015). O compósito 0,25%*m* CNTs exibe a melhor resistência à abrasão apresentando perda de massa 50% inferior ao Al.

Outros pesquisadores (CHEN et al., 2003; CHOI; LEE; BAE, 2010; MOGHADAM et al., 2015) relatam reduções de perda de massa nessa ordem de 50% com compósitos com concentrações de MWCNTs muito maiores em torno de 4,5%*m*. Obter um resultado superior com baixa concentração de nanotubos é muito vantajoso. Pois é economicamente mais viável, de mais fácil produção e apresenta CNTs mais dispersos. A obtenção desse resultado reforça que o compósito foi bem consolidado.

A evolução das superfícies de desgaste pode ser vista na Figura 7.6 (b). Observa-se que o dano nas superfícies é maior para compósitos com maior concentração. Esse fato pode ser atribuído à presença de vazios e trincas devido à porosidade que atuam como fonte de delaminação das partículas metálicas (CHOI; LEE; BAE, 2010).

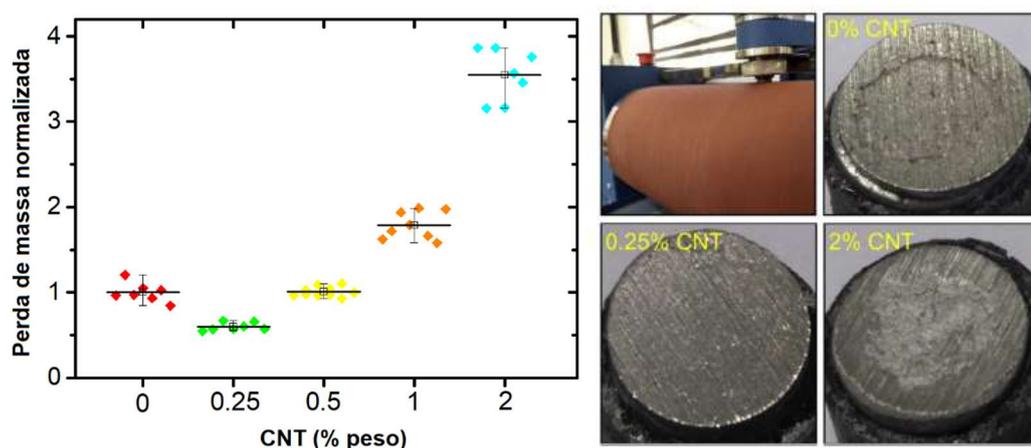


Figura 7.6 - (a) Perda de massa em função da concentração de CNTs nos compósitos CNT/Al. (b) Superfícies das amostras dos compósitos após o teste de abrasão.

A resistência à abrasão também está associada ao coeficiente de atrito. Pesquisadores (BASTWROS; ESAWI; WIFI, 2013; HATIPOGLU et al., 2016) que investigaram o coeficiente de atrito e comportamento de desgaste de compósitos de nanotubos com matriz metálica e matriz polimérica relatam diminuição do coeficiente de atrito com o incremento da concentração até o limite de saturação. Porém, também há relatos de aumento no coeficiente de atrito para maiores concentrações de CNTs (CHOI; LEE; BAE, 2010; LI; LI; YAN, 2017).

De acordo com Chen *et al.* (2003) os nanotubos do compósito irão se desprender lentamente na superfície do metal durante o teste de desgaste e fricção. Os autores afirmam que os CNTs na superfície atuam como lubrificantes, evitando o contato áspero entre as duas superfícies metálicas. Reduzindo assim o coeficiente de atrito e a taxa de desgaste.

Compósitos de matriz metálica reforçados com CNT e revestimentos de compósitos CNT/metálico, podem ser avaliados como bons candidatos para filmes antidesgaste. Por exemplo, Chen *et al.* (2003) depositou um revestimento composto de Ni-P-CNT em um

ação de médio carbono por galvanização sem eletrodos. Eles relataram que o revestimento com CNT apresentou maior resistência ao desgaste e menor coeficiente de atrito em comparação a revestimentos de Ni-P, Ni-P-SiC e Ni-P-grafite.

Hatipoglu *et al.* (2016) verificaram que o revestimento de compósito Ni-CNT exibiu maior microdureza do que o revestimento de níquel puro. Assim como, aumento gradual da dureza em função da concentração de nanotubos. Portanto, os revestimentos são uma maneira interessante de explorar o uso de CNTs em compósitos de matriz metálica porosa.

8. COMPÓSITO 0,5%*m* CNT / AA7050

Este capítulo apresenta os compósitos da liga AA7050 com nanotubos de carbono produzidos neste trabalho. O estudo envolveu a avaliação de duas rotas de fabricação do compósito visando maior dispersão e adesão dos CNTs nos pós da liga. Após avaliação da melhor rota de dispersão testada foi realizada a consolidação e tratamento térmico do compósito.

8.1 Dispersão dos Nanotubos de Carbono no Compósito

Um dos maiores desafios da produção de compósitos com CNTs são a sua dispersão e adesão na matriz. Os CNTs tendem a ficar aglomerados em *clusters* devido às forças de van der Waals (CHEN et al., 2019; HILDING et al., 2003) mesmo após o processamento químico e mecânico. Neste subcapítulo é apresentada a avaliação da dispersão dos CNTs funcionalizados pelas técnicas de dispersão mecânica por ultrassom e por moinho de bolas de altíssima energia.

8.1.1 Dispersão por Ultrassom

Nesta primeira técnica de dispersão mecânica, o compósito em pó foi produzido pela adição de pós da liga AA7050 em uma suspensão de CNTs funcionalizados e misturados por ondas de ultrassom durante 10 minutos. As Figuras 8.1 e 8.2 exibem partículas do compósito 0,5%*m* CNT/AA7050 com regiões contendo CNTs dispersos e na forma de aglomerados, respectivamente. Ao longo das partículas analisadas foi possível observar a ocorrência de nanotubos em ambas as formas e algumas contendo mais áreas dispersas do que outras. Foram realizadas medições do diâmetro de alguns aglomerados e encontrado o diâmetro médio de 2,75 μm .

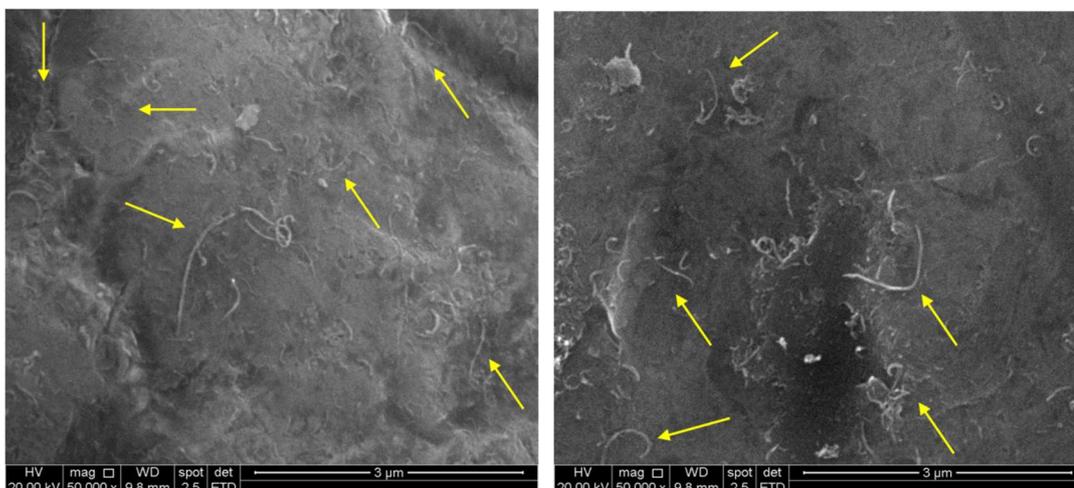


Figura 8.1 - Partículas do compósito 0,5% CNT/AA7050 com CNTs dispersos (setas amarelas)

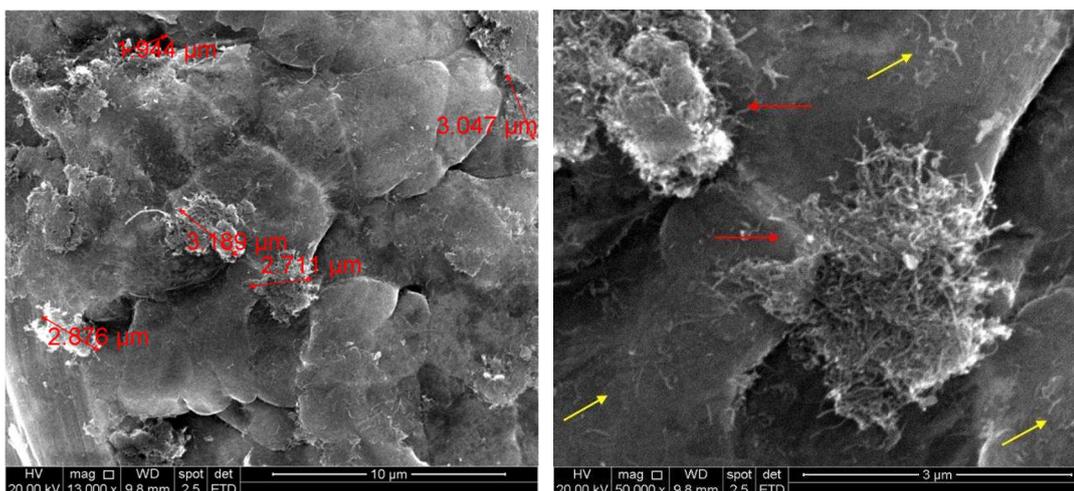


Figura 8.2 - Partículas do compósito 0,5% CNT/AA7050 com CNTs dispersos (setas amarelas) e aglomerados (setas vermelhas).

8.1.2 Dispersão por Moinho de Bolas

Nesta segunda técnica de dispersão mecânica, o compósito em pó foi produzido através da mistura por moinho de bolas de pós da liga AA7050 com CNTs funcionalizados e secos. Nas Figuras 8.3 a 8.5 são apresentadas imagens do compósito 0,5% CNT/AA7050 preparado por moagem a seco com tempos de processo de 1; 2,5 e 5 minutos, respectivamente. A moagem a seco por 1 minuto (Figura 8.3) resultou em pós metálicos sem deformações e sem mudanças do aspecto superficial. Foi observada abundante presença de aglomerados de CNTs nas cavidades dos pós. Nas partes lisas das

superfícies dos pós também foi verificada grande presença de CNT dispersos e preservados.

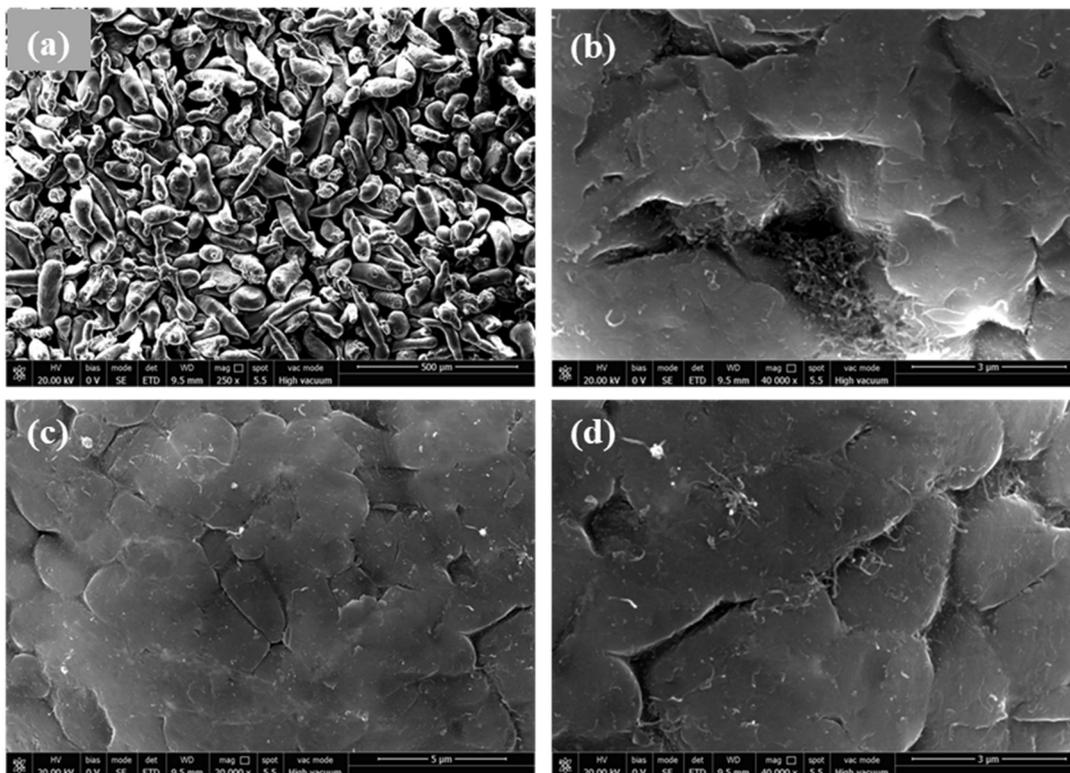


Figura 8.3 - Compósito 0,5% de CNT preparado por moagem a seco por 1 minuto.

Com o aumento do tempo de processo para 2,5 min (Figura 8.4) alguns pós de AA7050 foram deformados. Nesta condição foi observado maior quantidade de CNTs dispersos e uma redução da quantidade de aglomerados. Como pode ser visto na Figura 8.4 (c) os aglomerados de nanotubos assumem uma forma mais achatada sobre a superfície. O que indica um maior impacto entre os pós e as bolas de moagem e gera maior quebra dos aglomerados e adesão à superfície do metálico.

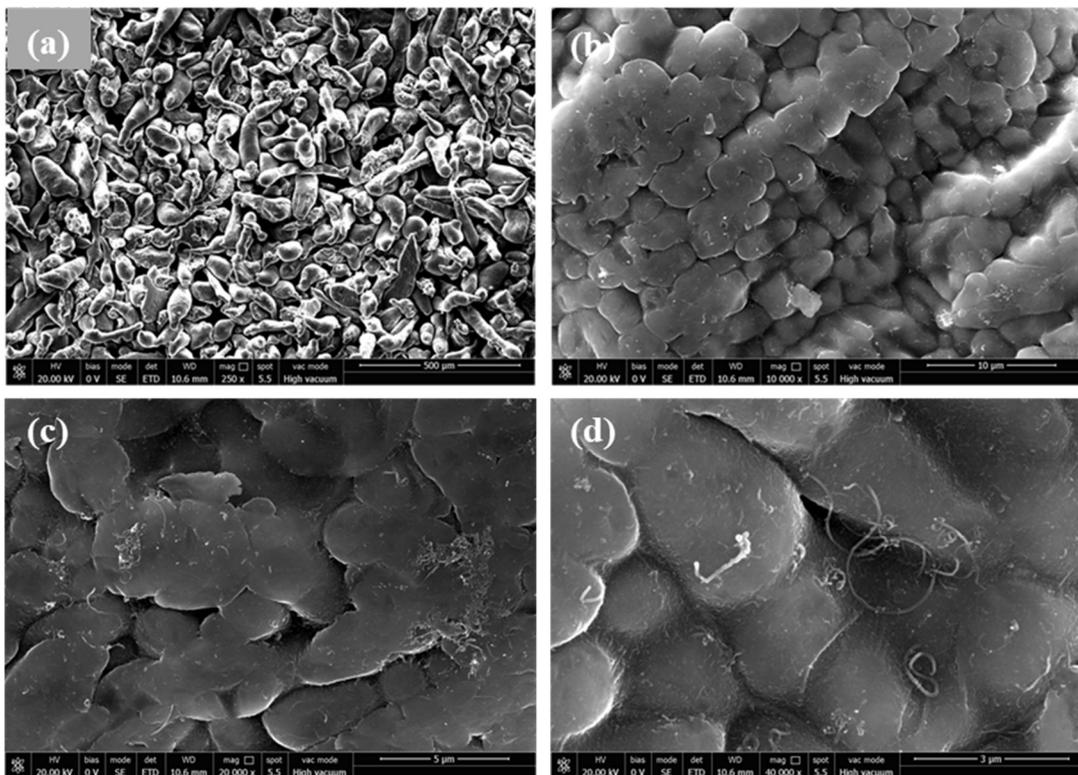


Figura 8.4 - Compósito 0,5%_m de CNT preparado por moagem a seco por 2,5 minutos.

O maior tempo de processo com 5 minutos (Figura 8.5) resultou no aumento de pós deformados e achatados. Sobre a superfície é possível ver resquícios de CNTs e pequenos aglomerados degradados. Pela análise qualitativa durante a varredura das amostras misturadas a seco essa foi a que mais degradou os nanotubos.

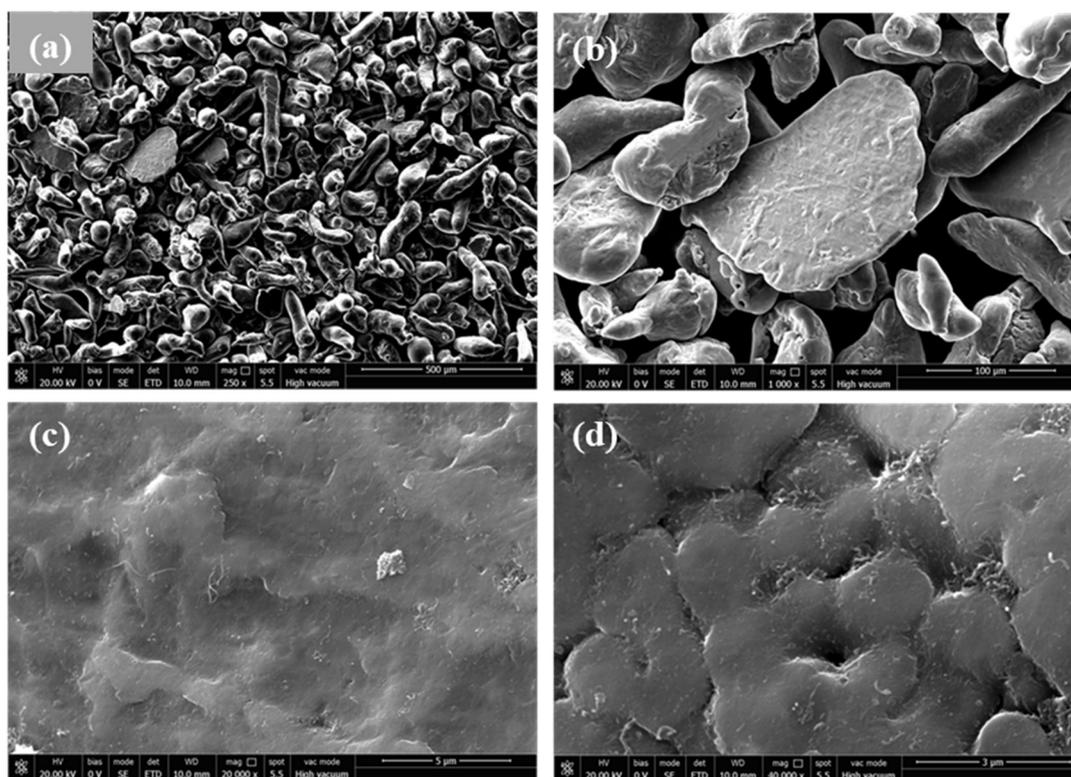


Figura 8.5- Compósito 0,5% de CNT preparado por moagem a seco por 5 minutos.

As figuras 8.6 a 8.12 retratam as partículas das moagens realizadas em ambiente úmido com etanol. Na moagem com etanol foi observado que as partículas metálicas apresentaram uma forma mais alongada do que na condição a seco.

Na condição a úmido e com 1 minuto (Figura 8.6) observam-se pós metálicos soldados uns nos outros. A ocorrência de pós soldados é comum no processo de moagem, uma vez que, ocorrem de forma simultânea e sucessiva a deformação, quebra e soldagem a frio dos pós metálicos (MUNIR et al., 2016). O que faz com que durante esses eventos parte dos CNTs presentes na superfície dos pós sejam incorporados nas interfaces como exibido na Figura 8.6 (c). Os aglomerados que foram visualizados estavam bem preservados e aderidos na superfície metálica. Em algumas regiões também foram verificadas pequenas quantidades de nanotubos dispersos.

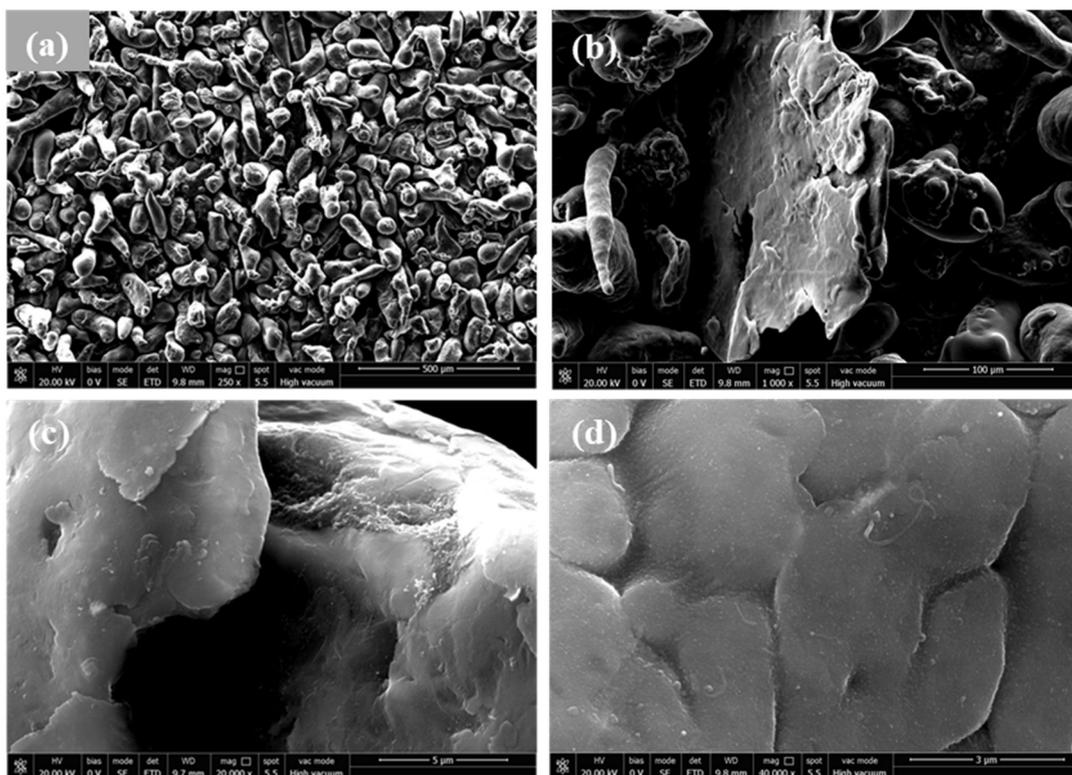


Figura 8.6- Preparação por moagem a úmido por 1 minuto 0,5%*m* de CNT.

O aumento do tempo da moagem a úmido para 2,5 min (Figura 8.7) gerou muita degradação dos CNTs. Foram visualizados pouquíssimos CNTs aderidos nas superfícies metálicas. Até mesmo na configuração de aglomerados eles foram encontrados na forma de pequenos fragmentos. Ao contrário da moagem a seco neste tempo o processamento foi altamente danoso aos nanotubos. Similar à moagem a seco, o maior tempo de processo aumentou a quantidade de pós deformados. No entanto, dentre as condições a úmido, os pós misturados pelo maior tempo foram os que apresentaram maior quantidade de CNTs aderidos, Figura 8.8.

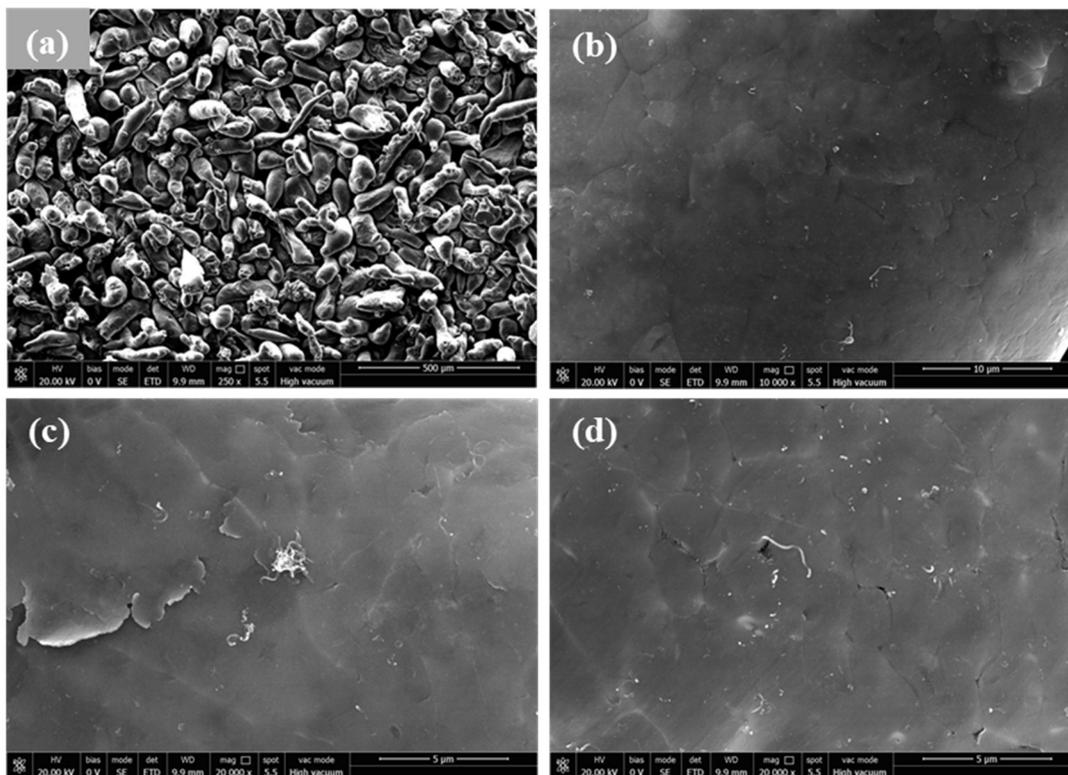


Figura 8.7- Preparação por moagem a úmido por 2,5 minutos 0,5% de CNT.

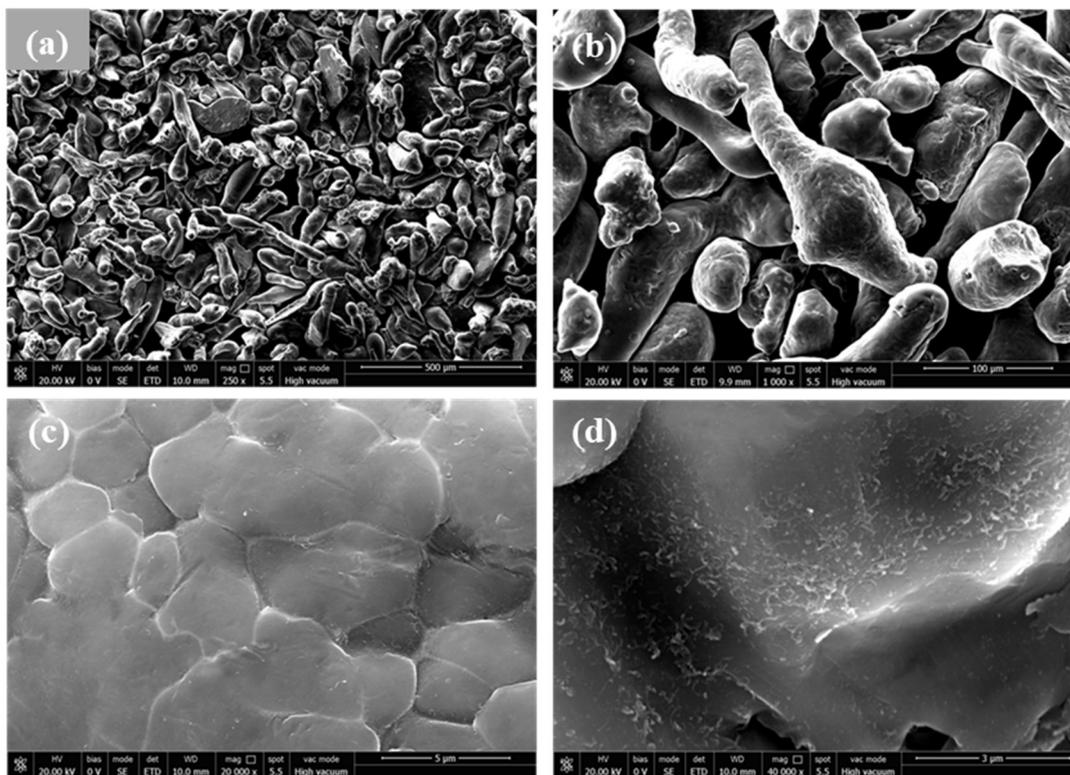


Figura 8.8 - Compósito 0,5% de CNT preparado por moagem a úmido por 5 minutos.

A moagem a úmido utilizando o ácido esteárico como agente de controle foi realizada apenas com o tempo de 5 minutos. Imediatamente após a moagem foi visualmente perceptível que o material resultante apresentava aspecto mais degradado. O etanol (utilizado para umedecer os materiais) ficou com a coloração mais escura que as demais condições, indicando haver uma maior concentração de CNTs dissolvidos no líquido. Das três condições de moagem com 5 minutos essa foi a que apresentou pior resultado. Não foram observados nanotubos inteiros nas partículas, apenas pequenos fragmentos como pode ser verificado na Figura 8.9.

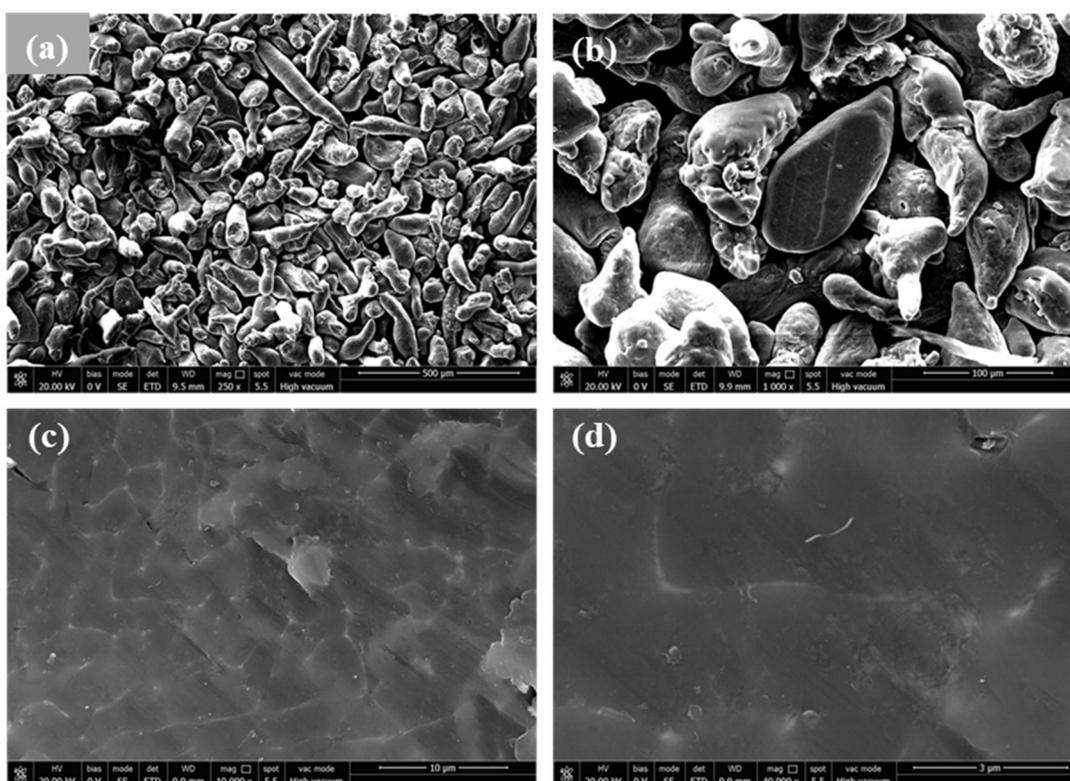


Figura 8.9- Compósito 0,5%*m* de CNT preparado por moagem a úmido com ácido esteárico por 5 minutos.

Também foram realizadas moagens com os pós do compósito 0,5%*m* CNT/AA7050 previamente preparados por ultrassom. Nesse teste o objetivo foi verificar se a dispersão em três etapas (funcionalização + ultrassom + moagem) é mais eficaz para a dispersão e adesão dos CNTs na liga. Para o tempo de 1 min (Figura 8.10) os pós resultantes não apresentaram deformação com alteração de forma. Não foi observada presença de CNTs aglomerados nem isolados. Já para o tempo de 2,5 minutos foi verificado muitos pós

metálicos unidos por grandes aglomerados de nanotubos como registrado nas Figuras 8.11 e 8.12.

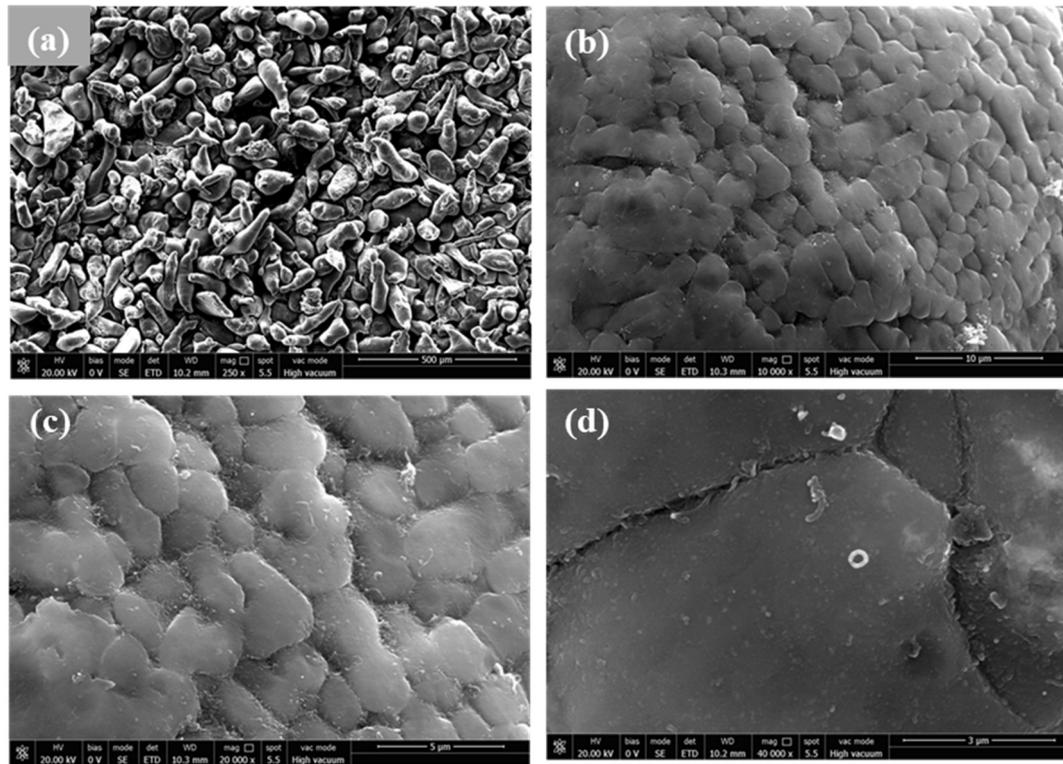


Figura 8.10 - Moagem a seco por 1 minuto do compósito 0,5%_m de CNT preparado previamente por ultrassom.

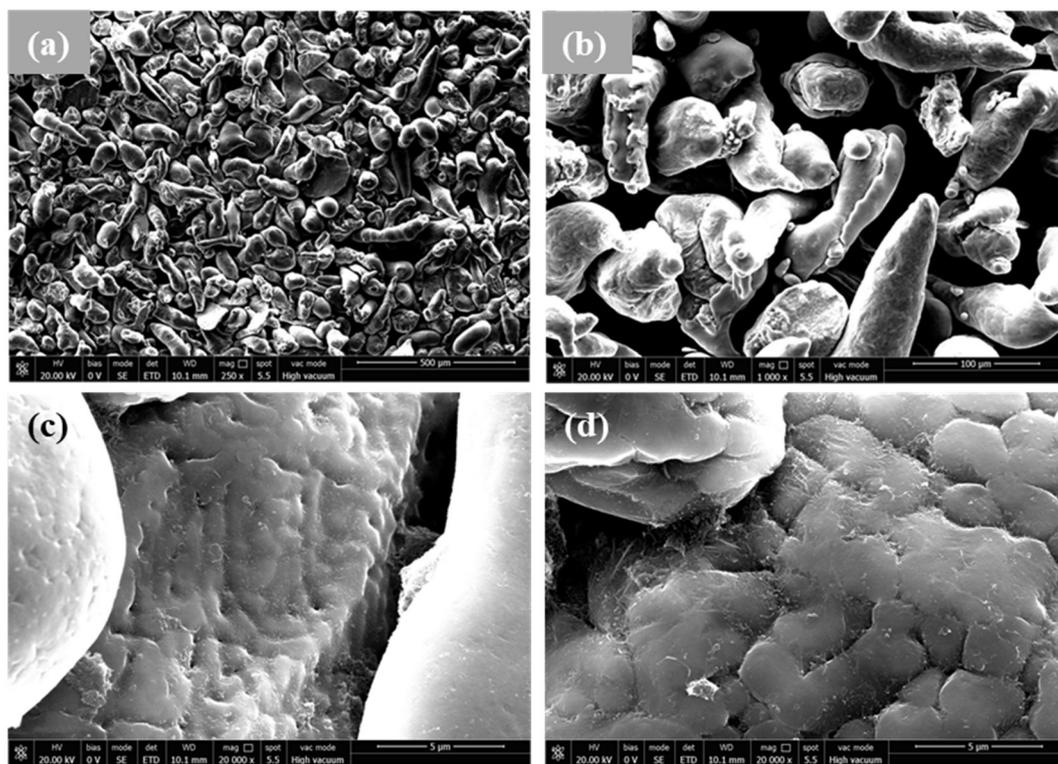


Figura 8.11 - Compósito 0,5% CNT/AA7050 preparado por ultrassom e em seguida moagem a seco por 2,5 minutos.

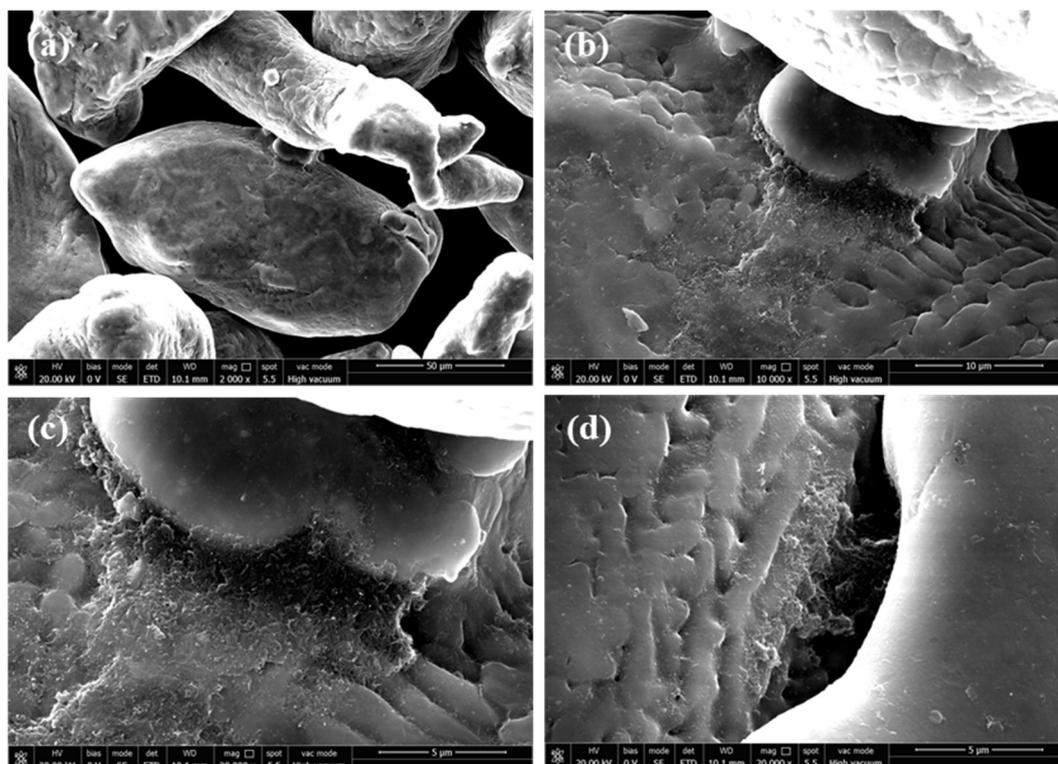


Figura 8.12 - Compósito 0,5% CNT/AA7050 preparado por ultrassom e em seguida moagem a seco por 2,5 minutos. Detalhe de pós interligados por CNTs.

8.1.3 Comparação entre as Metodologias de Dispersão Utilizadas

Através das condições de moagem com altíssima rotação testadas foi verificado o efeito do tempo de processo e da condição do ambiente nos compósitos em pó produzidos. Por meio da microscopia eletrônica de varredura constatou-se que as moagens a seco produziram compósitos em pó com maior presença de CNTs do que as condições a úmido com etanol. Na moagem a seco o aumento do tempo de processo provocou maior quebra dos aglomerados de nanotubos. E a condição de moagem que produziu o melhor compósito foi a mistura a seco por 2,5 minutos.

A moagem do compósito em pó previamente obtido por ultrassom também foi realizada por outros pesquisadores (MUNIR et al., 2015; RIKHTEGAR; SHABESTARI; SAGHAFIAN, 2017). Os mesmos relataram boa dispersão dos nanotubos nos pós metálicos. No entanto, nesses trabalhos foram realizadas moagens por 1h e rotações muito menores (150 e 200rpm).

A dispersão mecânica por ultrassom mostrou-se mais simples e eficaz do que a dispersão por moagem de altíssima energia. Verificou-se que a dispersão por ultrassom fornece qualitativamente pós do compósito com melhor qualidade e, por isto, foi a escolhida para a confecção dos compósitos seguintes. Outros trabalhos (DENG et al., 2017; SIMÕES et al., 2017; WU et al., 2012; ZHAO et al., 2016) também verificaram menor degradação dos nanotubos quando utilizado a dispersão mecânica por ondas de ultrassom em comparação as colisões da moagem.

A formação de defeitos estruturais nos CNTs durante os vários estágios de processamento servem como locais favoráveis para reações com a matriz metálica (MUNIR et al., 2015; YU et al., 2018; ZHANG et al., 2019). Foi demonstrado termodinamicamente que para metais como o alumínio e o titânio, em temperaturas elevadas como da sinterização, a formação de carbonetos estáveis é favorecida pela energia livre de Gibbs negativa (FAN et al., 2018; JIANG et al., 2020; MUNIR et al., 2015; ZHANG et al., 2018).

A formação do carboneto de alumínio (Al_4C_3) na interface Al/CNT é pode ser muito benéfica desde que não ocorra em excesso. Sendo, a formação dos carbonetos um indicador da satisfatória ligação interfacial entre os materiais que promove a transferência de carga necessária para o reforço (CHEN *et al.*, 2017b; CHOI *et al.*, 2013; PARK; KEUM; LEE, 2015; SINGLA; AMULYA; MURTAZA, 2015; ZHOU *et al.*, 2016). Isso ocorre porque os carbonetos podem melhorar a capacidade da matriz de transferir a carga externa para os nanotubos. Segundo Chen *et al* (2017b), outra vantagem da formação desse carboneto é que eles travam os CNTs na matriz durante a solicitação mecânica. No entanto, na presença de muitos CNTs degradados, e a consequente formação de carbonetos em excesso, as propriedades do compósito serão prejudicadas pela baixa concentração de nanotubos e pelos carbonetos serem frágeis.

8.2 Compósito 0,5%*m* CNT / AA7050 Consolidado

Os primeiros testes de consolidação do compósito 0,5%*m* CNT/AA7050 foram através da prensagem a frio dos pós. As pastilhas geradas apresentaram muitos poros e pouca integridade estrutural. As pastilhas do compósito continuaram frágeis mesmo após a sinterização. Por isto, passou-se a realizar a prensagem com o aquecimento da matriz a 350°C. As pastilhas passaram a apresentar boa integridade estrutural, o que levou a decisão de eliminar a etapa de sinterização após a prensagem a quente.

Apesar da sinterização ser muito utilizada na fabricação de CNT/Al, diferentes pesquisadores (KWON; LEPAROUX, 2012; LIU *et al.*, 2022, 2017; SEO *et al.*, 2018) realizaram a consolidação sem o uso da sinterização. Os mesmos relatam boa consolidação e aumento da resistência mecânica com a prensagem a quente seguida de extrusão a quente, sem a prévia sinterização dos compósitos.

Foram realizadas tentativas em extrudar a quente (350°C) em um único passe com redução do diâmetro de 25 para 5mm. Como não foi obtido sucesso, alterou-se para dois passes de extrusão visando a redução de 25 para 13mm e de 13 para 5mm. O que também foi ineficiente, utilizando 6g de compósito para fazer as pastilhas. Os testes começaram a

dar certo quando o tarugo de origem passou a ter altura maior que o diâmetro da amostra e a redução adotada foi de 13 para 5mm em dois passes.

O primeiro tarugo obtido com sucesso na extrusão pode ser visto na Figura 8.13. Como é comum na extrusão de pós, o tarugo apresentou extremidades frágeis com incorporação de grafite em pó utilizado para lubrificação. Na região central foi verificado bom aspecto visual sem a ocorrência de trincas ou poros visíveis a olho nu. Foi descartado 15mm de cada extremidade do tarugo e o restante foi dividido e submetido a tratamentos térmicos.



Figura 8.13- Compósito 0,5%_m CNT/AA7050 prensado e extrudado a 350°C.

As amostras foram atacadas (Figura 8.14) e não foi verificado diferenças significativas na análise de microscopia ótica entre os materiais. O valor do tamanho de grão médio do compósito calculado pelo método de interceptos é de $39,05\mu\text{m} \pm 6,3\mu\text{m}$.

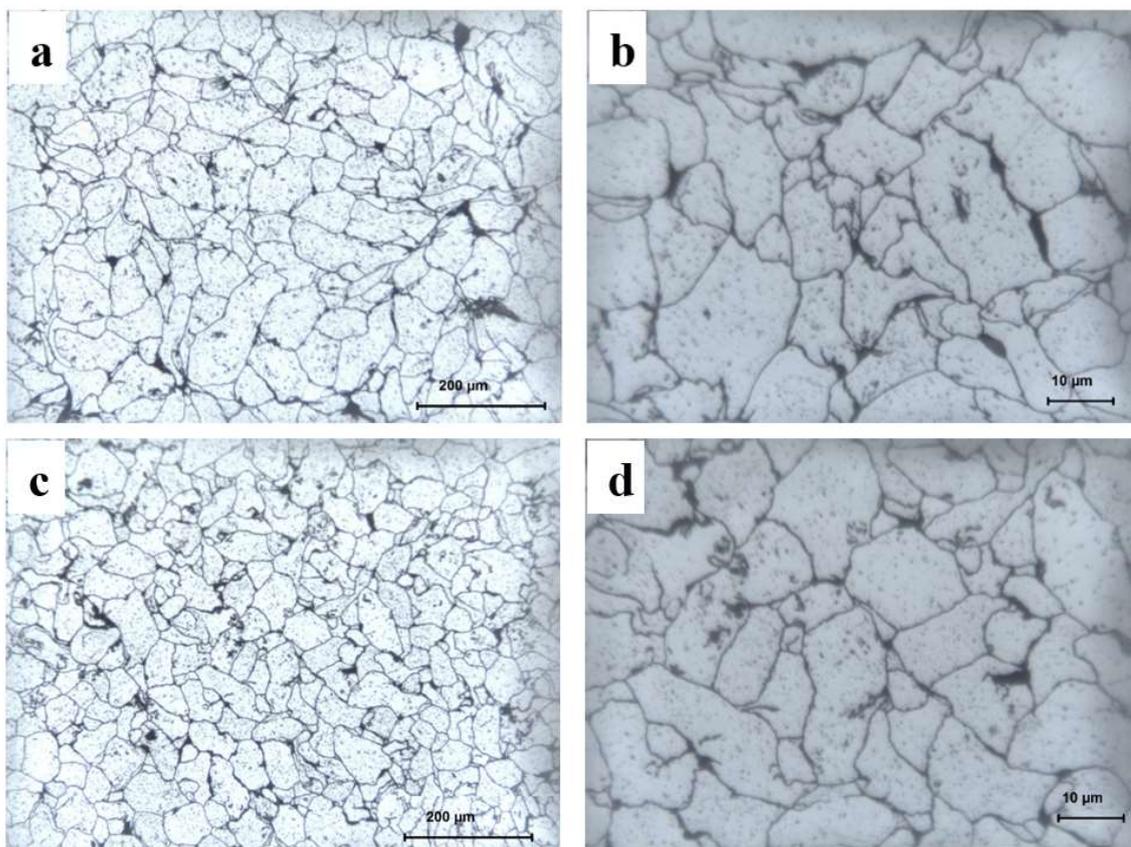


Figura 8.14 - Compósito 0,5%*m* CNT/AA7050 (a, b) solubilizado e (c, d) envelhecido. Ataque químico com ataque Kroll.

Na análise metalográfica do material como extrudado (Figura 8.15) verifica-se precipitados grosseiros no interior das partículas de AA7050. As Figuras 8.15 (a) e (b) são da mesma área, porém obtidas com detectores diferentes. Observam-se fases da estrutura bruta de solidificação localizadas nos contornos de grãos de forma contínua (Figura 8.15c) e descontínua (Figura 8.15d).

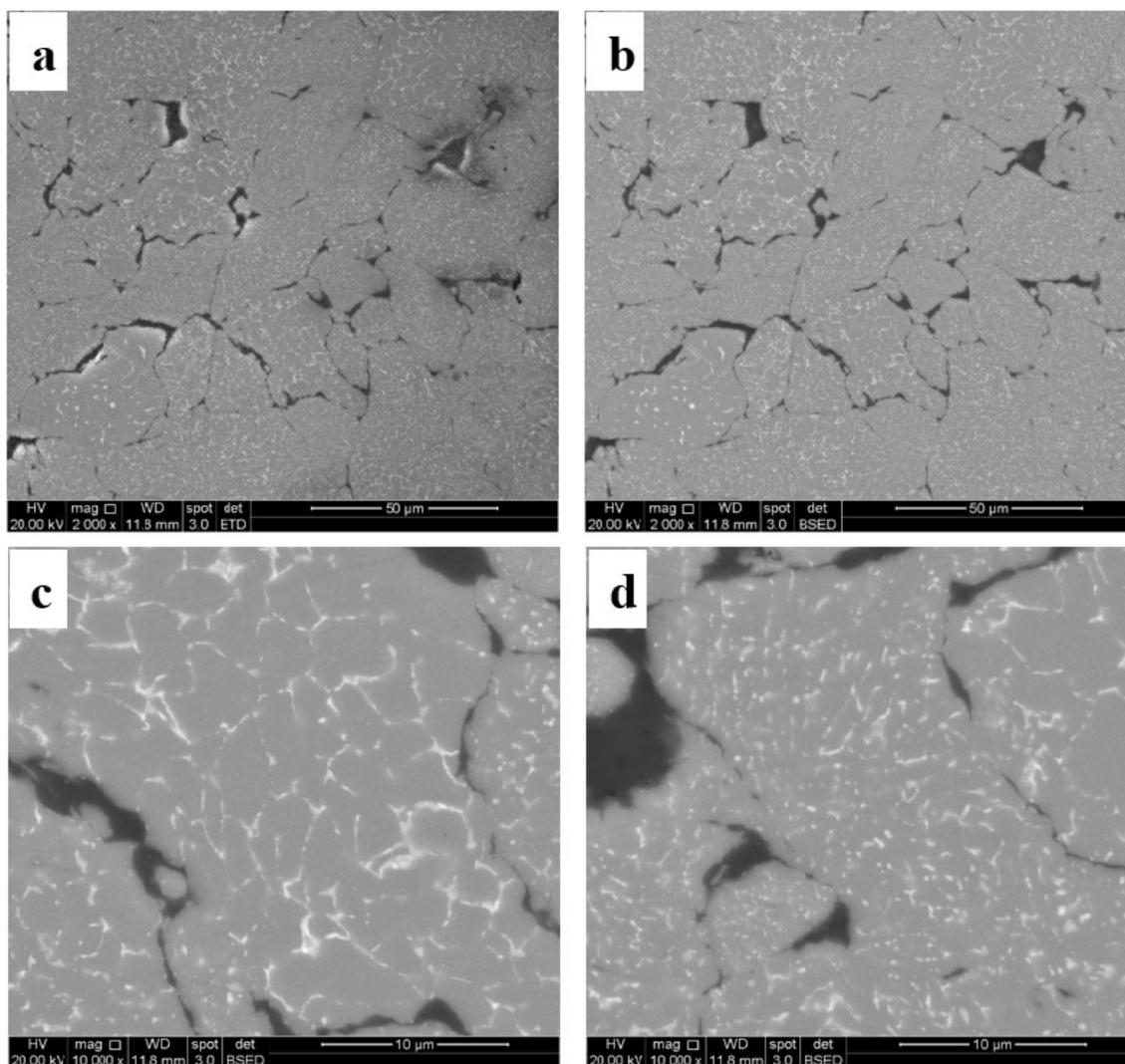


Figura 8.15 - Compósito 0,5%_m CNT/AA7050 como extrudado: (a) Imagem de elétrons secundários e (b - d) Imagens de elétrons retroespalhados.

Na Figura 8.16 se verifica que o tratamento térmico de solubilização a 470°C por 0,5h não foi suficiente para dissolver todas as segundas fases da liga. Após o tratamento de envelhecimento não foi observado mudança significativa na microestrutura do material.

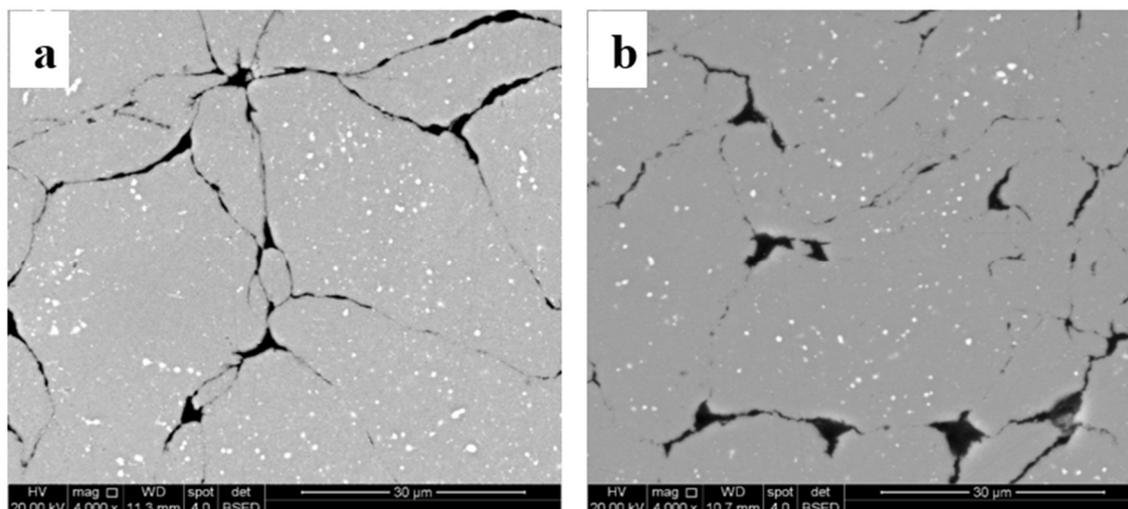


Figura 8.16 - Compósito 0,5%*m* CNT/AA7050 (a) solubilizado e (b) envelhecido.

No difratograma da Figura 8.17 os picos com maior intensidade correspondem ao Al. Segundas fases como $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, Al_2CuMg e $\text{Mg}_{32}(\text{Al}, \text{Zn})_{49}$ são comuns em ligas AA7XXX com microestrutura bruta de solidificação (JABBARI TALEGHANI; RUIZ NAVAS; TORRALBA, 2014; MAZZER et al., 2013; XIE et al., 2003; XU et al., 2017a). A fase intermetálica $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ permanece após a solubilização, conforme relatado por outros pesquisadores (MAZZER et al., 2013; XIE et al., 2003).

As fases de endurecimento η' e η (MgZn_2) foram avaliadas juntas devido à sobreposição de seus picos de difração (MA et al., 2014). O tamanho nanométrico e a baixa fração volumétrica desses precipitados resultam em pequenos picos de DRX (CHUNG et al., 2019). Observou-se que a fase Al_4C_3 não foi identificada no difratograma devido à ausência dos principais picos para esta fase (por exemplo, $2\theta = 31,5^\circ$, $39,8^\circ$ e $54,7^\circ$).

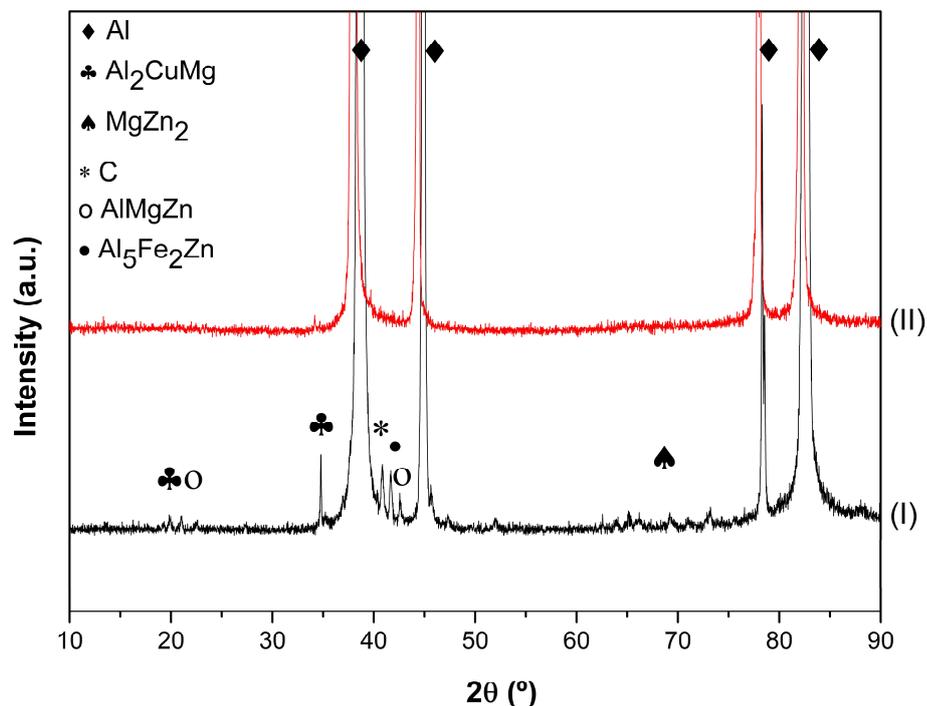


Figura 8.17 - Difratoograma do compósito 0,5%*m* CNT/AA7050 como extrudado (I) e envelhecido (II).

Ao longo da seção transversal das amostras são visíveis regiões escuras entre partículas da liga AA7050 (Figura 8.18). Em ampliações menores parecem ser poros intergranulares, contudo, em maiores ampliações é verificado que essa região escura está preenchida e que há trincas em algumas delas. A análise por EDS aponta a presença em massa de 54,64% Al; 34,10% C; 4,50% O, 3,91% Zn e 2,02% Mg e 0,83% Cu. O que indica que a área analisada deve ter abrangido uma região contendo o metal base. A determinação da origem do carbono é difícil pois pode tanto indicar que sejam aglomerados de CNTs quanto resíduo da pasta de diamante utilizada para o polimento da amostra. No interior das trincas foram observados CNTs interligando as superfícies da trinca. Outro registro de CNTs formando pontes entre superfícies metálicas é exibido na Figura 8.19.

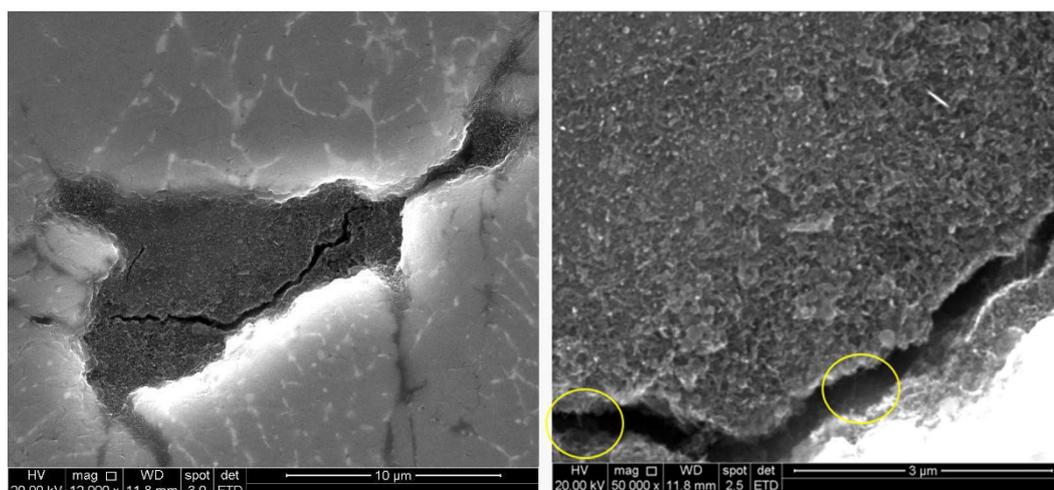


Figura 8.18 - Compósito 0,5%*m* CNT/AA7050 com enfoque na região escura com trinca.

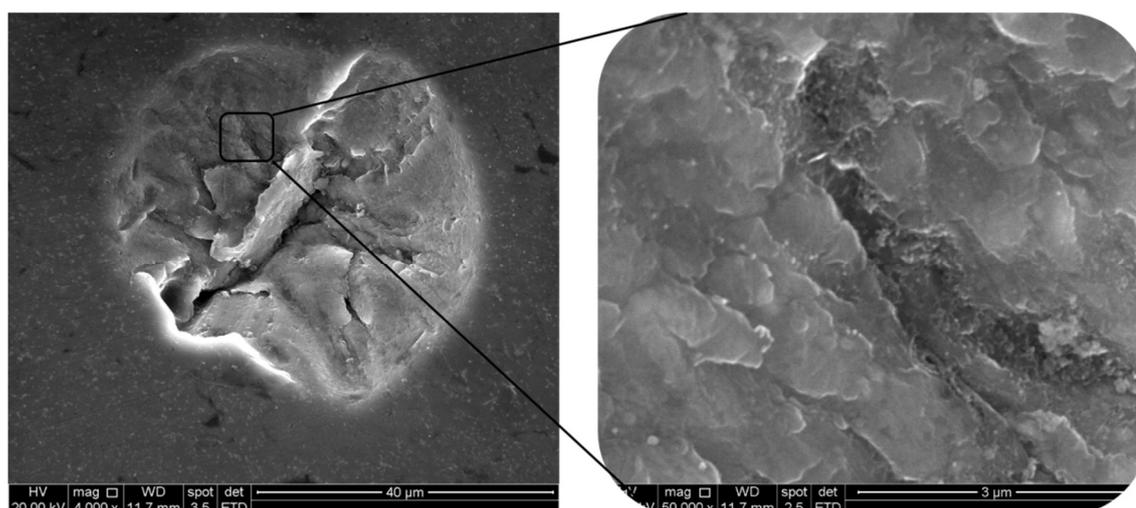


Figura 8.19 - Compósito 0,5%*m* CNT/AA7050 com enfoque em CNTs interligando partículas.

As regiões escuras correspondem em média a $9,13\% \pm 2,1$ da fração volumétrica das imagens adquiridas em 10 campos com ampliação de 2000x. O cálculo dessa fração foi feito com o auxílio do software Image J. A presença de trincas também corrobora para a suposição de que correspondam a aglomerados de nanotubos. A trinca observada nessa região pode ter sido devido a falta de adesão dos CNTs e fragilidade dos aglomerados.

Nas análises por AFM as regiões escuras se destacaram tanto nas imagens de topografia (Figura 8.20a) quanto nas de fase (Figura 8.20b e c). Foi observado que as regiões escuras estão em alto-relevo em relação à matriz e carregadas eletricamente. Normalmente, nos ensaios de AFM é necessário que se aplique uma carga elétrica no material e é feita a

aterragem da amostra através do porta-amostra. No entanto, nessa amostra não foi necessário aplicação de carga e mesmo com a amostra aterrada houve a presença de regiões com carga acumulada (regiões claras da imagem que correspondem às regiões escuras do MEV). Esses resultados reforçam a conclusão de que as regiões escuras observadas na microscopia são aglomerados de CNTs.

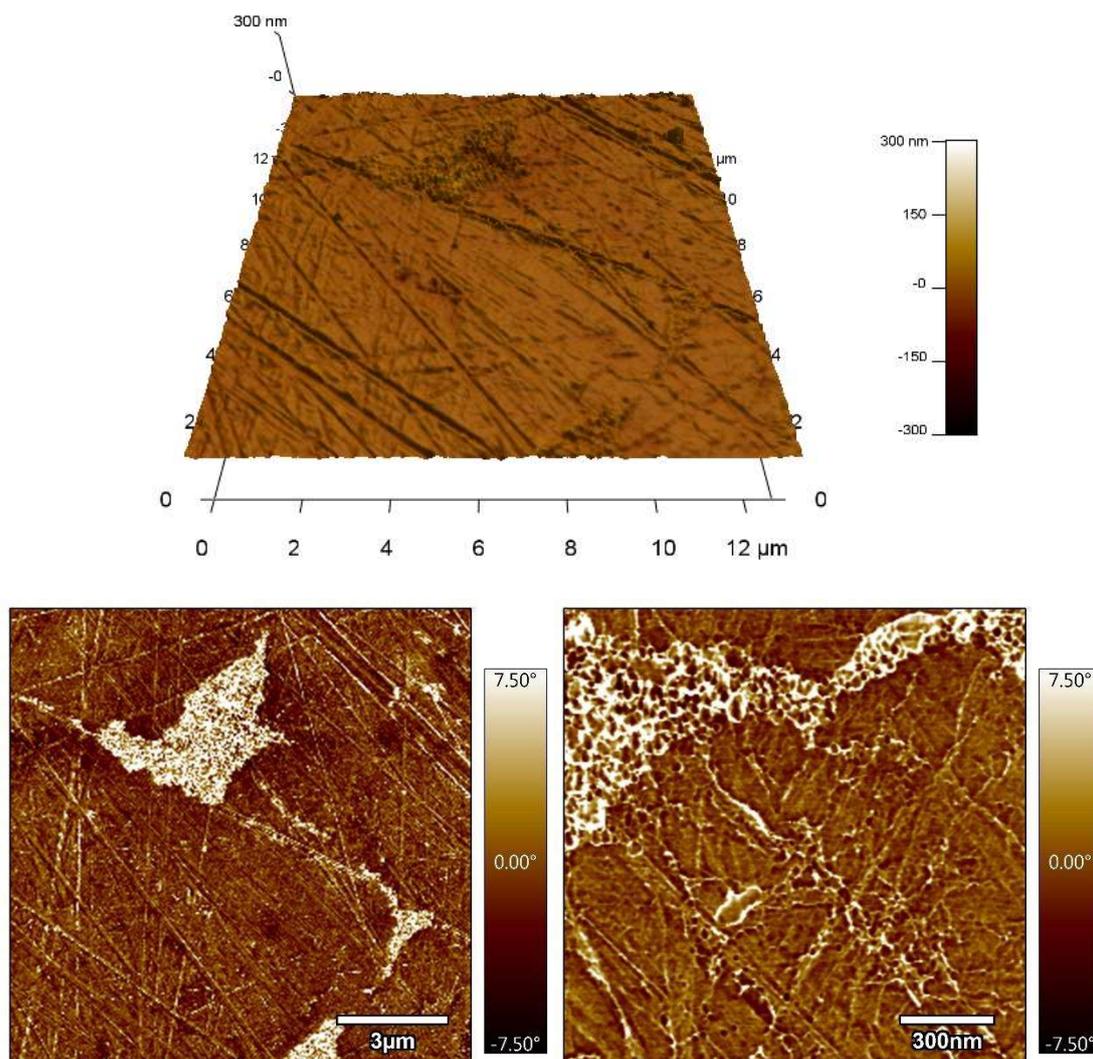


Figura 8.20 - Imagens obtidas por AFM (a) imagem de topografia e (b, c) imagens de fase do compósito 0,5% CNT/AA7050.

Outros pesquisadores (ARISTIZABAL et al., 2017; CHEN et al., 2015b; SIMÕES et al., 2017; ZARE et al., 2016) também mostraram que após a consolidação do compósito em pó são verificados aglomerados de CNTs entre as partículas metálicas. Inclusive com a conformação por técnicas de deformação plástica severa. Uma vez que, os CNTs estão

aderidos na superfície das partículas, é pouco provável que não ocorra regiões com aglomerados. Nas regiões com aglomerados a consolidação do material será prejudicada, por exemplo, pela maior dificuldade em sinterizar os pós metálicos devido a presença do material cerâmico na interface dos pós.

Uma ação que pode ser adotada para redução dos aglomerados entre os pós metálicos é a redução do tamanho de partícula da liga. Ao reduzir o tamanho de partícula reduz-se a diferença de área superficial entre o metal e os CNTs, o que faz com que os nanotubos sejam dispersos de forma mais homogênea e tenham mais adesão na matriz metálica (CHOI; SHIN; BAE, 2011; GUO *et al.*, 2017). Outra contribuição do menor tamanho de partícula é na maior acomodação das mesmas durante a prensagem. O que tende a gerar menor quantidade de poros intergranulares no material e maior resistência mecânica.

Na Figura 8.21 são apresentados os espectros Raman do compósito em diferentes condições de processamento. A presença das bandas características dos CNTs [D ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$) e G ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$)] comprova que o processamento não degradou os nanotubos a ponto de eliminá-los. Como dito na revisão bibliográfica, a banda G indica a presença de camadas de grafite altamente cristalinas e a banda D expõe a presença de defeitos na camada de grafite (DRESSELHAUS *et al.*, 2010; JORIO; SOUZA FILHO, 2016). Apesar das amostras apresentarem picos bem definidos a intensidade da radiação detectada foi diferente entre as amostras, o que gerou a impressão de bandas pequenas nas amostras tratadas termicamente.

Ao analisar as bandas e integrar as suas áreas é possível calcular a relação I_D/I_G . Na Tabela 8.1 pode ser verificado que a razão I_D/I_G foi reduzida à medida que a amostra foi processada. Uma redução na razão de intensidade dessas bandas pode indicar que durante o processamento a quente, parte do carbono amorfo foi eliminado, ocorrendo a diminuição da intensidade da banda D.

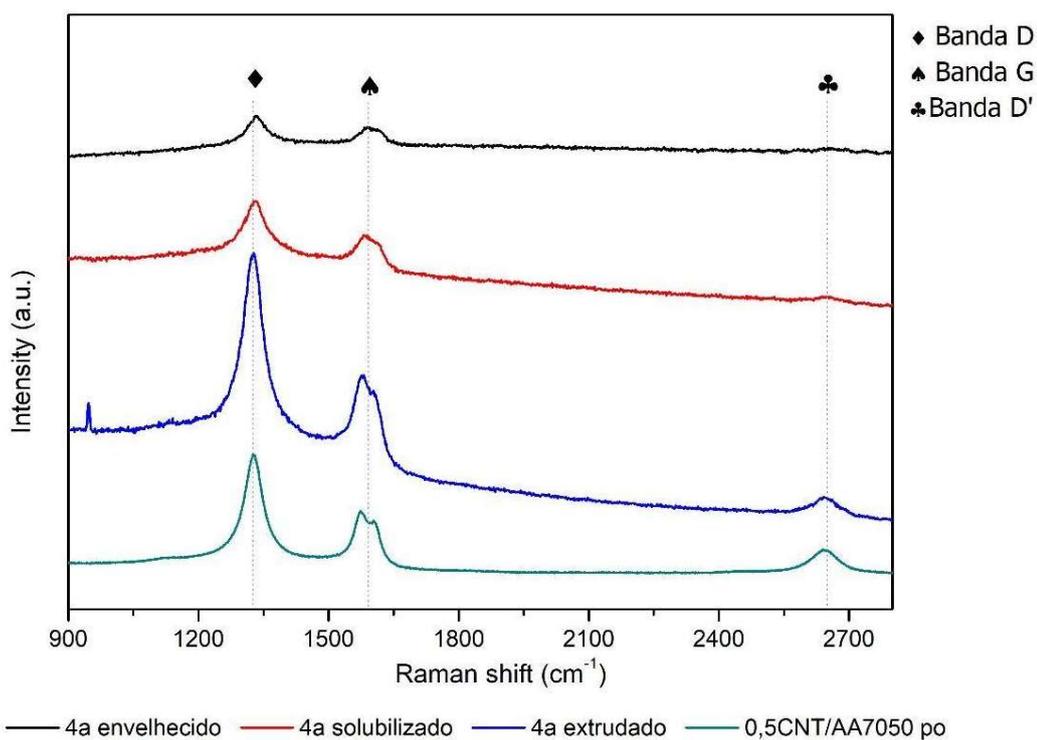


Figura 8.21 - Espectros Raman do compósito 0,5%*m* CNT/AA7050 sem processamento (em pó), extrudado, solubilizado e envelhecido.

Tabela 8-1 - Valores da razão entre as bandas com defeito e cristalina do compósito 0,5%*m* CNT/AA7050.

Condição do compósito	I_D/I_G
0,5% CNT/AA7050 em pó	1,56
Como extrudado	1,49
Solubilizado	1,20
Envelhecido	1,08

Os resultados de dureza do compósito são apresentados na Figura 8.22. O aumento da dureza na amostra solubilizada é devido à dissolução de elementos na matriz promovendo um endurecimento por solução sólida. Como esperado houve maior acréscimo na dureza após o envelhecimento da liga. O efeito do reforço dos CNTs na liga é avaliado pelo incremento no valor de dureza do compósito em comparação a liga pura produzida pela mesma rota. A adição de CNTs provocou um aumento de dureza de 11% na condição como extrudado e de 18,5% na condição da liga envelhecida artificialmente.

Cabe citar o trabalho de Thomas e Umasankar (2018) que estudaram a influência dos CNTs na precipitação da liga AA2219. A adição de 0,75%*m* de MWCNTs resultou no pico de dureza aos 90 minutos de envelhecimento, o que representa 34% de aumento da dureza em relação a liga pura com mesmo tempo de envelhecimento.

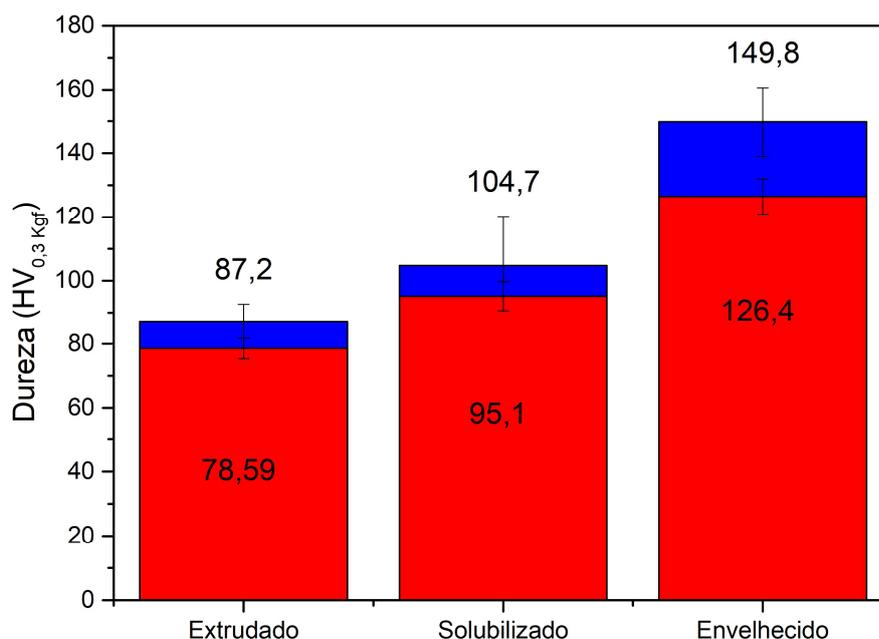


Figura 8.22 - Microdureza da liga AA7050 em vermelho e do compósito 0,5%*m* CNT/AA7050 (em azul) produzidos nas mesmas condições de processamento e tratamentos térmicos.

Como foi discutido na revisão bibliográfica (subitem 3.6.4) os CNTs contribuem para o aumento da resistência mecânica do metal puro através da soma das contribuições dos mecanismos de endurecimento por transferência de carga, geração de deslocamentos por incompatibilidade térmica e mecanismo de Orowan (CAO et al., 2022; GEORGE et al., 2005; PARK; KEUM; LEE, 2015; XU et al., 2018a). Acredita-se que esses mecanismos atuem simultaneamente, uma vez que, nenhum mecanismo de forma individual explica o incremento nas propriedades mecânicas verificadas nos compósitos de CNT/Al. Portanto, a resistência do compósito CNT/Al será a soma da resistência da matriz somada com a contribuição dos mecanismos de endurecimento promovidos pela adição dos CNTs conforme expressado pela Equação 3.11. Todavia, ao utilizar uma liga endurecível por precipitação, além das contribuições citadas para o metal puro, também haverá o endurecimento provocado pelo envelhecimento da liga.

Zhang *et al.* (2020) investigaram o efeito de CNTs no envelhecimento da liga AA7075. Os autores verificaram por microscopia de transmissão a geração de deslocamentos por incompatibilidade térmica ao redor dos CNTs. O que promoveu a precipitação de $MgZn_2$ ao redor dos nanotubos ou na interface entre eles e a liga. A presença dos nanotubos reduziu a cinética de envelhecimento da liga resultando no pico de dureza com 4h a menos de tratamento térmico.

9. COMPÓSITO HÍBRIDO 20%*m* (0,5%*m* CNT/AA7050) / Al

Com o intuito de aumentar a trabalhabilidade do compósito com a liga AA7050, decidiu-se criar um compósito híbrido com matriz de Al e reforço com o compósito 0,5%*m* CNT/AA7050 em pó. De forma que se utilizasse a ductilidade do Al e ao mesmo tempo aumentasse a resistência da matriz. Utilizou-se a proporção de 80%*m* de Al puro e 20%*m* de pós do compósito 0,5%*m* CNT/AA7050.

Foram realizados ataques das amostras com dois reativos e em diferentes tempos. No entanto, os ataques se mostraram ineficientes, como pode ser visto na Figura 9.1. O ataque que apresentou melhor resultado foi com o reativo Kroll por 4s. Com o reativo Kroll houve maior ataque na matriz de Al enquanto o oposto foi observado com o uso de Keller. Ambos foram insuficientes para a determinação do tamanho de grão dos materiais.

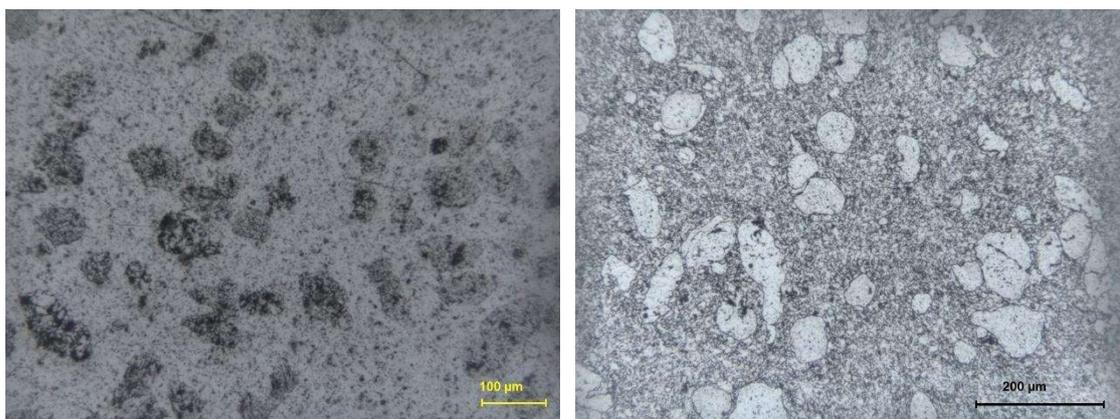


Figura 9.1 - Compósito 20%*m* (0,5%*m* CNT/AA7050)/Al extrudado e solubilizado atacado com (a) reativo Keller por 30 s e (b) reativo Kroll por 45s.

Na Figura 9.2 são apresentadas imagens do compósito 20%*m* (0,5%*m* CNT/AA7050)/Al após prensagem e extrusão. As partículas de 0,5%*m* CNT/AA7050 estão dispersas na matriz de Al e apresentam tonalidade cinza claro. As partículas de 0,5%*m* CNT/AA7050 apresentam segundas fases esbranquiçadas com aspecto igual ao verificado no compósito 0,5%*m* CNT/AA7050 puro. A matriz de Al se encontra semelhante à amostra de Al puro apresentada anteriormente.

Esse compósito apresentou melhor consolidação do que o 0,5%*m* CNT/AA7050. Foram observados poucos poros pequenos ao longo das seções transversais analisadas. Em volta de alguns pós do compósito 0,5%*m* CNT/AA7050 são observados aglomerados de CNTs como indicado na Figura 9.2 por setas amarelas.

A ideia deste compósito se baseia na premissa de que pós de Al mais macios podem funcionar como blocos de construção ao redor partículas de compósito 0,5%*m* CNT/AA7050. Isso fornece uma possível cobertura aos CNTs expostos. Assim, reduz o contato direto de nanotubos entre si e promove um caminho para uma melhor consolidação. Essa abordagem de cobertura CNTs expostos com confinamento geométrico de compósito partículas também foi aplicado para melhorar a consolidação por Wei et al. (2014) e Shin et al. (2013).

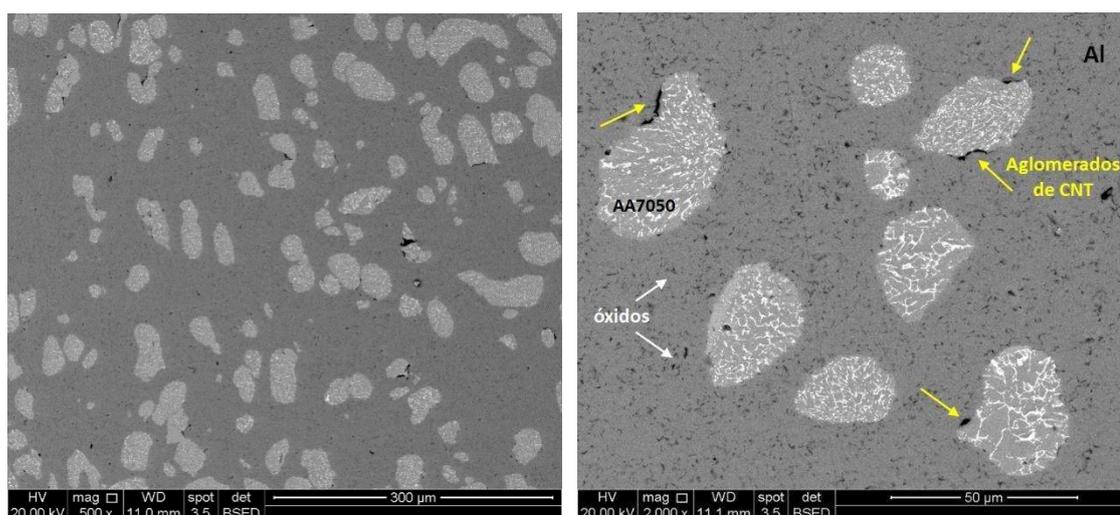


Figura 9.2 - Compósito 20%*m* (0,5%*m* CNT/AA7050)/Al como extrudado. Setas brancas indicam óxido de Al na matriz e setas amarelas aglomerados de CNTs.

A Figura 9.3 apresenta imagens da amostra extrudada após a solubilização. As partículas de 0,5%*m* CNT/AA7050 foram contornadas com linha preta para facilitar a sua identificação. A maior parte das segundas fases da liga AA7050 foi solubilizada. De forma inesperada foi verificado a presença de uma grande quantidade de precipitados finos dispersos ao longo de toda a matriz de Al. Análise de EDS indica que os precipitados são compostos por Fe e Zn. Na Figura 9.4 é apresentado o difratograma do compósito com a presença de picos de Al e um sutil pico de Al_2CuMg . Ressalta-se que devido ao

tamanho nanométrico desses precipitados a análise se torna de difícil detecção e perde em confiabilidade.

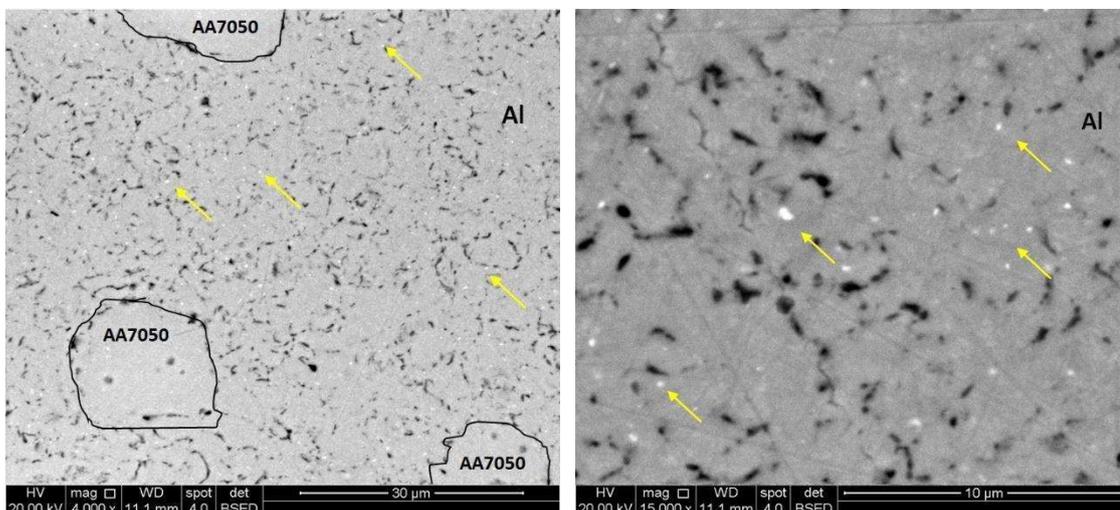


Figura 9.3 - Compósito 20%*m* (0,5%*m* CNT/AA7050)/Al extrudado e solubilizado (a) imagem geral do compósito e (b) imagem da matriz de Al com setas amarelas destacando precipitados.

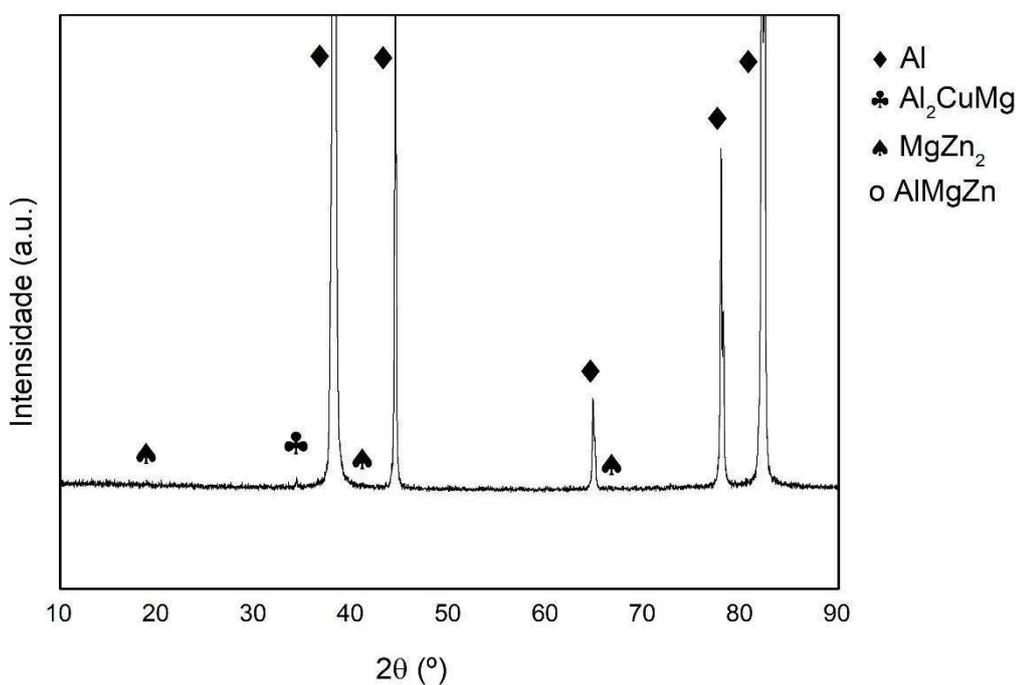


Figura 9.4 - Difratoograma do compósito 20%*m* (0,5%*m* CNT/AA7050) extrudado e solubilizado.

Foram realizados os tratamentos térmicos em amostra do compósito prensado a quente e na condição de extrudado a quente. Após verificar os precipitados na matriz de Al do

compósito solubilizado, constatou-se que na amostra não extrudada não havia tais precipitados (Figura 9.5). Outra diferença observada é que nesse material as segundas fases do AA7050 foram menos dissolvidas.

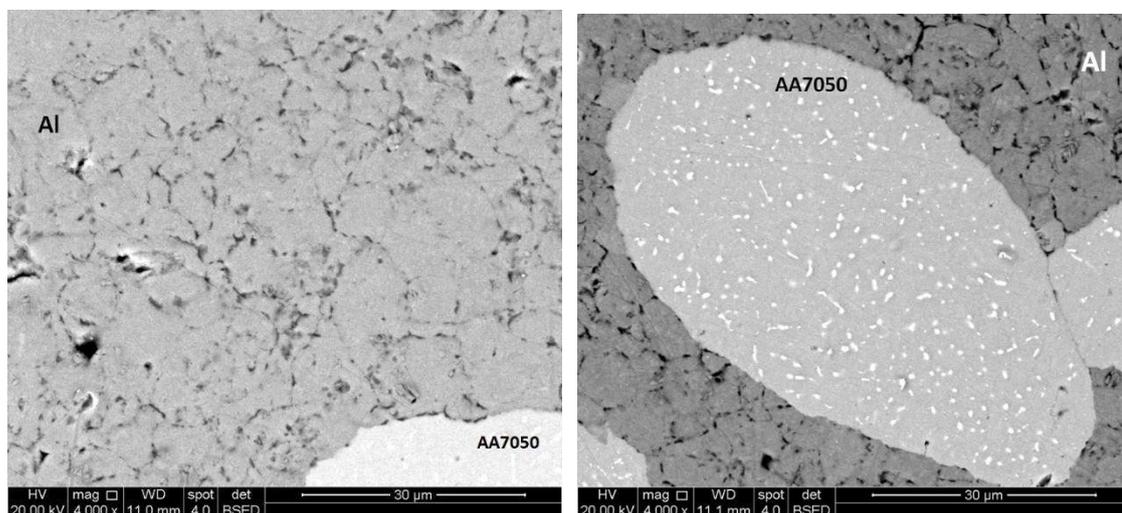


Figura 9.5 - Compósito 20%*m* (0,5%*m* CNT/AA7050)/Al prensado a 350°C e solubilizado.

Nas amostras envelhecidas do material extrudado são visíveis precipitados na matriz de Al, como apresentado nas Figuras 9.6 (a) e (b). Nas Figuras 9.6 (c) e (d) estão evidenciados os precipitados da liga AA7050. O resultado de DRX (Figura 9.7) indica a presença com baixa intensidade das fases $MgZn_2$ (η') e Al_2CuMg que não foram solubilizadas.

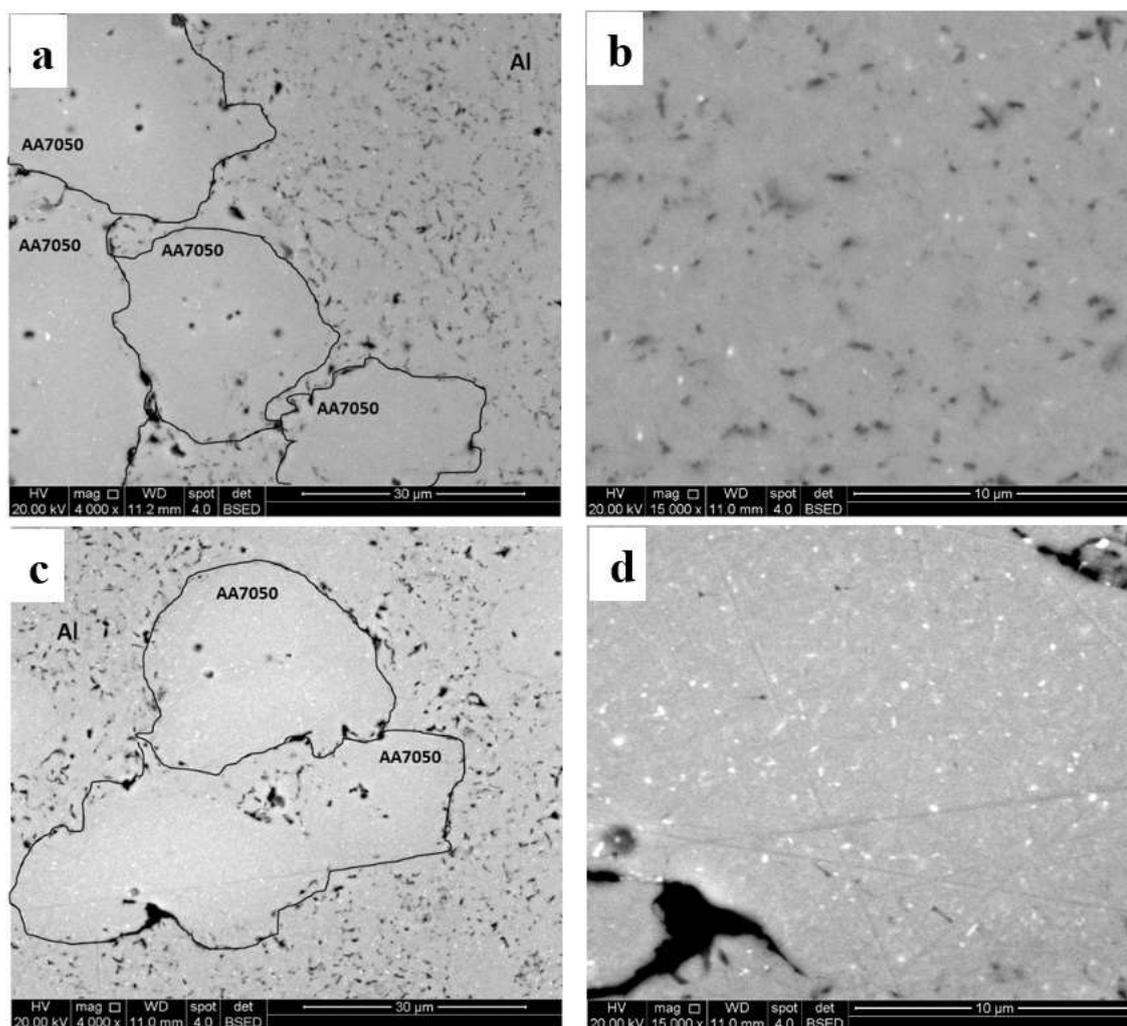


Figura 9.6 - Compósito 20%_p (0,5%_m CNT/AA7050)/Al extrudado e envelhecido (a, b) imagens com enfoque nos precipitados na matriz de Al e (c, d) imagens com enfoque nos precipitados da liga AA7050.

Na amostra apenas prensada e envelhecida (Figura 9.7) não são verificados precipitados na matriz de Al. O tratamento de solubilização adotado não foi suficiente para solubilizar as segundas fases da AA7050 na amostra apenas prensada. O que torna os solutos indisponíveis para a precipitação da fase endurecedora η' no tratamento térmico de envelhecimento. A análise de DRX (Figura 9.8) não apresentou picos de segundas fases da AA7050, apenas do Al puro. Provavelmente, esse fato ocorreu devido os feixes de raios-x terem incidido em uma área com maior presença de Al puro.

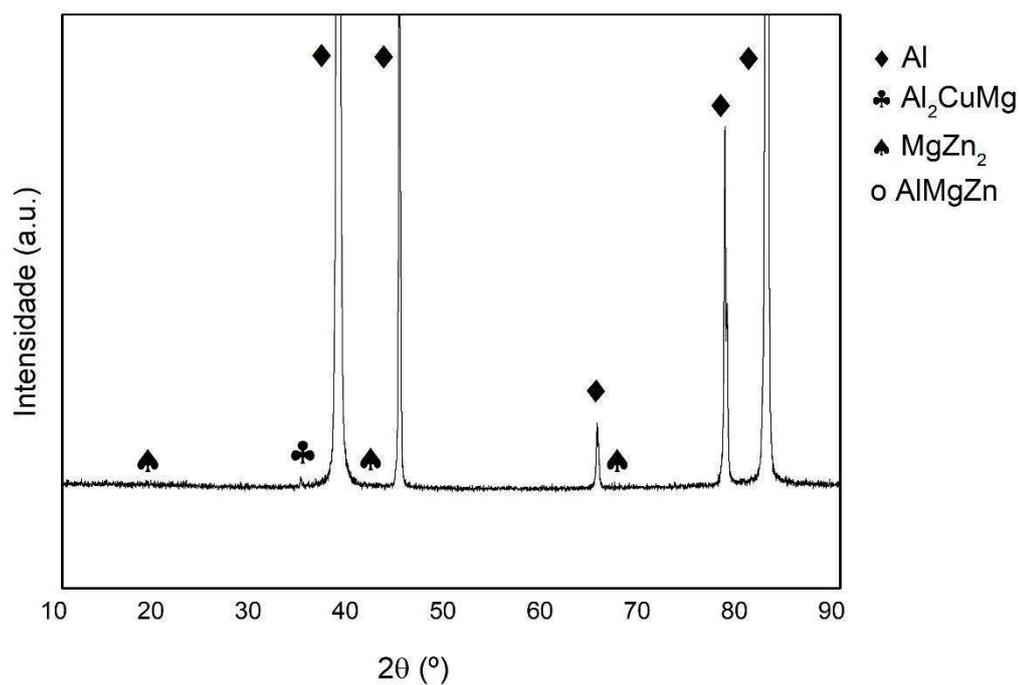


Figura 9.7 - Difratoograma do compósito 20%*m* (0,5%*m* CNT/AA7050) extrudado e envelhecido.

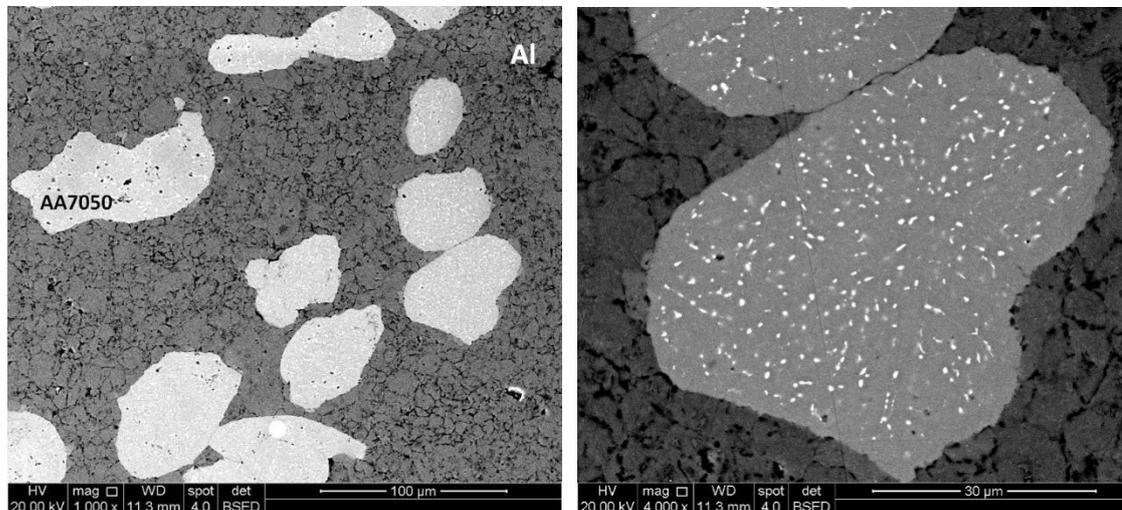


Figura 9.8 - Compósito 20%*m* (0,5%*m* CNT/AA7050)/Al prensado a 350°C e envelhecido.

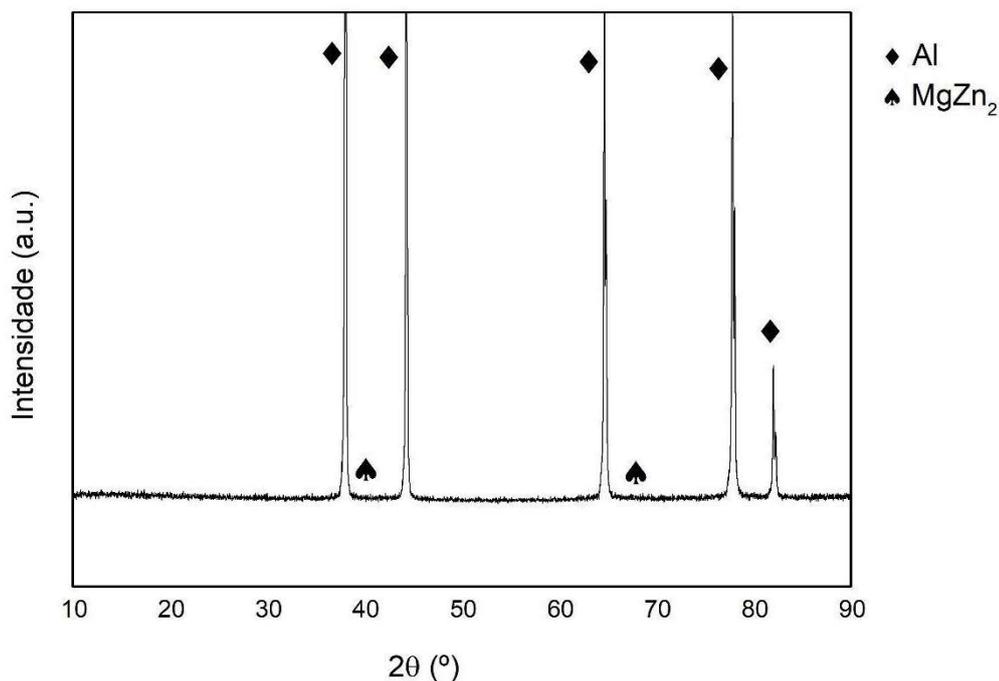


Figura 9.9 - Difratoograma do compósito 20%*m* (0,5%*m* CNT/AA7050) prensado a 350°C e envelhecido.

O processamento do compósito com ou sem a extrusão implica em diferenças na deformação e no ciclo de aquecimento impostos no material. A amostra apenas prensada foi comprimida por 6 minutos a 350°C. Enquanto a extrudada, além do ciclo de prensagem, foi submetida a dois passes de extrusão a 350°C. O tarugo permaneceu nessa temperatura por cerca de 12 minutos em cada passe de extrusão. O maior aquecimento e a deformação da extrusão são força motriz para a difusão dos elementos químicos na liga AA7050 e no Al. O que propiciou a maior solubilização das segundas fases durante o tratamento térmico de solubilização. Com a maior solubilização dos elementos nessa condição os metais ficaram mais saturados e possuem elementos disponíveis para precipitação da fase endurecedora durante o tratamento de envelhecimento. Já na amostra apenas prensada como a solubilização das fases primárias não ocorreu, a matriz não ficou super saturada e não houve o envelhecimento da liga.

A análise de Raman (Figura 9.10) neste compósito foi mais difícil pela menor quantidade de CNTs. Foram realizadas cerca de 8 medições em cada amostra e na maioria delas foi observado grande refletância sem indicação das bandas características dos nanotubos. Em nenhuma das tentativas foi identificado CNTs nas amostras envelhecidas. Os valores de

I_D/I_G (Tabela 9.1) indicam que a degradação sofrida pelos CNTs no processamento não foi elevada.

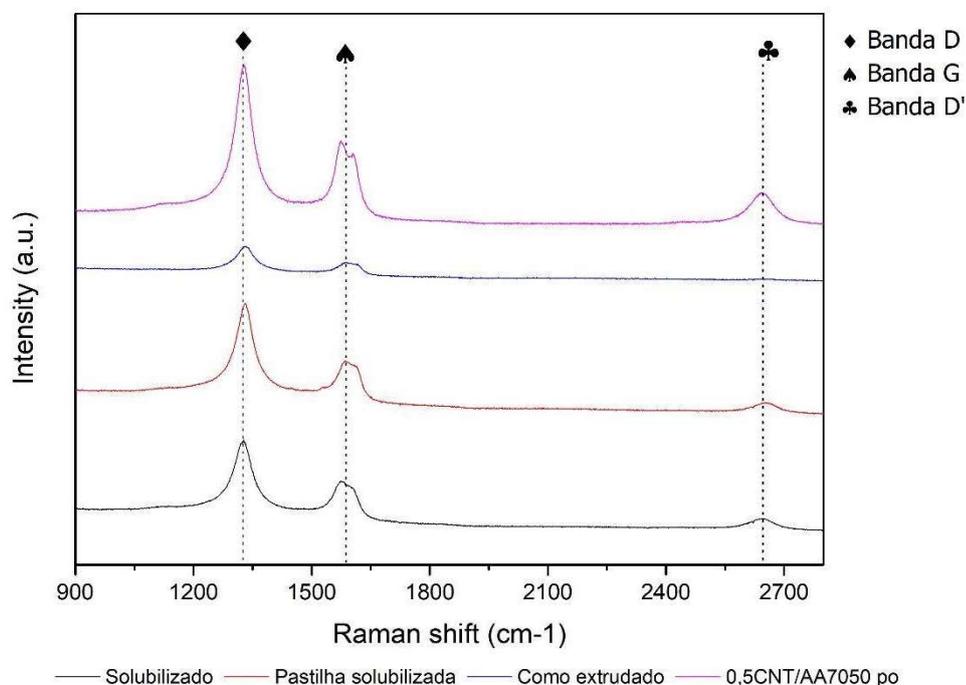


Figura 9.10 - Espectros Raman do compósito 20%*m* (0,5%*m* CNT/AA7050)/Al nas condições prensado a quente, extrudado e solubilizado.

Tabela 9-1 - Valores da razão entre as bandas com defeito e cristalina do compósito 20%*m*(0,5%*m* CNT/AA7050)/Al.

Condição do compósito	I_D/I_G
0,5% CNT/AA7050 em pó	1,56
Como extrudado	1,24
Solubilizado	1,40
Envelhecido	-
Pastilha prensada e solubilizada	1,59
Pastilha prensada e envelhecida	-

As durezas do compósito extrudado são apresentadas na Figura 9.11. Optou-se por não fazer a dureza nas pastilhas apenas prensadas a quente por sua pouca integridade estrutural. As durezas do compósito extrudado foram superiores a dureza do Al puro extrudado nas mesmas condições ($52,1 \pm 2,7$ HV), porém não foi verificado diferença nos

valores de dureza do compósito após os tratamentos térmicos. O que pode ter ocorrido devido a difusão de soluto da liga AA7050 para a matriz de Al. A migração de soluto para o Al faz com que uma menor quantidade de soluto permaneça em solução sólida e esteja disponível para a precipitação da fase endurecedora η' .

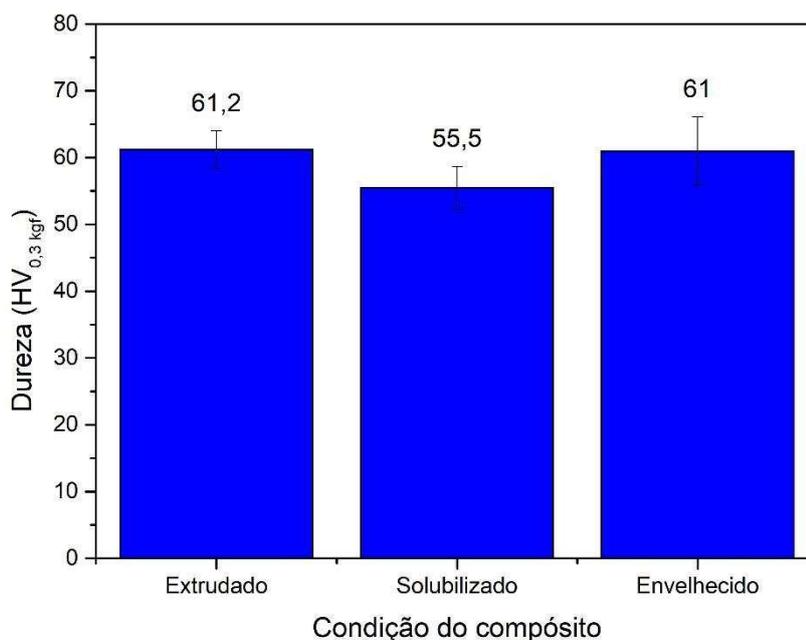


Figura 9.11 - Microdureza do compósito 20%*m*(0,5%*m* CNT/AA7050)/Al extrudado, solubilizado e envelhecido.

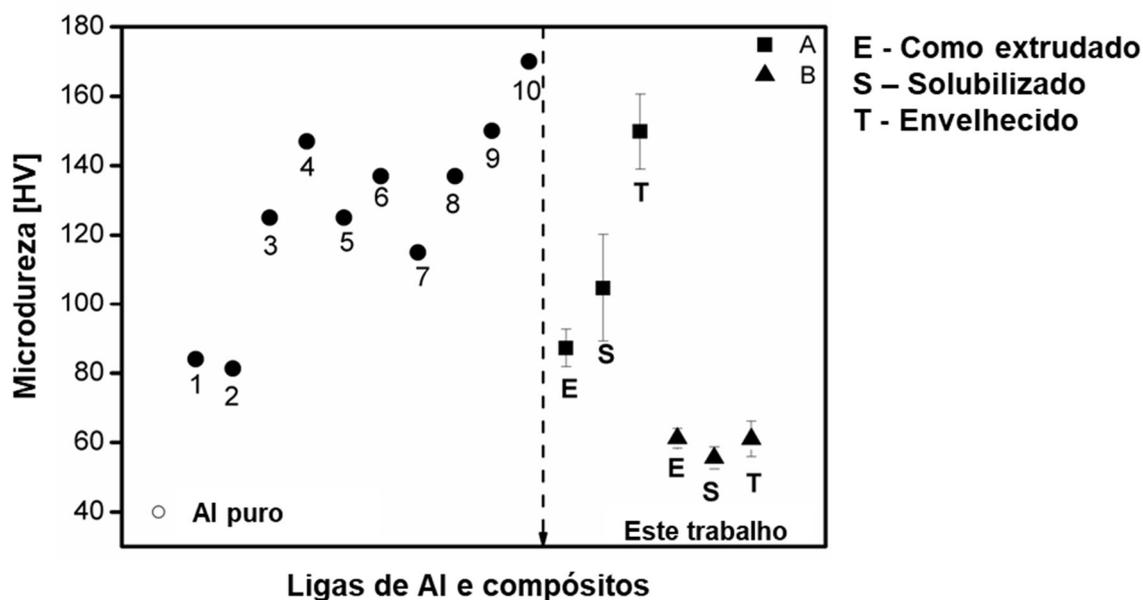


Figura 9.12- Comparação de microdureza de diferentes materiais com base em Al, ligas de Al e compósitos reforçados por CNTs. Os valores de dureza do composto 0,5%*m* CNT/AA7050 está representado pelo símbolo do cubo, e o composto híbrido 20%*m*(0,5%*m* CNT/AA7050)/Al está representado pelo símbolo do triângulo.

Fonte dos dados representados pelos números: Al puro (YANG et al., 2016), (1) 1,5% MWCNT/Al (YANG et al., 2016), (2) AA7075 por metalurgia do pó (URIZA-VEGA et al., 2019), (3) AA7075 por metalurgia do pó (XU et al., 2017a), (4) AA7050 por solidificação por spray (ROMETSCH; ZHANG; KNIGHT, 2014), (5) Al-Zn-Mg extrudado e envelhecido (ZHANG et al., 2020), (6) AA7075 envelhecido (ZHANG et al., 2020), (7) 1%MWCNT/AA6061 (ANAS et al., 2017), (8) 3%MWCNT/AA6061 (ANAS et al., 2017), (9) 2%MWCNT/AA7075 (URIZA-VEGA et al., 2019), (10) 1 wt.% MWCNT/AA7075 envelhecido (ZHANG et al., 2020).

10. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nessa pesquisa de doutorado foram desenvolvidos três tipos de compósitos de matriz metálica a base de alumínio reforçados com nanotubos de carbono através da metalurgia do pó. Foram produzidos compósitos a base de Al, da liga AA7050 e um terceiro compósito híbrido com matriz de Al reforçada pelo compósito em pó CNT/AA7050. Os resultados indicam que:

- A produção de compósitos de Al e da liga AA7050 com nanotubos de carbono funcionalizados e, utilizando ultrassom e retoevaporador, resulta em boa aderência dos CNTs nos pós metálicos. Coexistindo regiões com nanotubos dispersos e regiões com aglomerados;
- Foi verificado que com o uso do moinho de altíssima energia a dispersão dos CNTs pode ser maior, porém com o custo de sua integridade estrutural. Esse tipo de moinho é inadequado para a fabricação de compósitos com nanotubos;
- Com o aumento do teor de CNTs é crescente a dificuldade em dispersar os nanotubos nos pós metálicos. Assim como, aumenta a dificuldade para a consolidação mecânica dos compósitos;
- A consolidação dos compósitos por prensagem a quente e extrusão a quente é viável e satisfatória;
- A maior resistência mecânica da liga AA7050 torna a consolidação do compósito mais complexa do que o compósito com Al;
- O compósito 0,5%*m* CNT/AA7050 envelhecido apresenta precipitação da fase η' . O que gerou acréscimo da dureza do compósito em 72% em comparação a condição do material extrudado;
- A adição de 0,5%*m* de nanotubos de carbono resultou no aumento de dureza em 18,5% em comparação a liga AA7050 pura, considerado ambos os materiais após envelhecimento artificial;
- Resultados de espectroscopia Raman indicam que a rota de processamento utilizada não gerou grandes danos a estrutura dos nanotubos;
- Há indícios de que no compósito 20%*m*(0,5%*m* CNT/AA7050)/Al extrudado houve a difusão de átomos de Fe e Zn das partículas de AA70050 para a matriz

de Al durante o processo de solubilização. O fenômeno não foi verificado na amostra apenas prensada a quente e submetida aos mesmos tratamentos térmicos;

- Não houve diferença na dureza do compósito híbrido após o tratamento térmico de envelhecimento. A não precipitação da fase η' é atribuída a difusão de soluto da liga AA7050 para o Al.

11. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar testes de dispersão dos CNTs em partículas metálicas utilizando um moinho de menor energia e com menor tamanho de partícula dos pós metálicos;
- Estudar a sequência de precipitação da liga AA7050 reforçada com os CNTs para verificar se os nanotubos influenciam na cinética de envelhecimento da liga;
- Investigar a formação de intermetálicos na interface metal/CNTs;
- Investigar se os CNTs atuam como sítios para precipitação;
- Avaliar a rigidez dos compósitos através de medições do módulo de elasticidade por nanoindentação.

12. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMAD, I. et al. Multi-walled carbon nanotubes reinforced Al₂O₃nanocomposites: Mechanical properties and interfacial investigations. **Composites Science and Technology**, v. 70, n. 8, p. 1199–1206, 2010.

AKBARPOUR, M. R. et al. Fabrication, characterization and mechanical properties of hybrid composites of copper using the nanoparticulates of SiC and carbon nanotubes. **Materials Science and Engineering A**, v. 572, p. 83–90, 2013.

ALEXANDER, W. B.; SLIFKIN, L. M. Diffusion of Solutes in Aluminum and Dilute Aluminum Alloys. **Physical Review B**, v. 1, n. 8, p. 3274–3282, 1970.

AL-QUTUB, A. M. et al. Wear and friction behavior of Al6061 alloy reinforced with carbon nanotubes. **Wear**, v. 297, n. 1–2, p. 752–761, 2013.

ANAS, N. S.; DASH, R. K.; RAO, Tata N.; VIJAY, R. Effect of Carbon Nanotubes as Reinforcement on the Mechanical Properties of Aluminum-Copper- Magnesium Alloy. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 26, n. 7, p. 3376–3386, 2017.

AQEL, A. et al. Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 5, n. 1, p. 1–23, 2012.

ARISTIZABAL, K. et al. On the reinforcement homogenization in CNT/metal matrix composites during severe plastic deformation. **Materials Characterization**, v. 136, n. November 2017, p. 375–381, 2018.

ASTM B918/B918M-17a Standard Practice for Heat Treatment of Wrought Aluminum Alloys. **ASTM International**. West Conshohocken, PA, 2017.

AZARNIYA, A. et al. Metallurgical Challenges in Carbon Nanotube-Reinforced Metal Matrix Nanocomposites. **Metals**, v. 7, n. 10, p. 384, 2017.

BARZEGAR VISHLAGHI, M.; ATAIE, A. Investigation on solid solubility and physical properties of Cu-Fe/CNT nano-composite prepared via mechanical alloying route. **Powder Technology**, v. 268, n. 1, p. 102–109, 2014.

BASTWROS, M. M. H.; ESAWI, A. M. K.; WIFI, A. Friction and wear behavior of Al-CNT composites. **Wear**, v. 307, n. 1–2, p. 164–173, 2013.

BERBER, S.; KWON, Y.-K.; TOMANEK, D. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. **Phys. Rev. Lett.** 2000, 84 (20), 4613–4616.

BHADAURIA, Alok; SINGH, Lavish K.; LAHA, Tapas. Effect of physio-chemically functionalized graphene nanoplatelet reinforcement on tensile properties of aluminum nanocomposite synthesized via spark plasma sintering. **Journal of Alloys and**

Compounds, v. 748, p. 783–793, 2018.

CALLISTER JR., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 7ª edição ed. [s.l.] LTC Editora, 2008.

CANÇADO, L. G. et al. Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies. **Nano Letters**, v. 11, n. 8, p. 3190–3196, 2011.

CAO, F. et al. Experimental and DFT characterization of h0 nano-phase and its interfaces in Al-Zn-Mg-Cu alloys. **Acta Materialia**, v. 164, p. 207–219, 2019.

CAO, L.; CHEN, B.; WAN, J.; KONDOH, K.; GUO, B.; SHEN, J.; LI, J. S. Superior high-temperature tensile properties of aluminum matrix composites reinforced with carbon nanotubes. **Carbon**, [S. l.], v. 191, p. 403–414, 2022.

CHA, B. S. I. et al. Extraordinary Strengthening Effect of Carbon Nanotubes in Metal-Matrix Nanocomposites Processed by Molecular-Level Mixing. **Advanced Materials**, v. 17, p. 1377–1381, 2005.

CHEN, B. et al. An approach for homogeneous carbon nanotube dispersion in Al matrix composites. **Materials and Design**, v. 72, p. 1–8, 2015a.

CHEN, B. et al. Carbon nanotube induced microstructural characteristics in powder metallurgy Al matrix composites and their effects on mechanical and conductive properties. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 651, p. 608–615, 2015b.

CHEN, B. et al. Length effect of carbon nanotubes on the strengthening mechanisms in metal matrix composites. **Acta Materialia**, v. 140, p. 317–325, 2017a.

CHEN, B. et al. Load transfer strengthening in carbon nanotubes reinforced metal matrix composites via in-situ tensile tests. **Composites Science and Technology**, v. 113, p. 1–8, 2015b.

CHEN, B. et al. Simultaneously enhancing strength and ductility of carbon nanotube/aluminum composites by improving bonding conditions. **Scripta Materialia**, v. 113, p. 158–162, 2016.

CHEN, B. et al. Solid-state interfacial reaction and load transfer efficiency in carbon nanotubes (CNTs)-reinforced aluminum matrix composites. **Carbon**, v. 114, p. 198–208, 2017b.

CHEN, B.; KONDOH, K. Sintering Behaviors of Carbon Nanotubes—Aluminum Composite Powders. **Metals**, v. 6, n. 9, p. 213, 2016.

CHEN, M. et al. Design of an efficient flake powder metallurgy route to fabricate CNT/6061Al composites. **Materials and Design**, v. 142, p. 288–296, 2018.

CHEN, W. X. et al. Tribological application of carbon nanotubes in a metal-based

composite coating and composites. **Carbon**, v. 41, p. 215–222, 2003.

CHEN, X. et al. Interface interaction and synergistic strengthening behavior in pure copper matrix composites reinforced with functionalized carbon nanotube-graphene hybrids. **Carbon**, v. 146, p. 736–755, 2019.

CHOI, H J et al. Strengthening in nanostructured 2024 aluminum alloy and its composites containing carbon nanotubes. **Composites Part A**, v. 42, p. 1438–1444, 2011.

CHOI, H. et al. Preparation by mechanical alloying of Al powders with single-, double-, and multi-walled carbon nanotubes for carbon/metal nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 74, p. 91–98, 2013.

CHOI, H. J.; LEE, S. M.; BAE, D. H. Wear characteristic of aluminum-based composites containing multi-walled carbon nanotubes. **Wear**, v. 270, n. 1–2, p. 12–18, 2010.

CHOI, H. J.; SHIN, J. H.; BAE, D. H. Grain size effect on the strengthening behavior of aluminum-based composites containing multi-walled carbon nanotubes. **Composites Science and Technology**, v. 71, p. 1699–1705, 2011.

CHOI, H. et al. Preparation by mechanical alloying of Al powders with single-, double-, and multi-walled carbon nanotubes for carbon / metal nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 74, p. 91–98, 2013.

CHUNG, T. F. et al. Transmission electron microscopy investigation of separated nucleation and in-situ nucleation in AA7050 aluminium alloy. **Acta Materialia**, v. 149, p. 377–387, 2018.

CHUNG, T.-F. et al. An atomic scale structural investigation of nanometre-sized η precipitates in the 7050 aluminium alloy. **Acta Materialia**, v. 174, p. 351–368, 2019.

DENG, C. et al. Preparation and characterization of carbon nanotubes/aluminum matrix composites. **Materials Letters**, v. 61, p. 1725–1728, 2007a.

DENG, C. F. et al. Processing and properties of carbon nanotubes reinforced aluminum composites. **Materials Science and Engineering A**, v. 444, n. 1–2, p. 138–145, 2007b.

DENG, Hui; YI, Jianhong; XIA, Chao; YI, Yi. Mechanical properties and microstructure characterization of well-dispersed carbon nanotubes reinforced copper matrix composites. **Journal of Alloys and Compounds**, [S. l.], v. 727, p. 260–268, 2017.

DRESSELHAUS, M. S. et al. Defect characterization in graphene and carbon nanotubes using Raman spectroscopy. **Philosophica Transactions of The Royal Society**, v. 368, p. 5355–5377, 2010.

DRESSELHAUS, M. S. et al. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. **Physics Reports**, v. 409, p. 47–99, 2005.

ESAWI, A. M. K. et al. Fabrication and properties of dispersed carbon nanotube-aluminum composites. **Materials Science and Engineering A**, v. 508, n. 1–2, p. 167–173, 2009.

FAN, Genlian et al. Enhanced interfacial bonding and mechanical properties in CNT/Al composites fabricated by flake powder metallurgy. **Carbon**, v. 130, p. 333–339, 2018.

FARIA, C. G. DE et al. Microstructural evolution in the low strain amplitude multi-axial compression (LSA-MAC) after equal channel equal pressing (ECAP) of aluminum. **Materials Letters**, v. 227, p. 149–153, 2018.

FUJIKAWA, S.; HIRANO, K. Diffusion of 65Zn in aluminum and Al-Zn-Mg alloy over a wide range of temperature. **Transactions of the Japan Institute of Metals**, v. 17, n. 12, p. 809–818, 1976.

GEORGE, R. et al. Strengthening in carbon nanotube/aluminium (CNT/Al) composites. **Scripta Materialia**, v. 53, p. 1159–1163, 2005.

GUO, B. et al. Microstructures and mechanical properties of carbon nanotubes reinforced pure aluminum composites synthesized by spark plasma sintering and hot rolling. **Materials Science & Engineering A**, v. 698, p. 282–288, 2017. a.

GUO, B. et al. Improving the mechanical properties of carbon nanotubes reinforced pure aluminum matrix composites by achieving non-equilibrium interface. **Materials and Design**, v. 120, p. 56–65, 2017. b.

HABIBI, M. K. et al. Using integrated hybrid (Al+CNT) reinforcement to simultaneously enhance strength and ductility of magnesium. **Composites Science and Technology**, v. 71, n. 5, p. 734–741, 2011.

HASSAN, M. T. Z.; ESAWI, A. M. K.; METWALLI, S. Effect of carbon nanotube damage on the mechanical properties of aluminium-carbon nanotube composites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 607, p. 215–222, 2014.

HASSANZADEH-AGHDAM, M. K., ANSARI, R.; MAHMOODI, M. J. Thermal expanding behavior of carbon nanotube-reinforced metal matrix nanocomposites-A micromechanical modeling. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 744, p. 637–650, 2018.

HATIPOGLU, G. et al. The effect of sliding speed on the wear behavior of pulse electro Co-deposited Ni/MWCNT nanocomposite coatings. **Tribology International**, v. 98, p. 59–73, 2016.

HE, C. et al. Fabrication of Carbon Nanotube-Reinforced 6061Al Alloy Matrix Composites by an In Situ Synthesis Method Combined with Hot Extrusion Technique. **Acta Metallurgica Sinica (English Letters)**, v. 29, n. 2, p. 188–198, 2016.

HE, T. et al. The use of cryogenic milling to prepare high performance Al2009 matrix

composites with dispersive carbon nanotubes. **Materials and Design**, v. 114, p. 373–382, 2017.

HILDING, Jenny et al. Dispersion of carbon nanotubes in liquids. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 24, n. 1, p. 1–41, 2003.

HWANG, J. Y. et al. Interface analysis of ultra-high strength carbon nanotube/nickel composites processed by molecular level mixing. **Carbon**, v. 57, p. 282–287, 2013.

IJJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 354, p. 56–58, 1991.

IQBAL, M W et al. Raman fingerprint of doping due to metal adsorbates on graphene. **JOURNAL OF PHYSICS: CONDENSED MATTER**, v. 24, 2012.

ITO, Y.; EDALATI, K.; HORITA, Z. High-pressure torsion of aluminum with ultrahigh purity (99.9999%) and occurrence of inverse Hall-Petch relationship. **Materials Science and Engineering A**, v. 679, n. August 2016, p. 428–434, 2017.

JABBARI TALEGHANI, M. A.; RUIZ NAVAS, E. M.; TORRALBA, J. M. Microstructural and mechanical characterisation of 7075 aluminium alloy consolidated from a premixed powder by cold compaction and hot extrusion. **Materials and Design**, v. 55, p. 674–682, 2014.

JACUMASSO, S. C.; MARTINS, J. DE P.; CARVALHO, A. L. M. DE. Analysis of precipitate density of an aluminium alloy by TEM and AFM. **REM - International Engineering Journal**, v. 69, n. 4, p. 451–457, 2016.

JEYASIMMAN, D. et al. Fabrication and consolidation behavior of Al 6061 nanocomposite powders reinforced by multi-walled carbon nanotubes. **Powder Technology**, v. 258, p. 189–197, 2014.

JIANG, Yuanyuan; TAN, Zhanqiu; FAN, Genlian; ZHANG, Zhibo; XIONG, Ding-bang; GUO, Qiang; LI, Zhiqiang; ZHANG, Di. Nucleation and growth mechanisms of interfacial carbide in graphene nanosheet / Al composites. **Carbon**, v. 161, p. 17–24, 2020.

JORIO, A. et al. Structural (n, m) Determination of Isolated Single-Wall Carbon Nanotubes by Resonant Raman Scattering. **Physical Review Letters**, v. 86, n. 6, p. 1118–1121, 2001.

JORIO, A.; SOUZA FILHO, A. G. Raman Studies of Carbon Nanostructures. **Annual Review of Materials Research**, v. 46, p. 357–382, 2016.

KANETO, K.; TSURUTA, M.; SAKAI, G.; CHO, W.Y.; ANDO, Y. Electrical conductivities of multi-wall carbon nanotubes. **Synthetic Met.** 1999, 103 (1–3), 2543–2546.

KELLY, A.; TYSON, W. R. Tensile Properties of Fibre Reinforced Metals: Copper/Tungsten and Copper/Molybdenum. **J. Mech. Phys. solids**, v. 13, p. 329–350, 1965.

KHASENOVA, R. S.; KOMAROV, S. V.; ZADOROZHNYI, V. Y. Mechanical plating of Al/CNT composite coatings on aluminum substrates. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 707, p. 238–244, 2017.

KIM, I. Y. et al. Friction and wear characteristics of the carbon nanotube-aluminum composites with different manufacturing conditions. **Wear**, v. 267, n. 1–4, p. 593–598, 2009.

KIM, K. T.; CHA, S. IL; HONG, S. H. Hardness and wear resistance of carbon nanotube reinforced Cu matrix nanocomposites. **Materials Science and Engineering A**, v. 448–451, p. 46–50, 2007.

KWON, H. et al. Investigation of carbon nanotube reinforced aluminum matrix composite materials. **Composites Science and Technology**, v. 70, n. 3, p. 546–550, 2010.

KWON, H.; LEPAROUX, M. Hot extruded carbon nanotube reinforced aluminum matrix composite materials. **Nanotechnology**, v. 23, p. 10pp, 2012.

KWON, H.; LEPAROUX, M.; KAWASAKI, A. Functionally graded Dual-nanoparticulate-reinforced aluminium matrix bulk materials fabricated by spark plasma sintering. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 30, n. 8, p. 736–742, 2014.

KWON, H. ; LEPAROUX, M. Hot extruded carbon nanotube reinforced aluminum matrix composite materials. **Nanotechnology**, v. 23, p. 10pp, 2012.

LI, C. et al. Effect of carbon nanotubes and high temperature extrusion on the microstructure evolution of Al-Cu alloy. **Materials Science & Engineering A**, v. 704, p. 38–44, 2017.

LI, H. P. et al. In-situ homogeneous synthesis of carbon nanotubes on aluminum matrix and properties of their composites. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 24, n. 7, p. 2331–2336, 2014.

LI, P.; LI, T.; YAN, H. Mechanical, tribological and heat resistant properties of fluorinated multi-walled carbon nanotube/bismaleimide/cyanate resin nanocomposites. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 33, p. 1182–1186, 2017.

LIAO, J. ZHI; TAN, M. J.; SRIDHAR, I. Spark plasma sintered multi-wall carbon nanotube reinforced aluminum matrix composites. **Materials and Design**, v. 31, n. SUPPL. 1, p. S96–S100, 2010.

LIU, J. et al. Improved structural homogeneity and mechanical properties of nanoparticles reinforced Al composites after orthogonal thermomechanical processes. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 767, p. 293–301, 2018.

LIU, K. Y.; LI, J. S.; WAN, J.; YAN, Q.; KONDOH, K.; SHEN, J.; LI, S.; CHEN, B. Sintering-free fabrication of high-strength titanium matrix composites reinforced with carbon nanotubes. **Carbon**, v. 197, p. 412–424, 2022.

LIU, X. et al. Microstructure evolution and mechanical properties of carbon nanotubes reinforced Al matrix composites. **Materials Characterization**, v. 133, n. May, p. 122–132, 2017a.

LIU, Z. Y. et al. Fabrication of CNT / Al composites with low damage to CNTs by a novel solution-assisted wet mixing combined with powder metallurgy processing. **Materials and Design**, v. 97, p. 424–430, 2016.

LIU, Z. Y. et al. Modelling of carbon nanotube dispersion and strengthening mechanisms in Al matrix composites prepared by high energy ball milling-powder metallurgy method. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 94, p. 189–198, 2017b.

LIU, Z. Y. et al. Tensile strength and electrical conductivity of carbon nanotube reinforced aluminum matrix composites fabricated by powder metallurgy combined with friction stir processing. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 30, n. 7, p. 649–655, 2014.

MA, Kaka et al. Mechanical behavior and strengthening mechanisms in ultrafine grain precipitation-strengthened aluminum alloy. **Acta Materialia**, v. 62, n. 1, p. 141–155, 2014.

MAZZER, E. M. **AA7050 RECICLADA POR CONFORMAÇÃO POR SPRAY E EXTRUSÃO**. Dissertação de mestrado. 105pp. f. Universidade Federal de São Carlos, 2013.

MAZZER, E. M. et al. Microstructure evolution and mechanical properties of Al-Zn-Mg-Cu alloy reprocessed by spray-forming and heat treated at peak aged condition. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 579, p. 169–173, 2013b.

MAZZER, E. M. et al. Microstructure study of Al 7050 alloy reprocessed by spray forming and hot-extrusion and aged at 121 C. **Intermetallics**, v. 43, p. 182–187, 2013a.

MENG, X. et al. Synergistic effect of CNTs reinforcement and precipitation hardening in in-situ CNTs/Al – Cu composites. **Materials Science & Engineering A**, v. 633, p. 103–111, 2015.

MOGHADAM, A. D. et al. Mechanical and tribological properties of self-lubricating metal matrix nanocomposites reinforced by carbon nanotubes (CNTs) and graphene - A review. **Composites Part B**, v. 77, p. 402–420, 2015.

MUNIR, Khurram S.; LI, Yuncang; LIANG, Daniel; QIAN, Ma; XU, Wei; WEN, Cuie. Effect of dispersion method on the deterioration , interfacial interactions and re-agglomeration of carbon nanotubes in titanium metal matrix composites. **Materials and Design Design**, v. 88, p. 138–148, 2015.

MUNIR, Khurram S.; LI, Yuncang; QIAN, Ma; WEN, Cuie. Identifying and understanding the effect of milling energy on the synthesis of carbon nanotubes reinforced titanium metal matrix composites. **Carbon**, v. 99, p. 384–397, 2016.

NAI, M. H.; WEI, J.; GUPTA, M. Interface tailoring to enhance mechanical properties of carbon nanotube reinforced magnesium composites. **Materials and Design**, v. 60, p. 490–495, 2014.

NAM, D. H. et al. Effect of CNTs on precipitation hardening behavior of CNT / Al – Cu composites. **Carbon**, v. 50, n. 13, p. 4809–4814, 2012.

NAYAN, N. et al. Calorimetric study on mechanically milled aluminum and multiwall carbon nanotube composites. **Materials Characterization**, v. 62, n. 11, p. 1087–1093, 2011.

NGUYEN, J. et al. Mechanical behavior of ultrafine-grained Ni-carbon nanotube composite. **Journal of Materials Science**, v. 49, n. 5, p. 2070–2077, 2014.

NIE, J. H. et al. Aluminum matrix composites reinforced by molybdenum-coated carbon nanotubes. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 18, n. 6, p. 695–702, 2011.

NIE, J. H. et al. Fabrication and thermal conductivity of copper matrix composites reinforced by tungsten-coated carbon nanotubes. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 19, n. 5, p. 446–452, 2012.

PARK, J. G.; KEUM, D. H.; LEE, Y. H. Strengthening mechanisms in carbon nanotube-reinforced aluminum composites. **Carbon**, v. 95, p. 690–698, 2015.

PARK, M. et al. Improved binding between copper and carbon nanotubes in a composite using oxygen-containing functional groups. **Carbon**, v. 49, p. 811–818, 2011.

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

PÉREZ-BUSTAMANTE, R. et al. Wear behavior in Al2024-CNTs composites synthesized by mechanical alloying. **Wear**, v. 292–293, p. 169–175, 2012.

PUROHIT, R. et al. Carbon Nanotubes and Their Growth Methods. **Procedia Materials Science**, v. 6, p. 716–728, 2014.

RATHER, S. U.; NAHM, K. S. Hydrogen uptake of high-energy ball milled nickel-multiwalled carbon nanotube composites. **Materials Research Bulletin**, v. 49, n. 1, p. 525–530, 2014.

RATHINAVEL, S.; PRIYADHARSHINI, K.; PANDA, DHANANJAYA. A review on carbon nanotube: An overview of synthesis, properties, functionalization, characterization, and the application. **Materials Science and Engineering: B**, v. 268,

115095, 2021.

RAVIATHUL BASARIYA, M.; SRIVASTAVA, V. C.; MUKHOPADHYAY, N. K. Microstructural characteristics and mechanical properties of carbon nanotube reinforced aluminum alloy composites produced by ball milling. **Materials and Design**, v. 64, p. 542–549, 2014.

REED-HILL, R. E. **Physical Metallurgy Principles**. Second Edition. [s.l.] Litton Educational Publishing, 1973.

RIKHTEGAR, F.; SHABESTARI, S. G.; SAGHAFIAN, H. Microstructural evaluation and mechanical properties of Al-CNT nanocomposites produced by different processing methods. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 723, p. 633–641, 2017.

ROMETSCH, P. A.; ZHANG, Y.; KNIGHT, S. Heat treatment of 7xxx series aluminium alloys - Some recent developments. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 24, p. 2003–2017, 2014.

SABINO, Fernando. **O Encontro Mercado**. 103ª edição- Rio de Janeiro: Record, 2022. 336p.

SAITO, R. et al. Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes. **Advances in Physics**, v. 60, n. 3, p. 413–550, 2011.

SALAMA, E. I.; ABBAS, A.; ESAWI, A. M. K. Preparation and properties of dual-matrix carbon nanotube-reinforced aluminum composites. **Composites Part A**, v. 99, p. 84–93, 2017.

SEO, H. Y. et al. A Hot Extrusion Process without Sintering by Applying MWCNTs/Al6061 Composites. **Metals**, v. 8, n. 3, p. 1–12, 2018.

SEO, H. Y. et al. Effect of compression process of MWCNT-reinforced al6061 powder on densification characteristics and its mechanical properties. **Metals**, v. 7, n. 10, 2017.

SEYED EBRAHIMI, S. H. et al. Investigation on microstructure and mechanical properties of Al / Al-Zn- Mg – Cu laminated composite fabricated by accumulative roll bonding (ARB) process. **Materials Science & Engineering A**, v. 718, p. 311–320, 2018.

SHA, G.; CEREZO, A. Early-stage precipitation in Al-Zn-Mg-Cu alloy (7050). **Acta Materialia**, v. 52, p. 4503–4516, 2004.

SHAH, K. A.; TALI, B. A. Synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapour deposition: A review on carbon sources, catalysts and substrates. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 41, p. 67–82, 2016.

SHANMUGAM, N. R.; PRASAD, S. Carbon Nanotubes: Synthesis and Characterization. In: **Nanopackaging**. Springer, Cham., Springer, 2018. p. 575–596.

SHARMA, M.; SHARMA, V. Investigation of Thermal Expansion and Physical Properties of Carbon Nanotube Reinforced Nanocrystalline Aluminum Nanocomposite. **Zeitschrift für Naturforschung Online**, v. 71, n. 2, p. 165–174, 2016.

SHIN, S. E.; CHOI, H. J.; BAE, D. H. Electrical and thermal conductivities of aluminum-based composites containing multi-walled carbon nanotubes. **Journal of Composite Materials**, v. 47, n. 18, p. 2249–2256, 2013.

SHU, W. X. et al. Tailored Mg and Cu contents affecting the microstructures and mechanical properties of high-strength Al-Zn-Mg-Cu alloys. **Materials Science & Engineering A**, v. 657, p. 269–283, 2016.

SIMÕES, Sónia; VIANA, Filomena; REIS, Marcos A. L.; VIEIRA, Manuel F. Aluminum and Nickel Matrix Composites Reinforced by CNTs: Dispersion/Mixture by Ultrasonication. **Metals**, v. 7, n. 279, p. 1–11, 2017.

SINGLA, D.; AMULYA, K.; MURTAZA, Q. CNT Reinforced Aluminium Matrix Composite-A Review. **Materials Today: Proceedings**, v. 2, p. 2886–2895, 2015.

SINGLA, D.; AMULYA, K.; MURTAZA, Q. CNT Reinforced Aluminium Matrix Composite-A Review. **Materials Today: Proceedings**, v. 2, p. 2886–2895, 2015.

STEIN, J. et al. Influence of the concentration and nature of carbon nanotubes on the mechanical properties of AA5083 aluminium alloy matrix composites. **Carbon**, v. 7, p. 44–52, 2014.

STEIN, J. et al. Mechanical reinforcement of a high-performance aluminium alloy AA5083 with homogeneously dispersed multi-walled carbon nanotubes. **Carbon**, p. 2264–2272, 2012.

SUÁREZ, S.; REINERT, L.; MÜCKLICH, F. Carbon Nanotube (CNT)-Reinforced Metal Matrix Bulk Composites: Manufacturing and Evaluation. **Diamond and Carbon Composites and Nanocomposites**, 2016.

SUAREZ, S.; LASSERRE, F.; SOLDERA, F.; PIPPAN, R.; MÜCKLICH, F. Microstructural thermal stability of CNT-reinforced composites processed by severe plastic deformation. **Materials Science and Engineering A**, v. 626, p. 122–127, 2015.

THOMAS, S.; UMASANKAR, V. Effect of MWCNT reinforcement on the precipitation-hardening behavior of AA2219. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 25, n. 1, p. 53–61, 2018.

THOMAS, S.; UMASANKAR, V. Review of Recent Progress in the Development and Properties of Aluminum Metal Matrix Composites Reinforced with Multiwalled Carbon Nanotube by Powder Metallurgy Route. **Materials Performance and Characterization**, v. 8, n. 3, p. 20180140, 2019.

THOSTENSON, E. T.; REN, Z.; CHOU, T.-W. Advances in the science and technology

of carbon nanotubes and their composites: a review. **Composites Science and Technology**, v. 61, p. 1899–1912, 2001.

TOKUNAGA, T.; KANEKO, K.; HORITA, Z. Production of aluminum-matrix carbon nanotube composite using high pressure torsion. **Materials Science and Engineering A**, v. 490, n. 1–2, p. 300–304, 2008.

TOOZANDEHJANI, M. et al. Carbon Nanotubes Reinforced Aluminum Matrix Composites - A Review of Processing Techniques. **Pertanika Journal of Scholarly Research Reviews**, v. 3, n. 1, p. 70–92, 2017.

TRINH, P. VAN et al. Microstructure, microhardness and thermal expansion of CNT/Al composites prepared by flake powder metallurgy. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 105, p. 126–137, 2018.

TU, J. F. et al. Laser synthesis of a copper-single-walled carbon nanotube nanocomposite via molecular-level mixing and non-equilibrium solidification. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 49, p. 11pp, 2016.

URIZA-VEGA, E. et al. Mechanical Behavior of Multiwalled Carbon Nanotube Reinforced 7075 Aluminum Alloy Composites Prepared by Mechanical Milling and Hot Extrusion. **Materials Research**, v. 22, n. 2, p. 1–9, 2019.

WANG, H. et al. Interface structure and properties of CNTs/Cu composites fabricated by electroless deposition and spark plasma sintering Interface structure and properties of CNTs / Cu composites fabricated by electroless deposition and spark plasma sintering. **Materials Research Express**, v. 5, p. 1–11, 2018.

WEI, H. et al. Towards strong and stiff carbon nanotube-reinforced high-strength aluminum alloy composites through a microlaminated architecture design. **Scripta Materialia**, v. 75, p. 30–33, 2014.

WONG, E.W.; SHEEHAN, P.E.; LIEBER, C.M. Nanobeam mechanics: Elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. **Science**, 1997, 277 (5334), 1971–1975.

WU, J. et al. Mechanical and thermal properties of carbon nanotube/aluminum composites consolidated by spark plasma sintering. **Materials and Design**, v. 41, p. 344–348, 2012.

XIE, Fanyou et al. A study of microstructure and microsegregation of aluminum 7050 alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 355, n. 1–2, p. 144–153, 2003.

XU, Da et al. Phase transformation and microstructure evolution of an ultra-high strength Al-Zn-Mg-Cu alloy during homogenization. **Materials Characterization**, v. 131, n. July, p. 285–297, 2017.

XU, R. et al. Back stress in strain hardening of carbon nanotube/aluminum composites.

Materials Research Letters, v. 6, n. 2, p. 113–120, 2018. a.

XU, R. et al. High-strength CNT/Al-Zn-Mg-Cu composites with improved ductility achieved by flake powder metallurgy via elemental alloying. **Composites Part A**, v. 111, p. 1–11, 2018. b.

XU, X. et al. Precipitation in an Al-Zn-Mg-Cu alloy during isothermal aging : Atomic-scale HAADF-STEM investigation. **Materials Science & Engineering A**, v. 691, p. 60–70, 2017.

YADAV, V.; HARIMKAR, S. P. Microstructure and properties of spark plasma sintered carbon nanotube reinforced aluminum matrix composites. **Advanced Engineering Materials**, v. 13, n. 12, p. 1128–1134, 2011.

YANG, X. et al. Effect of carbon nanotube (CNT) content on the properties of in-situ synthesis CNT reinforced Al composites. **Materials Science & Engineering A**, v. 660, p. 11–18, 2016.

YOO, S. J.; HAN, S. H.; KIM, W. J. Strength and strain hardening of aluminum matrix composites with randomly dispersed nanometer-length fragmented carbon nanotubes. **Scripta Materialia**, v. 68, p. 711–714, 2013.

YOON, E. Y. et al. Grain refinement and tensile strength of carbon nanotube-reinforced Cu matrix nanocomposites processed by high-pressure torsion. **Metals and Materials International**, v. 19, n. 5, p. 927–932, 2013.

YU, Z.; TAN, Z.; FAN, G.; XIONG, D.; GUO, Q.; LIN, R.; HU, L.; LI, Z.; ZHANG, Di. Effect of interfacial reaction on Young's modulus in CNT/Al nanocomposite: A quantitative analysis. **Materials Characterization**, v. 137, p. 84–90, 2018.

ZARE, H.; JAHEDI, M.; TOROGHINEJAD, M. R.; MERATIAN, M.; KNEZEVIC, M.. Microstructure and mechanical properties of carbon nanotubes reinforced aluminum matrix composites synthesized via equal-channel angular pressing. **Materials Science and Engineering A**, v. 670, p. 205–216, 2016.

ZHANG, H. B.; WANG, B.; ZHANG, Y. T.; LI, Y.; HE, J. L.; ZHANG, Y. F. Influence of aging treatment on the microstructure and mechanical properties of CNTs/7075 Al composites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 814, p. 152357, 2020.

ZHANG, X. et al. Regulation of interface between carbon nanotubes-aluminum and its strengthening effect in CNTs reinforced aluminum matrix nanocomposites. **Carbon**, v. 155, p. 686–696, 2019.

ZHANG, X.; et al. Microstructure and synergistic-strengthening efficiency of CNTs-SiCp dual-nano reinforcements in aluminum matrix composites. **Composites Part A**, v. 105, p. 87–96, 2018.

ZHANG, Y. et al. Development of continuous cooling precipitation diagrams for aluminium alloys AA7150 and AA7020. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 584, p. 581–589, 2014.

ZHANG, Y. **Quench Sensitivity of 7xxx Series Aluminium Alloys**. [s.l.] Monash University, 2014.

ZHAO, S. et al. Cu matrix composites reinforced with aligned carbon nanotubes: Mechanical, electrical and thermal properties. **Materials Science and Engineering A**, v. 675, p. 82–91, 2016.

ZHENG, G. W. et al. Natural aging behaviors and mechanisms of 7050 and 5A90 Al alloys : A comparative study. **Materials Science & Engineering A**, v. 718, p. 157–164, 2018.

ZHOU, W. et al. Effectively enhanced load transfer by interfacial reactions in multi-walled carbon nanotube reinforced Al matrix composites. **Acta Materialia**, v. 125, p. 369–376, 2017.

ZHOU, W. et al. In-situ characterization of interfacial shear strength in multi-walled carbon nanotube reinforced aluminum matrix composites. **Carbon**, v. 106, p. 37–47, 2016.

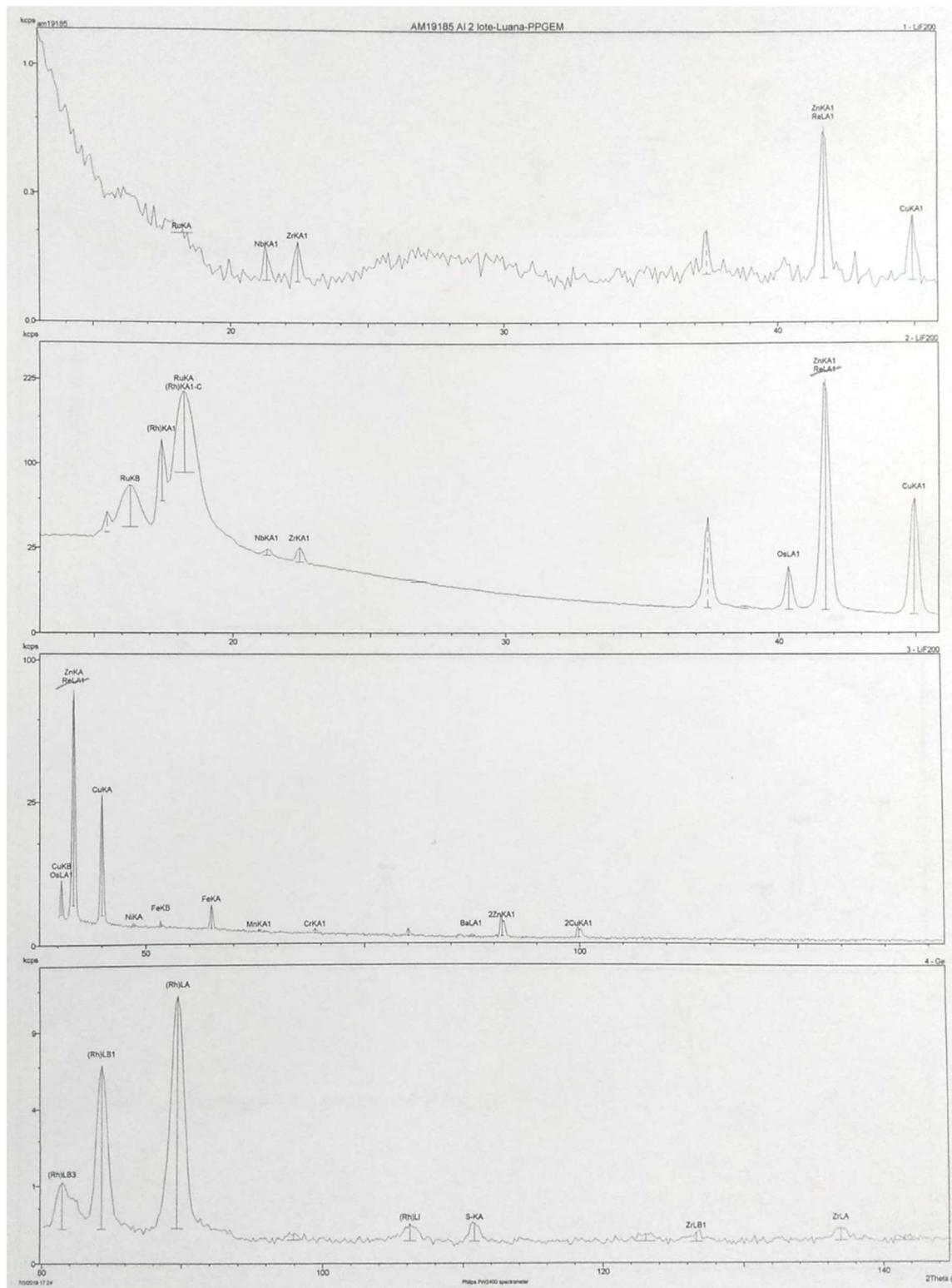
ZHU, X. et al. Effect of initial aluminum alloy particle size on the damage of carbon nanotubes during ball milling. **Materials**, v. 9, n. 3, 2016a.

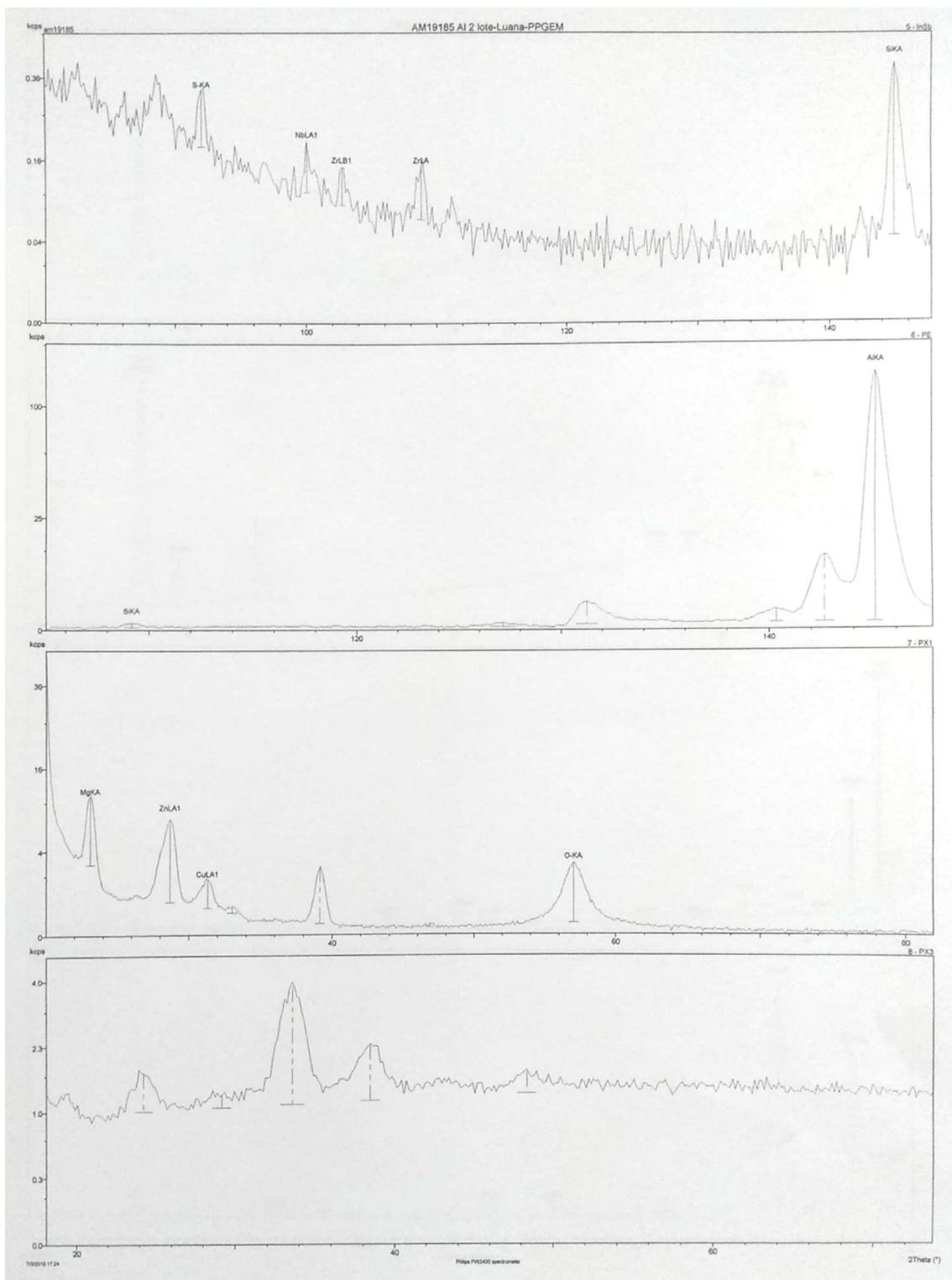
ZHU, X. et al. Fabrication of 2014 aluminum matrix composites reinforced with untreated and carboxyl-functionalized carbon nanotubes. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 674, p. 145–152, 2016b.

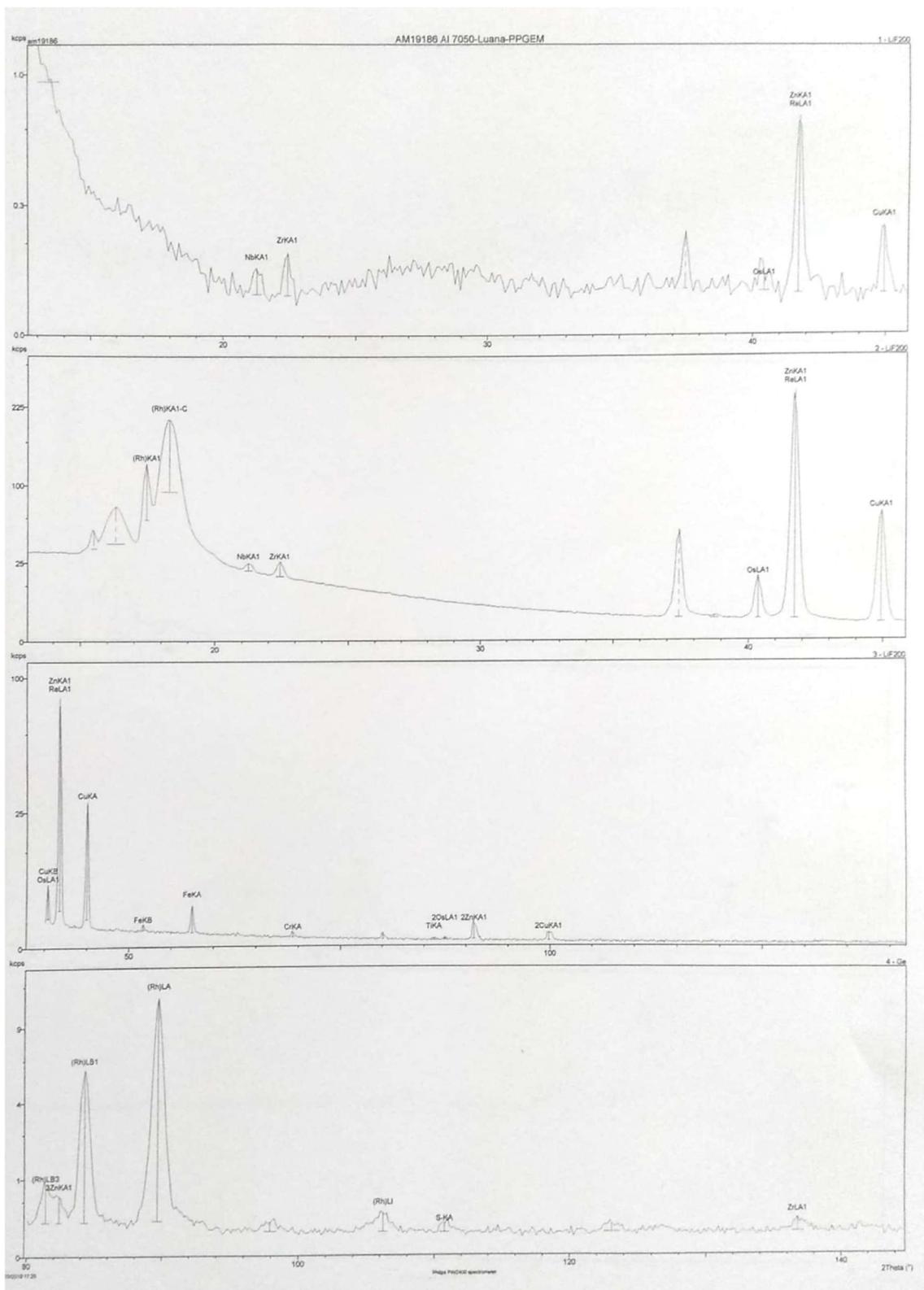
ZOU, X.; YAN, H.; CHEN, X. Evolution of second phases and mechanical properties of 7075 Al alloy processed by solution heat treatment. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 27, p. 2146–2155, 2017.

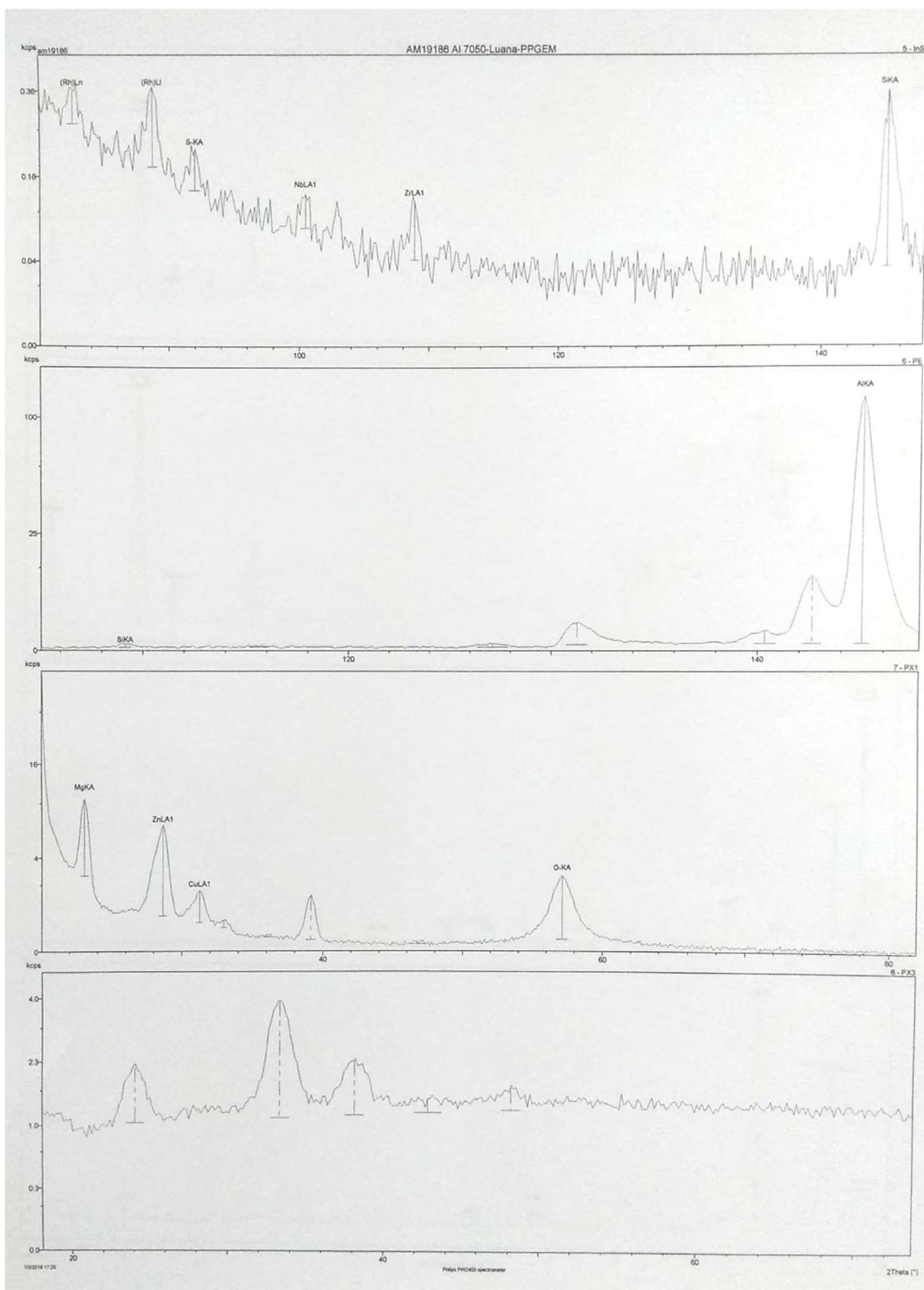
APÊNDICE A

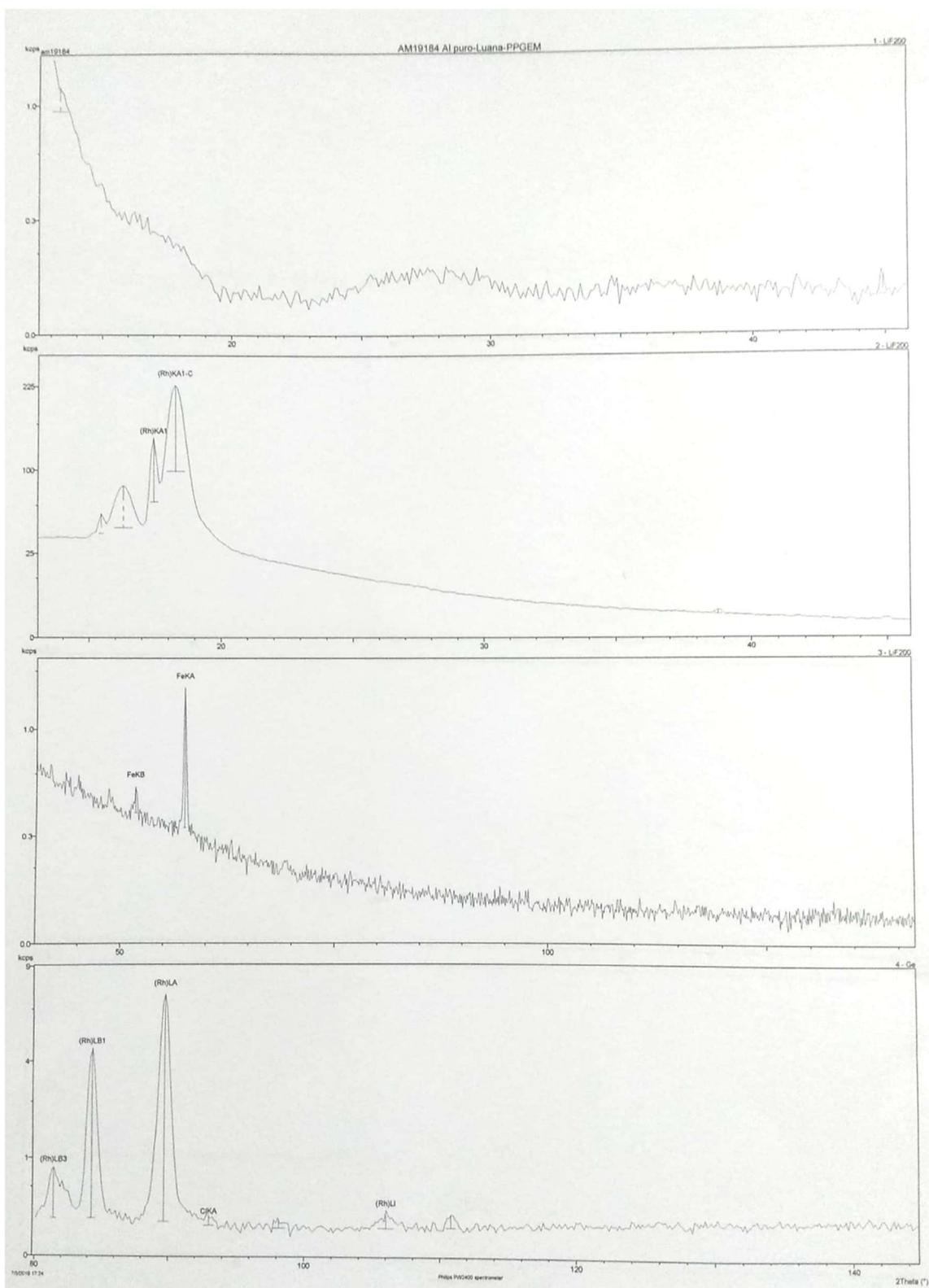
Resultados da análise de fluorescência de raios-x dos pós metálicos.

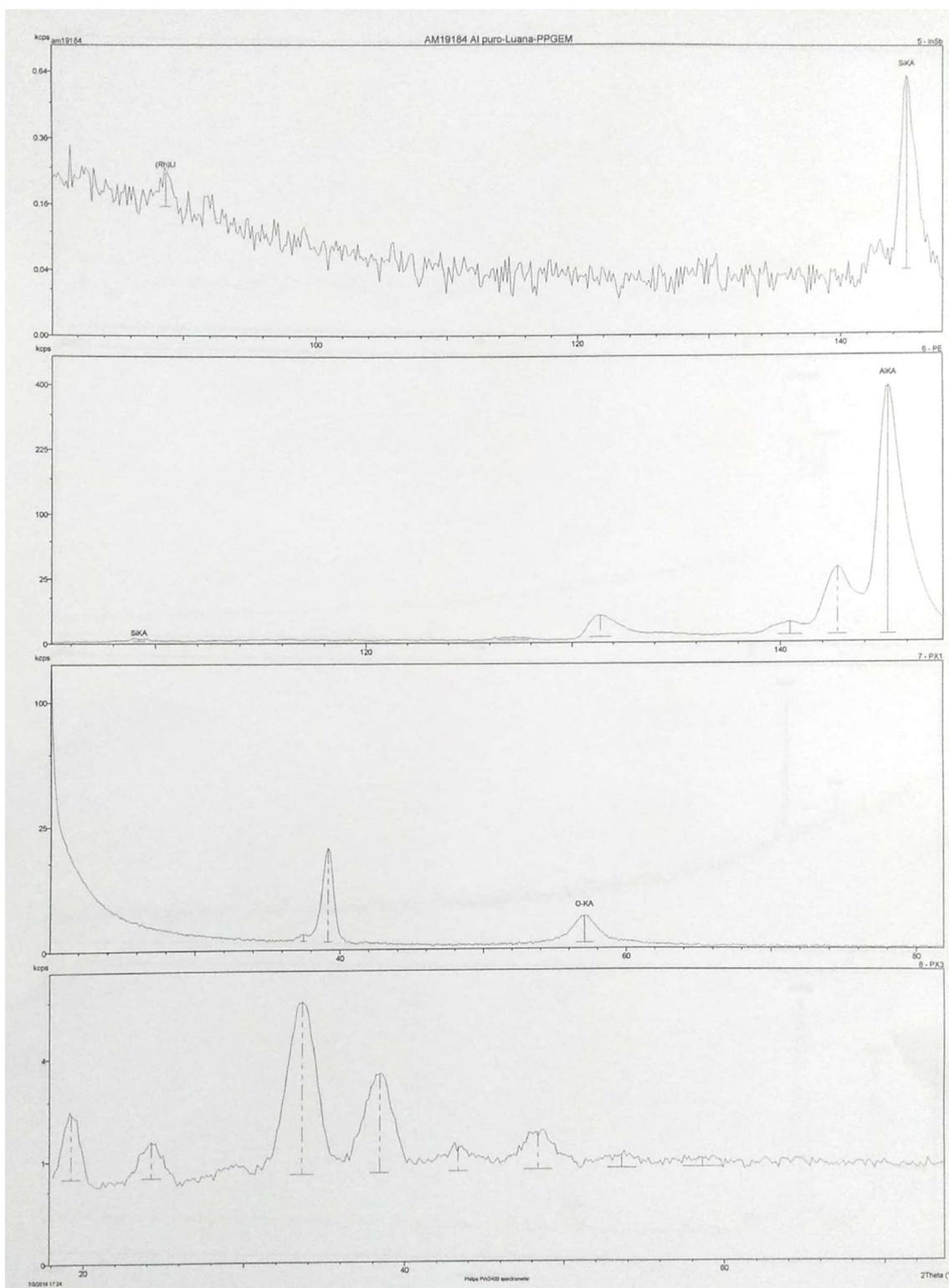


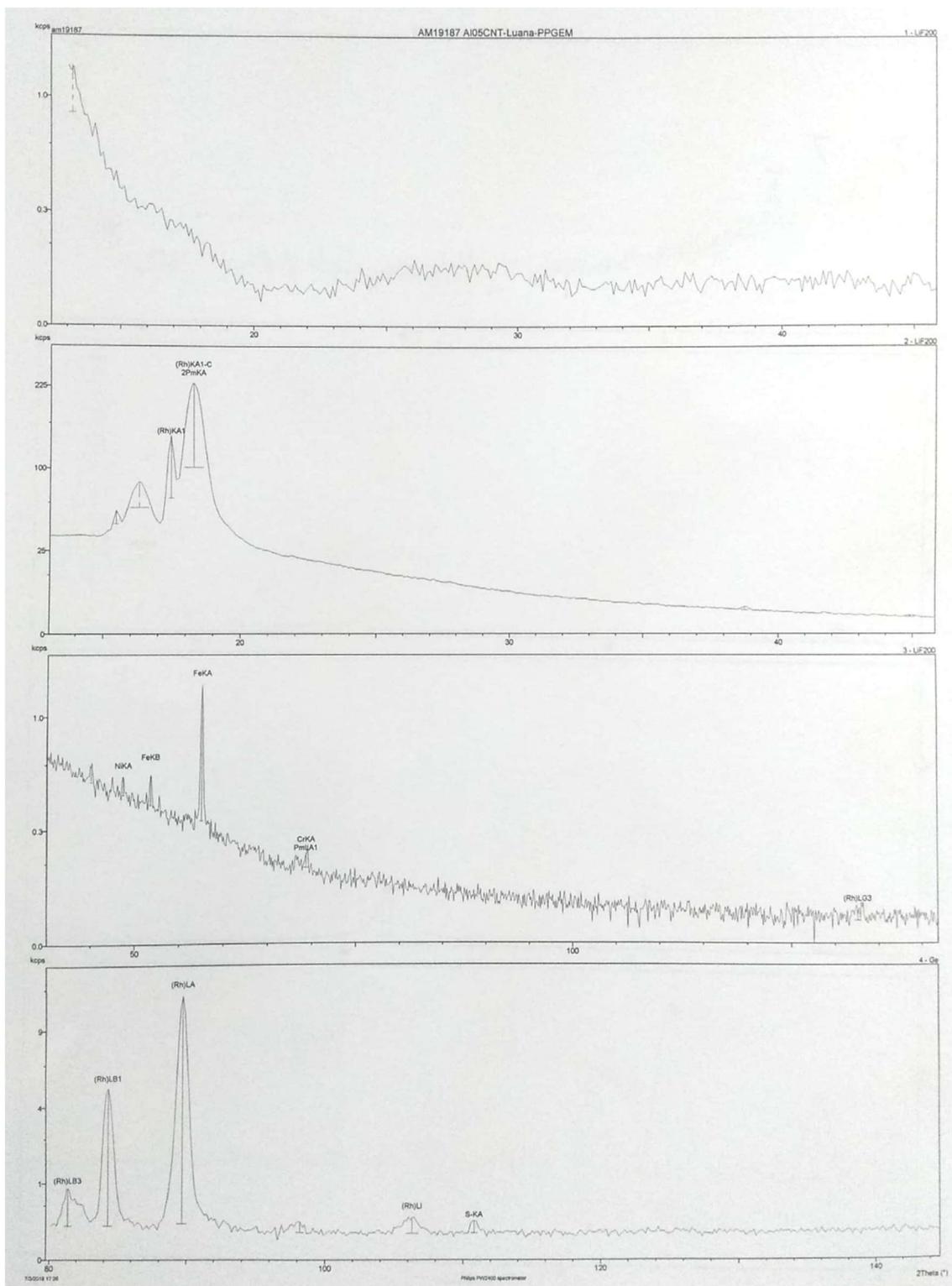


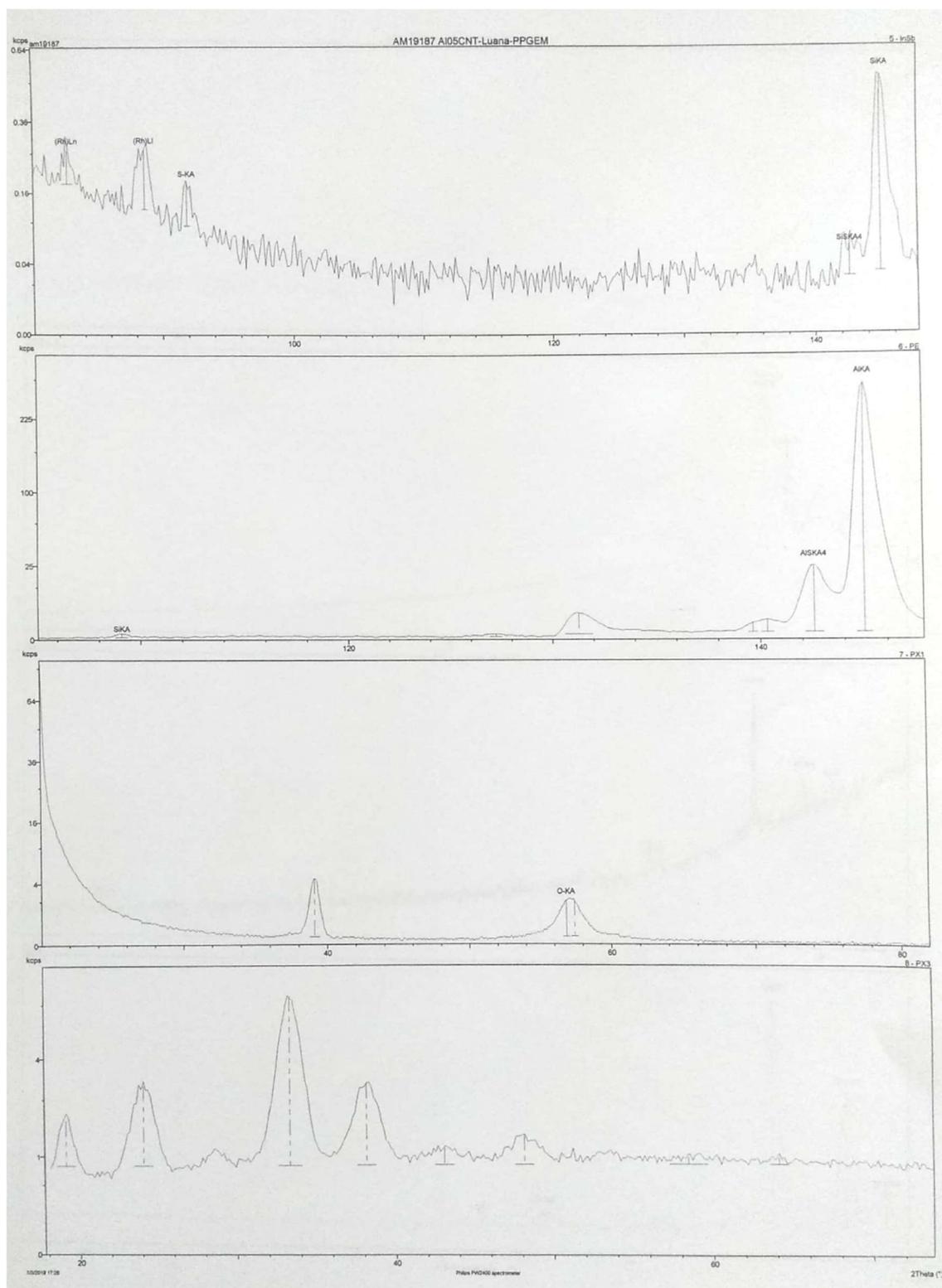












APÊNDICE B

Os resultados de EDS das amostras dos materiais citados ao longo do capítulo de resultados estão reunidos na tabela a seguir.

Material	Condição	Região	Elementos (em % massa)						
			Mg	Al	Fe	Cu	Zn	O	
Al puro	Extrudada	Matriz	-	98,6	-	-	-	1,4	
		Matriz AA7050	1,6	94,1	-	0,6	3,5	0,2	
0,5% CNT/AA7050	Extrudada	Fase 1	2,1	90,1	-	1,7	5,5	0,6	
		Fase 2	2,5	89,3	-	1,6	6	0,7	
		Matriz AA7050	2,5	93,6	0,6	0,7	2,7	-	
	Solubilizada	Fase 1	6	84,3	0,6	6,7	2,4	-	
		Geral	2,9	93,1	0,2	1,4	2,5	-	
		Envelhecida	Geral	3	90,9	0,5	1,5	4,1	
	20% (0,5% CNT/AA7050)/Al	Extrudada	Matriz Al	-	98,35	-	-	-	1,7
			AA7050 no Al	2,6	89,5	0,5	2,8	4,7	-
			Precipitado no AA7050	6,1	74,2	0,7	10,2	8,8	-
			Precipitado no AA7050	3,2	85,9	0,2	2,8	7,9	-
Solubilizada		Matriz Al	-	96,1	0,6	0,6	1	1,8	
		Precipitado na Matriz Al	0,5	98	1,9	0,5	5	1,6	
		Precipitado na Matriz Al	0,6	95,9	1,7	0,6	1,2	-	
		AA7050 no Al	2,4	90,7	0,6	2,3	4,1	-	
Pastilha solubilizada	Precipitado no AA7050	6,3	77,7	0,6	12,6	2,9	-		
	AA7050 no "poro"	2,3	92,3	0,3	1,2	4	-		
	Matriz Al	0,8	97,7	0,5	0,3	0,7	-		
	AA7050 no Al	2,6	92,5	0,4	1,6	2,8	-		
		Precipitado no AA7050	8	82,1	0,4	8,1	1,4	-	

Envelhecida	Matriz Al	1	94,6	0,4	0,3	0,7	3
	Precipitado na Matriz Al	0,9	93,8	1,7	0,4	0,3	2,9
	AA7050 no Al	1,6	95,1	0,3	0,8	1,4	0,9
	Precipitado no AA7050	5,6	86,2	0,4	6,1	1,8	-
Pastilha envelhecida	Precipitado no AA7050	8,7	73,7	0,7	14	2,9	-
	Precipitado no AA7050	7,4	79,5	0,5	10,5	2,2	-