

CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ DE ALUMÍNIO PRODUZIDOS POR PULVEROMETALURGIA

FRANCISCA DE ALMEIDA ROCHA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA

À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA DE MATERIAIS

PROFESSORA DOUTORA SÓNIA LUÍSA DOS SANTOS SIMÕES

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS DA
FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO

<i>CANDIDATO</i>	Francisca De Almeida Rocha	<i>Código</i>	201806262
<i>TÍTULO</i>	Caracterização De Nanocompósitos De Matriz De Alumínio Produzidos Por Pulverometalurgia		
<i>DATA</i>	25 de <u>Julho</u> de <u>2023</u>		
<i>LOCAL</i>	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto - Sala <u>F106</u> - <u>10:00</u> h		
<i>JÚRI</i>	<i>Presidente</i>	Professor Doutor Manuel Fernando Gonçalves Vieira	DEMM/FEUP
	<i>Arguente</i>	Professora Doutora Ana Maria Pires Pinto	DEM/UM
	<i>Orientador</i>	Professora Doutora Sónia Luísa dos Santos Simões	DEMM/FEUP

AGRADECIMENTOS

A presente dissertação de mestrado é o culminar de mais uma etapa da minha vida e é importante exprimir os meus sinceros agradecimentos a diversas pessoas que me ajudaram a alcançá-la.

Em primeiro lugar, uma palavra de agradecimento e apreço à minha orientadora, Professora Doutora Sónia Luísa dos Santos Simões, pela orientação, paciência e persistência, e pelo incansável apoio e sabedoria que foram um pilar essencial para a concretização deste trabalho.

Um especial agradecimento a todos os professores e colaboradores do Departamento de Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto com quem tive contacto durante estes 5 anos, pelos seus ensinamentos, e por todo o auxílio, apoio e compreensão.

Aos meus amigos, quero agradecer-lhes, pelo companheirismo, amizade, apoio incondicional e por todas as memórias magníficas.

Os últimos são os primeiro e, portanto, quero expressar, a minha mais sincera gratidão, à minha família pois sempre me apoiou nas minhas decisões, mesmo naquelas que menos compreendiam, e fez inúmeros sacrifícios para que eu pudesse hoje estar aqui.

O meu mais sincero obrigado, a todos.

RESUMO

A presente dissertação consiste no estudo de nanocompósitos de matriz de alumínio produzidos por pulverometalurgia, com o objetivo de avaliar a influência do tipo de reforço utilizado e a combinação destes, o efeito do teor de reforço adicionado, a influência do meio de dispersão dos pós com o reforço e a temperatura de sinterização dos nanocompósitos.

O alumínio apresenta um papel crucial na indústria automóvel e aeroespacial devido às suas excelentes propriedades mecânicas, térmicas e óticas. Deste modo, o desenvolvimento de ligas de alta resistência e nanocompósitos de matriz de alumínio, com foco nestas aplicações, tem vindo a aumentar.

A produção dos nanocompósitos iniciou-se com a dispersão dos reforços nos pós de alumínio ou de liga Al7075, por ultrassonicação em isopropanol ou etanol, seguida da compactação a frio com 550 MPa para os compósitos de liga Al7075 e com 300 MPa para os compósitos de alumínio, finalizada com a sinterização de 90 minutos a 620 °C para os compósitos de Al7075 e a 640 °C para os compósitos de alumínio. As amostras de liga Al7075 para estudo da influência da temperatura de sinterização foram sinterizadas a 500, 580, 610 e 620 °C. Foram produzidas amostras com diferentes teores de reforço, 1,0 % em volume de CNTs e 1,0 % ponderal de CNTs com 1,0 % ponderal de Al₂O₃, no caso dos compósitos de matriz de Al7075 e 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 % em volume de SiC e 1,0 % em volume de Al₂O₃, no caso dos compósitos de matriz de alumínio.

A caracterização foi obtida por microscopia ótica (MO), microscopia eletrónica de varrimento (MEV), espectroscopia de dispersão de energia (EDS), difração de eletrões retrodifundidos (EBSD), ensaios de microdureza Vickers (HV 0,01) e ensaios de tração.

A caracterização dos pós assim como dos reforços foi realizada antes da produção dos nanocompósitos. Os pós de Al7075 analisados antes e após o processo de ultrassonicação apresentaram um tamanho de partícula entre 2 e 20 μm e entre 2 e 13 μm , assim como um D₅₀ de 20,9 e 16,9 μm , respetivamente.

No caso dos compósitos de matriz de Al7075 reforçados com CNTs e CNTs com Al₂O₃ foram obtidas amostras com elevada quantidade de porosidades e ausência de ligações entre as partículas. Relativamente ao estudo da influência da temperatura de sinterização para a liga Al7075 apesar dos melhores resultados terem sido observados a 620 °C, a presença de porosidades e formação de ligações incompletas entre as partículas não permitiu afirmar que esta temperatura se trata da temperatura ótima do processo.

No caso dos compósitos de matriz de alumínio foram obtidas amostras densas com uma dispersão de reforço e porosidades aparentemente uniforme. Observou-se um aumento de aglomerados e poros com o aumento do teor em SiC. Os ensaios de microdureza Vickers evidenciaram um aumento da dureza com o aumento do teor de SiC adicionado, verificando-se o valor máximo de dureza ($42 \pm 4 \text{ HV}_{0,01}$) na amostra reforçada com 1,0 % em volume de SiC em isopropanol. Estes resultados revelaram que, de facto, o meio de dispersão influencia a microestrutura e as propriedades do compósito produzido.

A análise por EDS da amostra de Al reforçada com 1,0 % em volume de SiC em isopropanol caracterizou quimicamente as zonas elegidas confirmando a presença do reforço e de precipitados à base de ferro. Com a análise por EBSD foi possível o estudo da orientação cristalográfica dos grãos, e ainda, a densidade de fronteiras de ângulo (56,40 % de fronteiras de pequeno ângulo do total das fronteiras de grão), a densidade das deslocções geometricamente necessárias (valor médio de $1,5 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$) e o mapa de desorientação média de Kernel (KAM) onde se verificou gradiente de desorientação dentro dos grãos.

O ensaio de tração revelou valores superiores de resistência à tração, comprovando o efeito do reforço em compósitos de matriz de Al reforçados com 1,0 % em volume de SiC. No entanto, as replicabilidades dos ensaios mostram valores muito diferentes.

PALAVRAS-CHAVE

Nanocompósitos, pulverometalurgia, nanotubos de carbono, carboneto de silício, alumina, liga Al7075

ABSTRACT

The present dissertation consists in the study of aluminum matrix nanocomposites produced by powder metallurgy, to evaluate the influence of the type and combination of reinforcement used, the effect of the added reinforcement content, the influence of the dispersion of powders and reinforcement, and the sintering temperature of the nanocomposites.

Aluminum plays a crucial role in the automotive and aerospace industries due to its excellent mechanical, thermal, and optical properties. Thus, the development of high-strength alloys and aluminum matrix nanocomposites focusing on these applications is increasing.

The production of the nanocomposites started with the dispersion of the reinforcements in aluminum or Al7075 alloy powders by ultrasonication in isopropanol or ethanol, followed by cold compaction at 550 MPa for Al7075 alloy composites and at 300 MPa for aluminum composites, finalized with 90 minutes sintering at 620 °C for Al7075 composites and at 640 °C for Al composites. The Al7075 alloy samples for studying the influence of sintering temperature were sintered at 500, 580, 610 and 620 °C. Samples were produced with different reinforcement contents, 1.0 volume % of CNTs and 1.0 volume % of CNTs with 1.0 volume % of Al₂O₃ in the case of Al7075 matrix composites and 0.5, 1.0, 1.5 and 2.0 volume % of SiC and 1.0 volume % of Al₂O₃ in the case of aluminum matrix composites.

Characterization was obtained by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), backscattered electron diffraction (EBSD), Vickers microhardness tests (HV 0.01) and tensile tests.

Characterization of the powders as well as the reinforcements, was performed before the production of the nanocomposites. The Al7075 powders analyzed before and after the ultrasonication process showed a particle size between 2 and 20 μm and between 2 and 13 μm , as well as a D₅₀ of 20.9 and 16.9 μm respectively.

In the case of Al7075 matrix composites reinforced with CNTs and CNTs with Al₂O₃, samples with porosities and the absence of bonds between the particles were obtained. Regarding the study of the influence of the sintering temperature for Al7075 alloy, although the best results were observed at 620 °C, the presence of porosities and formation of incomplete bonds between the particles did not allow stating that this temperature is the optimal temperature of the process.

In the case of the aluminum matrix composites, dense samples were obtained with a uniform dispersion of reinforcement and porosities. An increase in agglomerates and pores was observed with increasing SiC content.

Vickers microhardness tests showed an increase in hardness with increasing content of SiC added, with the maximum value of hardness ($42 \pm 4 \text{ HV0.01}$) in the sample reinforced with 1.0 volume % of SiC in isopropanol. These results revealed that indeed the

dispersion medium influences the microstructure and properties of the produced composite.

EDS analysis of the Al sample reinforced with 1.0 volume % SiC in isopropanol chemically characterized the chosen zones, confirming the reinforcement and contamination presence. The EBSD analysis showed the grain crystallographic orientation, and, the density of angle boundaries (56.40 % small angle boundaries of the total grain boundaries), the density of geometrically required dislocations (average value of $1.5 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$) and the average Kernel misorientation map (KAM) where orientation gradient within the grains was found.

The tensile test revealed higher tensile strength values, proving the effect of reinforcement in Al matrix composites reinforced with 1.0 volume % SiC. However, the replicabilities of the tests show very different values.

KEYWORDS

Nanocomposites, powder metallurgy, carbon nanotubes, silicon carbonate, alumina, Al7075 alloy

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	iv
PALAVRAS-CHAVE	v
ABSTRACT	vi
KEYWORDS.....	vii
LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABELAS.....	x
ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xi
CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2. TIPOS DE REFORÇOS.....	3
2.1 ALUMINA	3
2.2 NANOTUBOS DE CARBONO	3
2.3 CARBONETO DE SILÍCIO	5
2.4 MECANISMOS DE REFORÇO	6
CAPÍTULO 3. NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ METÁLICA.....	8
3.1 NANOCOMPÓSITOS DE AL7075 REFORÇADOS COM CNTS	8
3.2 NANOCOMPÓSITOS DE ALUMÍNIO REFORÇADOS COM CNTS E Al_2O_3	11
3.3 NANOCOMPÓSITOS DE ALUMÍNIO REFORÇADOS COM SIC	12
CAPÍTULO 4. PULVEROMETALURGIA.....	15
CAPÍTULO 5. MATERIAL E MÉTODO EXPERIMENTAL.....	17
5.1 MATERIAL	17
5.2 MÉTODO EXPERIMENTAL	17
CAPÍTULO 6. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS.....	21
6.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS DE LIGA AL7075, Al_2O_3 E SIC.....	21
6.2 EFEITO DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO NA LIGA AL7075	23
6.3 EFEITO DA ADIÇÃO DE CNTS E DE Al_2O_3 NA LIGA AL7075.....	25
6.4 PRODUÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE ALUMÍNIO COM Al_2O_3	27
6.5 PRODUÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE ALUMÍNIO COM SIC	29
CAPÍTULO 7. CONCLUSÃO	38
BIBLIOGRAFIA	39

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Estruturas das diferentes fases possíveis da alumina: (A) γ - Al_2O_3 ; (B) α - Al_2O_3 ; (C) α - Al_2O_3 , adaptado de Diwan M.[44]. 3
- Figura 2** - Classificação dos CNTs com base nas extremidades (a) abertos e (b) fechados; com base no número de paredes (c) SWNT, (d) DWNT, e (e) MWCNT; e com base nas configurações cristalográficas, adaptado de Gupta N. [14]. 4
- Figura 3** - Diferentes estruturas de SiC. As esferas azuis maiores representam os átomos de Si, enquanto as esferas castanhas mais pequenas representam os átomos de C. Adaptado de Daviau K. [25]. 5
- Figura 4** - Contribuições do mecanismo de reforço em função da fração de volume para os tamanhos de partícula de 30 nm e 1 μm , adaptado de Bhoi N. [6]. 7
- Figura 5** - Imagens de MEV em modo de elétrons secundários de (a) CNTs. Compósitos de Al7075 reforçados com (b) 0,5, (c) 2,5 e (d) 5,0 % ponderal de CNTs. Imagens de MEV em modo de elétrons retrodifundidos da secção transversal da (e) liga Al7075, (f) compósito C CNT/Al7075, e (g) resultados DRX do Al7075 e dos seus compósitos. Adaptado de Cardoso-Lozano et. al [32]. 8
- Figura 6** - Imagens de MET de baixa ampliação do compósito 7075-1,0 % ponderal de MWCNT após 240 min de HEBM. (a) Estrutura de grão heterogênea (b) Nanotubos dispersos individualmente integrados na matriz de 7075. Imagens de campo claro HRTEM da secção transversal da tira extrudida do compósito 7075-1,0 % ponderal mostrando (c) MWCNTs integrados na matriz de alumínio 7075, (d) nanobastões de Al_4C_3 e (e) ampliação do Al_4C_3 /matriz mostrando as distâncias interplanares. Adaptado de Feijoo I. et al. [33]. 9
- Figura 7** - Imagens de MEV mostrando: a) aglomerados de MWCNTs misturados com partículas de Al7075 antes da ultrassonicação e b) MWNTCs dispersos nas partículas de Al7075 após o procedimento e secagem. Adaptado de Uriza-Veja et al. [34]. 10
- Figura 8** - Resultados de MEV de partículas como recebidas: (a) Al (a barra de escala é 50 μm) e (b) SiC (a barra de escala é 100 μm). Adaptado de Shaikh et al. [38]. 13
- Figura 9** - Imagens de MEV de Al puro e compósitos produzidos pelo processo de sinterização convencional: (a) Al puro, (b) Al-1% ponderal de SiC, (c) Al-3% ponderal de SiC, e (d) Al-5% ponderal de SiC. Adaptado de Shaikh et al. [38]. 13
- Figura 10** - O pó de alumínio após a mistura com nanopartículas de SiC: (a) Al-1,0 % ponderal de SiC; (b) Al-2,0 % ponderal de SiC; (c) Al-3,0 % ponderal de SiC. Adaptado de Zeng et. al [39]. 14
- Figura 11** - Distribuição dos diâmetros externos dos MWCNTs, nas condições como recebido e depois de diversos tempos de dispersão por US, adaptado de Simões, S.[45]. 16
- Figura 12** - Esquematização da composição dos nanocompósitos produzidos. 17
- Figura 13** - Esquema do processo de produção dos nanocompósitos por pulverometalurgia, adaptado de Carneiro, Í.[30]. 18
- Figura 14** - Esquematização dos provetes de tração produzidos (b - espessura, l - largura, L_t - comprimento total do provete, L_0 - zona útil do provete). 20
- Figura 15** - Pós de liga de Al7075 observados no MO, em (A) como recebido e em (B) após o processo de ultrassonicação. Em (C) tamanho das partículas para os pós de Al7075 como recebido e (D) após a ultrassonicação. 21

Figura 16 - Imagens de MEV dos pós de Al_2O_3 com diferentes ampliações, (A) aglomerado de pós de Al_2O_3 , (B) superfície de uma partícula de pó de Al_2O_3 .	22
Figura 17 - Imagens de MEV dos pós de SiC com diferentes ampliações, (A) aglomerado de pós de SiC dispersos em etanol, (B) ampliação dos aglomerados de pó de SiC disperso em etanol, (C) aglomerado de pós de SiC dispersos em isopropanol, (D) ampliação dos aglomerados de pó de SiC disperso em isopropanol.	23
Figura 18 - Microestruturas das amostras obtidas através da sinterização a diferentes temperaturas, (A) 580 °C, (B) 610 °C e (C) 620 °C, em MO.	25
Figura 19 - Microestruturas obtidas em MO dos compósitos de matriz de Al7075, em (A) reforçados com 1,0 % em volume de CNTs, em (B) reforçados com 1,0 % ponderal de CNTs e 1,0 % ponderal de Al_2O_3 . Em (C-D) microestruturas obtidas em MEV dos compósitos de matriz de Al7075 reforçados com 1,0 % em volume de CNTs.	26
Figura 20 - (A-B) Microestruturas obtidas em MEV dos compósitos de matriz de Al reforçados com 1,0 % em volume de Al_2O_3 . Em (C) resultados da análise EDS da amostra.	28
Figura 21 - Microestruturas das amostras de matriz de Al reforçadas com diferentes teores de SiC obtidas em MO, (A) amostra $B_{1,0\text{Eta}}$, (B) amostra $B_{1,0\text{Iso}}$, (C) amostra $B_{1,5}$, (D) amostra $B_{2,0}$.	30
Figura 22 - Quantificação da percentagem de poros e aglomerados nas amostras Al-SiC.	30
Figura 23 - Resultados dos ensaios de microdureza Vickers (HV 0,01) para as amostras de Al-SiC.	31
Figura 24 - Microestruturas da amostra $B_{1,0\text{Iso}}$ obtidas em MEV (A-C) e resultados da análise EDS das zonas selecionadas a vermelho (D).	33
Figura 25 - Resultados obtidos por EBSD para a amostra $B_{1,0\text{Iso}}$ (A) Mapa de orientação de grão (OIM), (B) Figuras de polo e (C) Figuras de polo inversas (IPF).	34
Figura 26 - Resultados obtidos por EBSD para a amostra $B_{1,0\text{Iso}}$. (A) Mapa de fronteiras de grão, (B) Mapa de desorientação média de Kernel (KAM), (C) Mapa de densidade de deslocações geometricamente necessárias (GNDs).	36
Figura 27 - Curvas de tensão-deformação para a matriz de alumínio reforçada com 1,00 %vol. De SiC em isopropanol e para a matriz de alumínio puro.	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química da liga de alumínio 7075 em % ponderal.	17
--	----

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A

AMCs Aluminium Matrix Composite / Compósitos de Matriz de Alumínio

C

CNTs Carbon nanotubes / Nanotubos de Carbono

D

DRX Difração de Raios-X

DSC Calorimetria diferencial de varrimento

E

EBSD Electron backscatter diffraction / Difração de elétrons retrodifundidos

EDS Energy-Dispersive Spectroscopy / Espectroscopia de dispersão de energia

G

GNDs Geometrically necessary dislocations / Deslocações geometricamente necessárias

H

HEBM High energy ball milling / Moagem de bolas de alta energia

HRTEM High-resolution transmission electron microscopy / Microscopia eletrónica de transmissão de alta resolução

I

IPF Inverse pole figures / Figuras de polo inversas

M

MA Mechanical alloying

MET Microscopia eletrónica de transmissão

MEV Microscopia eletrónica de varrimento

MMCs	Metal matrix composite / Compósitos de matriz metálica
MMNCs	Metal matrix nanocomposite / Nanocompósitos de matriz metálica
MWCNTs	Multi-walled carbon nanotubes/Nanotubos de carbono de parede múltipla
N	
NPs	Nanoparticles / Nanopartículas
R	
rpm	Rotações por minuto
RSSC	Reaction-sintered silicon carbide / Carboneto de silício sinterizado por reação
S	
SWCNTs	Single-walled carbon nanotubes / Nanotubos de carbono de parede simples
U	
US	Ultrasonication / Ultrassonicação

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

A investigação de novos materiais tem sido, ao longo das últimas décadas, um ponto fulcral para a adaptação aos requisitos em constante evolução. A indústria requer, cada vez mais, materiais com um desempenho mais fiável e rentável, contudo, mais leves e com elevada resistência mecânica (alta resistência específica), mais resistentes à corrosão e degradação ambiental [1, 2]. A inovação da nanotecnologia a nível de conceção, caracterização, produção e aplicação de estruturas e sistemas levou a uma drástica melhoria na compreensão dos nanomateriais, atravessando múltiplas áreas científicas e abrangendo uma ampla e divergente gama de materiais, equipamentos, processos, entre outros [3-5].

Os compósitos de matriz metálica (MMCs) podem combinar as melhores propriedades dos seus constituintes, como por exemplo, a ductilidade e tenacidade da matriz com a elevada resistência do reforço. Para uma melhoria significativa do desempenho do material e alcance pleno do seu potencial, é extremamente importante a seleção de uma matriz adequada assim como do reforço, tendo, para isso, em consideração as principais variáveis associadas [1, 6, 7]. Esta combinação proporciona propriedades superiores em comparação com materiais convencionais, tais como, elevada resistência ao desgaste, elevada rigidez em relação ao peso, elevada resistência à fratura e maior estabilidade térmica. Os MMCs são particularmente relevantes nas indústrias de transportes, militar, aeroespacial e nuclear [6-9]. Os nanocompósitos de matriz metálica (MMNCs) distinguem-se dos MMCs através das dimensões dos seus constituintes, uma vez que, por definição, pelo menos um deles deve apresentar dimensões nanométricas [3].

A gama de reforços que pode ser aplicada neste âmbito é cada vez maior dada a constante investigação desenvolvida sobre o tema. Atualmente, a variedade de reforços engloba, por exemplo, Al_2O_3 , nanotubos de carbono (CNTs), grafeno (GNP), SiC, TiC, TiN, ZrO_2 , entre outros.

A alumina (Al_2O_3) é um dos cerâmicos avançados mais utilizado a seguir ao carboneto de silício dada a conjugação de propriedades mecânicas, elétricas, térmicas e físico-químicas que apresenta. A sua resistência à corrosão, resistência ao desgaste, dureza e excelente compatibilidade interfacial com os outros constituintes da mistura são fatores que tornam este material promissor não só na indústria das ferramentas de corte como também a utilização como material de reforço [10-12].

Os nanotubos de carbono são nanoestruturas únicas com propriedades mecânicas, elétricas e térmicas igualmente notáveis. Consoante as suas dimensões, quiralidade e configuração cristalográfica, os nanotubos podem apresentar cerca de 5 vezes o módulo de elasticidade e cerca de 100 vezes a resistência à tração dos aços de alta resistência. Deste modo, são vistos de forma deveras promissora como nano-reforços para compósitos, dada a transferência das suas propriedades excecionais para o material base [3, 13, 14].

O carboneto de silício (SiC) é tido como um dos cerâmicos avançados com elevado interesse nas aplicações atuais. Estas partículas apresentam uma expansão térmica

relativamente baixa, alta condutividade térmica, elevada dureza e resistência à abrasão e corrosão, originando MMCs com distintas propriedades [8, 15, 16].

O alumínio e as suas ligas revelam um papel crucial na indústria automóvel e aeroespacial graças as suas excelentes propriedades e ao facto de ser um metal mais acessível do ponto de vista financeiro e de disponibilidade para a investigação e para a indústria. Desta forma, o desenvolvimento de ligas de alta resistência, com foco nestas aplicações, tem vindo a aumentar visto a importância de conjugar as suas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas com o prolongamento do tempo de vida útil para os componentes em questão [2, 7, 17]. Para além das propriedades evidenciadas pelo alumínio como baixa densidade, alta condutividade térmica e a elevada resistência mecânica acompanhada de baixa relação de peso, a liga Al7075, destaca-se pela sua fácil formabilidade e resistência à corrosão a altas temperaturas [6-9, 17]. Os compósitos de matriz de alumínio podem ser reforçados com diversos tipos de cerâmicos como Al_2O_3 , SiC, B_4C , TiC, ou com outros materiais como é o caso dos CNTs. Atualmente, a investigação de compósitos de matriz de alumínio (AMCs) visiona expandir não só os limites do comportamento mecânico, mas também, do comportamento tribológico, térmico e químico destes compósitos [2, 6, 7, 18, 19].

A produção de AMCs consegue-se através de diferentes métodos tais como a fundição sob pressão, fundição por agitação, moagem mecânica e pulverometalurgia, podendo ser agrupados em diversas categorias, evidenciando-se os processos no estado líquido e os processos no estado sólido. A seleção do método de fabrico depende de fatores como a matriz e o reforço pretendido. A pulverometalurgia salienta-se das demais pela baixa temperatura de processamento que evita a formação de fases indesejadas entre a matriz e o reforço e, a dispersão mais homogênea das partículas de reforço na matriz [7, 9, 19].

O presente trabalho tem como objetivo produzir e caracterizar nanocompósitos de matriz de alumínio reforçados com CNTs, Al_2O_3 e SiC. As amostras produzidas através do processo de pulverometalurgia permitirão o estudo da influência do teor de reforço inserido, o efeito da combinação de reforços, a influência do meio de dispersão dos pós com reforço e a temperatura de sinterização dos nanocompósitos.

CAPÍTULO 2. TIPOS DE REFORÇOS

O tipo de reforço utilizado varia de acordo com os requisitos do componente e do processo. Atualmente, a variedade de reforços disponível é vasta encontrando-se, por exemplo, Al_2O_3 , CNTs, GNP, TiC, SiC, ZrO_2 , entre outros. Os reforços apresentam diversas formas e dimensões, tais como, partículas, fibras curtas e longas e folhas 2D [6, 20].

2.1 Alumina

A alumina pode ser encontrada em diferentes formas alotrópicas como α , δ , γ e η , sendo α -alumina a forma termodinamicamente estável, ilustradas na figura 1.

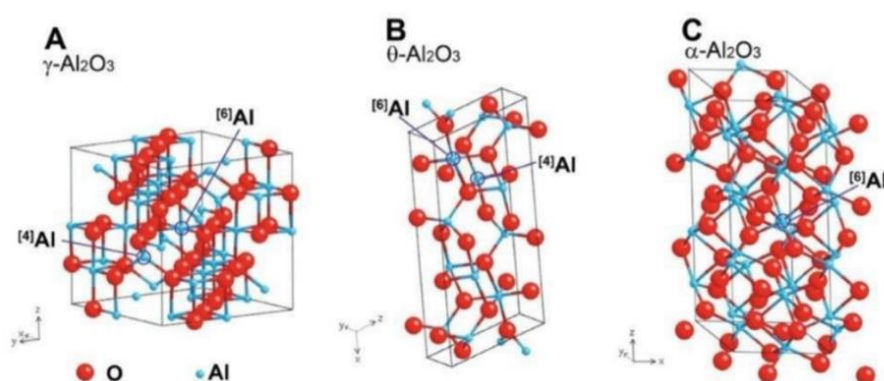


Figura 1 - Estruturas das diferentes fases possíveis da alumina: (A) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; (B) $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$; (C) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, adaptado de Diwan M.[44].

Atualmente a alumina é associada a outros tipos de reforços para otimização das propriedades na produção dos nanocompósitos. Este material apresenta uma panóplia de propriedades excelentes como é o caso da resistência ao desgaste e à corrosão, elevada dureza, refratariedade e condutividade térmica que aliadas aos invulgarmente baixos custos de matéria-prima e produção destacam este material a nível industrial quando comparado com pós finos de elevada pureza de cerâmicos avançados (SiC, ZrO_2 , etc.) notoriamente mais dispendiosos. A sua relevância é também significativa no campo biomédico dada a elevada inércia química e excelente biocompatibilidade que impulsionam a sua aplicação em objetos aplicados no corpo humano [3, 4, 10, 12, 21].

O estudo das propriedades tribológicas revela que a taxa de desgaste da alumina diminui com o aumento de certas propriedades importantes do material como a dureza, a tenacidade e a resistência, ou com a diminuição do tamanho de grão e da porosidade [21].

2.2 Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono são estruturas cilíndricas alongadas que consistem em folhas enroladas de malha hexagonal planar de átomos de carbono designadas de grafeno. Os CNTs podem ser classificados com base em diversos fatores, como ilustrado na figura

2, como é o caso do seu comprimento - longo ou curto; da sua parede - simples, dupla ou múltipla, de acordo com o número de camadas cilíndricas concêntricas na sua estrutura e das suas extremidades - abertas ou fechadas. Estes podem ainda ser classificados consoante as suas configurações cristalográficas - quiral, *zig-zag* e *armchair*, dependendo de como a folha de grafeno é enrolada [14, 20, 22, 23].

Os nanotubos de carbono de parede simples (SWCNTs) apresentam um vetor quiral, descrito pelos índices (n,m) que afeta as suas propriedades, como por exemplo, as propriedades elétricas. Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) consistem num conjunto de cilindros concêntricos de SWCNTs com diferentes diâmetros e quiralidades. Esta configuração permite que as paredes externas protejam a zona interna de interações químicas melhorando a resistência à tração em comparação com os SWCNTs [6, 14, 18, 22, 23].

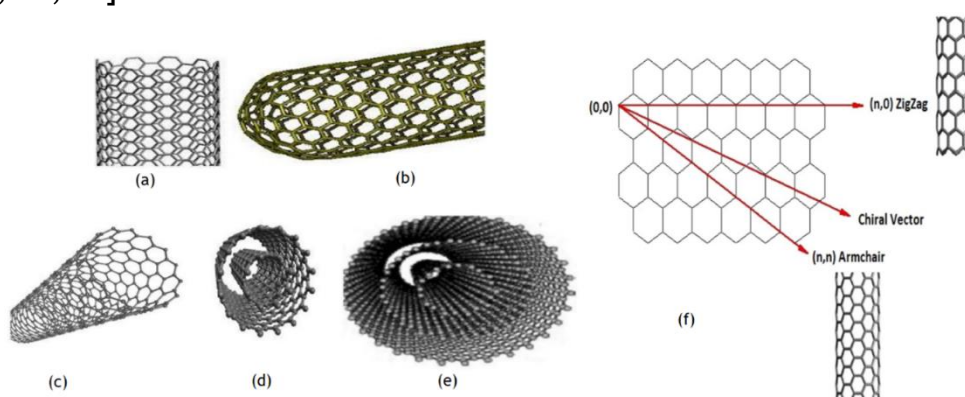


Figura 2 - Classificação dos CNTs com base nas extremidades (a) abertos e (b) fechados; com base no número de paredes (c) SWNT, (d) DWNT, e (e) MWCNT; e com base nas configurações cristalográficas, adaptado de Gupta N. [14].

Uma das propriedades apresentada pelos CNTs é a sua inércia química conferida pela ausência de ligações livres. Esta situação torna-se vantajosa em aplicações biológicas, contudo, problemática na interação dos CNTs com outros materiais [14, 24].

Outra adversidade é observada quando o tamanho do pó metálico é significativamente maior que o tamanho dos nanotubos de carbonos, uma vez que a sua distribuição de forma homogênea é difícil de conseguir. Deste modo, a reação interfacial entre os nanotubos e a matriz metálica pode ser insuficiente resultando na deterioração das propriedades dos compósitos. Conclui-se, assim, que deve ser garantida, por processos de funcionalização e dispersão, a distribuição homogênea dos CNTs para evitar a formação de aglomerados que incapacitam a transferência de cargas tornando inapto o efeito de reforço. Um dos possíveis métodos de funcionalização consiste na inserção de grupos funcionais, nas paredes laterais ou extremidades dos CNTs, que permitem modificar propriedades físico-químicas como a solubilidade e a reatividade do material [3, 5, 13, 14, 24].

2.3 Carboneto de Silício

O carboneto de silício é um semicondutor duro e refratário, conhecido pelo seu polimorfismo, isto é, pelas diferentes estruturas cristalinas capaz de adotar, que variam dimensionalmente em consequência da sequência de empilhamento sem modificação da composição química. Na figura 3, observam-se as estruturas cúbica, hexagonal e romboédrica possíveis para o SiC, sendo que cada uma destas estruturas exibe propriedades mecânicas, óticas, elétricas e térmicas únicas [10, 20, 25, 26].

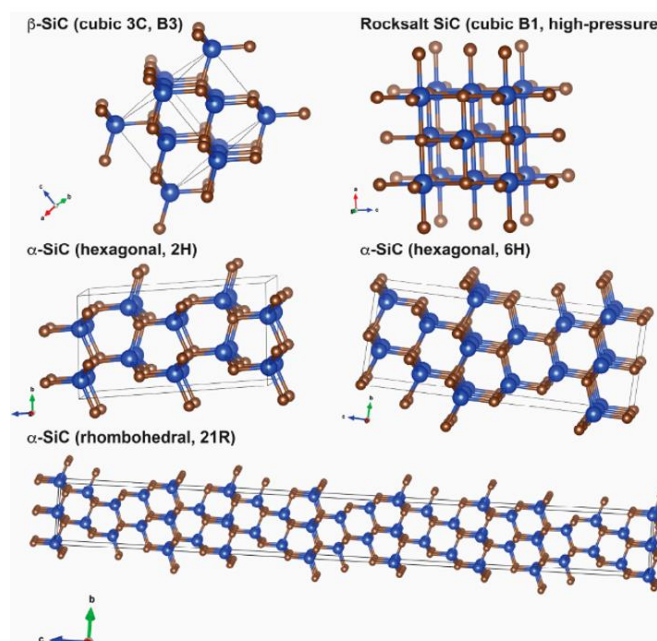


Figura 3 - Diferentes estruturas de SiC. As esferas azuis maiores representam os átomos de Si, enquanto as esferas castanhas mais pequenas representam os átomos de C. Adaptado de Daviau K. [25].

A combinação das suas propriedades mecânicas, como resistência a elevadas temperaturas, resistência ao choque térmico, resistência ao desgaste e ainda uma baixa densidade, com as suas propriedades tribológicas, torna o SiC um cerâmico avançado de alta qualidade aplicado como abrasivo, refratário e semicondutor eletrónico [10, 20, 26, 27].

A significativa resistência à corrosão que este material apresenta deve-se à formação de uma película superficial robusta de SiO_2 que oferece proteção até elevadas temperaturas, entre 1500 e 1850 °C, consoante o período de exposição [26, 27].

Diferentes autores observaram que o coeficiente de fricção e a perda de desgaste diminui linearmente com o aumento de % ponderal de SiC, assim como a densidade do material diminui com essa percentagem devido ao aumento de defeitos [10, 28, 29].

O fabrico do carboneto de silício revela ser um processo complexo e dispendioso devido às elevadas temperaturas exigidas assim como atmosferas redutoras ou inertes. O SiC Sinterizado por Reação (RSSC) é uma alternativa significativamente vantajosa em relação ao SiC puro uma vez que utiliza matérias-primas mais baratas e apresenta somente uma reduzida penalização na dureza [27].

2.4 Mecanismos de Reforço

A adição de reforços às matrizes metálicas proporciona uma melhoria significativa nas propriedades através da ação simultânea de diferentes mecanismos de reforço. Focalizando no universo dos MMNCs, os mecanismos mais discutidos na bibliografia são: (1) transferência de carga, (2) endurecimento por tamanho de grão, (3) endurecimento por partículas de segunda fase e (4) aumento da densidade de deslocamentos e pelo mecanismo de Orowan. Outros mecanismos podem ser observados em situações particulares consequentes do material que constitui a matriz [6, 20, 30].

A transferência de carga, como a própria designação indica, consiste na transferência da carga aplicada entre a matriz e o reforço, melhorando assim, as propriedades do nanocompósito [6, 20, 30].

A adição de reforço pode provocar uma redução de tamanho de grão que consequentemente aumenta a resistência da matriz. Quando as partículas adicionadas se localizam nas fronteiras de grão, a mobilidade pode ser significativamente afetada, retardando ou até mesmo estagnando o crescimento do grão. Desta forma, o aumento da fração volúmica de partículas de reforço, desde que evidentemente dispersas, resulta na diminuição do tamanho de grão. Esta diminuição no tamanho de grão leva a um aumento da área de fronteira de grão que, por conseguinte, aumenta a resistência à deformação plástica. Este mecanismo é demonstrado pela equação de Hall-Petch, que correlaciona inversamente a tensão limite de elasticidade com o tamanho médio de grão. Esta equação verifica-se para tamanhos de grão acima de 10 nm, abaixo de um tamanho crítico de grão pode observar-se o efeito inverso de Hall-Petch, com uma relação oposta, atribuída à elevada relação entre a interface e o volume que caracteriza os metais nanocristalinos [6, 20, 30].

O endurecimento por segunda fase ocorre quando o reforço adicionado à matriz reage quimicamente com a mesma originando a formação de uma segunda fase. Algumas das investigações realizadas neste âmbito inferem a possibilidade de as partículas de segunda fase formadas representarem obstáculos ao movimento das deslocamentos e melhorarem a ligação interfacial do reforço com a matriz, intensificando o efeito do mecanismo de transferência de carga e, por sua vez, a eficácia de reforço da matriz [6, 20, 30].

O mecanismo de reforço por aumento da densidade de deslocamentos e pelo mecanismo de Orowan ocorre quando as partículas de reforço vão interagir com o movimento das deslocamentos, levando a deslocação a curvar-se para prosseguir o seu percurso originando um pequeno anel de deslocação em torno do obstáculo, esta situação força o aumento de tensão. Quanto menor a dimensão das partículas ($<1 \mu\text{m}$) maior a contribuição para o aumento da resistência mecânica. O aumento da densidade de deslocamentos deve-se à grande diferença do coeficiente de expansão térmica entre a matriz e o reforço gerando tensões residuais que provocam o aumento da resistência [6, 20, 30].

Através da análise da figura 4 observa-se que os mecanismos de reforço são mais significativos para a escala nanométrica quando comparados com a escala micrométrica. De mencionar que os resultados não consideram o efeito da aglomeração das partículas de reforço e o crescimento dos grãos, e variam de acordo com as condições experimentais [6].

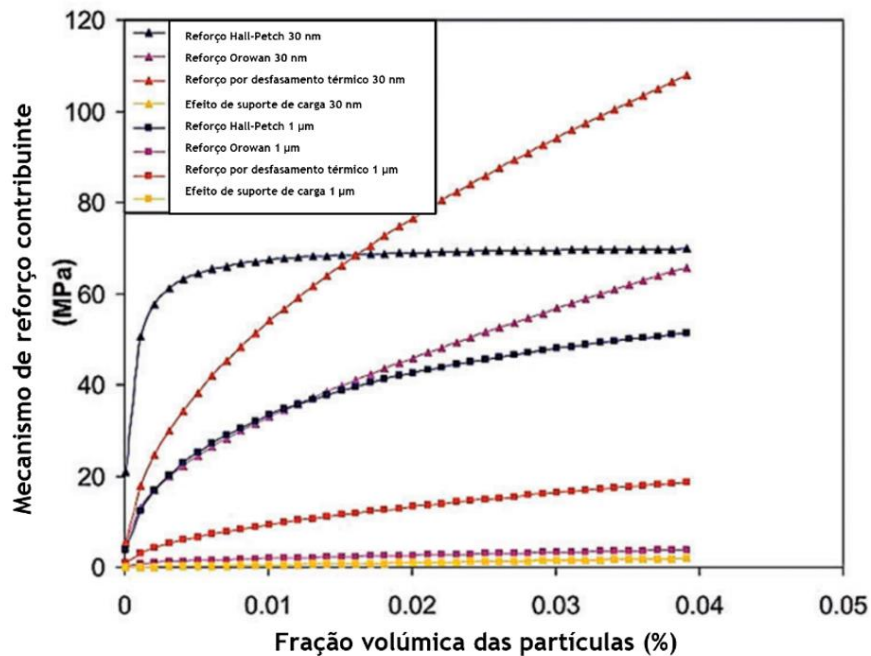


Figura 4 - Contribuições do mecanismo de reforço em função da fração de volume para os tamanhos de partícula de 30 nm e 1 µm, adaptado de Bhoi N. [6].

CAPÍTULO 3. NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ METÁLICA

Os setores tecnológicos e industriais encontram-se em constante modernização requerendo uma incessante evolução dos materiais. Os nanomateriais surgiram como forma de satisfazer estas necessidades.

Os nanocompósitos podem ser classificados pelo material da matriz em poliméricos, metálicos ou cerâmicos. As ligas de alumínio enfatizam-se neste contexto dado as suas excelentes propriedades combinadas com reforços produzirem AMCs com propriedades mecânicas, elétricas e térmicas excepcionais para o setor aeroespacial e automóvel [3, 20, 31].

3.1 Nanocompósitos de Al7075 Reforçados com CNTs

Os nanocompósitos de matriz de Al7075 reforçados com CNTs têm sido investigados por alguns autores. Os principais fatores estudados aparentam ser o efeito do teor de CNTs, o tipo de CNTs utilizado e a influência dos parâmetros de processo, nas propriedades microestruturais, mecânicas e tribológicas dos nanocompósitos.

Cardoso-Lozano *et al.* [32] investigaram os compósitos de matriz Al7075 reforçados com nanopartículas de alumina e CNTs produzidos através de pulverometalurgia e *mechanical alloying* (MA). Os compósitos apresentam 0,5, 2,5 e 5,0 % ponderal de alumina ou CNTs. O tempo de moagem foi de 300 min sendo utilizado metanol como agente de controlo do processo e aplicada uma atmosfera inerte de árgon. A caracterização microestrutural foi obtida com recurso a microscopia eletrónica de varrimento (MEV) e difração de raios-X (DRX). A evolução do tamanho das partículas dos pós em função da concentração de CNTs pode ser observada na figura 5, notando-se uma redução do

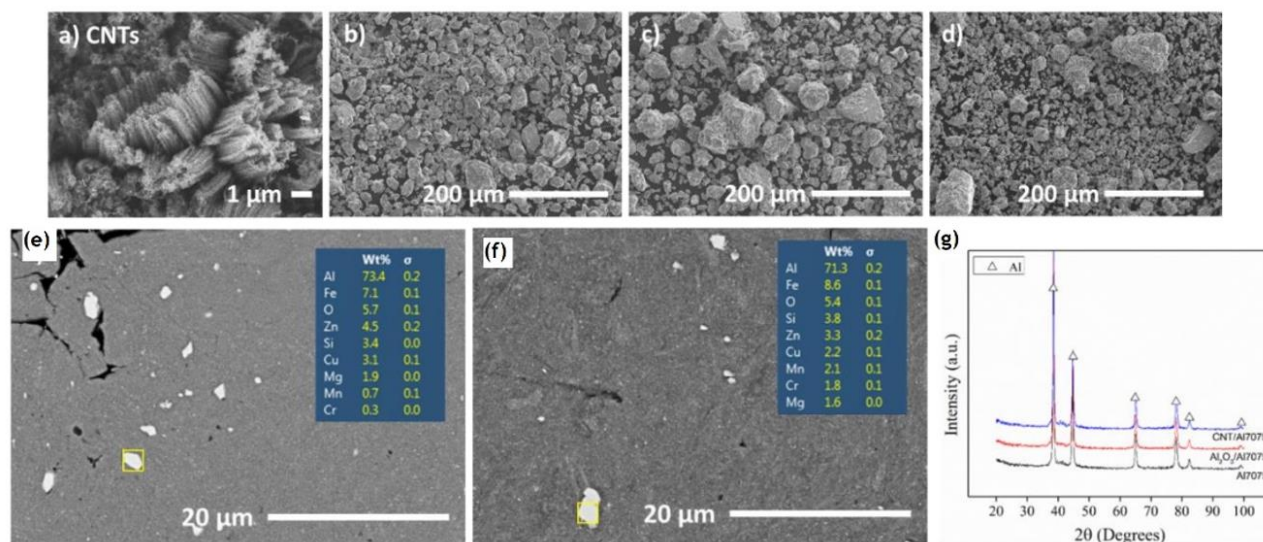


Figura 5 - Imagens de MEV em modo de elétrons secundários de (a) CNTs. Compósitos de Al7075 reforçados com (b) 0,5, (c) 2,5 e (d) 5,0 % ponderal de CNTs. Imagens de MEV em modo de elétrons retrodifundidos da secção transversal da (e) liga Al7075, (f) compósito CNT/Al7075, e (g) resultados DRX do Al7075 e dos seus compósitos. Adaptado de Cardoso-Lozano *et. al* [32].

tamanho das partículas. Na figura 5 está ainda representada a análise da secção transversal da liga Al7075 reforçada com CNTs, verificando-se uma dispersão homogênea do reforço resultante do processo de moagem. O DRX correspondente aos pós produzidos, ilustrado na figura 5, corrobora o inferido sobre a dispersão homogênea dos CNTs, constatando-se o pico do sinal do alumínio não se destacando picos relativos aos CNTs.

Feijoo *et al.* [33] introduziram um novo processo de fabrico que consiste numa fase cíclica de moagem de bolas de alta energia (HEBM) entre as 1000 e 1300 rpm seguida de extrusão a quente a 500 °C. Este método permite a mistura dos pós de Al7075 com os MWCNTs (0,5 e 1,0 % ponderal) evitando a aglomeração e aderência. A microestrutura observada apresentava-se totalmente densa com distribuição homogênea dos CNTs. A análise por microscopia eletrónica de transmissão (MET) e DRX confirmou a presença de pequenas quantidades de Al_4C_3 resultantes da reação entre a matriz de Al7075 e os MWCNTs, ilustrado na figura 6.

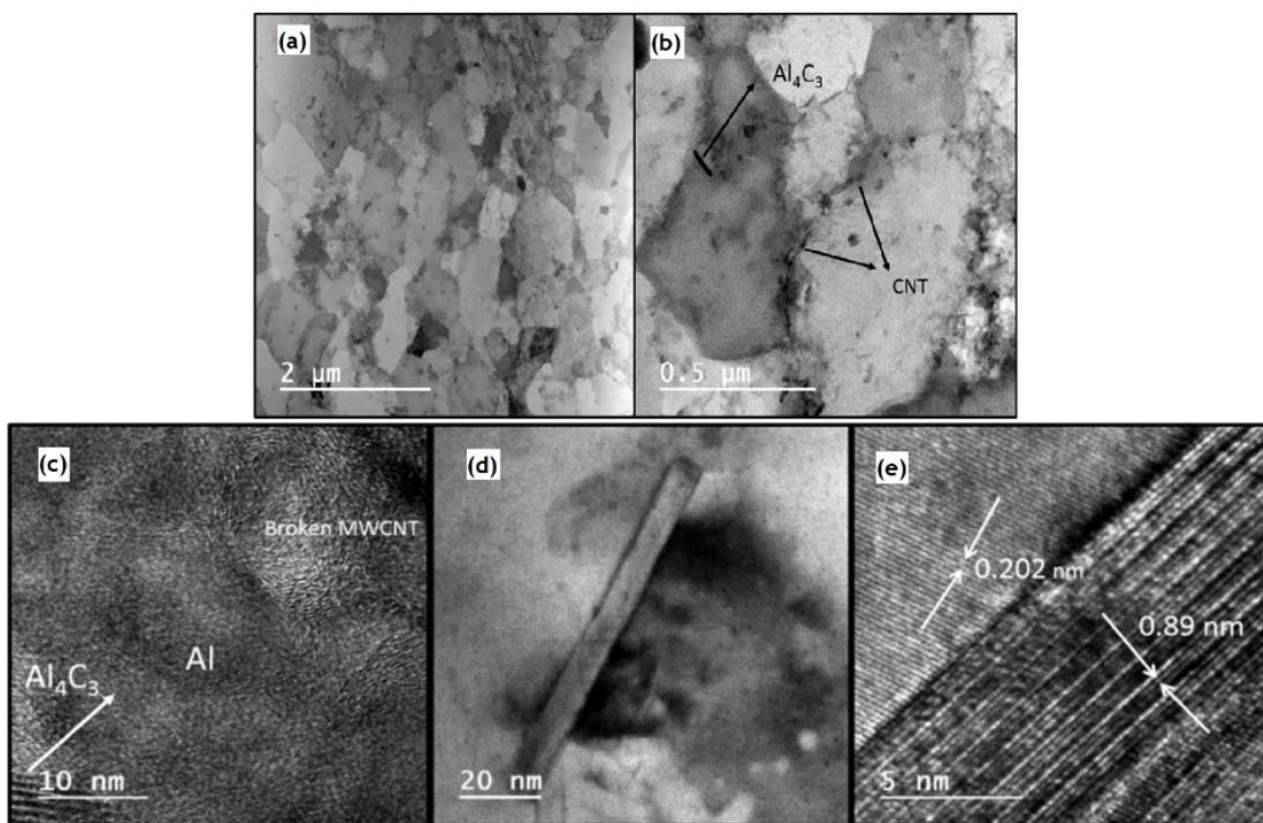


Figura 6 - Imagens de MET de baixa ampliação do compósito 7075-1,0 % ponderal de MWCNT após 240 min de HEBM. (a) Estrutura de grão heterogênea (b) Nanotubos dispersos individualmente integrados na matriz de 7075. Imagens de campo claro HRTEM da secção transversal da tira extrudida do compósito 7075-1,0 % ponderal mostrando (c) MWCNTs integrados na matriz de alumínio 7075, (d) nanobastões de Al_4C_3 e (e) ampliação do Al_4C_3 /matriz mostrando as distâncias interplanares. Adaptado de Feijoo I. et al. [33].

Tal como esperado, o aumento da fração de reforço adicionado induziu um aumento na dureza nos compósitos. A combinação de Al7075 com 0,5 % ponderal de MWCNTs apresentou um incremento de 80% na dureza, 260% na tensão de cedência e 91% na resistência à tração quando comparada com os valores para Al7075 convencional. As propriedades mecânicas são afetadas essencialmente por quatro fatores: a resistência da

matriz, a reação da interface, a dispersão dos MWCNTs e os danos na estrutura destes. O processo de moagem originou uma significativa redução do tamanho de grão, que, apesar de não ser homogêneo, auxiliou no aumento da resistência da matriz, assim como a precipitação de fases intermetálicas. O incremento da tensão de cedência e resistência à tração foi possibilitado pela ligação entre a matriz e o reforço formada durante a fase de moagem. A deterioração dos MWCNTs induz a reação de formação de Al_4C_3 na superfície dos nanotubos. Apesar de ser proposto por alguns autores como método para aumentar a dureza e resistência dos compósitos, este carboneto tende a ser evitado dada a hipótese de deteriorar severamente a ductilidade dos compósitos.

Uriza-Veja *et al.* [34] fabricaram compósitos de matriz de Al7075 reforçados com MWCNTs com diversas composições através de pulverometalurgia para avaliar a influência do teor de reforço no tamanho do pó e a integração dos CNTs. A ultrassonicação da mistura da liga de alumínio com MWCNTs utilizou isopropanol como solvente e decorreu durante 30 min para obtenção de uma dispersão homogênea. Após a secagem da mistura esta foi submetida a moagem mecânica durante 300 min, seguida de prensagem frio e pré-aquecimento por sinterização finalizando com extrusão a quente a 500 °C.

A caracterização da mistura antes e após o processo de ultrassonicação foi realizada através de MEV, representado na figura 7. Inicialmente os MWCNTs encontram-se visivelmente aglomerados, contudo, verifica-se que o procedimento garantiu a dispersão destes entre as partículas de Al7075. Os resultados de MEV evidenciaram uma redução do tamanho das partículas com o aumento do teor de MWCNTs. Esta situação pode ser justificada pelo facto de os MWCNTs agirem como agentes de controlo de processo, minimizando o efeito de soldadura a frio e beneficiando o processo de fracturação das partículas.

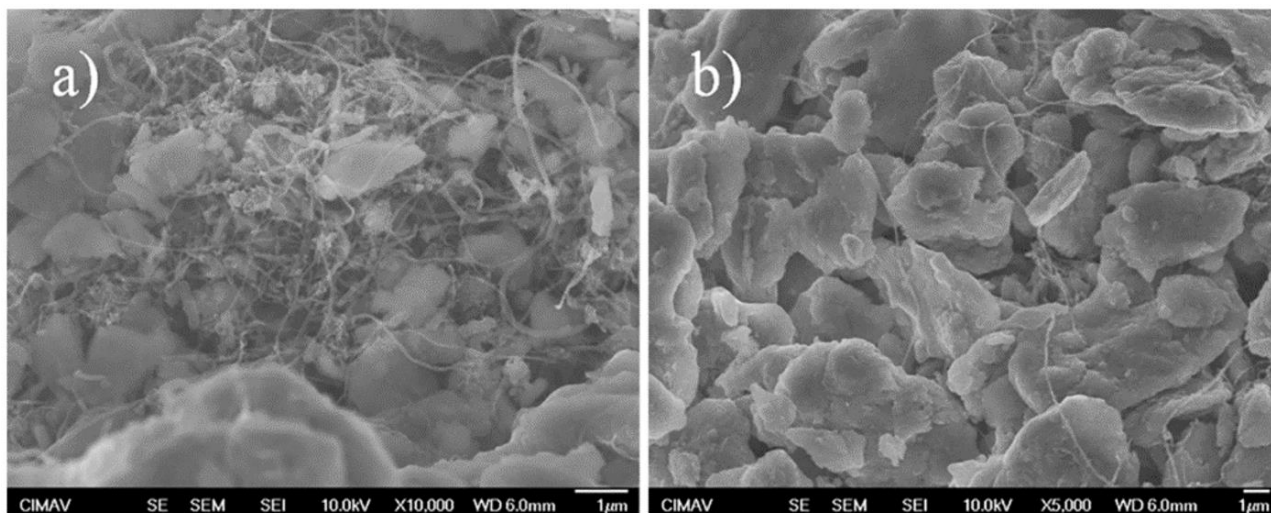


Figura 7 - Imagens de MEV mostrando: a) aglomerados de MWCNTs misturados com partículas de Al7075 antes da ultrassonicação e b) MWNTCs dispersos nas partículas de Al7075 após o procedimento e secagem. Adaptado de Uriza-Veja *et al.* [34].

A melhoria das propriedades mecânicas foi demonstrada pelos valores de resistência à tração e tensão de cedência superiores em todos os compósitos, todavia associados a uma redução da ductilidade com o aumento do teor em reforço. Ainda assim,

os compósitos com concentrações de MWCNTs compreendidas entre os 0,5 e 2,0 % ponderal apresentaram boa ductilidade. Como previsto a dureza dos compósitos aumentou com o aumento do teor em reforços, apresentando valores superiores aos obtidos para a liga Al7075 e Al7075-O.

3.2 Nanocompósitos de Alumínio Reforçados com CNTs e Al₂O₃

A otimização das propriedades do material da matriz através da adição de reforços depende de fatores como o tamanho das partículas de reforço e a dispersão homogênea das mesmas. Os nanotubos de carbono e as partículas de alumina são dois dos reforços em investigação dadas as suas propriedades excepcionais. Todavia, apesar de demonstrarem eficiência no endurecimento de ligas esta combinação evidencia dois principais problemas. Uma das dificuldades é a fraca ligação interfacial entre os CNTs e a alumina que limita a capacidade de transferência de tensão, outro obstáculo é a tendência que os CNTs têm para se aglomerar devido às forças de atração de Van der Waals e à fraca solubilidade [11, 32, 35].

Toozaandehjani *et al.* [36] produziram e caracterização nanocompósitos de Al-2CNTs-xAl₂O₃ através de um processo híbrido de pulverometalurgia e sinterização por micro-ondas. Inicialmente, os CNTs e as nanopartículas (NPs) de Al₂O₃ foram misturadas por ultrassonicação em acetona para garantir a dispersão de ambas e evitar aglomerações. O processo foi repetido para as concentrações de reforço selecionadas (1,0, 2,0, 5,0 e 10,0 % ponderal de Al₂O₃). Após a dispersão os pós foram filtrados e secos em estufa de vácuo a 60 °C durante 480 min para remoção da acetona. Seguiu-se o processo de moagem por bolas com parâmetros e condições definidas. A prensagem uniaxial a frio dos pós foi realizada com o auxílio de uma prensagem hidráulica com pressão de 150 MPa. A sinterização foi executada num forno de micro-ondas com frequência de 2,45 GHz e uma potência máxima de 900 W. Numa primeira fase, as amostras, foram submetidas a um estágio de 45 min a 400 °C para eliminação de aditivos residuais, e posteriormente, um estágio de 45 min a 530 °C sob atmosfera de argon. Os autores observaram que as densidades teóricas e experimentais aumentavam com o aumento do teor em Al₂O₃. Isto é resultado de o maior teor em Al₂O₃ e/ou aglomerados de CNTs-Al₂O₃ preencherem os interstícios entre as partículas de alumínio. Estes verificaram ainda que o comportamento da densificação melhora com o aumento do teor em Al₂O₃, uma vez que a refinação das partículas melhora as propriedades de empacotamento. A análise de microdureza revelou um aumento de 39% com o aumento do teor em Al₂O₃ assim como um aumento nos valores do módulo de elasticidade e resistência à compressão. A presença simultânea de CNTs e Al₂O₃ induz maior deformação na estrutura do nanocompósito o que se traduz nos valores superiores de dureza e resistência observados quando comparados com nanocompósitos de Al-CNTs e Al-Al₂O₃ reforçados individualmente. Os padrões de difração DRX permitem revelar a presença da fase Al₄C₃. Esta ocorre como resultado da reação interfacial entre a matriz de alumínio e os CNTs danificados ou átomos de carbono amorfo. A probabilidade de formação desta fase aumenta com o aumento do teor em Al₂O₃. Os autores concluíram,

então, que as propriedades físicas dependem significativamente das características do pó, como morfologia e tamanho do pó, e as propriedades mecânicas dos nanocompósitos melhoram com o aumento do teor em Al_2O_3 , uma boa dispersão de ambos os reforços, da formação de uma elevada densidade de deslocamentos e de um extenso refinamento do tamanho do grão.

Amin Ramadan M. [37] investigou o efeito da adição de CNTs e $\text{n-Al}_2\text{O}_3$ na liga Al2024 através do processo de pulverometalurgia. As composições selecionadas para fabrico de amostras foram Al2024, Al2024-2% CNTs, Al2024-2% Al_2O_3 e Al2024-1% CNTs + 1% Al_2O_3 . Após a mistura dos pós estes foram secos para remoção da acetona. Na prensagem uniaxial foi aplicada uma pressão de 800 MPa. Por último, procedeu-se à sinterização num forno de vácuo a 550 °C durante 60 min. Para a sua caracterização realizaram-se ensaios de dureza Vickers e ensaios de desgaste assim como análises de morfologia utilizando MEV.

Os resultados dos ensaios de dureza revelaram um aumento de dureza de 20% para os compósitos de Al2024-2% CNTs, de 30% para os compósitos de Al2024-2% Al_2O_3 e de 37% para os compósitos híbridos quando comparados com o valor de dureza da liga. Na resistência ao desgaste os compósitos híbridos apresentaram novamente os melhores resultados, sendo que este não sofreu tanto desgaste quanto o compósito Al2024-2% CNTs em 76%.

3.3 Nanocompósitos de Alumínio Reforçados com SiC

O estudo do efeito do teor de SiC nas propriedades microestruturais, mecânicas e tribológicas nos compósitos de alumínio reforçados com SiC assim como o método de produção destes foi realizado por diversos autores.

Shaikh *et al.* [38] analisaram a influência do teor de SiC adicionado assim como o efeito das técnicas de sinterização através da produção de nanocompósitos por mistura mecânica seguida de sinterização convencional ou resistência elétrica (ERS). Focalizando na sinterização, após obtenção dos pós estes foram compactados com uma pressão de 300 MPa, numa prensa hidráulica uniaxial num molde de aço inoxidável com diâmetro de 10 mm, à temperatura ambiente (25 °C). A sinterização foi realizada em três etapas, à pressão atmosférica em atmosfera de argon, utilizando um forno elétrico tubular. Inicialmente realizou-se uma pré-sinterização a 175 °C, a sinterização ocorreu isotermicamente a 500 °C durante 30 min, e por fim, um arrefecimento por convecção natural. Para análise dos pós, recorreu-se às técnicas de caracterização MEV e espectroscopia de dispersão de energia (EDS). Na figura 8 encontram-se representadas as microestruturas dos pós de Al e SiC. Os autores verificaram uma morfologia irregular, cilíndrica idêntica a gotículas nos pós de Al e extremidades vivas, ponta e pontos com uma geometria elipsoidal nos pós de SiC. Em ambos os casos, a distribuição granulométrica era ampla, o que favorece o processo de consolidação do pó. O tamanho médio das partículas foi de aproximadamente $35 \pm 11,5 \mu\text{m}$ para as partículas de Al e de aproximadamente $71 \pm 6,9 \mu\text{m}$ para as partículas de SiC. Os resultados de EDS confirmaram a presença de SiC e

C, assim como oxigênio no Al devido à oxidação da amostra, contudo, esta camada de óxido protege o material da corrosão e desgaste.

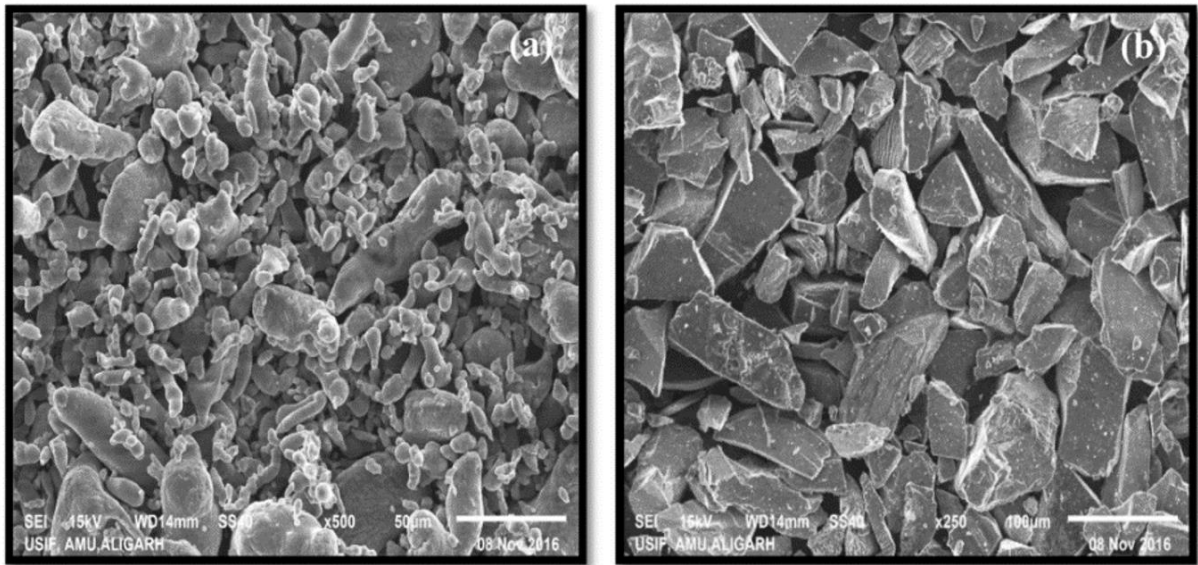


Figura 8 - Resultados de MEV de partículas como recebidas: (a) Al (a barra de escala é 50 µm) e (b) SiC (a barra de escala é 100 µm). Adaptado de Shaikh et al. [38].

Na figura 9 estão representadas imagens MEV das microestruturas das amostras após sinterização. Observou-se um tamanho de grão não uniforme e maior porosidade que no outro método em estudo. Apesar do processo de sinterização facilitar a densificação e o crescimento simultâneo de grão através de difusão atômica a altas temperaturas, a transferência de calor para a amostra por condução, convecção ou radiação provoca um aquecimento não uniforme que gera gradientes térmicos. A diferença entre a expansão térmica da matriz e o reforço e a aglomeração de partículas são teoricamente responsáveis pelo desenvolvimento de porosidades. Como expectável, a quantidade de porosidades aumentou com o aumento de percentagem em peso de SiC adicionado.

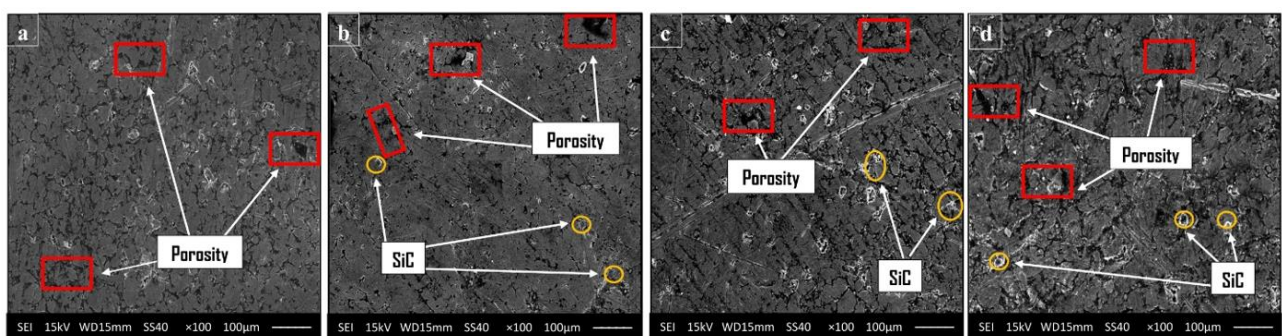


Figura 9 - Imagens de MEV de Al puro e compósitos produzidos pelo processo de sinterização convencional: (a) Al puro, (b) Al-1% ponderal de SiC, (c) Al-3% ponderal de SiC, e (d) Al-5% ponderal de SiC. Adaptado de Shaikh *et al.* [38].

Relativamente à dureza Rockwell, verificou-se um aumento de cerca de 32% para os compósitos reforçados quando comparados com os compósitos não reforçados. Os resultados corroboraram o esperado segundo a bibliografia, ou seja, um aumento do valor de dureza com o aumento de SiC, justificado pela transferência de carga da matriz para o SiC, pelo movimento restrito das deslocações dada a diferença no comportamento

térmico, e pelo mecanismo de reforço de Orowan e Hall-Petch. Os autores relataram ainda melhorias na resistência ao desgaste e no coeficiente de fricção para os compósitos reforçados.

Zeng *et al.* [39] investigaram o efeito da adição de SiC em AMCs utilizando um novo método de mistura e dispersão de nanopartículas. As percentagens de SiC previamente definidas (1,0, 2,0, 3,0 % ponderal de SiC) foram dispersas em 50 mL de etanol por agitação assistida por ultrassons, seguida de um processamento no misturador planetário. Após evaporação do etanol por bomba de vácuo, a mistura foi compactada por prensagem isostática a frio a 400 MPa. A sinterização foi realizada num forno de sinterização a vácuo a 600 °C durante 720 min a 0,1 Pa de vácuo. Posteriormente os compósitos foram maquinados e extrudidos (pré-aquecimento a 500 °C). A morfologia das partículas de alumínio e das nanopartículas de SiC após o processo de mistura pode ser observada na figura 10. As partículas de alumínio essencialmente mantiveram a sua geometria esférica, justificando-se as ligeiras alterações com os danos causados pela soldadura a frio durante o processo de mistura. Para além disso, observa-se a aderência das nanopartículas de SiC às partículas de Al com distribuição relativamente uniforme. Os resultados MEV das amostras após extrusão revelam uma dispersão do reforço aparentemente homogênea pela matriz.

O estudo da microdureza Vickers demonstrou um aumento de 26%, 34% e 40% nas amostras reforçadas com 1,0 %, 2,0 % e 3,0 % de SiC, respetivamente, quando comparadas com as amostras de alumínio puro, como se verifica na figura 10. Esta alteração deve-se à inserção de nanopartículas cerâmicas duras na matriz de alumínio. Para além, de valores de dureza e módulo de elasticidade superiores, a presença de SiC dificulta a movimentação das deslocações e subseqüentemente limita a deformação do material.

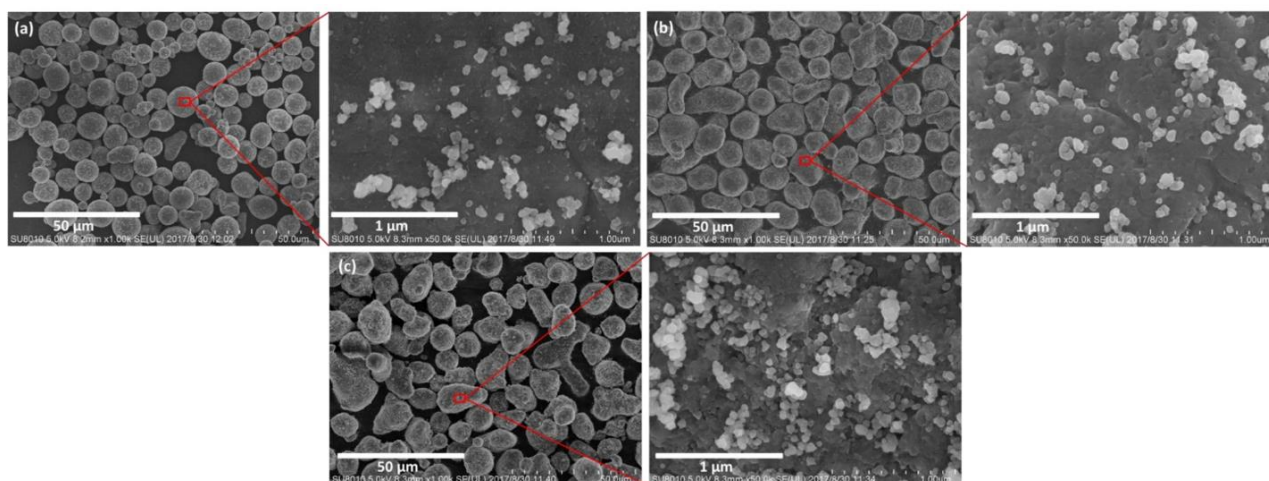


Figura 10 - O pó de alumínio após a mistura com nanopartículas de SiC: (a) Al-1,0 % ponderal de SiC; (b) Al-2,0 % ponderal de SiC; (c) Al-3,0 % ponderal de SiC. Adaptado de Zeng *et. al* [39].

Os autores realizaram ainda ensaios de tração que resultaram num aumento de resistência à tração de 22,3%, 28,6%, e 29,3% para 1,0 %, 2,0 % e 3,0 % ponderal de SiC adicionado. Contrariamente, observou-se uma redução do alongamento, que pode ser explicada pelo aumento na quantidade de porosidades na matriz de alumínio.

CAPÍTULO 4. PULVEROMETALURGIA

A produção de nanocompósitos é condicionada pelas propriedades requeridas, logo, o método selecionado para fabrico dos mesmos exige a consideração não só das propriedades do material de matriz, mas também das propriedades dos reforços e influência das mesmas. Atualmente, existem diversos métodos para produção de nanocompósitos de matriz metálica, distinguindo-se essencialmente dois grupos: fabrico em estado sólido e fabrico em estado líquido. Os processos no estado sólido geralmente proporcionam as melhores propriedades mecânicas sem que os pós passem pela fase líquida como é o caso da pulverometalurgia. Os processos no estado líquido, tais como, a fundição por agitação, envolvem a fusão da matriz favorecendo a ligação entre a matriz e o reforço [7, 18, 19, 40-42].

A pulverometalurgia consiste na mistura de partículas com pós metálicos, seguida de outros processos como compactação e sinterização, prensagem isostática a quente ou a frio ou sinterização por plasma (*Spark Plasma Sintering*). Tratamentos secundários, como extrusão, laminagem ou deformação mecânica, podem ser necessários para obter os produtos totalmente densos, não garantindo sempre uma melhoria das propriedades [20, 40].

O fabrico através de pulverometalurgia vem à ribalta entre outros métodos graças a algumas das vantagens que apresenta. Este processo permite obter uma vasta gama de nanocompósitos com composições químicas e porosidade com precisão de controlo improváveis de alcançar por outros meios. A complexidade geométrica e elevada precisão no design associados à sua relação custo-eficácia para produção em massa são alguns dos benefícios do uso de pulverometalurgia. A nível de material residual, verifica-se uma redução do mesmo, na medida em que processos complementares como maquinaria são minimizados. Tendo estas características em consideração, compreende-se o motivo deste processo ser uma solução economicamente viável no setor industrial [18, 19, 40, 41].

Numa primeira etapa os pós são produzidos por diferentes métodos químicos, físicos ou mecânicos, sendo que as variáveis da produção têm influência direta na morfologia do produto final. Dentro destes, destaca-se o processo de atomização, em que as partículas produzidas são de alta qualidade, tamanho uniforme e boa esfericidade. A dispersão dos pós e subsequente mistura dos mesmos é obtida através de processos como moagem ou ultrassonicação (US) [40]. A ultrassonicação é um método de dispersão de pós em meio líquido, por meio da energia de ultrassons. O meio líquido, por exemplo, etanol, isopropanol ou acetona, deve ser selecionado em função dos pós uma vez que afetará a eficiência do processo na desaglomeração e dispersão dos mesmos. Fatores inerentes à US devem ser considerados como a energia aplicada e a duração do procedimento, na medida em que tempos curtos não garantem a dispersão dos pós e tempos excessivos podem causar danos, como observado na figura 11.

A segunda etapa é a compactação dos pós ou da mistura num molde pré-definido, alcançando um estado designado de compacto em verde. Quando inseridos no molde, os pós encontram-se dispersos, sem resistência e com inúmeros vazios entre si, contudo, à

medida que a pressão é aplicada as partículas sofrem uma reorganização aumentando o contacto entre si com subsequente redução de porosidades observando-se uma melhoria na proximidade entre as partículas que aumenta a densidade do pó. Este procedimento confere resistência ao compacto em verde permitindo o seu manuseamento antes do processo de sinterização [40].

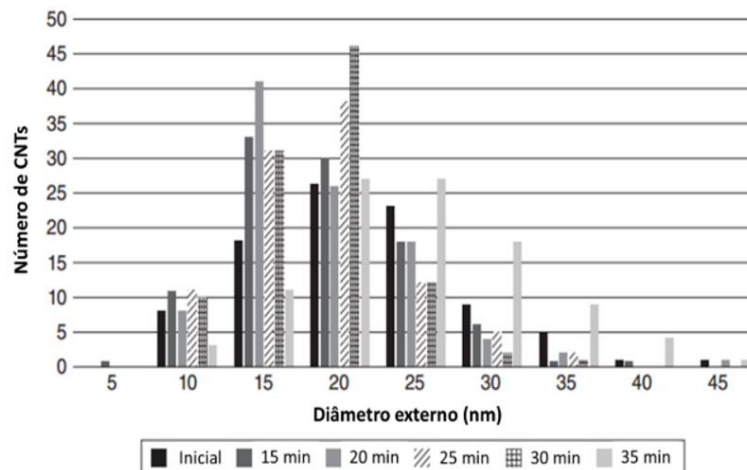


Figura 11 - Distribuição dos diâmetros externos dos MWCNTs, nas condições como recebido e depois de diversos tempos de dispersão por US, adaptado de Simões, S.[45].

O grau de compressibilidade está diretamente relacionado com a densidade teórica dependendo do tipo de material. O alumínio e as suas ligas apresentam elevado grau de compressibilidade podendo alcançar um valor de densidade teórica superior a 90% [40]. A etapa da sinterização consiste num tratamento térmico em que o compacto em verde atinge a densificação total através de processos de ativação térmica e interdifusão com redução de porosidades. A temperatura de sinterização selecionada geralmente é abaixo do ponto de fusão, aproximadamente 80% deste em escala absoluta, $T_{\text{sinterização}} = 0,8T_{\text{fusão}}$. De salientar que a atmosfera utilizada durante o processo deve ser inerte ou em vácuo para evitar a ocorrência de oxidação. Os principais fatores que afetam a sinterização podem ser divididos em duas categorias: variantes do processo (temperatura, tempo e atmosfera de sinterização) e variantes do material (tamanho e forma das partículas, densidade em verde, etc.). O produto final apresenta uma melhoria significativa nas propriedades mecânicas, evidenciando-se o aumento da resistência [19, 40, 41].

CAPÍTULO 5. MATERIAL E MÉTODO EXPERIMENTAL

5.1 Material

Os pós utilizados como matriz para os nanocompósitos foram fabricados e fornecidos pela Goodfellow Cambridge Limited. Os pós de alumínio com tamanho de partícula $< 60 \mu\text{m}$ apresentam uma pureza de 99,9%. Os pós de liga de alumínio 7075 atomizados com gás inerte e tamanho de partícula $< 63 \mu\text{m}$ apresentam a composição química identificada na tabela 1.

Os CNTs foram obtidos pela Fibermax e apresentam múltiplas camadas e um diâmetro externo de 19 nm. O carboneto de silício e a alumina foram fornecidos pela Merck apresentando um tamanho de partícula menor a 100 e a 50 nm respectivamente.

Tabela 1 - Composição química da liga de alumínio 7075 em % ponderal.

Al	Zn	Mg	Cu	Si
90	5,5	2,5	1,5	0,5

5.2 Método Experimental

As amostras obtidas foram produzidas a partir de pós de alumínio e de pós de liga de alumínio 7075, caracterizados anteriormente, e reforçadas com SiC, CNTs e Al_2O_3 .

Os nanocompósitos fabricados apresentam a composição apresentada na figura 12. As composições químicas foram selecionadas com base na análise de estudos anteriores. Para as amostras de matriz de Al7075 foram selecionadas adições de 1,0 % em volume de CNTs e 1,0 % ponderal de CNTs com 1,0 % ponderal de Al_2O_3 . Para as amostras de matriz de alumínio foram selecionadas adições de 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 % em volume de SiC. Foi ainda produzida uma amostra de matriz de Al reforçada com 1,0 % em volume de Al_2O_3 .

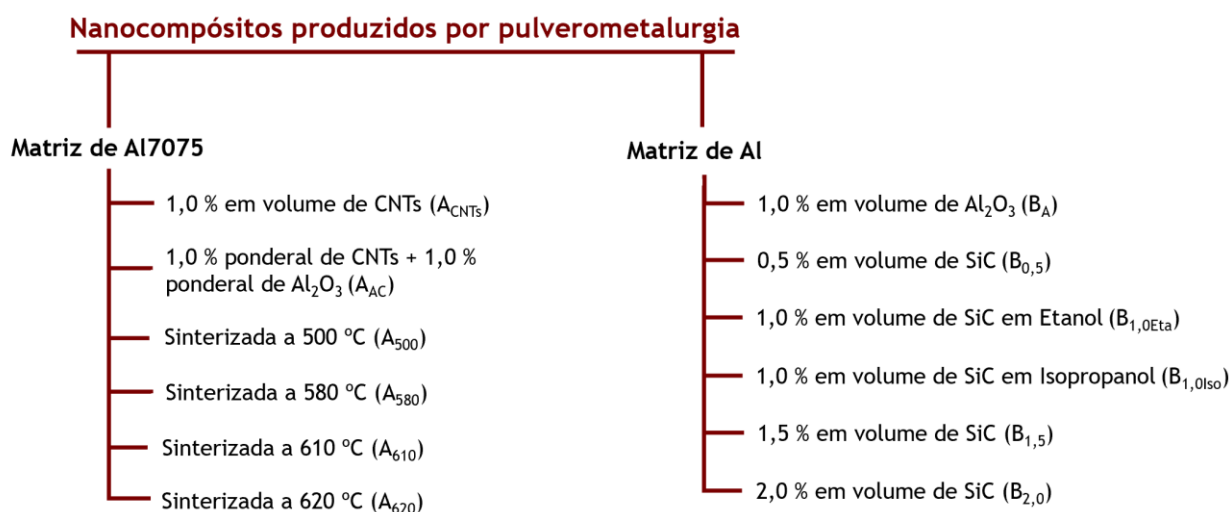


Figura 12 - Esquematização da composição dos nanocompósitos produzidos.

Para além destas, foram também produzidas amostras de controlo para a liga de alumínio com pó antes e após dispersão.

No caso da matriz de Al7075, as amostras fabricadas permitem analisar o efeito da temperatura de sinterização, o efeito da adição de nanotubos de carbono e o efeito da conjugação destes com outro tipo de reforço (Al_2O_3). Relativamente às amostras de matriz de alumínio reforçadas com carboneto de silício é possível analisar a influência do teor de reforço na matriz assim como a influência do meio de dispersão utilizado (isopropanol vs etanol). As quantidades de reforço adicionadas tiveram em consideração estudos anteriores [38] em que foi observado um aumento do número e tamanho de aglomerados, conduzindo a um efeito contrário ao pretendido. Para obtenção das concentrações determinadas foram previamente efetuados cálculos tendo em consideração os dados específicos de cada constituinte.

A figura 13 ilustra as etapas realizadas para obtenção das misturas que posteriormente seguiram para o processo de compactação e sinterização. Inicialmente os pós foram misturados e dispersos e de seguida filtrados e secos.

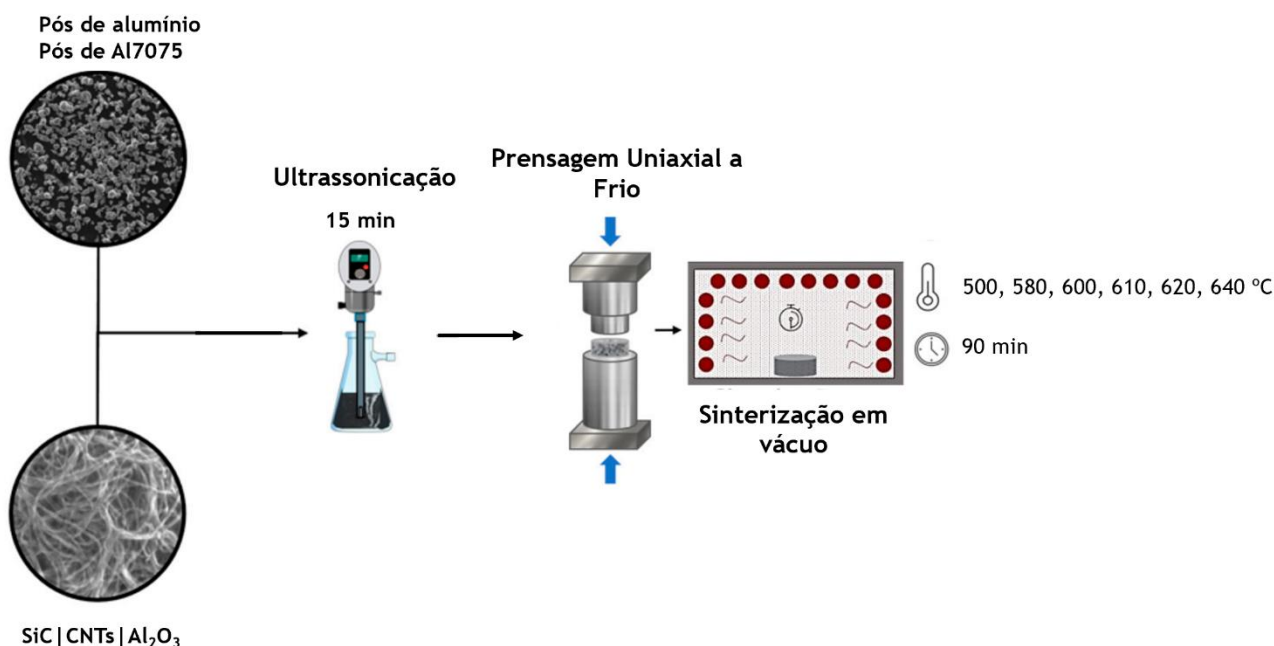


Figura 13 - Esquema do processo de produção dos nanocompósitos por pulverometalurgia, adaptado de Carneiro, Í.[30].

As massas de pó e reforço inicialmente calculadas foram pesadas e adicionadas ao recipiente onde se executou a dispersão por ultrassonicação. O procedimento teve uma duração de 15 min com uma frequência de 20,4 kHz. À exceção da mistura dispersa em etanol, foi utilizado isopropanol para os banhos. Após a dispersão, as soluções foram filtradas para remover o solvente. As misturas foram preservadas até se proceder à compactação das mesmas. A mistura contendo CNTs e alumina foi, previamente, seca com recurso a uma estufa, onde permaneceu por 90 min a cerca de 75 °C, para redução da humidade. De mencionar que a concentração real da mistura pode ser ligeiramente diferente dos valores mencionados devido à diminuta perda de material entre etapas.

A fase seguinte consistiu na compactação das misturas, recorrendo-se à prensagem uniaxial (a frio). Considerando que para pressões de compactação baixas é difícil obter compactos em verde com resistência suficiente para serem manuseados, e para pressões de compactação elevadas ocorrerá a soldadura do pó à parede interior do molde, aplicou-se nas amostras com pó de Al7075 uma pressão compreendida nos 550 MPa e nas amostras com pó de alumínio uma pressão que rondava os 300 MPa, obtendo compactos em verde em forma de disco com aproximadamente 6 mm. Estas peças apresentam baixa resistência e elevada quantidade de poros.

A última etapa realizada foi a sinterização num forno tubular de vácuo (Forno *Termolab* com controlador *Eurotherm 2408*). Dada a facilidade de oxidação dos pós de alumínio e suas ligas, o processo foi realizado em atmosfera de argon. Para máxima eficiência e qualidade de sinterização, é normalmente ambicionável ter uma quantidade adequada de fase líquida eutética durante a sinterização, para promover não só o processo de transferência entre as partículas, mas também para eliminar poros aumentando a densificação e resistência do material. Deste modo, para as amostras de alumínio aplicou-se uma temperatura de 640 °C. No caso das amostras de Al7075, foram estudadas diferentes temperaturas, 500, 580, 610 e 620 °C, visto que diferentes autores observaram através da curva de calorimetria diferencial de varrimento (DSC) que a temperatura de sinterização é aproximadamente entre os 500 e os 620 °C. Em ambas as situações o tempo de sinterização foi de 90 min com uma taxa de aquecimento e arrefecimento de 5 °C/min.

A análise microestrutural foi realizada após a preparação metalográfica da secção transversal das amostras produzidas. O polimento seguiu a sequência de lixas 180, 320, 400, 600, 1000 e 4000 mesh, e o acabamento foi executado com recurso a panos com suspensão de diamante de 6 e 1 µm, finalizando em pano com suspensão de sílica de 0,03 µm.

Com auxílio do microscópio ótico (MO) foram recolhidas imagens das amostras previamente preparadas. Nas amostras de matriz de alumínio reforçadas com SiC procedeu-se à análise quantitativa de aglomerados e poros com recurso do software *Leica Las X*, a partir da análise de 10 campos com ampliação de 200x.

Os pós e as amostras foram ainda caracterizados recorrendo a MEV, recorrendo a fita de carbono no caso dos pós. A utilização do equipamento de difração por retrodifusão de eletrões (EBSD) permitiu mapear e analisar o tamanho de grão, a orientação de grão e as fronteiras de grão. A caracterização química foi realizada com recurso a EDS.

Os ensaios de dureza Vickers foram realizados no equipamento de micro/macrodureza *FALCON 400 (INNOVATEST)* seguindo a norma ISO 6507 / ASTM E384. Aplicou-se uma carga de 98 mN durante 15 s. Utilizaram-se 3 amostras para cada composição efetuando 10 indentação em cada uma.

Para a realização dos ensaios de tração foram produzidas quatro amostras de Al com 1,0 % em volume de SiC, seguindo o mesmo procedimento que as amostras anteriores alterando apenas o molde para compactação, como ilustrado na figura 14.

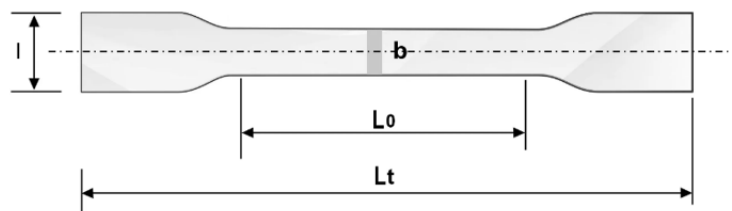


Figura 14 - Esquematização dos provetes de tração produzidos (b - espessura, l - largura, L_t - comprimento total do provete, L_0 - zona útil do provete).

CAPÍTULO 6. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

6.1 Caracterização dos Pós de Liga Al7075, Al₂O₃ e SiC

A figura 15 mostra os pós de liga de Al7075 observados no microscópio ótico, em (A) como recebido e em (B) após o processo de ultrassonicação. Com recurso ao software Leica Las X foi estudado o tamanho das partículas apresentado na figura 15 (C-D), para os pós de liga Al7075 antes e após a ultrassonicação.

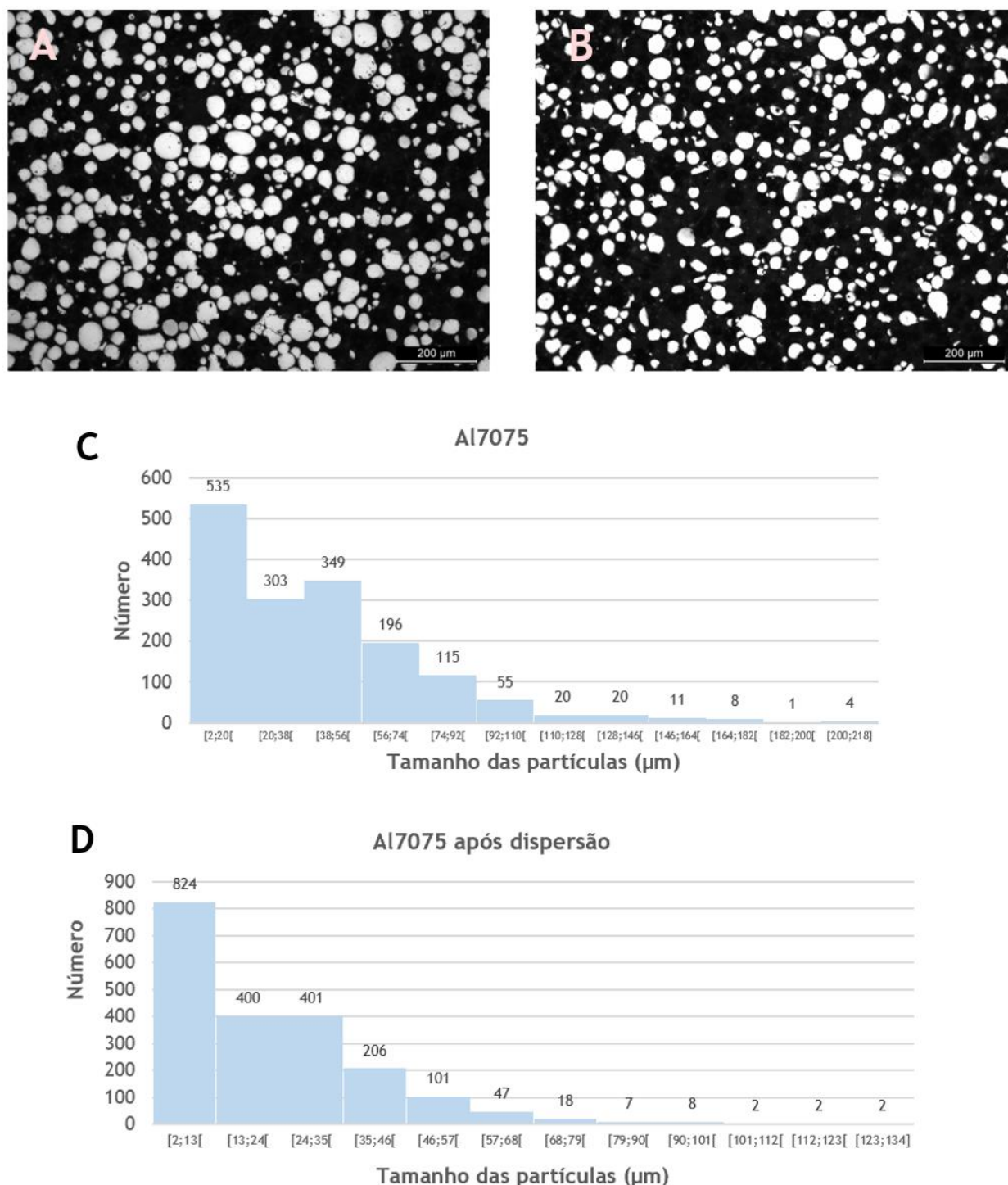


Figura 15 - Pós de liga de Al7075 observados no MO, em (A) como recebido e em (B) após o processo de ultrassonicação. Em (C) tamanho das partículas para os pós de Al7075 como recebido e (D) após a ultrassonicação.

Como observado as partículas dos pós de Al7075 aparentam ser esféricas na sua generalidade. Verifica-se que as partículas dos pós da liga Al7075 são ligeiramente maiores que as partículas dos pós após ultrassonicação. A análise dos gráficos (figura 15 (C-D)) indica uma predominância de tamanhos de partículas para a liga Al7075 entre os 2 e os 20 μm , e entre 2 e 13 μm para a liga após ultrassonicação. Constata-se um número superior destas partículas no caso da liga após dispersão, correspondendo a 41% das partículas analisadas, e a 33% no caso da liga Al7075 antes da ultrassonicação. Relativamente à liga Al7075, a dimensão das partículas varia entre os 2 e os 218 μm com maior distribuição entre os 2 e os 56 μm obtendo-se um D_{50} de 20,9 μm . No caso, da liga Al7075 após dispersão, a dimensão das partículas varia entre os 2 e os 134 μm com maior distribuição entre os 2 e os 35 μm verificando-se um D_{50} de 16,9 μm .

A redução de tamanho das partículas pode ser consequência da ultrassonicação que causa a fratura das mesmas, levando à predominância de dimensões inferiores a 13 μm . Na figura 15 (B), observa-se uma ligeira alteração da geometria das partículas de menores dimensões, parecendo diminuir a esfericidade e em alguns casos aparentarem ser partículas fraturadas.

A figura 16 mostra as micrografias MEV dos pós de Al_2O_3 . Na generalidade das partículas verifica-se uma geometria irregular. Na figura 16 (B), encontra-se a superfície da partícula de Al_2O_3 onde se observa o que parecem ser agulhas.

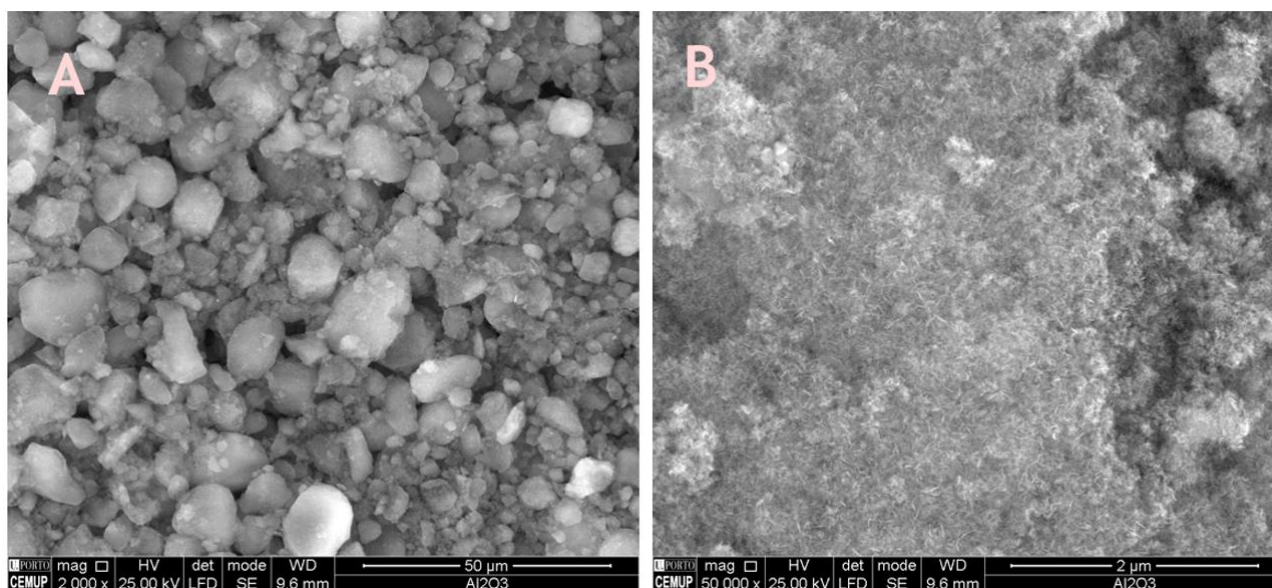


Figura 16 - Imagens de MEV dos pós de Al_2O_3 com diferentes ampliações, (A) aglomerado de pós de Al_2O_3 , (B) superfície de uma partícula de pó de Al_2O_3 .

A figura 17 mostra as imagens MEV dos pós de SiC dispersos em isopropanol e em etanol. Em ambos os casos as partículas apresentam uma geometria esferoidal, sobretudo a amostra dispersa em etanol. De mencionar que, enquanto as partículas de Al_2O_3 podem ser claramente vistas, para a mesma ampliação, as partículas de SiC são indistinguíveis observando-se somente aglomerados.

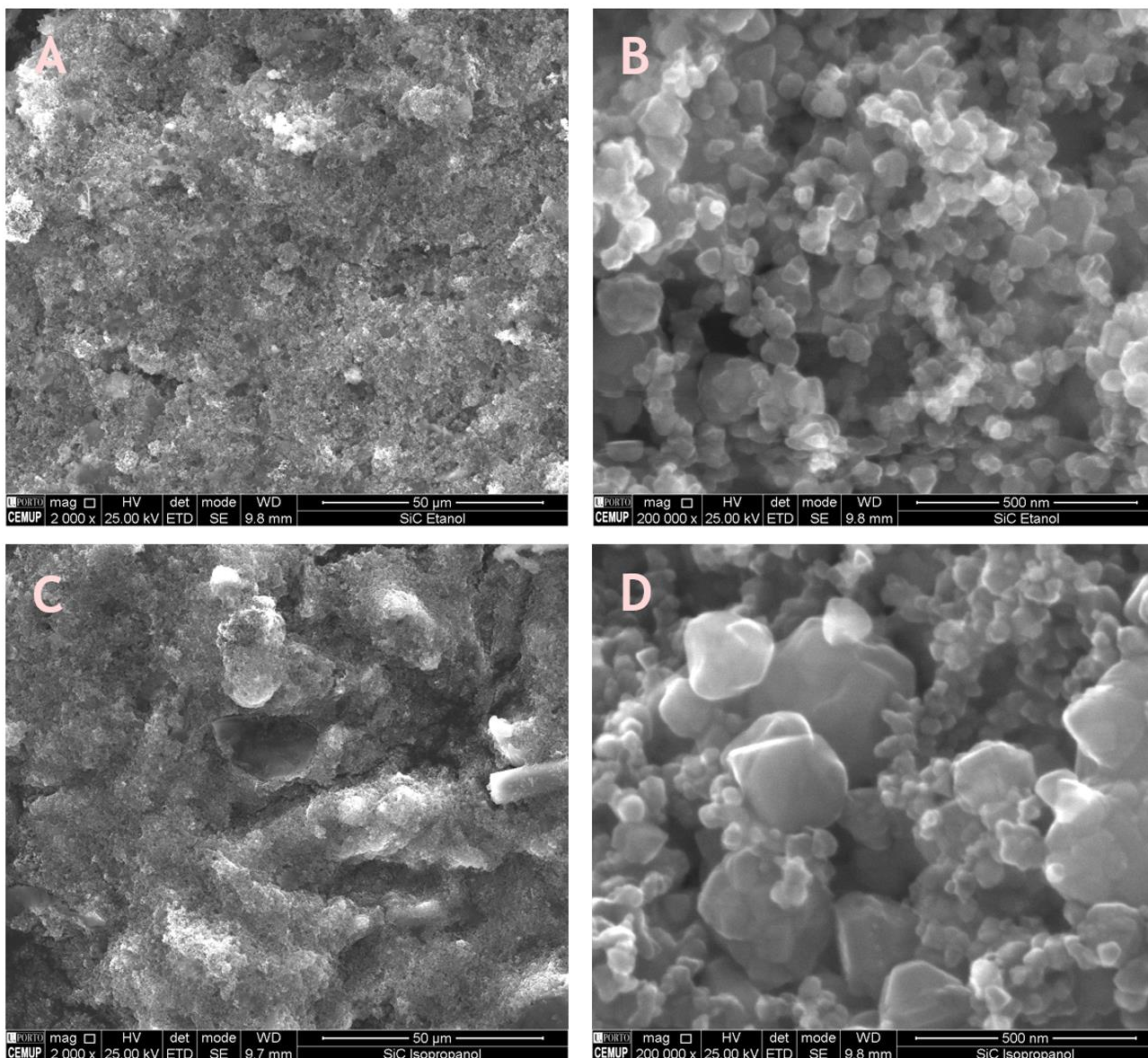


Figura 17 - Imagens de MEV dos pós de SiC com diferentes ampliações, (A) aglomerado de pós de SiC dispersos em etanol, (B) ampliação dos aglomerados de pó de SiC disperso em etanol, (C) aglomerado de pós de SiC dispersos em isopropanol, (D) ampliação dos aglomerados de pó de SiC disperso em isopropanol.

Comparando as partículas de pó de SiC dispersas em etanol com as partículas de pó de SiC dispersas em isopropanol, não se identificam significativas distinções. No entanto, para a mesma ampliação as partículas de SiC disperso em isopropanol aparentam ser de dimensões superiores. Tendo em consideração a aleatoriedade da análise MEV, seria necessário efetuar um diferente tipo de análise para concluir sobre o efeito do meio de dispersão no tamanho das partículas de SiC.

6.2 Efeito da Temperatura de Sinterização na Liga Al7075

O efeito da temperatura de sinterização foi estudado para a liga Al7075 através da produção de diferentes compósitos a temperaturas de 500, 580, 610 e 620 °C. Na figura

18, encontram-se representadas as microestruturas das amostras obtidas para algumas das temperaturas. A fase com tonalidade clara corresponde à matriz de Al7075 enquanto a fase com tonalidade mais escura corresponde a uma presença de poros e regiões não sinterizadas.

De forma geral, verificou-se uma distribuição homogênea dos poros nas amostras. Através da análise das microestruturas observou-se uma ligeira diminuição de porosidades com o aumento da temperatura. A amostra de Al7075 sinterizada a 620 °C apresentou os melhores resultados, contudo, ainda se verifica a presença considerável de porosidades e formação de ligações entre as partículas incompleta.

Wang *et al.* [43] realizaram uma análise térmica obtendo uma curva DSC que apresentou o ponto de fusão a aproximadamente 644 °C e temperatura inicial de fusão de 620 °C, e ainda, um pico exotérmico e um pico endotérmico a aproximadamente 500 e 560 °C, respetivamente. Tendo em consideração a informação obtida, sinterizaram dois lotes de amostras recorrendo ao processo de sinterização a vácuo e sinterização por prensagem a quente a uma temperatura de 515, 550, 585 e 620 °C durante 120 min. Destacando as amostras produzidas por sinterização a vácuo, os autores observaram que com o aumento da temperatura de sinterização se encontravam produtos de solidificação do líquido eutético na borda e no núcleo das amostras, especialmente a 585 e 620 °C. A amostra produzida a 515 °C apresentou a maior quantidade de poros e não se verificou a formação do “pescoço” de sinterização entre as partículas de pó, o que aponta para uma temperatura de sinterização baixa. Nas amostras produzidas a 550 e 585 °C observaram uma diminuição da quantidade de poros e a formação de “pescoços” de sinterização locais. Já na temperatura de 620 °C observaram grãos relativamente grosseiros com fases precipitadas nas fronteiras de grão, o que pode revelar uma temperatura elevada de sinterização. A análise de resultados revelou ainda uma camada de óxidos na superfície das partículas de pó da liga Al7075, assim como, poros no interior das partículas, o que dificulta a sinterização a vácuo e conduz a uma baixa resistência e densidade relativa. Todavia, os resultados mais proeminentes foram observados para as amostras produzidas por sinterização por prensagem a quente, visto que esta técnica permite fraturar a camada de óxidos e desta forma atingir melhores resultados de sinterização.

Relativamente à quantidade e distribuição de poros, os resultados obtidos aparentam ir de encontro aos resultados apresentados por Wang *et al.* [43], verificando-se uma diminuição da quantidade de porosidades com o aumento da temperatura de sinterização. Comparando ambas as amostras produzidas a 620 °C, as amostras dos autores evidenciam melhores resultados de sinterização, uma vez que foram identificados grãos grosseiros.

Comparativamente às etapas de produção efetuadas pelos autores, as principais diferenças encontram-se na pressão de compactação inferior (400 MPa), na realização de uma etapa de secagem dos pós num forno a 60 °C durante 240 minutos e na duração do ciclo de sinterização inferior. A disparidade nos resultados obtidos pode estar relacionada com estes fatores ou, por outro lado, relacionada com fatores inerentes aos equipamentos utilizados. A quantidade de poros presente nas amostras pode não estar exclusivamente

associada a um fator, como a temperatura de sinterização utilizada ser insuficiente para fraturar a camada de óxido, e sim a diversos fatores que em conjunto impossibilitam alcançar resultados satisfatórios de sinterização.

Conclui-se que nenhuma das temperaturas testadas corresponde à temperatura ideal de sinterização para a liga de alumínio 7075. Para uma melhor compreensão do comportamento da liga, poderiam produzir-se novas amostras utilizando um diferente método de compactação, como por exemplo a prensagem isostática a frio, e verificar a sua influência na sinterização da liga, ou, optar-se por testar o método utilizado por Wang *et al.* [43], e efetuar uma etapa de secagem e/ou sinterização por prensagem a quente.

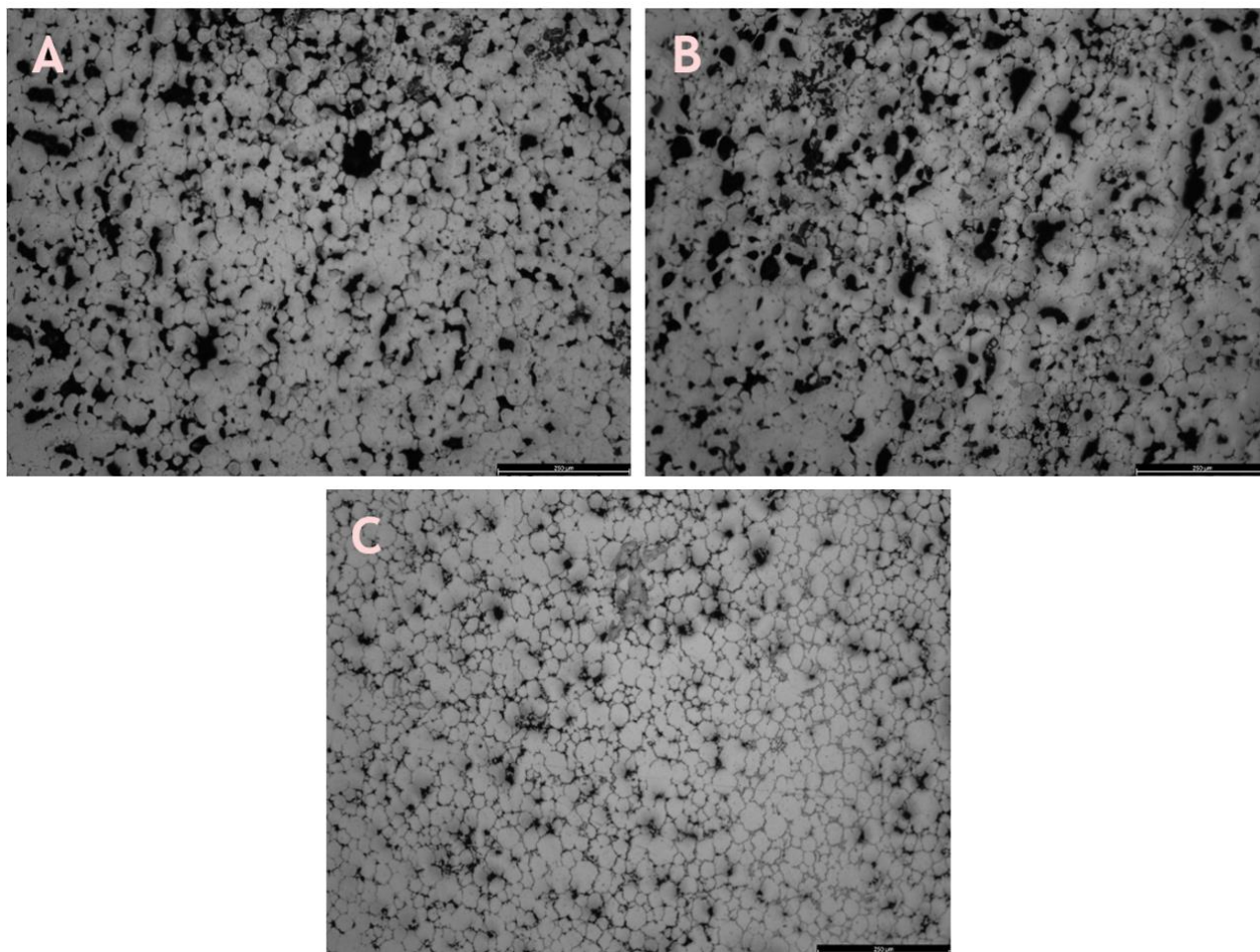


Figura 18 - Microestruturas das amostras obtidas através da sinterização a diferentes temperaturas, (A) 580 °C, (B) 610 °C e (C) 620 °C, em MO.

6.3 Efeito da adição de CNTs e de Al_2O_3 na Liga Al7075

A figura 19 ilustra as imagens obtidas por microscopia ótica das amostras produzidas para estudo do efeito da adição de nanotubos de carbono e de alumina na liga Al7075. Pela análise das microestruturas, observa-se uma fase clara correspondente à matriz de Al7075 e uma fase escura. Esta fase com tonalidade escura corresponde não só a possíveis aglomerados do reforço adicionado, mas também a possíveis poros nas amostras, sendo

que estes são característicos do processo de pulverometalurgia.

Na figura 19 (A) observa-se a microestrutura dos compósitos de matriz de Al7075 reforçados com 1,0 % em volume de CNTs (A_{CNTs}), neste caso, a fase escura representa possíveis aglomerados de CNTs e poros. Na figura 19 (B) observa-se a microestrutura dos compósitos de matriz de Al7075 reforçados com 1,0 % ponderal de CNTs e 1,0 % ponderal de Al_2O_3 (A_{AC}), neste caso, a fase escura representa possíveis aglomerados de CNTs, Al_2O_3 e poros. Pela análise das amostras, verifica-se, de um modo geral, um elevado número de poros, sobretudo nas extremidades (superfície dos discos produzidos) relativamente ao interior das amostras.

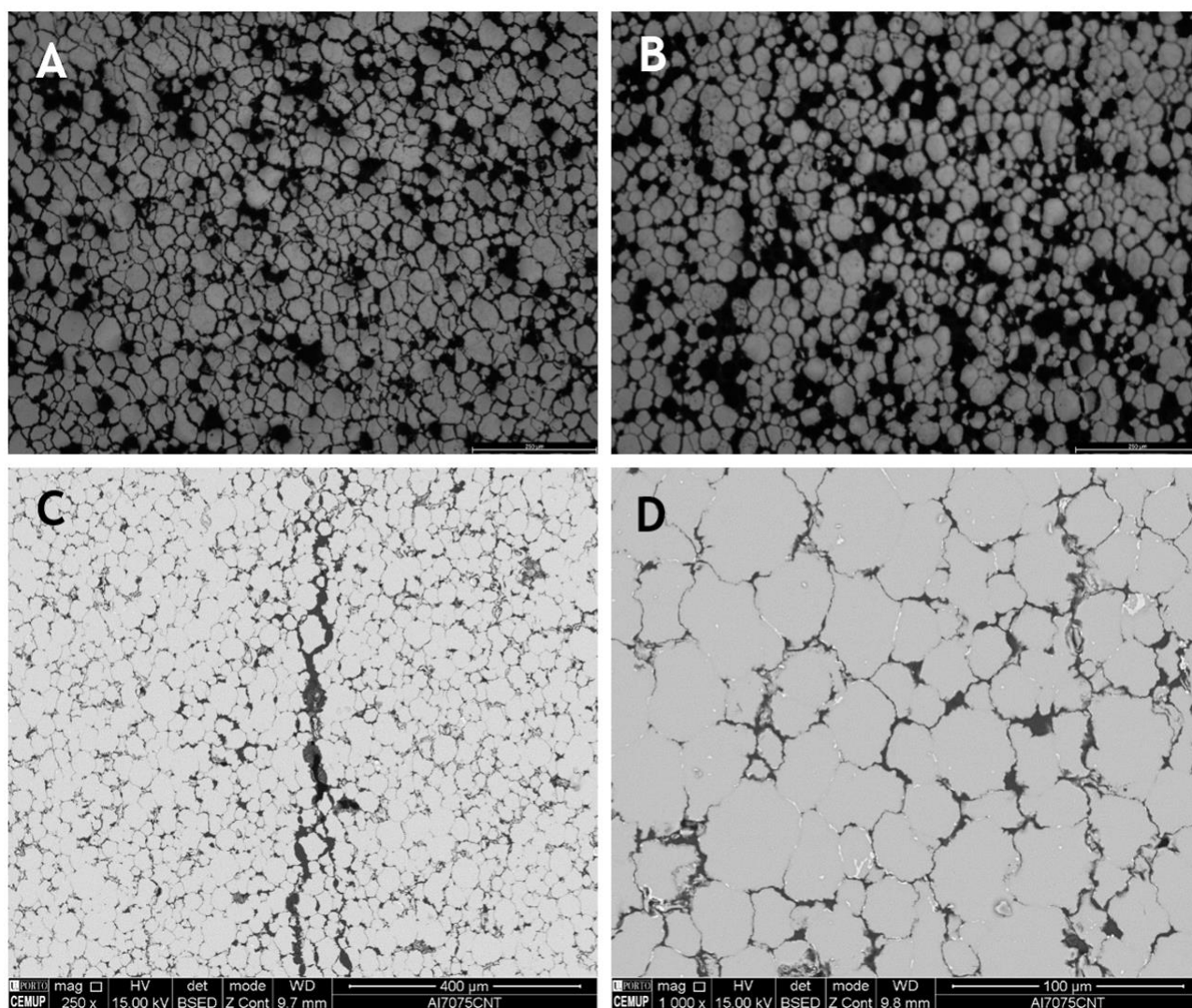


Figura 19 - Microestrutura obtidas em MO dos compósitos de matriz de Al7075, em (A) reforçados com 1,0 % em volume de CNTs, em (B) reforçados com 1,0 % ponderal de CNTs e 1,0 % ponderal de Al_2O_3 . Em (C-D) microestruturas obtidas em MEV dos compósitos de matriz de Al7075 reforçados com 1,0 % em volume de CNTs.

A presença de poros pode ser justificada pela oxidação que os pós apresentavam como recebidos. Além de ter sido mantida uma atmosfera de argon durante todo o processo de sinterização, a análise de EDS da amostra do nanocompósito não apresenta níveis de oxigénio que sustentem a possibilidade de esta ter sido oxidada durante o processo de sinterização.

A análise das amostras aparenta uma ausência de ligação entre as partículas de pó. Através dos resultados MEV da amostra A_{CNTs} na figura 19 (C-D) verifica a formação de “pescoços” de sinterização locais entre as partículas de pó, e zonas mais escuras que podem ser aglomerados de CNTs ou poros entre as partículas que não encolheram completamente e desapareceram, o que indica uma baixa temperatura de sinterização, indo de encontro à ocorrência de uma distribuição heterogênea dos poros, como mencionado anteriormente.

Os resultados obtidos para o compósito de matriz de Al7075 reforçado com CNTs não vão de encontro aos resultados apresentados por outros autores para a mesma combinação matriz/reforço. Cardoso-Lozano *et al.* [32] através do processo de pulverometalurgia e MA alcançou com sucesso a sinterização da liga Al7075 reforçada com CNTs, assim como, uma dispersão homogênea do reforço. Através da análise dos seus resultados, estes autores notaram, como esperado, uma redução do tamanho das partículas com o aumento do teor de CNTs. Apesar das várias combinações de método de produção dos nanocompósitos, também Feijoo *et al.* [33] e Uriza-Veja *et al.* [34] apresentaram amostras totalmente densas com distribuição homogênea dos CNTs e aumento da dureza e resistência com o aumento do teor de reforço adicionado. Em comparação com os autores anteriormente mencionados, a principal diferença encontra-se no método de produção, ou seja, apesar de em dois casos ter sido utilizada pulverometalurgia como método de produção, este foi associado a outros processos como moagem e extrusão. A realização da moagem permitiu a mistura dos pós de Al7075 com os CNTs e garantiu a dispersão homogênea do reforço.

Relativamente aos nanocompósitos de Al7075 reforçados com CNTs e Al₂O₃, apesar de utilizar um processo híbrido de pulverometalurgia e sinterização por micro-ondas, Toozeandehjani *et al.* [36], observou para os nanocompósitos de Al-2CNTs-xAl₂O₃, uma melhoria da densificação da amostra com o aumento do teor em Al₂O₃, dado a refinação das partículas melhorar as propriedades de empacotamento. Também Ramadan [37] que investigou o efeito da adição de CNTs e n-Al₂O₃ na liga Al2024 através do processo de pulverometalurgia produziu com sucesso os diferentes compósitos. Comparativamente a estes estudos, o material utilizado como matriz do compósito foi diferente. Apesar de se tratar do alumínio e das suas ligas, é certo que a temperatura de fusão não é igual em todos os casos, e nesta situação a temperatura pode não ter sido a mais adequada.

Para a produção destas amostras (A_{CNTs} e A_{AC}) foi selecionada a temperatura de 620 °C, uma vez que esta apresentou os melhores resultados aquando do estudo da influência da temperatura de sinterização da liga Al7075, no entanto, não se verificaram os resultados pretendidos, possivelmente pelos motivos apresentados em 6.2.

6.4 Produção de Nanocompósitos de Alumínio com Al₂O₃

A figura 20 mostra as imagens obtidas por MEV do compósito de matriz de alumínio reforçado com 1,0 % em volume de alumina. Através da análise das microestruturas

observa-se uma fase mais clara que representa a matriz de alumínio, uma fase mais escura que pode representar aglomerados de Al_2O_3 e provável presença de poros, e ainda a presença de alguns pontos brilhantes representativos de possíveis contaminações. A distribuição do reforço pela matriz aparenta ser homogênea alcançando o principal objetivo da produção deste compósito.

De modo geral, a presença de porosidades destaca-se nas extremidades da amostra (superfície dos discos produzidos). Isto pode ser justificado pelo desgaste ou defeitos no molde que impede a aplicação de uma pressão homogênea na área total do molde aquando da compactação da amostra, originando zonas com diferentes teores de porosidade.

A análise EDS foi realizada no intuito de verificar a composição dos pontos brilhantes e perceber que se trata de alguma contaminação no pó fornecido e, ainda, garantir a presença de Al_2O_3 . Na figura 20 (C) encontram-se destacadas as zonas da amostra selecionadas para análise, assim como os respetivos espectros de EDS para a composição Al- Al_2O_3 .

A zona 1 (Z1) foi selecionada na fase mais clara da amostra e o seu espectro de EDS indicou somente o pico correspondente ao Al. A zona 2 (Z2) foi selecionada numa região dentro da zona brilhante e o seu espectro de EDS apresentou diversos picos, destacando-se o pico de Al (70,5 % ponderal) e picos menores correspondentes a Fe (23,2 % ponderal), Ni (2,1 % ponderal) e O (4,2 % ponderal). A presença de O é justificada pelo volume de interação do reforço que se encontra próximo. A zona 3 (Z3) foi selecionada na fase mais escura da amostra e o seu espectro indicou a presença de Al (57,1 % ponderal) e O (39,4 % ponderal). Dado os teores de Al e de O observados, e consultando o diagrama de equilíbrio

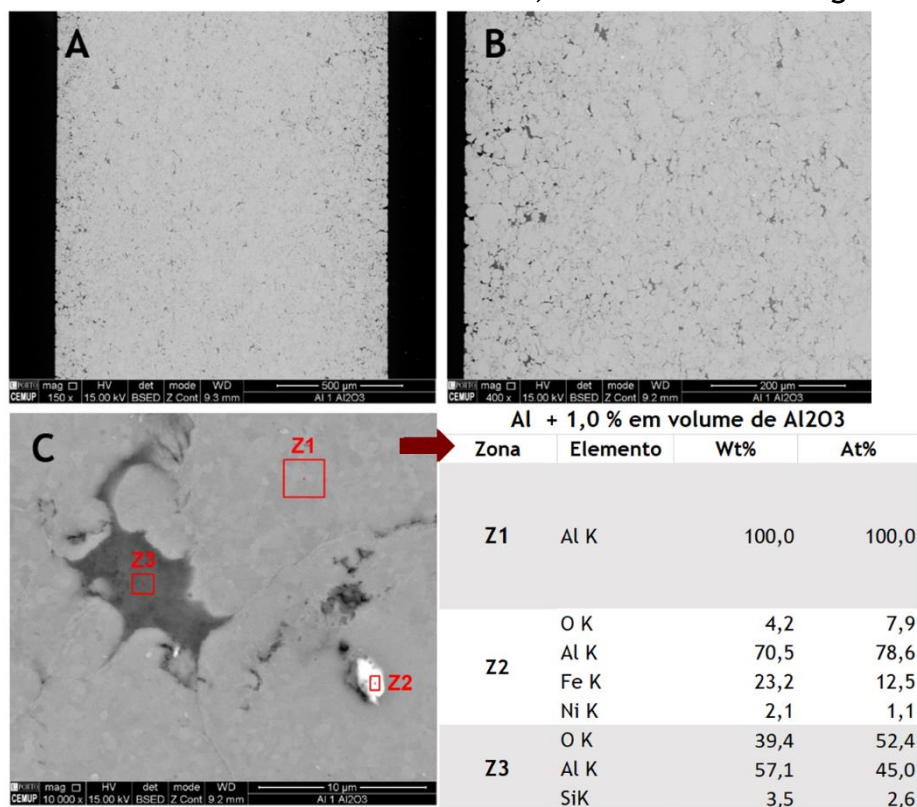


Figura 20 - (A-B) Microestruturas obtidas em MEV dos compósitos de matriz de Al reforçados com 1,0 % em volume de Al_2O_3 . Em (C) resultados da análise EDS da amostra.

6.5 Produção de Nanocompósitos de Alumínio com SiC

A influência do teor de carboneto de silício adicionado na matriz de alumínio foi estudada através da produção de compósitos com 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 % em volume de SiC. A figura 21 mostra as microestruturas para B_{0,5}, B_{1,0Eta}, B_{1,0Iso}, B_{1,5} e B_{2,0}. As diferentes amostras apresentaram uma microestrutura semelhante entre si, consistindo em uma fase com tonalidade mais clara correspondente à matriz de alumínio e uma fase com tonalidade mais escura correspondente a possíveis aglomerados de reforço e porosidades.

Assim como no caso anteriormente abordado, também os compósitos de matriz de alumínio reforçados com SiC apresentam uma distribuição heterógena da porosidade, verificando-se um maior número de poros nas extremidades (superfície do disco produzido) em comparação com o interior dos mesmos. Estes resultados reforçam a possibilidade do molde apresentar defeitos ou estar desgastado, impossibilitando a aplicação de uma pressão homogênea por toda a área do molde aquando da compactação da amostra.

As amostras B_{1,0Eta} e B_{1,0Iso} diferem no meio de dispersão utilizado no processo de ultrassonicação, tendo sido utilizado etanol e isopropanol respetivamente. Relativamente às suas microestruturas não é possível fazer grandes distinções, pois ambas apresentam uma distribuição semelhante de poros e aglomerados assim como uma sinterização bem-sucedida.

A área de fase mais escura, que corresponde a possíveis poros e aglomerados de reforço, parece aumentar com o aumento do teor em SiC adicionado. Vista a aleatoriedade da zona da qual foram recolhidas as imagens, não é possível concluir com certeza sobre a percentagem de poros e aglomerados pelo que, para quantificar a percentagem desta fase, foi realizada uma análise a partir do software *Leica Las X*, de 10 campos aleatórios de cada amostra, a uma ampliação de 200x.

A figura 22, evidencia os resultados da medição da percentagem de poros e aglomerados em cada um dos compósitos produzidos. A amostra B_{0,5} apresentou uma percentagem de $0,9 \pm 0,4$ %, a amostra B_{1,0Eta} apresentou uma percentagem de $2,1 \pm 0,6$ %, a amostra B_{1,0Iso} apresentou uma percentagem de $1,3 \pm 0,6$ %, a amostra B_{1,5} apresentou uma percentagem de $2,1 \pm 1,2$ % e a amostra B_{2,0} apresentou uma percentagem de $4,9 \pm 1,3$ %.

Averigua-se que, o aumento de teor de SiC adicionado aparenta aumentar a tendência à aglomeração. A amostra B_{1,0Iso} destaca-se da amostra B_{1,0Eta} com igual teor em SiC, mas superior percentagem de poros e aglomerados. Todavia, as amostras B_{1,0Eta} e B_{1,5} apresentam percentagens de 2,1%, provavelmente por serem valores próximos de teor de SiC e influência do meio de dispersão utilizado.

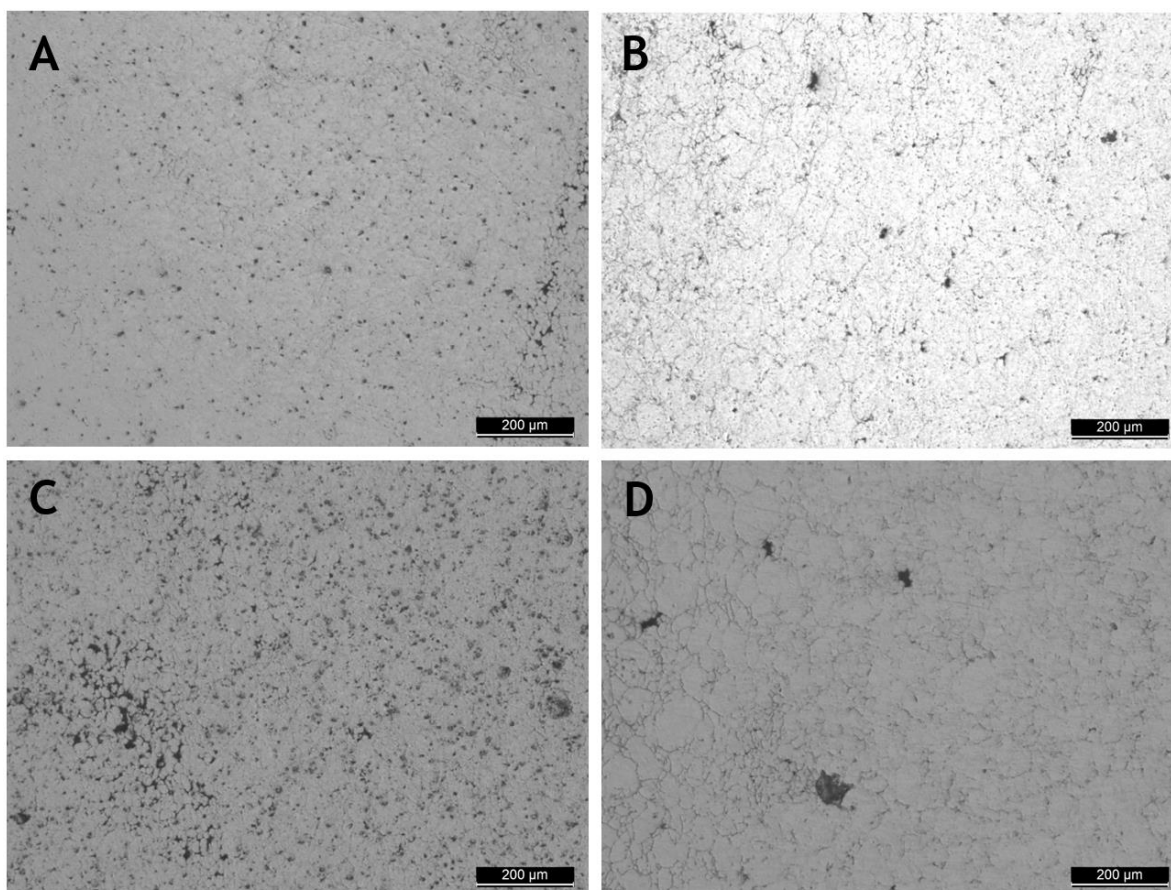


Figura 21 - Microestruturas das amostras de matriz de Al reforçadas com diferentes teores de SiC obtidas em MO, (A) amostra B_{1,0}Et_a, (B) amostra B_{1,0}Iso, (C) amostra B_{1,5}, (D) amostra B_{2,0}.

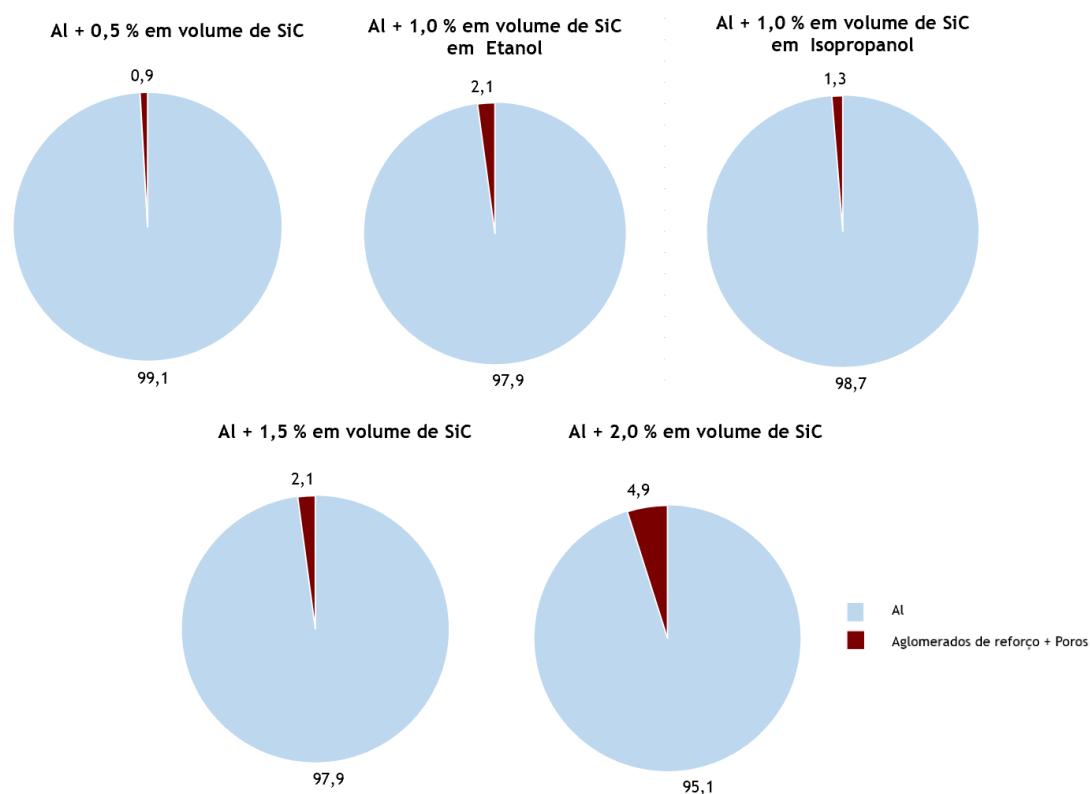


Figura 22 - Quantificação da percentagem de poros e aglomerados nas amostras Al-SiC.

Shaikh *et al.* [38] que analisou a influência do teor de SiC adicionado ao nanocompósito, observou um aumento da quantidade de porosidades com o aumento da fração de SiC adicionada, o que vai de encontro aos resultados obtidos na quantificação da percentagem de poros e de aglomerados nas amostras Al-SiC. Estes autores justificam a presença e desenvolvimento de porosidades pela teoria da diferença entre a expansão térmica da matriz e o reforço, e pela aglomeração de partículas.

O teor de carboneto de silício adicionado à matriz de alumínio terá, como expectável, influência nas propriedades mecânicas do compósito, dada a sua função de reforço. Para determinação das mesmas, foram realizados ensaios de microdureza Vickers (HV 0,01), cujo resultado se encontra resumido na figura 23.

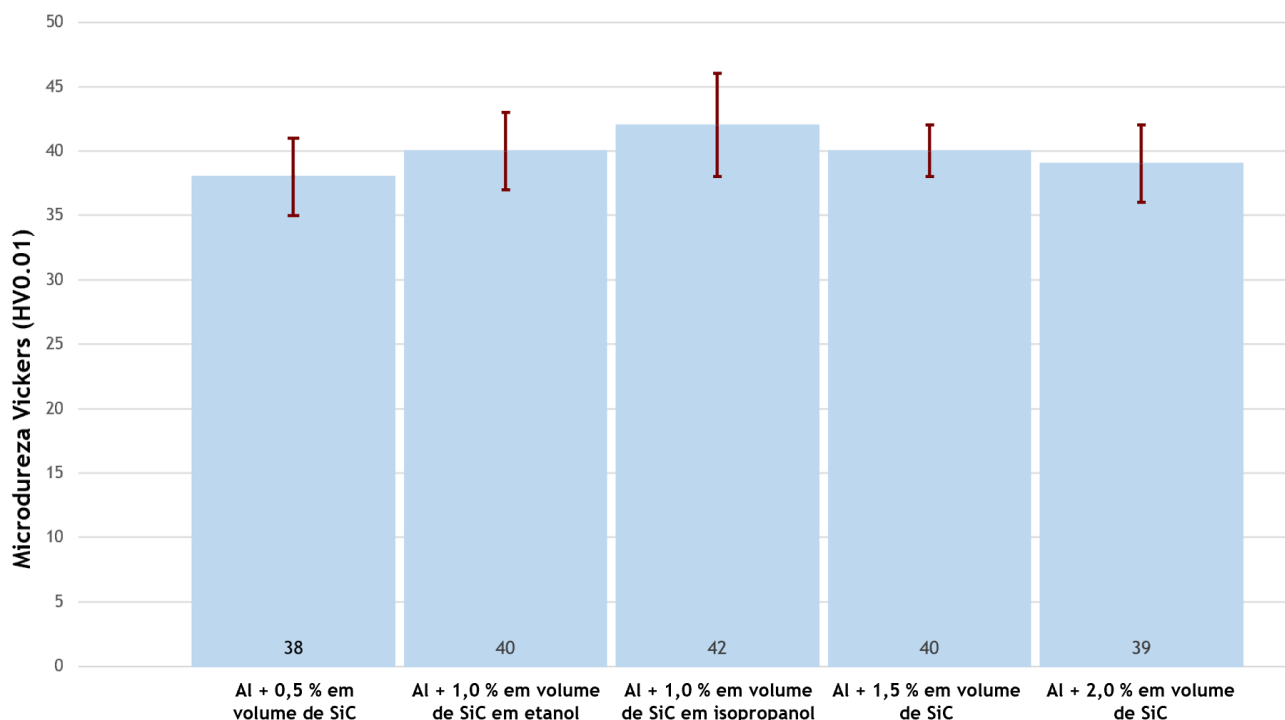


Figura 23 - Resultados dos ensaios de microdureza Vickers (HV 0,01) para as amostras de Al-SiC.

Os ensaios de microdureza Vickers realizados permitiram obter os valores de dureza para cada uma das amostras produzidas, sendo estes 38 ± 3 HV0,01 para a amostra B_{0,5}, 40 ± 3 HV0,01 para a amostra B_{1,0Et}, 42 ± 4 HV0,01 para a amostra B_{1,0Iso}, 40 ± 2 HV0,01 para a amostra B_{1,5} e 39 ± 3 HV0,01 para a amostra B_{2,0}.

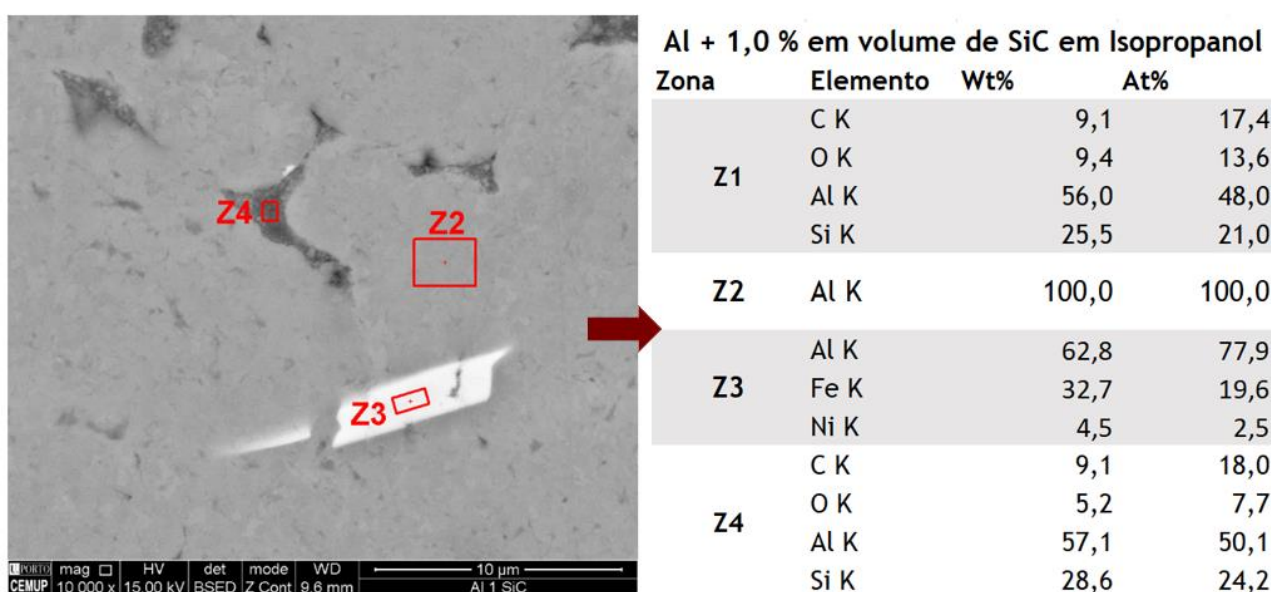
Através da análise dos resultados obtidos, conclui-se que a adição de SiC provocou o efeito de reforço desejado. Com o aumento do teor de SiC verificou-se um aumento nos valores de dureza das amostras, atingindo o pico para 1,0 % em volume de SiC em isopropanol e posterior decréscimo dos valores de dureza. Este efeito de reforço deve-se ao facto de o carboneto de silício atuar como obstáculo ao movimento das deslocações, dificultando assim a deformação plástica do material. Dado o decréscimo observado para teores superiores a 1,0 % em volume de SiC em isopropanol, infere-se que o efeito de reforço pretendido atinge o seu potencial para este teor, e posteriormente reduz o efeito de melhoria das propriedades.

Verifica-se, novamente, melhores resultados para a amostra B_{1,0Iso} (42 ± 4 HV_{0,01}) comparativamente à amostra B_{1,0Eta} (40 ± 3 HV_{0,01}), concluindo-se, deste modo, que o meio de dispersão tem, de facto, influência nas propriedades dos compósitos produzidos.

Zeng *et al.* [39] que realizou ensaios de microdureza Vickers para as amostras de Al reforçadas com 1,0, 2,0 e 3,0 % ponderal de SiC obteve valores de dureza de 50, 54 e 56 HV, respetivamente, verificando um aumento da dureza com o aumento do teor em SiC. No entanto, o seu pico de dureza foi encontrado na amostra com 3,0 % ponderal de SiC com um aumento de 40% quando comparada com as amostras de alumínio puro. Apesar, de o máximo de dureza não ser verificado para a mesma percentagem de adição de reforço, em ambos os casos constatou-se o aumento da dureza com o aumento do teor de SiC adicionado, fundamentado pela transferência de carga da matriz para o SiC, pelo movimento restrito das deslocações e pelo mecanismo de reforço de Orowan e Hall-Petch. Quando comparadas as variáveis do processo de produção, verifica-se que os autores utilizaram como meio de dispersão para a agitação assistida por ultrassons etanol. Tendo em consideração, a variação de valores de dureza para as amostras B_{1,0Iso} e B_{1,0Eta} e os dados apresentados por Zeng *et al.* [39] é possível que, quando utilizado o etanol como meio de dispersão, o pico de dureza se encontre para teores de SiC superiores. Ainda assim, verifica um valor de dureza inferior para a amostra B_{1,0Iso} quando comparada com o compósito produzido pelos autores, o que pode estar relacionado com as etapas adicionais ou distintas realizadas por estes.

Dado a amostra B_{1,0Iso} aparentar ser a composição com melhores resultados, foram efetuadas análise em MEV para resultados mais detalhados. A figura 24, mostra os resultados obtidos em MEV assim como os valores obtidos nos espectros de EDS.

Assim como nas imagens obtidas em MO, observam-se duas fases com tonalidades diferentes correspondente à matriz (fase clara) e aos poros e aglomerados (fase escura), no entanto, evidenciam-se pequenas zonas brilhantes dentro dos grãos da matriz de alumínio. Uma vez que através da análise das microestruturas não foi possível confirmar do que se tratavam estas zonas, foram obtidos espectros de EDS de diferentes zonas para



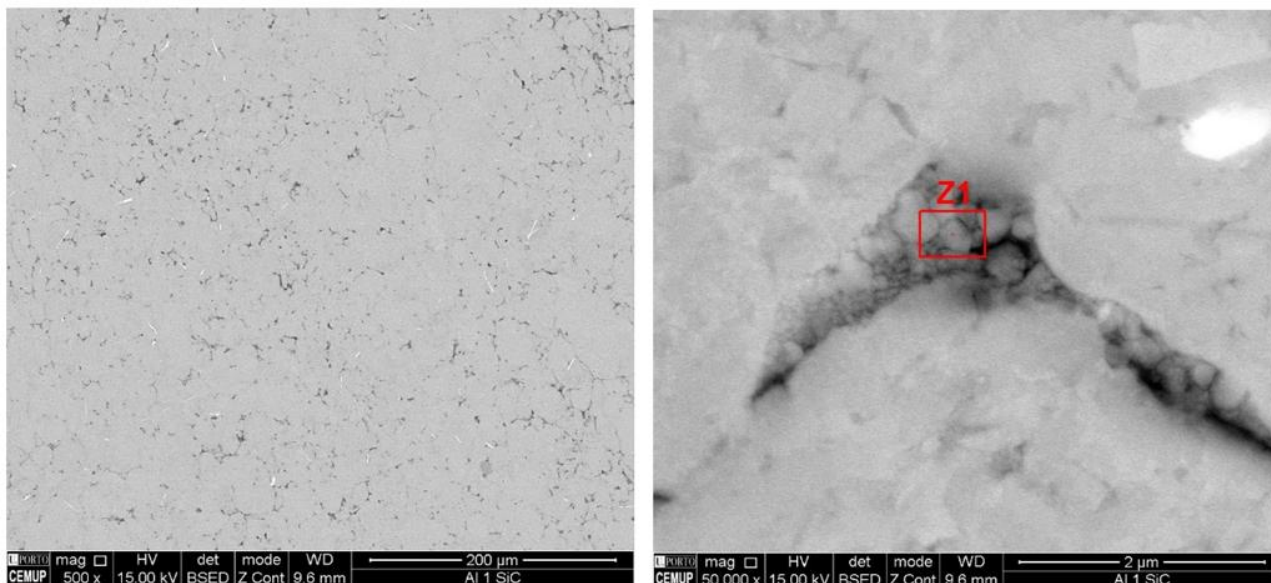


Figura 24 - Microestruturas da amostra B_{1,0lso} obtidas em MEV (A-C) e resultados da análise EDS das zonas selecionadas a vermelho (D).

esclarecer esta questão.

Em Z1 foram detetados diferentes picos destacando-se o Al (56,0 % ponderal) e o Si (25,5 % ponderal), juntamente com C (9,1 % ponderal) e O (9,4 % ponderal). Esta zona aparenta ter partículas de pó de Al e de reforço SiC que não sinterizaram, não formando ligações com as restantes partículas envolventes. Em Z2, o único pico detetado foi do Al correspondendo a uma zona na matriz do compósito. Em Z3, analisou-se um dos pontos brilhantes e verificou-se a presença não só de Al (62,8 % ponderal) como também de vários outros elementos, entre eles Fe (32,7 % ponderal) e Ni (4,5 % ponderal). Isto leva a concluir que se trata de uma contaminação do pó de Al. Em Z4, foi selecionada uma região da fase escura, que revelou picos para Al (57,1 % ponderal), Si (28,6 % ponderal), C (9,1 % ponderal) e O (9,4 % ponderal), assemelhando-se a Z1.

Outra análise realizada para melhor compreender o efeito do carboneto de silício na matriz de alumínio foi a análise por EBSD, que permite estudar o tamanho e orientação de grão das amostras. Neste caso, destacou-se a orientação de grão da amostra B_{1,0lso}, com os resultados mostrados na figura 25.

Na figura 25 pode observar-se que o mapa de orientação de grão (OIM) mostra predominantemente grãos verdes sem se destacar qualquer geometria, ou seja, naquela zona em específico os grãos estão orientados no plano (101), sendo indicada a orientação do feixe como [001]. De mencionar que se observa no mapa de OIM uma variação de cor dentro dos grãos, isto significa, que dentro de cada grão há distorção da rede o que ocorre para grãos deformados. De acordo com as figuras de polo inversas (IPF), o ponto máximo é detetado para (101) em [001] e (111) em [010].

Segundo o mapa de fronteiras de grão na figura 26 (A), é possível observar inúmeras fronteiras de pequeno ângulo, representando um total de 56,4 % do total das fronteiras

de grão, o que significa uma maior percentagem de deslocações, e por sua vez, pode indicar que a estrutura ainda se apresenta deformada na zona em análise. No mapa, verifica-se ainda, fronteiras de pequeno ângulo nos interiores de grãos a rodear zonas pequenas ou a fazer parte de zonas de fronteiras de elevado ângulo, e fronteiras de grão a serem identificadas a rodear um só pixel, o que pode originar valores menos exatos. A figura 26 (C), exibe ainda a densidade estimada de deslocações geometricamente necessárias (GNDs) com um valor médio de $1,5 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$. O mapa de desorientação média de Kernel (KAM), presente na figura 26 (B), confirma o mencionado anteriormente, visto que dentro do grão é visível um gradiente de desorientação.

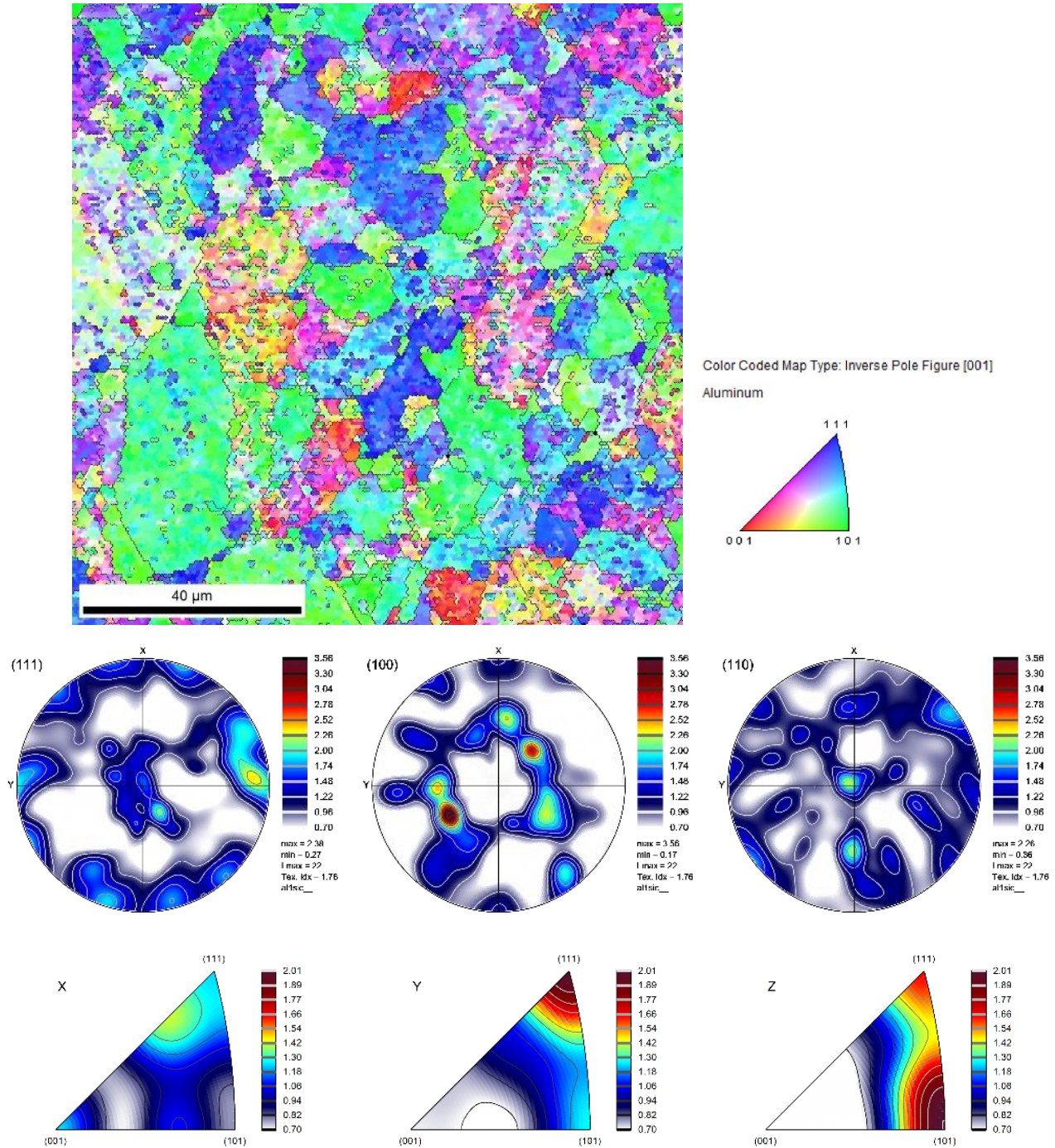
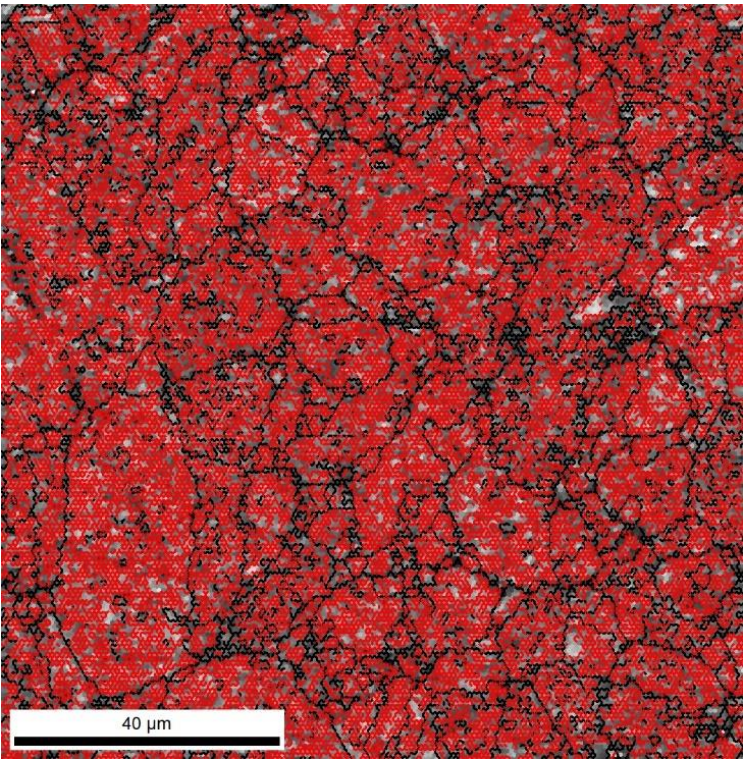
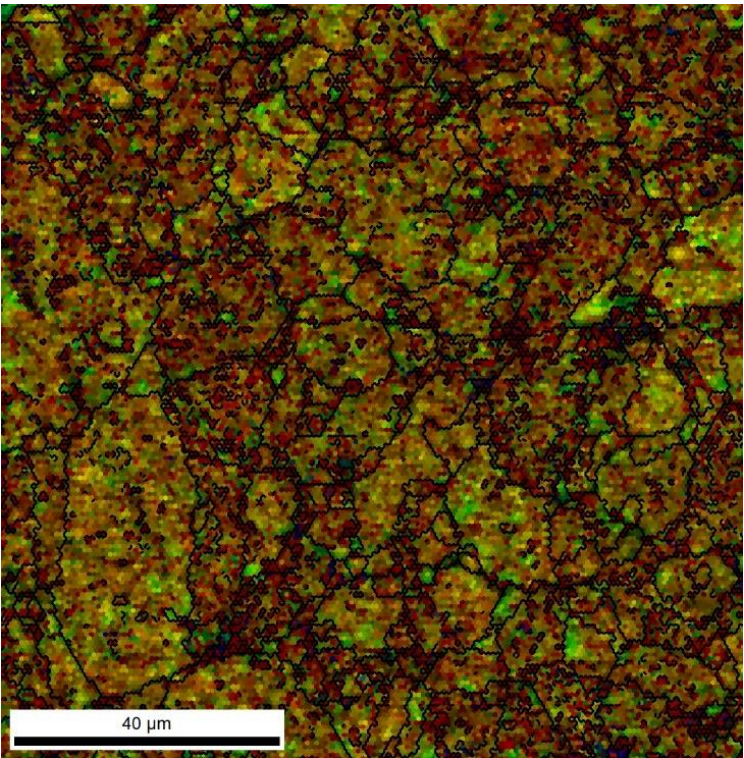


Figura 25 - Resultados obtidos por EBSD para a amostra B_{1,0iso} (A) Mapa de orientação de grão (OIM), (B) Figuras de polo e (C) Figuras de polo inversas (IPF).



Boundaries: Rotation Angle

	Min	Max	Fraction	Number	Length
—	15°	180°	0.284	19601	7.92 mm
—	2°	10°	0.564	38881	1.57 cm



Color Coded Map Type: Kernel Average Misorientation

	Min	Max	Total Fraction	Partition Fraction
—	0	5	1.000	1.000

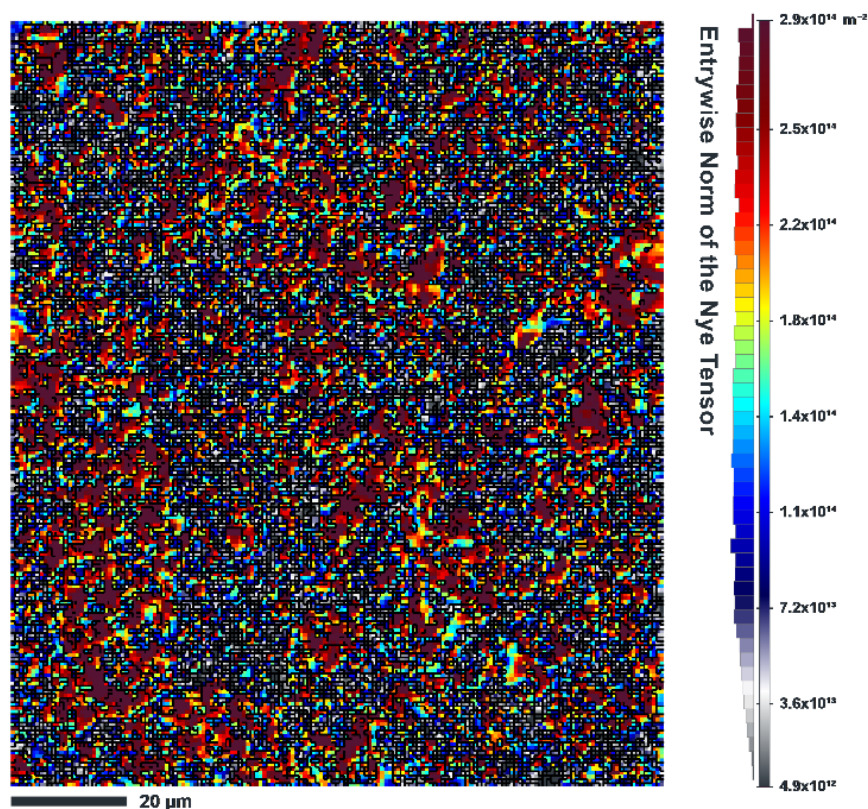
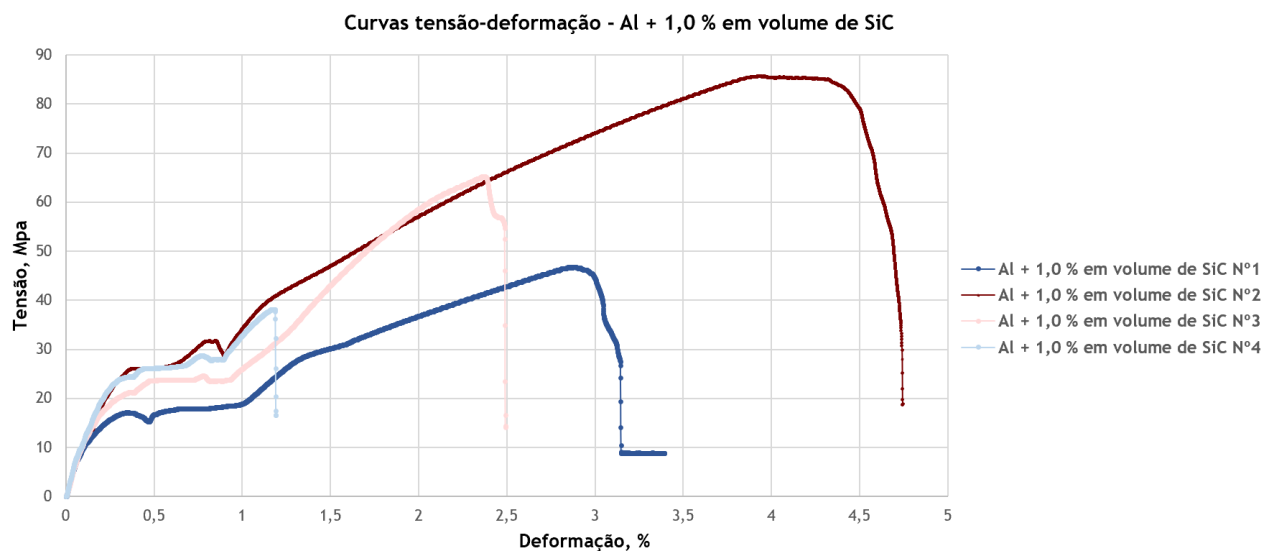


Figura 26 - Resultados obtidos por EBSD para a amostra B_{1,0iso}. (A) Mapa de fronteiras de grão, (B) Mapa de desorientação média de Kernel (KAM), (C) Mapa de densidade de deslocações geometricamente necessárias (GNDs).

Relativamente às propriedades mecânicas para o compósito de matriz de alumínio reforçado com 1,0 % em volume de SiC em isopropanol foram ainda efetuados ensaios de tração posteriormente comparados com resultados obtidos para alumínio puro. As curvas de tensão-deformação são apresentadas na figura 27.



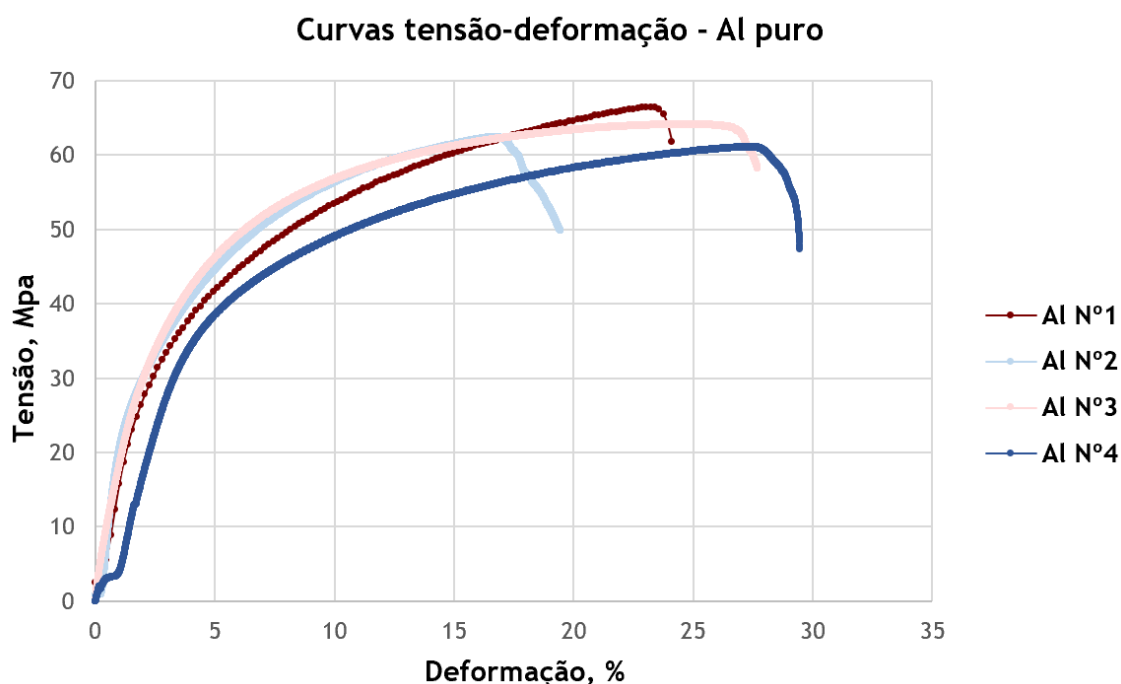


Figura 27 - Curvas de tensão-deformação para a matriz de alumínio reforçada com 1,00 %vol. De SiC em isopropanol e para a matriz de alumínio puro.

Apesar do que seria de esperar, somente um dos provetes apresentou resistência à tração superior (85,7 MPa) aos provetes de Al puro (em média 63,6 MPa). O aumento da resistência à tração nos compósitos de matriz de alumínio pode ser atribuído a diversos fatores, como por exemplo, ao mecanismo de transferência de carga de tração aplicada aos reforços de SiC intensamente conectados à matriz de Al, ao aumento da densidade de deslocamentos perto da interface matriz-reforço e ao efeito de reforço causado pelo refinamento do grão. Com o aumento do teor em reforço de SiC aumenta a percentagem de porosidades, contudo verifica-se o aumento da resistência graças à intensa ligação interfacial que leva a um aumento de resistência à tração nestes compósitos.

Os provetes tracionados podiam apresentar problemas de compactação, como pressão insuficiente ou defeitos no molde, ou de sinterização, como variação da temperatura levando à ausência de uma densificação total ou semelhante às amostras inicialmente estudadas originando valores de tração inferiores aos esperados e aos observados para os compósitos de matriz de alumínio puro.

Os dados obtidos por Zeng *et al.* [39] para os ensaios de tração realizados, como esperado, apresentaram um aumento de resistência à tração com o aumento do teor de SiC adicionado. A resistência à tração aumentou em 22,3%, 28,6% e 29,3% com a adição de 1,0, 2,0, 3,0 % ponderal de nanopartículas de SiC. Todavia, evidenciou-se uma diminuição do alongamento. Este reduziu de 13,5% para 4,7% com a adição de 3,0 % ponderal de SiC. Esta observação pode ser provocada pelo aumento do número de poros na matriz liga.

CAPÍTULO 7. CONCLUSÃO

Com a conclusão do presente trabalho, foi possível avaliar diversos parâmetros na produção de nanocompósitos de matriz de alumínio. A nível de compósitos de matriz de liga Al7075 foi estudado o efeito da temperatura de sinterização na produção, e ainda, a influência da adição de CNTs e Al_2O_3 a estes compósitos. A nível de compósitos de matriz de Al foi estudado o efeito de adição de Al_2O_3 e de diferentes teores de SiC na microestrutura e nas propriedades mecânicas, assim como, a influência do meio de dispersão no processo de ultrassonicação.

O método de produção eleito, associado a toda a sequência de etapas realizadas revelou ser uma técnica eficaz para a produção de compósitos Al-SiC, todavia a gama de temperaturas utilizada na sinterização dos compósitos de matriz de liga Al7075 não foi suficiente para alcançar resultados positivos. Relativamente à ultrassonicação o meio de dispersão com melhores resultados foi a solução de isopropanol.

A caracterização dos pós de liga Al7075 e dos reforços de Al_2O_3 e SiC foi possível através da análise dos resultados de MEV e do MO, analisando não só as microestruturas como também através da obtenção do tamanho de partículas para os pós de liga Al7075 como recebido e após dispersão.

A análise microestrutural das amostras A_{CNTs} e A_{AC} revelou uma elevada quantidade de porosidades e aglomerados. Já para a amostra B_A a distribuição de porosidades e aglomerados parece homogénea. Os compósitos Al-SiC apresentaram um aumento da percentagem de poros e aglomerações com o aumento do teor em SiC. O estudo das propriedades mecânicas permitiu concluir que o efeito de reforço ocorreu, uma vez que a dureza aumentou com o aumento do teor de SiC inserido na matriz.

A análise por EDS permitiu uma caracterização química das zonas seleccionadas confirmando a presença do reforço e de contaminações. Com a análise por EBSD foi possível verificar que os nanocompósitos apresentavam uma elevada densidade de fronteiras de ângulo (56,4 % de fronteiras de pequeno ângulo do total das fronteiras de grão), e de densidade das deslocações geometricamente necessárias (valor médio de $1,5 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$).

O ensaio de tração revelou valores inferiores ao esperado para os compósitos de matriz de Al reforçados com 1,0 % em volume de SiC.

Para trabalhos futuros, sugere-se a realização de estudos de calorimetria diferencial de varrimento para melhor compreensão do comportamento da liga Al7075, assim como, o estudo da influência do método e parâmetros de compactação e da adição de diferentes teores de reforços. Relativamente aos compósitos de matriz de alumínio, sugere-se a realização de diferentes ensaios de forma a avaliar outras propriedades mecânicas e térmicas destes compósitos.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. Liu, B. Zhou, L. Xu, Z. Han, and J. Zhou, "Fabrication of SiC reinforced aluminium metal matrix composites through microwave sintering," *Mater Res Express*, vol. 7, no. 12, Dec. 2020, doi: 10.1088/2053-1591/abc8bf.
- [2] M. S. Surya and G. Prasanthi, "Manufacturing, microstructural and mechanical characterization of powder metallurgy processed Al7075/SiC metal matrix composite," in *Materials Today: Proceedings*, Elsevier Ltd, 2020, pp. 1175-1179. doi: 10.1016/j.matpr.2020.03.315.
- [3] F. Ebrahimi, *Nanocomposites - New Trends and Developments*. InTech, 2012. doi: 10.5772/3389.
- [4] J. Parameswaranpillai, N. Hameed, T. Kurian, and Y. Yu, *Nanocomposite Materials Synthesis, Properties and Applications*.
- [5] M. Terrones *et al.*, "Development of nanotechnologies," *Materials Today*, vol. 7, no. 12, pp. 30-35, Dec. 2004, doi: 10.1016/S1369-7021(04)00628-5.
- [6] N. K. Bhoi, H. Singh, and S. Pratap, "Developments in the aluminum metal matrix composites reinforced by micro/nano particles - A review," *Journal of Composite Materials*, vol. 54, no. 6. SAGE Publications Ltd, pp. 813-833, Mar. 01, 2020. doi: 10.1177/0021998319865307.
- [7] A. Canakci and T. Varol, "Microstructure and properties of AA7075/Al-SiC composites fabricated using powder metallurgy and hot pressing," *Powder Technol*, vol. 268, pp. 72-79, 2014, doi: 10.1016/j.powtec.2014.08.016.
- [8] S. Pradeep Devaneyan, R. Ganesh, and T. Senthilvelan, "On the Mechanical Properties of Hybrid Aluminium 7075 Matrix Composite Material Reinforced with SiC and TiC Produced by Powder Metallurgy Method," *Indian Journal of Materials Science*, vol. 2017, pp. 1-6, Jan. 2017, doi: 10.1155/2017/3067257.
- [9] P. Chakrapani and T. S. A. Suryakumari, "Mechanical properties of aluminium metal matrix composites-A review," in *Materials Today: Proceedings*, Elsevier Ltd, 2020, pp. 5960-5964. doi: 10.1016/j.matpr.2020.09.247.
- [10] R. S. Gill, P. S. Samra, and A. Kumar, "Effect of different types of reinforcement on tribological properties of aluminium metal matrix composites (MMCs) - A review of recent studies," *Mater Today Proc*, vol. 56, pp. 3094-3101, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2021.12.211.
- [11] A. J. Ruys and A. O'Regan, "Metal-reinforced alumina," in *Metal-Reinforced Ceramics*, Elsevier, 2021, pp. 161-209. doi: 10.1016/b978-0-08-102869-8.00006-9.
- [12] N. Chawla and K. K. Chawla, "Metal Matrix Composites." [Online]. Available: www.TechnicalBooksPDF.com

- [13] C. F. Deng, D. Z. Wang, X. X. Zhang, and A. B. Li, "Processing and properties of carbon nanotubes reinforced aluminum composites," *Materials Science and Engineering A*, vol. 444, no. 1-2, pp. 138-145, Jan. 2007, doi: 10.1016/j.msea.2006.08.057.
- [14] N. Gupta, S. M. Gupta, and S. K. Sharma, "Carbon nanotubes: synthesis, properties and engineering applications," *Carbon Letters*, vol. 29, no. 5. Springer, pp. 419-447, Oct. 01, 2019. doi: 10.1007/s42823-019-00068-2.
- [15] A. Prasad Reddy, P. Vamsi Krishna, R. Narasimha Rao, and N. V. Murthy, "Silicon Carbide Reinforced Aluminium Metal Matrix Nano Composites-A Review," *Mater Today Proc*, vol. 4, no. 2, pp. 3959-3971, Jan. 2017, doi: 10.1016/J.MATPR.2017.02.296.
- [16] A. J. Ruys and I. G. Crouch, "Siliconized silicon carbide," *Metal-Reinforced Ceramics*, pp. 211-283, Jan. 2021, doi: 10.1016/B978-0-08-102869-8.00007-0.
- [17] O. Arsun, Y. Akgul, and H. Simsir, "Investigation of the properties of Al7075-HTC composites produced by powder metallurgy," *J Compos Mater*, vol. 55, no. 17, pp. 2339-2348, Jul. 2021, doi: 10.1177/0021998321990877.
- [18] K. Amin, A. Aziz, and M. Shuhazely, "Carbon Nanotubes Reinforced Aluminum Matrix Composites-A Review of Processing Techniques", 2017 [Online]. Available: <http://www.pjsrr.upm.edu.my/>
- [19] M. Pul, U. Erdem, M. B. Turkoz, and G. Yildirim, "The effect of sintering parameters and MgO ratio on structural properties in Al7075/MgO composites: a review," *Journal of Materials Science*, vol. 58, no. 2. Springer, pp. 664-684, Jan. 01, 2023. doi: 10.1007/s10853-022-08003-z.
- [20] B. Ma, "Aluminum matrix nanocomposites for applications in automobile industry." [Online]. Available: <https://theses.hal.science/tel-03680513>
- [21] D. K. Koli, G. Agnihotri, and R. Purohit, "A Review on Properties, Behavior and Processing Methods for Al-Nano Al₂O₃ Composites," *Procedia Materials Science*, 2014.
- [22] V. N. Popov, "Carbon nanotubes: properties and application," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 43, no. 3, pp. 61-102, Jan. 2004, doi: 10.1016/J.MSER.2003.10.001.
- [23] I. V. Zaporotskova, N. P. Boroznina, Y. N. Parkhomenko, and L. V. Kozhitov, "Carbon nanotubes: Sensor properties. A review," *Modern Electronic Materials*, vol. 2, no. 4, pp. 95-105, Dec. 2016, doi: 10.1016/J.MOEM.2017.02.002.
- [24] E. Lorrayne and M. Pereira. "Produção e caracterização de nanocompósitos de PVDF, MWCNT e Óxidos Metálicos como biomaterial para aplicações biomédicas". Universidade Federal De Minas Gerais Escola de Engenharia, 2021.

- [25] K. Daviau and K. K. M. Lee, “High-pressure, high-temperature behavior of silicon carbide: A review,” *Crystals*, vol. 8, no. 5. MDPI AG, May 01, 2018. doi: 10.3390/cryst8050217.
- [26] Tsunenobu. Kimoto and J. A. Cooper, *Fundamentals of Silicon Carbide Technology: Growth, Characterization, Devices and Applications*. Wiley, 2014.
- [27] A. J. Ruys and I. G. Crouch, “Siliconized silicon carbide,” in *Metal-Reinforced Ceramics*, Elsevier, 2021, pp. 211-283. doi: 10.1016/b978-0-08-102869-8.00007-0.
- [28] A. Chatterjee, S. Sen, S. Paul, P. Roy, A. H. Seikh, I. A. Alnaser, K. Das, G. Sutradhar and M. Ghosh, “Fabrication and Characterization of SiC-reinforced Aluminium Matrix Composite for Brake Pad Applications,” *Metals (Basel)*, vol. 13, no. 3, p. 584, Mar. 2023, doi: 10.3390/met13030584.
- [29] M. H. Rahman and H. M. M. Al Rashed, “Characterization of silicon carbide reinforced aluminum matrix Composites,” in *Procedia Engineering*, Elsevier Ltd, 2014, pp. 103-109. doi: 10.1016/j.proeng.2014.11.821.
- [30] Í. Carneiro, “Mecanismos de Reforço e Deformação em Nanocompósitos de Matriz Metálica,”. Tese de doutorado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2022.
- [31] B. Subramaniam, V. R. Purusothaman, S. M. Karuppusamy, S. H. Ganesh, and R. K. Markandan, “Review on properties of aluminium metal matrix composites,” *Journal of Mechanical and Energy Engineering*, vol. 4, no. 1, pp. 57-66, Aug. 2020, doi: 10.30464/jmee.2020.4.1.57.
- [32] E. Cardoso-Lozano, B. Vargas-Rodriguez, H. Arcos-Gutierrez, C. Gómez-Esparza, F. Pérez-Bustamante, and R. Pérez-Bustamante, “Al7075 Composites Reinforced with Al₂O₃ and CNT Particles,” *Microscopy and Microanalysis*, vol. 28, no. S1, pp. 2770-2771, Aug. 2022, doi: 10.1017/s1431927622010431.
- [33] I. Feijoo, G. Pena, M. Cabeza, M. J. Cristóbal, and P. Rey, “Mwcnt-reinforced aa7075 composites: Effect of reinforcement percentage on mechanical properties,” *Metals (Basel)*, vol. 11, no. 6, Jun. 2021, doi: 10.3390/met11060969.
- [34] E. Uriza-Vega, C. Carreño-Gallardo, C. López-Meléndez, E. Cuadros-Lugo, R. Pérez-Bustamante, E. Ledezma-Sillas, J. Herrera-Ramirez, “Mechanical behavior of multiwalled carbon nanotube reinforced 7075 aluminum alloy composites prepared by mechanical milling and hot extrusion,” *Materials Research*, vol. 22, no. 2, 2019, doi: 10.1590/1980-5373-MR-2018-0652.
- [35] G. Yamamoto and T. Hashi, “Carbon Nanotube Reinforced Alumina Composite Materials,” in *Composites and Their Properties*, InTech, 2012. doi: 10.5772/48667.
- [36] M. Toozandehjani, F. Ostovan, K. R. Jamaludin, A. Amrin, K. A. Matori, And E. Shafiei, “Process–microstructure–properties relationship in Al–CNTs–Al₂O₃ nanocomposites manufactured by hybrid powder metallurgy and microwave sintering process,”

Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition), vol. 30, no. 9, pp. 2339-2354, Sep. 2020, doi: 10.1016/S1003-6326(20)65383-3.

- [37] M. Amin Ramadan, "Abrasive Wear of Nano-Al₂O₃ Particles and CNTs Strengthened 2024 Aluminum Alloy Composites Manufactured by Powder Metallurgy" *Mansoura Engineering Journal*, vol. 40, 2015.
- [38] M. B. N. Shaikh, T. Aziz, S. Arif, A. H. Ansari, P. G. Karagiannidis, and M. Uddin, "Effect of sintering techniques on microstructural, mechanical and tribological properties of Al-SiC composites," *Surfaces and Interfaces*, vol. 20, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.surfin.2020.100598.
- [39] X. Zeng, W. Liu, B. Xu, G. Shu, and Q. Li, "Microstructure and mechanical properties of Al-SiC nanocomposites synthesized by surface-modified aluminium powder," *Metals (Basel)*, vol. 8, no. 4, Apr. 2018, doi: 10.3390/met8040253.
- [40] J. M. M. Herrera Ramirez, R. P. P. Bustamante, C. A. A. Isaza Merino, and A. M. M. Arizmendi Morquecho, *Unconventional techniques for the production of light alloys and composites*. Springer International Publishing, 2020. doi: 10.1007/978-3-030-48122-3.
- [41] R. A. Youness and M. A. Taha, "Review on Using Powder Metallurgy Method for Production of Metal- Based Nanocomposites," *Egypt J Chem*, vol. 64, no. 12, pp. 7215-7222, Dec. 2021, doi: 10.21608/EJCHEM.2021.79970.3934.
- [42] M. Laska and J. Kazior, "Influence of Various Process Parameters on the Density of Sintered Aluminium Alloys," 2012.
- [43] T. Wang *et al.*, "Microstructure and mechanical properties of 7055 Al alloy prepared under different sintering conditions using powder by-products," *Materials Science and Engineering A*, vol. 805, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.msea.2020.140562.
- [44] M. H. Diwan, W. M. Kadem, and A. Jasim, "The Effect of pH on the Structural Properties of Crystalline Alpha Alumina Powders Synthesized by Co-Precipitation Method," 2020.
- [45] S. Simões, F. Viana, and M. F. Vieira, "Carbon Nanotubes and Their Nanocomposites," in *Nanomaterials and Nanocomposites*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016, pp. 75-106. doi: 10.1002/9783527683772.ch3.