



Universidade do Porto  
**FEUP** Faculdade de  
Engenharia

**MIEMM**

Mestrado Integrado em Engenharia  
Metalúrgica e de Materiais

# **Produção e Caracterização de Compósitos de Alumínio Reforçados com Nanotubos de Carbono**

José António Monteiro Fonseca

Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Dissertação realizada sob orientação da

**Doutora Sónia Luísa dos Santos Simões**

do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

coorientação de

Doutora Margarida Isabel dos Santos Amaral

do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica

da Universidade de Aveiro

Porto, Julho de 2012

Candidato	José António Monteiro Fonseca		Código 050508024
Título	Produção e Caracterização de Compósitos de Alumínio Reforçados com Nanotubos de Carbono		
Data	27de Setembro de 2012		
Local	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto Sala F103 - 15:30		
Júri	Presidente	Professor Doutor Manuel Fernando Gonçalves Vieira	DEMM/FEUP
	Arguente	Professor Doutor Marcos Allan Leite dos Reis	UFPA
	Orientadora	Professora Doutora Sónia Luísa dos Santos Simões	DEMM/FEUP
	Coorientadora	Professora Doutora Margarida Isabel dos Santos Amaral	DEMAC/UA

## **Agradecimentos**

Quero deixar palavras de apreço a muitas pessoas que acompanharam o meu percurso académico e que de uma forma ou de outra contribuíram para o meu sucesso.

Estou muito agradecido à minha orientadora, professora Sónia Simões, por todo o apoio, disponibilidade, compreensão e paciência, bem como à minha coorientadora, professora Margarida Amaral.

Agradeço também aos professores Manuel Vieira e Filomena Viana, pelo seu papel durante o decorrer do trabalho, bem como aos restantes professores que me acompanharam durante o meu crescimento académico.

Um obrigado ao incansável e sempre disponível Senhor Ramiro, à sempre boa disposição da Dona Amélia e à sempre atenciosa Dona Fátima.

Quero deixar um agradecimento à minha mãe e irmão, e restante família, pelo apoio incondicional que me deram para terminar esta etapa.

Quero expressar a minha sincera gratidão à Lena pelo apoio, pela revisão de trabalhos, pela cumplicidade, pelo tempo passado na sua companhia, que muito levou ao meu sucesso.

Por último, mas não menos importantes, agradeço aos meus colegas de curso e outros que estiveram comigo ao longo desta etapa e nas etapas anteriores, que em muito me ajudaram em momentos difíceis. Agradeço especialmente o companheirismo, entreaajuda, regabofe e ramboia, copos e conversas dentro de carros.



## Resumo

O aparecimento dos nanotubos de carbono (CNTs) é sem dúvida uma das descobertas mais fascinantes das últimas décadas. As suas excelentes propriedades, que permitem um número elevado de aplicações, fazem com que este material seja um dos mais investigados para potenciar essas propriedades. A sua utilização como reforço na criação de materiais avançados (mais leves, rígidos e resistentes) é uma das opções mais estudadas, particularmente numa época em que as questões energéticas e ambientais assumem um papel primordial. A dificuldade de dispersão dos CNTs, devido a aglomeração dos CNTs na matriz, faz com que o compósito seja heterogéneo prejudicando a ação dos CNTs como material de reforço. Assim sendo existe uma grande necessidade de investigação na produção dos compósitos de matriz metálica com CNTs.

Neste trabalho foi investigado a produção do compósito de alumínio reforçado com CNTs. O reforço foi adicionado na forma de CNTs livres ou de membranas de CNTs. A aplicação das membranas tem como objetivo um reforço localizado.

As membranas de CNTs foram aplicadas à matriz de alumínio por processos de deformação plástica e fundição convencional. Os resultados permitiram verificar que o uso das membranas como material de reforço não é o ideal pois não existe um melhoramento da resistência mecânica.

Relativamente ao reforço por CNTs livres, foram estudados diferentes processos de produção do compósito Al-CNT: fundição por centrifugação e arco e processos pulverometalúrgicos. Nos processos de fundição não se verificou a presença de CNTs, tanto na análise microestrutural como mecânica. Foi possível verificar que o processo pulverometalúrgico é o que apresenta melhores condições para a obtenção de um compósito mais homogéneo. Apesar da fraca dispersão que se obteve no compósito Al-CNT, verificou-se uma melhoria da resistência mecânica.

## **Abstract**

The emergence of carbon nanotubes (CNTs) is, certainly, one of the most fascinating discoveries of the last decades. Their remarkable properties allow several applications, making them one of the most researched materials, aiming at enhancements of those properties. The use of CNTs reinforcements to produce advanced materials (lighter, stiffer and tougher) has been gaining importance, particularly due to energy and environmental concerns. Dispersion difficulties, caused by CNTs clusters in the composite matrix, turn the composite heterogeneous, damaging the CNTs' role as reinforcement material. Therefore, there is a great need for investigation of metal matrix composites, containing CNTs.

The present work comprises an investigation of the Al-CNT composite production, through the use of CNT and CNT membranes. Membranes addition aims to the production of composites with localized reinforcement.

The membranes were applied on the aluminum matrix by plastic deformation and conventional melting processes. The results show that the use of membranes as a reinforcement material is not ideal, since there is not a significant improvement on mechanical properties.

Several Al-CNT composite production processes were studied, such as centrifuge casting, arc casting and powder metallurgy (PM). It is possible to verify that PM process produces the most homogeneous composite. Despite the low dispersion of CNT in the Al-CNT composite, an improvement on mechanical properties was observed.

# Índice de Conteúdos

Agradecimentos .....	i
Resumo .....	iii
Abstract .....	iv
Índice de Conteúdos .....	v
Índice de Figuras .....	vii
Abreviaturas .....	x
<b>1. Motivação .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Introdução .....</b>	<b>3</b>
2.1 Compósitos de matriz metálica .....	3
2.1.1 Compósitos de matriz metálica reforçados com nanotubos de carbono.....	6
2.2 Produção de compósitos de Al reforçados com CNTs .....	6
2.2.1 Pulverometalurgia .....	7
2.2.2 Fusão .....	18
2.2.3 Pulverização térmica .....	19
2.2.4 Eletrodeposição .....	21
2.2.5 Outras técnicas .....	21
<b>3. Materiais e métodos experimentais .....</b>	<b>25</b>
3.1 CNT .....	25
3.2 Produção e caracterização de membranas de CNTs .....	25
3.3 Produção do compósito Al-CNT .....	26
3.3.1 Fundição .....	27
3.3.1.1 Fundição convencional.....	27
3.3.1.2 Fundição com centrifugação.....	27
3.3.1.3 Fundição em forno de arco .....	30
3.3.2 Laminagem.....	30
3.3.3 Pulverometalurgia .....	31
3.3.3.1 Mistura dos Pós .....	31
3.3.3.2 Compactação e sinterização .....	32
3.4 Caracterização dos compósitos CNT-Al .....	33
3.4.1 Caracterização microestrutural.....	33
3.4.2 Caracterização mecânica dos compósitos .....	35
<b>4. Resultados e Discussão .....</b>	<b>37</b>
4.1 Nanotubos de carbono (CNTs).....	37
4.1.1 Caracterização dos CNTs .....	37

4.1.2 Caracterização das membranas de CNTs .....	38
4.2 Produção de compósitos de Al-CNT .....	40
4.2.1 Compósitos de Al-CNT obtidos por fundição.....	40
4.2.1.1 Compósito Al-Membrana de CNTs.....	40
4.2.1.2 Compósito Al-CNT .....	43
4.2.2 Compósitos de Al-CNT obtidos por deformação plástica.....	46
4.2.2.1 Caracterização microestrutural.....	46
4.2.2.2 Caracterização mecânica .....	51
4.2.3 Compósitos de Al-CNT obtidos por pulverometalurgia .....	52
4.2.3.1 Caracterização microestrutural.....	52
4.2.3.2 Caracterização mecânica .....	55
<b>5. Conclusões.....</b>	<b>59</b>
<b>6. Sugestões e propostas de trabalhos futuros .....</b>	<b>61</b>
<b>7. Bibliografia .....</b>	<b>63</b>

## Índice de Figuras

Figura 1- Evolução do número de publicações sobre diferentes materiais de reforço.[1].....	4
Figura 2 - Diferentes formas alotrópicas do Carbono [8].....	5
Figura 3- Esquema dos diferentes processos de produção dos compósitos de matriz metálica reforçada por CNT [1]. .....	7
Figura 4- Sequência de operações no processo pulverometalúrgico [6]. .....	8
Figura 5- Imagem MET dos CNTs, (a)- CNTs antes do tratamento; (b)- CNTs após tratamento [9]. .....	10
Figura 6- Imagem MEV do compósito Al-CNT (2%).Mistura durante 30 min num agitador de ultrassons. OS CNT encontram-se distribuídos pela matriz de Al [9]. .....	10
Figura 7- Imagem MEV dos CNTs com diferentes tempos de tratamento, a- 0h, b- 5h e c-25h [10]. .....	11
Figura 8- Evolução da perda de peso dos CNTs com o tempo de tratamento [10]. .....	11
Figura 9- Imagens MEV, diferentes percentagens de CNTs na matriz de Al, misturados durante 30min num agitador de ultrassons. a- 0,3 %CNT; b- 0,6 %CNT; c- 1,0 %CNT; d- 2,0 %CNT [10]. .....	12
Figura 10- Aglomerados de CNTs após mistura num moinho de baixa energia [11]. .....	13
Figura 11- Imagem dos CNTs dispersos na matriz do compósito Al-CNT.(a)- após 0,5 h de tempo de moagem; (b)- após 48h de tempo de moagem [11]. .....	13
Figura 12- Imagens obtidas por MEV que evidenciam o efeito da percentagem de CNTs e do tempo de por síntese mecânica no tamanho das partículas no compósito Al-CNT [12]. .....	14
Figura 13- Imagem MEV, da ausência de CNTs nas partículas de Al [13]. .....	15
Figura 14- Comparação dos espectros dos CNTs iniciais e após 5h de moagem (isolados ou misturados com alumínio) [14] .....	16
Figura 15-( a) Esquematização do processo SPS, (b) interações entre as partículas [16]. .....	17
Figura 16- Imagem MET de Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> observado no compósito Al-CNT (5%) [9]. .....	18
Figura 17- Esquema do processo da infiltração metálica [1]. .....	19
Figura 18- Esquematização do processo a) pulverização por plasma, b) HVOF [2]. .....	20
Figura 19- Imagens MEV do compósito Al-Si-CNT mostrando os aglomerados de CNT (a) pulverização por plasma [20], (b) pulverização a frio [21]. .....	21
Figura 20- Esquema do processo ARB aplicado à produção de CMM-CNTs [23]. .....	22
Figura 21- Imagens MEV da interface do compósito produzido por ARB [23] . .....	22
Figura 22- Esquematização do processo SD [24]. .....	23
Figura 23 - Imagens MET do compósito Al-CNT obtido pelo processo SD. (a) tamanho de grão fino; (b) grãos grosseiros vistos ocasionalmente; (c) CNTs incorporados nos grãos de Al; (d) deslocamentos individuais [24]. .....	24
Figura 24- Caixa de luvas utilizada para a pesagem dos CNTs. .....	25
Figura 25- Sistema utilizada na preparação das membranas. ....	26
Figura 26- Montagem usada na observação da secção transversal da membrana. ....	26

Figura 27- Aros utilizados na preparação das moldações cerâmicas. ....	28
Figura 28- (a) Bases de borracha, ( b) misturador, (c) prato vibratório.....	28
Figura 29- Ciclo térmico de sinterização das moldações cerâmicas. ....	29
Figura 30- Forno onde decorreu o vazamento centrífugo. ....	29
Figura 31- Chapas de Al, após tratamento de limpeza e deformação, com a membrana de CNTs. .....	30
Figura 32- Moinho de bolas utilizado na dispersão dos CNTs no Al.....	32
Figura 33 - Montagem do sistema de secagem. ....	32
Figura 34 – Espectro Raman dos CNTs, obtido de uma amostra de CNTs de camada simples [8].	35
Figura 35 – Imagens MEV dos CNTs que sofreram um tratamento de dispersão de 15min no ultrassonicador e 1h em ultrassons. ....	37
Figura 36 – Distribuição do tamanho do diâmetro dos CNTs após o tratamento de dispersão. ....	38
Figura 37- Imagem MEV da secção transversal da membrana de CNTs com revestimento de Al, produzido por pulverização catódica. ....	38
Figura 38 – Imagem MEV de topo da membrana de CNTs. ....	39
Figura 39 – Distribuição do tamanho do diâmetro dos CNTs presentes na membrana.....	39
Figura 40- Imagem MEV da microestrutura do alumínio no compósito Al-membrana de CNTs obtido por fundição. EDS das zonas Z5 e Z6 que correspondem, respetivamente, a uma zona rica em ferro e ao alumínio puro.. ....	40
Figura 41 – Imagens MEV do compósito Al-Membrana CNT, produzido por fundição convencional.....	41
Figura 42 – Imagens MEV dos CNTs no interior da membrana do compósito Al-Membrana de CNTs. ....	41
Figura 43 – Imagem MEV das zonas onde foi efetuada análise EDS. ....	42
Figura 44 – Espectros Raman efetuados em três zonas da membrana do compósito Al-membrana de CNTs com revestimento. ....	42
Figura 45 – Representação gráfica dos valores da microdureza Vickers do compósito Al- Membrana de CNTs, obtido por fundição. ....	43
Figura 46 – Imagens MEV em zonas diferentes do compósito Al-CNT produzido por fundição por centrifugação. ....	44
Figura 47 – Valores de microdureza Vickers do alumínio e do compósito Al-CNT, produzido por fundição por centrifugação. ....	45
Figura 48 - Valores de microdureza Vickers do alumínio e do compósito Al-CNT, produzido por fundição por arco.....	46
Figura 49 – Imagem MEV do compósito Al-membrana de CNTs, produzido por laminagem, sendo a imagem (b) uma ampliação da imagem (a). ....	47
Figura 50 - Imagem MEV do compósito Al-membrana de CNTs, produzido por laminagem. As imagens representam duas zonas da amostra. ....	47
Figura 51 – Imagens MEV do compósito Al-membrana de CNTs, produzido por laminagem,( a) com a membrana revestida com alumínio, e (b) sem revestimento.....	48

Figura 52 – Imagens MEV do compósito Al-membrana CNT, produzido por laminagem, com a membrana revestida com alumínio.....	49
Figura 53 – Comparação de imagens MEV do compósito produzido por laminagem da membrana (a) com revestimento e (b) sem revestimento.....	49
Figura 54 - Espectros Raman efetuados em duas zonas do compósito Al-membrana de CNTs, sem revestimento, produzido por laminagem.....	50
Figura 55 – Comparação dos espectros Raman dos compósitos produzidos por fundição e laminagem. ....	51
Figura 56 - Representação gráfica dos valores de microdureza Vickers do compósito Al-CNT, produzido por laminagem.....	52
Figura 57 – Imagens MEV dos compósitos Al-CNT, produzidos por pulverometalurgia. (a) compósito com 0,5% CNTs, (b) com 1% CNTs. ....	53
Figura 58 – Imagens MEV da aglomeração de CNTs em diferentes zonas do compósito Al-CNT: (a) matriz de Al envolvendo os CNTs (b) ampliação da zona Z1; as setas indicam a presença de CNTs. ....	53
Figura 59 – Imagens MEV da dispersão dos CNTs nas partículas de alumínio, após 1h de moagem: (a) verificam-se partículas com aglomerados de CNTs e outras sem CNTs; (b) e (c) pormenores dos aglomerados de CNTs numa partícula. ....	54
Figura 60 – Imagens MEV após síntese mecânica e sinterização do (a) alumínio, (b) compósito Al-0,5%CN.....	55
Figura 61 – Imagem MEV da presença de óxidos no compósito Al-CNT, após síntese mecânica e sinterização. (a) imagem dos óxidos de alumínio (Z1) envolvidos em grãos de Al, (b) ampliação de Z1.....	55
Figura 62 - Representação gráfica dos valores de microdureza Vickers do compósito Al-CNT, produzido por pulverometalurgia. ....	56
Figura 63 – Imagens de MO do (a) alumínio; e dos compósitos de Al-CNT com (b) 0,5% de CNT e (c) 1% CNT. ....	57
Figura 64- Distribuição do tamanho de grão, (a) alumínio; (b) Al-0,5%CNT; (c) Al-1%CNT....	57

## **Abreviaturas**

**CMM** – Compósitos de matriz metálica.

**CNTs** – Nanotubos de carbono (carbon nanotubes).

**Al** – Alumínio.

**HVOF**- High velocity oxy-fuel.

**PCA** - Process control agente.

**RBP** – Razão do peso entre as bolas e pó.

**SPS** - Spark plasma sintering.

**MET** - Microscopia eletrônica de transmissão.

**MEV** - Microscopia eletrônica de varrimento.

**ARB** - Accumulative roll-bonding.

**SD** - Spread-Dispersion.

**RP&R** -Repeated press and rolling process.

## **1. Motivação**

Com o petróleo a tornar-se num bem cada vez mais caro e escasso, é primordial conseguir obter um consumo menor deste combustível fóssil, bem como uma minimização das emissões de dióxido de carbono, o que faz com que seja necessário uma pesquisa exaustiva de um material mais leve, mais duro, mais resistente, e com bom desempenho a altas temperaturas. A redução do peso dos materiais traz vantagens principalmente na indústria automóvel e aeronáutica, onde o rendimento do combustível é essencial. Os compósitos de matriz metálica (CMM) mostram-se como um importante material avançado que serve de alternativa aos materiais convencionais, principalmente quando é necessário uma excelente relação peso/propriedades mecânicas, ou materiais com um elevado coeficiente térmico. Os compósitos de matriz metálica são utilizados numa vasta gama de aplicações, desde ferramentas de corte, discos de travão, partes de helicópteros e aplicações eletrónicas. No entanto, as principais indústrias de aplicação destes compósitos são a automóvel, a aeronáutica e a aeroespacial.

Devido às excelentes propriedades mecânicas e estrutura tubular os nanotubos de carbono (CNTs) são apontados como o melhor reforço para materiais compósitos. Além disso os CNTs apresentam vantagens em relação a outros materiais de reforço, como é o caso das fibras de carbono em que o elevado volume de adição das fibras à matriz, provoca uma acentuada perda de ductilidade. Os CNTs apresentam uma maior resistência mecânica, rigidez e flexibilidade que as fibras de carbono, levando a que o volume necessário de adição seja inferior e fazendo com que a ductilidade da matriz não seja afetada. A excelente condutividade térmica e elétrica dos CNTs faz com que sejam utilizados como dispositivos eletrónicos, como por exemplo os transístores. Apesar das suas potencialidades, os compósitos de matriz metálica reforçada com CNTs (CMM-CNT) não têm ainda aplicações industriais; a sua utilização como material de reforço apresenta alguns desafios, nomeadamente na distribuição homogênea dos CNTs pela matriz. A dificuldade de processamento dos compósitos reforçados com nanotubos de carbono faz com que ainda seja necessário investigar o seu processamento com o objetivo de conseguir produzir o compósito de forma económica.

No trabalho realizado nesta dissertação, foi estudada a produção de Al-CNT por diferentes processamentos, sendo que os principais objetivos são a produção de um compósito de alumínio reforçado com nanotubos de carbono, com uma boa dispersão dos CNTs pela

matriz, bem como a sua caracterização. Foram utilizados diferentes processos de adição e tipo de reforço. Nos compósitos produzidos com os CNTs “livres” pretende-se um reforço homogéneo, enquanto o objetivo da utilização das membranas de CNTs é a obtenção de um reforço localizado. O compósito reforçado com a membrana de CNTs poderá ser aplicado em reparação de compósitos para aumentar o ciclo de vida e a integridade estrutural. Por exemplo, estes compósitos poderão ser usados para prevenir o crescimento de fendas em navios com estruturas de alumínio.

## **2. Introdução**

### **2.1 Compósitos de matriz metálica**

A pesquisa em torno dos compósitos e a sua utilização tem ganho grande importância nas últimas décadas, levando à procura exaustiva de um material mais leve, mais duro, mais resistente, e com bom desempenho a altas temperaturas. A redução do peso dos materiais traz vantagens principalmente na indústria automóvel e aeronáutica, onde o rendimento do combustível é essencial. Com o petróleo a tornar-se num bem cada vez mais caro e escasso, é primordial conseguir obter um consumo menor deste combustível fóssil [1].

Os compósitos de matriz polimérica são os mais utilizados devido à sua baixa densidade, baixo custo e à facilidade de processamento, particularmente a reduzida temperatura. Contudo, comparando os compósitos de matriz polimérica com os de matriz metálica, os metálicos apresentam outras vantagens, desejadas em diversas aplicações, como a combinação da resistência que é conferida pela matriz metálica com a rigidez conferida pelo reforço, a resistência à degradação e à queima, e a capacidade de conduzir calor e eletricidade [1, 2].

Em algumas situações os metais e as suas ligas não conseguem atingir simultaneamente as propriedades desejadas a nível de resistência e de rigidez, pelo que se tornou necessário desenvolver compósitos de matriz metálica (CMMs). Nestes compósitos a ductilidade é conferida pela matriz metálica e a rigidez é concedida pelo reforço, constituído geralmente por partículas, monofilamentos ou fibras de um material cerâmico [1].

Há uma variedade de métodos que podem ser utilizados no fabrico dos compósitos de matriz metálica, podendo ser agrupados em quatro categorias: processos no estado sólido, líquido, deposição e reforço localizado.

No processo no estado sólido, tanto a matriz como o reforço encontram-se no estado sólido durante todo o processamento. A difusão entre as duas fases é menor do que no processo no estado líquido, o que pode dificultar a interação química entre matriz e reforço. Este processo consiste na mistura de pós metálicos com o material de reforço, seguindo-se uma etapa de consolidação e densificação [2].

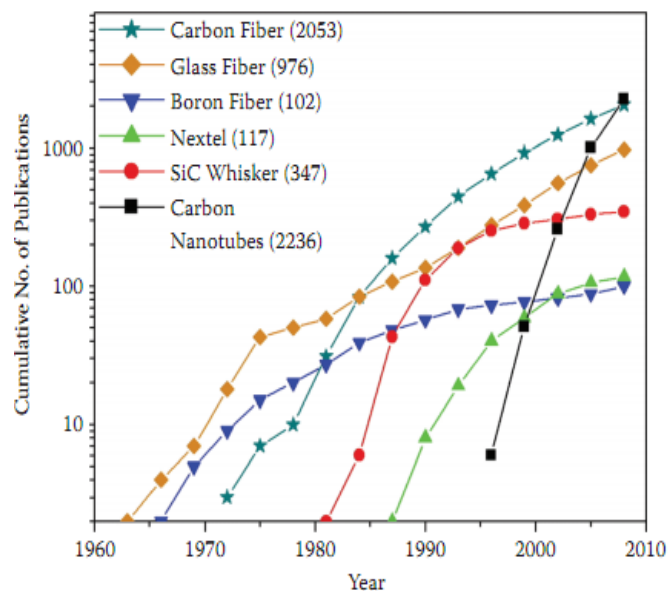
O processo no estado líquido implica a fusão do metal; este método apresenta algumas vantagens relativamente aos outros métodos: é um processo rápido, económico, com

possibilidade de produção em larga escala e produção de peças complexas. A grande desvantagem é a fraca molhabilidade do material de reforço pelo banho metálico [1, 2].

O reforço efetuado por deposição consiste na adição de uma camada na superfície do material; um revestimento por parte do material de adição vai melhorar as propriedades e proteger o material de base.

O reforço localizado permite a reparação ou reabilitação de uma peça, que pode ser mantida em serviço, uma vez que o reforço atua sobre na zona afetada. Alguns dos exemplos mais comuns ocorrem na construção civil, onde a aplicação de um material de reforço permite reparar uma determinada estrutura aumentando o seu ciclo de vida.

O desenvolvimento da produção das fibras, monofilamentos e partículas de alta rigidez, levou ao consequente aperfeiçoamento dos compósitos. Com este desenvolvimento apareceram novos compósitos, como as fibras de vidro, produzidas em 1938 por Games Slayter, e a fibra de Kevlar, descoberta por Stephanie Kwolek, que possui uma densidade 60% inferior à das fibras de vidro e uma resistência mecânica 8 vezes superior à do alumínio puro [1]. A Figura 1 demonstra o significativo aumento de publicações dos últimos 50 anos sobre os materiais de reforço nos compósitos.



**Figura 1- Evolução do número de publicações sobre diferentes materiais de reforço.[1]**

A descoberta dos CNTs, por Iijima em 1991 [3], gerou um grande interesse científico devido às excelentes propriedades deste material. Os CNTs são folhas de grafeno enroladas concêntricamente em forma de tubo, Figura 2, com uma grande razão comprimento/diâmetro

e com excelentes propriedades: boa condutividade térmica, flexibilidade (voltando à forma original após flexão [4]) elevada resistência mecânica (valores entre os 20-100 GPa para a resistência à tração e 0,2 a 1,5 TPa de módulo de Young) e propriedades eletrônicas únicas (dependendo da estrutura dos CNTs, estes podem ser semicondutores ou metálicos). Além das propriedades mecânicas, o facto de os CNTs serem um material leve, com uma densidade baixa, 1 a 2,16 g/cm<sup>3</sup>, é uma mais-valia em relação às fibras ou outros materiais de reforço, pois é possível obter um compósito mais leve e com uma menor percentagem de reforço [1, 2]. Estas propriedades oferecem uma elevada e diversificada gama de aplicações, em áreas tão abrangentes como a medicina ou as ciências aeroespaciais. A dificuldade de processamento deste material limita a sua utilização na indústria. No entanto, a sua aplicação como material de reforço tem merecido uma importante análise por parte da comunidade científica, como é verificado na Figura 1, onde se observa um crescimento exponencial de artigos em que os CNTs são utilizados como material de reforço [1, 2].

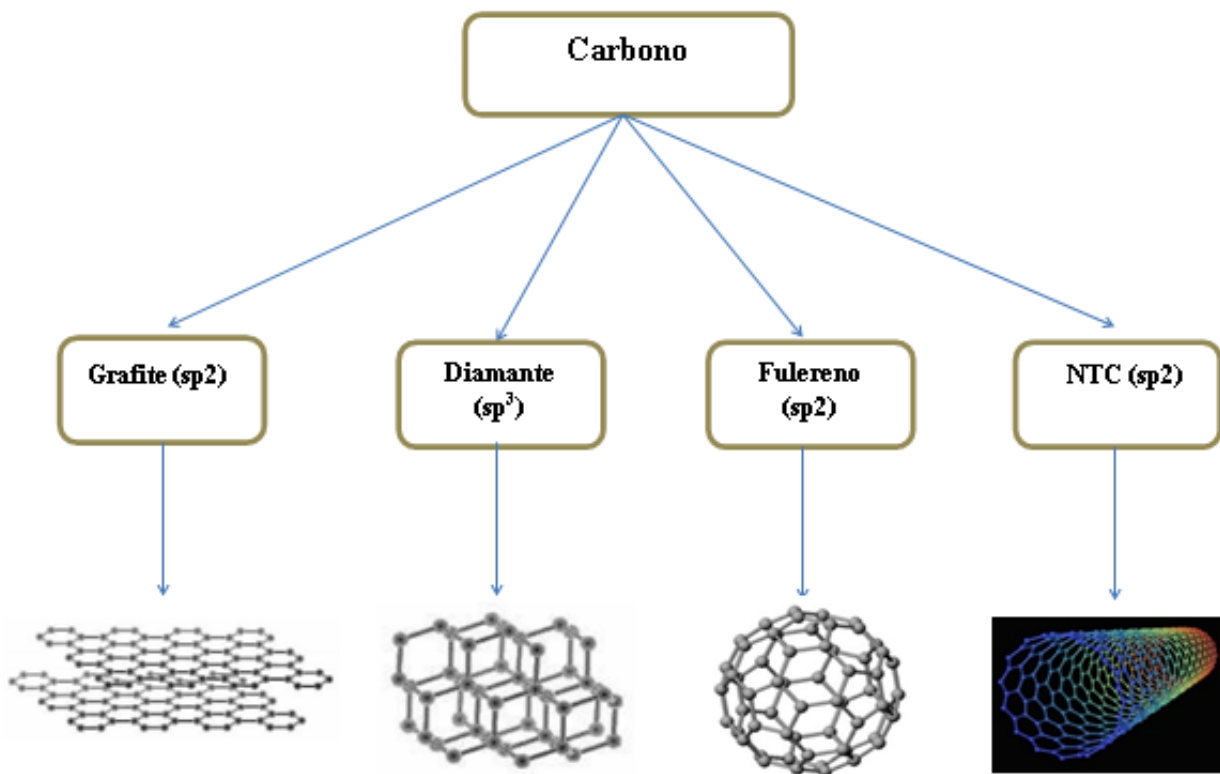


Figura 2 - Diferentes formas alotrópicas do Carbono [8].

### **2.1.1 Compósitos de matriz metálica reforçados com nanotubos de carbono**

Com a incorporação dos CNTs na matriz metálica espera-se que haja formação de um material compósito com propriedades físicas e mecânicas extraordinárias, embora o processamento dos CMM-CNT apresente alguns desafios, nomeadamente na distribuição homogênea dos CNTs pela matriz. Esta distribuição pode ser dificultada, por exemplo, pela tendência que os CNTs apresentam para se aglomerarem devido a forças de Van der Waals ou devido à pouca molhabilidade dos CNTs num banho metálico [1].

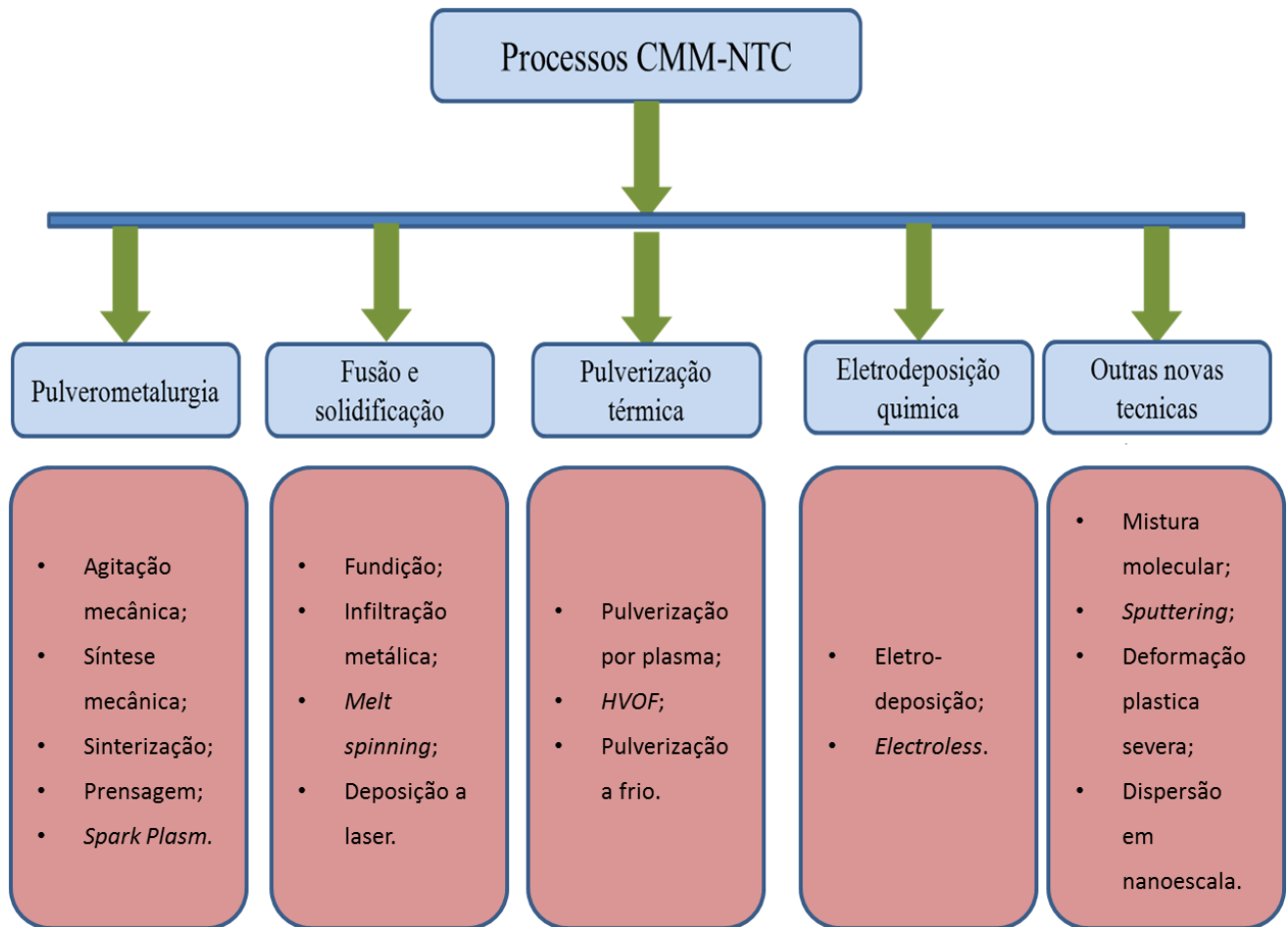
Outra dificuldade é inerente à interface entre a matriz e o reforço, pois é esta interface que permite a eficiente transferência da força. Sem uma boa distribuição dos CNTs, e com uma fraca interface matriz/CNTs, as propriedades mecânicas do compósito não são homogêneas, podendo haver uma ineficiente transmissão de força da matriz para os CNTs, o que influencia negativamente o compósito.

As temperaturas e pressões a que os CNTs estão sujeitos no processamento deste compósito também levantam problemas porque podem danificar a estrutura dos CNTs, o que pode levar a uma falha do compósito [1, 2].

### **2.2 Produção de compósitos de Al reforçados com CNTs**

Os compósitos de matriz metálica podem ser processados de diferentes formas: pulverometalúrgia, fusão e solidificação, pulverização térmica, electrodeposição química, etc [1]. A \*HVOF (high velocity oxy-fuel)

Figura 3 esquematiza as várias opções de processamento destes compósitos.



\*HVOF (high velocity oxy-fuel)

Figura 3- Esquema dos diferentes processos de produção dos compósitos de matriz metálica reforçada por CNT [1].

Nos subcapítulos seguintes serão descritos os diferentes processos de produção dos compósitos de matriz metálica reforçados com CNTs. Serão apresentados os conceitos básicos de cada processo assim como as suas vantagens e desvantagens.

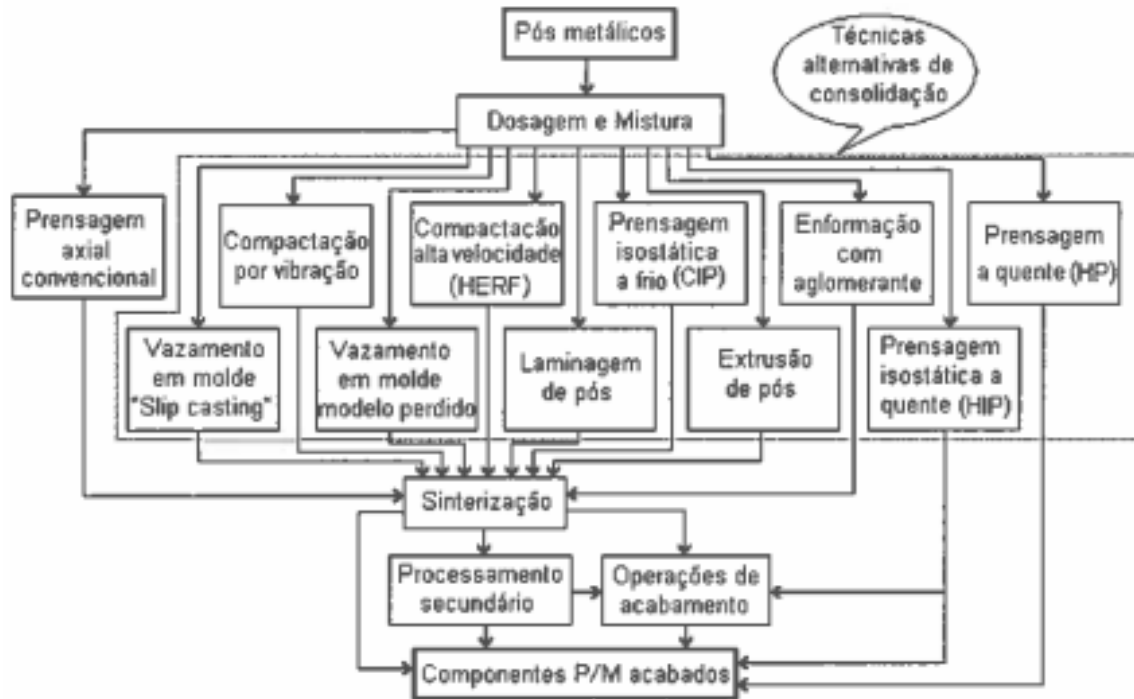
### 2.2.1 Pulverometalurgia

Este processo é simples, versátil e económico, em comparação com outros processos de produção, permitindo obter peças de formas complexas, com tolerâncias apertadas, sem que seja necessário recorrer à fusão dos pós.

O esquema da Figura 4 representa a sequência típica no fabrico de componentes por pulverometalurgia, com diferentes processos de consolidação do pó: prensagem uniaxial, prensagem isostática, prensagem a quente, extrusão, entre outras [5, 6].

A mistura dos pós pode ocorrer por diferentes formas, como a agitação mecânica ou a síntese mecânica. A síntese mecânica (SM) é uma técnica de processamento de pós no estado

sólido, esta técnica foi desenvolvida para a dispersão de óxidos em superligas de níquel para aplicações na indústria aeroespacial. Este processo permite a produção de materiais homogêneos por mistura dos pós sempre no estado sólido sem necessidade de fusão. Este facto torna o processo de baixo custo com possibilidade de produção de novas ligas [5].



**Figura 4- Sequência de operações no processo pulverometalúrgico [6].**

O processo de SM consiste em misturar os pós num moinho de bolas; geralmente o recipiente e as bolas são metálicos. A mistura é normalmente realizada numa atmosfera inerte ao longo de um determinado período de tempo, podendo ser utilizado um agente controlador de processo [7].

O processo de SM tem algumas variáveis que influenciam o produto final. A velocidade de rotação, o tipo de moinho, o material das bolas e do jarro, o tempo de síntese, o agente controlador do processo e a razão do peso entre as bolas e pó (RBP). Uma das dificuldades deste processo é a contaminação do produto final [7].

A alteração de alguma variável leva a um resultado final diferente. Os tipos de moinhos diferem na sua capacidade e velocidade, os moinhos utilizados neste processo

podem ser: moinhos planetários horizontais, vibratórios SPEX<sup>1</sup> ou atritor<sup>2</sup>. O material das bolas e do jarro é importante pois pode levar a contaminação devido ao atrito que é constantemente produzido durante o processo. A velocidade de rotação faz variar a energia e temperatura do sistema, um aumento da velocidade aumenta a energia transmitida à mistura de pós, aumenta a temperatura, aumenta a difusão e a contaminação. Um tempo de processo mais longo altera a homogeneização da estrutura, aumenta a temperatura e aumenta a contaminação. A RBP é uma variável determinante no processo, o número de colisões depende do número de bolas, uma RBP elevada leva a um aumento do número de colisões mas a energia transferida é maior. O volume ocupado pelas esferas e pela mistura não pode ser superior a 50% para permitir que as esferas se movimentem livremente [8].

Uma das dificuldades da formação do compósito por pulverometalurgia é a homogeneidade e dispersão dos CNTs no produto final. O tamanho dos pós de alumínio (dezenas de  $\mu\text{m}$ ) é, pelo menos, uma grandeza superior ao dos CNTs ( $\sim 140\text{ nm}$ ), o que torna difícil obter uma boa distribuição. Para ultrapassar este problema os pós podem ser misturados num agitador de ultrassons. Deng *et al.* [9] utilizaram esta técnica para obter um compósito Al-CNT, usando pós da liga de Al<sub>2024</sub> (1.47 Mg, 0.56 Mn, 0.02 Zr, 0.40 Fe, 0.27 Si). Para formar o compósito os CNTs sofrem um tratamento com ácido nítrico (68%), durante 10 h a 120 °C. Este tratamento serve para purificar e funcionalizar os CNTs, melhorando a sua dispersão, uma vez que CNTs não funcionalizados apresentam tendência para se agregarem. Na Figura 5 pode-se observar imagens de microscopia eletrónica de transmissão (MET) antes e depois do tratamento. Após este tratamento os CNTs são passados por água destilada até atingirem um pH neutro. Na Figura 5(b) verifica-se que, após este tratamento, os CNTs apresentam uma dispersão uniforme. No entanto, o tratamento também parece danificar os CNTs de menor diâmetro.

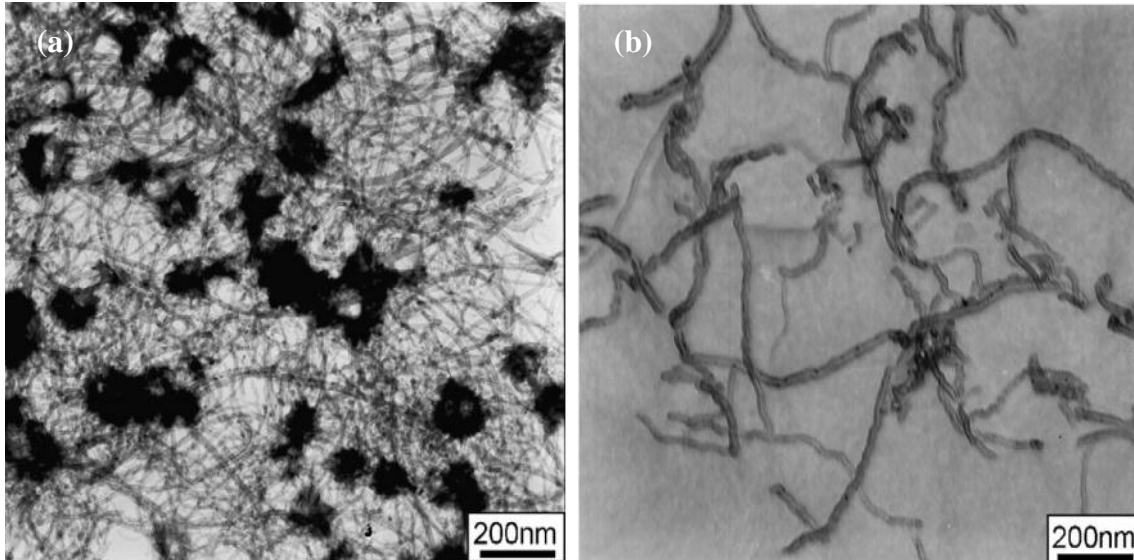
Aparentemente a melhor dispersão dos CNTs obtidos no tratamento com ácido resulta do enfraquecimento das forças Van der Waals e do aparecimento do grupo funcional [-OH] (que torna o CNT hidrofílico) [9]. Em seguida, os CNTs tratados são misturados com o pó de Al<sub>2024</sub>, com auxílio de um agitador ultrassónico, durante 30 min, numa solução de etanol. Finalmente, a mistura final é seca em vácuo, a 120 °C. Na Figura 6 é apresentada uma

---

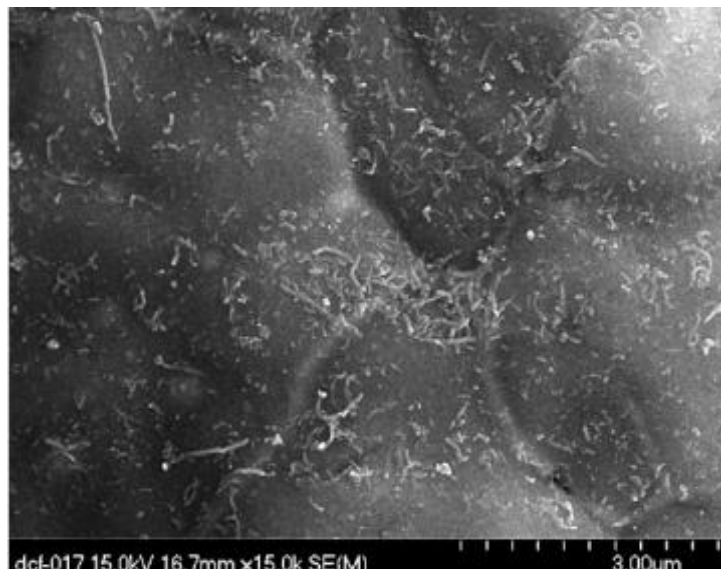
<sup>1</sup>É um moinho vibratório que recebeu o nome do seu fabricante (SPEX *CertiPrepe* que efetua dois movimentos simultaneamente, rotação e agitação. De todos os moinhos é o que apresenta uma maior frequência de impacto.

<sup>2</sup> É um tipo de moinho de alta energia sendo o que apresenta uma menor velocidade linear das bolas.

imagem de microscopia eletrônica de varrimento (MEV) onde se pode observar a distribuição dos CNTs na matriz de Al<sub>2024</sub> [9].



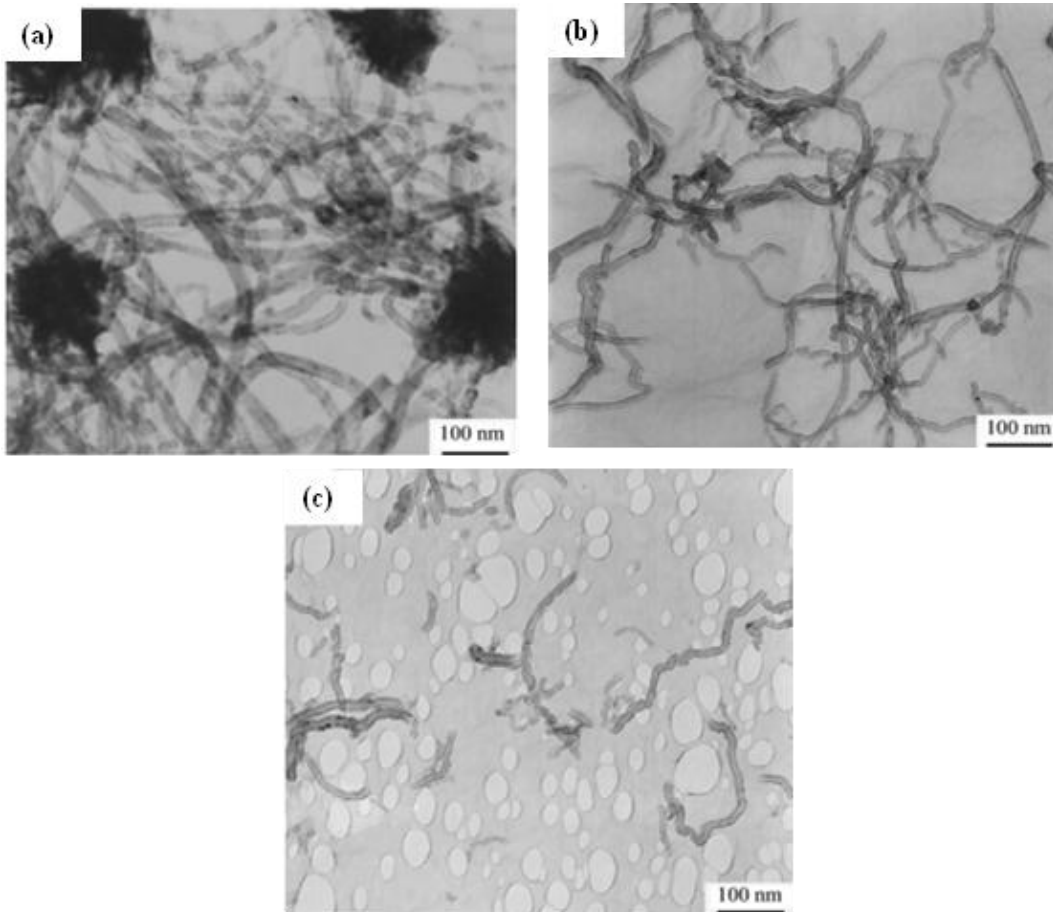
**Figura 5- Imagem MET dos CNTs, (a)- CNTs antes do tratamento; (b)- CNTs após tratamento [9].**



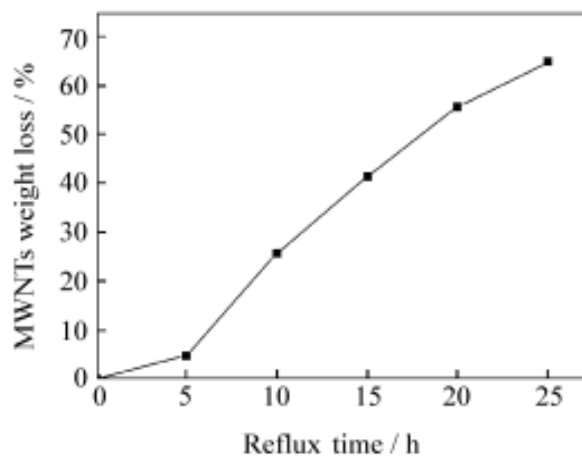
**Figura 6- Imagem MEV do compósito Al-CNT (2%).Mistura durante 30 min num agitador de ultrassons. OS CNT encontram-se distribuídos pela matriz de Al [9].**

Na Figura 7 são apresentadas as imagens de MEV com diferentes tempos de tratamento com ácido nítrico (68%), a 120°C. Ao fim de cinco horas já se consegue obter um menor entrelaçamento dos CNTs, sem que haja grande destruição dos mesmos. A análise da curva da perda de peso dos MW-CNTs versus tempo de tratamento, Figura 8, mostra que o tratamento com ácido nítrico durante poucas horas destrói essencialmente as impurezas que se

encontram nos CNTs originais, uma vez que a percentagem de perda de peso dos CNTs é apenas de 5% quando tratados durante 5 h. Isto deve-se ao facto dos CNTs serem mais resistentes à oxidação do que as impurezas, apesar de com o tempo de tratamento, a partir das 5h, haver uma destruição exponencial dos nanotubos, o que é prejudicial à formação do compósito [10].

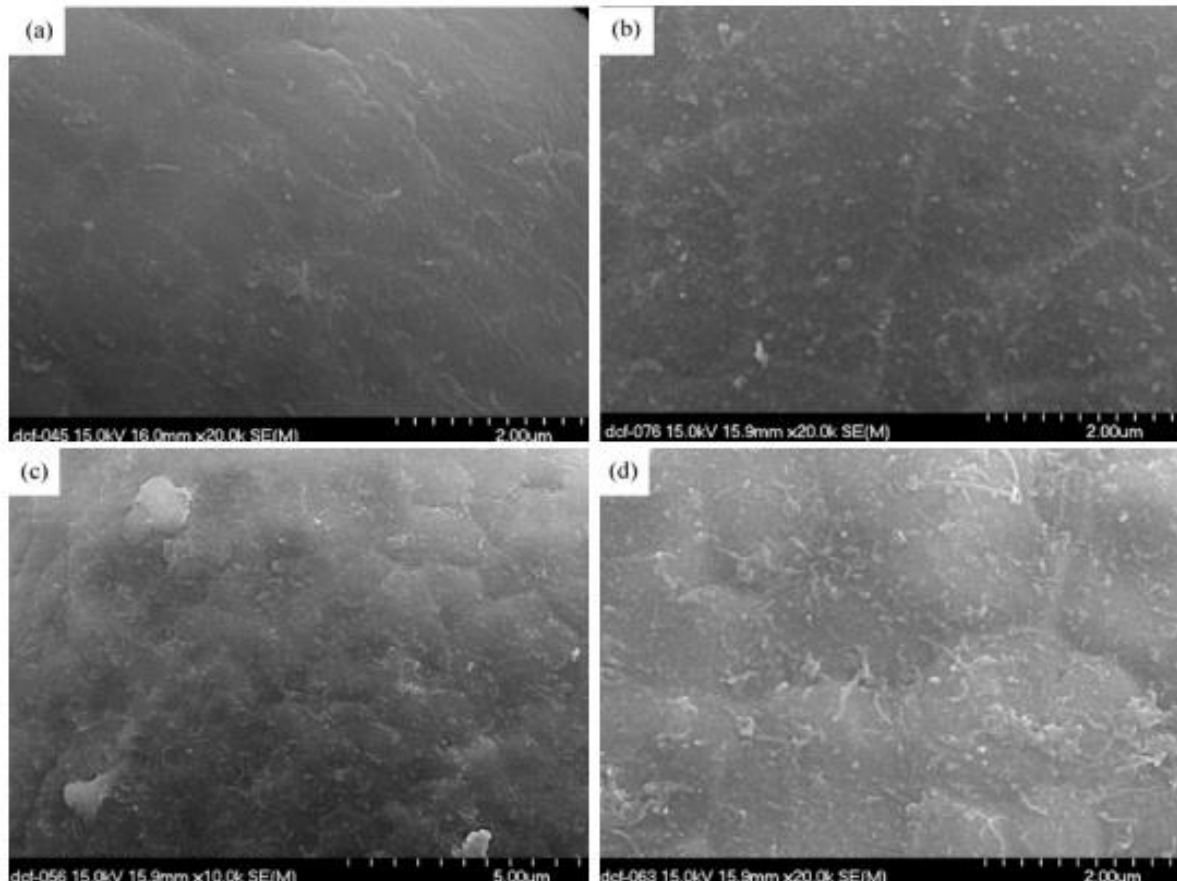


**Figura 7-** Imagem MEV dos CNTs com diferentes tempos de tratamento, a- 0h, b- 5h e c-25h [10].



**Figura 8-** Evolução da perda de peso dos CNTs com o tempo de tratamento [10].

O aumento da percentagem de CNTs no compósito Al-CNT dificulta a homogeneização dos nanotubos na matriz de alumínio. Na Figura 9 são comparadas várias percentagens de CNTs no compósito e verifica-se que com 2% de CNTs já aparecem aglomerados [10].



**Figura 9-** Imagens MEV, diferentes percentagens de CNTs na matriz de Al, misturados durante 30min num agitador de ultrassons. a- 0,3 %CNT; b- 0,6 %CNT; c- 1,0 %CNT; d- 2,0 %CNT [10].

Esawi *et al.* [11] observaram aglomerados de CNTs no compósito Al-CNT sintetizado num moinho de baixa energia, Figura 10. Esta aglomeração levou os autores a optarem pela síntese mecânica, utilizando moinhos de bolas de alta energia, para o fabrico de um compósito com 2% CNTs e 98% de Al. A mistura de CNTs (140 nm de diâmetro e 3 a 4  $\mu\text{m}$  de comprimento) e dos pós de Al (75 $\mu\text{m}$ ) foi colocada num jarro em aço inoxidável com capacidade de 125 ml, com 25 bolas de aço inoxidável, de 10 mm de diâmetro, numa RBP (relação de bolas/pó) de 10:1. O jarro foi colocado num moinho planetário, com uma velocidade de 200 rpm, e foram extraídas amostras ao fim de 0,5, 1, 3, 6, 12, 18, 24, 36 e 48 horas. As amostras foram analisadas em MEV. Os autores concluíram que a síntese mecânica é uma técnica promissora que permite ultrapassar o problema da fraca dispersão, Figura 11 [11].

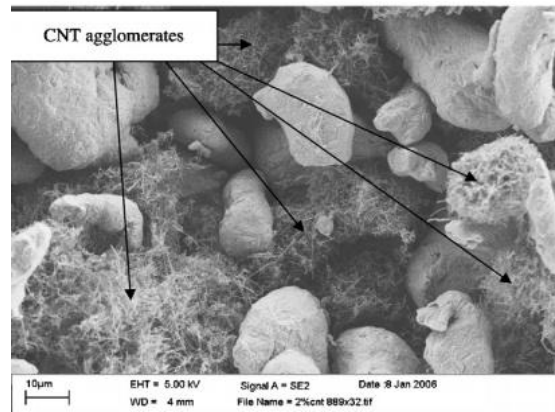


Figura 10- Aglomerados de CNTs após mistura num moinho de baixa energia [11].

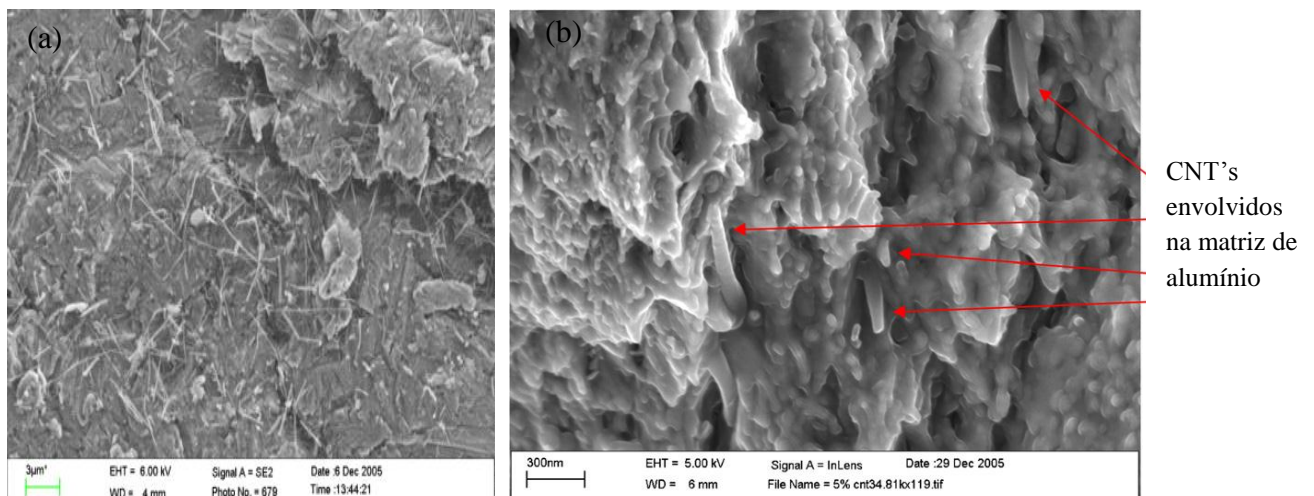
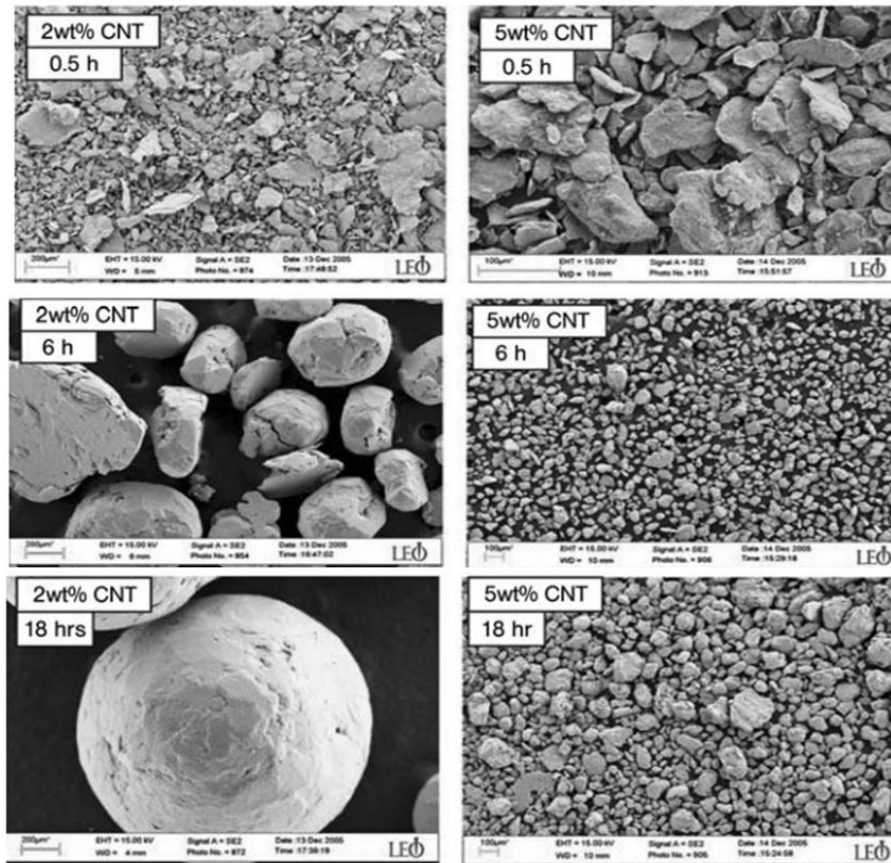


Figura 11- Imagem dos CNTs dispersos na matriz do compósito Al-CNT.(a)- após 0,5 h de tempo de moagem; (b)- após 48h de tempo de moagem [11].

Pode-se verificar na Figura 11 que ao fim de 0,5 h de moagem os CNTs já apresentam uma boa dispersão na matriz de Al, e ao fim de 48 h os CNTs estão completamente envolvidos pela matriz de Al. O tamanho das partículas de Al-CNT aumenta com o tempo de síntese, devido à soldadura das partículas, pois o alumínio apresenta uma excelente ductilidade e baixo ponto de fusão permitindo a sua recuperação dinâmica durante o processo. Na primeira fase, com tempo de síntese de 0,5 h, as partículas de alumínio adquirem uma forma achatada, devido ao impacto das bolas. À medida que o tempo de moagem aumenta, as partículas começam a aglomerar-se aumentando assim o tamanho. Este aumento de tamanho é um fator negativo pois cria problemas nas etapas posteriores de sinterização.

Na Figura 12 pode ser observada a comparação do tamanho das partículas do compósito Al-CNT com 2% e 5% de CNTs. O tamanho das partículas é menor com 5% de CNTs, pois a ductilidade é menor, o uso de um agente controlador do processo, PCA (*process control agents*), ajuda a prevenir a aglomeração das partículas principalmente para

compósitos com percentagens menores de CNTs adicionados. Para se conseguir um tamanho de partícula menor para uma percentagem de 2% de CNTs também se pode usar um PCA, sendo o metanol ou etanol os agentes utilizados [12].



**Figura 12-** Imagens obtidas por MEV que evidenciam o efeito da percentagem de CNTs e do tempo de por síntese mecânica no tamanho das partículas no compósito Al-CNT [12].

Conclui-se que a dispersão conseguida nos moinhos de alta energia é melhor comparativamente com os processos convencionais, estando os CNTs contidos na matriz dúctil de alumínio. Esta dispersão é conseguida devido aos impactos de alta energia [13].

A síntese mecânica faz com que as partículas de alumínio fiquem inicialmente achatadas, o que ajuda a envolver os CNTs. No entanto, verifica-se normalmente uma fraca homogeneidade; embora os CNTs fiquem dispersos há certas áreas da matriz que não contêm CNTs, Figura 13 [13]. Este facto pode ocorrer devido à diferença de densidade entre os CNTs (1,2 g/cm<sup>3</sup>) e o Al (2,7 g/cm<sup>3</sup>) e pela diferença de tamanho das partículas de alumínio, que é superior à dos CNTs [13].

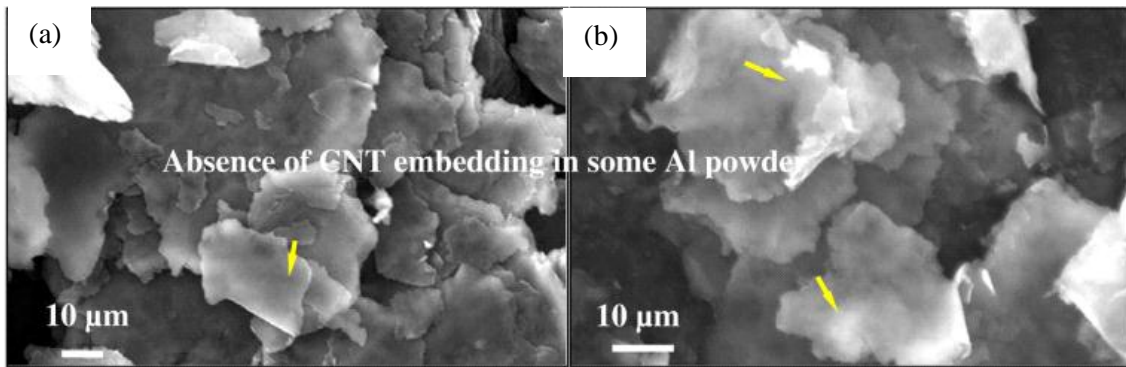


Figura 13- Imagem MEV, da ausência de CNTs nas partículas de Al [13].

A estrutura e morfologia dos CNTs dispersos na matriz metálica do compósito por síntese mecânica, utilizando um moinho de bolas de alta energia, podem afetar as propriedades mecânicas, uma vez que os CNTs são danificados na etapa de moagem. Liao e Tan [13] e Poirier *et al.* [14] estudaram a influência do tempo de moagem na estrutura dos CNTs, verificando que, após a moagem do compósito Al-CNT, os CNTs apresentam defeitos. Estes autores estudaram o efeito da moagem dos CNTs sozinhos e no compósito Al-CNT, e verificaram que quando sozinhos, os nanotubos apenas ficam danificados, mantendo a sua estrutura tubular; quando misturados com as partículas de Al, os danos nos CNTs são mais acentuados, apresentando-se defeituosos, devido ao maior número de colisões motivado pelo maior número de partículas no jarro [14].

Através da análise do espectro Raman, Figura 14, é possível concluir que a moagem influencia negativamente a estrutura dos CNTs [14]. O espectro Raman dos CNTs apresenta a banda G, relativa à estrutura hexagonal, e D, responsável pelo tamanho dos cristais e pelos defeitos da malha. A moagem afeta drasticamente a estrutura dos CNTs. Comparando a moagem dos CNTs isolados com os CNTs+Al, é visível, pelo alargamento das bandas G e D, que os danos aumentam quando a moagem é feita juntamente com o alumínio.

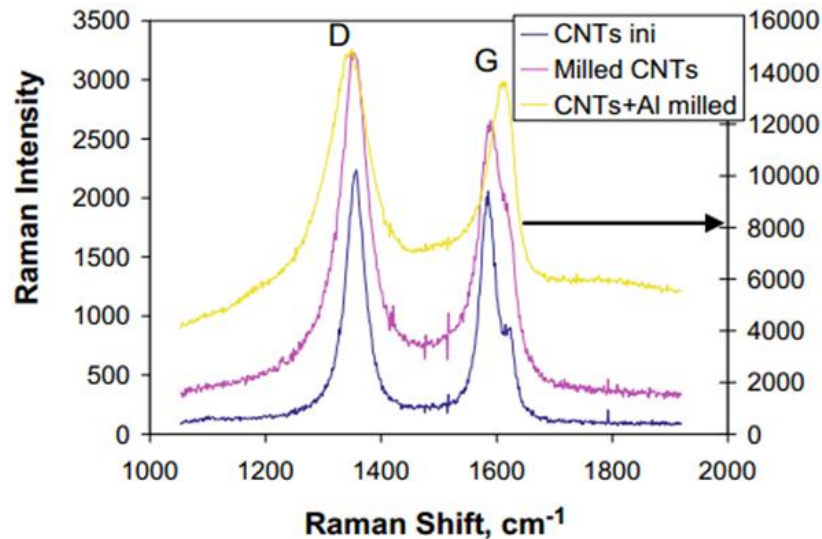


Figura 14- Comparação dos espectros dos CNTs iniciais e após 5h de moagem (isolados ou misturados com alumínio) [14]

Após a mistura e secagem do pó de alumínio com os CNTs, é necessário dar forma e consistência à mistura. Para isso seguem-se duas etapas: a conformação e a sinterização. A conformação consiste na consolidação dos pós através da aplicação de elevadas pressões e calor (simultânea ou posteriormente), tendo como produto final o compacto verde; seguidamente dá-se a sinterização do compacto verde, obtendo um produto mais denso.

Este processo é simples, versátil e económico, em comparação com outros processos de produção, permitindo obter peças de formas complexas, com tolerâncias apertadas, sem que seja necessário recorrer à fusão dos pós. Existem diferentes métodos de conformação do pó, prensagem uniaxial, prensagem isostática, prensagem a quente, extrusão, etc, cada processo com resultados diferentes na estrutura do compósito. Na etapa de sinterização o compacto verde torna-se num produto mais denso pela difusão na interface das partículas que coalescem, havendo uma redução significativa de volume, associado a uma diminuição dos poros dando origem a um material denso. A sinterização é efetuada a uma temperatura que varia entre 60 a 90 % da temperatura de fusão do material [6].

A aglomeração dos CNTs prejudica a sinterização, tornando-se mais difícil obter um produto final denso. He *et al.* (cf. [1]) conseguiram obter um compósito Al-CNT com uma densidade relativa de 96% com uma temperatura de sinterização de 600 °C. Outros autores optaram por utilizar a prensagem a quente em vez da sinterização sem pressão na produção do compósito de Al-CNT, embora com fracos resultados devido à formação de agregados de CNTs. Kuzumaki *et al.* [15] utilizaram a extrusão a quente (600 °C), resultando no

alinhamento dos CNTs na direção da extrusão, embora o compósito apresentasse distribuição heterogênea dos CNTs na matriz [15].

Uma nova técnica de sinterização foi desenvolvida e experimentada na produção de compósito. O *Spark plasma sintering* (SPS) é uma técnica de sinterização com pressão, Figura 15(a). Neste processo uma corrente elétrica contínua (DC) é feita passar no molde contendo o pó, produzindo um rápido aquecimento, aumentando assim a taxa de sinterização, e uma boa densificação [1, 16]. Nos espaços das partículas do pó é gerada momentaneamente uma alta temperatura.

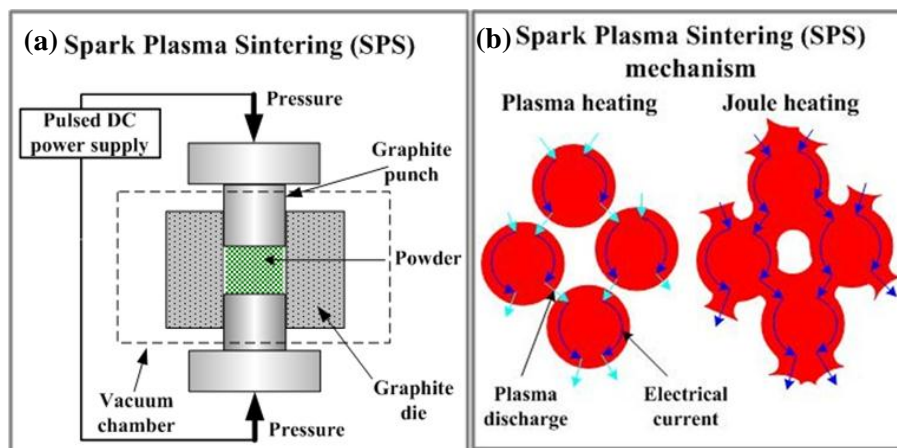


Figura 15-( a) Esquemática do processo SPS, (b) interações entre as partículas [16].

Este é um processo rápido em que existe uma propagação de temperatura entre as partículas, oferecendo grandes vantagens em relação a outros métodos de sinterização e compactação convencionais. Esta técnica é utilizada na produção de materiais nanocristalinos e compósitos de matriz metálica ou cerâmica com reforço de fibras. Neste processo ocorrem três estágios, a descarga por plasma, aquecimento por efeito Joule e deformação plástica. Na descarga por plasma, a descarga elétrica entre as partículas resulta numa momentânea subida da temperatura que pode chegar até aos vários milhares de graus celsius. Com este aquecimento a superfície das partículas é fundida e vaporizada, formando colos entre as partículas, Figura 15(b). O fluxo de corrente elétrica passa pelas partículas através dos colos formados, gerando assim o aquecimento por efeito Joule que promove a difusão. A aplicação de uma força uniaxial combinada com o aumento da difusão leva a que o material consiga uma elevada densificação[16-18].

Um dos problemas encontrados nesta fase do processo é a formação do carboneto de alumínio ( $Al_4C_3$ ) em forma de agulhas, que prejudica as propriedades mecânicas do

compósito. A Figura 16 demonstra a presença do  $Al_4C_3$ , num compósito Al-CNT sujeito a uma temperatura de 800 °C [9].

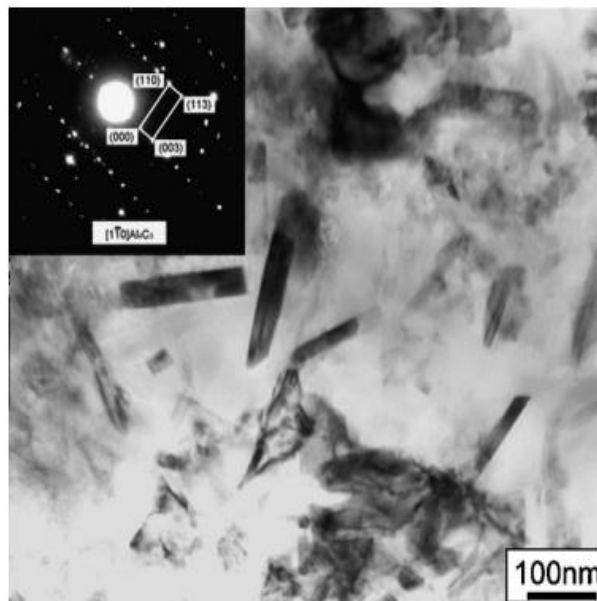


Figura 16- Imagem MET de  $Al_4C_3$  observado no compósito Al-CNT (5%) [9].

A formação do carboneto  $Al_4C_3$  ocorre com o aumento da temperatura no processo de conformação do compósito, não havendo ainda um consenso sobre qual a temperatura de formação. Alguns autores defendem que só aparece próximo da temperatura de fusão do Al, 660 °C [15], enquanto outros autores referem que pode começar a formar-se com uma temperatura pouco acima dos 450 °C [14].

Alguns autores apontam a destruição dos CNTs durante a moagem na etapa anterior à de conformação, criando um composto amorfo de carbono, que se encontra aglomerado ou dissolvido na matriz de Al, como potenciadores da formação deste carboneto. Com o aumento da temperatura na fase de conformação, este composto, que é menos estável que os CNTs, dá origem ao  $Al_4C_3$  [14].

### **2.2.2 Fusão**

O processo de fundição é muito utilizado no fabrico de peças metálicas, pois é económico e permite obter peças com formas complexas e em grande número. Esta técnica também é utilizada no fabrico de CMM-CNT, embora em menor escala, comparando com o processo pulverometalúrgico. Isto deve-se à elevada temperatura necessária para a fusão dos metais, que pode danificar os CNTs, bem como à pouca molhabilidade dos CNTs, que tendem a aglomerar-se. Os metais com baixo ponto de fusão são os mais utilizados neste processo de

obtenção de CMM-CNT. Os principais estudos da produção dos CMM-CNT utilizam o Mg e o Al como matriz metálica [1].

Os CNTs podem ser revestidos, tentando obter uma melhor molhabilidade pela matriz. Contudo os compósitos obtidos demonstram propriedades mecânicas inferiores, devido à presença de poros na interface matriz-CNT [1].

A infiltração metálica foi utilizada na produção de compósitos com CNTs, e consiste na infiltração de metal líquido num compósito sólido poroso, através da aplicação de pressão, Figura 17 [1]. Esta técnica apresenta uma melhoria na dispersão dos CNTs, contudo a principal dificuldade neste processo é a criação de um compósito denso, devido a dificuldade de preenchimento dos poros. Um compósito de Al/Mg com CNTs foi produzido por esta técnica infiltrando o metal durante 5h a uma temperatura de 800 °C. Registou-se uma boa distribuição dos CNTs na matriz e uma melhoria das propriedades mecânicas [1].

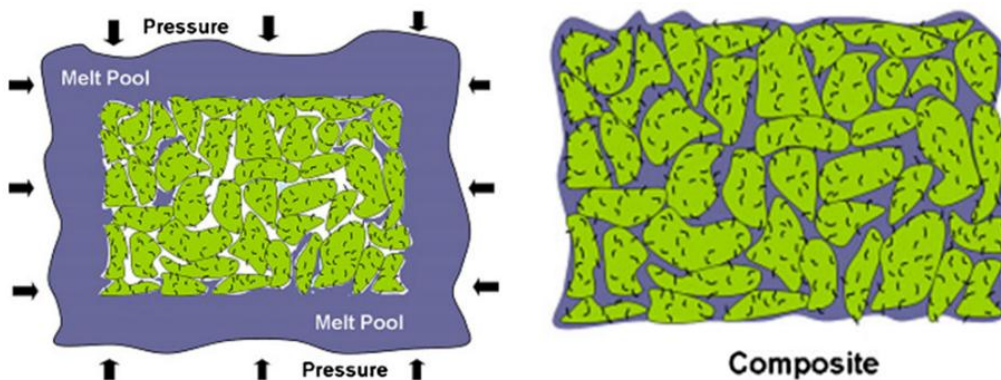


Figura 17- Esquema do processo da infiltração metálica [1].

### 2.2.3 Pulverização térmica

A pulverização térmica é uma técnica que consiste na pulverização de partículas fundidas num substrato formando um revestimento que solidifica num curto espaço de tempo após impacto. A pulverização térmica é qualificada de acordo com a sua origem térmica, podendo ser classificada por pulverização por chama, plasma, a frio ou HVOF (high velocity oxy-fuel) [2]. Dois destes processos estão esquematicamente ilustrados na Figura 18.

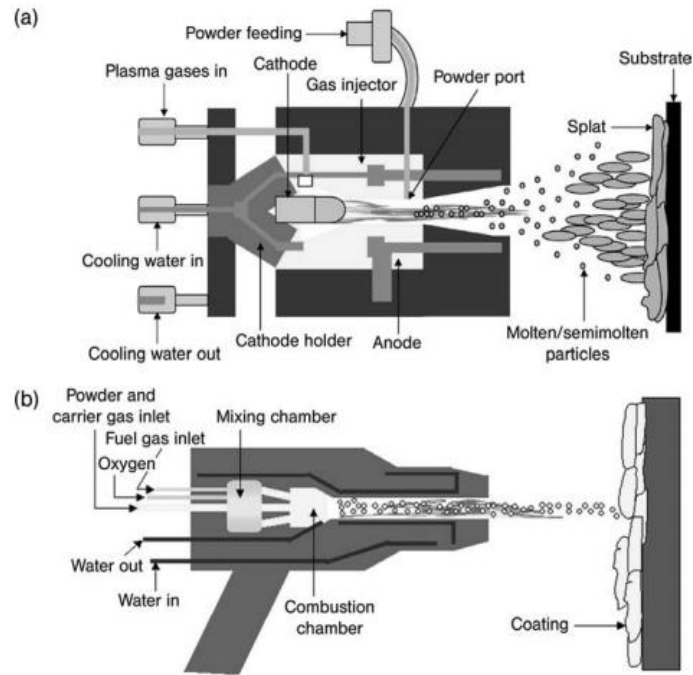


Figura 18- Esquematização do processo a) pulverização por plasma, b) HVOF [2].

Laha *et al.* [19, 20] produziram compósitos com CNTs e Al-23%Si utilizando a pulverização térmica, mais concretamente a pulverização por plasma e HVOF. Para isso misturaram num moinho de bolas o Al-Si com 10% CNTs obtendo uma mistura homogênea para ser pulverizada num substrato de alumínio. Os investigadores obtiveram um revestimento heterogêneo e muito poroso, Figura 19(a). Os compósitos produzidos por pulverização por plasma apresentam mais poros que os compósitos obtidos por outros processos, o que interfere nas propriedades do produto final. Os poros podem, no entanto, ser parcialmente removidos após um tratamento de sinterização posterior de 24h a 400 °C. Contudo, a sinterização provoca um aumento de volume das partículas de silício [20].

Bakshi *et al.* [21] efetuaram a produção do mesmo compósito só que através da pulverização a frio, pois este processo não necessita de ultrapassar o ponto de fusão dos materiais, sendo formado o revestimento através da deformação plástica. A ideia seria evitar a formação de novas fases, a oxidação e o aumento do tamanho de grão inerente ao aumento de temperatura dos outros processos. Através da observação microestrutural verificou-se que este processo também não evita a aglomeração dos CNTs nas interfaces, Figura 19(b) [21].

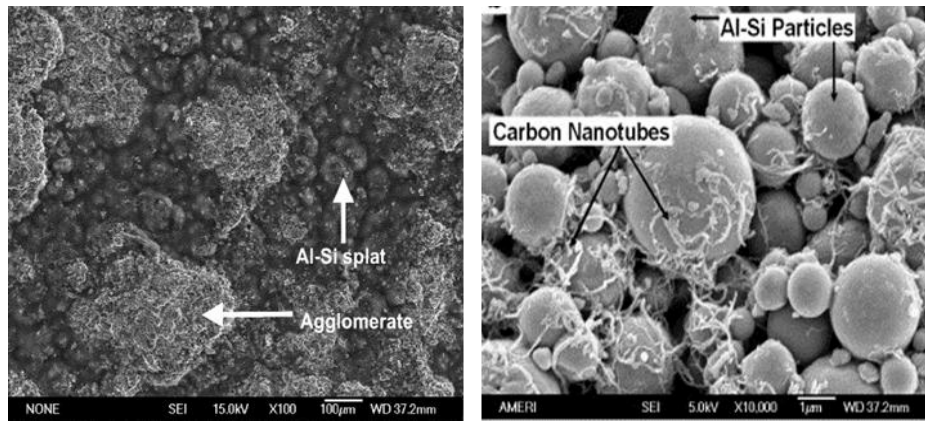


Figura 19- Imagens MEV do compósito Al-Si-CNT mostrando os aglomerados de CNT (a) pulverização por plasma [20], (b) pulverização a frio [21].

## 2.2.4 Eletrodeposição

A eletrodeposição é uma técnica que foi utilizada para produzir revestimentos ou filmes finos de compósitos de matriz metálica reforçados com nanotubos de carbono. Os compósitos MM/CNT produzidos por esta técnica podem ser divididos em três categorias:

- 1- Filmes e revestimentos produzidos através da deposição dos íons metálicos e nanotubos de carbono;
- 2- Deposição do metal em filmes de nanotubos de carbono alinhados;
- 3- Revestimento de nanotubos de carbono individualizados.

O maior desafio desta técnica consiste também na dispersão dos CNTs na matriz metálica. O que acontece na maior parte dos estudos efetuados é a aglomeração dos CNTs no banho eletrolítico o que vai dificultar a dispersão final no compósito. Para ultrapassar essa limitação é necessário incluir agitação mecânica, ultrasonicadores ou agitação magnética. A utilização de CNTs funcionalizados, revestidos, tratados com ácido ou a adição de surfatantes pode melhorar a dispersão e evitar a aglomeração dos CNTs durante a eletrodeposição [1].

A produção de compósitos por eletrodeposição apresenta como grande vantagem a formação de um compósito denso, baixo custo operacional, facilidade de operar e grande versatilidade. Os estudos que existem com este processo são para a produção de compósitos Cu-CNT [2].

## 2.2.5 Outras técnicas

A deformação plástica foi encarada por alguns investigadores como um método de produção do compósito. Uma das técnicas utilizadas é o ARB (*accumulative roll-bonding*). Esta técnica, que possibilita uma produção contínua, consiste na aplicação de uma

deformação plástica externa em duas ou mais chapas de metal agrupadas, que se unem, após passagem pelo trem de laminagem, devido à soldadura por difusão, Figura 20. Esta deformação possibilita um refinamento de grão, que pode mesmo tornar-se nanocristalino, o que promove um aumento da resistência mecânica [22].

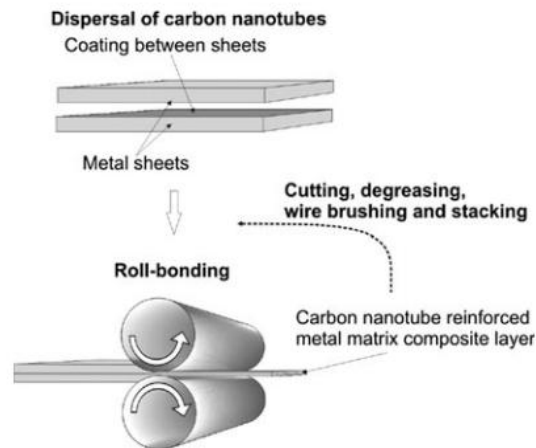


Figura 20- Esquema do processo ARB aplicado à produção de CMM-CNTs [23].

Salimi *et al.* [23] utilizaram este processo na produção do compósito Al-CNT, no qual utilizaram a liga Al 1100, que sofreu quatro ciclos com 50% de redução por ciclo. As chapas sofreram uma deformação superficial prévia, utilizando um escova para induzir rugosidade na superfície, esta deformação beneficia a ligação entre as chapas de Al. Os CNTs apenas foram colocados entre as chapas de alumínio no primeiro ciclo. Através da análise das imagens tiradas na microscopia eletrônica de varrimento, Figura 21, é possível verificar que existe uma má distribuição dos CNTs sendo visível alguns aglomerados.

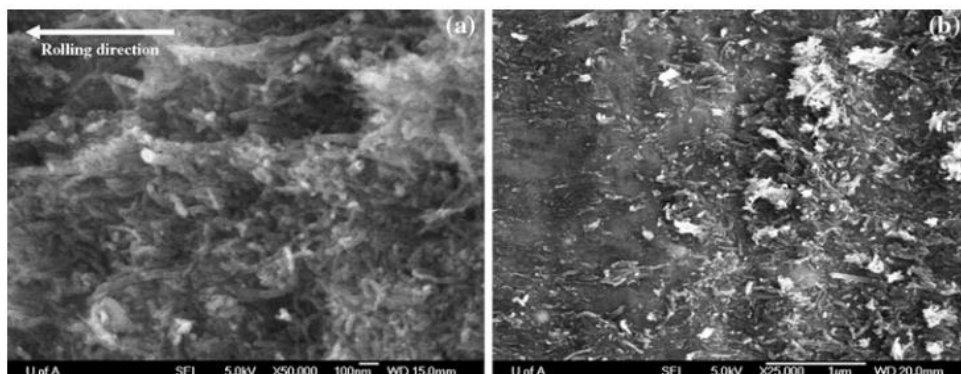
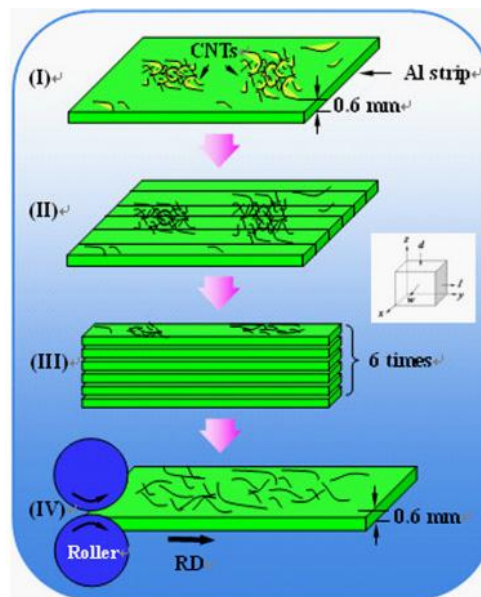


Figura 21- Imagens MEV da interface do compósito produzido por ARB [23].

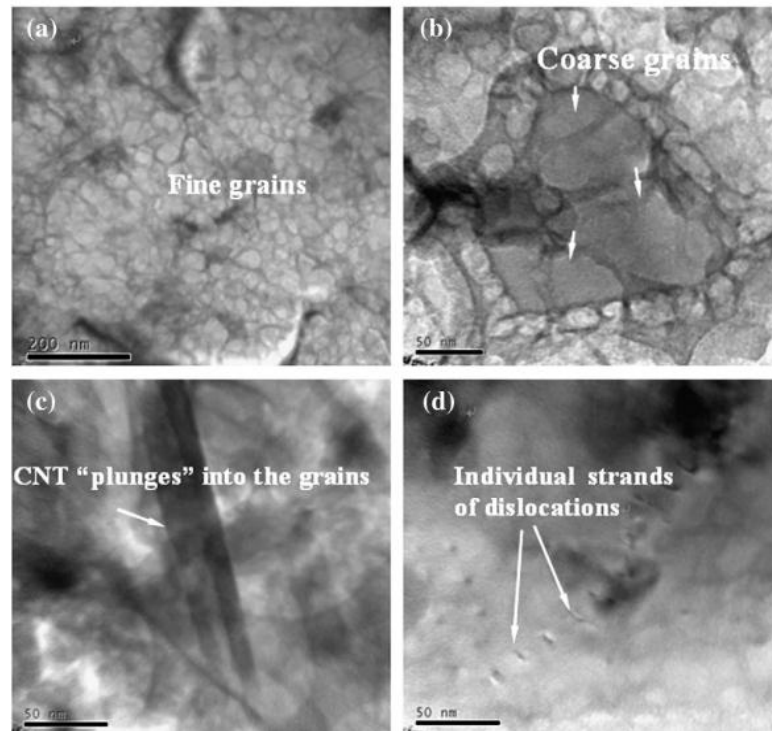
Liao e Tau [24] utilizaram um método de deformação plástica a que chamaram de *Spread-Dispersion* (SD), para conseguir obter um compósito Al-CNT com uma boa dispersão

dos CNTs na matriz de alumínio. Para isso basearam-se na técnica de RP&R, *repeated press and rolling process*, que consiste na obtenção de uma única folha de metal após uma acumulação de pressão e laminagem de várias chapas de metal sobrepostas. O autor baseou-se nesse processo para a obtenção do compósito, sendo que para tal 0,5% de CNTs foram espalhados na superfície da chapa de alumínio, sendo esta cortada em seis tiras que foram sobrepostas e sujeitas a uma pressão de 300 MPa; com esta pressão foi obtida uma redução de 50% de espessura. As chapas previamente comprimidas foram unidas numa única chapa através da passagem pelo trem de laminagem a quente (500 °C), Figura 22 [24]. Com este método conseguiram obter uma melhoria das propriedades mecânicas do alumínio por um efeito conjunto do refinamento de grão, e do alinhamento e distribuição uniforme dos CNTs, Figura 23. Através da análise Raman verificou-se que os CNTs se encontravam intactos.



**Figura 22-** Esquematização do processo SD [24].

Outros métodos de deformação plástica severa foram utilizados na produção de compósitos com CNTs, como o método da torsão com pressão elevada, utilizado por Tokunaga *et al.* [25], e o ECAP (equal channel angular pressing) que Quang *et al.* [26] utilizaram na produção de um compósito Cu -CNT com 1% de CNTs.



**Figura 23 -** Imagens MET do compósito Al-CNT obtido pelo processo SD. (a) tamanho de grão fino; (b) grãos grosseiros vistos ocasionalmente; (c) CNTs incorporados nos grãos de Al; (d) deslocações individuais [24].

Neste trabalho serão estudados alguns processos de produção de compósitos de alumínio reforçados com nanotubos de carbono como a fundição convencional, a fusão por centrifugação, a pulverometalurgia e a deformação plástica. Além da utilização dos CNTs, serão também utilizadas membranas de CNTs com o objetivo de obter um reforço localizado.

### **3. Materiais e métodos experimentais**

#### **3.1 CNT**

Os CNTs utilizados durante este trabalho são, maioritariamente, de parede múltipla, MWCNTs. A pesagem dos CNTs decorreu dentro de uma caixa de luvas, Figura 24, sob vácuo, pois o reduzido tamanho e baixa densidade dos CNTs fazem com que seja necessário tomar medidas preventivas; o uso de máscara e luvas durante o manuseamento dos CNTs foi outra das medidas utilizadas.



Figura 24- Caixa de luvas utilizada para a pesagem dos CNTs.

#### **3.2 Produção e caracterização de membranas de CNTs**

Os CNTs utilizados na produção das membranas sofreram um tratamento prévio de dispersão, efetuado num ultrassonicador.

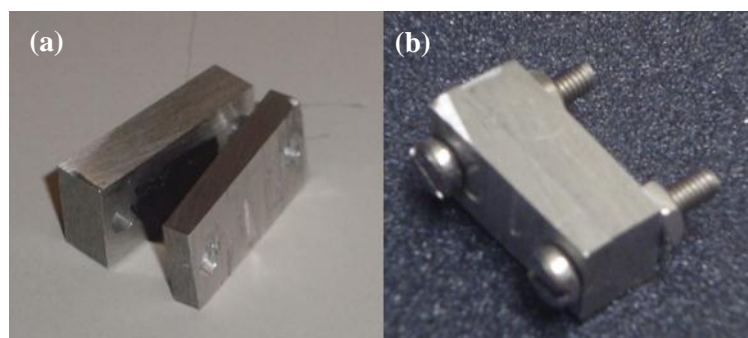
Para a dispersão dos CNTs no ultrassonicador foi adicionado 0,0198 g de CNTs a 200 ml de isopropanol; de seguida sofreram uma forte agitação ultrassónica, sendo que a velocidade utilizada para a dispersão dos CNTs na solução de isopropanol foi de 20500 rpm, durante quinze minutos. Seguiu-se uma hora de agitação em ultrassons. Após a dispersão dos CNTs em solução com isopropanol, procedeu-se à produção das membranas, para a qual foi necessário montar um sistema com vácuo, Figura 25. ; Seis moldes foram distribuídos por cima de uma membrana de politetrafluoretileno (PTFE) – um polímero hidrofílico – com uma espessura de 0,45  $\mu\text{m}$ ; em cada molde foram pipetados 6ml da suspensão obtida. Após colocada a suspensão nos moldes, foi efetuado vácuo para absorver o isopropanol dos moldes, ficando os CNTs compactados dentro do molde, após a remoção do isopropanol. As membranas sofreram uma etapa de secagem, durante quinze minutos, efetuada na estufa à temperatura de 40 °C.



**Figura 25- Sistema utilizada na preparação das membranas.**

Concluída a etapa de secagem, as membranas foram removidas da película de PTFE com ajuda de uma pinça e espátula. Algumas das membranas foram revestidas com alumínio por pulverização catódica.

As membranas foram caracterizadas em microscopia eletrónica de varrimento (MEV), em secção transversal e de topo. Para a observação da secção transversal da membrana foi necessário, devido à morfologia da membrana, recorrer a uma montagem diferente tendo esta sido colocada entre duas peças retangulares de alumínio (20,15X9,31 mm). Entre uma das peças e a amostra foi colocada ainda uma fita de carbono e as peças foram fixadas por dois parafusos, Figura 26.



**Figura 26- Montagem usada na observação da secção transversal da membrana.**

### **3.3 Produção do compósito Al-CNT**

Como mencionado, existem vários métodos de produção dos compósitos Al-CNT e neste trabalho foram utilizados três processos diferentes: fundição, laminagem e

pulverometalurgia. Em seguida são explicadas as diferentes condições e metodologias para obtenção do compósito.

### **3.3.1 Fundição**

Foram criados compósitos de Al-CNT, com membranas e CNTs, através de diferentes processos de fundição, que se descrevem em seguida.

#### **3.3.1.1 Fundição convencional**

O alumínio foi fundido a uma temperatura de 800 °C. O vazamento foi realizado para um molde de grafite, sem nenhum formato complexo, pois o objetivo do trabalho é obter uma amostra sem especificações dimensionais. Numa primeira fase, apenas foi vazada uma parte do alumínio, sendo em seguida adicionada a membrana com revestimento de alumínio, após a colocação da membrana foi vazado mais alumínio até preencher a moldação.

#### **3.3.1.2 Fundição com centrifugação**

Neste processo foram efetuados dois vazamentos com CNTs e alumínio. Os CNTs foram colocados dentro das moldações antes destas serem colocadas no forno.

Para o vazamento foi necessária a preparação de moldes em cerâmico. Foram utilizados quatro aros de aço inoxidável (Figura 27) com diferentes diâmetros e alturas, Tabela I, determinados pelo forno e apoios disponíveis. Na preparação das moldações cerâmicas a parte inferior destes aros é limitada por uma base de borracha, Figura 28(a). Os aros servem de suporte e garantem a integridade da moldação durante o vazamento.

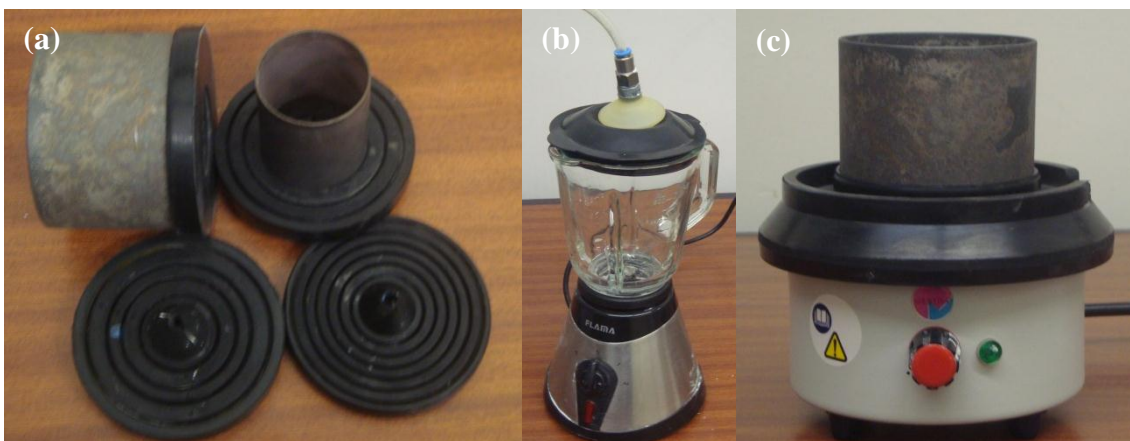
**Tabela I – Dimensões dos aros utilizados para a produção do molde cerâmico.**

<b>Aro</b>	<b>Raio (cm)</b>	<b>Altura (cm)</b>
<b>1</b>	4	6
<b>2</b>	1,5	5,5
<b>3</b>	1,8	4



**Figura 27-** Aros utilizados na preparação das moldações cerâmicas.

Foi colocada cera, com uma forma cilíndrica, no cone da base de borracha para formar a cavidade moldante. Neste caso o cacho e o canal de vazamento são os mesmos, pois não estamos a replicar uma peça, mas sim a vazar uma amostra sem especificações de dimensões ou geometria. A mistura do cerâmico, com 60% de cerâmico e 40% de água, decorreu num misturador com vácuo, Figura 28 (b). Após a mistura concluída, esta foi vazada na montagem da base de borracha com a cera. Utilizou-se um prato vibratório para ajudar no enchimento das moldações, de forma a conseguir a moldação menos porosa possível, Figura 28 (c). A mistura foi deixada a secar durante 24h. Depois da secagem foi necessário sinterizar o cerâmico; para tal foi retirada a base de borracha. A moldação foi colocada num forno em cima de um tabuleiro, com o canal de vazamento preenchido com a cera voltado para baixo. Em seguida efetuou-se o ciclo térmico descrito na Figura 29. O primeiro patamar, aos 250 °C, serviu para a remoção do tabuleiro com a cera, que funde a essa temperatura.



**Figura 28-** (a) Bases de borracha, (b) misturador, (c) prato vibratório.

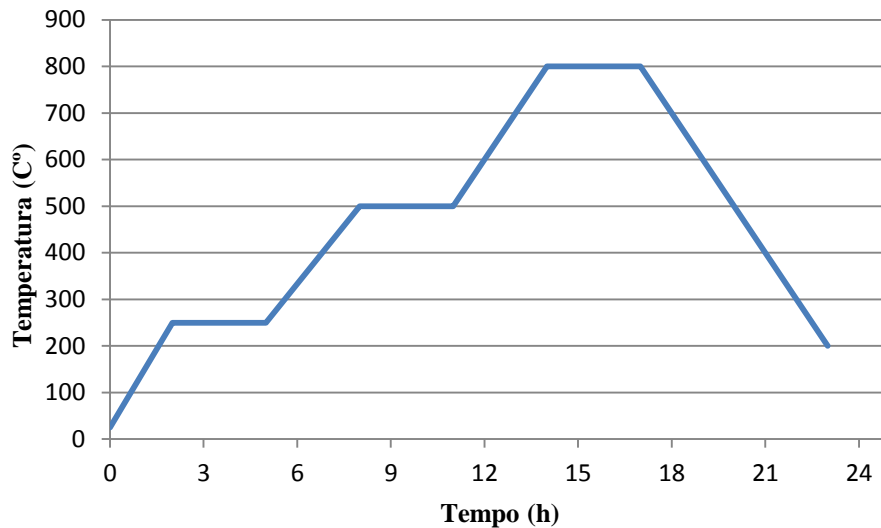


Figura 29- Ciclo térmico de sinterização das moldações cerâmicas.

O vazamento centrífugo decorreu no forno, Figura 30, a 800 °C. Com as moldações cerâmicas prontas, estas foram colocadas nos berços de suporte, de acordo com o diâmetro da moldação. Os berços foram colocados no braço de vazamento com o canal de vazamento virado para o cadinho. Depois de colocado o berço, fechou-se a tampa do forno e efetuou-se vácuo. Para tal, procedeu-se a uma limpeza da atmosfera do forno, que consiste num ciclo com cinco repetições de entrada de árgon e vácuo. Após a fusão do material procedeu-se ao vazamento com a velocidade de centrifugação mais baixa.



Figura 30- Forno onde decorreu o vazamento centrífugo.

### **3.3.1.3 Fundição em forno de arco**

Na fundição em forno de arco, a fusão do metal dá-se através do arco formado entre o eletrodo e o metal, a fusão decorre numa atmosfera controlada, tentando prevenir assim a formação de óxidos.

Neste trabalho utilizou-se o forno de arco, para se conseguir fundir um compósito Al-0,5%CNT produzido por pulverometalurgia, com uma etapa de síntese mecânica. O compósito ainda não tinha sofrido a etapa de sinterização. A amostra de Alumínio fundida foi obtida através da compactação de pós. A fusão decorreu em ambiente controlado.

### **3.3.2 Laminagem**

Foram efetuados dois compósitos por este método, um com uma membrana sem revestimento e outro com uma membrana revestida com alumínio. A chapa de alumínio utilizada tinha uma espessura de 1,52 cm.

Para a produção destes compósitos foi necessário fazer um tratamento prévio à chapa de Al. As superfícies da chapa que vão estar em contato foram sujeitas a um polimento com um escovilhão de aço. Este procedimento visa remover a camada de óxido e promover uma deformação na superfície (rugosidade), que ajuda na união. Depois deste polimento as chapas de Al foram desengorduradas com acetona. Após o tratamento de limpeza e deformação, as chapas foram furadas nas extremidades, para poderem ser unidas, evitando assim separações durante a laminagem. No meio das chapas é colocada a membrana, Figura 31. O trem de laminagem é limpo com acetona antes da passagem das chapas. As chapas sofreram duas passagens pelo trem de laminagem, com uma redução de espessura em cada passagem, descrita na Tabela II. Para ser mais fácil localizar a membrana, a superfície da chapa foi marcada com uma caneta permanente.



**Figura 31- Chapas de Al, após tratamento de limpeza e deformação, com a membrana de CNTs.**

**Tabela I- Taxa de redução das chapas de alumínio após a passagem no laminador.**

	<b>Espessura da junção (cm)</b>	<b>Redução 1º passagem</b>	<b>Redução 2º passagem</b>	<b>Espessura final (cm)</b>
<b>Al-Membrana</b>	3,04	55%	44%	0,77
<b>Al-Membrana_Al</b>	3,06	48%	50%	0,80

### **3.3.3 Pulverometalurgia**

A pulverometalurgia pode ser dividida em 3 grandes etapas: a mistura dos pós, a prensagem e a sinterização. Neste trabalho foram experimentados diferentes métodos para a mistura do pó de alumínio com os CNTs e em todos os casos foram efetuadas amostras de alumínio puro nas mesmas condições.

#### **3.3.3.1 Mistura dos Pós**

Os CNTs utilizados no processo de pulverometalurgia foram produzidos pelo Doutor Marcos Reis, segundo o processo patenteado [27]. Foram produzidos dois compósitos com 0,5% e 1,0% CNTs, respetivamente. A mistura dos CNTs com o alumínio foi realizada numa túbula durante 1h.

Para além da utilização da túbula, foi estudado outro método de processamento. Antes da mistura dos CNTs com o alumínio foi efetuado um tratamento de dispersão dos nanotubos com o ultrassonicador, igual ao realizado para a produção das membranas. Este método foi utilizado apenas no fabrico do compósito Al-0,5%CNT. Após a dispersão dos CNTs, foi realizada a mistura com o pó de alumínio num “moinho de bolas” que foi criado no Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais, Figura 32. O agente controlador de processo foi o isopropanol. O tempo de moagem foi de 1h. Após a mistura dos CNTs com o pó foi necessário secar a mistura. Para isso foi montado um sistema de vácuo e banho-maria, como o esquematizado na Figura 33. A temperatura do banho foi mantida constante a 80 °C.

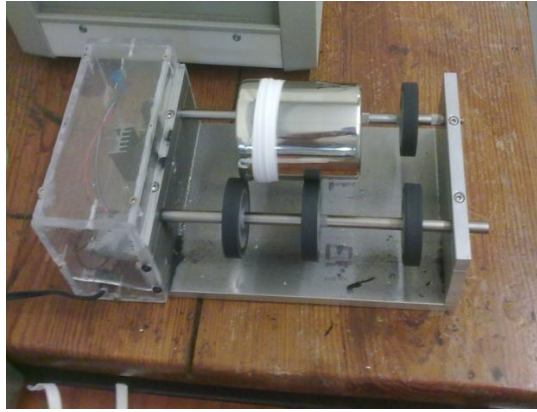


Figura 32- Moinho de bolas utilizado na dispersão dos CNTs no Al.

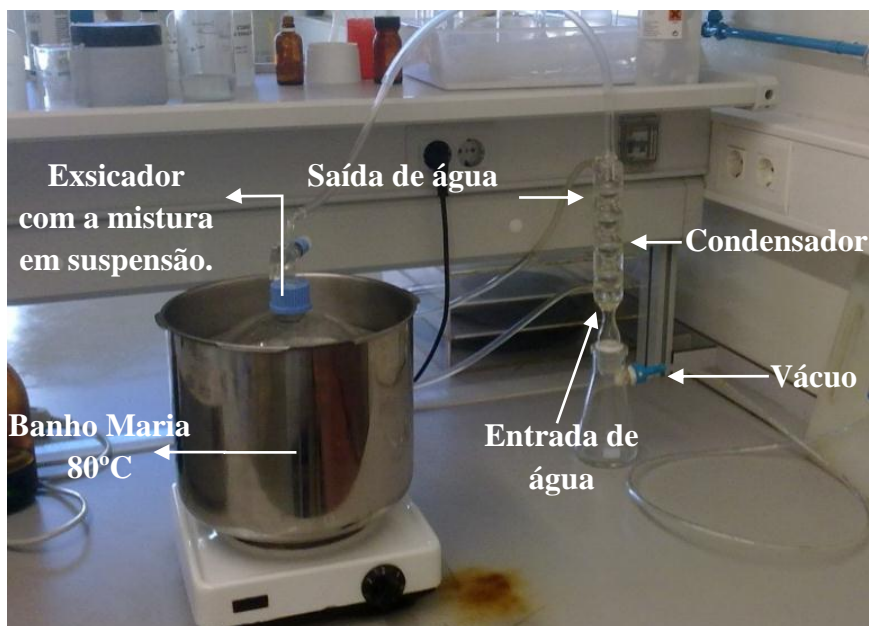


Figura 33 - Montagem do sistema de secagem.

### 3.3.3.2 Compactação e sinterização

As amostras foram sujeitas a prensagem uniaxial com uma pressão de 25 a 100 MPa. Antes das prensagens, foi adicionado 0,05% de estearato de magnésio a todas as amostras. Previamente à sinterização fez-se um ciclo térmico para remoção do ligante, fazendo um estágio de 5 minutos a 300 °C. Esta etapa foi realizada numa atmosfera controlada de argon. A sinterização ocorreu a 625 e 640 °C durante 1 e 1.50 h, respetivamente, com uma taxa de 10°C/min e vácuo de 10<sup>-2</sup> bar.

### **3.4 Caracterização dos compósitos CNT-AI**

#### **3.4.1 Caracterização microestrutural**

Os compósitos produzidos foram caracterizados através da microscopia ótica, eletrônica de varrimento e espectroscopia Raman.

A microscopia ótica serviu para obter imagens para determinação do tamanho de grão. Para ser possível a análise das amostras, foi necessário recorrer a uma preparação metalográfica das mesmas. Esta preparação iniciou-se pela montagem das amostras em resina. Após a montagem, as amostras sofreram um polimento em lixas de carboneto de silício até uma granulometria de 1000 mesh, seguindo-se um acabamento com as suspensões de pó de diamante de 6 e 1  $\mu\text{m}$ , e por último uma suspensão de sílica coloidal de 0,25  $\mu\text{m}$ . Um ataque químico foi efetuado para revelar a microestrutura das amostras. Os ataques utilizados foram o Keller's, com uma composição química de 2 ml HF, 3 ml HCl, 5 ml HNO<sub>3</sub> e 190 ml H<sub>2</sub>O; e Weeks, com a seguinte composição química 100 ml H<sub>2</sub>O, 4 g KMnO<sub>4</sub> e 1g NaOH. Para a contagem de tamanho de grão foi utilizado o software ImageJ.

A microscopia eletrônica de varrimento é uma técnica muito versátil nos dias de hoje, pois permite uma vasta gama de aplicações desde a ciência de materiais até à biologia. O princípio de funcionamento consiste na emissão de um feixe de elétrons focalizado numa área que vai varrendo a superfície da amostra. O feixe de elétrons gera sinais que nos permitem caracterizar as propriedades da amostra, desde a composição química, topografia da superfície e morfologia dos constituintes. Os sinais de maior interesse são os dos elétrons secundários (ES), retrodifundidos (ER) e raios-X. As interações dos elétrons com a superfície da amostra podem ser classificadas como interações elásticas e não elásticas. As interações elásticas afetam a trajetória dos elétrons na superfície da amostra mas não alteram a energia cinética, enquanto na interação não elástica existe perda de energia cinética por parte dos elétrons [28].

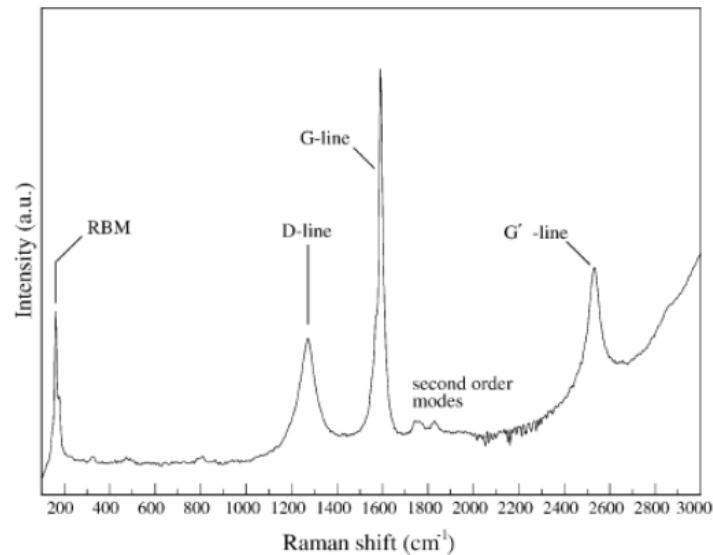
Os ER são elétrons que são provenientes da superfície da amostra, têm energia elevada próxima dos elétrons primários. São resultantes das interações elásticas com poucas perdas de energia, com um desvio de trajetória em mais de 90° em relação ao feixe de elétrons. O número atômico do material é o que faz variar a intensidade do sinal, criando contrastes e permitindo assim a individualização de fases. Estes elétrons são fáceis de detetar devido à sua elevada energia, mas difíceis de captar face à sua velocidade [28].

Os ES são elétrons de baixa energia, menor que 50 eV, que são emitidos da superfície da amostra. São elétrons que resultam de interações não elásticas. Permitem a visualização topográfica da amostra, com uma elevada profundidade de focagem. Os ES são mais fáceis de captar em relação aos ER, pois a sua velocidade é baixa, mas são mais difíceis de detetar face à sua baixa energia [28].

A preparação das amostras para serem analisadas em MEV foi idêntica à preparação metalográfica explicada no ponto anterior, com a exceção de não ser necessário realizar o ataque químico das amostras para revelar a estrutura. Foram efetuadas análises e imagens, através dos sinais obtidos de ER e ES [28].

A espectroscopia Raman é uma excelente técnica de caracterização dos nanotubos de carbono, pois torna possível identificar as diversas estruturas alotrópicas do carbono como a grafite, diamante, fulereno e nanotubos de carbono. A espectroscopia Raman é uma técnica que utiliza uma fonte monocromática de luz (laser) que, ao atingir a amostra, é espalhada pela amostra. A luz espalhada pela amostra pode ter a mesma energia ou energia diferente da energia que foi incidida sobre a amostra, assim sendo podemos ter um espalhamento elástico, quando a energia é igual, ou espalhamento não elástico quando a energia é diferente. O espalhamento não elástico é o que permite obter informações uteis sobre a composição química e estrutural do material que está a ser analisado. A diferença de energia espalhada da emitida corresponde à energia com que os átomos estão a vibrar, e é esta frequência de vibração que permite distinguir a estrutura e geometria molecular que compõe a amostra estudada. É por este motivo que esta ferramenta é tão importante na caracterização dos CNTs, pois permite diferenciar os CNTs das restantes estruturas de carbono [29].

Analisando os espectros obtidos numa amostra com CNTs, a posição, largura e intensidade das diferentes regiões do espectro, são diferentes e típicas para as várias estruturas. As zonas que podem ser observadas estão representadas na Figura 34, a banda de respiração radial e as bandas D e G. A banda de respiração radial, que é característica dos CNTs de camada simples, apresenta um pico de baixa frequência,  $<250\text{ cm}^{-1}$ . As bandas que permitem a caracterização dos CNTs de multi camada aparecem perto dos  $1340\text{ cm}^{-1}$  a banda D, e entre os  $1500$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$  a banda G [8].



**Figura 34 – Espectro Raman dos CNTs, obtido de uma amostra de CNTs de camada simples [8].**

O espectro Raman permite obter informações das propriedades dos CNTs, onde a banda de respiração radial permite determinar o diâmetro dos CNTs de camada simples; a banda D permite distinguir as diferentes formas alotrópicas do carbono; a banda G permite determinar se os CNTs são metálicos ou semicondutores. É possível determinar também o grau de grafitação do material relacionando as razões das intensidades das bandas D e G, permitindo assim comparar diferentes amostras de CNTs verificando a integridade dos CNTs.

Esta técnica serviu para observação de possíveis danos dos CNTs, provocados pelo processo de produção dos compósitos. Apenas os compósitos produzidos com a membrana de CNTs foram analisados por esta técnica, a frequência utilizada foi a frequência de YAG ( $\lambda$  532 nm).

### **3.4.2 Caracterização mecânica dos compósitos**

A caracterização mecânica dos compósitos Al-CNT foi feita através de ensaios de microdureza Vickers.

Os ensaios de microdureza Vickers foram efetuados no microdurómetro Duramin. A carga aplicada foi de 10g durante 15 segundos; em seguida foram medidas as diagonais com ajuda do software que nos indica a dureza. Nos compósitos produzidos com as membranas foram efetuadas indentações perto, longe e na membrana.



## 4. Resultados e Discussão

Neste capítulo expor-se-ão os resultados em duas partes. Na primeira parte serão apresentados os resultados obtidos na caracterização dos CNTs e na segunda parte os resultados dos vários métodos de produção dos compósitos.

### 4.1 Nanotubos de carbono (CNTs)

A caracterização dos CNTs e das membranas de CNTs é apresentada separadamente nos seguintes subcapítulos.

#### 4.1.1 Caracterização dos CNTs

Os CNTs após tratamento de dispersão efetuado no ultrassonicador, durante quinze minutos, e mais uma hora num agitador de ultrassons, estão representados nas imagens MEV da Figura 35.

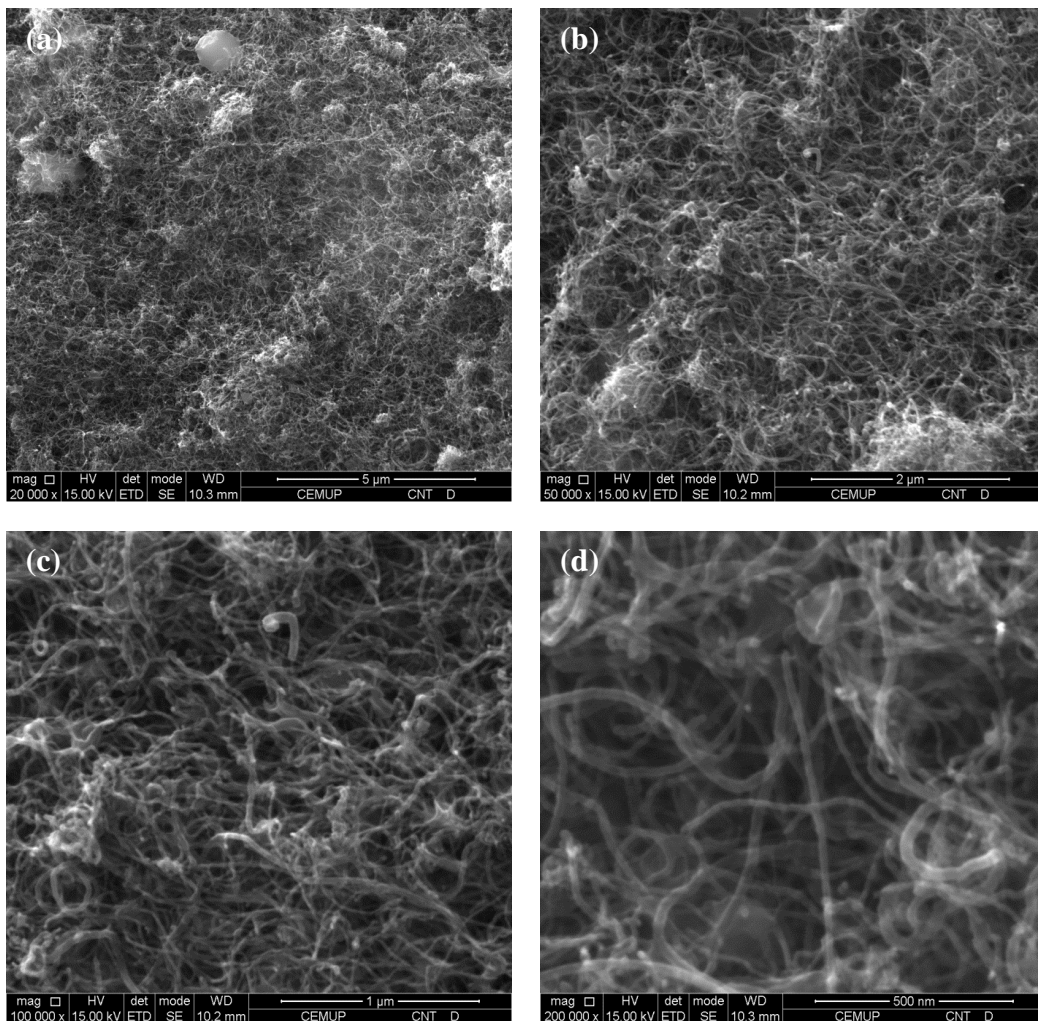


Figura 35 – Imagens MEV dos CNTs que sofreram um tratamento de dispersão de 15min no ultrassonicador e 1h em ultrassons.

Nas imagens da Figura 35 podemos observar que os CNTs apresentam diferentes diâmetros e que o tratamento de dispersão permite obter CNTs pouco aglomerados. Este aspeto é bastante importante para obter uma melhor dispersão dos CNTs na matriz metálica. A distribuição do tamanho do diâmetro dos CNTs está representada na Figura 36. O diâmetro médio é  $19 \pm 6$  nm. A medição do diâmetro dos CNTs foi realizada na imagem de maior ampliação da Figura 35.

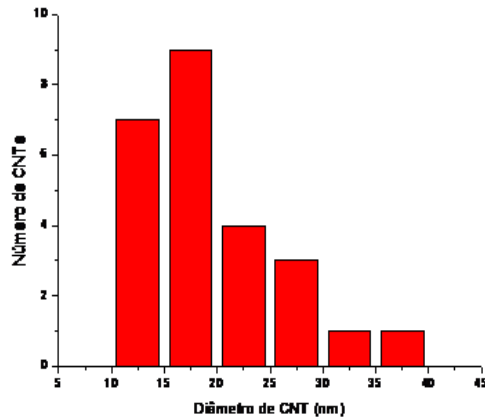


Figura 36 – Distribuição do tamanho do diâmetro dos CNTs após o tratamento de dispersão.

#### 4.1.2 Caracterização das membranas de CNTs

A caracterização microestrutural da membrana está apresentada na Figura 37 (secção transversal) e Figura 38 (vista de topo). A espessura do revestimento de alumínio da membrana é relativamente uniforme, sendo a espessura do revestimento em média de  $329 \pm 17$  nm, Figura 37(b).

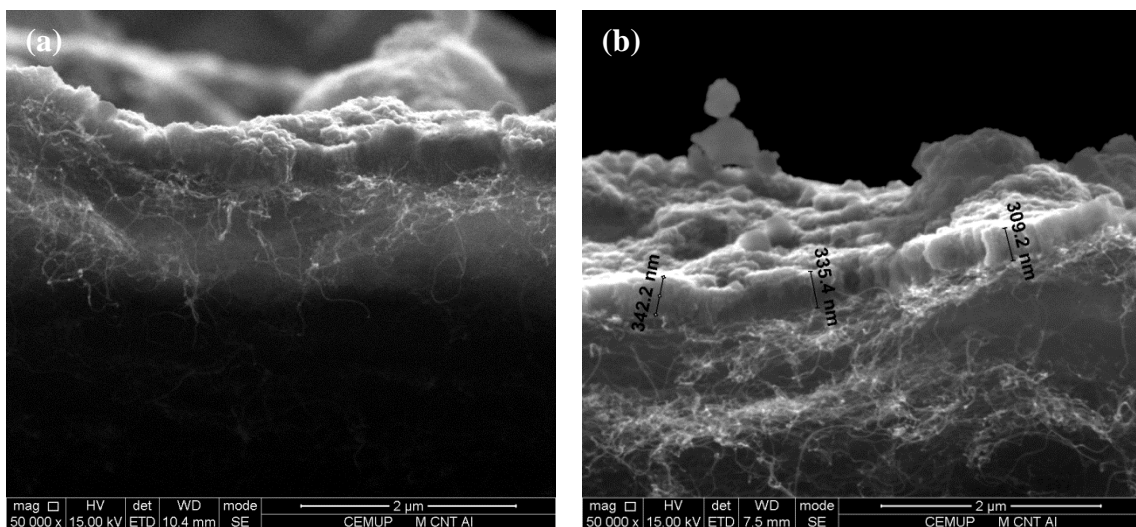


Figura 37- Imagem MEV da secção transversal da membrana de CNTs com revestimento de Al, produzido por pulverização catódica.

Analisando a Figura 37 podemos verificar que a membrana não é um material denso, visualizando-se vários espaços vazios sem ocupação por CNTs. Através do estudo das imagens MEV da Figura 38, observa-se que os CNTs encontram-se sobrepostos sem, no entanto, haver formação de aglomerados.

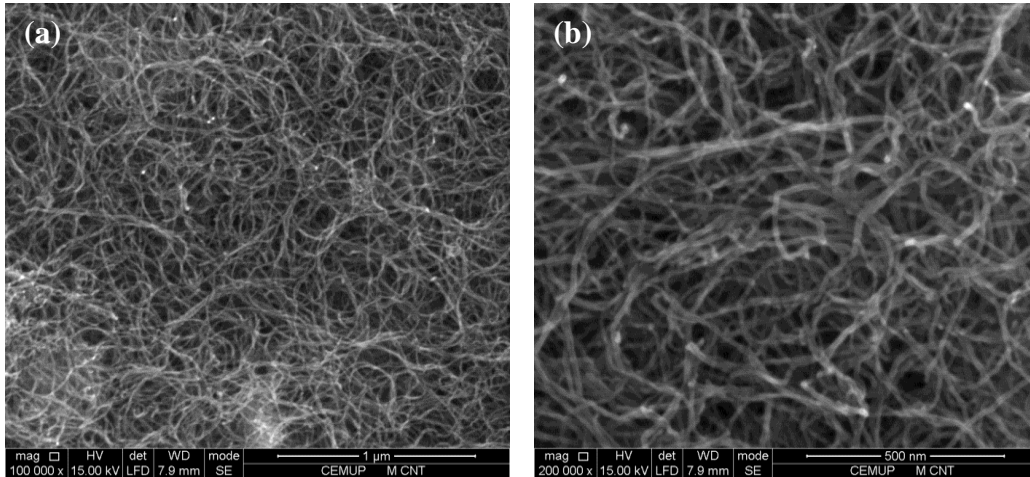


Figura 38 – Imagem MEV de topo da membrana de CNTs.

A Figura 38 permitiu fazer a distribuição do tamanho do diâmetro dos CNTs, Figura 39. Os CNTs presentes nas membranas apresentam um diâmetro médio, valor médio de  $14 \pm 3$  nm, ligeiramente inferior e uma distribuição mais concentrada do que os CNTs que sofreram o tratamento de dispersão.

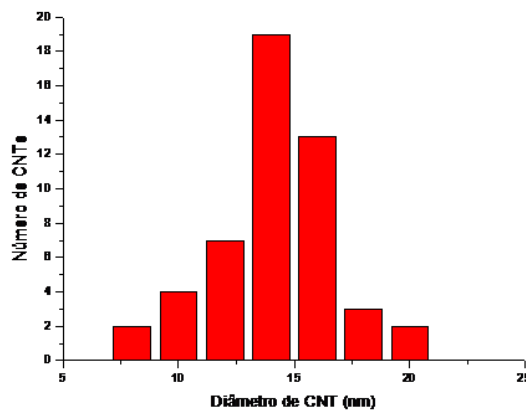


Figura 39 – Distribuição do tamanho do diâmetro dos CNTs presentes na membrana.

Através da comparação dos histogramas efetuados, da distribuição do tamanho dos diâmetros dos CNTs, após o tratamento de dispersão e produção da membrana. Analisando essa distribuição dos tamanhos verificamos que há uma diminuição da quantidade de CNTs com maiores diâmetros, fazendo com que o pico da gaussiana se desloque para a esquerda. Isto acontece devido aos processos efetuados, tanto de dispersão como de produção das

membranas, fazendo com que os CNTs com maior diâmetro sejam danificados, prevalecendo os CNTs com diâmetros menores. O contrário aconteceria se fossem utilizados processamentos utilizando um meio ácido, danificando os CNTs com menor diâmetro.

## 4.2 Produção de compósitos de Al-CNT

### 4.2.1 Compósitos de Al-CNT obtidos por fundição

Como referido anteriormente, foram realizados ensaios para a obtenção dos compósitos Al-CNT por diferentes processos de fundição convencional, arco e centrífuga. Na fundição convencional foi utilizada uma membrana de CNTs com revestimento de alumínio.

#### 4.2.1.1 Compósito Al-Membrana de CNTs

##### 4.2.1.1.1 Caracterização microestrutural

Na Figura 40 pode-se observar, numa região afastada da membrana, a microestrutura do alumínio utilizado. Esta microestrutura é caracterizada pela presença de partículas de ferro essencialmente nas fronteiras de grão.

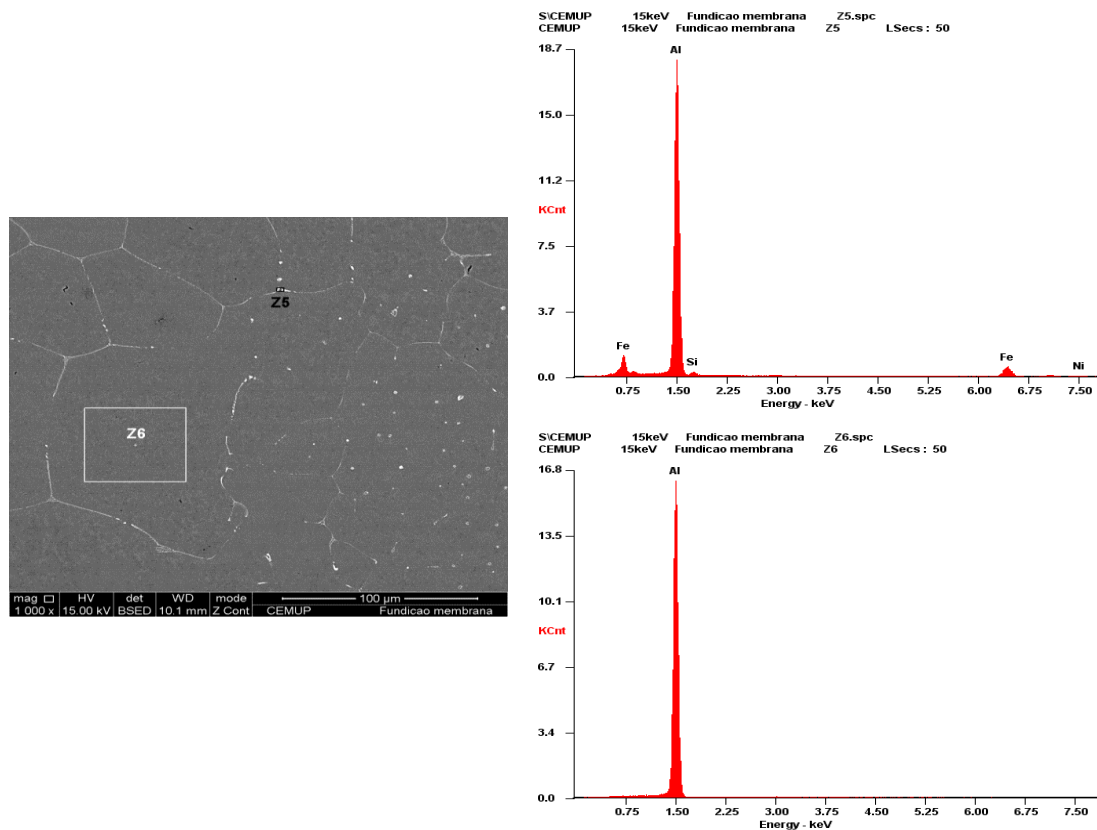
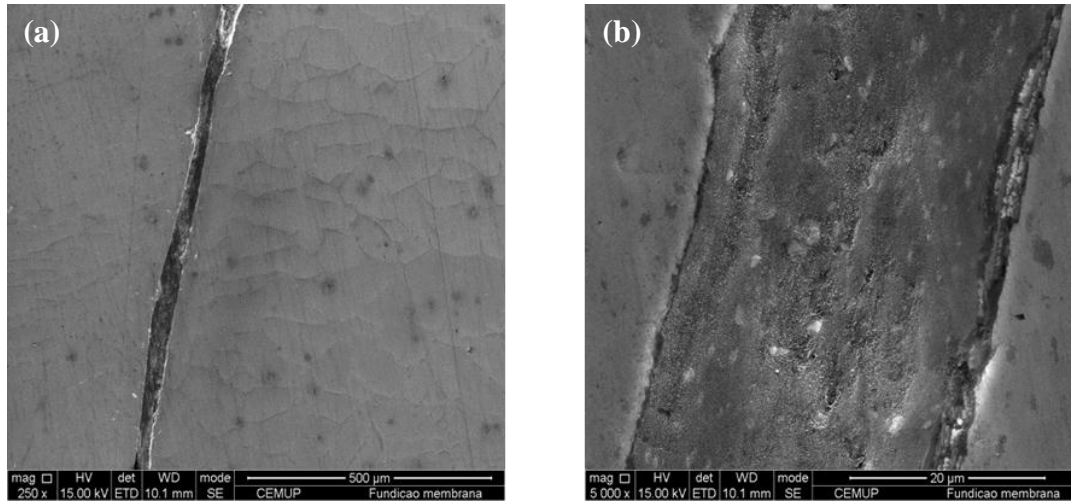


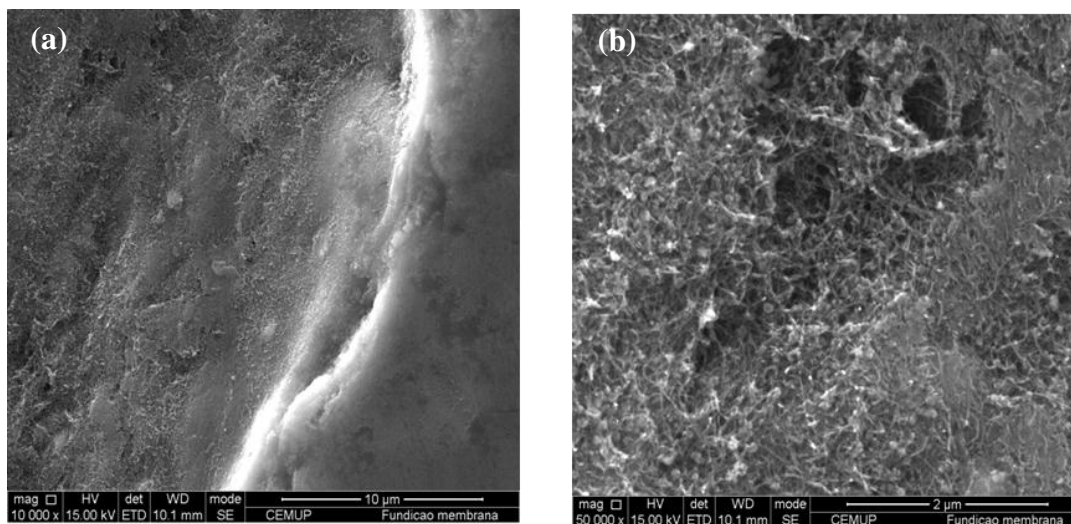
Figura 40- Imagem MEV da microestrutura do alumínio no compósito Al-membrana de CNTs obtido por fundição. EDS das zonas Z5 e Z6 que correspondem, respetivamente, a uma zona rica em ferro e ao alumínio puro..

A análise do compósito por MEV mostra que a incorporação da membrana é obtida com sucesso. Na Figura 41 podemos observar que existe ligação entre a membrana e o alumínio; esta ligação dá-se por toda a membrana.



**Figura 41 – Imagens MEV do compósito Al-Membrana CNT, produzido por fundição convencional.**

Os CNTs presentes na membrana foram observados em MEV, recorrendo a ampliações mais elevadas, Figura 42. Nestas imagens é visível a concentração de nanotubos na membrana.



**Figura 42 – Imagens MEV dos CNTs no interior da membrana do compósito Al-Membrana de CNTs.**

Uma análise EDS foi realizada no interior da membrana, Figura 43. Analisando a composição química verifica-se a presença de alumínio (zona Z1), que poderá dever-se a infiltração dado que a membrana de CNTs não é um material denso, conforme foi verificado anteriormente. Observa-se também a presença de óxidos de alumínio por toda a secção da membrana. Os óxidos apresentam partículas arredondadas e claras (zona Z2). Nas zonas Z3 e

Z4 assiste-se a uma diminuição da concentração de óxidos e a um aumento da percentagem de alumínio o que era expectável pois é nesta secção que se encontra o revestimento de alumínio.

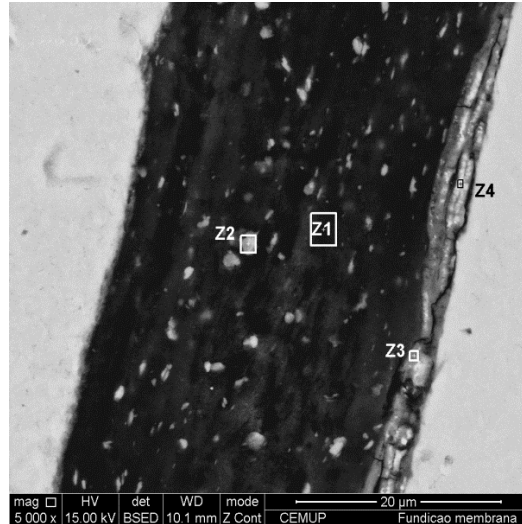


Figura 43 – Imagem MEV das zonas onde foi efetuada análise EDS.

Devido à temperatura necessária para o fabrico do compósito, 800 °C, decidiu-se realizar uma espectroscopia Raman em duas zonas da membrana para verificar se ocorreu a formação de  $Al_4C_3$ . Analisando o espectro da Figura 44, observa-se que os CNTs são MWCNT e que se mantêm intactos, pois a posição das bandas G e D, que são os indicadores da integridade dos CNTs, corresponde aos valores encontrados na bibliografia. Podemos observar que os três espectros efetuados são semelhantes.

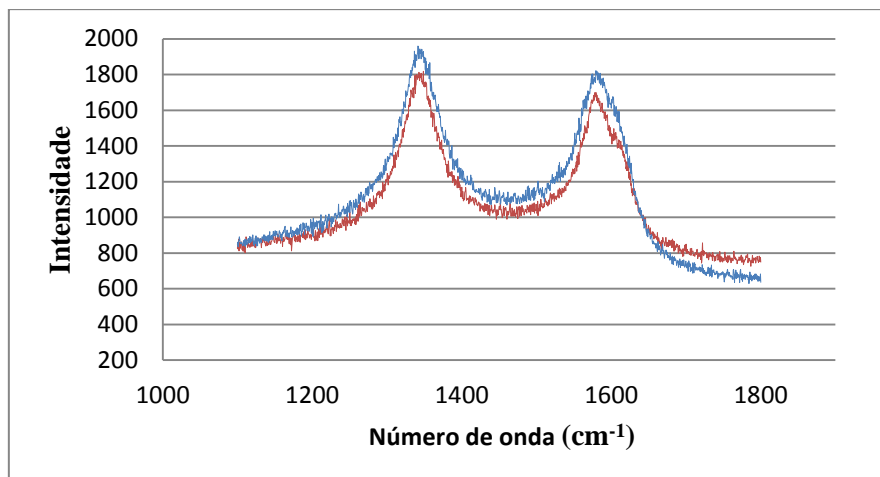


Figura 44 – Espectros Raman efetuados em três zonas da membrana do compósito Al-membrana de CNTs com revestimento.

#### 4.2.1.1.2 Caracterização mecânica

A caracterização mecânica do compósito foi realizada através de ensaios de microdureza Vickers. As indentações foram efetuadas longe e perto da membrana; na membrana não foi possível obter o valor de dureza pois não se conseguiu distinguir a indentação. Analisando os resultados, longe e perto da membrana, Figura 45, podemos verificar que não há uma diferença significativa do valor de dureza obtido nas duas zonas indentadas. A utilização da membrana como material de reforço é posta em causa, pois não aumenta a resistência mecânica do compósito.

Com estes resultados experimentais pode-se concluir que as membranas de CNTs não são a melhor opção para obter um reforço localizado.

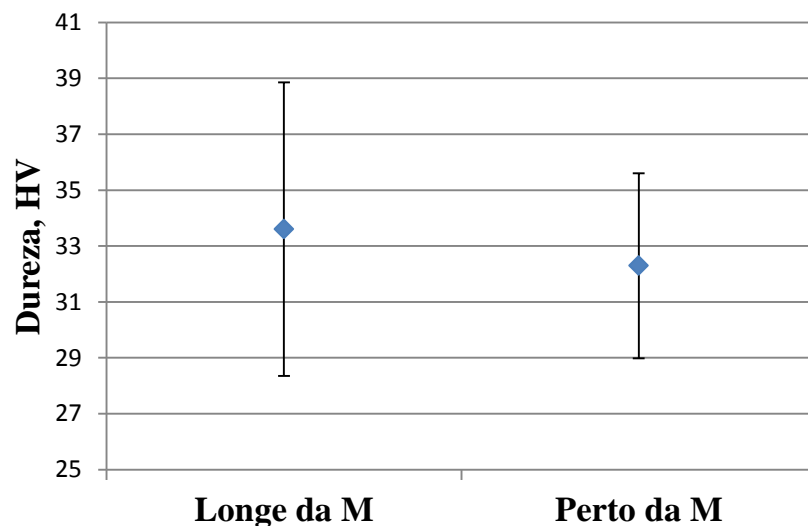


Figura 45 – Representação gráfica dos valores da microdureza Vickers do compósito Al-Membrana de CNTs, obtido por fundição.

#### 4.2.1.2 Compósito Al-CNT

Foram produzidos compósitos de Al-CNT por fundição por centrifugação e por arco.

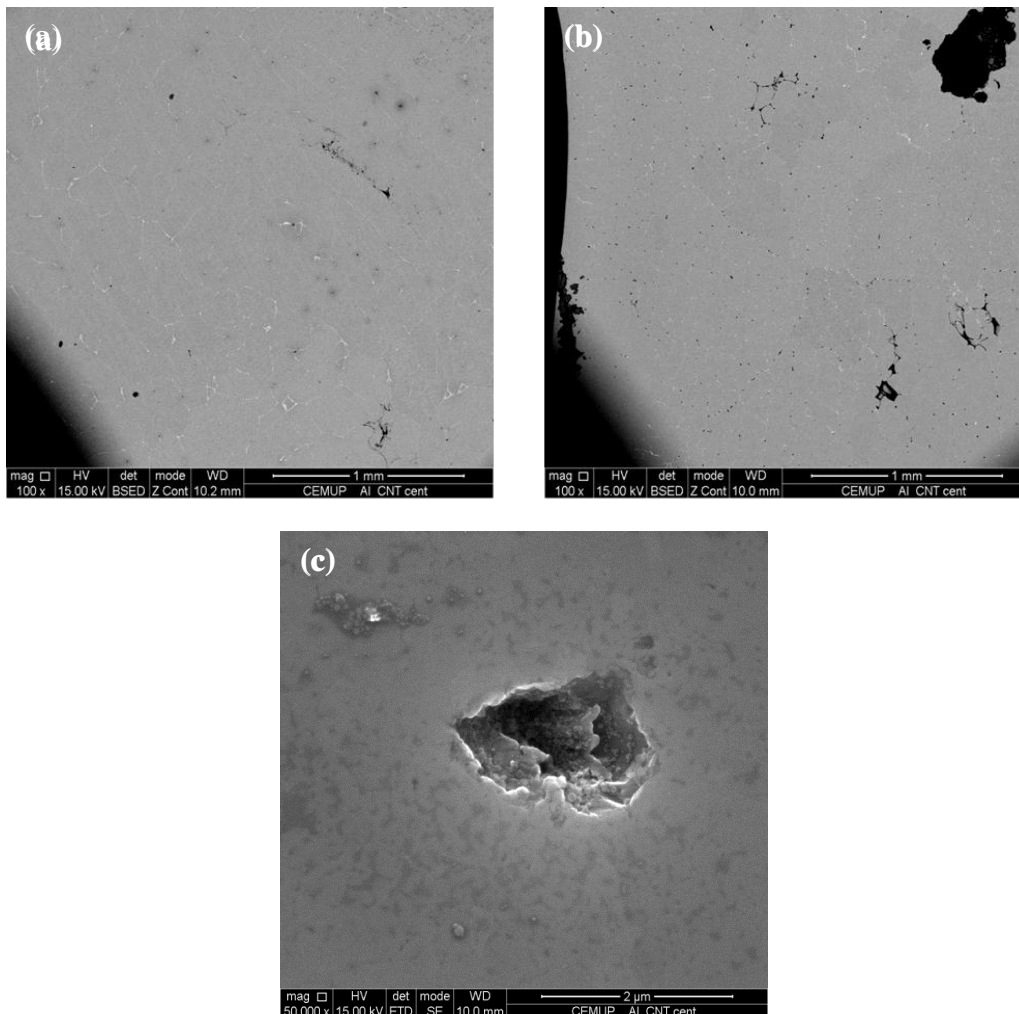
A fundição por centrifugação pretende que a pressão e o movimento centrífugo ajudem a dispersão dos CNTs no banho de alumínio.

A fundição por arco foi feita com o corpo em verde do compósito Al-0,5%CNT produzido por síntese mecânica. O objetivo era investigar se a dispersão dos CNTs obtida na etapa de síntese mecânica traria alguma vantagem.

Os compósitos foram caracterizados microestruturalmente em MEV e mecanicamente pelo ensaio de microdureza Vickers.

#### **4.2.1.2.1 Caracterização microestrutural**

Na Figura 46 visualizam-se imagens de MEV de diferentes zonas do compósito Al-CNT produzido por fundição centrífuga. Nestas imagens é possível observar que o compósito Al-CNT apresenta alguma porosidade e partículas de ferro (zonas a branco) que migraram para as fronteiras de grão. Verifica-se também a ausência de indícios dos CNTs, embora a sua não visualização não signifique que estes não se encontrem presentes na amostra. Isto poderá dever-se ao facto de a resolução do equipamento de MEV utilizado não ser suficiente para detetar a presença de CNTs caso estes estejam dispersos na matriz. A caracterização mecânica pode esclarecer a presença dos CNTs na amostra, pois a sua presença deve fazer aumentar a dureza do compósito. O Al produzido em fundição por arco apresenta uma elevada concentração em óxidos, e no compósito não foi detetada a presença dos CNTs, o mesmo que se verificou nos compósitos produzidos pela fundição centrífuga.



**Figura 46 – Imagens MEV em zonas diferentes do compósito Al-CNT produzido por fundição por centrifugação.**

#### 4.2.1.2.2 Caracterização mecânica

Os valores obtidos no ensaio de microdureza Vickers do compósito produzido por fundição por centrifugação estão representados na Figura 47.

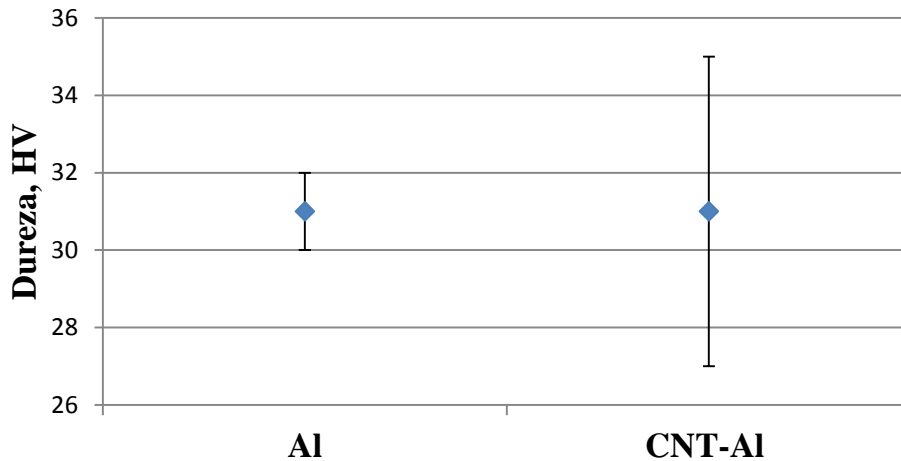


Figura 47 – Valores de microdureza Vickers do alumínio e do compósito Al-CNT, produzido por fundição por centrifugação.

Analisando estes valores verifica-se que não há aumento da dureza no compósito Al-CNT. Apesar disso observa-se um valor superior no erro encontrado na amostra com os CNTs, o que poderá indicar que poderão estar nanotubos presentes na amostra. Seria necessário outro tipo de caracterização para verificar esta situação, como por exemplo uma análise em microscopia eletrônica de transmissão que poderia esclarecer a presença ou não dos CNTs.

As causas de não se terem observado os CNTs poderão estar relacionadas com a sua aglomeração noutra parte da amostra ou não estarem de todo presentes devido à sua pouca molhabilidade, não sendo envolvidos pelo banho de Al. Neste caso, provavelmente ficaram na parede do molde durante o vazamento por centrifugação.

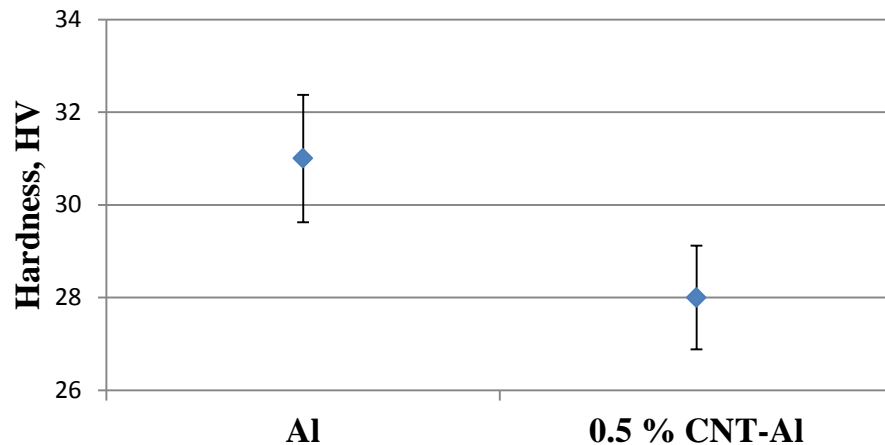


Figura 48 - Valores de microdureza Vickers do alumínio e do compósito Al-CNT, produzido por fundição por arco.

Analisando o gráfico da Figura 48, observa-se que o valor de dureza obtido no Al é superior ao encontrado no compósito com 0,5% de CNTs. Isto pode ser justificado pela presença elevada de óxidos na amostra de Alumínio. Em relação à não visualização dos CNTs no compósito, esta poderá ser explicada de igual forma, como relatado no processo de fundição por centrifugação.

#### 4.2.2 Compósitos de Al-CNT obtidos por deformação plástica

Neste processo foram produzidos compósitos Al-CNT com utilização das membranas com revestimento e sem revestimento de Al.

##### 4.2.2.1 Caracterização microestrutural

A imagem MEV da secção transversal do compósito com a membrana sem revestimento é apresentada na Figura 49. Nesta imagem, com ampliações mais baixas, podemos verificar que a membrana não apresenta uma espessura constante ao longo do diâmetro, havendo zonas com uma espessura significativamente maior que outras.

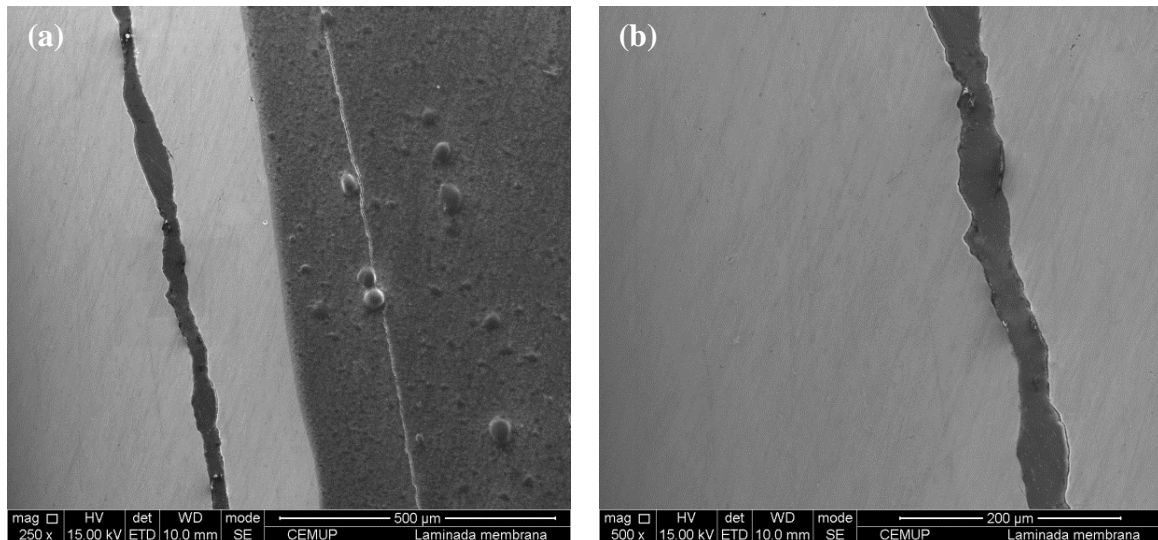


Figura 49 – Imagem MEV do compósito Al-membrana de CNTs, produzido por laminagem, sendo a imagem (b) uma ampliação da imagem (a).

Uma análise a uma ampliação superior mostra que só existe ligação entre a chapa de Al e a membrana, em algumas zonas, Figura 50. Isto pode ser devido ao processo de produção ou à montagem da amostra na resina, uma vez que para esta montagem foi necessário dobrar a amostra em U o que pode ter provocado uma quebra na ligação entre a membrana e a chapa de alumínio.

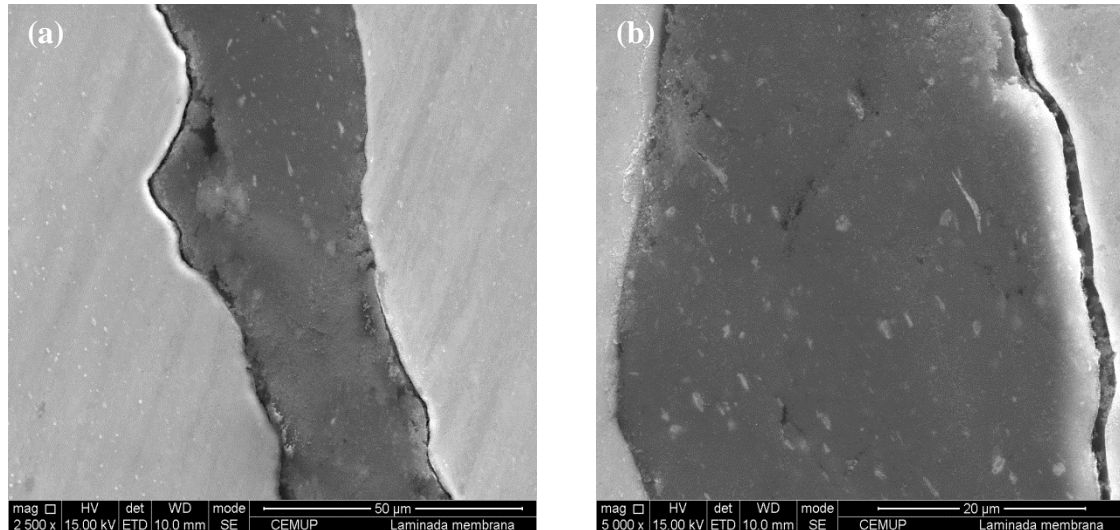
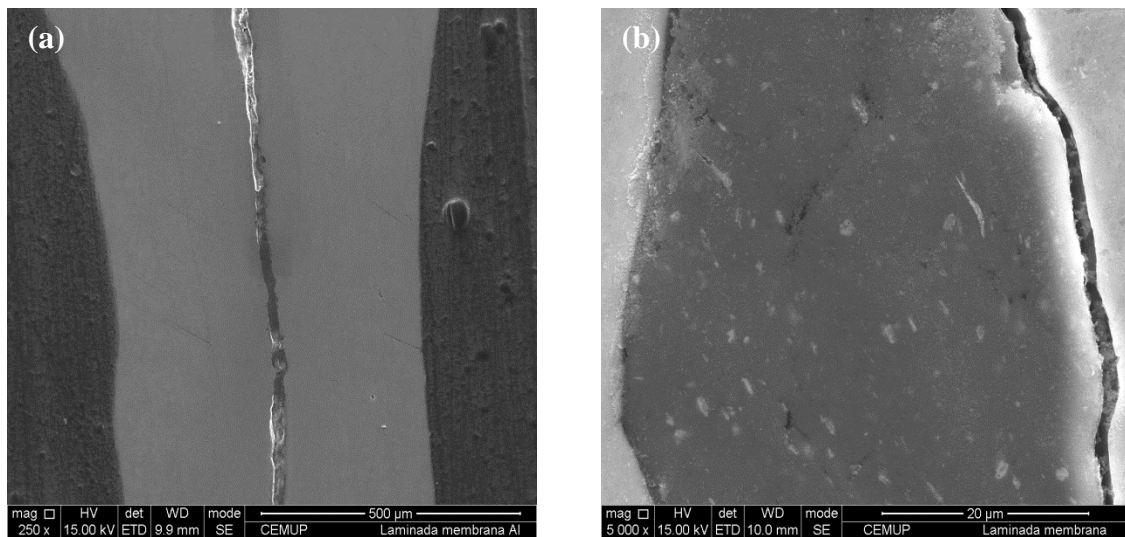


Figura 50 - Imagem MEV do compósito Al-membrana de CNTs, produzido por laminagem. As imagens representam duas zonas da amostra.

Comparando as membranas utilizadas no processo de laminagem com as do processo de fundição, conseguimos verificar uma estrutura semelhante com a presença de zonas mais brilhantes no interior da membrana. Estas zonas revelam oxigénio e alumínio na análise EDS, provavelmente associados à presença de óxidos de alumínio.

O compósito Al-CNT produzido com as membranas revestidas com alumínio também foi caracterizado em MEV. A Figura 51 permite comparar os compósitos produzidos em condições semelhantes com a membrana sem revestimento e com revestimento. A membrana com revestimento de Al apresenta uma espessura constante ao longo do compósito, embora a espessura seja menor que a da membrana sem revestimento. Isto pode ser justificado pela presença da camada de revestimento de Al, que poderá ter conseguido uma maior estabilidade na membrana, fazendo com que haja um aumento da densidade no seu interior, funcionando um pouco como linha delimitadora da membrana. Enquanto na membrana sem revestimento, os CNTs foram-se comprimindo no seu interior e também moldando e ocupando os espaços criados na chapa de Al aquando da deformação superficial.



**Figura 51 – Imagens MEV do compósito Al-membrana de CNTs, produzido por laminagem, ( a) com a membrana revestida com alumínio, e (b) sem revestimento.**

A Figura 52 representa o compósito com membrana revestida. As imagens evidenciam que existe ligação com a chapa de alumínio, ligação que é estável por toda a membrana.

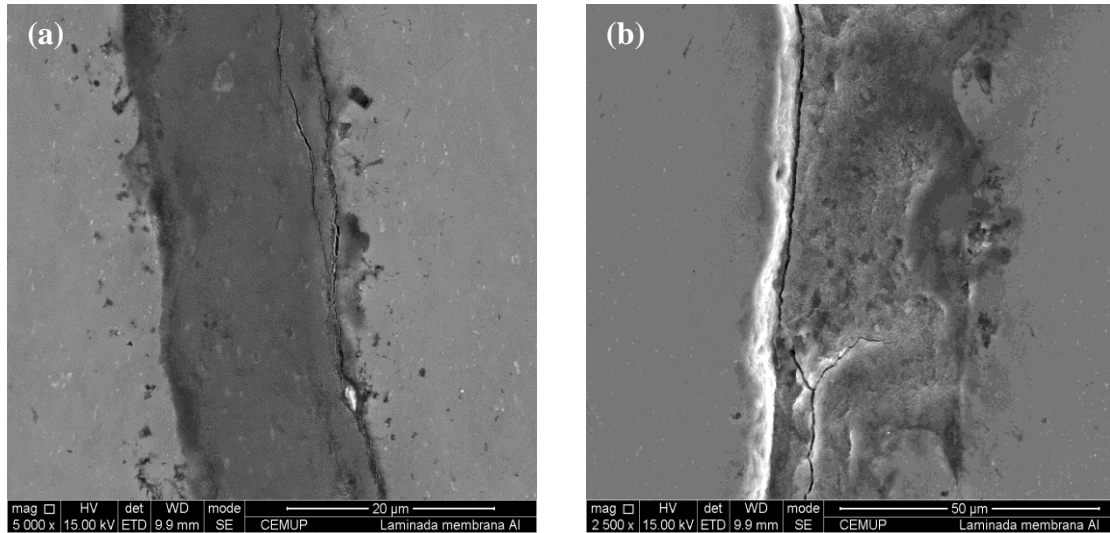


Figura 52 – Imagens MEV do compósito Al-membrana CNT, produzido por laminagem, com a membrana revestida com alumínio.

Comparando as membranas com e sem revestimento, Figura 53, observamos que a membrana revestida com alumínio é aparentemente mais frágil, verificando-se a presença de fissuras no seu interior, Figura 53(a) e Figura 52.

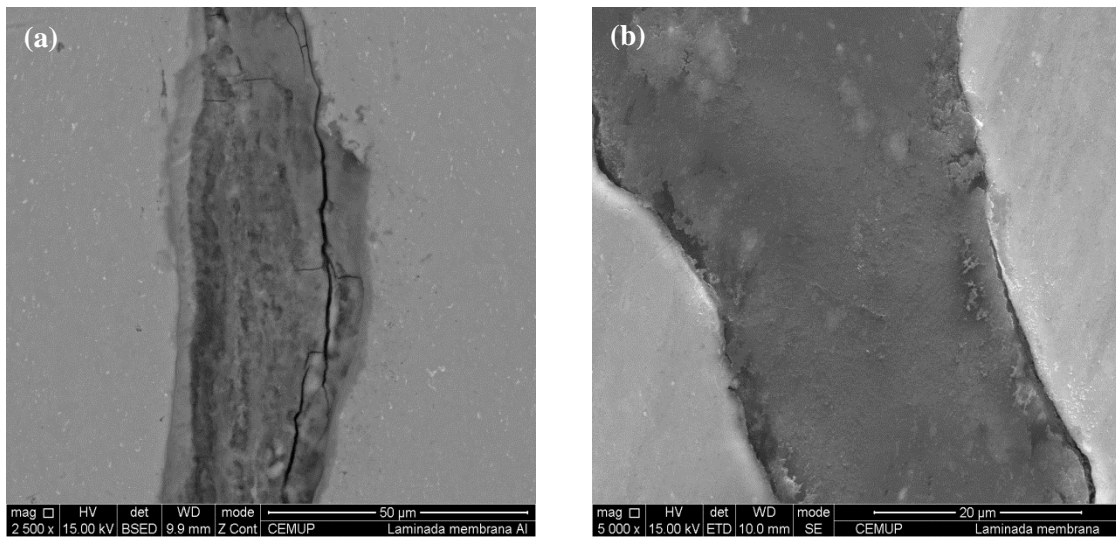


Figura 53 – Comparação de imagens MEV do compósito produzido por laminagem da membrana (a) com revestimento e (b) sem revestimento.

Uma análise por espectrometria Raman foi realizada nas amostras que foram observadas em MEV para verificação da integridade das membranas que foram sujeitas à deformação severa. A Figura 54 apresenta o espectro obtido, sendo que apenas são apresentados os valores que enquadram as bandas G e D pois, como já referido, são as que caracterizam a integridade dos CNTs e confirmam que estes são MWCNT.

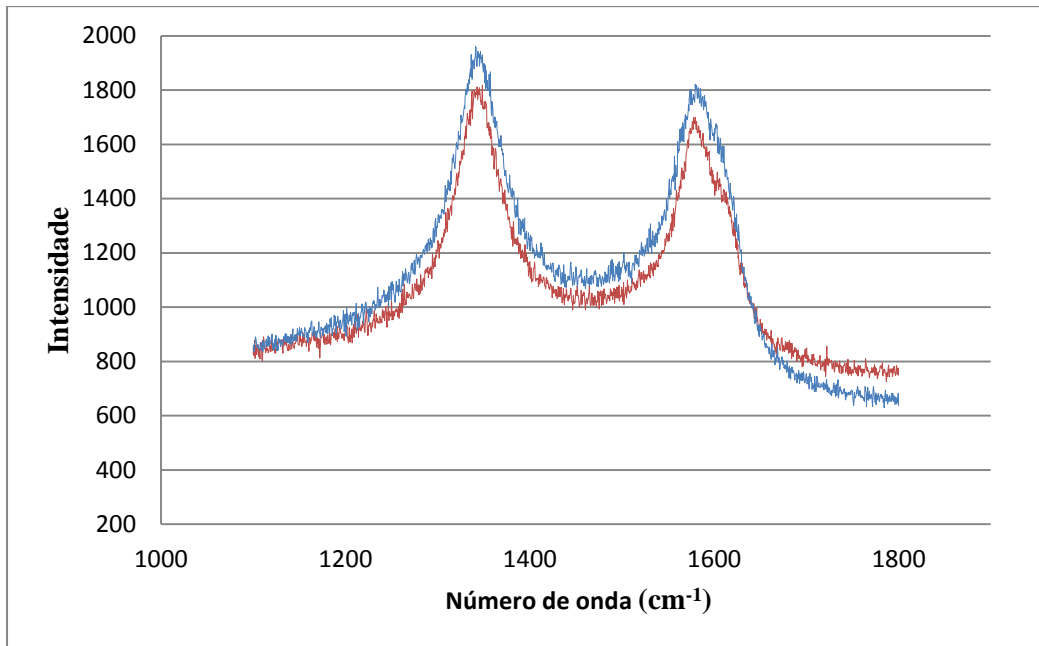


Figura 54 - Espectros Raman efetuados em duas zonas do compósito Al-membrana de CNTs, sem revestimento, produzido por laminagem.

Comparando o espectro obtido com os valores da bibliografia verifica-se que os CNTs se encontram intactos, não sendo danificados pelo processo de deformação, apresentando as bandas D e G bem definidas e nos valores esperados.

O gráfico da Figura 55 compara os espectros Raman dos compósitos Al-membrana de CNT produzidos por fundição e laminagem. Há uma diferença na intensidade dos espectros mas os picos das bandas D e G encontram-se em valores de onda semelhantes. A razão entre as intensidades das bandas D e G ( $I_D/I_G$ ) permite determinar o grau de grafitação do material, que indica a proporção de nanotubos perfeitos; ou seja, quanto menor for esta razão maior é o grau de grafitação e melhor é a qualidade dos CNTs.

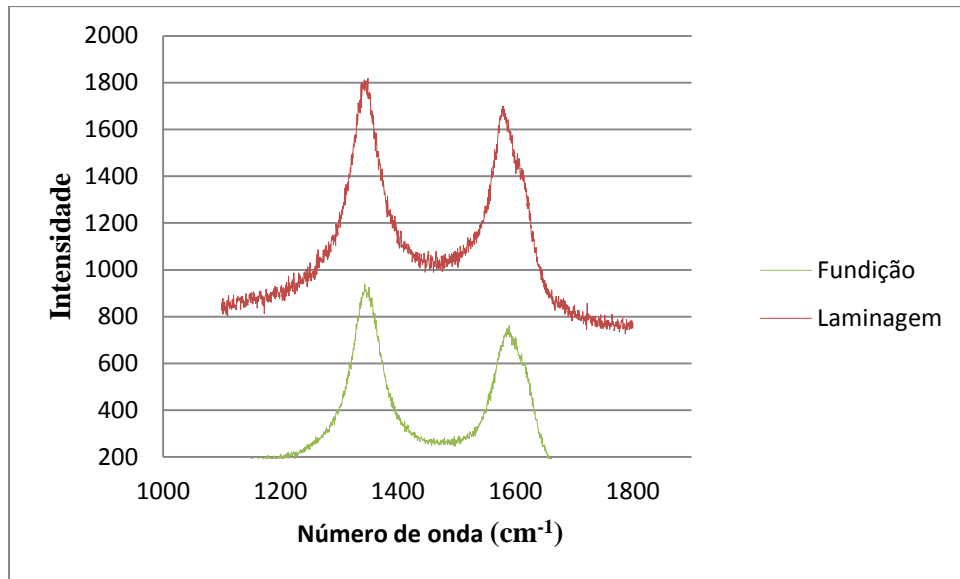


Figura 55 – Comparação dos espectros Raman dos compósitos produzidos por fundição e laminagem.

Tabela III – Comparação da razão  $I_D/I_G$  dos dois diferentes métodos de produção do compósito Al-membrana de CNT.

	$I_D/I_G$
<b>Fundição</b>	1,23
<b>Laminagem</b>	1,07

Analisando a razão  $I_D/I_G$  da Tabela III pode-se verificar que o grau de grafitação maior é observado no compósito produzido por laminagem, o que indicia que há uma maior percentagem de CNTs não danificados. Uma possível explicação para uma maior razão  $I_D/I_G$  observada no compósito produzido por fundição é a temperatura do processamento, que poderá ter danificado alguns CNTs, em comparação com os compósitos produzidos por laminagem.

#### 4.2.2.2 Caracterização mecânica

A caracterização mecânica foi efetuada através de ensaios de microdureza Vickers. As microdurezas estão representadas nos gráficos da Figura 56. Podemos constatar que não há uma melhoria da dureza com a presença da membrana. Aliás a membrana é mais macia do que a chapa de alumínio, estando os CNTs sobrepostos uns em cima dos outros, com muitos espaços vazios, sendo a membrana um material pouco denso.

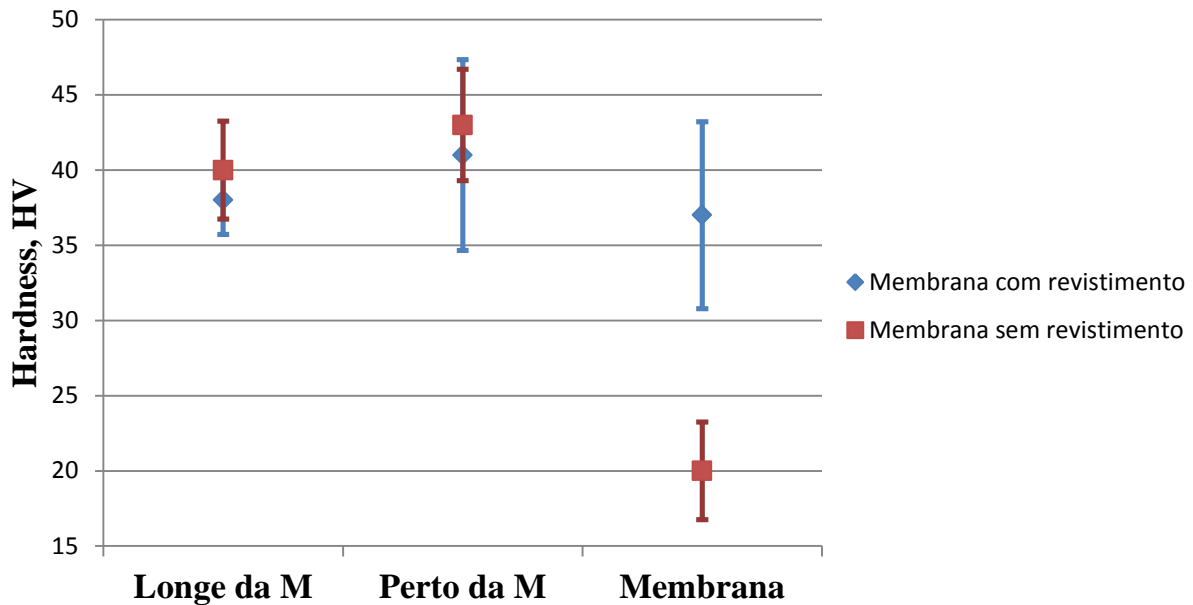


Figura 56 - Representação gráfica dos valores de microdureza Vickers do compósito Al-CNT, produzido por laminagem.

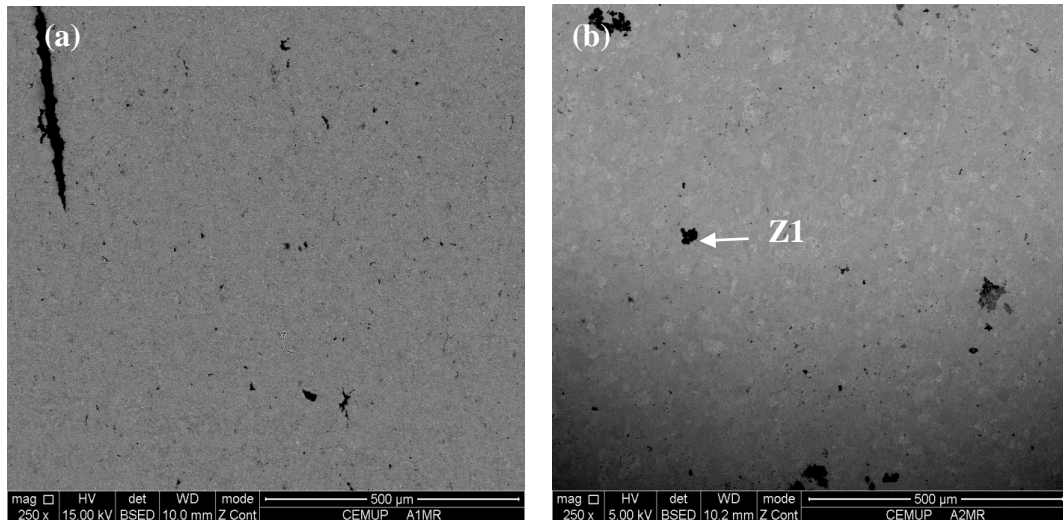
A dureza da membrana com revestimento de alumínio é superior à da membrana sem revestimento, apresentando valores de 37 HV 0,098 e 20 HV 0,098, respetivamente. Isto pode ser devido à presença do revestimento de alumínio que consegue manter uma certa integridade da estrutura, situação observada pelo facto de a membrana manter uma espessura constante ao longo do diâmetro. Ambas as amostras do compósito apresentam um ligeiro aumento do valor de dureza perto da membrana o que pode estar relacionado com o processo ARB promover um aumento de dureza perto da zona da união, que coincide com a localização da membrana.

#### 4.2.3 Compósitos de Al-CNT obtidos por pulverometalurgia

Foi estudada a produção do compósito Al-CNT com diferentes variáveis de processamento, como por exemplo, a forma como o Al e os CNTs foram misturados (síntese mecânica ou túrbula), e o tratamento de dispersão dos CNTs antes da mistura.

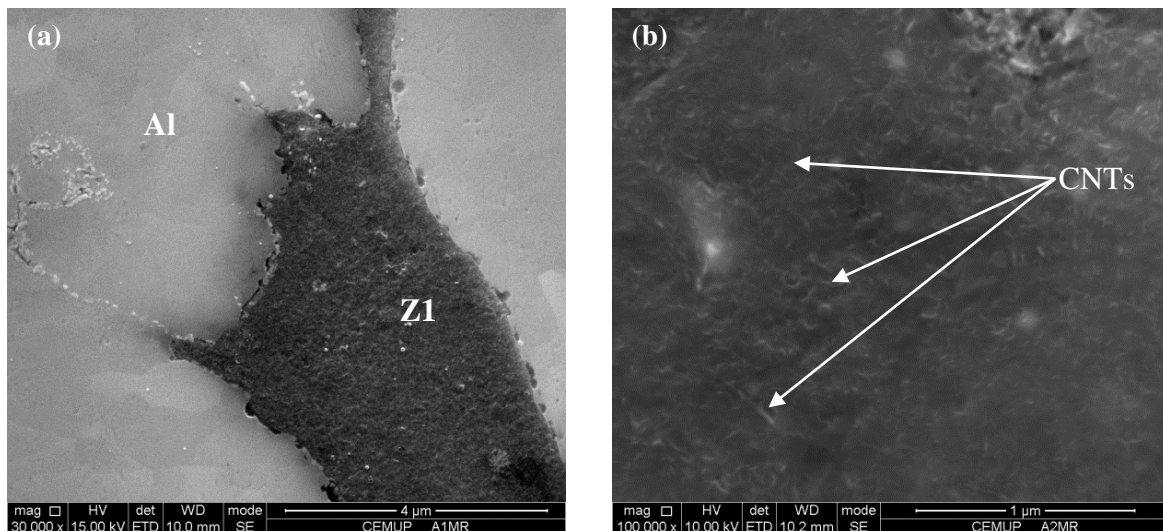
##### 4.2.3.1 Caracterização microestrutural

O compósito produzido sem nenhum tratamento prévio de dispersão dos CNTs, com uma etapa de mistura de 1h na túrbula, está representado na Figura 57.



**Figura 57 – Imagens MEV dos compósitos Al-CNT, produzidos por pulverometalurgia. (a) compósito com 0,5% CNTs, (b) com 1% CNTs.**

Pode-se observar que os compósitos com 0,5% e 1% de CNTs não apresentam uma boa dispersão dos nanotubos na matriz de Al. São visíveis vários aglomerados de CNTs o que se traduz num compósito pouco homogêneo. Analisando os aglomerados de CNTs com mais detalhe, Figura 58, verifica-se que estes se encontram envolvidos por elevada quantidade de impurezas.

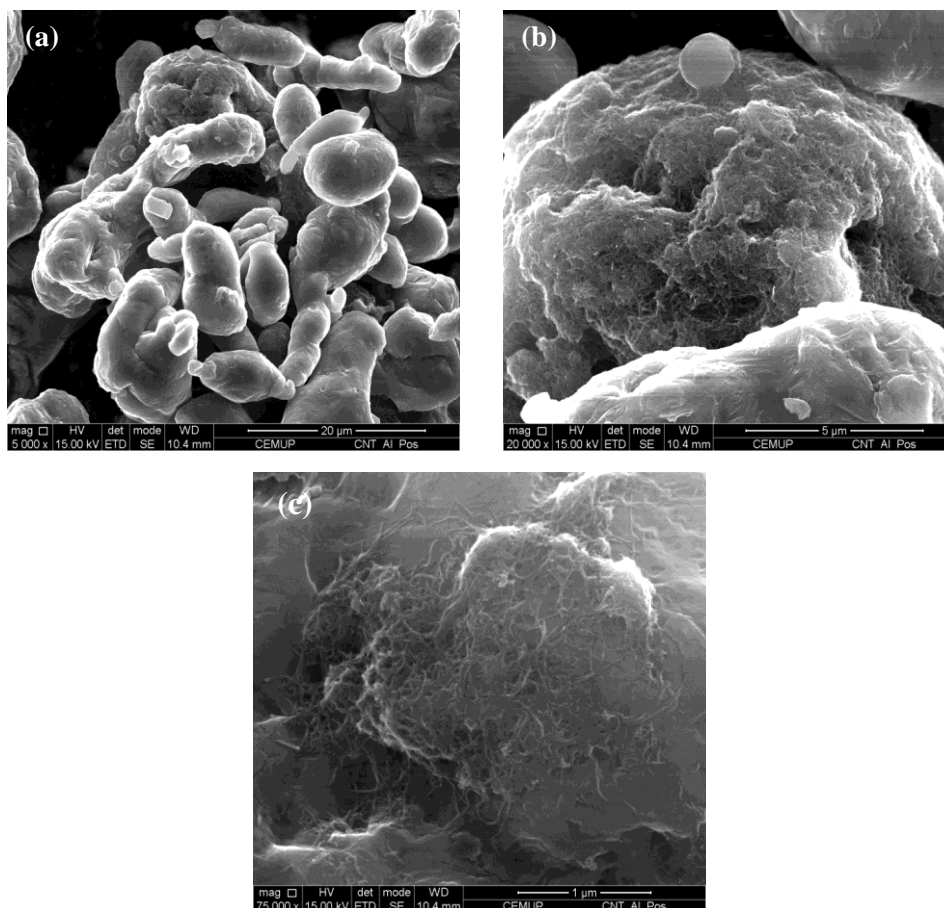


**Figura 58 – Imagens MEV da aglomeração de CNTs em diferentes zonas do compósito Al-CNT: (a) matriz de Al envolvendo os CNTs (b) ampliação da zona Z1; as setas indicam a presença de CNTs.**

Com o objetivo de melhorar a dispersão dos CNTs na matriz de alumínio foi realizado, previamente à mistura dos nanotubos com o alumínio, um tratamento de dispersão com o ultrassonicador. Esta dispersão tem como objetivo isolar os CNTs, e evitar a aglomeração em novelos, facilitando desta forma a sua dispersão pela matriz. De forma a obter um compósito homogêneo, recorreu-se posteriormente à síntese mecânica para efetuar a mistura; promovendo também a dispersão dos nanotubos. Para o efeito, utilizou-se um moinho de

bolas e um tempo de moagem de 1h. Na Figura 59 é possível observar o envolvimento das partículas de alumínio pelos CNTs. No entanto, verifica-se uma fraca dispersão, pois nem todas as partículas de alumínio apresentam CNTs, Figura 59(a), e estes apresentam-se sob a forma de aglomerados na superfície dos pós de alumínio, Figura 59(b) e (c). Aparentemente o tempo de moagem, e a própria energia conferida pelo moinho, construído no departamento, não foi o suficiente para conseguir obter uma dispersão homogênea.

Na Figura 60 estão apresentadas as imagens MEV de amostras de Al e do compósito de matriz de Al com 0,5% de CNTs que após moagem foram sujeitas a prensagem uniaxial (45 MPa) e sinterização a 640 °C durante 1h. Nestas imagens podemos verificar que a compactação não foi a suficiente para se obter um compósito com uma densidade elevada. Devido a esta elevada porosidade do compósito não foi possível analisar o efeito da síntese mecânica na dispersão dos CNTs.



**Figura 59 – Imagens MEV da dispersão dos CNTs nas partículas de alumínio, após 1h de moagem: (a) verificam-se partículas com aglomerados de CNTs e outras sem CNTs; (b) e (c) pormenores dos aglomerados de CNTs numa partícula.**

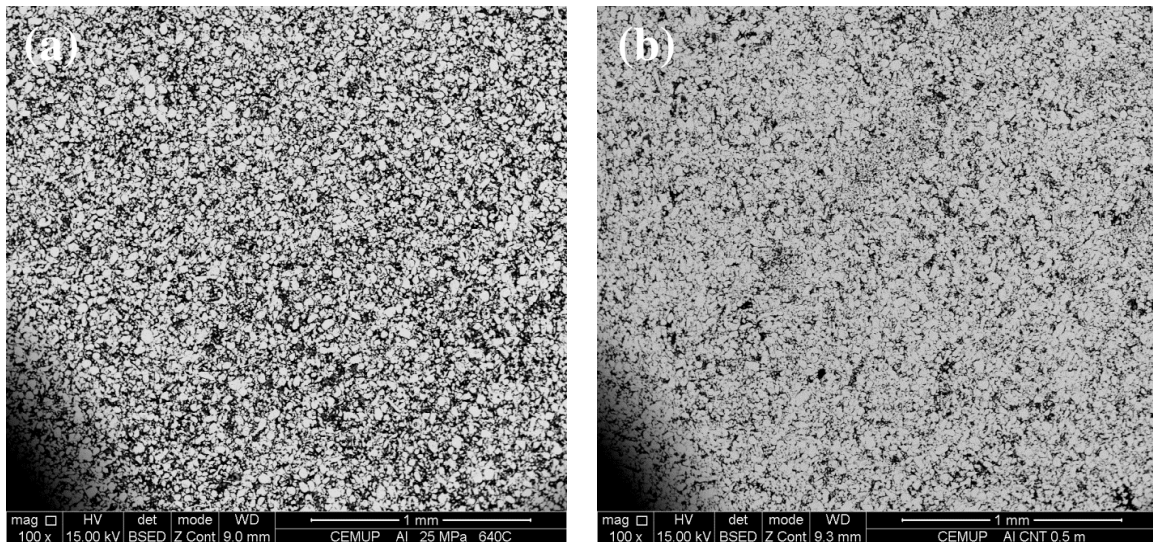


Figura 60 – Imagens MEV após síntese mecânica e sinterização do (a) alumínio, (b) compósito Al-0,5%CN.

Na Figura 61, referente ao compósito com 0,5% de CNTs com moagem, observa-se a presença de óxidos de alumínio, que estão por toda a amostra. Esta ocorrência, que não foi verificada nos compósitos produzidos sem moagem, pode estar relacionada com a etapa de mistura, que foi realizada sem atmosfera controlada, o que pode ter levado à formação dos óxidos prejudiciais para o compósito.

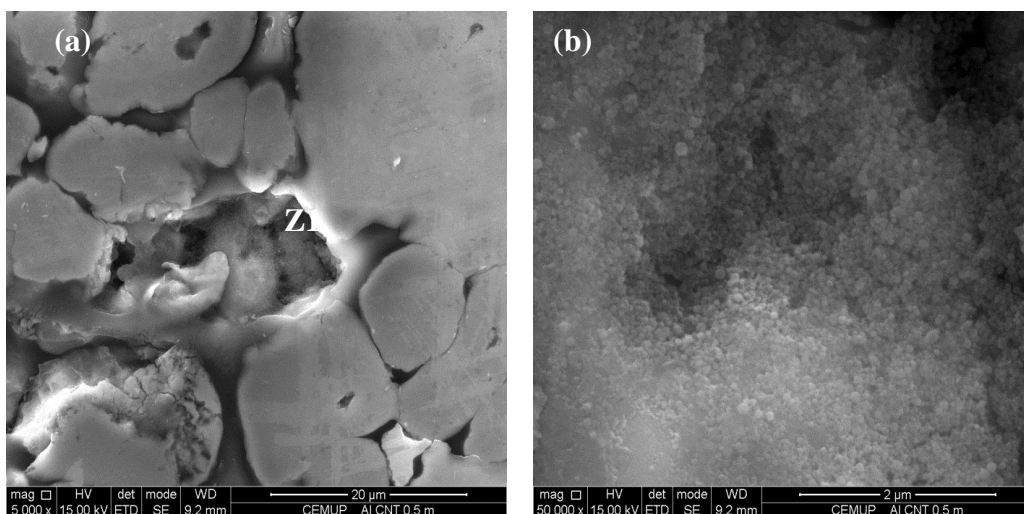


Figura 61 – Imagem MEV da presença de óxidos no compósito Al-CNT, após síntese mecânica e sinterização. (a) imagem dos óxidos de alumínio (Z1) envolvidos em grãos de Al, (b) ampliação de Z1.

#### 4.2.3.2 Caracterização mecânica

A caracterização mecânica do compósito Al-CNT e do Al foi realizado através dos ensaios de microdureza Vickers. Em seguida é apresentado o gráfico com os valores de dureza, Figura 62. Apenas foram analisados os compósitos em que não houve um tratamento dos CNTs e que sofreram uma etapa de mistura na turbula. A elevada porosidade do compósito produzido por síntese mecânica não permite obter valores de dureza fidedignos.

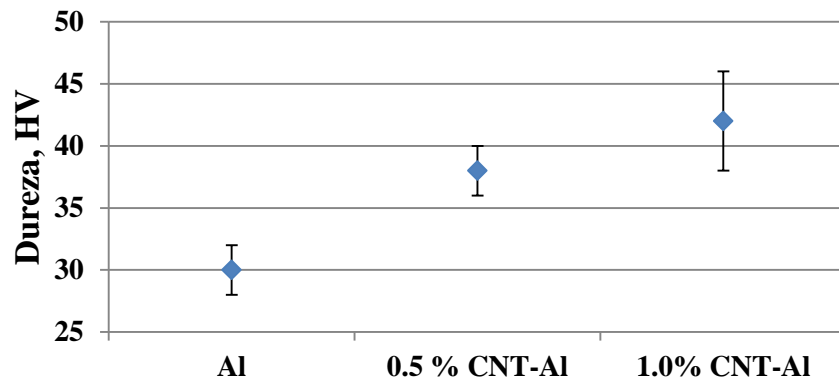


Figura 62 - Representação gráfica dos valores de microdureza Vickers do compósito Al-CNT, produzido por pulverometalurgia.

A adição de 0,5% e 1% de CNTs promove um aumento da dureza, apesar da presença de um elevado teor de impurezas e de uma dispersão heterogénea. Pode-se observar que há um maior erro no compósito com 1% de CNTs, o que pode indicar que há uma má dispersão, existindo zonas com uma quantidade superior de CNTs em relação a outras.

O tamanho de grão influencia as propriedades mecânicas do material, pois um refinamento do tamanho de grão leva a um aumento da dureza. Para verificar que uma diminuição do tamanho de grão não é o responsável pelo aumento da dureza nos compósitos, o que indicaria que os CNTs estavam a funcionar como obstáculos à migração das fronteiras, efetuou-se a sua medição recorrendo-se à microscopia ótica (MO). A Figura 63 apresenta imagens em MO de amostras atacadas quimicamente para revelar a microestrutura. Com o auxílio do software ImageJ fez-se a contagem de grãos; a distribuição do tamanho de grão para o alumínio e para os compósitos está apresentada na Figura 64.

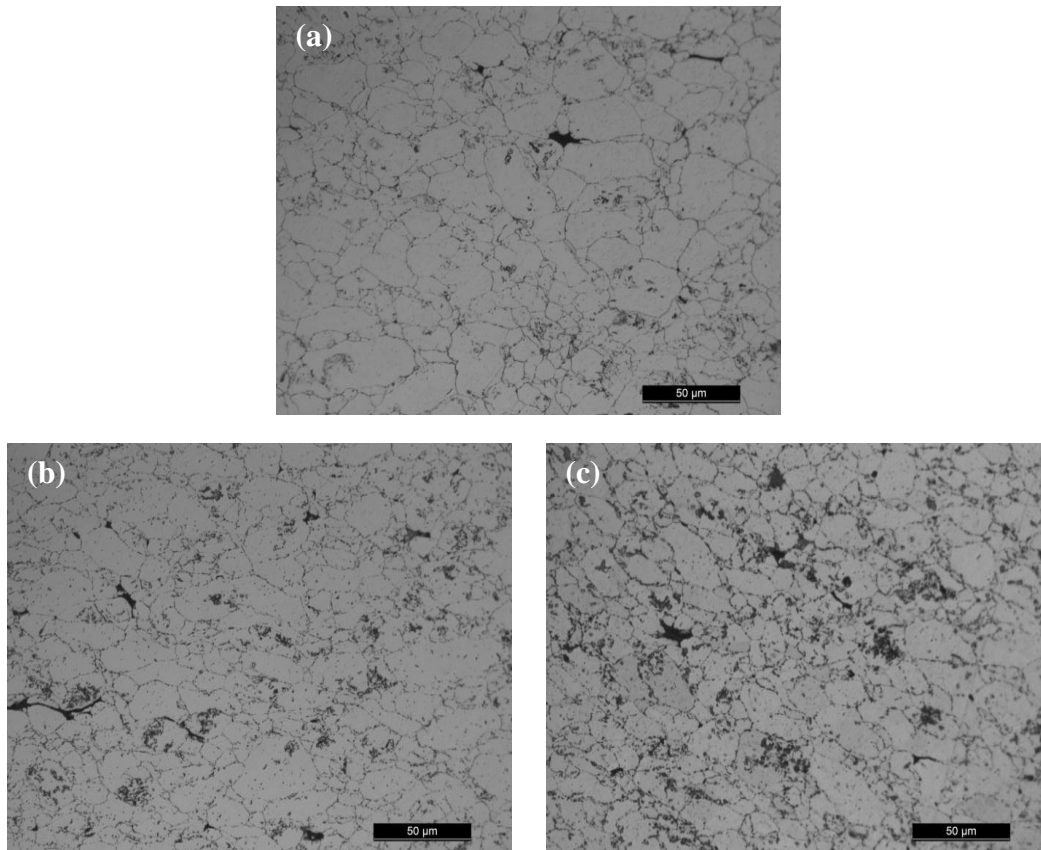


Figura 63 – Imagens de MO do (a) alumínio; e dos compósitos de Al-CNT com (b) 0,5% de CNT e (c) 1% CNT.

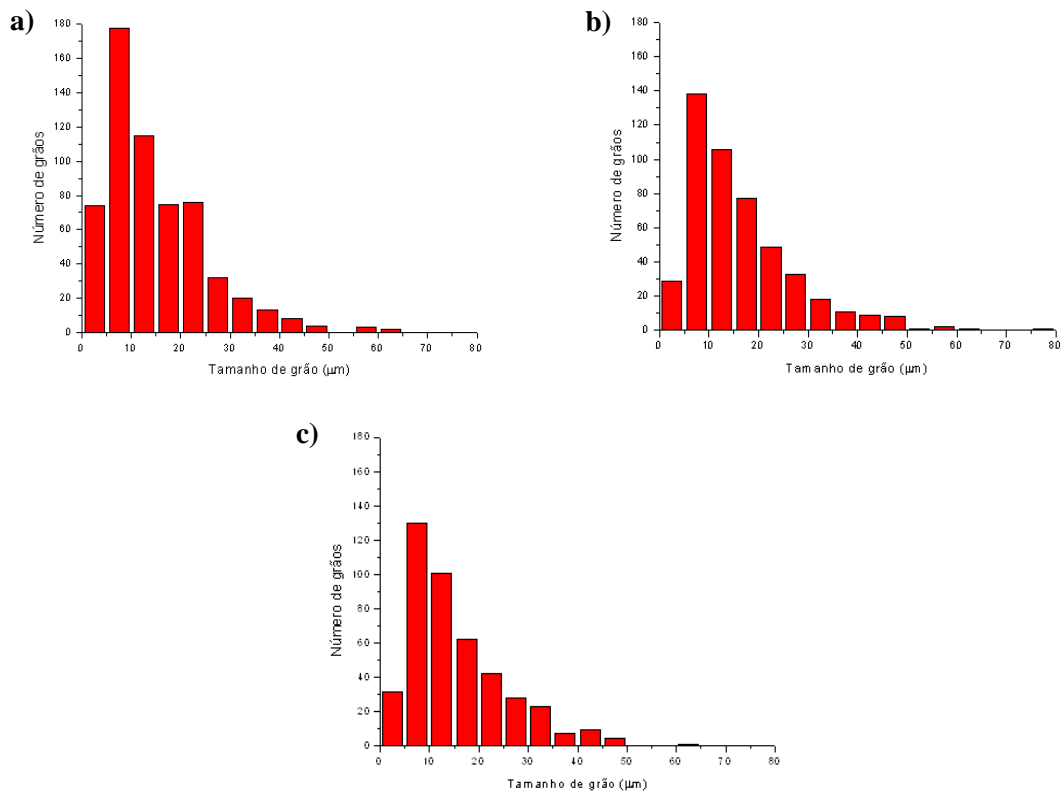


Figura 64- Distribuição do tamanho de grão, (a) alumínio; (b) Al-0,5%CNT; (c) Al-1%CNT.

A análise da Figura 64 mostra que o tamanho de grão é muito similar nos três materiais podendo ser assim excluída a hipótese de que o aumento da dureza se deve a uma diminuição do tamanho de grão. O tamanho de grão médio está apresentado na Tabela . Pode-se verificar que o desvio padrão apresenta um valor elevado, pois há uma grande heterogeneidade de tamanho de grão nas três amostras.

**Tabela IV- Tamanho de grão médio, e respetivo desvio padrão, das amostras de alumínio e dos dois compósitos.**

	Al	Al-0,5% CNT	Al-1% CNT
Média ( $\mu\text{m}$ )	15	16	15
Desvio Padrão	10	11	10

A pulverometalurgia, apesar da fraca dispersão de CNTs obtida, apresenta-se como a técnica mais promissora para a produção de um compósito homogéneo, pois foi esta a técnica em que se obteve uma melhor dispersão dos CNTs na matriz de alumínio.

## **5. Conclusões**

O objetivo deste trabalho foi a produção de compósitos Al-CNT através de várias técnicas, utilizando CNTs livres e membranas de CNTs, para o fabrico de um compósito com reforço homogéneo e localizado.

Apesar de ter sido possível fabricar os compósitos de Al-CNT com membranas de CNTs, não foi observado um aumento da dureza. As membranas seriam uma boa opção para obter um reforço localizado. Apesar de não se ter obtido um valor de dureza desejado, a utilização de uma matéria-prima semelhante à utilizada no processo de pulverometalurgia, poderá permitir um reforço desejado.

Os processos de fundição no fabrico do compósito Al-CNT não se mostraram eficientes, pois não foi possível encontrar os CNTs e não se verificou um aumento da dureza do compósito.

A pulverometalurgia é a técnica mais promissora no fabrico do compósito. Apesar da fraca dispersão dos CNTs na matriz de alumínio registou-se um aumento da dureza em 40% comparando com a amostra de alumínio



## **6. Sugestões e propostas de trabalhos futuros**

Face aos resultados obtidos e às dificuldades encontradas, várias sugestões podem ser feitas no intuito de melhorar as condições experimentais e, assim, avançar na produção do compósito Al-CNTs.

Para melhorar a dispersão dos CNTs na matriz metálica é fundamental testar outros métodos de mistura e a utilização de CNTs funcionalizados.

Outra sugestão consiste em aplicar outros métodos de compactação e sinterização, como a prensagem isostática, prensagem a quente ou *Spark plasma sintering*, para se obter um compósito mais denso.



## **7. Bibliografia**

- [1] Bakshi S, Lahiri D, Agarwal A. Carbon nanotube reinforced metal matrix composites—a review. *International Materials Reviews*. 2010;55:41.
- [2] Tjong SC. Carbon nanotube reinforced composites: metal and ceramic matrices: Vch Pub; 2009.
- [3] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *nature*. 1991;354:56-8.
- [4] O'connell MJ. Carbon nanotubes: properties and applications: CRC press; 2006.
- [5] Benjamin J. Mechanical alloying. *Scientific American*. 1976;234:40-8.
- [6] de Carvalho Ferreira JMG. Tecnologia da pulverometalurgia: Fundação Calouste Gulbenkian; 2002.
- [7] Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*. 2001;46:1-184.
- [8] de Oliveira BL. SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO (NTC) POR DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE VAPOR EMPREGANDO Fe/CaCO<sub>3</sub> E Fe/NTC COMO CATALISADOR: Universidade Federal do Rio de Janeiro; 2009.
- [9] Deng C, Wang D, Zhang X, Li A. Processing and properties of carbon nanotubes reinforced aluminum composites. *Materials Science and Engineering: A*. 2007;444:138-45.
- [10] Deng C, Zhang P, Ma Y, Zhang X, Wang D. Dispersion of multiwalled carbon nanotubes in aluminum powders. *Rare Metals*. 2009;28:175-80.
- [11] Esawi A, Morsi K. Dispersion of carbon nanotubes (CNTs) in aluminum powder. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2007;38:646-50.
- [12] Esawi AMK, Morsi K, Sayed A, Gawad AA, Borah P. Fabrication and properties of dispersed carbon nanotube-aluminum composites. *Materials Science and Engineering: A*. 2009;508:167-73.
- [13] Liao J, Tan MJ. Mixing of carbon nanotubes (CNTs) and aluminum powder for powder metallurgy use. *Powder Technology*. 2010.
- [14] Poirier D, Gauvin R, Drew RAL. Structural characterization of a mechanically milled carbon nanotube/aluminum mixture. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2009;40:1482-9.
- [15] Kuzumaki T, Miyazawa K, Ichinose H, Ito K. Processing of carbon nanotube reinforced aluminum composite. *J Mater Res*. 1998;13:2445-9.
- [16] Tokita M. Mechanism of spark plasma sintering. Japan; 1999. p. 22.
- [17] Kwon H, Estili M, Takagi K, Miyazaki T, Kawasaki A. Combination of hot extrusion and spark plasma sintering for producing carbon nanotube reinforced aluminum matrix composites. *Carbon*. 2009;47:570-7.
- [18] Liao J, Tan MJ, Sridhar I. Spark plasma sintered multi-wall carbon nanotube reinforced aluminum matrix composites. *Materials & Design*. 2010;31:S96-S100.

- [19] Laha T, Agarwal A, McKechnie T, Seal S. Synthesis and characterization of plasma spray formed carbon nanotube reinforced aluminum composite. *Materials Science and Engineering: A*. 2004;381:249-58.
- [20] Laha T, Liu Y, Agarwal A. Carbon nanotube reinforced aluminum nanocomposite via plasma and high velocity oxy-fuel spray forming. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2007;7:515-24.
- [21] Bakshi SR, Singh V, Balani K, McCartney DG, Seal S, Agarwal A. Carbon nanotube reinforced aluminum composite coating via cold spraying. *Surface and Coatings Technology*. 2008;202:5162-9.
- [22] Saito Y, Tsuji N, Utsunomiya H, Sakai T, Hong R. Ultra-fine grained bulk aluminum produced by accumulative roll-bonding (ARB) process. *Scripta materialia*. 1998;39:1221-7.
- [23] Salimi S, Izadi H, Gerlich A. Fabrication of an aluminum–carbon nanotube metal matrix composite by accumulative roll-bonding. *Journal of materials science*. 2011;46:409-15.
- [24] Liao J, Tan MJ. A simple approach to prepare Al/CNT composite: Spread–Dispersion (SD) method. *Materials Letters*. 2011;65:2742-4.
- [25] Tokunaga T, Kaneko K, Horita Z. Production of aluminum-matrix carbon nanotube composite using high pressure torsion. *Materials Science and Engineering: A*. 2008;490:300-4.
- [26] Quang P, Jeong Y, Yoon S, Hong S, Kim H. Consolidation of 1vol.% carbon nanotube reinforced metal matrix nanocomposites via equal channel angular pressing. *Journal of materials processing Technology*. 2007;187:318-20.
- [27] Patente WO/2008/074114, M.A. Reis, J. Del Nero, Reactor and method for obtaining carbon material by short circuit electric current.
- [28] Maliska AM. Microscopia eletrônica de varredura. Universidade Federal de Santa Catarina–UFSC Departamento de Engenharia Mecânica, Laboratório de Materiais, Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens [cited 2010 Jun] Available from: URL: [http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-mev/mev\\_apostila.pdf](http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-mev/mev_apostila.pdf)[Links]. 2005.
- [29] D L. A. de Faria, <[http://crq4.org.br/sms/files/file/Espectroscopia\\_Raman\\_4.pdf](http://crq4.org.br/sms/files/file/Espectroscopia_Raman_4.pdf)>, acedida em 07/10/2012.