

## ANÁLISE MICROESTRUTURAL E MICRODUREZA DE UM NANOCOMPÓSITO DE MATRIZ DE ALUMÍNIO REFORÇADA POR NTC VIA METALURGIA DO PÓ \*

Mauricio Matos de Mesquita Filho<sup>1</sup>

Jessika Tatyane Dias da Costa<sup>2</sup>

Luiz Gabriel Nascimento da Silva<sup>3</sup>

### Resumo

A aplicação de nanotubos de carbono como reforço em matriz de diversos materiais na otimização de propriedades, sobretudo mecânicas, tem sido tema recorrente em diversas pesquisas. O presente estudo envolveu alumínio puro e nanotubos de carbono com paredes múltiplas, misturados e homogeneizados para serem inseridos em um molde cilíndrico e receberem a aplicação de uma carga, através de uma prensa, para compactar o material em pó. Em seguida, o material foi levado ao forno a uma temperatura abaixo do ponto de fusão do alumínio para sinterização por um determinado tempo, até que o novo material fosse formado pela difusão dos átomos de alumínio. Após esse processo, os corpos de prova gerados passaram por etapas de análise metalográfica, com polimento e ataque químico, e caracterização microestrutural, através de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia Raman. Foi realizada a análise mecânica de dureza em cada amostra gerada. A propriedade pôde ser relacionada às diferentes concentrações de NTC na matriz metálica.

**Palavras-chave:** Metalurgia do Pó, nanotubos de carbono, microestrutura, dureza.

## MICRO-STRUCTURAL ANALYSIS MICRODURE OF A NANOCOMPOSITION OF ALUMINUM MATRIX ENHANCED BY NTC VIA METALURGY OF POWDER

### Abstract

The application of carbon nanotubes as reinforcement in matrix of several materials in the optimization of properties, mainly mechanical, has been recurrent theme in several researches. The present study involved pure aluminum and multi-walled carbon nanotubes, mixed and homogenized to be inserted into a cylindrical mold and received a load through a press to compact the powdered material. The material was then baked at a temperature below the melting point of the sintering aluminum for a certain time until the new material was formed by the diffusion of the aluminum atoms. After this process, the specimens generated passed through stages of metallographic analysis, with polishing and etching, and microstructural characterization, through scanning electron microscopy and Raman spectroscopy. The mechanical analysis of hardness was performed in each sample generated. The property could be related to the different concentrations of NTC in the metal matrix.

**Keywords:** Powder metallurgy; carbon nanotubes; microstructure; hardness.

- <sup>1</sup> Engenharia de materiais, graduando, Universidade Federal do Pará, Ananindeua, Pará e Brasil.
- <sup>2</sup> Engenharia Naval, graduando, Universidade Federal do Pará, Belém, Pará e Brasil.
- <sup>3</sup> Engenheiro mecânico, professor, Instituto federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará, Belém, Pará, Brasil.
- <sup>4</sup>

## 1 INTRODUÇÃO

Desde sua descoberta, os nanotubos de carbono (NTC) tem despertado grande interesse em pesquisas, promovendo um considerável aumento no número de publicações científicas anuais. Os estudos envolvendo os nanotubos atravessam as fronteiras da Física, da Química, da Ciência de Materiais e até mesmo da Biologia, abrangendo uma diversidade de aplicações; para tanto, o conhecimento da constituição dos nanotubos e o domínio dos processos de funcionalização faz-se primordial<sup>(5)</sup>. Um elemento como nanotubo de carbono adicionado ao alumínio pode mudar as propriedades deste material, visando propriedades específicas <sup>(3)</sup>. A primeira tentativa de se determinar o módulo de Young de um NTC de paredes múltiplas foi realizada por Treacy e colaboradores<sup>(11)</sup> que mediram dentro de um microscópio eletrônico de transmissão a amplitude das vibrações térmicas de um único NTC. Os autores demonstraram que estas estruturas possuem um módulo de Young médio de 1 e 1,8 TPa, muito maior do que as fibras de carbono comerciais que possuem tal valor em torno de 800 GPa. A nanotecnologia vem despertando muito interesse nas comunidades científicas, e principalmente ao longo das últimas décadas muitos esforços foram feitos no sentido de atingir o tão desejado controle em nível atômico e molecular sobre os processos industriais. Com o surgimento dos materiais nanométricos, e em função deles, novas técnicas de caracterização foram projetadas e implementadas <sup>(4,5)</sup>. A diversidade das aplicações, reais ou potenciais, dos NTC, assim como a necessidade de controlar as morfologias apropriadas para sua utilização, fazem da pesquisa nesta área do conhecimento um trabalho de característica iminentemente multidisciplinar, envolvendo fatores que definem o sucesso de suas aplicações. Existe uma variedade de artigos que envolvem o estudo do comportamento de NTC em alumínio por diversos métodos de fabricação<sup>(1,7,6,10)</sup>. Assim, o presente trabalho mostra resultados de estudos realizados em matriz de alumínio reforçada com nanotubos de carbono de paredes múltiplas produzido por metalurgia do pó, sendo observadas em análise pontual fases com microdureza bastante elevada.

## 2 DESENVOLVIMENTO

### 2.1 MATERIAIS E DISCUSSÃO

#### 2.1.2 FABRICAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO

Para elaboração desse material, foi necessária a utilização de um torno mecânico para se retirar cavacos de um tarugo de alumínio puro, sendo previamente submetido a uma análise química, conforme mostra a tabela 1.

**Tabela 1.** Composição química do Alumínio

Metal	Composição em peso %						
	Si	Fe	O	Mn	Cr	Al	Outros
Alumínio	0,35	0,56	1,44	0,26	0,04	96,99	0,36

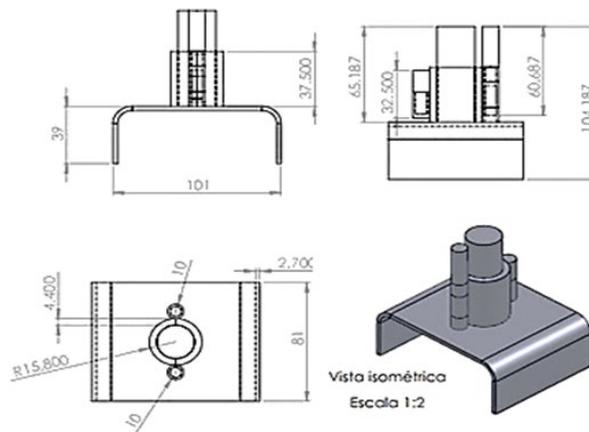
Em seguida, as amostras de alumínio foram trituradas e peneiradas a fim de se obter uma granulometria semelhante ao pó. Após isso, as amostras de pós de

alumínio e de NTC com 93% de pureza foram pesadas, misturadas e separadas em porcentagens de acordo com a necessidade de cada peça, como mostra a Figura (1).



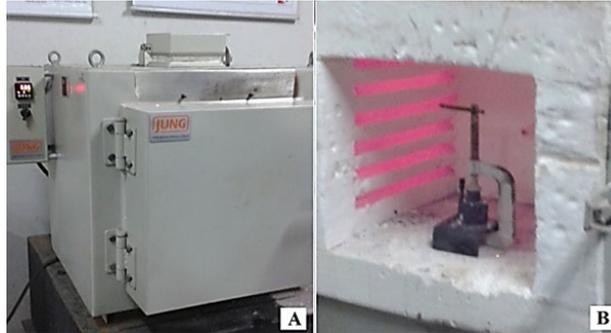
**Figura 1.** Amostras dos pós Al 1% e 2%

As amostras foram adicionadas ao molde, previamente revestido por alumina para criar uma interface entre o molde e o pó e proteger o compósito da difusão dos átomos de ferro do molde. Antes de ser levada ao forno, a amostra foi prensada com o auxílio de uma barra metálica e inseriu-se um grampo, sendo ambos conduzidos ao forno para uma melhor compactação do material.



**Figura 2.** Desenho mecânico do molde

Cada peça passou pelo mesmo processo de fabricação, utilizando um forno Mufla com uma temperatura de 640°C por um tempo total de 15 minutos. O tempo e a temperatura foram escolhidos de acordo com os requisitos de fabricação da metalurgia do pó. Os últimos dez minutos foram intercalados de 5 em 5 minutos, retirando o material do forno para compactação manual do nanocompósito. Logo após, o molde foi retirado do forno para seu resfriamento ao ar livre.

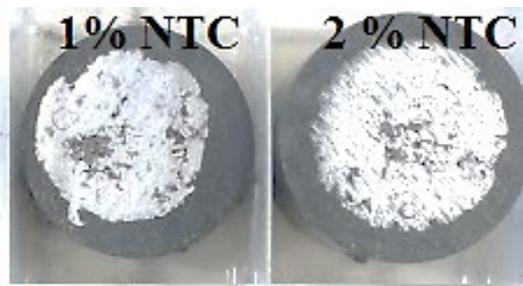


**Figura 3.** A) Forno tipo Mufla marca Jung Figura B) material dentro do forno no molde e prensado.

Desse processo, foram geradas cinco peças, sendo uma de alumínio puro, que teve sua temperatura como parâmetro para as demais peças a serem fabricadas, e as outras quatro peças com 1%,2%,3% e 4% de NTC.

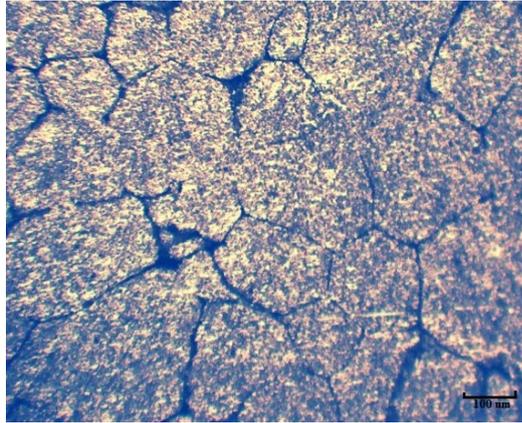
## 2.2.2 CARACTERIZAÇÃO METALOGRAFICA

Preliminarmente, o material foi embutido a quente para facilitar o manuseio durante os demais processos. Em seguida, procedeu-se com polimento e ataque com composto químico Keller (10 ml de HF, 15 ml de HCl, 25 ml, de HNO<sub>3</sub> e 50 ml de água destilada) por aproximadamente 20 segundos.



**Figura 4.** Imagem das peças embutidas Al-NTC

Após isso, o material passou por uma verificação microscópica. As peças com 3% e 4% não passaram pela caracterização metalográfica visto que, por limitações de trabalho, não foi possível uma melhor compactação, resultando em peças muito porosas e quebradiças e inviabilizando seu uso para as demais análises.



**Figura 5.** Grãos sem defeitos Al1%NTC

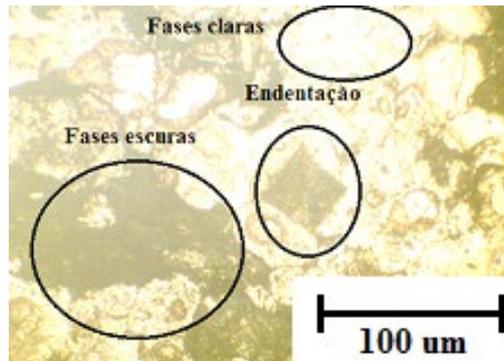
Na região ilustrada na figura (5), pode-se observar que os grãos estão em perfeito estado, sendo favorável para o desenvolvimento de boas propriedades mecânicas.

### **2.2.3 ENSAIO DE MICRO DUREZA**

O ensaio de microdureza foi realizado nas peças de Al puro, Al 1% NTC e Al 2%NTC, seguindo a norma ASTM E 92 – 82. Foi realizado através do microdurometro SHIMADZU HMV-2, do laboratório de engenharia mecânica da Universidade Federal do Pará, do grupo de pesquisa em soldagem GETSOLDA. Os corpos de prova foram preparados de acordo com a norma e ensaiados com uma carga, também determinada pela norma, por cerca de dez segundos. O ensaio foi realizado na superfície dos grãos do material, sendo as diagonais devidamente medidas após a retirada do penetrador.

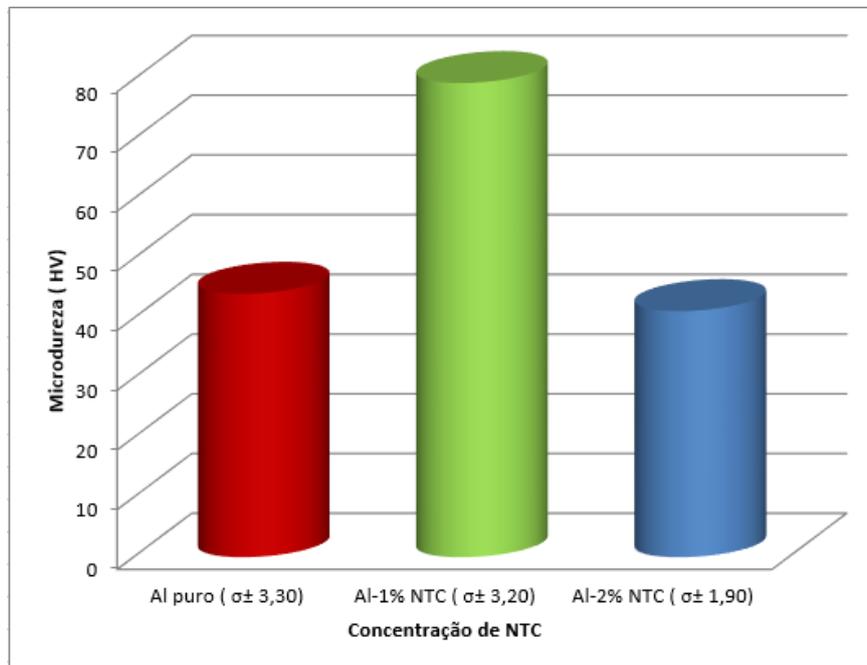
### **2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

As peças de 3%NTC e 4%NTC ficaram inviabilizadas de se trabalhar devido a sua alta porosidade e pouca resistência, porém as peças de 1% NTC e 2% NTC tiveram bom desempenho, o que possibilitou uma melhor análise nas regiões sem defeitos. Após o processo de microdureza, foi possível verificar que as regiões mais claras, que possuem menor quantidade de carbono, apresentaram menor resistência mecânica se comparadas às regiões mais escuras, que são ricas em carbono e, conseqüentemente, possuem maior resistência mecânica.



**Figura 6.** Endentação realizada em fase clara e escura encontrada no material

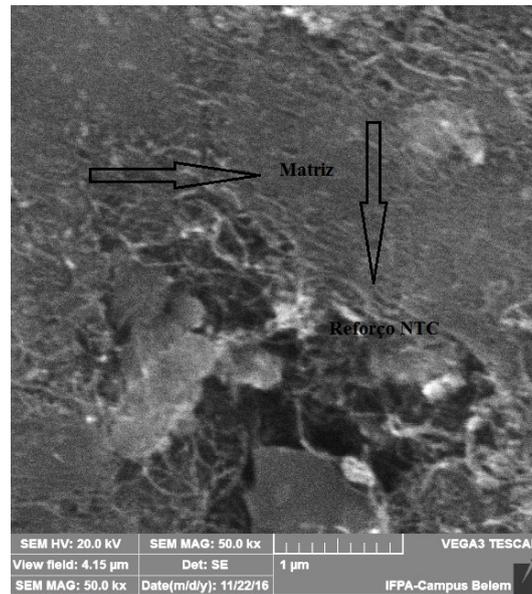
O gráfico da Figura (7) contém as médias de microdurezas para amostras de 1 e 2% de NTC na matriz de alumínio. Há uma diminuição na resistência para a maior concentração de NTC. Concentrações com volumes expressivos de nanotubos diminuem a resistência, pois podem impedir a passagem de átomos de Al por difusão. Os NTC são grandes e não podem funcionar com barreira para tal fenômeno. Os nanotubos precisam ser envolvidos pela matriz, demandando de uma quantidade de pó de alumínio adequada para que não haja resistência ao processo de difusão. As resistências alcançadas nos pontos específicos se mostram bem maior que em certos aços, apesar do desvio padrão ser muito alto. O desvio padrão indica se os pontos escolhidos para a análise mecânica mostram um material homogêneo. O que gera esse desequilíbrio é o fato de que as endentações foram realizadas aleatoriamente e, possivelmente, em regiões escuras e em regiões claras. Nesse caso, há regiões escuras com dureza que chega a aproximadamente 100 HV. Caso parte dessa propriedade seja conferida ao alumínio, tendo um material homogêneo em um todo, obtém-se um material à base de alumínio com propriedades mecânicas bastante elevadas.



**Figura 7.** Microdurezas das amostras Al-puro, Al-1%NTC e %2NTC

Para se certificar de que o nanotubo estava na matriz do alumínio, foi utilizada uma técnica envolvendo o mapeamento com EDS para localizar o carbono. Essa

presença do NTC emaranhado na matriz do Al faz com que o material adquira maior resistência mecânica, de acordo com que foi salientado na literatura.



**Figura 8.** Nanotubos na matriz de Alumínio

Também foi realizada espectrometria Raman nos nanotubos puros e foi observada uma banda de defeito acentuada, sendo que os NTC possuem 93% de pureza e o espectrômetro pode ter realizado a varredura na maior região onde se encontram os NTC defeituosos ou estruturas de carbono amorfo, mas a banda “G” torna-se mais acentuada do que a banda “D”. A razão entre picos das bandas de vibração tangencial, intensidade Raman na banda “D” pela intensidade Raman na banda “G” (ID/IG) representa a densidade de defeitos e estruturas desordenadas<sup>(4,2)</sup>. Os NTC’s utilizados no trabalho, de acordo com o fabricante, não são totalmente puros e isentos defeitos em sua estrutura, com apenas 93% de pureza. A Figura (9) (A) e (B), revela para a amostra de nanotubos puros um espectro Raman com banda de defeito consideravelmente acentuada, possivelmente pelo fato do feixe de luz do aparelho Raman ter varrido uma linha de acentuada quantidade de NTC defeituosos, ou até mesmo de outras estruturas como carbono amorfo e estruturas grafitizadas, não anulando o fato de a banda “G” ser mais acentuada. Essa banda “D” é visualizada por volta de  $1350\text{ cm}^{-1}$ , e a banda “G”, próxima de  $1575\text{ cm}^{-1}$ , quanto maior a banda “G” e menor a “D”, mais pura é a amostra de NTC, estando de acordo com a literatura<sup>(8,9)</sup>. A Figura (10) (b) mostra a amostra de NTC puro disposta para análise no espectrômetro Raman.

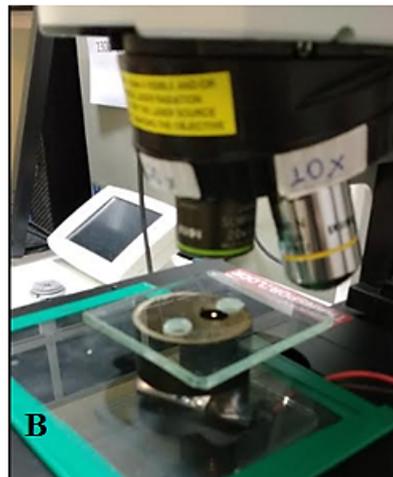
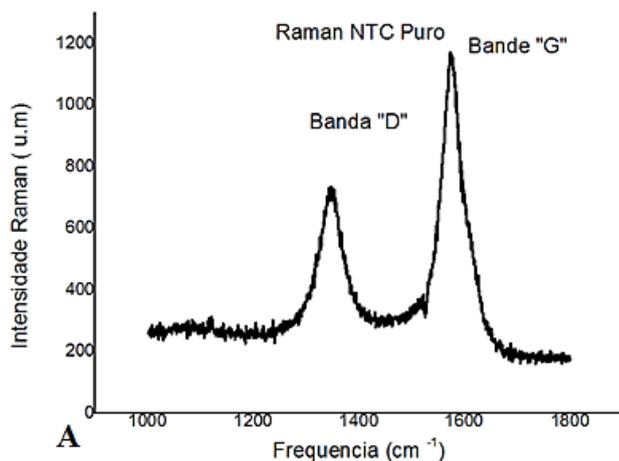


Figura 9. A) e B) Espectro Raman de NTC puro

Os nanotubos puros foram submetidos à prensagem através de um sistema com parafusos-borboleta e duas laminas de vidro temperado, em que as borboletas geram a tensão sobre os vidros e estes sobre os nanotubos. Esse sistema foi montado para mostrar que o espectro Raman se modifica quando nanotubos são submetidos a esforço mecânico, Fig. (10) (A) e (B). Há diferenças entre os espectros da Figura (10) e da Figura (11) para os mesmos nanotubos ensaiados, onde os picos das bandas "D" e "G" da Figura (11) são praticamente de mesma intensidade Raman, enquanto que os da Figura (10) diferem.

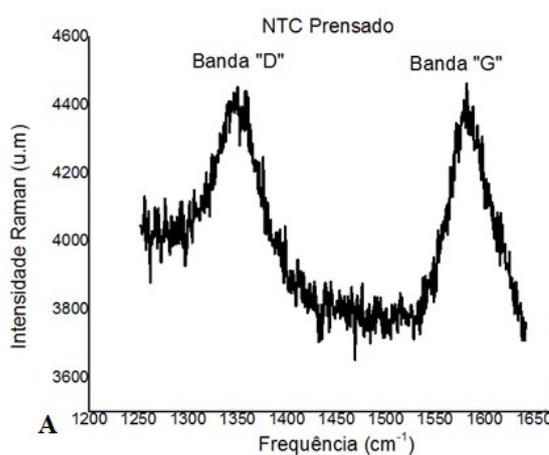


Figura 10. A) e B) Espectro Raman de NTC puro sobre esforço mecânico

Para a amostra de Al-2% NTC, verifica-se que a intensidade Raman de suas bandas "D" e "G" é aparentemente a mesma, como ocorreu com a amostra de NTC prensado. Houve um acréscimo na banda de defeito do Al-2% NTC, ocasionado pela tensão mecânica que sofreu o material durante o processo de fabricação, conforme mostra a Figura (11). Esse aumento da banda de defeito também pode ser provocado pela destruição das ligações de carbono, gerando uma mudança na estrutura e até mesmo a formação de carbono amorfo. A temperatura a qual foi submetida à amostra no processo de fabricação foi distante da temperatura de perda máxima de massa. Não foi observada através de microscopia a formação de carbono amorfo.

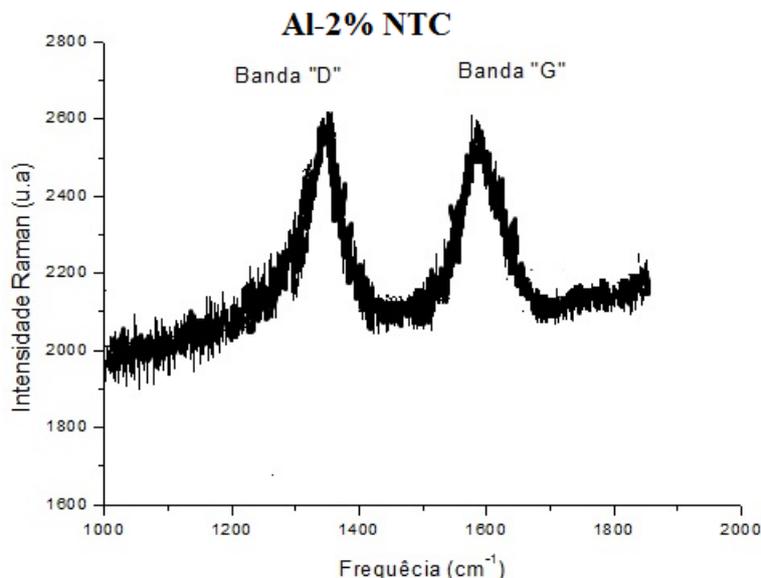


Figura 11. Espectro Raman de NTC na matriz de Alumínio.

### 3. CONCLUSÃO

As amostras com concentração de 3 e 4% não foram analisadas, pois possuíam estrutura frágeis com nanotubos soltos. Os materiais eram tão frágeis a ponto de se fragmentarem durante o processo de polimento devido à falta de difusão de alumínio, prejudicada pelo excesso de NTC. Nas amostras de 1 e 2% apareceram fases escuras e claras, onde essas fases escuras apresentaram durezas maiores. A fase escura é mais resistente que a fase clara por possuir maior concentração de NTC agregada a matriz. A material com concentração de 1% de NTC apresentou resistência maior que os demais ensaiados. O espectro Raman de NTC puro mostra um pico de banda “G” mais acentuado que das outras amostras que foram prensadas. Uma amostra que possua NTC sob esforço mecânico terá seu espectro Raman modificado, onde a banda “D” terá intensidade próxima à da Banda “G”.

### 4. AGRADECIMENTO

A Diretoria de Pós-graduação, Pesquisa e Inovação - DPI / PIBICTI / IFPA-Campus Belém 2016, ao grupo Grupo de Pesquisa em Materiais-IFPA (GRUPMATE), ao laboratório de Física Experimental e Computacional/Física /UFPA e ao grupo de pesquisa em soldagem da universidade federal do Pará GETSOLDA.

## REFERÊNCIAS

1. A. H. Javadi, Sh. Mirdamadi , M. A. Faghisani , S. Shakhesi. Investigation of New Method to Achieve Well Dispersed Multiwall Carbon Nanotubes Reinforced Al Matrix Composites. World Academy of Science, Engineering and Technology 59 2011.
2. Dresselhaus; M. S.; Dresselhaus; G.; Saito; R.; Jorio; A.; Raman spectroscopy of carbon nanotubes physics reports, v. 409, p. 47- 99, 2005.
3. Fonseca, J.A.M; Produção e Caracterização de Compósitos de Alumínio Reforçados com Nanotubos de Carbono, Dissertação de mestrado Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto. Portugal. 2012.
4. Herbst, M. H.; Macedo, M. I. F.; Rocco, A. M. Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar, química nova, v. 27, n. 6, p. 986-992, 2004.
5. Kuzmany, H.; Kukovecz, A.; Simon, F.; Holzweber, M.; Kramberger, C.; Pichler,t. Functionalization of carbon nanotubes, synthetic metals, v. 141, p. 113-122, 2004.
6. Kwon H, Leparoux M. Hot extruded carbon nanotube reinforced aluminum matrix composite materials. Nanotechnology 2012;23(41):415701 (10pp)
7. Liao, J.; Tan, M.J.; Ramanujan, R. V.; Shukla, S., "Carbon nanotube evolution in aluminum matrix during composite fabrication process", Materials Science Forum Vol. 690, pp 294-297, 2011.
8. Pimenta, M. A.; Marucci, A.; Empedocles, S.; Bawendi, M.; Hanlon, E. N.; Raman modes of metallic carbon nanotubes, physical review b, v. 58, p.16016-19, 1998.
9. Rao, A. M.; Richter, e.; Bandow, S.; Chase, B.; Eklund, P. C.; Diameter-selective raman scattering from vibrational modes in carbon nanotubes, Science, v. 275, p. 187-91, 1997.
10. Simões, Sónia; Viana, Filomena; Reis, Marcos A.L.; Vieira, Manuel F., Improved dispersion of carbon nanotubes in aluminum nanocomposites. Composite Structures, v. 108, p. 992-1000, 2014.
11. Treacy, M.; Ebbesen, T. W.; Gibson, J. M.; Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes, Nature, v. 381, p. 678-680, 1996.