

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Física**

**Processamento em Alta Pressão e Temperatura
de Compósitos Metálicos de AlSi Reforçados
com Nanotubos de Carbono**

Giovani Ritta Rodrigues

Porto Alegre

2010

Giovani Ritta Rodrigues

**Processamento em Alta Pressão e Temperatura
de Compósitos Metálicos Reforçados com
Nanotubos de Carbono**

Trabalho de Conclusão de curso
apresentado no Instituto de Física para a
obtenção do grau de Bacharel em Física
pela Universidade Federal do Rio Grande
do Sul.

Orientadora: Profa. Márcia Russman Gallas

Porto Alegre
2010

Dedico aos meus pais, fonte de apoio e amor incondicional e compreensão infinita.

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer às pessoas que ajudaram em minha caminhada. Com palavras, gestos ou deram o melhor apoio que podiam em cada momento do curso e da vida.

Agradeço à orientação da professora Márcia, que apoiou como mestra mostrando os obstáculos e como resolvê-los.

Ao Instituto de Física que de uma forma ou de outra me acolheu e deu um mecanismo básico para a minha formação como físico.

Agradeço à PROPESQ/UFRGS pelos anos de bolsa cedidos para que pudesse sobreviver.

Ao LAPMA pelo aprendizado em suas dependências, material e apoio dos colegas de laboratório que sempre estiveram dispostos a auxiliar como apoio ao meu crescimento como físico.

Aos meu colegas de curso e grandes amigos; Dean Carlo, Samoel Silva, Raquel Weachter, Ramona Campozzani, Fernando Bonatto, Adriene Barbosa, Rosana Gomes, Gláucio Souza, Gabriel Zigue.

Aos amigos do dia-a-dia Luciano Werlang, Léo Francisco, Horácio Schumann, Simone Freitas, Ana Priscila, Daiane Paixão e Enilza Garcia.

A minha querida e amada família que sempre me apoio à sua forma e possibilidade.

Principalmente meus meu sobrinhos Alex, Natália, Larissa, Lilana e Mateus, ao meu irmão Fabio e à minha afiliada Giovana que são grande fonte de vida e alegria pra mim.

A todos estes e outros meu muito obrigado.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1:-Diagrama de Fases da liga de AlSi.....	11
Figura 3.1: Escala de Pressão.....	12
Figura 3.2: Esquema em perfil da câmara toroidal com a gaxeta.....	13
Figura 3.3: montagem e tamanhos da configuração de grafite nas câmaras toroidais.....	15
Figura 3.4: Esquema da montagem dos calibrantes de pressão.....	17
Figura 3.5: Curva de calibração de pressão com itérbio e bismuto como calibrantes. (a) transição de fase do itérbio e bismuto (b) curva de calibração.....	18
Figura 3.6: Gráfico de calibração de temperatura na pressão de 4,0 GPa.....	20
Figura 3.7: Representação de planos da Lei de Bragg na análise raios X.....	21
Figura 3.8: Desenho da endentação (a) base quadrada e (b) angulação do endentador(b).....	22
Figura 5.1: Amostras obtidas sob alta pressão com temperatura de 280 °C.....	26
Figura 5.2: Difração de raios X das amostras processadas: (a) SiAl Pura, (b) SiAl-10CNT e (c) NTC Puros (Baytubes).....	26
Figura 5.3: Imagem obtida por FIB de AlSi Pura 7,7 GPa temperatura ambiente.....	27
Figura 5.4: Imagem obtida por FIB de AlSi Pura em temperatura de 280°C.....	27
Figura 5.5: Imagem obtida por FIB de AlSi com 10% CNT 7,7 GPa e em temperatura ambiente.....	28
Figura 5.6: Imagem obtida por FIB de Al Si 10%CNT 7,7 GPa temperatura de 280°C.....	28

SUMÁRIO

Agradecimentos.....	IV
Lista de Figuras.....	V
Sumário.....	VI
Resumo.....	VII
Abstract.....	VIII
1. INTRODUÇÃO.....	9
2. REVISÃO DE LITERATURA	
2.1 Ligas de AISi	10
3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	
3.1 Técnica de Alta Pressão.....	12
3.1.1 Câmaras Toroidais.....	13
3.1.2 Gaxetas e Contêiners.....	14
3.1.3 Calibração de Pressão.....	16
3.1.4 Sistema de Aquecimento.....	19
3.1.5. Calibração de Temperatura.....	19
3.2 Técnicas de Análise	
3.2.1 Difração de Raios X.....	20
3.2.2 FIB (<i>Focused Ion Beam</i>).....	21
3.2.3 Medidas de Dureza.....	22
3.2.4 Medidas de Densidade por Picnometria.....	23
4. METODOLOGIA.....	24
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	25
5. CONCLUSÕES.....	30
6. REFERÊNCIAS.....	31

RESUMO

Este trabalho envolve basicamente o processamento em alta pressão (7,7 GPa) e temperaturas na faixa de 300 °C de pós metálicos de ligas eutéticas de alumínio e silício com e sem NTC e subsequente caracterização das amostras obtidas por estes processos. Estas ligas são utilizadas na indústria automotiva, elétrica e aeroespacial por serem resistentes e leves, com baixo coeficiente de expansão térmica e boa resistência ao desgaste. Este trabalho tem por objetivo estudar as mudanças ocorridas nas matrizes de Al/Si com NTC quando levados a altas pressões e altas temperaturas, observando basicamente as propriedades mecânicas como dureza e densidade destes compósitos, além da sua microestrutura. Estas caracterizações visam determinar a dispersão destes NTC na matriz e a sua afinidade com a própria matriz, problemas cruciais na obtenção de compósitos com NTC. Além disto, analisamos o efeito desta dispersão e das ligações dos NTC com a matriz nas propriedades mecânicas dos compactos obtidos. Resultados preliminares mostraram que as amostras de AlSi ssem NTC compactadas em 7.7 GPa em 280 °C apresentaram uma dureza maior do que a reportada na literatura para estas ligas. As amostras reforçadas com NTC ficaram quebradiças após o mesmo processamento, sendo impossível medir densidade e dureza. Este trabalho está ainda em progresso.

ABSTRACT

This work basically involves the processing of powders of the eutectic alloy AlSi with and without carbon nanotubes (CNT), at high pressure (7,7 GPa) and temperature with up to 300°C. These alloys are used in automotive, electrical and aerospace industries because they are resistant and lightweight, having a low thermal expansion coefficient and good wear resistance. This work aims to study the changes occurred in AlSi matrix with CNT due to high pressures and high temperatures processing, basically measuring the mechanical properties such as hardness and density of the composites, and analyzing its microstructure. These characterizations aim to determine the dispersion of CNT in the matrix and their affinity with the matrix itself, a crucial problem in obtaining composites with CNT. Moreover, we analyze the effect of this dispersion and the interface of CNT with the matrix on the mechanical properties of the compacts obtained. We found that the samples with AlSi alloy without CNT showed improvement in hardness with respect to values of literature. Samples containing reinforcements at aspects supercials not was possible to make measurements of hardness and density to have also become very brittle. Preliminary results showed that the samples of AlSi without CNT compacted at 7.7 GPa and 280 ° had an improvement in hardness compared to values reported in literature. Samples containing CNT reinforcements submitted to the same processing were brittle, being impossible to measure density and hardness. This work is still in progress.

1. INTRODUÇÃO

A necessidade de materiais leves, com grande resistência mecânica e simultaneamente com boas propriedades elétricas e térmicas, os chamados materiais multifuncionais, têm despertado interesses, impulsionando a pesquisa na área de materiais compósitos, com diversos trabalhos publicados nos últimos anos. A maior ênfase tem sido dada a compósitos cerâmicos e principalmente poliméricos utilizando nanotubos de carbono (NTC) como reforços para estes compósitos [1]. Trabalhos relacionados a matrizes metálicas reforçadas com NTC são menos numerosos e isto é um pouco surpreendente porque a maioria de materiais usados em aplicações estruturais são metais [2].

A produção de compósitos metálicos reforçados com NTC pode ser feita através de diversos processos, como metalurgia do pó, deposição eletroquímica, pulverização térmica (*thermal spray*), entre outras. Entretanto existem dois problemas cruciais para obtenção de compósitos de metal/NTC em todos estes processos (i) dispersão dos NTC e (ii) a força da ligação e a afinidade entre os NTC e a matriz. Cabe salientar que este não é um problema restrito a matrizes metálicas, mas também se aplica as matrizes cerâmicas e poliméricas. Outro problema, não menos importante, é a sinterização destes pós para a produção de amostras em volume (*bulk*). O fato de termos NTC nestes compósitos limita a temperatura de sinterização, pelo menos em atmosfera ambiente (ao ar), em torno de 500 – 600 °C.

Neste trabalho vamos estudar a compactação de compósitos de AISi/NTC usando uma rota alternativa de densificação, que seria a aplicação de altas pressões (7,7GPa) e, simultaneamente a alta pressão, nas temperaturas ambiente e na faixa de 300°C, para obtenção de compactos. Estes compactos foram analisados quanto (i) a sua microestrutura usando *Focused Ion Beam* (FIB), (ii) as suas fases estruturais, através da técnica de difração de raios X, (iii) a sua dureza através de medidas de dureza Vickers e (iv) a densidade, através de medidas por picnometria. Os pós de AISi com e sem NTC processados neste trabalho foram cedidos pelo Prof. Arvind Agarwal do Departamento de Mecânica e Engenharia Mecânica da Universidade Internacional da Florida (FIU), com quem temos um projeto de colaboração.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Vamos fazer uma breve revisão sobre as ligas AlSi, sua importância e o que há de mais recente na literatura sobre compósitos de AlSi com NTC.

2.1 LIGAS DE AlSi

As ligas binárias de alumínio e silício são empregadas nas indústrias automotiva, elétrica e aeroespacial, principalmente por serem ligas resistentes e leves, com baixo coeficiente de expansão térmica e boa resistência ao desgaste. As propriedades destas ligas são fortemente dependentes do processo de fundição usado, das eventuais adições químicas para modificação do eutético, da estrutura granulométrica, da morfologia do silício primário, entre outras. O uso de métodos convencionais de fundição destas ligas leva a formação de partículas grosseiras de silício cristalino, como consequência das baixas velocidades de solidificação associadas a estes processos. Diversos estudos sobre estas ligas têm sido feitos com o objetivo de controlar as variáveis térmicas de solidificação, já que estas, em última análise, é que irão definir as características do produto final através da microestrutura obtida no material. [3]

O sistema Al-Si forma um sistema eutético simples, no qual as fases em equilíbrio são Al- α e Si, na forma de lâminas ou partículas finamente dispersas. O diagrama de fase desta liga é mostrado na Figura 1. Na região eutética a concentração de Si é em torno de 13% em peso de Si e esta é formada em 577°C. Uma fabricação destas ligas usando-se métodos convencionais de metalurgia não permite a formação de compactos homogêneos em geral, na estequiometria eutética ou hipoeutética.

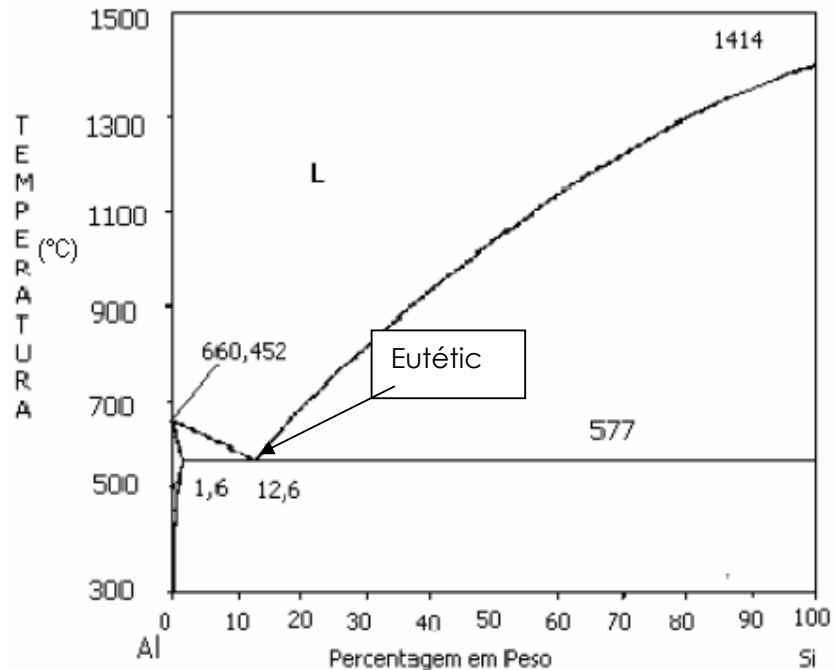


Figura 2.2 Diagrama de Fases da liga de AlSi[4]

Diversas técnicas de conformação e mesmo tratamento de superfícies tem sido empregadas para obter estas ligas com propriedades mecânicas melhores, mantendo a leveza da liga [5,6]. Nos últimos 5 anos, uma série de trabalhos sobre compósitos metálicos com reforços de nanotubos de carbono tem sido reportados. Diversas rotas de fabricação estão sendo empregadas como: metalurgia do pó, moinho de bolas, extrusão, prensagem a quente, sinterização por *Spark Plasma*, pulverização térmica, eletrodeposição, entre outras. Em trabalhos recentes [7,8,9,10] foi mostrado que a técnica de *Plasma Spraying* pode ser usada para fabricar amostras em volume de compósitos metálicos e cerâmicos com NTC. Misturas de NTC, com ligas de alumínio e silício na forma de pó foram estudadas. Entretanto, a dispersão dos NTC não foi eficiente e causou entupimento dos tubos de alimentação de pó durante o processo [8]. Em outro trabalho foram feitos aperfeiçoamentos na dispersão dos NTC, usando dispersantes orgânicos, e no próprio processo de fabricação por *Plasma Spraying*, permitindo a obtenção de pós e de amostras auto-sustentadas através de recobrimentos sucessivos com grande espessura. [10]. Os pós produzidos pelo processo de *Plasma Spraying* com dispersantes são os que utilizamos neste trabalho.

3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Vamos agora descrever as técnicas experimentais utilizadas para processar as amostras em alta pressão e alta temperatura, além das técnicas de caracterização das amostras.

3.1. TÉCNICA DE ALTA PRESSÃO

O termo alta pressão é normalmente utilizado para valores de pressão acima de 1,0 GPa (aproximadamente 10.000 atmosferas), que é o valor que a água congela em 100 °C. Uma escala de pressão com valores comparativos é mostrada na figura 3.1.

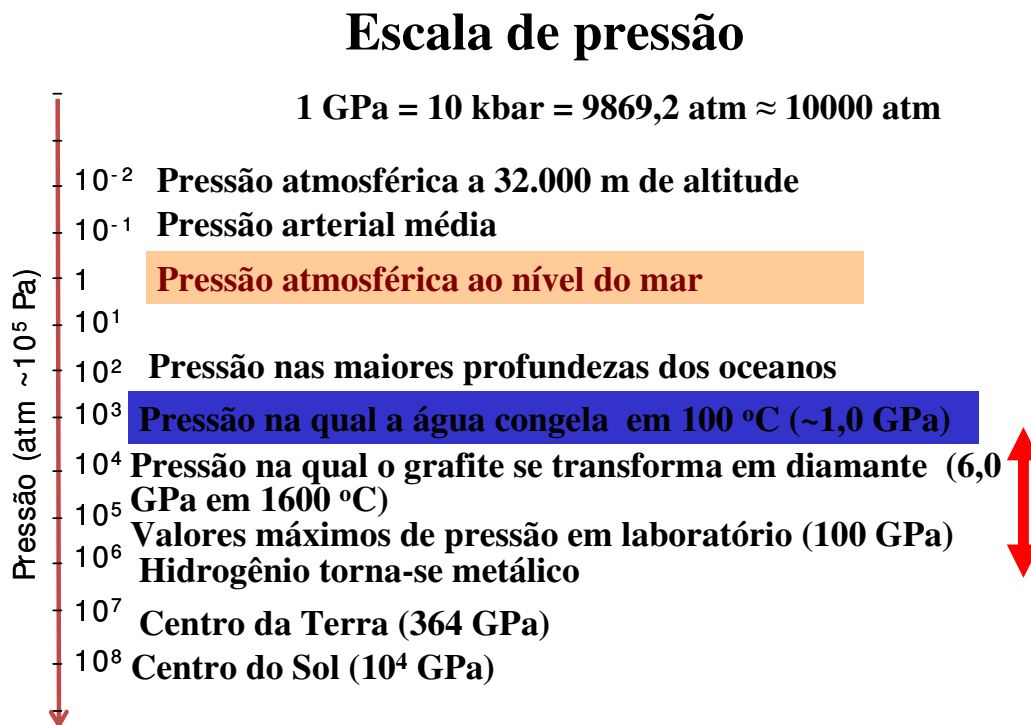


Figura 3.1. Escala de Pressão.

A pressão é uma variável termodinâmica importante, pois aplicada de forma pura e controlada em materiais sólidos afeta as distâncias interatômicas, causando variações no parâmetro de rede e, portanto, nas densidades

eletrônicas. Desse modo, diversas propriedades macroscópicas, tanto ópticas como mecânicas e magnéticas, podem ser alteradas. A pressão também atua no equilíbrio de fases: fases metaestáveis podem ser obtidas em alta pressão e permanecerem após a retirada da pressão. Um exemplo típico deste processo é a formação de diamante a partir de grafite em alta pressão.

Neste trabalho, nosso interesse está na utilização da pressão na compactação de pó, em que ocorrem mecanismos de deformação plástica para acomodação e compactação das partículas. Esta técnica é utilizada como uma alternativa viável para a compactação e densificação de pós em temperatura ambiente ou simultaneamente, em alta temperatura.

Para submetemos um material simultaneamente a alta pressão estática e alta temperatura é necessário o confinamento deste material e para isto usamos câmaras de alta pressão especialmente construídas para este fim, com geometria e materiais específicos. Neste trabalho utilizamos câmaras do tipo toroidal com volume de amostra grande, tipicamente conseguimos amostras cilíndricas com volume de até $0,35 \text{ mm}^3$. Estas câmaras estão disponíveis no LAPMA-IF-UFRGS (Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados do Instituto de Física da UFRGS) e permitem atingir pressões de até 8,0 GPa. A força necessária para gerar estas pressões é fornecida por uma prensa hidráulica de 1000 tonf, onde é colocada a câmara de alta pressão. [11]

3.1.1 CÂMARAS TOROIDAIS

Estas câmaras são feitas com aços especiais cintados, sendo o núcleo de metal duro, neste caso o carbeto de tungstênio com cobalto como ligante (conhecido como Wídia). Os anéis nas extremidades servem para que a Wídia suporte tensões maiores que a sua tensão de ruptura. Na figura 3.2 vemos um esquema da câmara de perfil toroidal com a gaxeta montada entre as duas partes da câmara. Neste sistema podemos atingir pressões de até 8,0 GPa.

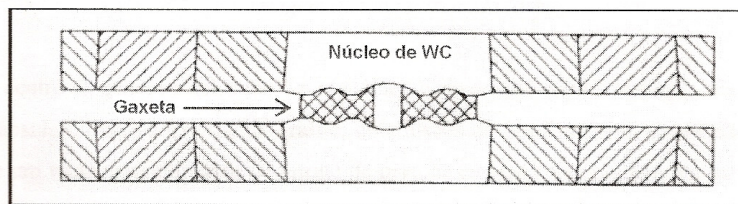


Figura 3.2: Esquema em perfil da câmara toroidal com a gaxeta.

No interior da gaxeta, que serve como selo mecânico e fornece suporte lateral para a câmara, confinamos a amostra dentro de uma célula de reação.

3.1.2. GAXETAS E CONTÊINERS

A gaxeta possui muitas funções no sistema de altas pressões. Ela serve de suporte para as câmaras de alta pressão e por isso deve ser compressível e maleável. Seu comportamento plástico permite confinar a célula de reação em seu interior transmitindo pressão e fazendo com que ela tenha uma gradual diferença de pressão entre seu centro, onde está a célula de reação até a sua extremidade, que se encontra na pressão atmosférica. Funciona também como selo mecânico para o sistema não permitindo o escoamento da amostra durante a aplicação da alta pressão.

A gaxeta é constituída de carbonato de cálcio (CaCO_3), alumina (Al_2O_3), 10% de um material orgânico, o PVA (Poliacetato de Vinila) e água. O pó de CaCO_3 passa por uma peneira de 1,42 mm para ter grãos desta ordem e após este pó é conformado utilizando uma matriz metálica com o mesmo perfil toroidal da câmara [11]. É utilizada uma prensa para fazer esta conformação em aproximadamente 0,2 GPa. Utilizamos uma quantidade padrão da mistura de pós e ligante que permite a confecção de cerca de 13 a 15 gaxetas, cada gaxeta pesa entre 17 e 19 g, com altura de 12 mm, diâmetro externo de 35 mm e diâmetro interno para a entrada da célula de reação de 12 mm também.[11]

Podemos utilizar basicamente dois tipos de configurações como célula de reação: contêiner de chumbo e contêiner de grafite. O contêiner de chumbo é mais maleável e consideramos um transmissor de pressão quase hidrostático. É utilizado na compactação de pós nanométricos a temperatura

ambiente. O contêiner de grafite já é um transmissor de pressão menos hidrostático, mas é o ideal para trabalhar em alta temperatura, e foi utilizado neste trabalho.

O contêiner de grafite contém uma série de partes. Dentro do grafite é introduzida a pirofilite, que serve como isolante térmico, um cilindro de nitreto de boro hexagonal (hBN), que é um material macio, logo bom transmissor de pressão, e bom isolante elétrico e inerte quimicamente. No interior do cilindro de hBN é colocada a amostra, após ser pré-compactada num sistema pistão-cilindro em aproximadamente 0,2 GPa para que a porosidade grosseira seja eliminada. Um esquema da montagem da célula de reação, ou contêiner de grafite é mostrado na figura 3.3.

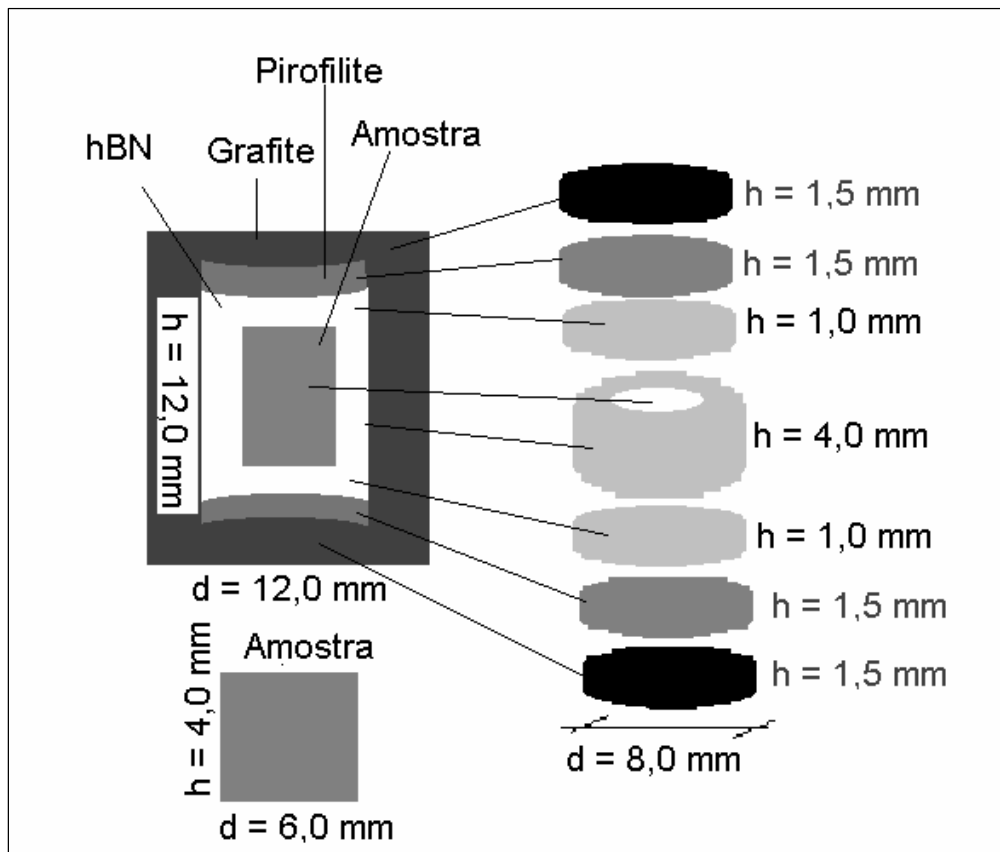


Figura 3.3: montagem e dimensões da configuração de grafite nas câmaras toroidais.

3.1.3. CALIBRAÇÃO DE PRESSÃO

Como o perfil da câmara toroidal é complexo, a pressão não pode ser calculada como força sobre área, além disso, o sistema sofre muita dissipação da força aplicada pela prensa hidráulica causada pelo contato e o atrito entre seus componentes mecânicos. Portanto é necessário fazer uma calibração de pressão para relacionar a força aplicada à pressão real submetida na amostra.

Alguns materiais quando submetidos a altas pressões sofrem transições de fase, o que leva à mudanças bruscas na sua resistividade, em pressões bem definidas. Utilizamos então estes materiais como calibrantes de pressão e na faixa de pressão que trabalhamos o Bi (bismuto) e Yb (itérbio) são os mais indicados. Na tabela 3.1 abaixo listamos suas respectivas pressões de transição.

Calibrante	Pressão (GPa)
Bi I - II	$2,55 \pm 0,01$
Bi II - III	2,67
Yb	4,0
Bi V - VII	$7,7 \pm 0,3$

Tabela 3.1: Calibrantes utilizados para a determinação da pressão.

O sensor para fazer as calibrações é montado num disco de cartolina que serve para isolar eletricamente as duas partes da câmara, onde colocamos tiras retangulares de Bi e/ou Yb (aproximadamente 1 mm X 3 mm) e com espessura muito fina. Estas tiras são ligadas a dois contatos finos de cobre, como mostrado na figura 3.4. Este sensor é colocado no cilindro de grafite, que é seccionado e os terminais de cobre ficam em contato com cada parte em um sistema isolado, como podemos ver na figura 3.4.

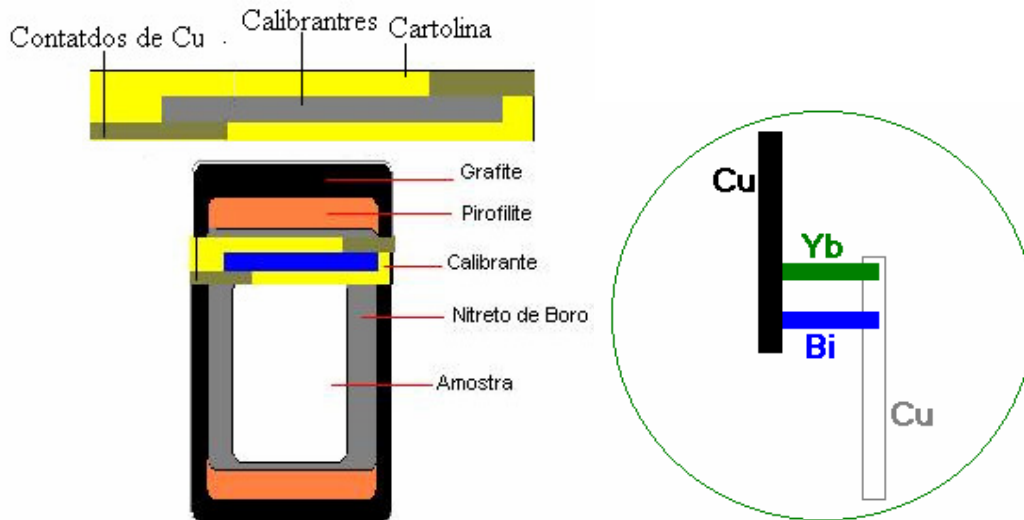


Figura 3.4 Esquema de montagem dos calibrantes de pressão.

Para fazer a calibração de pressão, passamos uma corrente fixa através da montagem o que gera uma diferença de potencial que depende da resistência do conjunto de calibrantes com o cobre servindo apenas como contato elétrico. As mudanças de fases sofridas no calibrante ao aplicarmos a força se refletem numa variação de sua resistividade e isto pode ser medido através da variação da diferença de potencial já que sabemos que a diferença de potencial varia com a resistência elétrica do calibrante e conseqüentemente com a resistividade do material. Como a prensa hidráulica nos indica a força e a medida da tensão nos mostra os pontos exatos em que ocorrem as transições. Podemos fazer uma estimativa da pressão versus força graficando pressão versus força, como mostra a figura 3.5.

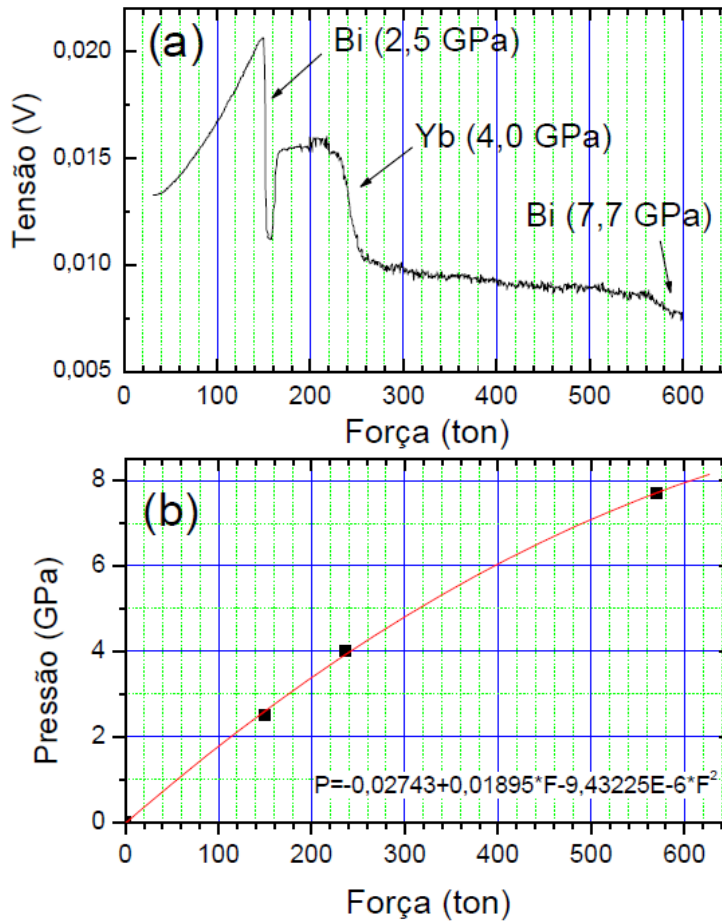


Figura 3.5 Curva de calibração de pressão com itérbio e bismuto como calibrantes. (a) transição de fase do itérbio e bismuto (b) curva de calibração.

A calibração de pressão depende basicamente das câmaras de alta pressão utilizadas, das gaxetas em questão e da célula de reação. É importante ressaltar que as calibrações são feitas sempre para cada lote de gaxeta confeccionado. Isso porque observamos que qualquer variação na sua composição ou até mesmo na morfologia do grão do carbonato de cálcio utilizado influencia muito na eficiência das gaxetas para se chegar ao máximo de pressão das câmaras toroidais, que é de aproximadamente 8,0 GPa.

3.1.4. SISTEMA DE AQUECIMENTO

O sistema é aquecido por uma fonte de potência que faz passar uma corrente pelo sistema aquecendo o grafite que servirá como um forno, este dissipa calor para o resto da célula de reação por efeito Joule. A dificuldade é saber a temperatura exata do sistema já que o que temos no medidor de potência são corrente e tensão. Calibra-se a temperatura utilizando então termopares que são inseridos na célula de reação. A junção do termopar fica em contato com a amostra, aumentando a precisão da medida.[11]

3.1.5 CALIBRAÇÃO DE TEMPERATURA

A temperatura é calibrada fixando a pressão de interesse e aplicando corrente no grafite, na presença de termopares de forma que possamos relacionar a potência aplicada pelo gerador com a temperatura a que está submetida a amostra no interior do sistema. Acompanhamos a variação de temperatura no termopar observando a variação de tensão nele sofrida.

Os termopares são protegidos utilizando tubos de alumina para isolá-los eletricamente. Centramos ao máximo possível o termopar no sistema.

A calibração de temperatura depende basicamente do contêiner de grafite. Sempre que calibramos a temperatura, trabalhamos na pressão de interesse, pois a curva de calibração é fortemente dependente da pressão a que está submetido o sistema. Graficamos então a temperatura versus potência que será utilizado no processamento das amostras. Na figura 3.6 vemos um gráfico de calibração de temperatura em 4,0 GPa com termopares de *chromel-alumel*.

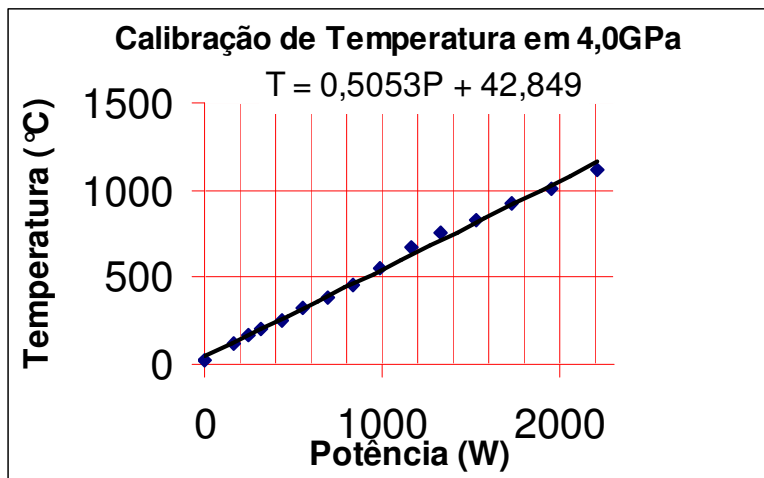


Figura 3.6: gráfico de calibração de temperatura na pressão de 4,0 GPa.

3.2. TÉCNICAS DE ANÁLISE

3.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Para a caracterização das fases alcançadas com a aplicação de alta pressão e temperaturas utilizamos difratometria de raios X. Esta técnica é válida para caracterizar fases de sólidos cristalinos, pois estes devem apresentar arranjos ordenados entre os átomos que os compõem separados por planos que estão distanciados na mesma ordem do comprimento de onda dos raios X, que está entre 0,2 e 200 angstroms. Ao incidir sobre um conjunto de átomos, os raios X são desviados gerando um novo conjunto de ondas esféricas que interferem construtiva ou destrutivamente. A interferência construtiva é dada quando átomos localizados nos planos cristalinos de diferentes profundidades do material desviam as ondas em ângulos específicos e podem ser previstos pela lei de Bragg, nestes pontos então haverá picos de intensidade dessas ondas espalhadas [12].

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda, \quad n=1,2,3,4,\dots$$

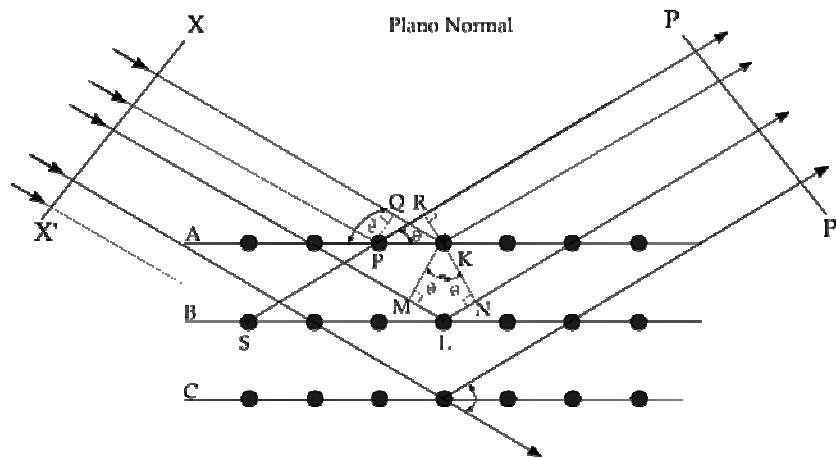


Figura 3.7 Representação de planos da Lei de Bragg na difração de raios X.

Na figura 3.7 temos os planos A, B e C que são separados por distância d e o ângulo θ que é a direção do feixe incidente e o plano dos átomos. A distância d_{hkl} que aparece na equação de Bragg é a distância interplanar de uma família de planos cristalinos hkl , estes valores são característicos do material que produziu a difração. O número n é um inteiro que em geral vale 1, pois se usa a primeira ordem da difração.[12]

Para a obtenção dos difratogramas de raios X utilizamos um difratômetro da Siemens D500, operado com tubo com alvo de cobre ($\lambda_{CuK\alpha} = 0,15418 \text{ nm}$) usando a geometria $\theta/2\theta$ com 2θ variando entre 4° e 100° . Este equipamento está disponível no Instituto de Física da UFRGS.

3.2.2 FOCUSED IONS BEAM (FIB)

A técnica de FIB, feixe de íons focalizados, junto com a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma das principais técnicas para análise de superfície por imageamento. Para o FIB, as amostras são preparadas utilizando um substrato metálico (em geral de Pt). Durante a análise átomos de gálio ionizados com energia que varia de 10 – 40 keV são focalizados por lentes eletrostáticas. Usando baixas voltagens podemos

produzir imagens com excelente contraste semelhantes às imagens produzidas por MEV (de 20-30 kV). A aplicação de altas voltagens são utilizadas para desbaste de uma área específica, podendo assim produzir amostras para Microscopia Eletrônica de Transmissão.

O FIB foi utilizado para imagem de superfície e análise de morfologia dos grãos de AlSi reforçados com NTC. Para nossas análises utilizamos o equipamento do Laboratório de Conformação Nanométrica do Instituto de Física da UFRGS, FIB JEOL modelo JIB4500, operado com energias entre 20 e 30 keV.

3.2.3. MEDIDAS DE DUREZA VICKERS

O ensaio de dureza é uma alternativa relativamente simples para determinar a resistência de um material. A resistência do material à penetração (endentação) é uma indicação qualitativa da sua resistência. O endentador pode ser arredondado ou pontiagudo, e é feito de um material muito mais duro que o corpo de prova, como aço endurecido, carbeto de tungstênio ou diamante. Números empíricos de dureza são calculados a partir de fórmulas apropriadas usando medidas da geometria da endentação. Neste trabalho utilizamos o teste Vickers, no qual o endentador é uma pirâmide de diamante de base quadrada, com um ângulo de 136° entre as faces opostas, que penetra na superfície da amostra. A impressão resultante na amostra é observada em um microscópio e suas diagonais medidas, o que permite, com base na geometria e valor da carga utilizada, respectivamente, a conversão desta medida em uma quantidade que expressa o valor de dureza para este material. Os ensaios de dureza foram feitos no LAPMA e o equipamento utilizado foi um Microdurômetro da marca Shimadzu. Acoplado a ele encontra-se um microscópio para auxiliar nas medidas das diagonais das endentações. A dureza Vickers é dada em HV, utilizando-se para o cálculo do seu valor o quociente da carga aplicada (P) pela área de impressão deixada no corpo ensaiado segundo a equação abaixo[13]

$$HV=1,854P/d^2$$

onde HV é a medida de dureza, P é a carga aplicada e d é o diâmetro da endentação.

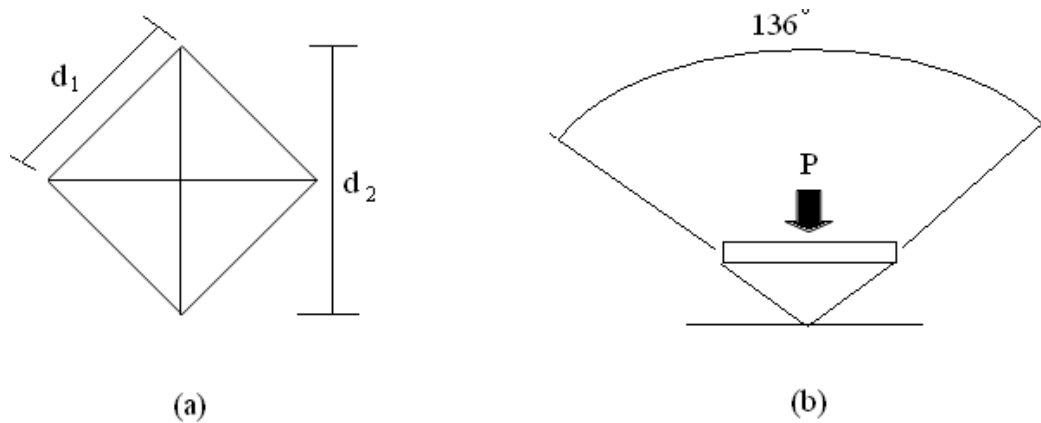


Figura 3.8 Desenho da endentação (a) base quadrada e (b) angulação do indutor(b)[13]

As amostras são polidas com lixas de carvão de silício e de diamante de várias granulometrias. As condições de endentação foram carga de 200 g e tempo de 15 segundos. O resultado apresentado é uma média de pelo menos 6 endentações.

3.2.4. MEDIDAS DE DENSIDADE

Densidade relativa de um material é definida por um número que relaciona a densidade do material e a densidade da água. Em temperatura ambiente a densidade da água é estabelecida em $1,0 \text{ g/cm}^3$.

Para amostras muito pequenas é utilizada a técnica de picnometria para medidas de densidade. O picnômetro é um frasco pequeno com uma rolha de vidro com um capilar. Neste trabalho utilizamos um picnômetro de 5 ml. É feita a pesagem da amostra seca e da amostra encharcada em água deionizada em balança de precisão, e os diversos passos da medida são listados a seguir:[13]

1. Pesa-se a amostra seca;

2. Pesa-se o picnômetro vazio;
3. Pesa-se o picnômetro com a amostra seca;
4. Amostra é fervida em banho-maria por 30 minutos;
5. Pesa-se o picnômetro com água deionizada;
6. Após 30 minutos em banho-maria pesa-se a amostra com o picnômetro e a água.

Após este procedimento utilizamos a seguinte equação que nos dará a densidade relativa d

$$d = \frac{P_{pm} - P_p}{P_{pa} + P_{pm} - P_{pma} - P_p} :$$

Onde, P_p é o peso do picnômetro, P_{pm} é o peso do picnômetro com a amostra, P_{pa} é o peso do picnômetro com água e P_{pma} é o peso do picnômetro com a água e a amostra.

4. METODOLOGIA

As amostras foram pré-compactadas em 0,2 GPa num sistema pistão cilindro a fim de diminuir a porosidade grosseira. Obtivemos amostras integras, tanto nas ligas puras de alumínio e silício, como nas ligas com NTC. Estas amostras continham duas concentrações de NTC, 5% em peso (AlSi – 5NTC) e 10% em peso (AlSi – 10NTC) Após a pré-compactação as amostras são inseridas na célula de reação de grafite, como descrito na seção 3.1.2, para serem processadas.

Na tabela 4.1 abaixo temos uma relação das amostras processadas com as respectivas condições de processamento. Escolhemos as amostras 4 e 8 para fazer as medidas de dureza e densidade, pois foram as que apresentaram visualmente a melhor densificação.

Amostra	Nome	Condições de processamento
1	AlSi-Pura	4.0 GPa - TA
2	AlSi-Pura	4.0 GPa 280°C;
3	AlSi-Pura	7.7 GPa TA
4	AlSi-Pura	7.7 GPa 280°C
5	AlSi-10NTC	4.0 GPa TA
6	AlSi – 10NTC	4.0 GPa 280°C
7	AlSi – 10NTC	7.7 GPa TA
8	AlSi – 10NTC	7.7 GPa 280°C
9	AlSi-5NTC	7.7 GPa TA

Tabela 4.1. Condições de processamento das amostras. TA = temperatura ambiente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Abaixo são mostradas as amostras foram pressionadas em 7,7 GPa em temperaturas ambiente e em 280°C conseguimos compactos firmes nas amostras puras, porém, um tanto quebradiços nas amostras que continham nanotubos de carbono. As amostras ficaram com tamanho médio de 3,0 mm de altura e aproximadamente 6,5 mm de diâmetro. Na figura 5.1 abaixo mostramos fotos das amostras 4 e 8, respectivamente.

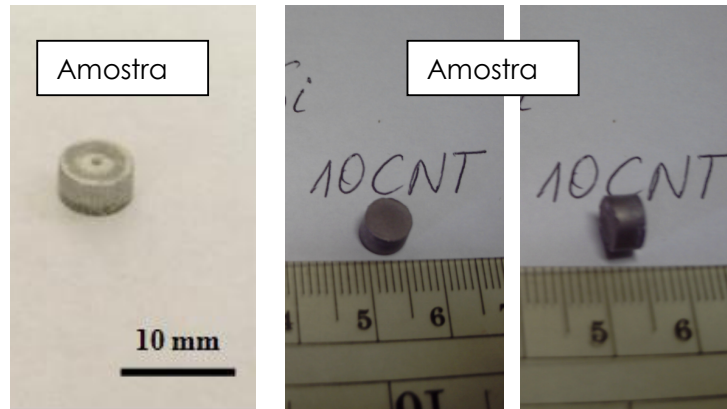


Figura 5.1: Amostras obtidas sob alta pressão com temperatura de 280 °C.

Os difratogramas de raios X destas amostras são mostrados na figura 5.2, assim como o difratograma de NTC de paredes múltiplas puros (Baytubes), para fins de comparação. Podemos observar que o processamento em 7,7GPa e 280 °C e também a inserção de NTC não alterou a fase estrutural destas amostras, já que não há diferença nos difratogramas de raios X. Os NTC também não se degradam neste processamento, como pode se observar no difratograma, onde o pico mais intenso ($2\theta = 25,85^\circ$) referente aos NTC está presente no difratograma da amostra AISi-10NTC.

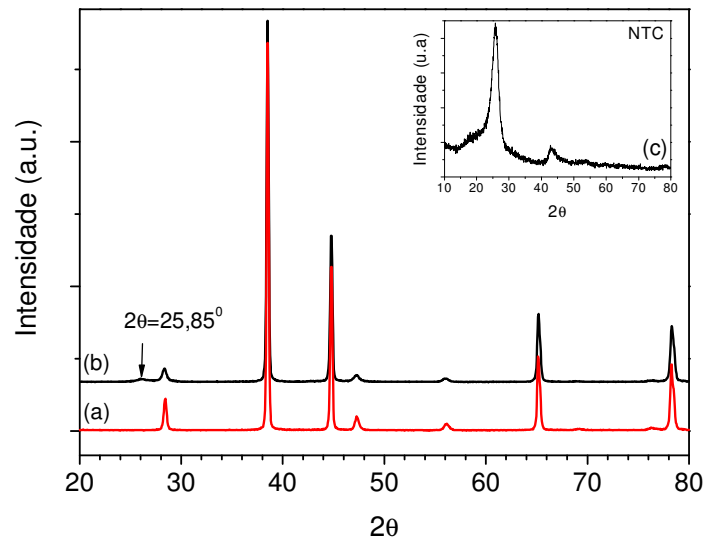


Figura 5.2 Difração de raios X das amostras processadas: (a) AISi Pura, (b) SiAl-10NT e (c) NTC Puros (Baytubes)

A liga AISi foi identificada pelos picos baseados nos dados de difração de raio X encontrados no cartão JCPDS 41-1222.

Na análise da superfície das amostras por FIB podemos observar que houve mudança na morfologia do grão e houve densificação da amostra, embora as amostras com nanotubos não tenham apresentado densificação ideal.

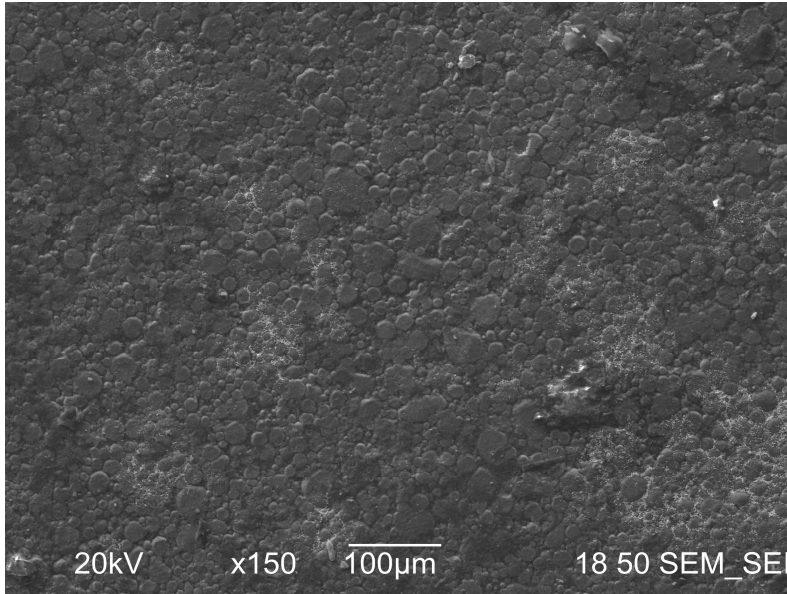


Figura 5.3: Imagem obtida por MEV de Al Si Pura 7,7 GPa TA..

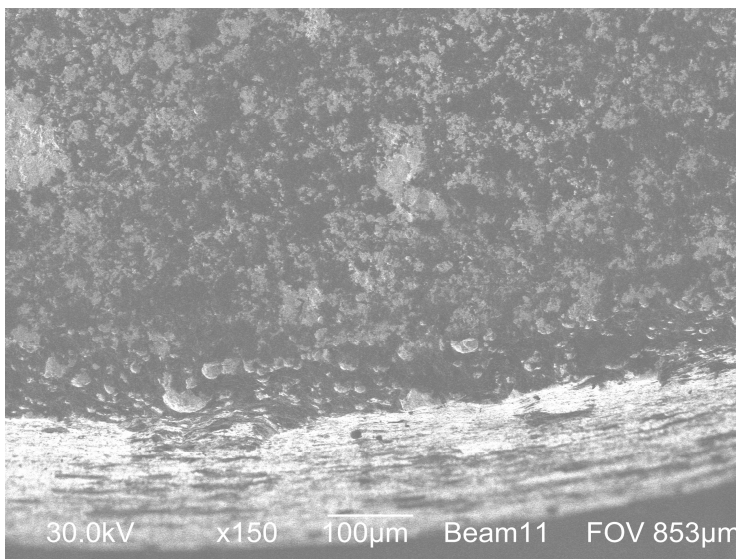


Figura 5.4: Imagem obtida por FIB de Al Si Pura em 7,7GPa a 280°C

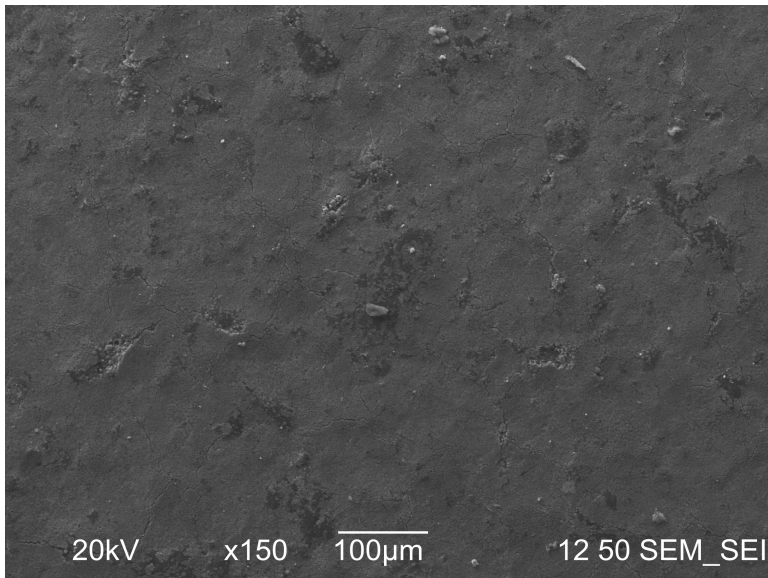


Figura 5.5: Imagem obtida por MEV de AlSi com 10% CNT, 7,7 GPa em TA.

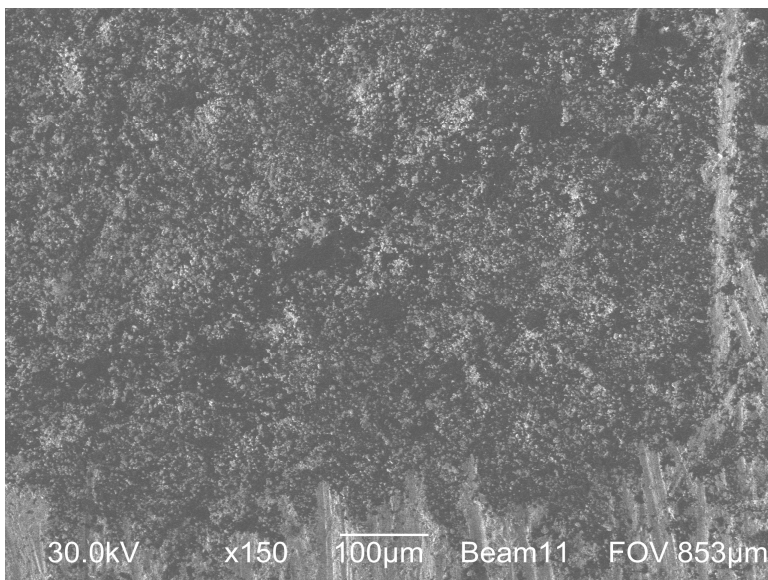


Figura 5.6: Imagem obtida por FIB de Al Si 10%CNT 7,7GPa em 280°C.

Como podemos observar, há uma diferença grande nas amostras de Al Si puros para as amostras com Nanotubos de carbono, tanto em temperatura ambiente, como em 280°C, houve mudança qualitativa na morfologia do grão e também houve compactação.

Nas medidas de microdureza Vickers encontramos valores da ordem de 153 ± 5 HV para as amostra de Al Si puras, mesma ordem de grandeza das medidas obtidas pelo Prof. Agarwal (139 ± 3 HV) para amostras semelhantes, no seu laboratório. Na literatura os valores encontrados para estas ligas obtidas por

extrusão a quente está no intervalo entre 50 e 70 HV [4]. No entanto, as amostras com NTC ficaram muito frágeis e não foi possível medir a dureza. Nestas amostras a superfície era bastante rugosa e cada polimento que se tentava fazer apenas desbastava mais a amostra perdendo material sem atingir uma superfície lisa para a medida. Acreditamos que esta falta de densificação, apresentando porosidade mesmo depois das condições extremas de processamento, este fato é um indício de que o material orgânico utilizado para a dispersão dos NTC ficou agregado ao material no processo de fabricação do pó e isto impediu a compactação. Alguns artigos mostram que matrizes cerâmicas com material orgânico incorporado são difíceis de compactar, mesmo em alta pressão [16,17].

Para as medidas de densidade encontramos os valores listados na Tabela 5.1

Amostra	Densidade (g/cm ³)	Microdureza (HV)
AlSi Pura (4)	2,139 ± 0,166	153 ± 5
AlSi 10CNT (8)	-----	-----

Tabela 5. 1. Resultado de medidas de densidade e microdureza Vickers.

Os valores encontrados na literatura para ligas de AlSi obtidas por processo de extrusão e com concentração de silício perto da composição eutética indicam valores entre 2,6 e 2,7 g/cm³ [5]. Os valores que obtivemos ficam em torno de 80% deste valor. Considerando que a temperatura é baixa, acreditamos que estes valores são bastante bons. As medidas de densidade para as mostras com NTC não foram possíveis de serem feitas, pois a amostra era muito pequena e neste caso o peso da amostra encharcada levou a erros grandes, possivelmente porque a amostra tinha trincas ou porosidade alta.

6. CONCLUSÕES

Dos resultados de medidas de dureza, vemos que pode ser muito promissor o processamento destas matrizes metálicas em alta pressão com aplicação de temperatura, mostrando-se mais eficiente do que com outros métodos de obtenção de compactos destas amostras.

Vimos também que há mudança na morfologia do grão pelas imagens de FIB e MEV e que havendo compactação, como de fato houve, há possibilidade no aumento da densidade da amostra. Estudos mais aprofundados serão feitos, com medidas de tamanho de grão, por exemplo, aumentando a resolução das imagens de FIB e MEV.

Para os compósitos com NTC, no entanto, não obtivemos os resultados esperados, e a razão disto é justamente o fato destes pós serem obtidos num processo onde os NTC são dispersos em material orgânico e este material não é eliminado. Este é um resultado importante, pois confirma outros resultados da literatura onde é sugerido que o material orgânico pode estar impedindo a densificação[18].

7. REFERÊNCIAS:

- [1] J. Cho, A. R. Boccaccini, M. S. P. Shaffer, *J Mater Sci* (2009) 44:1934 – 1951
- [2] S. R. Bakshi, D. Lahiri, A. Agarwal, *Intern Mater Rev* (2010) 55:41– 64
- [3] P. R. Goulart, Variáveis térmicas de solidificação, microestrutura e propriedades mecânicas de ligas hipoeutéticas Al-Si, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica (2005), Campinas, SP,.
- [4] J. A. de Castro, A. F. Ferreira, A. da Silva Simulação da solidificação de uma liga de alumínio e silício em um processo de cinto único. *ENGEVISTA* (2004), v. 6, n. 1, p. 35-46,
- [5] W A Monteiro^{1,2,a}, E M R. Silva^{2,b}, L V Silva^{1,c}, W de Rossi^{3,d}, S J Buso, *Materials Science Forum* (2010) Vols. 638-642 pp 769-774
- [6] I. Yamauchi, I. Ohnaka, S. Kawamoto, T. Fukusako, *Transactions of the Japan Institute of Metals* (1986), Vol. 27, n°3, pp.195 to 203
- [7] K. Balani, S.R. Bakshi, Y. Chen, T. Laha, A. Agarwal, *J. Nanosci. Nanotechnol.* (2007) 7, 1.
- [8] K. Balani, T. Zhang, A. Karakoti, W.Z. Li, S. Seal, A. Agarwal, *Acta Mater* (2008), 56 , 571
- [9] T. Laha, A. Agarwal, T. McKechnie, S. Seal, *Mater. Sci. Eng.* (2004)., A 381, 249.
- [10] S.R. Bakshi, V. Singh, S. Seal, A, Agarwal, *Surface & Coatings Technology* (2009) 203, 1544–1554
- [11] A.E.V Lopez, Produção de Novos Materiais Carbonáceos em Altas Pressões (2003), Tese de Mestrado, UFRGS
- [12] R.M. Campozzani, Dopagem de Bentonitas com Lantânio usando Técnicas de Moagem em Altas Energias, Tratamentos Térmicos e Altas Pressões (2009), Trabalho de Conclusão de Curso, UFRGS.
- [13] M. T. Laranjo, Processamento em alta pressão de xerogéis de sílica dopados com nanopartículas de ouro (2009), Tese de Mestrado, UFRGS
- [14] W. F. Sherman, A. A. Stadtmuller, *Experimental Techniques in High-Pressure Research* (1987), John Wiley & Sons Ltd., London.

- [15] L. G. Khvostantsev, High Temp.-High Pres. 16 (1984) 171.
- [16] M. R. Gallas, A. R. Rosa, T. M. H. Costa, J. A. H. da Jornada, J Mater Res (1997) 12:764-768
- [17] S. V M de Moraes, C. C. Moro, T. M. H. Costa, M. R. Gallas ; E V Benvenuti High Pressure Research, (2006), v. 26, p. 11-21.
- [18] M. de Andrade, M. D J Lima, ;C.P. Bergmann ; G. O.Ramminger, N. M. Balzaretti, T. M. H. Costa, M. R. Gallas, (2007), Nanotechnology, v. 19, p. 265607, 2008.