



Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
de Recursos Naturais da Amazônia

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO NAS  
PROPRIEDADES MECÂNICAS DA LIGA AL-2%NI SOLIDIFICADA  
DIRECIONALMENTE**

**Luiz Gabriel da Silva Nascimento**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, PRODERNA/ ITEC, da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais.

Orientadores: José Antônio da Silva Souza  
Fernando Antônio de Sá

Belém

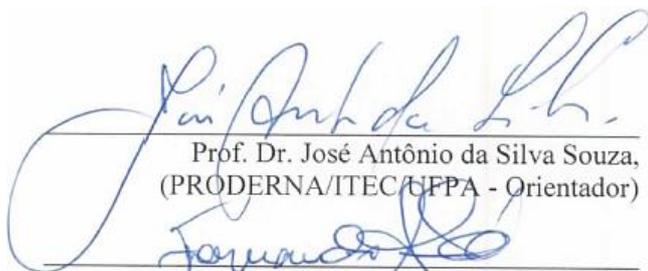
Novembro de 2015

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO NAS  
PROPRIEDADES MECÂNICAS DA LIGA AL-2%NI SOLIDIFICADA  
DIRECIONALMENTE**

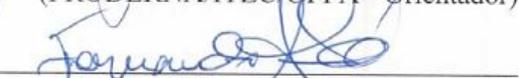
**Luiz Gabriel da Silva Nascimento**

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA (PRODERNA/ITEC) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS.

Examinada por:



Prof. Dr. José Antônio da Silva Souza,  
(PRODERNA/ITEC/UFPA - Orientador)



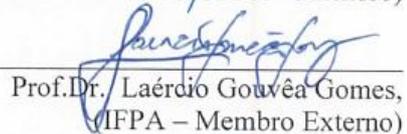
Prof. Dr. Fernando Antônio de Sá,  
(PRODERNA/ITEC/UFPA - Coorientador)



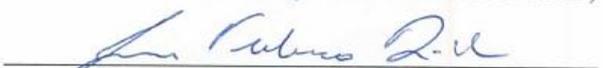
Prof. Dr. Eduardo Magalhães Braga,  
(PRODERNA/ITEC/UFPA - Membro)



Prof. DR. João Nazareno Nonato Quaresma,  
(PRODERNA/ITEC/UFPA - Membro)



Prof. Dr. Laércio Gouvêa Gomes,  
(UFPA - Membro Externo)



Prof. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick,  
(E.ENG /UFRGS- Membro externo)

BELÉM, PA - BRASIL

NOVEMBRO DE 2015



*Dedico este trabalho aos meus pais, que  
me ensinaram a ser um homem de bem,  
à minha filha Andrya Gabrielly*

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Senhor Deus, fonte inspiradora de todo saber, o Melhor Amigo e presente em todas as horas.

À minha família, em especial minha à mãe pelo apoio que sempre me manifestou desde a graduação.

Aos professores José Antônio da Silva Souza e Fernando Antônio de Sá que acreditaram em meu potencial e me incentivaram sempre.

Ao professor Marcos Allan pela contribuição em nos fornecer as primeiras amostras de nanotubos de carbono.

Ao grupo de pesquisa GEMAT- IFPA/ Marabá Industrial, cujos alunos foram de fundamental importância para a concretização desse trabalho.

Aos alunos do Curso Técnico em Mecânica Campus Industrial de Marabá-IFPA( turma 2012) que me ajudaram na construção do equipamento de solidificação.

Aos alunos Lendel, Mosaniel e Danilo pela ajuda nos trabalhos de solidificação realizados no Laboratório de Mecânica do IFPA/Marabá.

Ao Laboratório de Análise Ramam, do Curso de Pós-Graduação em Física da UFPA, na pessoa do professor Waldeci e da Técnica Graziella.

Ao técnico Inaldo do Laboratório de MEV e EDS do PRODERNA,

Finalmente a todos que de alguma forma contribuíram para que esse trabalho atingisse o objetivo que nele foi idealizado.

Resumo da Tese apresentada ao PRODERNA/UFPA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais (D.Eng.)

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO NAS  
PROPRIEDADES MECÂNICAS DA LIGA AL-2%NI SOLIDIFICADAS  
DIRECIONALMENTE**

**Luiz Gabriel da Silva Nascimento**

Novembro/2015

Orientadores: José Antônio da Silva Souza

Fernando Antônio de Sá

Área de Concentração: Transformação de Recursos Naturais

Neste trabalho foi fabricada uma matriz hipoeutética de Al-2%Ni e adicionado nela concentrações variadas de Nanotubos de Carbono, com o objetivo de verificar a evolução da resistência mecânica do novo material processado. O processo de fabricação do material estudado se deu por fundição e resfriamento brusco unidirecional ascendente, com extração transiente de fluxo de calor e determinação de variáveis térmicas de solidificação. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura mostram o arranjo dos nanotubos na matriz e com a Espectroscopia Raman foi possível determinar as bandas “D” e “G” e analisar a ação do processo sobre os mesmos. Por meio de ensaios metalográficos e mecânicos foi possível caracterizar o comportamento macro, microestrutural e as propriedades mecânicas. O acréscimo de pequenas concentrações de nanotubos aumentou significativamente a resistência mecânica da matriz.

Abstract of Thesis presented to PRODERNA/UFPA as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Natural Resources Engineering (D.Eng.)

**INFLUENCE OF ADDITION OF CARBON NANOTUBES ON MECHANICAL PROPERTIES OF AL-2%NI ALLOY DIRECTIONALLY SOLIDIFIED**

**Luiz Gabriel da Silva Nascimento**

November /2015

Advisors: José Antônio da Silva Souza

Fernando Antônio de Sá

Research Area: Transformation of Natural Resources

In this work, we produced a hypoeutectic Al-2wt%Ni matrix, to which we added various concentrations of carbon nanotubes, in order to evaluate the evolution of the mechanical strength of the new material. The manufacturing process occurred by melting and ascending unidirectional abrupt cooling, with extraction of the heat transient and determination of the thermal variables involved in the solidification. Scanning Electron Microscopy images show how the nanotubes are settled in the matrix, and by means of Raman Spectroscopy, we were able to determine the “D” and “G” bands and analyze the action of the process over them. By means of metallographic and mechanical tests, we were able to characterize the macro and micro-structural behaviors and the mechanical properties. The addition of small quantities of nanotubes led to a significant raise in the mechanical strength of the matrix.

## SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 .....	1
INTRODUÇÃO.....	1
1.1 - MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS.....	1
1.2 - OBJETIVOS .....	5
1.3 - CONTRIBUIÇÕES DA TESE.....	5
1.4 - ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO .....	6
CAPÍTULO 2 .....	8
REVISÃO DA LITERATURA E ESTADO DA ARTE.....	8
2.1- HISTÓRIA DO ALUMÍNIO E CARACTERÍSTICAS GERAIS.....	8
2.1.2 - Cronologia do uso do alumínio .....	8
2.1.3 - Características físicas e químicas .....	10
2.2 - LIGAS DE ALUMÍNIO NÍQUEL.....	13
2.2.1 - Características das ligas hipoeutéticas .....	13
2.2.2 Influência da Microestrutura nas Propriedades Mecânicas .....	14
2.2.3 – Diagrama de fases.....	15
2.3 - COMPÓSITOS DE MATRIZ METÁLICA (CMM).....	16
2.3.1- Processos de Fabricação dos CMM: Principais Processos com Alumínio .....	17
2.4 - SOLIDIFICAÇÃO DIRECIONADA .....	19
2.4.1 - Variáveis do processo de solidificação direcionada.....	20
2.4.2 - Fenômenos físicos envolvidos no processo .....	21
2.4.3 - O dispositivo de solidificação: Estrutura, funcionamento e comportamento das variáveis térmicas. ....	23
2.5 - MACROESTRUTURA DE SOLIDIFICAÇÃO.....	26
2.6 - MICROESTRUTURA DE SOLIDIFICAÇÃO .....	27
2.6.1- Desenvolvimento das dendritas.....	27
2.6.2 - Espaçamento de dendrítico secundário .....	30

2.6. 3 - Leis de crescimento de espaçamento dendrítico secundário (Eds) encontrados na literatura para ligas AlNi .....	31
2.7 - CORRELAÇÃO ENTRE ESPAÇAMENTO DENDRÍTICO SECUNDÁRIO E PROPRIEDADES MECÂNICAS .....	33
2. 8 - PROCESSO DE DESGASEIFICAÇÃO DO ALUMÍNIO .....	35
2.8 - OS NOTUBOS DE CARBONO .....	36
2.8.1 - Princípio histórico e características importantes .....	36
2.8.2 - Diamante e grafite .....	37
2.8.3 - Os fulerenos .....	38
2.8.4 - Carbono desordenado .....	38
2.9 - CARACTERIZAÇÃO DAS ESTRUTURAS DOS NTC.....	40
2.9.1 - Estrutura .....	40
2.9.2 - Técnicas de caracterização .....	43
2.9.3 - Espectroscopia Raman de Nanotubos de Carbono.....	46
2. 10 - APLICAÇÕES DE NANOTUBOS EM OUTROS MATERIAIS .....	47
2.10.1 - Aditivos para materiais poliméricos.....	48
2.10.2 - Materiais adsorventes de gases .....	49
2.10.3 - Aplicações biotecnológicas .....	49
2.10.4 - Super condutores .....	49
2.10.5 - Compósitos e nanocompósitos .....	50
2.10.6 - Nanotubos de carbono no Brasil .....	50
2.10.7 - Propriedades mecânicas dos nanotubos de carbono.....	51
CAPÍTULO 3 .....	53
MATERIAIS E MÉTODOS.....	53
Na tabela abaixo estão inseridas informações adicionais sobre os Materiais Métodos utilizados no trabalho .....	54
3.1 - CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	54

3.2 - ESTUDOS INICIAIS DE ALUMÍNIO REFORÇADO COM NANOTUBO DE CARBONO (NTC).....	54
3.3 - FUSÃO DOS MATERIAIS DE ESTUDO.....	55
3.4 - ENSAIO METALOGRÁFICO.....	57
3.5 - REALIZAÇÃO DO ENSAIO DE DUREZA.....	57
3.6 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	57
3.7 - DISPOSITIVO DE SOLIDIFICAÇÃO UNIDIRECIONAL.....	58
3.7.1- Estrutura e funcionamento.....	58
3.8 - ELABORAÇÃO DAS LIGAS DE ESTUDO.....	61
3.9 - FUNDIÇÃO E VAZAMENTO DO MATERIAL.....	65
3.10 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA DETERMINAÇÃO DAS VARIÁVEIS TÉRMICAS DE SOLIDIFICAÇÃO (VL, TR e GL). ....	68
3.11 - PROCEDIMENTO METALOGRÁFICO: MACROESTRUTURAS.....	70
3.12 - PROCEDIMENTO METALOGRÁFICO: MICROESTRUTURA.....	71
3.13 - PROCEDIMENTO METALOGRÁFICO: MICROESTRUTURA.....	72
3.14 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	73
3.15 - PROCEDIMENTOS PARA A FABRICAÇÃO DOS CDP'S E ENSAIO DE TRAÇÃO.....	74
3.16 - PROCEDIMENTOS PARA A FABRICAÇÃO DOS CDP'S E ENSAIOS DE MICRODUREZA.....	76
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	78
4.1- RESULTADOS DOS ESTUDOS INICIAIS.....	78
4.2 - CURVAS DE RESFRIAMENTO DOS MATERIAIS FUNDIDOS NO DISPOSITIVO DE SOLIDIFICAÇÃO DIRECIONAL.....	83
4.3 - DETERMINAÇÃO DAS VARIÁVEIS TÉRMICAS DE SOLIDIFICAÇÃO.....	86
4.3.1 - Tempo de passagem das isotermas <i>Liquidus</i> em relação às posições específicas dos termopares.....	86

4.3.2 - Determinação da velocidade de deslocamento isoterma <i>liquidus</i> ao longo das posições dos termopares .....	87
4.3.3 - Comparação entre as taxas de resfriamento entre as diferentes concentrações de NTC Na matriz da liga Al-2%Ni.....	88
4.5 - MICROESTRUTURAS RESULTANTES DO PROCESSO DE SOLIDIFICAÇÃO .....	90
4.6 - CRESCIMENTO DO ESPAÇAMENTO DENDRÍTICO SECUNDÁRIO ( $\lambda_2$ ) EM FUNÇÃO DE DIFERENTES REGIÕES DO LINGOTE .....	93
4.8 - RELAÇÃO ENTRE EDS E VELOCIDADE VL.....	94
4.7 - INFLUÊNCIA DA TAXA DE RESFRIAMENTO NO ESPAÇAMENTO DENDRÍTICO SECUNDÁRIO .....	97
4.9 - PROPRIEDADES MECÂNICAS .....	99
4.9.1 - Microdureza .....	99
4.9.2 - Limite de Resistencia à Tração, Limite de Escoamento e Módulo de Elasticidade. ....	100
4.9.3 - Superfície de Fratura .....	103
4.10 - MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA E LOCALIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO NA MATRIZ METÁLICA.....	105
4. 11- ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	111
4.12 - Mapeamento de carbono ao longo do lingote .....	113
CAPÍTULO 5 .....	119
5.1- CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....	119
5.2 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	121

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2. 1</b>	Histórico do alumínio até 1945. Fonte: ABAL (2015).....	10
<b>Figura 2.2</b>	Microestrutura do eutético Al-Al <sub>3</sub> Ni. A parte mais escura é a fase- $\alpha$ rica em alumínio e a mais clara corresponde às nanofibras do intermetálico Al <sub>3</sub> Ni da liga Al-4,7%Ni. Fonte (CANTÉ, 2009).....	15
<b>Figura 2.3</b>	Diagrama de fases da liga AlNi. Fonte: UPV (2015). ....	16
<b>Figura 2.4</b>	Nonocompósito de Al e NTC e interface formada por uma fase de Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> . Fonte: Adaptado de SIMÕES et al., (2014). ....	19
<b>Figura 2.5</b>	Interface de Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> encontrada em nanocompósito de Al e fibra de carbono. Fonte: LALET <i>et al.</i> , (2014).....	19
<b>Figura 2.6</b>	Fluxograma: Fenômenos físico-químicos que ocorrem durante o processo solidificação. Fonte: GARCIA (2007). ....	21
<b>Figura 2.7</b>	Modos de transferência de calor em um sistema de solidificação unidirecional refrigerado a água sobre extração transiente de fluxo de calor. Fonte: ROSA (2007).....	23
<b>Figura 2.8</b>	- Dispositivo de solidificação vertical ascendente. Fonte: GOULART .....	24
<b>Figura 2.9</b>	Variação da velocidade de avanço da isoterma <i>liquidus</i> , do gradiente de temperatura em frente a isoterma <i>liquidus</i> e da taxa de resfriamento durante a solidificação unidirecional da liga Al-4,5 % Cu. Fonte: SANTOS (2006). ....	25
<b>Figura 2. 10</b>	Macroestruturas de Lâminas de Turbina de Liga à base de Níquel : Da esquerda para a direita estrutura equiaxial, colunar e monocristalina. Fonte: SVOBODA (1988). ....	27
<b>Figura 2.11</b>	Esquemas de processos alternativos de engrossamento dos braços dendríticos secundários. Fonte: GARCIA (2007). ....	30
<b>Figura 2.12</b>	(a) Representação dos espaçamentos dendríticos secundários e Microestrutura dendrítica de uma amostra de Aço 50X. Fonte: GARCIA (2007).....	31
<b>Figura 2. 13</b>	Espaçamento dendrítico secundário em função da velocidade de avanço da isoterma <i>liquidus</i> para as ligas Al-Ni. Fonte: CANTÉ (2009). ....	32
<b>Figura 2. 14</b>	(a) Relação entre HV e EDS e (b) Relação de $\sigma_u$ com EDS. MATESO <i>et al</i> (2006). ....	34
<b>Figura 2.15</b>	(a) Relação entre HRB e Eds e (b) Relação do $\sigma_u$ com HRB. Fonte: MATESO <i>et al.</i> (2006). ....	35

<b>Figura 2.16</b>	Borbulhamento de gás inerte para remoção de gases contaminantes e partículas. Fonte: METGRFITE (2013). .....	36
<b>Figura 2.17</b>	Orbitais hibridizados sp <sup>3</sup> , sp <sup>2</sup> e sp <sup>1</sup> . Fonte: ROBERTSON (1986). .....	36
<b>Figura 2.18</b>	Representação das formas alotrópicas mais comuns do carbono: (a) diamante, (b) grafeno, (c) grafite, (d) nanotubos de carbono e (e) fulereno. Fonte: MORAES (2013). .....	37
<b>Figura 2.19</b>	Estrutura esquemática do carbono vítreo. La = dimensão do cristalito ao longo do eixo basal; Lc = dimensão do cristalito ao longo do eixo c. WHITAKE; KINTNER, (1969). .....	39
<b>Figura 2.20</b>	(a) Carbono grafitizável que se converte em grafite (b) a altas temperaturas; (c) carbono não grafitizável que não se converte em grafite (d) a altas temperaturas. Fonte: RESENDE (1991). .....	39
<b>Figura 2.21</b>	Representação dos nanotubos de carbono e suas extremidades fechadas. Fonte: MORAES (2013). .....	41
<b>Figura 2.22</b>	Fotomicrografia obtida através de HRTEM dos NTCs: (a) camadas de grafeno; (b) camadas de grafeno; (c) camadas de grafeno. Abaixo da figura é representada a seção transversal de cada nanotubo. Fonte: SCHNITZLER (2007). .....	41
<b>Figura 2.23</b>	(a) Representação esquemática de nanotubos de carbono de parede única e paredes múltiplas (b). Fonte: MORAES (2013). .....	42
<b>Figura 2.24</b>	Amostra de nanotubos de carbono reveladas por TEM. Fonte: In HERBST et al (2004). .....	44
<b>Figura 2.25</b>	Espectro Raman típico de uma amostra de nanotubos de carbono. As regiões usuais e as bandas G e D estão indicadas. Fonte In HERBST et al. (2004). .....	45
<b>Figura 3.1</b>	Método de fabricação do material, inclusão do Nanotubo de Carbono e aplicação de uma carga, antes da fusão. ....	53
<b>Figura 3.2</b>	Método de fabricação do material, inclusão do Nanotubo de Carbono e aplicação de uma carga, antes da fusão. ....	55
<b>Figura 3.3</b>	(a) Lingoteira com furos para entrada e saída de água e cilindros onde foram fundidos os materiais e esquema do funcionamento da extração de calor dos materiais (b). .....	56
<b>Figura 3.4</b>	(a) Microscópio Eletrônico de Varredura TM 300; (b) Espectrômetro Jobin Yvon T6400. ....	58

<b>Figura 3.5</b>	Vistas superior, seção lateral e perspectiva isométrica do dispositivo de solidificação.....	59
<b>Figura 3.6</b>	Elementos constituintes básicos de todo sistema de resfriamento e de aquisição de dados térmicos: Reservatório de água (1); dispositivo de solidificação (2); Indicador de temperatura do dispositivo (3); coletor de dados térmicos pelos termopares (4); fonte de alimentação do coletor de dados térmicos (5); Computador receptor dos dados do coletor para análise, cilindro de argônio. ....	60
<b>Figura 3.7</b>	Desenho em três dimensões do forno mostrando as resistências elétricas e o sistema de refrigeração. ....	60
<b>Figura 3.8</b>	Curva de aquecimento do dispositivo de solidificação.....	61
<b>Figura 3.9</b>	Composição química % em peso da matriz de AlNi por espectroscopia de massa.....	62
<b>Figura 3.10</b>	Análises de TG e DTG dos NTCPM. ....	63
<b>Figura 3.11</b>	Imagens de MEV dos NTCPM. ....	64
<b>Figura 3.12</b>	Corte e Usinagem e inserção do Nanotubo de Carbono no interior da liga Al-2%Ni. ....	65
<b>Figura 3.13</b>	Processo de fundição e homogeneização do material. ....	66
<b>Figura 3.14</b>	Inserção do material fundido dentro do dispositivo de solidificação unidirecional com auxilia do instrumento de direcionamento de fluido. ....	66
<b>Figura 3.15</b>	Termopares acoplados na material solidificado para retirada de dados térmicos. ....	67
<b>Figura 3.16</b>	Almemo, equipamento de coleta de dados térmicos.....	67
<b>Figura 3.17</b>	Dispositivo de solidificação unidirecional com sistemas de aquisição de dados térmicos. ....	68
<b>Figura 3.18</b>	(a) Interseção da reta proveniente da TL com o perfil térmico de cada termopar, determinação do tempo correspondente à posição do termopar (b) cálculo da taxa de resfriamento partir das temperaturas antes e após a TL. Fonte: CANTÉ (2009). ....	69
<b>Figura 3.19</b>	Corpos de prova, embutidos , polidos para ataque químico e revelação da macroestrutura. ....	70
<b>Figura 3.20</b>	Etapas de tratamento da superfície do material para a revelação da microestrutura.....	71

<b>Figura 3.21</b>	Microscópio óptico, ferramenta utilizada para obtenção das imagens das microestruturas, Al-2% Ni 1,5 NTC.....	72
<b>Figura 3.22</b>	Esquema representativo da técnica utilizada para quantificar os espaçamentos dendríticos secundários de uma amostra de uma região P do lingote. ....	73
<b>Figura 3.23</b>	Microscópios Eletrônicos de Varredura usados para análise microscópica de Varredura e EDS, (a) IFP/ (b) UFPA. ....	74
<b>Figura 3.24</b>	Dimensões e geometria dos corpos de prova usados no ensaio de tração. Fonte: SIMOES et al., (2014).....	75
<b>Figura 3.25</b>	Máquina de ensaio universal de tração, momento do ensaio do corpo de prova. ....	75
<b>Figura 3.26</b>	Microdurômetro usado para realizar o ensaio de microdureza dos materiais estudados.....	76
<b>Figura 3.27</b>	Geometria da endentação do ensaio de microdureza após ataque químico. ....	77
<b>Figura 4.</b>	Macrografia revelada após ataque químico com grãos predominantemente equiaxial.....	78
<b>Figura 4.2</b>	Microestruturas dendríticas reveladas após ataque químico. ....	79
<b>Figura 4.3</b>	MEV Lingote 1, revela duas fases dentro da dendrita, sendo o Níquel mais abundante na fase clara. ....	80
<b>Figura 4.4</b>	Valores de microdureza com a adição de Níquel e nanotubo na matriz de alumínio.....	81
<b>Figura 4.5</b>	Espectro Raman de nanotubos de carbono em lingote de alumínio. ....	82
<b>Figura 4.6</b>	(a), b), (c) e (d): Curvas de resfriamentos dos materiais fundidos e solidificados direcionalmente. ....	85
<b>Figura 4.7</b>	Tempo de passagem das isothermas líquidas em relação às posições específicas.....	87
<b>Figura 4.8</b>	Relação da velocidade de solidificação pela posição para cada material processado, mostram decréscimo da velocidade em relação a interface metal/molde...	88
<b>Figura 4.9</b>	Relação da Taxa de Resfriamento pela posição para cada material processado, mostram decréscimo da taxa em relação a interface metal/molde.....	89

<b>Figura 4.10</b>	Imagem da macroestrutura revelada após ataque químico dos materiais de estudo, que revela a unidirecionalidade dos grãos influenciada pela solidificação. ....	90
<b>Figura 4.11</b>	Após ataque químico revelando os resultados da microestrutura para cada posição do lingote a partir da base de extração de calor. ....	91
<b>Figura 4.12</b>	Detalhe da matriz de alumínio composta por alumínio e nanofibras de intermetálico $Al_3Ni$ da liga Al-2% Ni. ....	92
<b>Figura 4.13</b>	Microfibras de intermetálicos $Al_3Ni$ encontradas nos contornos dendríticos. ....	93
<b>Figura 4.14</b>	Variação do Eds em relação à concentração de Nanotubo de Carbono na matriz de AlNi e a posição no lingote. ....	94
<b>Figura 4.15</b>	(a), (b), (c) e (d): Relação entre TR e Eds, mostrando que para valores maiores de Eds tem-se valores menores de TR. ....	99
<b>Figura 4.16</b>	(a), (b), (c) e (d): Relação entre Eds e $V_L$ mostrando que para valores maiores de Eds tem-se valores menores $V_L$ . ....	96
<b>Figura 4.17</b>	Variação da microdureza relacionada à concentração de NTC na matriz metálica. ....	100
<b>Figura 4.18</b>	Influência da concentração de Nanotubo de Carbono no limite de resistência da liga Al-2% Ni. ....	102
<b>Figura 4.19</b>	– (a) Influência da concentração de Nanotubo de Carbono na Tensão Máxima (b) Limite de Escoamento e (c) Módulo de elasticidade dos Materiais. ....	103
<b>Figura 4.20</b>	(a), (b) (c) e (d): Concentração de NTC's em superfícies de fratura em CDP's de tração. ....	104
<b>Figura 4.21</b>	Distribuição de Níquel e Nanotubo evidenciando rejeição de Níquel para o contorno de grão e o bom espalhamento do Nanotubo de Carbono nessa região. ....	106
<b>Figura 4.22</b>	Spectrum de EDS mostrando concentração de Níquel e NTC nos contornos de grãos em ponto na fase clara indicado pela seta. ....	106
<b>Figura 4.23</b>	Microporosidade na superfície do Nanocompósito Al2%-Ni 1,5% NTC, envolvida por duas fases: Uma clara rica em Níquel e a outra escura rica NTC. ....	107
<b>Figura 4.24</b>	Figura (a) ampliação da figura (b) e figura (c) ampliação da figura (d): Análise de MEV mostram nanotubos de carbono na matriz de AlNi. ....	108
<b>Figura 4.25</b>	(a), (b), (c): Nanotubos de Carbono se mostram bem espalhados na matriz. ....	109

<b>Figura 4.26</b>	Nanotubos dispostos na matriz do nonocompósito Al-2 %Ni 1% NTC posição P5.....	110
<b>Figura 4.27</b>	Nanotubo possui melhor molhabilidade na fase pastosa da matriz. .....	111
<b>Figura 4.28</b>	Espectroscopia Raman do nanocomposito Al-2 %Ni 1,5% NTC na posição P5.....	112
<b>Figura 4.29</b>	Espectroscopia Raman do Nanotubo de Carbono 93% de pureza. ....	112
<b>Figura 4.30</b>	Distribuição de Carbono nas posições P1, P2, P3 e P4 no microcompósito Al- 2%Ni 1% NTC. ....	114
<b>Figura 4.31</b>	Contraste da quantidade de Carbono entre a posição P1 e P4 no microcompósito Al- 2%Ni 1% NTC .....	114
<b>Figura 4.32</b>	Distribuição de Níquel, nas posições P1, P2, P3 e P4 no microcompósito Al- 2%Ni 1% NTC. ....	115
<b>Figura 4.33</b>	Contraste da quantidade de Níquel, entre a posição P1 e P4 no microcompósito Al- 2%Ni 1% NTC. ....	115
<b>Figura 4.34</b>	Distribuição de Níquel e Carbono, nas posições P1, P2, P3 e P4 no microcompósito Al- 2%Ni 1% NTC. ....	116
<b>Figura 4.35</b>	Contraste da quantidade de Níquel e Carbono, entre a posição P1 e P4 no microcompósito Al- 2%Ni 1% NTC. ....	116
<b>Figura 4.36</b>	EDS realizados em área da posição P1 e P5 revela concentração maior na posição P5 e nonotubos presentes nos espaçamentos dendriticos. ....	117
<b>Figura 4.37</b>	Ilustração do comportamento da taxa de resfriamento, velocidade de resfriamento, Resistencia mecânica, Espaçamento dendrítico secundário e concentração de NTC ao longo do lingote. ....	118

## LISTA DE TABELA

<b>Tabela 2.1</b>	Propriedades físicas e químicas do Alumínio. Fonte: ABAL (2015)...	10
<b>Tabela 2.2</b>	Propriedades físicas e químicas do Alumínio. Fonte: ABAL (2015)...	12
<b>Tabela 2.3</b>	Principais elementos de ligas e os efeitos ocasionados pela sua introdução. Fonte: BRADASHIA (1988).....	13
<b>Tabela 2.4</b>	Tipos de reforços e matrizes mais comuns nos CMM de Alumínio e outros materiais. Fonte: HUNT JR (1988). .....	18
<b>Tabela 2.5</b>	Equações experimentais dos espaçamentos dendríticos secundários (EDS) indicando o fator exponencial e o valor da constante C para diversas ligas metálicas. Fonte: GARCIA, 2007.....	32
<b>Tabela 2.6</b>	Amostras e variação do tamanho dos Eds para posições diferentes. Fonte: MATESO <i>et al.</i> (2006).....	33
<b>Tabela 3.1</b>	Materiais processados em trabalho preliminar. ....	54
<b>Tabela 3.2</b>	Variáveis do sistema de solidificação unidirecional.....	61
<b>Tabela 3.3</b>	Características dos Nonotubos de Carbono. ....	63
<b>Tabela 3.4</b>	Organização dos CDP's utilizados para o ensaio de tração.....	75
<b>Tabela 4.1</b>	Temperatura <i>liquidus</i> , de vazamento e acionamento do sistema de resfriamento.....	83
<b>Tabela 4.2</b>	Aumento percentual do Limite de Resistencia à Tração em relação ao Al puro e a matriz para CDP's submetidos a ensaio de tração.....	101
<b>Tabela 4.3</b>	Tabela de desvio padrão dos Materiais Ensaiaados .....	101

## NOMENCLATURA

Å	Angstrom/ unidade de medida
ABAL	Associação Brasileira do Alumínio
Al	Alumínio
CDP	Corpo de prova
C <sub>o</sub>	Concentração de soluto
D	Banda de intensidade Raman atribuída a NTC defeituosos
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
Eds	Espaçamento dendrítico secundário.
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
G	Banda de intensidade Raman referente a qualidade de NTC
G <sub>L</sub>	Gradiente Térmico frente a isoterma liquidus
HRB	O método Rockwell
HV	Dureza Vickers
IACS	International Annealed Copper Standard / Norma internacional do cobre recozido
IV	Infravermelho
L <sub>d</sub>	Comprimento da dendrita
m	Massa
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
Ni	Níquel
NTC	Nanotubo de Carbono
NTCPM	Nanotubo de Carbono de Paredes Múltiplas
NTCPS	Nanotubo de Carbono de Paredes Simples
PRODERNA	Programa de Pós- Graduação em Engenharia em Recursos Naturais da Amazônia
RBM	Modos de respiração radiais/ Modos vibracionais
RPE	Ressonância paramagnética eletrônica
S/L	Interface entre sólido e líquido
SRC	Super-resfriamento constitucional
$\dot{T}$	Taxa de resfriamento
T <sub>A</sub>	Temperatura de acionamento do dispositivo

TEM	Microscopia Eletrônica de transmissão
$T_f$	Temperatura de fusão
TGA	Análise Termogravimétrica
$T_L$	Temperatura <i>Liquidus</i>
TPA/TPD	Adsorção/ dessorção em temperaturas programadas
$T_s$	Temperatura <i>solidus</i>
$t_{sL}$	Tempo local de solidificação
$T_v$	Temperatura de vazamento
UFPA	Universidade Federal do Estado do Pará
$V_L$	Velocidade de avanço da isoterma <i>liquidus</i>
$V_s$	Velocidade da Isoterma <i>Solidus</i>
$\Delta_T$	Super resfriamento

## LETRAS GREGAS

$\alpha$	Fase da matriz da liga AlNi
$\lambda_1$	Espaçamento dendrítico primário
$\lambda_2$	Espaçamento dendrítico secundário
$\sigma_u$	Limite de resistência a tração

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

Esse capítulo estabelece as principais motivações e os objetivos que norteiam o presente trabalho, que apresenta como foco o processamento e caracterização de materiais nanocompósitos com matriz metálica reforçado com Nanotubo de Carbono.

### 1.1 - MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

A investigação de ligas de alumínio tem um alto grau de importância, principalmente, quando é considerada a intensa procura pelas indústrias automobilística e aeroespacial, por produtos baseados em ligas leves, principalmente ligas de alto desempenho. Uma análise dos processos atuais de manufatura mostra que, com exceção dos artigos produzidos via metalurgia do pó, os demais em algum momento passaram pelo processo de solidificação (SANTOS, 2006; GARCIA, 2007; COSTA, 2008; CANTÉ 2009; ABAL, 2015). Considerando a quantidade e o valor do metal empregado, o uso do alumínio excede o de qualquer outro metal, exceto o aço. É um material importante em múltiplas atividades econômicas.

O desempenho das peças, tanto daquelas de fundição que já se apresentam na sua forma definitiva como dos produtos que serão trabalhados para produção de chapas, fios e forjados, é significativamente influenciado pela estrutura que se forma imediatamente após a solidificação (QUARESMA, 1999; SANTOS, 2006, ROCHA, 2003; GARCIA, 2007; COSTA, 2008; ABAL, 2015). É fato conhecido que a resistência mecânica e dureza são dependentes da morfologia macro e microestrutural, do grau de porosidade, de produtos segregados e outras fases existentes no material.

Componentes à base de alumínio constituem bons exemplos para os quais o desenvolvimento de microestruturas otimizadas durante o processo de solidificação pode ser fundamental no desempenho das propriedades mecânicas. Dentre os estudos apresentados na literatura para ligas de alumínio que correlacionam as variáveis de solidificação com as macro e microestruturas resultantes e as propriedades mecânicas, não foi verificado um que utiliza como objeto de análise ligas AlNi com baixo teor de Ni, mais Nanotubos de Carbono, embora as ligas com alto teor de Ni sejam bastante

utilizadas como superligas. Um dos aspectos que tornam as ligas de alumínio tão atraentes como materiais de construção mecânica é o fato do alumínio possuir baixo peso específico e poder combinar-se com a maioria dos metais de engenharia, chamados de elementos de liga. Com essas associações, é possível obter características tecnológicas ajustadas de acordo com a aplicação do produto final. Mas para isso, é preciso conhecer bem as vantagens e limitações de cada elemento para fazer a melhor seleção. O grande alcance das ligas oferece à indústria uma grande variedade de combinações de resistência mecânica, resistência à corrosão e ao ataque de substâncias químicas, condutibilidade elétrica, usinabilidade, ductibilidade, formabilidade, entre outros benefícios.

A função de cada elemento da liga se altera de acordo com a quantidade dos elementos presentes na liga, e com a sua interação com outros elementos (MORAES, 2006; GARCIA, 2007; ABAL 2015). Em geral, podemos dividir os elementos entre: Elementos que conferem à liga a sua característica principal (resistência mecânica, resistência à corrosão, fluidez no preenchimento de moldes, etc.) e elementos que têm função acessória, como o controle de microestrutura, de impurezas e traços que prejudicam a fabricação ou a aplicação do produto, os quais devem ser controlados no seu teor máximo. A fusão de metais e conseqüente solidificação são etapas importantes na obtenção dos mais variados bens usados em nosso dia-a-dia. O estudo da solidificação de metais e ligas em sistemas metal/molde tem como objetivo encontrar meios de aliar as melhores características desejadas e, ao mesmo tempo, prevenir a ocorrência de defeitos durante o processo de solidificação.

Segundo BRADASCHIA (2002), o método mais importante para dar forma aos metais é a conformação mecânica, no entanto a técnica de fundição é um dos pedestais da industrialização de um país; sem ela, estabelecida em bases sólidas e de acordo com os recursos regionais, não poderá haver o desenvolvimento racional da produção de utensílios, máquinas e equipamentos. O campo de fundição das ligas não-ferrosas compreende uma vasta variedade de ligas, cujas propriedades em muitos casos são suscetíveis de melhoria, seja por tratamentos térmicos, seja por técnicas metalúrgicas mais elaboradas, desde o controle do tamanho de grão até a eliminação a níveis bastante baixos dos gases residuais. A base de todos os processos de fundição consiste em aquecer o metal até que ele funda e se transforme em um metal líquido homogêneo. Em seguida, o metal líquido é vazado na cavidade de um molde onde, ao solidificar-se, adquirirá a forma desejada (CAMPOS FILHO, 1978; SANTOS, 2006; GARCIA, 2007).

A técnica de solidificação unidirecional permite obter macroestrutura constituída por grãos colunares alinhados numa única direção ou por macroestrutura constituída por um único grão (monocristalina). As propriedades mecânicas são fortemente influenciadas pelos parâmetros característicos dessas microestruturas (CALLISTER, 2002; GUIMARÃES, 2002; GARCIA, 2007; SPINELLI *et al*,2009; OSÓRIO *et.al*,2010; GOMES, 2012), por exemplo, os espaçamentos entre as ramificações dendríticas primárias e secundárias e geometria de grãos. Os limites de escoamento e de resistência à tração sofrem influência significativa dos espaçamentos dendríticos. Quanto menores os espaçamentos dendríticos mais refinada a microestrutura apresentada, melhorando o desempenho mecânico dos produtos fundidos (OSÓRIO, 2000 GUIMARÃES, 2002; GARCIA, 2007). O alumínio por apresentar um baixo peso específico, e quando aliado a outros materiais é capaz de agregar boas propriedades. Diante disso, pesquisa a nível mundial tem estudado esse elemento, ligado ou não com outros materiais. Para que a junção de dois ou mais materiais venham resultar em boas propriedades, é necessário que haja afinidade a nível microestrutural, que se revela a nível macroestrutural.

O Níquel como elemento de liga em matriz de alumínio melhora significativamente a resistência a tração e dureza. No caso particular de ligas AlNi, dentro da faixa de composições hipoeutéticas, a microestrutura de solidificação consiste de uma matriz dendrítica de fase  $\alpha$  rica em alumínio, com uma mistura eutética na região interdendrítica formada por  $\alpha$ , e o composto intermetálico  $Al_3Ni$ . Essa mistura eutética cresce de forma cooperativa durante a solidificação e permanece localizada entre os braços dendríticos.

O arranjo interdendrítico das partículas duras  $Al_3Ni$ , que são estáveis em temperaturas abaixo de  $500^\circ C$ , proporciona um reforço para a matriz dendrítica, conferindo conseqüentemente uma maior resistência mecânica ao material. Na literatura encontram-se alguns trabalhos que analisam a formação microestrutural das ligas AlNi em regime estacionário de troca de calor (MERTINGER, 1996; JUAREZ-HERNANDEZ,1998, SPINELLI *et al*, 2010). Componentes à base de alumínio e suas ligas constituem bons exemplos para os quais o desenvolvimento de microestruturas otimizadas durante o processo de solidificação pode ser fundamental no desempenho das propriedades mecânicas. Dentre os estudos apresentados na literatura para ligas de alumínio, que correlacionam as variáveis de solidificação com as macro e

microestruturas resultantes e as propriedades mecânicas, são raros os que utilizam como objeto de análise ligas AlNi com baixo teor de Ni, embora as ligas com alto teor de Ni sejam bastante utilizadas como superligas. Ainda assim esses poucos estudos existentes são baseados em solidificação unidirecional em regime estacionário de troca de calor que está bastante longe da realidade dos processos utilizados em escala industrial (CANTÉ *et al.*, 2008).

Embora ligas do sistema metálico AlNi tenham sido objeto de alguns estudos mencionados anteriormente, são praticamente inexistentes na literatura investigações que correlacionem parâmetros macroestruturais e microestruturais com variáveis térmicas da solidificação transitória e com as propriedades mecânicas fossem influenciadas pela adição de Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (NTCPM).

Na atualidade, além das ligas metálicas, outros materiais que vem sendo muito estudado, compósitos de matriz metálica, inclusive com matriz de alumínio com reforço de fibras carbono (LALET *et al.*, 2014; ANTUNES; 2007) e reforçado com NTC, que apresentam excelente resistência mecânica (SIMOES *et al.*, 2014; AJAYAN, 2007 e KWON e LEPAROUX, 2012). Nanotubos de carbono são nanoestruturas únicas com propriedades mecânicas notáveis (LOBO *et al.*, 2004). Essas novas moléculas, identificadas pela primeira vez por IJIMA em 1991, são as mais rígidas, flexíveis e resistentes a tensões que já foram produzidas. 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 (HERBST *et al.*, 2004; KUZMANY *et al.*, 2004; REIS e DEL NERO, 2010). A diversidade das aplicações, reais ou potenciais, dos NTC's, assim como a necessidade de controlar as morfologias apropriadas para sua utilização, fazem da pesquisa nesta área do conhecimento um trabalho de característica eminentemente multidisciplinar, envolvendo fatores que definem o sucesso de suas aplicações (HERBST *et al.*, 2004).

Desde sua descoberta, os nanotubos de carbono tem despertado grande interesse em pesquisas, o que aumentou exponencialmente o número de publicações científicas anuais. Atualmente, estudos sobre os nanotubos atravessam as fronteiras da Física, da Química, da Ciência de Materiais e até mesmo da Biologia, desenvolvendo-se em ampla

diversidade de aplicações; para tanto, o conhecimento da constituição dos nanotubos e o domínio dos processos de funcionalização faz-se primordial (KUZMANY *et al.*, 2004).

## 1.2 - OBJETIVOS

Neste contexto, objetiva-se neste trabalho construir um dispositivo de solidificação unidirecional ascendente refrigerado a água, por seguinte processar e pesquisar o comportamento térmico, macro e microestrutural e mecânico da liga AlNi com teor constante de 2% em massa de Níquel e frações variadas de 0,5; 1.0 e 1,5% de Nanotubo de Carbono de Paredes Múltiplas, após solidificação unidirecional. São ainda objetivos plotar a curva de resfriamento taxa e velocidade de resfriamento do material, caracterizar macro e microestruturas de solidificações com técnicas metalográficas e microscopia adequadas bem como relacionar as microestruturas com as propriedades mecânicas. Realizar ensaios mecânicos de microdureza nos lingotes processados e tração em corpos de prova (CDP) específicos e relacionar a evolução da resistência à tração com concentrações variadas de Nanotubo de Carbono (NTC) na matriz metálica hipoeutética Al-2%Ni.

## 1.3 - CONTRIBUIÇÕES DA TESE

Um elemento como Nanotubo de Carbono adicionado ao alumínio pode mudar as propriedades deste material, visando propriedades específicas (FONSECA, 2012). Esta inovação tecnológica composta por Nanotubo de Carbono (NTC), Níquel e Alumínio, provavelmente pode ter propriedades mecânicas, e outras diferenciadas, que poderão ser utilizadas para diversas aplicações industriais, substituindo novas ligas de alumínio e gerando novos recursos materiais, que poderão ser utilizados a nível nacional ou até mesmo internacional.

Várias referências mostram aplicações dos nanotubos de carbono, por suas boas propriedades conforme BARROS (2010); REIS e DEL NERO (2010); A. CORRÊA JR *et al.* (2010); SAITO *et al* (1998); SILVA (2010); LIAO, J *et al.*, 2011). O estudo de propriedades físicas, mecânicas, elétricas em matriz de alumínio, é novo, onde o conhecimento de solidificação, metalurgia física, propriedades dos materiais é muito importante.

A região amazônica tem grandes reservas de minério de alumínio e de Níquel, sendo que no estado do Pará cadeia extrativa do alumínio ocorre inclusive com a produção de ligas em forma de cabos. Atualmente encontra-se em nível inicial de produção nos laboratórios da UFPA/ Abaetetuba/PA pelo grupo de pesquisa Materiais Nano e Microestruturados da Amazônia-MNMA-UFPA, nanotubos de carbono.

#### **1.4 - ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO**

No presente capítulo buscou-se enfatizar as motivações e objetivos que levaram ao processamento e criação da liga de Níquel com reforço de Nanotubo de Carbono. É comentado da importância do alumínio como material de engenharia e suas características interessantes e que as mesmas aliadas a outros materiais como o Níquel e Nanotubo de Carbono podem originar propriedades diferenciadas gerando diversas aplicações tecnológicas.

O Capítulo 2 é direcionado a uma revisão das principais contribuições que a literatura fornece a esse estudo. As principais ligas de alumínio, características mecânicas e aplicações industriais é assunto também abordado, bem como solidificação, macro e microestruturas de solidificação dos materiais, ligas de AlNi, parâmetros térmicos, propriedades mecânicas e a relação entre os parâmetros térmicos e microestruturais. Aborda-se nesse Capítulo também, as características dos Nanotubos de Carbono e sua influência sobre as propriedades de diferentes materiais, bem como métodos específicos que pode proporcionar informação química e estrutural dos NTCPM.

O Capítulo 3 trata dos materiais e das metodologias experimentais utilizadas para a obtenção dos resultados alcançados, abordando os materiais e os procedimentos experimentais desenvolvidos no trabalho e os detalhes de sua execução.

As análises dos resultados e suas discussões são apresentadas no Capítulo 4, todos os dados alcançados, resultado dos métodos utilizados na Capítulo anterior, são apresentados e discutidos em forma de tabelas, gráficos ou imagens e comparando-os aos resultados disponíveis na literatura.

A conclusão de todo o trabalho é abordado no Capítulo 5, nele foi exposto as principais conclusões em relação aos dados obtidos da solidificação até os ensaios mecânicos do materiais processados e estudados nessa tese.

Finalmente são expostas sugestões de trabalhos futuros que darão norte a esse estudo inicial de inserção de nanotubos em matriz de alumínio e Níquel.

## CAPÍTULO 2

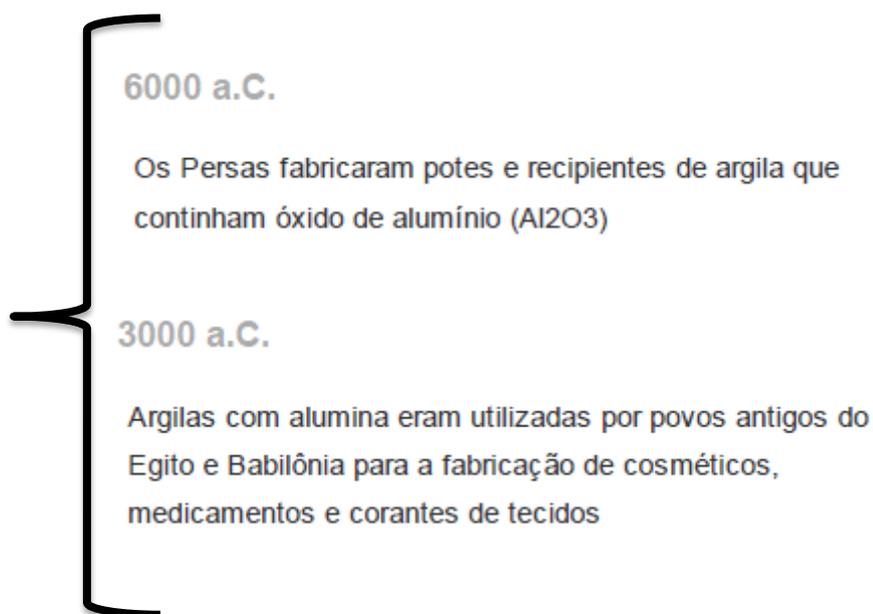
### REVISÃO DA LITERATURA E ESTADO DA ARTE

#### 2.1- HISTÓRIA DO ALUMÍNIO E CARACTERÍSTICAS GERAIS

##### 2.1.2 - Cronologia do uso do alumínio

O alumínio é o metal mais jovem usado em escala industrial. Há sete milênios, ceramistas da Pérsia já produziam seus vasos com um tipo de barro que continha óxido de alumínio, que hoje conhecemos como alumina. Trinta séculos mais tarde, egípcios e babilônios usaram outra substância contendo alumínio na fabricação de cosméticos e produtos medicinais. Sua cronologia mostra que, mesmo nas civilizações mais antigas, o metal dava um tom de modernidade e sofisticação aos mais diferentes artefatos. Não obstante, durante seus primeiros usos, nada se sabia sobre o metal na forma como o conhecemos hoje, já que o alumínio só começou a ser produzido comercialmente há cerca de 150 anos (ABAL, 2015).

No Cronograma mostrado na Figura 2.1 há uma sequência histórica do uso tecnológico do alumínio de 6000 a.c até 1945, quando foram produzidos os primeiros lingotes desse material.



1809

Primeira obtenção do que até então mais se aproximava do alumínio. Humphrey Davy foi o mentor da descoberta, fundindo ferro na presença de alumina

1821

O francês P. Berthier descobre um minério avermelhado, que contém 52% de óxido de alumínio, perto da aldeia de Lès Baux, no sul da França. É a descoberta da bauxita, o minério mais comum de alumínio

1825

O físico dinamarquês Hans Christian Oersted consegue isolar o alumínio de outra maneira, a partir do cloreto de alumínio na forma como é conhecido hoje



Primeira obtenção do alumínio por via química, realizada por Henry Saint-Claire Deville

1855

Deville mostra, na exposição de Paris, o primeiro lingote de um metal muito mais leve que o ferro. Torna-se público o processo de obtenção de alumínio por meio da redução eletrolítica da alumina dissolvida em banho fundido de criolita. Esse procedimento foi desenvolvido separadamente pelo norte-americano Charles Martin Hall e pelo francês Paul Louis Toussaint Héroult, que o descobriram e o patentearam quase simultaneamente. Esse processo ficou conhecido como Hall-Héroult e foi o que permitiu o estabelecimento da indústria global do alumínio



Na cidade de Ouro Preto (MG) é produzido o primeiro lingote de alumínio do Hemisfério Sul, na fábrica da Elquisa

**Figura 2. 1** - Histórico do alumínio até 1945. Fonte: ABAL (2015).

### 2.1.3 - Características físicas e químicas

Uma excepcional combinação de propriedades faz do alumínio um dos mais versáteis materiais utilizados na engenharia, arquitetura e indústria em geral. A Tabela 2.1, contém as principais propriedades, físicas e químicas, inerentes ao alumínio.

**Tabela 2.1:** Propriedades físicas e químicas do Alumínio. Fonte: ABAL (2015).

PROPRIEDADE	CARACTERISTICAS
<b>Ponto de fusão</b>	O alumínio possui ponto de fusão de 660°C, o que é relativamente baixo comparado ao do aço, que é da ordem de 1570°C.
<b>Peso específico</b>	A leveza é uma das principais características do alumínio. Seu peso específico é de cerca de 2,70 g/cm <sup>3</sup> , aproximadamente 35% do peso do aço e 30% do peso do cobre.
<b>Resistência à corrosão</b>	O alumínio possui uma fina e invisível camada de óxido, a qual protege o metal de oxidações posteriores. Essa característica de autoproteção dá ao alumínio uma elevada resistência à corrosão.
<b>Propriedade antimagnética</b>	Por não ser magnético, o alumínio é frequentemente utilizado como proteção

	em equipamentos eletrônicos. Além disso, o metal não produz faíscas, o que é uma característica muito importante para garantir sua utilização na estocagem de substâncias inflamáveis ou explosivas, bem como em caminhões-tanque de transporte de combustíveis.
<b>Condutibilidade elétrica</b>	O alumínio puro possui condutividade elétrica de 62% da IACS (International Annealed Copper Standard), a qual associada à sua baixa densidade significa que um condutor de alumínio pode conduzir tanta corrente quanto um condutor de cobre que é duas vezes mais pesado e proporcionalmente mais caro.
<b>Condutibilidade térmica</b>	Condutibilidade térmica: O alumínio possui condutibilidade térmica 4,5 vezes maior que a do aço.
<b>Refletividade</b>	O alumínio tem uma refletividade acima de 80%, a qual permite ampla utilização em luminárias.
<b>Característica de barreira</b>	O alumínio é um importante elemento de barreira à luz, é também impermeável à ação da umidade e do oxigênio, tornando a folha de alumínio um dos materiais mais versáteis no mercado de embalagens.
<b>Reciclagem</b>	A característica de ser infinitamente reciclável, sem perda de suas propriedades físico-químicas, é uma das principais vantagens do alumínio.

Todas essas características apresentadas conferem ao alumínio uma extrema versatilidade. Na maioria das aplicações, duas ou mais destas características entram em jogo, por exemplo: baixo peso combinado com resistência mecânica; alta resistência à corrosão e elevada condutibilidade térmica. A Tabela 2.2 a seguir compara as características dos três metais mais utilizados pela sociedade contemporânea.

**Tabela 2.2:** Propriedades físicas e químicas do Alumínio. Fonte: ABAL (2015).

<b>Propriedades físicas típicas</b>	<b>Alumínio</b>	<b>Aço</b>	<b>Cobre</b>
<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	2,70	7,86	8,96
<b>Temperatura de fusão (°C)</b>	660	1500	1083
<b>Módulo de elasticidade (MPa)</b>	70000	205000	110000
<b>Coefficiente de dilatação térmica (L/°C)</b>	23.10 <sup>-6</sup>	11,7. 10 <sup>-6</sup>	16,5. 10 <sup>-6</sup>
<b>Condutibilidade térmica a 25°C (Cal/cm/°C)</b>	0,53	0,12	0,94
<b>Condutibilidade elétrica (%IACS)</b>	61	14,5	100

Como visto, o alumínio em estado puro é pouco resistente, assim, o principal objetivo de adicionarem-se elementos de liga ao alumínio é aumentar a resistência mecânica, Tabela 2.3, sem alterar as demais propriedades. O alumínio fundido dissolve outros metais e substâncias metalóides, como o silício, que atua nesse aspecto como metal. Quando o alumínio se solidifica, alguns dos constituintes da liga podem ser retidos em solução sólida. Isso faz com que a estrutura atômica do metal se torne mais rígida. O metal quente pode manter uma maior quantidade de elementos de liga em solução sólida do que quando frio. Conseqüentemente, quando ocorre o seu resfriamento, ele tende a precipitar o excesso dos elementos de liga da solução. Essa precipitação pode advir em forma de partículas duras, formadas de compostos intermetálicos, tais como Al<sub>2</sub>Cu , Al<sub>3</sub>Ni ou Mg<sub>2</sub>Si. Esses agregados de átomos metálicos podem tornar a rede cristalina ainda mais rígida e, conseqüentemente, endurecem a liga (SANTOS, 2006; GARCIA, 2007)

**Tabela 2. 3:** Principais elementos de ligas e os efeitos ocasionados pela sua introdução.  
Fonte: BRADASHIA (1988).

Elementos	Efeitos Ocasionados
Cobre (Cu)	Aumento progressivo da resistência e da dureza até adição de 12%Cu. Confere à liga boas propriedades mecânicas a temperaturas elevadas, porém diminui a resistência à corrosão.
Silício (Si)	Teores crescentes de Si, até o ponto eutético, aumentam a fluidez e a resistência mecânica da liga e diminuem a fragilidade a quente e a contração do material.
Magnésio (Mg)	Aumento do limite de resistência e dureza, além de aumento na resistência à corrosão e excelente usinabilidade. Boa resistência ao impacto.
Zinco (Zn)	Confere ao alumínio excelente limite de resistência e ductilidade à temperatura ambiente, por outro lado aumenta a susceptibilidade à corrosão sob tensão.

## 2.2 - LIGAS DE ALUMÍNIO NÍQUEL

### 2.2.1 - Características das ligas hipoeutéticas

No caso particular de ligas AlNi, dentro da faixa de composições hipoeutéticas, a microestrutura de solidificação consiste de uma matriz dendrítica de fase  $\alpha$  rica em alumínio, com uma mistura eutética na região interdendrítica formada por  $\alpha$ , e o composto intermetálico Al<sub>3</sub>Ni. Essa mistura eutética cresce de forma cooperativa durante a solidificação e permanece localizada entre os braços dendríticos. O arranjo interdendrítico das partículas duras Al<sub>3</sub>Ni, que são estáveis em temperaturas abaixo de 500°C, proporciona um reforço para a matriz dendrítica, conferindo conseqüentemente uma maior resistência mecânica ao material (CANTÉ *et al.*, 2008; SPINELLI *et al.*, 2010).

Na literatura, encontram-se alguns trabalhos que analisam a formação microestrutural das ligas AlNi em regime estacionário de troca de calor (MERTINGER *et al.*, 1996; JUAREZ-HERNANDEZ e JUNES, 1998; ZHUANG *et al.*, 2001 e JONES, 2005). Mertinger e colaboradores, por exemplo, estudaram o efeito da convecção natural na macrossegregação de ligas eutéticas AlNi durante a solidificação

unidirecional vertical e horizontal em regime estacionário de troca de calor em forno tipo Bridgman, Juarez-Hernandez e Jones analisaram a evolução das partículas de  $\text{Al}_3\text{Ni}$  e da mistura eutética em cinco diferentes ligas hipereutéticas do sistema  $\alpha\text{Al}-\text{Al}_3\text{Ni}$ , solidificadas unidirecionalmente também mediante técnica Bridgman. Zhuang e colaboradores, analisaram a formação da mistura eutética em condições estacionárias de fluxo de calor para ligas  $\text{AlNi}$  de composição próxima da eutética e verificaram a morfologia da mistura eutética presente entre os braços interdendríticos, formada por uma fase- $\alpha$  rica em alumínio com um entrelaçamento de fibras do composto intermetálico  $\text{Al}_3\text{Ni}$  ( Eutético fibroso).

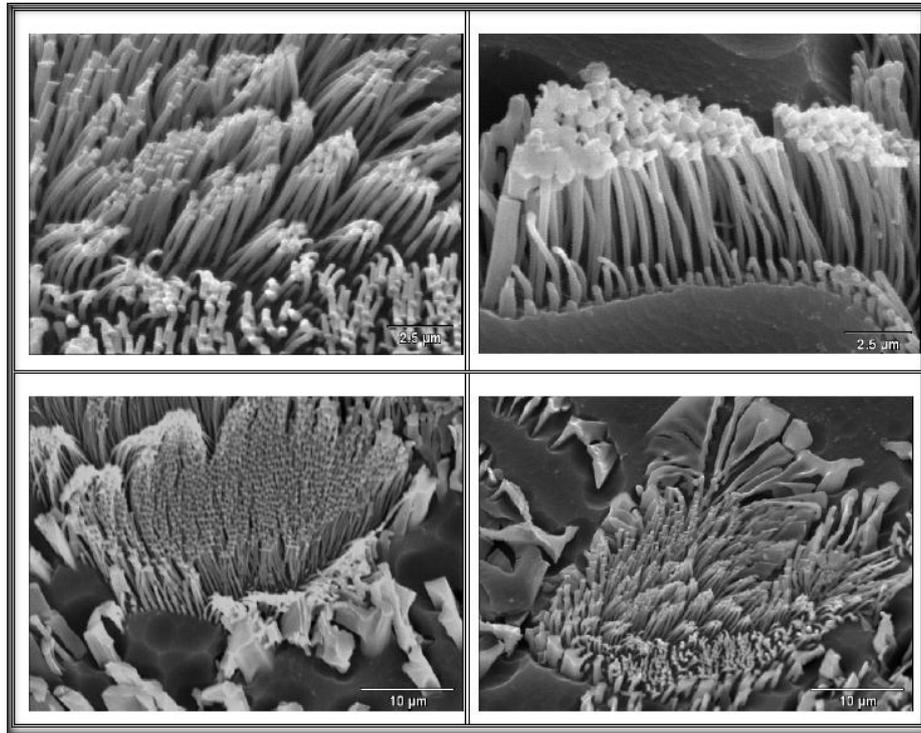
### 2.2.2 Influência da Microestrutura nas Propriedades Mecânicas

É o arranjo microestrutural que confere ao material uma melhor resistência mecânica, principalmente no que diz respeito à resistência em condições de tração. Autores mencionados correlacionam o espaçamento entre essas fibras de  $\text{Al}_3\text{Ni}$  com a velocidade de avanço da frente de solidificação. Sabe-se que, para a grande maioria das condições de solidificação a microestrutura dominante em ligas hipoeutéticas de alumínio corresponde à morfologia dendrítica e com mistura eutética nas regiões interdendríticas.

As propriedades mecânicas são fortemente influenciadas pelos parâmetros característicos dessas microestruturas, por exemplo, os espaçamentos entre as ramificações dendríticas primárias e secundárias. Quanto menores os espaçamentos dendríticos mais refinada a microestrutura, melhorando o desempenho mecânico dos produtos fundidos (OSÓRIO, 2000; SANTOS, 2006, NASCIMENTO, 2001, OSÓRIO *et al*, 2010). Vários trabalhos da literatura têm se dedicado a definir os fatores que afetam o espaçamento dendrítico das microestruturas. Muitos estudos sobre solidificação relatam que a evolução das microestruturas caracterizadas pelo espaçamento dendrítico primário ( $\lambda_1$ ) e espaçamento dendrítico secundário ( $\lambda_2$ ) depende das seguintes variáveis de solidificação: Concentração de soluto ( $C_0$ ), velocidade de avanço da frente de solidificação ( $V_L$ ) e gradiente térmico à frente da interface sólido/líquido ( $G_L$ ).

Alguns autores concluem que o espaçamento secundário tem uma forte dependência com a taxa de resfriamento (OKAMOTO E KISHITAKE, 1975; OSÓRIO 2003, COSTA; 2008; CANTÉ *et al*, 2008), então entendemos que a mesma também

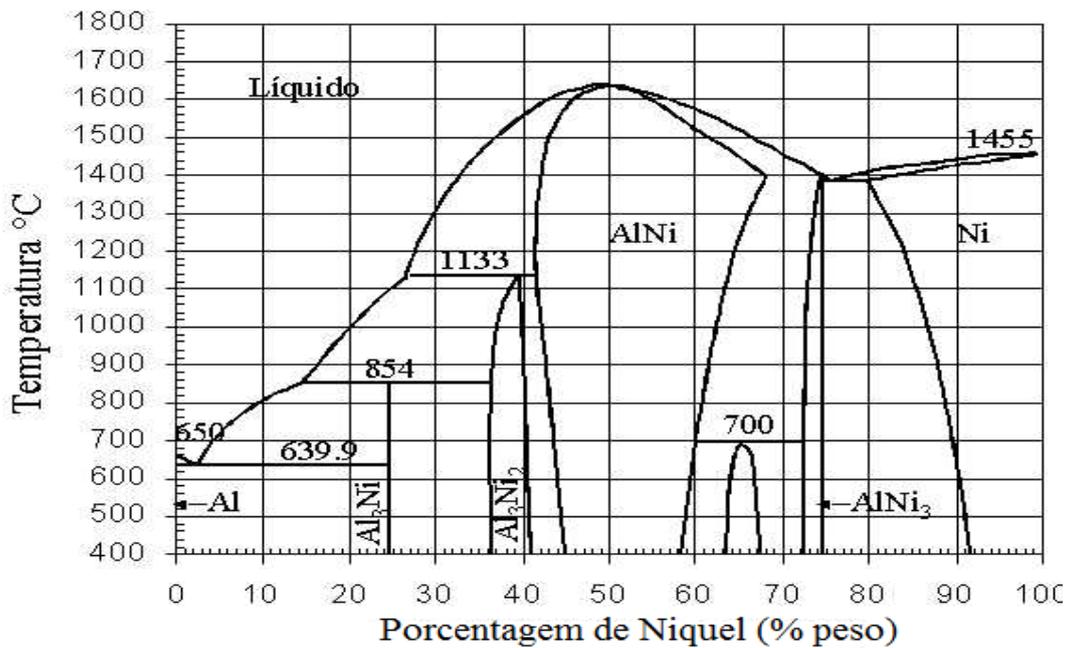
exerce forte influência nas propriedades mecânicas das ligas hipoeutéticas de AlNi. A Figura 2.2 mostra imagens de MEV da liga AlNi de composição eutética, nas quais podem ser observadas as nanofibras que fazem parte do eutético que reforçam a matriz.



**Figura 2.2** - Microestrutura do eutético Al-Al<sub>3</sub>Ni. A parte mais escura é a fase- $\alpha$  rica em alumínio e a mais clara corresponde às nanofibras do intermetálico Al<sub>3</sub>Ni da liga Al-4,7%Ni. Fonte (CANTÉ, 2009).

### 2.2.3 – Diagrama de fases

Na Figura 2.3 tem-se a representação esquemática do diagrama de fases AlNi, com a faixa de concentração em peso de Níquel em estudo e detalhamento do diagrama mostrando o teor com a temperatura *liquidus* da liga analisada. Observando o gráfico, nota-se que a temperatura *liquidus* para uma concentração de 2% de Níquel é de aproximadamente de 655,5°C, que esta abaixo da composição eutética do diagrama corresponde aproximadamente a 3 % de Níquel e tem lugar a uma temperatura de 639,9 °C rica em Al. Acima da concentração eutética nota-se a presença do composto Al<sub>3</sub>Ni.



**Figura 2.3** - Diagrama de fases da liga AlNi. Fonte: UPV (2015).

### 2.3 - COMPÓSITOS DE MATRIZ METÁLICA (CMM)

Com o avanço tecnológico as propriedades exigidas aos materiais convencionais sofreram alterações levando ao aparecimento de materiais capazes de responder aos requisitos pretendidos das novas tecnologias. A combinação química e estrutural de diferentes materiais produziu uma nova classe de produtos de engenharia. O termo compósito é normalmente utilizado para denominar os materiais obtidos pela combinação de dois ou mais elementos constituintes, contendo ou não uma interface de separação entre eles, com o objetivo de se obter um material onde as propriedades (mecânicas dentre outras) sejam diferentes das dos constituintes e otimizadas. Os compósitos mais estudados nas décadas de 70 e 80 foram os de matriz polimérica e essa idéia evoluiu com o passar do tempo para os compósitos de matriz metálica e cerâmica os quais têm sido alvo de muitas pesquisas devido a possibilidade de serem usados em altas temperaturas.

Devido a possibilidade de combinação de características de diferentes materiais, os compósitos tem sido alvo de intensas investigações nos últimos 10 anos, e mais recentemente, os Compósitos de Matriz Metálica reforçados por partículas. No caso dos CMM's o critério de seleção para o material cerâmico inclui propriedades como:

Módulo de elasticidade, limite de resistência à tração, densidade, temperatura de fusão, estabilidade térmica, compatibilidade com a matriz, coeficiente de expansão térmica, tamanho, forma do reforço e custos. Os reforços mais usados nestes CMM's são nas formas de *whiskers*, fibras (curtas e longas) e partículas cerâmicas, onde se busca combinar propriedades dos cerâmicos, tais como, elevados módulos de elasticidade, elevadas durezas (SiC, C, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, TiB<sub>2</sub>, B<sub>4</sub>C), com as dos metais (ductilidade, tenacidade, conformabilidade). Devido a principal aplicação ser estrutural e assim se buscar estruturas mais leves e mais resistentes, os metais que tem sido mais utilizados como matrizes são aqueles que apresentam baixas densidades, dentre outras características, tais como ligas de alumínio, titânio, de Níquel, magnésio, cromo e de molibdênio (CHAWLA, 1987) .

### **2.3.1- Processos de Fabricação dos CMM: Principais Processos com Alumínio**

**Metalurgia do Pó:** Esse processo consiste na mistura de pós de alumínio com partículas seguido de compactação dentro de billets, degaseificação e compactação a quente seguida da extrusão deste, sendo que uma variação desse processo é o forjamento substituindo ou complementando a extrusão. Esse processo é considerado como bem desenvolvido pela indústria aeroespacial e muitos compósitos produzidos por esse método não são possíveis via Metal líquido (CORSO e COSTA , 1976, HUNT, 1989).

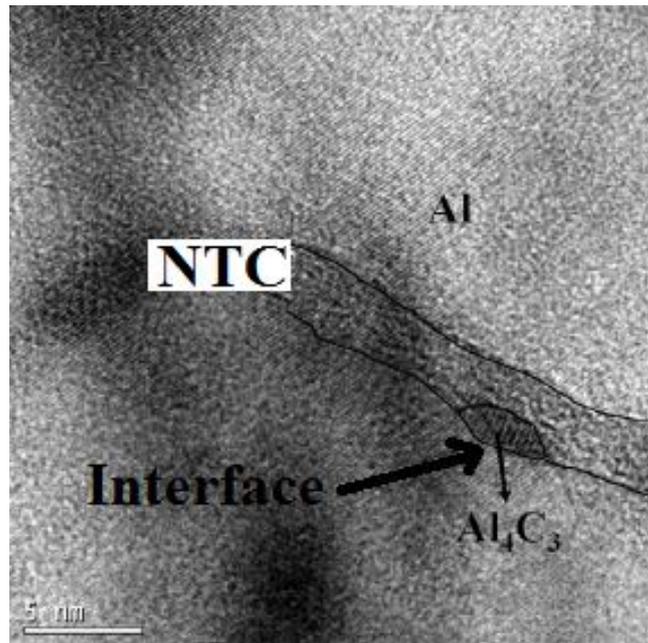
**Fundição convencional:** Nos processamentos via metal líquido o reforço pode ser disperso dentro do banho sob agitação e agitado também durante o processo de solidificação para se evitar a formação de aglomerados. Esse método apresenta alguns inconvenientes, tais como não se poder produzir grandes lingotes devido as grandes segregações que certamente ocorrerão e a limitação na fração volumétrica de partículas que se pode adicionar que aumenta muito a viscosidade do metal líquido o que dificulta o vazamento (ARIMOND e AYLES, 1993).

As matrizes metálicas apresentam algumas limitações devido ao fator temperatura. A maioria dos metais e ligas constituem boas matrizes embora existam poucas aplicações a baixas temperaturas. Apenas os metais leves com baixa densidade

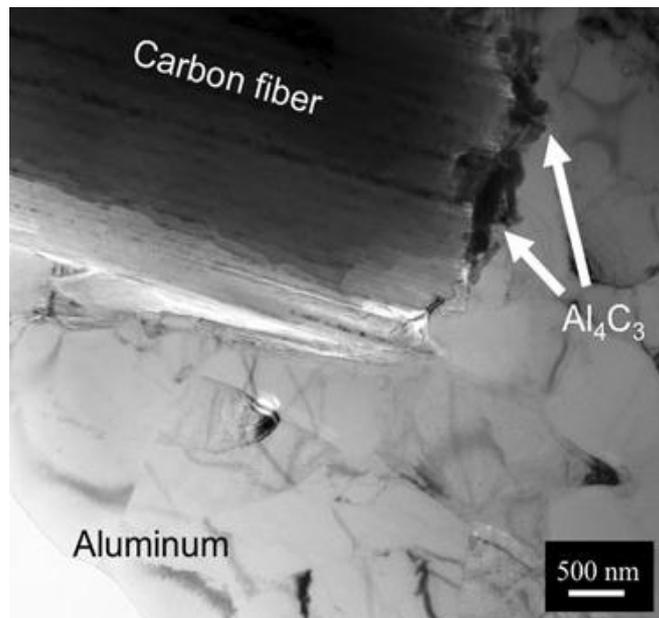
como o titânio, o alumínio e o magnésio apresentam propriedades relevantes para aplicações aeroespaciais (VENTURA, 2009). Neste campo que as matrizes metálicas e apresentam grande potencial. Compósitos de alumínio são muito interessantes e muita pesquisa tem sido desenvolvida com esses materiais. A Tabela 2.4 mostra de maneira esquemática os reforços e as respectivas matrizes, inclusive as de alumínio, que vem sendo utilizados no caso do CMM. Para que o reforço tenha boa aderência na matriz uma interface de ligação entre esses materiais torna o compósito mais resistente mecanicamente. A imagem da Figura 2.4 , mostra interface uma interface de carbetto de aluminio estre NTC e a matriz de alumínio. Em estudos realizados por LALET *et al.*, (2014) essa mesma fase aparece entre um compósito de matriz de alumínio reforçado e fibra de carbono originada pelo efeito da temperatura, Figura 2.5.

**Tabela 2.4:** Tipos de reforços e matrizes mais comuns nos CMM de Alumínio e outros materiais. Fonte: Adaptado de HUNT JR (1988).

<b>REFORÇO</b>	<b>FORMA</b>	<b>MATRIZ</b>
Alumina	Fibras contínuas e descontínuas	Al, Mg
Carbeto de Silício	Fibras Contínuas e Partículas	Al, Mg, Ti
Boro	Fibras contínuas	Al, Ti
Carbeto de Boro	Partículas	Al, Mg, Cu
Grafite	Fibras contínuas	Al, Mg, Cu
Carbeto de Titânio	Partículas	Ti, Cu
Nióbio- Titânio	Fios	Cu
Tungstênio	Fios	Superligas



**Figura 2.4** - Noncompósito de Al e NTC e interface formada por uma fase de  $Al_4C_3$ .  
Fonte: Adaptado de SIMÕES et al., (2014).



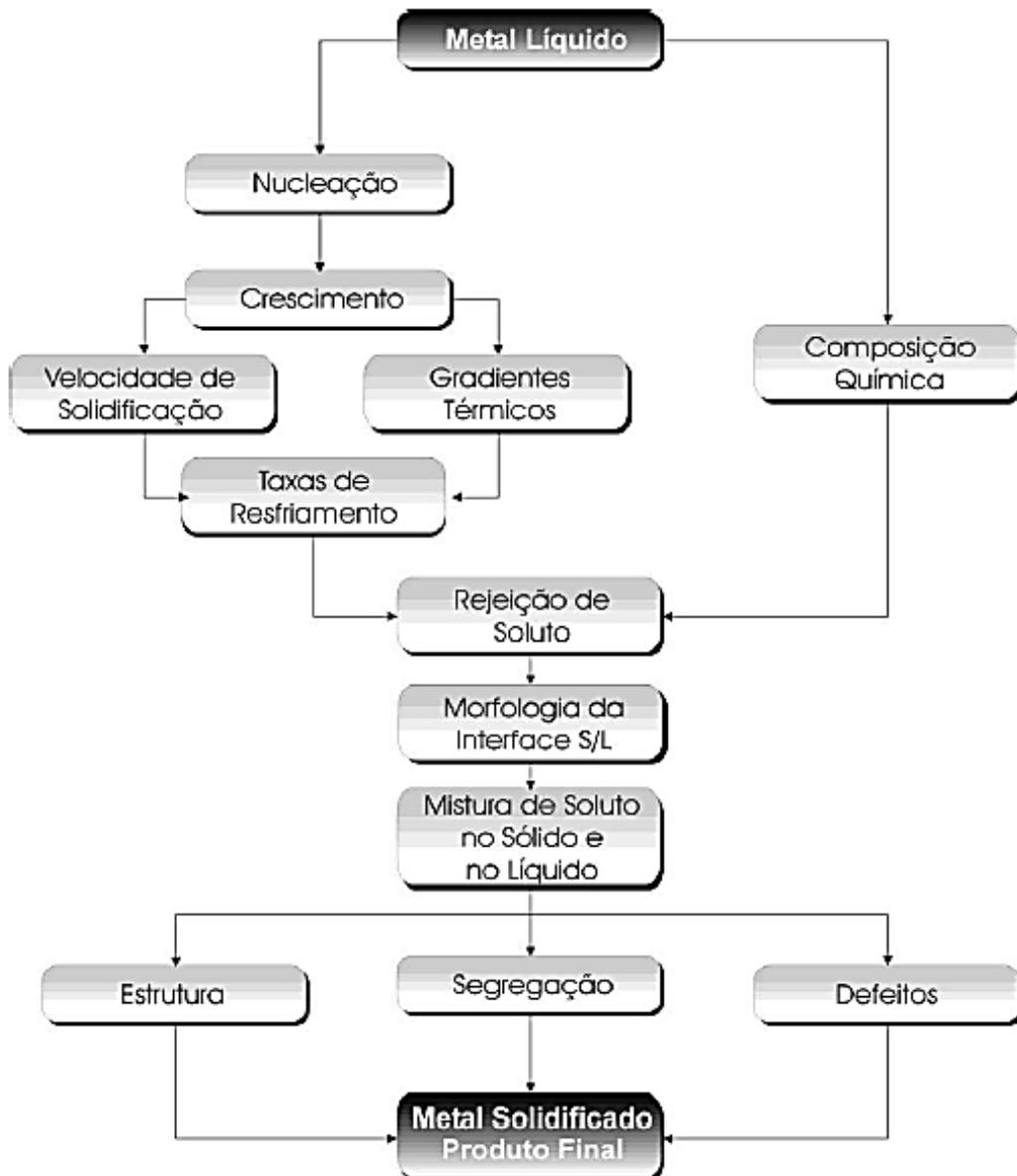
**Figura 2.5** - Interface de  $Al_4C_3$  encontrada em nanocompósito de Al e fibra de carbono.  
Fonte: LALET *et al.*, (2014).

## 2.4 - SOLIDIFICAÇÃO DIRECIONADA

### 2.4.1 - Variáveis do processo de solidificação direcionada

No estudo experimental dos fenômenos envolvidos na transformação líquido/sólido, a técnica da solidificação unidirecional tem sido bastante utilizada para a caracterização de aspectos relacionados à macroestrutura, à microestrutura e à análise da segregação de soluto. Estes estudos podem ser divididos em duas categorias, isto é, aqueles que tratam da solidificação em condições estacionárias de fluxo de calor e os que abordam a solidificação com o fluxo de calor em regime transiente. Na primeira situação, o gradiente de temperatura no líquido ( $G_L$ ) e a velocidade de crescimento ( $V_L$ ) são controlados independentemente e mantidos constantes ao longo do experimento, como nos experimentos com a técnica Bridgman/Stockbarger (GRUGEL, 1993; GÜNDÜZ e ÇADIRLI, 2002; KURZ e FISHER, 1992; TRIVEDI, 1984). Esta é uma técnica extremamente útil na determinação de relações quantitativas entre aspectos da microestrutura, como os espaçamentos interdendríticos, uma vez que permite analisar a influência de cada variável de forma independente e permite um amplo mapeamento experimental de parâmetros microestruturais. A grande maioria dos resultados experimentais de espaçamentos dendríticos e os correspondentes modelos teóricos de crescimento dendrítico existentes na literatura enquadram-se dentro desta categoria de estudo. Por outro lado, a análise teórica e experimental da influência das variáveis térmicas sobre os parâmetros da macroestrutura e da microestrutura, para os diversos sistemas metálicos durante a solidificação em condições transitórias de fluxo de calor, é de suma importância uma vez que esta classe de fluxo de calor inclui a maioria dos processos industriais que envolvem a solidificação (QURESMA, 1999; ROCHA, 2003a). Neste caso, tanto o gradiente de temperatura quanto a velocidade de crescimento variam livremente com o tempo e com a posição no interior do metal. Na literatura são raros os modelos teóricos de crescimento dendrítico que são desenvolvidos especificamente para esta situação, sendo que estes poucos modelos existentes ainda não foram validados por resultados experimentais ou foram comparados com resultados muito particularizados. Desse modo, muitos estudos têm sido desenvolvidos de maneira a possibilitar o mapeamento térmico da solidificação com o objetivo de correlacionar as variáveis do processo com parâmetros da estrutura obtida, tornando-se extremamente importante a avaliação teórico-experimental da influência das variáveis térmicas ( $V_L$ ,  $G_L$  e  $T_R$ ) em condições de solidificação unidirecional em regime transitório, sobre parâmetros da macroestrutura e

microestrutura para diversos sistemas metálicos binários. O fluxograma da Figura 2.6 apresenta a sequência dos principais fatores e eventos que interagem durante a solidificação de um metal, desde o líquido até o produto solidificado.



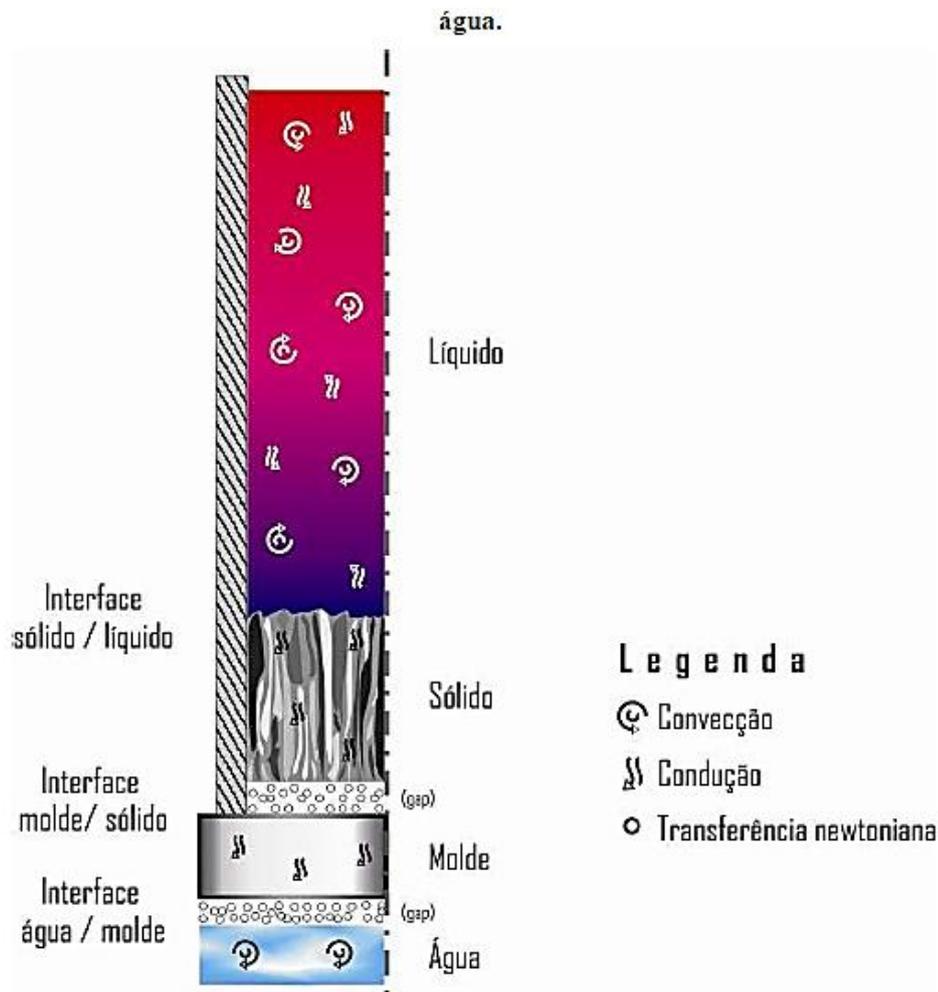
**Figura 2.6** - Fluxograma: Fenômenos físico-químicos que ocorrem durante o processo solidificação. Fonte: GARCIA (2007).

#### 2.4.2 - Fenômenos físicos envolvidos no processo

A técnica da solidificação direcional tem sido bastante utilizada no estudo experimental dos fenômenos envolvidos na transformação líquido/sólido objetivando a caracterização de aspectos relacionados à macroestrutura, à microestrutura e à análise da segregação de soluto nos materiais obtidos. Esses estudos facilitam a pesquisa do fenômeno uma vez que permitem investigar a ocorrência dos eventos físicos envolvidos somente em uma única direção, ou seja, é uma interessante forma simplificada de estudar o processo de mudança de fase líquido/sólido, pois facilita o entendimento e, por conseguinte, o estabelecimento de princípios e leis que influenciam tal fenômeno em cada caso particular (GOULART, 2006; GOMES, 2012).

A Figura 2.7 ilustra detalhadamente os modos de transferência de calor presentes em uma situação física de solidificação unidirecional, tais como: convecção forçada no fluido refrigerante, transferência newtoniana na interface fluido refrigerante/molde, condução no molde, transferência newtoniana na interface molde/metall, condução no metal sólido, convecção e condução térmica no metal líquido. Nas operações de fundição ou lingotamento, a utilização de diferentes tipos de molde permite que alguns desses modos transitórios de transferência de calor possam ser desprezados no cômputo global da energia térmica transferida. É possível, por exemplo, dimensionar moldes metálicos ou coquilhas de tal forma que absorvam todo o calor transferido até o final da solidificação, ou que apenas elevem sua temperatura externa nos instantes finais do processo, tornando a troca de calor inexpressiva com o meio ambiente.

Esses moldes são conhecidos como semi-infinitos, não evidentemente pelo aspecto dimensional, mas sim pelo fato de não necessitarem trocar calor com o ambiente para viabilizar completamente a solidificação. Esses moldes também não são viáveis economicamente na indústria de fundição, já que envolvem um volume grande de material na sua confecção em relação ao volume da peça a ser produzida. Já os moldes refrigerados têm a sua temperatura externa mantida constante pela ação do fluido de refrigeração que é introduzido no circuito de refrigeração em condições de fluxo contínuo durante o processo. No outro extremo, encontram-se os moldes refratários, como os moldes de areia, que permitem uma maior flexibilização na fundição de geometrias complexas a um baixo custo relativo, não sendo, contudo, bons absorvedores de calor, o que permite algumas simplificações na análise do fluxo de energia térmica (ROSA, 2007).



**Figura 2.7** - Modos de transferência de calor em um sistema de solidificação unidirecional refrigerado a água sobre extração transiente de fluxo de calor. Fonte: ROSA (2007).

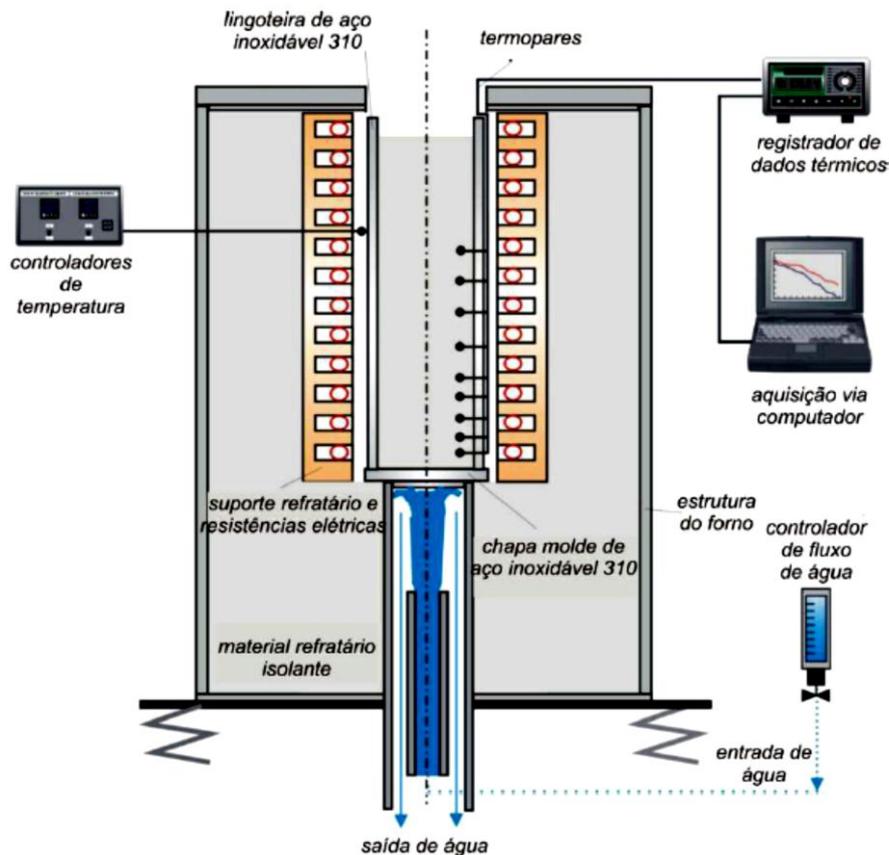
### 2.4.3 - O dispositivo de solidificação: Estrutura, funcionamento e comportamento das variáveis térmicas.

O dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente foi o tipo de dispositivo escolhido para a execução deste trabalho. Na Figura 2.8 apresenta-se um esquema do dispositivo de solidificação vertical ascendente, em que o metal é fundido e, quando a temperatura do metal líquido atinge um determinado valor, inicia-se a solidificação através do acionamento da água de refrigeração na parte inferior do molde.

Um conjunto de termopares inseridos dentro do metal em diferentes posições a partir da base permite o registro da evolução térmica durante todo o processo, que será utilizado posteriormente para a determinação das variáveis térmicas da solidificação. Nesse tipo de dispositivo, a solidificação se processa em sentido contrário ao da ação da gravidade e,

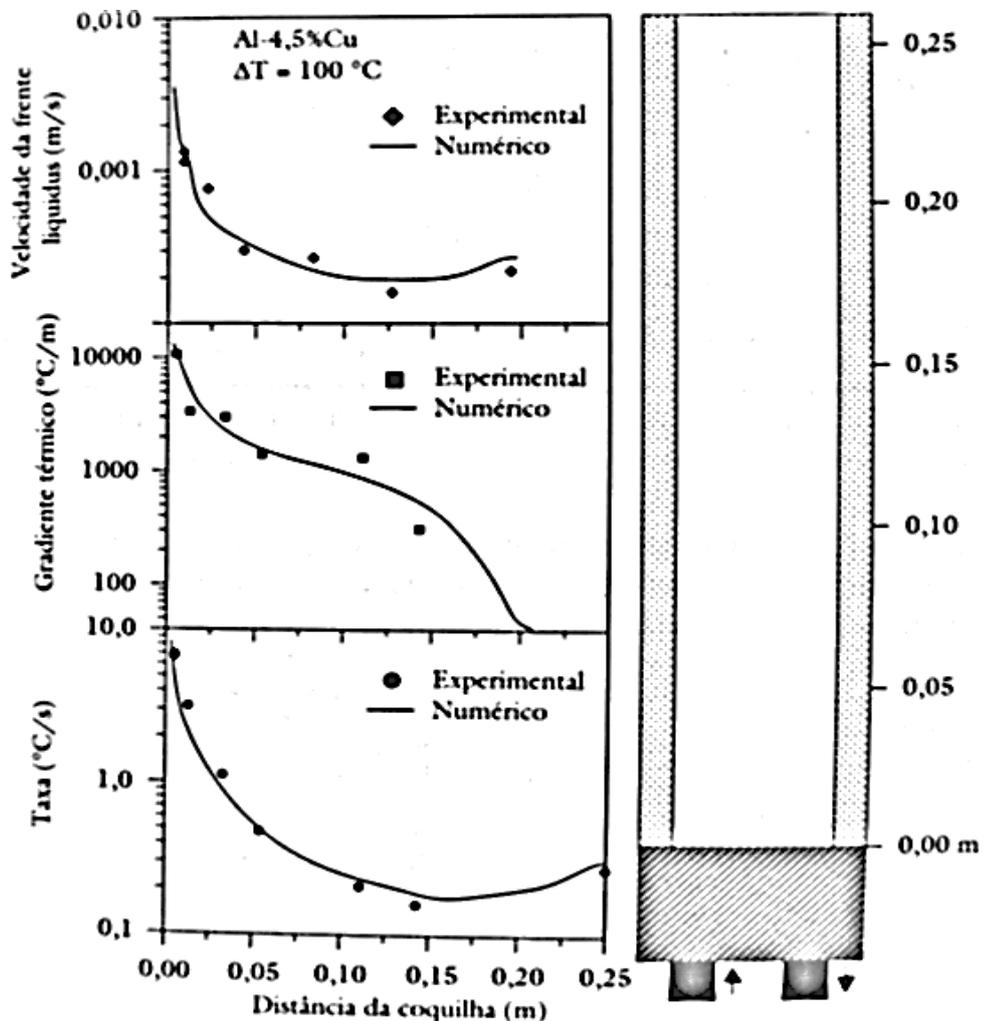
consequentemente, o próprio peso do lingote atua no sentido de favorecer o contato térmico com a base refrigerada.

Um aspecto típico desses três dispositivos experimentais citados anteriormente é que, durante o processo de solidificação, o soluto é rejeitado na frente de solidificação. Dependendo do par soluto/solvente, pode ocorrer a formação de um líquido interdendrítico mais denso que o restante do volume global de metal líquido. Na solidificação unidirecional vertical ascendente isso faz com que a solidificação se processe de forma completamente estável sob ponto de vista de movimentação do líquido. Como o perfil de temperaturas no líquido é crescente em direção ao topo do lingote, o líquido mais denso localiza-se junto à fronteira de transformação sólido/líquido, e não ocorrem correntes convectivas nem por diferenças de temperatura e nem por diferenças de concentração. Isso permite uma análise experimental e cálculos teóricos isentos deste complicador, já que a transferência de calor dentro do lingote é realizada essencialmente por condução térmica unidimensional (OSÓRIO, 2003; SIQUEIRA, 2002; ROCHA, 2003; GOULART, 2005; COSTA, 2008; GOMES, 2012).



**Figura 2.8** - Dispositivo de solidificação vertical ascendente. Fonte: GOULART (2005).

Uma vez obtida as variações de temperatura na liga em função da posição e do tempo durante a solidificação, podem ser obtidos através de manipulação desses dados, outros parâmetros de interesse, como a velocidade de avanço da isoterma *liquidus*, que corresponde a velocidade de avanço da ponta das dendritas, o gradiente térmico diante da isoterma e a taxa de resfriamento. A Figura 2.9 mostra as variações desses parâmetros durante a solidificação unidirecional da liga Al-4,5% Cu, obtidas através da simulação numérica e comparadas com valores experimentais (SANTOS 2006). Comportamento semelhante teve os experimentos de COSTA (2008) e CANTÉ (2009), onde processaram ligas de AlNi de vários teores com solidificação direcionada.



**Figura 2.9** - Variação da velocidade de avanço da isoterma *liquidus*, do gradiente de temperatura em frente a isoterma *liquidus* e da taxa de resfriamento durante a solidificação unidirecional da liga Al-4,5 % Cu. Fonte: SANTOS (2006).

## 2.5 - MACROESTRUTURA DE SOLIDIFICAÇÃO

Em algumas situações particulares pode ser mais interessante produzir estruturas colunares utilizando de forma apropriada a decorrente anisotropia de suas propriedades mecânicas, já que em algumas importantes aplicações as tensões mais significativas se alinham unidirecionalmente ao longo de um único eixo.

Uma forma de produzir lingotes completamente colunares consiste na utilização de dispositivos de solidificação unidirecional como o mostrado na Figura 2.8. Esse dispositivo deve apresentar um bom isolamento térmico nas laterais para evitar a extração de calor pelas paredes do molde e impedir a possibilidade de nucleação de cristais junto a essas paredes e à frente da interface de crescimento. Se o cristal primário tiver uma densidade maior do que a do metal líquido o dispositivo deve ser refrigerado pela base, provocando uma solidificação vertical ascendente.

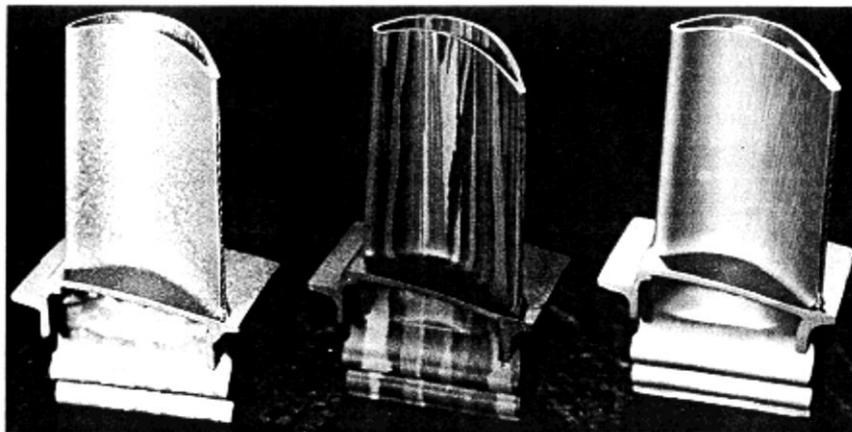
Compreender as relações existentes entre as variáveis de solidificação e as estruturas resultantes é essencial no desenvolvimento de produtos fundidos com qualidade otimizada (QUARESMA, 1999; GARCIA, 2007; SANTOS, 2006; COSTA 2008 e CANTÉ 2009). A solidificação de ligas envolve, troca de calor, fluxo do metal líquido e transporte de soluto o que influencia o desenvolvimento das macroestruturas. A previsão das diversas estruturas tais como coquilhadas, colunares e equiaxiais é de grande interesse na avaliação e projeto de materiais fundidos com qualidades mecânicas específicas.

As macroestruturas obtidas para lingotes de ligas em soluções sólidas diferem daquelas para lingotes formados a partir de metais puros. No caso de quase todos os materiais puros, a estrutura colunar tende a crescer estabilizada durante o resfriamento. Porém, quando são adicionadas determinadas quantidades de soluto, a macroestrutura pode ser caracterizada por regiões de cristalização equiaxial, com as estruturas dendríticas crescendo radialmente a partir de vários pontos no interior do lingote. O aspecto mais importante na formação da macroestrutura de um metal fundido está ligado à sua correlação com as propriedades mecânicas.

Nas estruturas colunares, as ramificações dendríticas primárias, assim como os contornos de grão, estão alinhados. Durante o crescimento, o sólido rejeita o soluto que vai se acumulando no líquido residual até que o líquido de concentração eutética (ou de

outra composição quando o sistema não culminar com um líquido eutético) solidifique nos contornos de grão. Como o produto segregado ficará contido entre os contornos de grão é importante que seja dada maior atenção à composição química dos contornos de grão em estruturas direcionadas. (GARCIA, 2007).

Um exemplo típico de utilização de crescimento colunar é o da fabricação de lâminas de turbinas para motores a jato, conforme exemplificado na Figura 2.10, para uma liga à base de Níquel ( $62\text{Ni}, 8,1\text{Cr}, 9,2\text{Co}, 9,5\text{W}, 5,6\text{Al}, 0,7\text{Ti}, 0,5\text{Mo}$ ), onde são mostradas três lâminas com estruturas equiaxial, colunar e na forma de um monocristal. A estrutura colunar é obtida através da imposição de um elevado gradiente de temperatura ao molde.



**Figura 2. 10** - Macroestruturas de Lâminas de Turbina de Liga à base de Níquel : Da esquerda para a direita estrutura equiaxial, colunar e monocristalina. Fonte: SVOBODA (1988).

## 2.6 - MICROESTRUTURA DE SOLIDIFICAÇÃO

### 2.6.1- Desenvolvimento das dendritas

Num cristal em crescimento, à medida que átomos de soluto são rejeitados, ocorre um enriquecimento de soluto na interface sólido/líquido. Se esta camada rica em soluto sofrer um super-resfriamento constitucional, as pontas de qualquer protuberância que avancem através desta camada tornam-se estáveis e crescem. Estes serão os braços principais das dendritas, ao se desenvolverem deixam infiltrações de um líquido rico em soluto. Estes braços principais podem ser suficientes em número para formar um arranjo contínuo e paralelo, levando à formação de uma frente de crescimento colunar.

Mais frequentemente, a rejeição de soluto lateralmente provoca a formação de braços secundários e ramificações, originando uma morfologia dendrítica. A morfologia de crescimento depende tanto da taxa de solidificação local como do gradiente de temperatura (GARCIA, 2007; ROCHA, 2003; SANTOS, 2006; COSTA 2008). Para baixas taxas de solidificação, o soluto tem tempo para se difundir desde a interface até ao seio do líquido, originando um crescimento planar. Para elevadas taxas de solidificação, o soluto concentra-se na interface, criando um potencial para o super-resfriamento constitucional. Somando a isto se o gradiente de temperatura local no líquido for suficientemente baixo, ocorrerá super-resfriamento constitucional e crescimento, ou seja, instabilidade da interface. O espaçamento entre os braços secundários das dendritas é considerado o melhor parâmetro para caracterizar a microestrutura (GARCIA, 2007; SANTOS, 2006). Desde que a macroporosidade não seja um problema, as propriedades mecânicas dos produtos fundidos são fortemente dependentes do espaçamento entre braços secundários das dendritas.

Nas ligas fundidas, onde se tem super-resfriamento constitucional e crescimento dendritico, o último líquido que solidifica nos espaços interdendriticos é mais rico no elemento de menor ponto de fusão. A composição das dendritas varia do seu centro até à periferia, ocorrendo o fenômeno de coroamento (microsegregação), que pode ser bastante severo. A presença de uma fase interdendritica com menor ponto de fusão pode limitar a temperatura de qualquer tratamento térmico posterior. Muitas das ligas fundidas são de sistemas eutéticos, o que significa que mesmo que a liga não seja de composição eutética, o enriquecimento em soluto que ocorre nos espaços interdendriticos significa que o último líquido a solidificar é de composição eutética (GARCIA, 2007; SANTOS, 2006).

Ocorre ainda uma série de efeitos secundários em consequência desta segregação. Por exemplo, se o componente de baixo ponto de fusão, ou soluto, apresentar uma densidade significativamente diferente do resto do material, ele pode se depositar no fundo do molde ou flutuar por cima do resto do material fundido (GARCIA, 2007; SANTOS, 2006). Este fenômeno denomina-se de macrosegregação e pode ser observado em lingotes de aço ou em peças fundidas muito grandes. Um outro efeito secundário que ocorre é o aparecimento de inclusões não metálicas, decorrentes de impurezas presentes no metal fundido que se alojam nos espaços interdendriticos. Estas inclusões podem ser de duas origens: inclusões primárias formadas no seio do metal fundido, que no caso de não servirem como nucleadores de sólido, são “empurradas” para os espaços interdendriticos pela frente de solidificação. As inclusões secundárias nucleiam e crescem nos espaços interdendriticos devido à elevada concentração de soluto. A microporosidade também tende

a se localizar nos espaços interdendríticos, pois estas são as últimas áreas a solidificar e qualquer inclusão primária que se aloque aí, pode nuclear poros. Uma elevada taxa de solidificação reduz o espaçamento entre os braços secundários das dendritas, e a escala da microestrutura. Quaisquer inclusões ou poros também terão a sua dimensão reduzida, e o material será mais homogêneo. Recozimento posterior da peça fundida contribuirá para uma homogeneização da estrutura.

As microestruturas, que resultam do processo de solidificação, estão relacionadas com a forma da interface entre o sólido e o líquido (S/L) otimizada (QUARESMA, 1999; GARCIA, 2007; SANTOS, 2006; COSTA, 2008; CANTÉ 2009). Em condições ideais essa interface deveria permanecer plana, porém alterações nos parâmetros constitucionais e térmicos do sistema metal/molde que ocorrem durante a solidificação provocam a instabilidade dessa interface, dando origem às microestruturas. A instabilidade da frente de solidificação resulta da termodinâmica do processo que impõe rejeição de soluto ou solvente à frente da interface sólido-líquido. Dessa maneira, o soluto ou o solvente rejeitado provoca uma distribuição não uniforme da concentração do metal líquido segregado nessa interface, o que provoca uma distribuição não uniforme da concentração do líquido à frente da interface, provocando sua instabilidade. A rejeição do soluto ou do solvente ocorrido à frente da fronteira sólido/líquido dá origem a um fenômeno que favorece a nucleação, conhecido na literatura como super-resfriamento constitucional (SRC).

O tipo de instabilidade que ocorre na frente de solidificação depende do valor do SRC, essas instabilidades, por ordem crescente do SRC, são denominadas: planar, celular e dendrítica. Concentração de soluto ( $C_0$ ), velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* ( $V_L$ ), e o gradiente térmico ( $G_L$ ), para a instabilidade da interface S/L e são fatores que influenciam para a formação das microestruturas. O aumento do grau de super-resfriamento constitucional favorece instabilidades de maior ordem com surgimento de braços secundários que caracterizam as redes dendríticas otimizada (QUARESMA, 1999; GARCIA, 2007; SANTOS, 2006; COSTA 2008 e CANTÉ 2009). As distâncias entre centros de células e de ramificações ou braços dendríticos são definidas como espaçamentos intercelulares e interdendríticos, que são muito utilizados para determinar os efeitos das condições de solidificação sobre a microestrutura formada.

## 2.6.2 - Espaçamento de dendrítico secundário

Os braços dendríticos secundários formam-se nas proximidades das pontas das dendritas e com poucas ramificações uniformemente espaçadas. Entretanto, esses espaçamentos aumentam à medida em que se aproximam da raiz da dendrita, entendendo-se aqui a ponta da dendrita como o início da transformação líquido/ sólido, portanto à temperatura *liquidus* e a raiz da dendrita como o final da transformação, à temperatura *solidus* de não-equilíbrio.

Quando o campo difusivo da ponta da dendrita começar a interagir com os correspondentes das ramificações dendríticas vizinhas, o crescimento dos braços secundários é reduzido e inicia-se um processo de engrossamento desses braços para reduzir a energia interfacial. O espaçamento final entre ramificações dendríticas secundárias é significativamente maior do que aqueles verificados nas imediações das pontas dendríticas otimizada (QUARESMA, 1999; GARCIA, 2007; SANTOS, 2006; COSTA, 2008; CANTÉ 2009) como decorrência do desaparecimento de ramificações pequenas e do engrossamento dos braços secundários.

Como o engrossamento desses braços exige a difusão do soluto, esse processo passa a ser desprezível a partir do momento em que todo o líquido interdendrítico tenha solidificado. Nessas condições, o valor final do espaçamento é determinado pelo tempo total que a ramificação dendrítica fica em contato com o líquido, já que a difusividade do soluto no líquido é significativamente maior do que no sólido. A Figura 2.11 mostra esquematicamente a evolução do processo de engrossamento dos braços secundários a partir de seu surgimento próximo às pontas dendríticas.

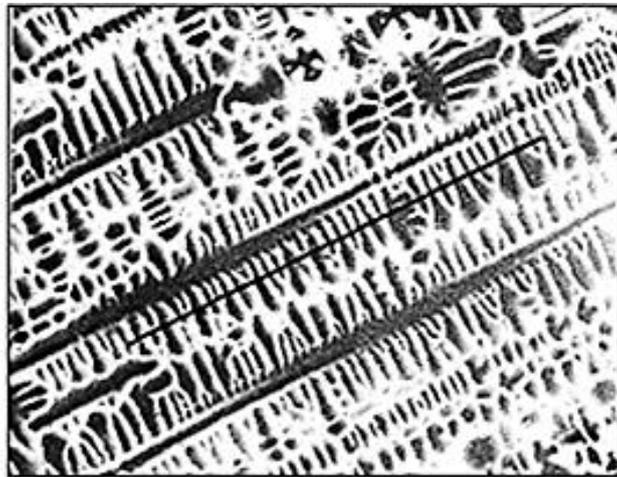
Modelo	I	II	III
Início			
Dissolução do ramo secundário			
Final			

**Figura 2.11** - Esquemas de processos alternativos de engrossamento dos braços dendríticos secundários. Fonte: GARCIA (2007).

Um modo conveniente e muito utilizado na determinação dos efeitos das condições de solidificação sobre a microestrutura formada, consiste na medida de espaçamentos dendríticos, ou seja, a distância entre braços secundários ( $\lambda_2$ ). As definições desses parâmetros na estrutura dendrítica pode ser melhor compreendida através do esquema da Figura 2.12. Os valores médios dos braços podem ser determinados pela Eq.( 2.0), proposto por MC CARTNEY e HUNT (1981).

$$\lambda_2 = L/(n-1) \quad (2.0)$$

Onde :  $\lambda_2$  é o valor médio das distâncias entre cada braço secundário , L é o valor da distância que compreende a quantidade n de dendritas.

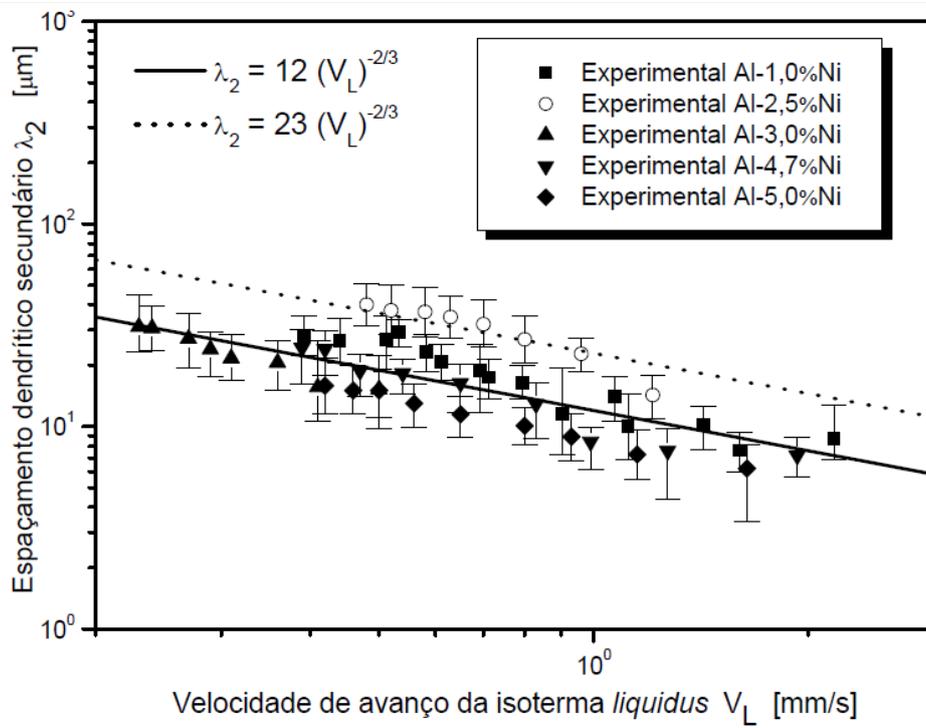


**Figura 2.12** - (a) Representação dos espaçamentos dendríticos secundários e Microestrutura dendrítica de uma amostra de Aço 50X. Fonte: GARCIA (2007).

### **2.6.3 - Leis de crescimento de espaçamento dendrítico secundário (Eds) encontrados na literatura para ligas AlNi**

Os espaçamentos secundários são fortemente influenciados pelas condições térmicas e constitucionais. Esses espaçamentos diminuem com o aumento da taxa de resfriamento ( $\dot{T}_R$ ) aumentam com o tempo local de solidificação ( $t_{SL}$ ). A Figura 2.13 mostra o gráfico da média dos valores experimentais do espaçamento dendrítico secundário, ( $\lambda_2$ ), como função da velocidade de avanço da isoterma *liquidus*,  $V_L$ , para as ligas do sistema Al-Ni investigadas neste trabalho. Os pontos são os valores experimentais e as linhas representam as curvas empiricamente ajustadas para estes

resultados. A lei que governa o comportamento de ( $\lambda_2$ ) é descrita por uma função exponencial com expoente  $-2/3$ .



**Figura 2. 13** - Espaçamento dendrítico secundário em função da velocidade de avanço da isoterma liquidus para as ligas Al-Ni. Fonte: CANTÉ (2009).

A Tabela 2.5 apresenta algumas equações experimentais que descrevem o crescimento de ramificações dendríticas secundárias, indicando inclusive o valor da constante C que é dependente da composição química da liga.

**Tabela 2.5:** Equações experimentais dos espaçamentos dendríticos secundários (EDS) indicando o fator exponencial e o valor da constante C para diversas ligas metálicas. Fonte: GARCIA (2007).

Ligas (% em peso)	Equações Experimentais $\lambda_2$ [ $\mu\text{m}$ ]; $t_{SL}$ [s]; $\dot{T}$ [K/s]
Al-4,5% Cu	$\lambda_2 = 7,5 (t_{SL})^{0,39}$
Al-Si	$\lambda_2 = C (t_{SL})^{0,43}$ (C=11,5 a 15,3)
Fe-0,62%C	$\lambda_2 = 15,8 (t_{SL})^{0,44}$
Fe-C (0,14 a 0,88%C)	$\lambda_2 = 146 (\dot{T})^{0,3}$

## 2.7 - CORRELAÇÃO ENTRE ESPAÇAMENTO DENDRÍTICO SECUNDÁRIO E PROPRIEDADES MECÂNICAS

As propriedades mecânicas são influenciadas por vários fatores: porosidade, presença de uma segunda fase, tamanho de grão e espaçamentos celulares e dendríticos. Há um consenso que o desempenho mecânico dos materiais metálicos melhora com a redução do tamanho de grão. Para metais fundidos nem sempre a redução do diâmetro dos grãos implica em uma melhora das propriedades mecânicas; isso somente ocorre se a produção de grãos pequenos não for acompanhada de um aumento da porosidade, do volume percentual da segunda fase e do espaçamento dendrítico. Um significativo número de estudos tem apontado a influência da microestrutura em particular do espaçamento dendrítico no desempenho mecânico dos produtos baseados em ligas metálicas, sendo que esses espaçamentos podem se mais determinantes na previsão das propriedades mecânicas do que o próprio tamanho de grão.

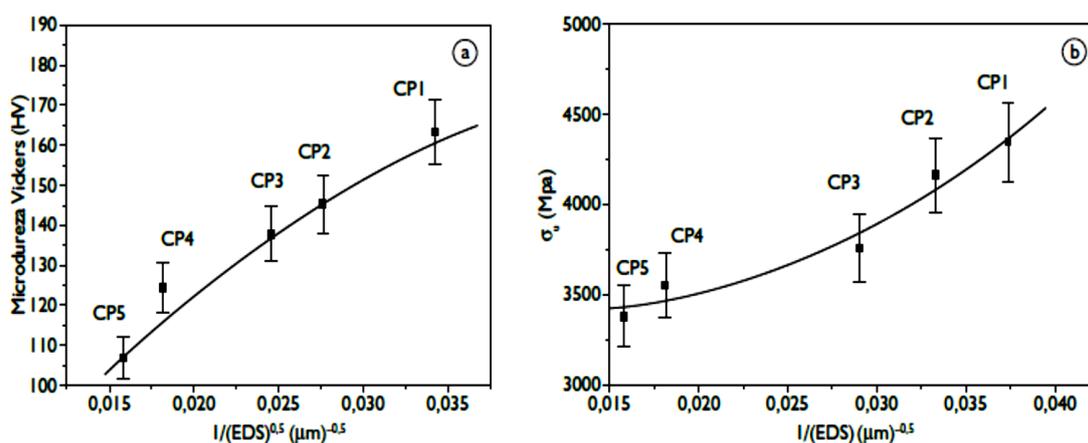
A especificação dos materiais fundidos para uso geral requer que as propriedades microestruturais e mecânicas satisfaçam certas características mínimas em função da aplicação desejada. Na literatura há trabalhos que examinam como as condições de solidificação influenciam na resistência à tração de ligas de diferentes sistemas binários. (OSÓRIO e GARCIA, 2002, OSÓRIO, 2006). Experimentos de solidificação unidirecional realizados com ligas de latão 60/40 (MATESO *et al.*, 2006) mostram forte influencia dos espaçamentos dendríticos secundários com propriedades mecânicas. As medidas dos Eds são apresentadas na Tabela 2.6 onde se vê a diferença dos Eds das diferentes amostras. Esta diferença é diretamente relacionada à região onde foi retirada cada amostra. Os gráficos abaixo mostram a correlação dos Eds com a as propriedades mecânicas.

**Tabela 2 6:** Amostras e variação do tamanho dos Eds para posições diferentes.  
Fonte: adaptado de MATESO *et al.*(2006).

Corpo de Prova	EDS $\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )			
	$\lambda$ max.	$\lambda$ min.	$\lambda$ méd.	Des.P.
CDP 1	33,33	26,67	26,74	$\pm 1,03$
CDP 2	44,44	28,57	30,03	$\pm 0,87$
CDP 3	44,51	30,78	34,42	$\pm 1,41$
CDP 4	80,28	40,05	55,12	$\pm 1,62$
CDP 5	133,33	50,38	63,27	$\pm 1,90$

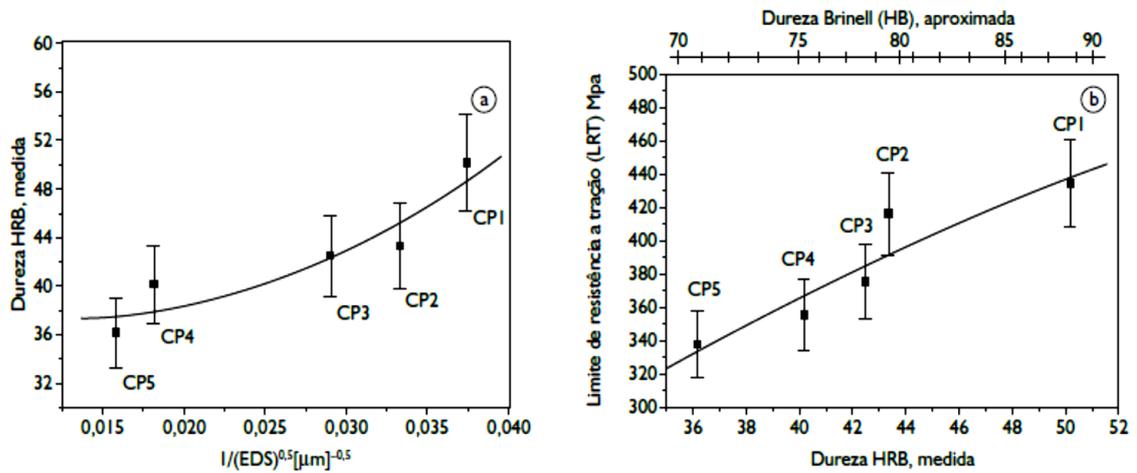
A liga apresenta uma boa tenacidade para amostras localizadas nas regiões mais próximas da base, ou seja, a tenacidade aumenta com a diminuição do Eds, comportamento também encontrado nos experimentos de CANTÉ (2009) com as ligas de AlNi .

A Figura 2.14 (a) ilustra a variação da microdureza Vickers em relação ao Eds. A microdureza diminuiu com o crescimento do Eds. A correlação entre os resultados experimentais do limite de resistência à tração ( $\sigma_u$ ), e os correspondentes valores médios dos Eds observados em cada corpo de prova, é mostrada na Figura 2.14 (b). Pode-se notar a nítida tendência de crescimento de  $\sigma_u$  com a diminuição de Eds.



**Figura 2. 14** - (a) Relação entre HV e Eds e (b) Relação de  $\sigma_u$  com Eds. MATESO *et al* (2006).

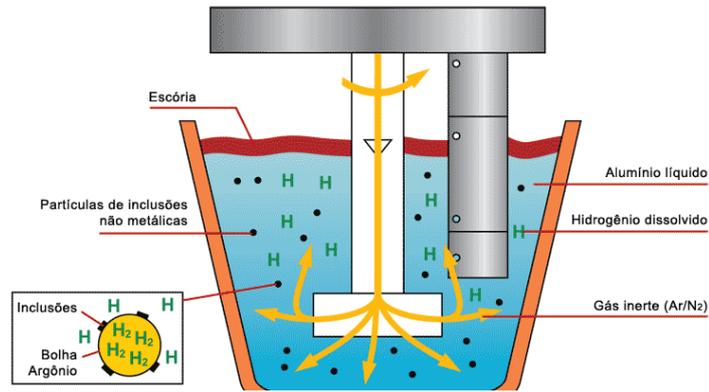
Comparando a dureza Rockell B com Eds conforme mostra a Figura 2.15 (a), observou-se semelhança com o comportamento de HV, onde a dureza é inversamente proporcional ao crescimento do Eds. Na Figura 2.15 (b) é mostrada a relação entre o  $\sigma_u$  com HRB. A liga apresentou maior resistência a tração e a dureza, nas regiões mais próximas a base, ou seja, as melhores propriedades mecânicas são diretamente relacionadas com Eds. A liga apresentou maior resistência à tração nas regiões com maior dureza. Assim, quando se deseja uma liga com maior dureza e resistência a tração, é recomendada as propriedades características da região 1 da liga estudada.



**Figura 2.15** - (a) Relação entre HRB e Eds e (b) Relação do  $\sigma_u$  com HRB. Fonte: MATESO *et al.* (2006).

## 2. 8 - PROCESSO DE DESGASEIFICAÇÃO DO ALUMÍNIO

O processo de desgaseificação consiste no fluxo ascendente e contínuo de gás inerte, geralmente nitrogênio ou argônio, no metal líquido para remoção de gases, contaminantes e partículas indesejáveis existentes durante o processo de fusão do metal, como ilustrado na Figura 2.16. As bolhas de gás inerte capturam e arrastam estes elementos até a superfície do banho. Como consequência principal, o processo de desgaseificação melhora a dispersão de óxidos e proporciona um produto de excelente qualidade. O processo de desgaseificação pode ser utilizado para todos os materiais não ferrosos e suas ligas: bronze, latão, cobre. Durante o processo de fusão do alumínio e suas ligas ocorrem os seguintes problemas: Contaminação do metal por hidrogênio, presença de inclusões não metálicas (óxidos e álcalis); traços de elementos indesejáveis. Estes problemas podem causar no produto final (peça) os seguintes defeitos: Redução das propriedades mecânicas do material fundido (peça), fratura ou fadiga do material durante o processo laminação, conformação e repuxo, acabamento superficial deficiente ou comprometido, defeitos visuais.

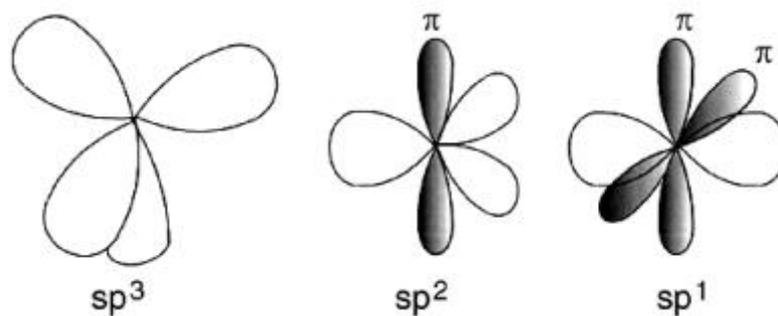


**Figura 2.16** - Borbulhamento de gás inerte para remoção de gases contaminantes e partículas. Fonte: METGRFITE (2013).

## 2.8 - OS NOTUBOS DE CARBONO

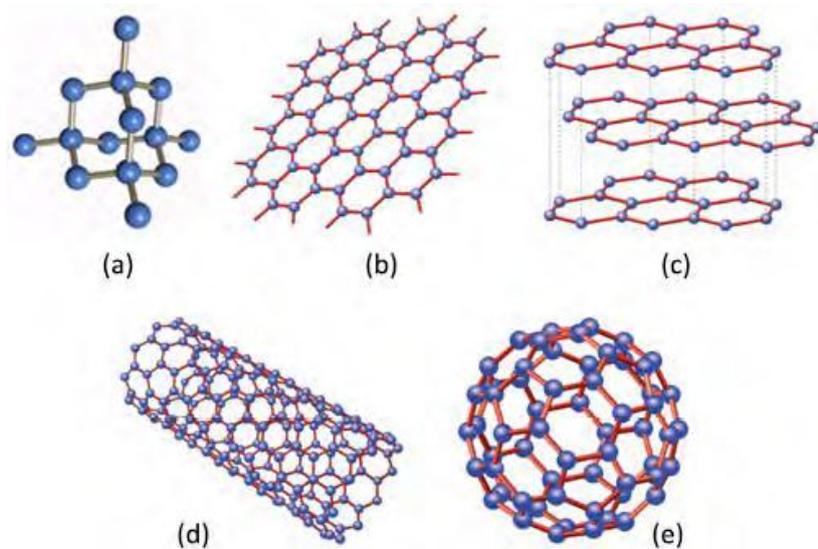
### 2.8.1 - Princípio histórico e características importantes

O carbono é um elemento bastante abundante no universo, sendo um elemento impressionante, sobretudo em relação as suas ligações químicas. Quando átomos de carbono se ligam entre si, compostos com estruturas e propriedades inteiramente distintas podem ser gerados. Tudo depende da natureza da ligação entre dois carbonos adjacentes. Isto é devido a seus quatro elétrons de valência. Essa grande diversidade de estruturas de carbono pode se formar, devido às três hibridizações em que ele pode se configurar:  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp^1$ , como ilustrado Figura 2.17.



**Figura 2.17** - Orbitais hibridizados  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp^1$ . Fonte: ROBERTSON (1986).

Essas formas de hibridização do carbono podem originar inúmeros compostos, além de diversas formas alotrópicas, como diamante, grafite, grafeno, fulerenos e nanotubos (SOUZA FILHO, 2005), conforme a representação na Figura 2.18.



**Figura 2.18** - Representação das formas alotrópicas mais comuns do carbono: (a) diamante, (b) grafeno, (c) grafite, (d) nanotubos de carbono e (e) fulereno. Fonte: MORAES (2013).

### 2.8.2 - Diamante e grafite

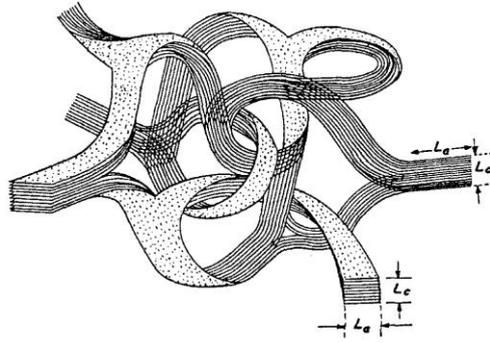
Diamante e grafite são as formas alotrópicas do carbono que ocorrem naturalmente. A estrutura cristalina do grafite é formada pelo empilhamento de várias camadas, denominadas de folhas de grafeno, onde os átomos de carbono formam uma espécie de colmeia. Os átomos de carbono são ligados na folha de grafeno por ligações covalentes, distanciando-se de 1,42 Å, possuindo hibridização  $sp^2$ . A distância entre as folhas é de 3,354 Å, com interações do tipo Van der Waals, o que permite que uma camada de grafeno deslize sobre a outra, conferindo propriedade lubrificante ao grafite. Além destas características, o grafite é um material opaco e que apresenta boa condutividade elétrica (WHITAKE, A G.; KINTNER, P.I, 1969). No diamante, os átomos de carbono estão dispostos de maneira diferente: cada átomo se encontra covalentemente ligado a outros quatro átomos em um tetraedro regular, com distância de ligação de 1,54 Å, apresentando hibridização  $sp^3$  (WHITAKE ; KINTNER, 1969). Além disso, o diamante apresenta outras propriedades diferentes do grafite como por exemplo elevada dureza, transparência e ausência de condução de corrente elétrica.

### 2.8.3 - Os fulerenos

Os fulerenos foram descobertos por Kroto e colaboradores (KROTO *et al.*, 1985) utilizando a técnica de vaporização por laser em um disco de grafite, formando predominantemente uma espécie contendo 60 átomos de carbono, altamente estável devido à estrutura simétrica que consiste de um icosaedro regular truncado, onde os átomos de carbono estão distribuídos em pentágonos e hexágonos, formando uma espécie de bola de futebol (bucky-balls). KRATSCHEMER e colaboradores (KRATSCHEMER *et al.*, 1990) produziram grandes quantidades de fulerenos usando o método de arco de corrente em eletrodos de grafite sob alta pressão de hélio. O estudo envolvendo fulerenos tem sido dominado pela estabilidade química na presença de gases reativos (IIJIMA, 1991), sua funcionalização e incorporação de espécies dopantes no interior de sua estrutura. Um exemplo é a reação do C<sub>60</sub> com metais alcalinos para produzir um sólido apresentando composições do tipo K<sub>3</sub>C<sub>60</sub>. Este composto torna-se um material supercondutor à temperaturas abaixo de 18K (IIJIMA, 1991).

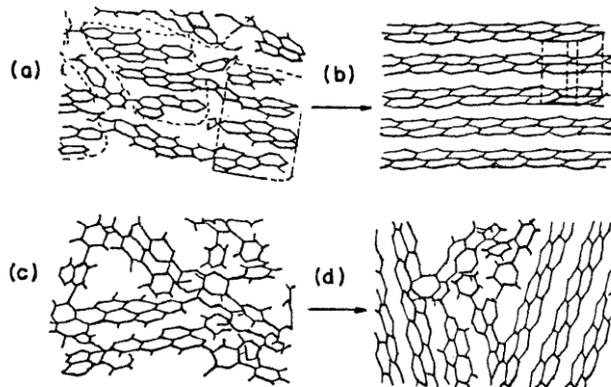
### 2.8.4 - Carbono desordenado

Carbono desordenado compreende um grande número de espécies à base de carbono, como as chamadas fibras de carbono, carbono ativado, carbono poroso, carbono amorfo e carbono vítreo, que têm em comum a ausência de estrutura cristalina definida. O carbono vítreo é produzido pela degradação lenta e controlada de certos polímeros precursores à temperaturas da ordem de 900-1000 °C. O nome carbono vítreo é dado ao material desordenado que apresenta aparência vítrea quando polido. O material apresenta grande variedade de propriedades que dependem principalmente do precursor polimérico e das condições experimentais do processo de degradação térmica do precursor. A estrutura do carbono vítreo consiste em um emaranhado de fitas grafiticas que se assemelha à cadeia polimérica da qual ele deriva, Figura 2.19, apresentando poros em sua estrutura, o que confere baixa densidade ao material quando comparado ao grafite. Por ser altamente poroso e quimicamente inerte, o carbono vítreo é um material importante em aplicações nos processos de separação de gases e no preparo de materiais compósitos (HONG *et al.*, 1995; RODRIGUEZ e WALKER 1975).



**Figura 2.19** - Estrutura esquemática do carbono vítreo.  $L_a$  = dimensão do cristalito ao longo do eixo basal;  $L_c$  = dimensão do cristalito ao longo do eixo c. WHITTAKER; KINTNER, (1969).

Os precursores utilizados para produzir carbono vítreo podem ser classificados em dois grupos: os que produzem carbono grafítizável e os que produzem carbono não-grafítizável. A Figura 2.20 mostra o processo de grafitação desses dois tipos de carbono, sendo que carbono grafítizável é o carbono desordenado, Figura 2.20 a) que pode ser convertido em grafite após tratamentos térmicos com temperaturas superiores a 3000 °C, Figura 2.20 b). O carbono não-grafítizável é aquele que não se converte em grafite, mesmo com tratamentos térmicos a temperaturas superiores a 3000 °C. Figura 2.20 (c) e 2.20 (d).



**Figura 2.20** - (a) Carbono grafítizável que se converte em grafite (b) a altas temperaturas; (c) carbono não grafítizável que não se converte em grafite (d) a altas temperaturas. Fonte: RESENDE (1991).

A descoberta das demais formas necessitou de todo o desenvolvimento tecnológico que possibilitou a invenção dos microscópios e outras ferramentas capazes de operar em escala nanométrica. Em 1952, L. V. RADUSHKEVICH e V. M.

LUKYANOVICH publicaram no *Journal of Physical Chemistry* soviético imagens nítidas de tubos de 50 nanômetros de diâmetro feitos de carbono (RADUSHKEVICH e LUKYANOVICH, 1952). Esta descoberta passou despercebida, visto que o artigo foi publicado em russo e o acesso dos cientistas ocidentais à imprensa soviética era limitado durante a Guerra Fria MORAES (2013). Além disto, apesar de mostrarem que os nanotubos de carbono existiam à época, ainda não se conhecia um processo de fabricação que levasse à obtenção de quantidades macroscópicas. É provável que os nanotubos de carbono tenham sido produzidos antes mesmo desta data, porém só com a invenção do microscópio eletrônico de transmissão conseguiu-se a visualização direta desta estrutura (MONTHIOUX e KUZNETSOV, 2006).

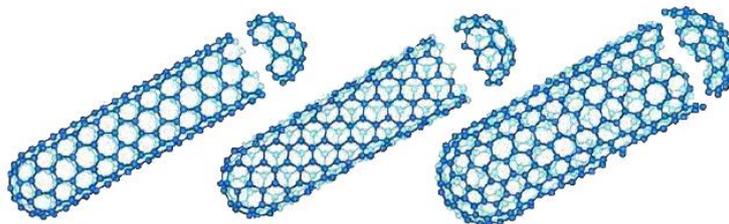
Em 1991, o físico Sumio Iijima estudava a produção de fulerenos através da evaporação do grafite por arco voltaico. Ao analisar o conteúdo depositado no cilindro do catodo, percebeu um novo tipo de estrutura finita de carbono, sintetizada através da pirólise de grafite em plasma, sob atmosfera controlada de hélio, a qual chamou de nanotubos, devido à sua morfologia tubular com dimensões nanométricas (IJIMA, 1991). Embora os nanotubos tenham sido observados anteriormente, o artigo de Iijima gerou um interesse sem precedentes sobre nanoestruturas de carbono e sobre o campo da nanotecnologia. Os nanotubos de carbono são estruturas únicas com propriedades mecânicas eletrônicas notáveis – são as moléculas mais rígidas, flexíveis e resistentes a tensões já produzidas. Mecanicamente, eles apresentam um alto módulo de Young (aproximadamente 1 TPa) e são potencialmente de 30 a 100 vezes mais fortes que o aço (KRISHNAN et al., 1998; GAO et al., 1998). Possuem a maior resistência a ruptura sob tração conhecida, na ordem de 200 GPa, 100 vezes superior ao mais resistente aço com apenas 1/6 de sua densidade. MAZZONI (1999) ressalta que os Nanotubos de Carbono podem ser tão duros quanto o diamante. Os Nanotubos de são, atualmente, um dos assuntos mais intensamente estudados nas áreas de física e novos materiais.

## **2.9 - CARACTERIZAÇÃO DAS ESTRUTURAS DOS NTC**

### **2.9.1 - Estrutura**

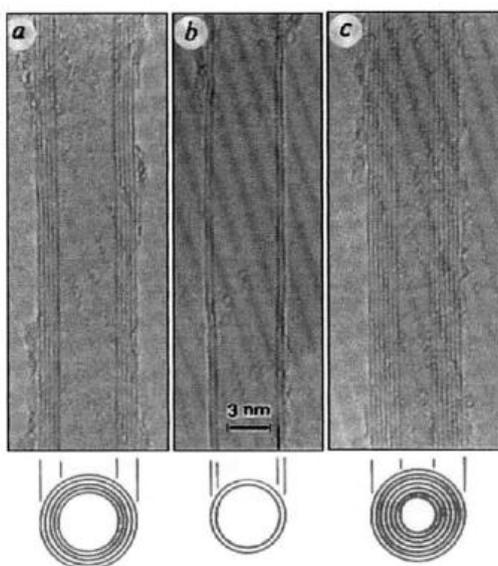
Nanotubos apresentam morfologia tubular, com arranjos hexagonais de carbono. Suas extremidades são naturalmente fechadas por hemisférios equivalentes a meia molécula de fulereno, Figura 2.21. De forma análoga, pode-se visualizar sua formação

como o enrolar de uma folha de grafeno em um cilindro, originando tubos de dezenas de angstroms de diâmetro e dezenas de nanômetros ou até mesmo milímetros de comprimento (HERBST et al., 2004).



**Figura 2.21** - Representação dos nanotubos de carbono e suas extremidades fechadas. Fonte: MORAES (2013).

Estes tubos, formados pelo enrolamento concêntrico de várias folhas de grafeno, exibiram espaçamento entre as folhas de aproximadamente  $3,4 \text{ \AA}$ , um valor próximo do grafite ( $3,354 \text{ \AA}$ ). Este pesquisador associou a diferença no espaçamento à curvatura das camadas de grafeno que se enrolam para formar o nanotubo, e as forças de Van der Waals atuando sucessivamente entre os cilindros formados. (IJIMA, 1993) A Figura 2.22, apresenta os nanotubos de carbono observados inicialmente no trabalho pioneiro de IJIMA, com diferente número de camadas concêntricas e diferentes diâmetros internos.



**Figura 2.22** - Fotomicrografia obtida através de HRTEM dos NTCs: (a) camadas de grafeno; (b) camadas de grafeno; (c) camadas de grafeno. Abaixo da figura é representada a seção transversal de cada nanotubo. Fonte: SCHNITZLER (2007).

Os nanotubos podem ser classificados como sendo de parede única, ou simples (NTCPs), Figura 2.23 (a) ou de paredes múltiplas, Figura 2.23 (b). Os nanotubos de paredes múltiplas (NTPM) consistem em uma série de cilindros concêntricos, em conjuntos de 2 a 40 nanotubos ocos, fechados e separados por uma distância de aproximadamente 3,45 Å, ligeiramente maior que o espaçamento da intercamada da grafite, que é de aproximadamente 3,39 Å (HERBST et al., 2004; ZARBIN, 2007). Isto se deve ao fato do número de carbonos aumentar à medida que passamos de um cilindro mais interno para outro mais externo, sendo conseqüentemente impossível manter um empilhamento perfeito, assim como na grafite (EBBESEN et al., 1992). Entre os vários cilindros de um nanotubo de paredes múltiplas atuam forças de Van der Waals, que aumentam conforme o comprimento do nanotubo (SINNOTT et al., 1999).

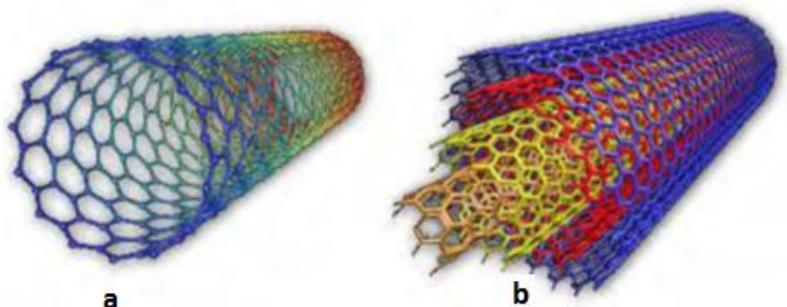


Figura 2.23 - (a) Representação esquemática de nanotubos de carbono de parede única e paredes múltiplas (b). Fonte: MORAES (2013).

Como já mencionado os NTCs são estruturas filamentosas com diâmetros nanométricos, e podem ser pensados como folhas de grafite enroladas em forma cilíndrica. Uma maneira simples de representar os Nanotubos de paredes simples é considerar uma folha de grafeno e enrolá-la até formar um cilindro. Uma folha de grafeno é constituída por átomos de carbono formando uma rede hexagonal, com ligações simples e duplas, sendo a distância entre dois átomos mais próximos da ordem de 0,14 nm. Na grafite, as ligações entre camadas de folhas de grafeno são do tipo Van der Waals, sendo a distância entre elas da ordem de 0,34 nm. Os nanotubos constituídos por uma monocamada são fechados nos seus extremos com hemisférios, supostamente de fulerenos. Os NTCPs apresentam características físicas de sólidos e, portanto, podem ser considerados como cristais e não como espécies moleculares.

As observações experimentais indicam que os diâmetros dos NTCPs variam entre 0,8 nm e 2 nm, e seus comprimentos atingem alguns micrometros (ROMERO, 2002). Os NTPM's, que são o objeto de nossos estudos, são nanotubos constituídos por duas mais camadas de cilíndricos coaxiais (IIJIMA et al, 1991). Os NTPM's geralmente possuem diâmetros entre 10 e 100 nm.

## **2.9.2 - Técnicas de caracterização**

Na caracterização dos NTC's a técnica de escolha é a microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Esta técnica mostra-se insubstituível no estudo da morfologia dos NTC, bem como na detecção de partículas metálicas incorporadas aos nanotubos. Alguns exemplos significativos são mostrados na Figura 2.24. Todavia, além da TEM outras técnicas mais rotineiras podem ser usadas para a caracterização dos NTC, como as técnicas de caracterização textural, determinação de área superficial (BET), adsorção/dessorção em temperaturas programadas (TPA/TPD) e porosimetria. Além dessas técnicas, o comportamento térmico dos NTC pode ser estudado por técnicas termogravimétricas, como TGA e DSC. É interessante notar que os NTCPM são mais estáveis em condições de altas temperaturas que os carvões amorfos e carvões ativados comumente usados como suporte na preparação de catalisadores. Essa característica diferenciada pode também ser usada na separação e purificação dos NTCPM possibilitando, inclusive, estudos quantitativos com respeito à proporção NTC/carbono não cristalino obtida nas diferentes condições experimentais de preparação (HERBST *et al.*, 2004).

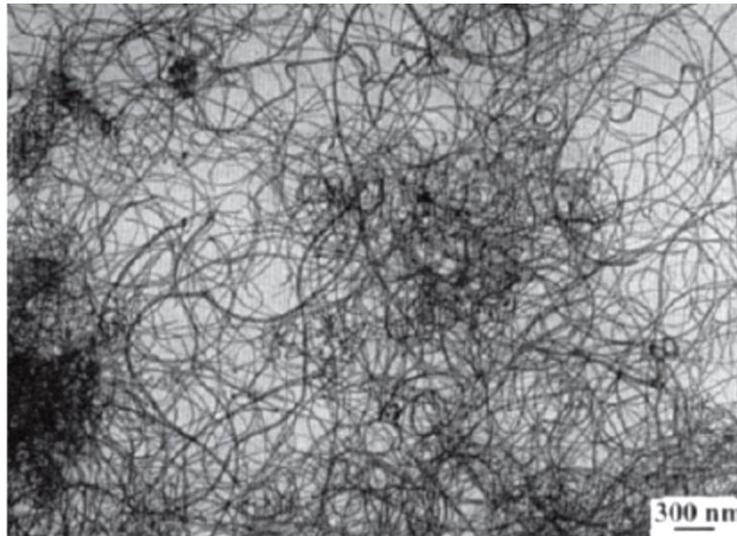


Figura 2.24 - Amostra de nanotubos de carbono reveladas por TEM. Fonte: In HERBST et al (2004).

Dentre as técnicas espectroscópicas empregadas na caracterização de fulerenos e nanotubos de carbono, a espectroscopia Raman é das mais valiosas (HERBST *et al.*, 2004) No caso dos NTC, ela possibilita a diferenciação entre nanotubos, grafite e carbono amorfo. As bandas originadas por estruturas ordenadas, relacionadas à NTC perfeitos são visualizadas em regiões bastante definidas no espectro Raman de uma amostra. Os modos vibracionais chamados de respiração radial (“radial breathing modes, RBM”) são observados em baixos números de onda (entre 100 e 300  $\text{cm}^{-1}$ ). Já os modos vibracionais chamados tangenciais são responsáveis pela chamada banda G, próxima de 1575  $\text{cm}^{-1}$ , que é associada à nanotubos perfeitos. A banda D, atribuída à presença de estruturas desordenadas, como nanotubos defeituosos e carbono não cristalino, é visualizada por volta de 1350  $\text{cm}^{-1}$  (EKLUND; HOLDEN; JISHI, 1995). Além disso, a relação entre bandas *IG* e *ID*, dada por (*ID/IG*) fornece o chamado parâmetro de qualidade dos NTC’s e reflete a proporção de nanotubos perfeitos numa determinada amostra, pois se a banda G for maior que a banda D essa relação nos mostra quantidades menores de nanotubos sem defeitos. Na Figura 2.25, são mostrados segmentos de um espectro Raman típico de uma amostra de nanotubos de carbono com alta concentração de nanotubos perfeitos uma vez que G é bem maior que D.

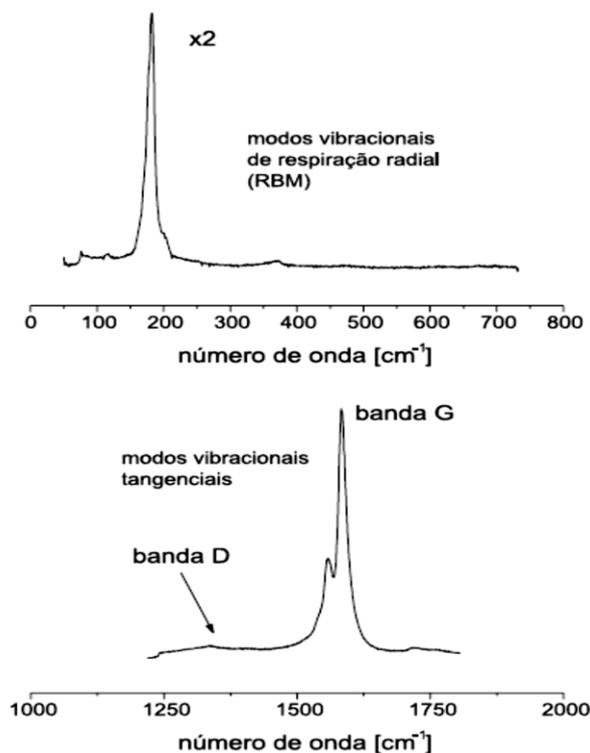


Figura 2.25 - Espectro Raman típico de uma amostra de nanotubos de carbono. As regiões usuais e as bandas G e D estão indicadas. Fonte In HERBST *et al.* (2004).

Entre outras técnicas espectroscópicas, a ressonância paramagnética eletrônica, RPE, em onda contínua ou pulsada, vem sendo usada na quantificação de defeitos, tanto intrínsecos à estrutura dos nanotubos (os chamados elétrons localizados) como extrínsecos, isto é, relacionados com a presença de carbono não cristalino (elétrons deslocalizados) (LU *et al.*, 1996). Cada um desses defeitos apresenta linhas de ressonância em campos magnéticos distintos, possibilitando sua identificação e quantificação. Todavia, a presença do catalisador metálico, mesmo em baixa proporção, limita o uso desta técnica, devido ao fenômeno da ressonância ferromagnética, que apresenta linhas muito largas no espectro de RPE. A espectroscopia de reflectância no infravermelho (IV) é uma técnica bastante difundida e bastante acessível, com resultados importantes para a caracterização de nanotubos de carbono, em especial no caso de amostras tratadas quimicamente, onde grupos funcionais podem estar ancorados em diferentes sítios, tanto internos como externos do nanotubo (KUHLMANN *et al.*, 1999). Além dessas técnicas de caracterização, a microscopia eletrônica de varredura (SEM) é comumente usada em análises prévias, na verificação dos arranjos dos

nanotubos sobre o suporte e, através da técnica de EDX, para o mapeamento dos diferentes componentes metálicos.

Devido à simplicidade da estrutura geométrica dos NTCs, a análise detalhada dos espectros Raman traz muitas informações sobre as relações de dispersão de fônon, e informações sobre o enrolamento dos NTCs (SAMSONIDZE *et al.*, 2003). Devido ao largo diâmetro dos tubos externos de NTCs de paredes múltiplas, e também ao fato de que estas estruturas contém um conjunto de NTCs com diâmetros variados, muitas das características que distinguem o espectro Raman de NTCs de paredes únicas do espectro do grafite não são evidentes em NTCs de paredes múltiplas. Por exemplo, os modos RBM associados com o pequeno diâmetro dos tubos raramente são observados em NTCs de paredes múltiplas, sendo estes detectados somente quando uma boa condição de ressonância é estabelecida. Este, entretanto, não é um resultado usual, uma vez que este sinal para tubos de diâmetro largo é normalmente muito fraco para ser observado (DRESSELHAUS *et al.*, 2005). A abertura da linha em  $G^+$  e  $G^-$  raramente ocorre para NTCs de paredes múltiplas, e quando ocorre é normalmente devido ao fato de existirem NTCs isolados na amostra ou ainda devido ao efeito de distribuição de tamanho que estes tubos apresentam. Com relação à banda G, a característica predominante em NTCs de paredes múltiplas é que esta ocorre com uma única banda com formato de linha assimétrico, próximo da frequência da banda G do grafite, em aproximadamente  $1582\text{ m}^{-1}$ . Para NTCs de paredes múltiplas isolados que contém tubos internos com pequeno diâmetro, é possível observar o efeito de múltipla abertura da banda G quase que mais claro do que para NTCs de paredes únicas.

### **2.9.3 - Espectroscopia Raman de Nanotubos de Carbono**

A espectroscopia Raman dos nanotubos de carbono tem atraído muita atenção atualmente, tanto teórica quanto experimentalmente. Teoricamente, é possível prever características morfológicas tais como diâmetro dos tubos ou suas propriedades de condução, especialmente para os NTCPs (BROW *et al.*, 2001; DRESSELHAUS *et al.*, 2004). Experimentalmente, é um poderoso método de determinar o grau de ordenamento estrutural ou a presença de contaminantes (HUANG *et al.*, 2003; PARK *et al.*, 2001). O efeito Raman é um processo de espalhamento inelástico da luz, onde:

- a) Os elétrons são excitados da banda de valência para a banda de condução absorvendo um fóton;
- b) Os elétrons (ou buracos) excitados são espalhados pela emissão ou absorção de fônons;
- c) Os elétrons relaxam para a banda de valência emitindo um fóton;

O espectro Raman é, portanto, a medida da intensidade da luz espalhada em função da frequência de deslocamento da luz espalhada. Assim sendo, a espectroscopia Raman é uma maneira acurada para obter as frequências de fônons dos materiais. Combinando estas informações com a estrutura geométrica de um cristal, pode-se então deduzir as relações de dispersão de fônons ou frequências do modo normal. O espalhamento Raman pode ocorrer por emissão de fônons ou por absorção de fônons, processos conhecidos por Stokes e anti-Stokes, respectivamente. Desde que os espectros Raman são devidos ao espalhamento inelástico da luz, não apenas fônons, mas também qualquer excitação elementar, como magnons, plasmons, etc. podem estar envolvidos nos processos em que a excitação elementar satisfaça a conservação do momento e da energia no processo de espalhamento.

A espectroscopia Raman é uma ferramenta muito poderosa na caracterização de nanotubos de carbono, pois permite uma determinação quase completa de parâmetros estruturais. tais como. Fônons ou vibrações da rede apresentam-se como uma sonda sensível da estrutura eletrônica dos NTC, devido ao acoplamento entre elétrons e fônons em condições de ressonância. A natureza eletrônica dos nanotubos, como por exemplo, o caráter metálico ou semicondutor, também pode ser obtida. Em nosso caso, utilizamos esta técnica para identificar em nossas amostras a presença de nanotubos de carbono, devido à rapidez com que a medida Raman é feita.

## **2. 10 - APLICAÇÕES DE NANOTUBOS EM OUTROS MATERIAIS**

Essa nova família de alótropos do carbono possui propriedades interessantes como alta resistência mecânica e capilaridade, além de apresentar estrutura eletrônica única, apontando para diversas aplicações no futuro. De fato, muitas aplicações

potenciais para os NTC's foram propostas, incluindo a obtenção de compósitos condutores ou de alta resistência mecânica, dispositivos para armazenamento e conversão de energia, sensores, dispositivos semicondutores em escala nanométrica, entre outras. De um ponto de vista de aplicações diretas, os NTC,s poderiam ser ainda usados como peneiras moleculares, como material para armazenamento de hidrogênio, como aditivos para materiais poliméricos e como suporte em processos catalíticos, por exemplo. Algumas dessas aplicações encontram-se atualmente em fase comercial, ao passo que outras estão ainda em fase de testes. Atualmente, o alto custo, a falta de controle sobre o processo (tipo, comprimento e diâmetro do nanotubo formado) e limitações ao processo de purificação constituem sérios obstáculos para a maioria das aplicações dos NC (HERBST *et al.* e MACÊDO, 2004). A seguir serão descritas em maior detalhe algumas aplicações dos NTC.

### **2.10.1 - Aditivos para materiais poliméricos**

As propriedades excepcionais dos nanotubos têm motivado muitas pesquisas acerca das propriedades mecânicas de compósitos à base de nanotubos. Nesse sentido, a dispersão uniforme ao longo da matriz polimérica e a otimização tanto da solubilidade nanotubo/ matriz como da adesão são parâmetros críticos. Em especial, a dispersão é um ponto crítico para o reforço de materiais poliméricos, uma vez que os NC encontram-se comumente agrupados em feixes. Todavia, existem relatos de que a adição de pequenas porcentagens de NTC a matrizes poliméricas como PVA ou PS leva a um aumento de cerca de 40% na tensão elástica e a um acréscimo de aproximadamente 25% na resistência à tração. Em outras palavras, o desempenho dos materiais compósitos de nanotubos de carbono é cerca de 10 vezes melhor que o observado para compósitos das fibras de carbono convencionais, para uma mesma carga. Um ponto que chama a atenção é o desenvolvimento de técnicas que possibilitem um 'ancoramento' efetivo dos nanotubos à matriz polimérica. Nesse sentido, as modificações químicas dos nanotubos representam uma alternativa promissora. Cabe ressaltar que seriam desejáveis estudos de modelagem e simulação das propriedades dos compósitos poliméricos à base de NTC.

### **2.10.2 - Materiais adsorventes de gases**

O desenvolvimento de sistemas para a remoção dos óxidos de nitrogênio NOx das emissões originadas pela queima de combustíveis fósseis é um tema bastante atual, principalmente por causa da questão ambiental. O principal objetivo desse tipo de pesquisa é encontrar adsorventes adequados, isto é, que possam liberar NO, seja pelo aumento da temperatura ou pela diminuição da pressão, para a conversão em N<sub>2</sub>. Nesse sentido, atualmente os materiais mais promissores são os carvões ativados e funcionalizados com grupos FeO (OH). No entanto, recentemente foi relatado na literatura que NTC possuem propriedades superiores na adsorção de NOx, especialmente em condições de baixas pressões parciais, onde os materiais convencionais apresentam desempenho pouco satisfatório (LONG, 2001).

### **2.10.3 - Aplicações biotecnológicas**

O objetivo desses estudos é a imobilização de proteínas e enzimas, etapa fundamental para o desenvolvimento de tecnologias de biosensores e biorreatores (MOSER e NAUGHTON, 2001). Com efeito, nanotubos de carbono foram utilizados para a imobilização de metalotioneína (Zn<sub>2</sub>Cd<sub>5</sub>) extraída de fígado de coelho, citocromo C (extraído de coração de cavalo) e β-lactamase, extraído de *Bacillus cereus* (DAVIS *et al.*, 1998). As amostras foram analisadas por TEM e apontam para a imobilização das proteínas no interior dos NC, na forma de monômeros, dímeros e oligômeros. Como esperado, ocorreu uma seleção por tamanho no encapsulamento das proteínas. É interessante notar que uma parcela dos nanotubos apresenta condutividade metálica, característica que em combinação com a seletividade por tamanho e com a forte interação proteína/suporte aponta para biosensores potenciais (SLOAN *et al.*, 1997).

### **2.10.4 - Super condutores**

Uma aplicação com o uso de nanotubos revolucionará a transmissão de energia elétrica. Onde cabos de nanotubos de carbono em grande dimensão levarão a energia

produzida das usinas até as cidades e casas através de cabos finos, leves e extremamente eficientes, eliminando assim a perda de energia que ocorre frequentemente nos linhões de alta tensão, isso tudo será possível pelo fato do Nanotubo de Carbono ser excelente condutor de eletricidade. Uma pesquisa feita no Centro de Engenharia de Nanoprodutos da Fundação Educacional Inaciana Padre Sabóia de Medeiros (FEI) testou um cabo de alumínio com nanotubos de carbono que aumenta a condutividade elétrica em 170 vezes e reduz as perdas de energia em até 65% em relação aos cabos de alumínio tradicionais, Alcântara (ALCÂNTARA, 2009).

### **2.10.5 - Compósitos e nanocompósitos**

Nos últimos anos, muitos esforços vêm sendo realizados na tentativa de se obter materiais compósitos. Estes materiais podem ser definidos como sendo formados por dois ou mais componentes, apresentando propriedades singulares e diferentes daquelas dos seus componentes individuais. Se ao menos uma das fases deste material apresentar-se em escala nanométrica, ele será denominado nanocompósito (GEHR e BOYD, 1996). As pesquisas envolvendo nanocompósitos estão se tornando freqüentes em várias áreas da química, uma vez que, como conseqüência do tamanho muito reduzido, os nanomateriais podem apresentar propriedades não usuais, o que acaba por conferir grande interdisciplinaridade ao assunto. Existem vários métodos de preparação de nanocompósitos, entre eles pode ser citado o método conhecido como síntese *template*. Este método consiste em se utilizar canais, lamelas ou cavidades de estruturas hospedeiras (em escala nanométrica) para realizar a síntese de um nanomaterial em seu interior. Os materiais produzidos através deste método apresentam potenciais aplicações tecnológicas em várias áreas, sendo de fundamental interesse científico na compreensão da transição entre as escalas atômico/molecular e a escala macro. (MARTIN, 1994)

### **2.10.6 - Nanotubos de carbono no Brasil**

Nos últimos anos vêm sendo realizadas atividades na área de nanotubos de carbono no Brasil. Para se ter uma idéia do desenvolvimento desta área em nosso país,

recentemente os NTC foram tema de artigo de capa da revista Ciência Hoje. Na área de síntese de NTC, entre outros grupos, destacam-se o grupo de C. A. Luengo (UNICAMP), que dispõe de reatores a plasma de grafite, adequados à produção de NCPS, o grupo de L. O. Ladeira (UFMG), que desenvolve pesquisas utilizando a técnica de CVD e o grupo de A. Zarbin (UFPR), que utiliza precursores organometálicos “single-source”. No campo da caracterização dos NC, destacam-se o grupo de M. Pimenta e A. Jório (UFMG), e os grupos de P. Corio (USP-SP), V. Lemos e J. Mendes Filho (UFC), que realizam estudos sobre as propriedades eletrônicas dos NC utilizando a espectroscopia Raman. A funcionalização dos NC vem sendo pesquisada pelo grupo de F. O. Plentz Filho (UFMG), além de outros pesquisadores que realizam estudos teóricos, como M. S. Mazzoni (UFMG), R. Mota (UFSM), R. Baierle (Unifra-RS), A. J. R. da Silva e A. Fazzio (USP). Ainda no campo teórico, mas com ênfase na chamada nanomecânica, o grupo de R. Capaz e B. Koiller (UFRJ) vem desenvolvendo interessante trabalho. Mais recentemente iniciou-se no Grupo de Materiais Condutores do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro projeto que visa a implantação de técnicas de produção, purificação e funcionalização de NC. O enfoque inicial do grupo de estudos é a utilização de sólidos ácidos como suportes para a produção de nanotubos de carbono, que serão posteriormente utilizados na fabricação de compósitos ou como componentes de pilhas a combustível. Na área de nanocompósitos em matriz metálica, o grupo de M. A. L. Reis, Materiais Nano e Micro Estruturados da Amazônia (MNMA) da UFPA, vem aplicando NTC como reforço em ligas de alumínio.

### **2.10.7 - Propriedades mecânicas dos nanotubos de carbono**

Os NTCs exibem propriedades mecânicas muito interessantes. As ligações químicas C-C em uma camada de grafeno provavelmente são as mais fortes conhecidas na natureza, portanto, é esperado que os NTCs tenham propriedades mecânicas excepcionalmente boas, com significativo potencial para aplicações em materiais compósitos. Alguns dos parâmetros importantes que caracterizam as propriedades mecânicas dos NTCs incluem medidas de constante elástica, módulo de Young, entre outras. A primeira tentativa de se determinar o módulo de Young de um NTC de paredes múltiplas foi realizada por Treacy e colaboradores (TREACY; EBBESEN; GIBSON, 1996) que mediram dentro de um microscópio eletrônico de transmissão a

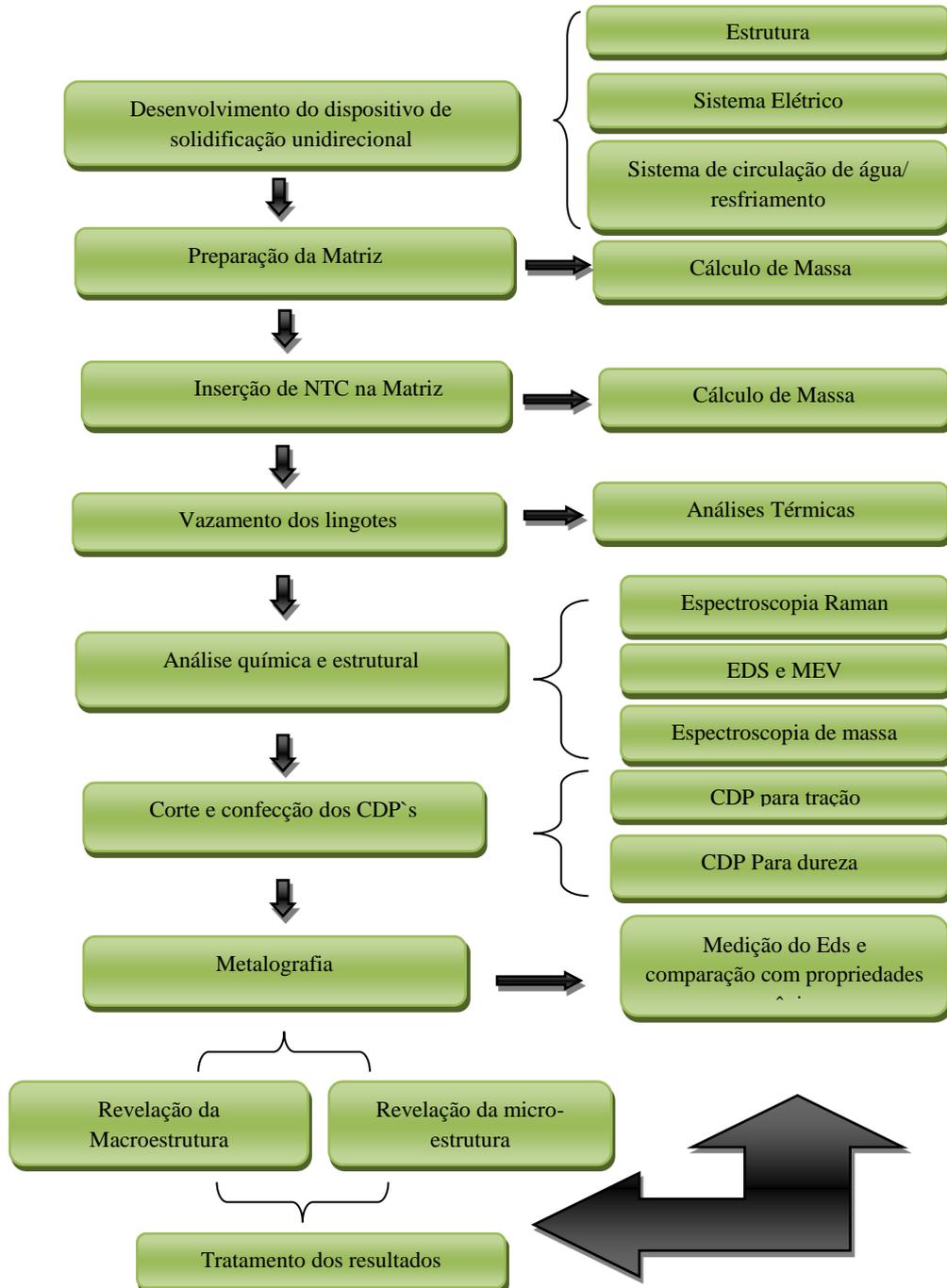
amplitude das vibrações térmicas de um único NTC. Os autores demonstraram que estas estruturas possuem um módulo de Young médio de 1 e 1,8 TPa, muito maior do que as fibras de carbono comerciais que possuem tal valor em torno de 800 GPa.

Zhu e colaboradores (ZHU et al., 1998) aplicaram altas tensões (<50 Gpa) a temperatura ambiente, usando ondas de choque, em NTCs de paredes múltiplas e notaram que estas estruturas não quebram, mas sofrem colapso. Através de demonstrações teóricas, Gao e colaboradores (GAO et al., 1998) mostraram que as propriedades mecânicas de NTCs de parede única são dependentes do diâmetro, e estimaram o módulo de Young teórico dos NTCs de aproximadamente 1 nm de diâmetro, na faixa de 0,6 - 0,7 TPa. Medidas realizadas em NTCs produzidos através de pirólise, que possuem maior quantidade de defeitos devido ao processo de fabricação, revelaram valores de módulo de Young mais baixos, uma vez que este parâmetro depende da cristalinidade e do número de defeitos na estrutura (LI et al, 2000).

## CAPÍTULO 3

### MATERIAIS E MÉTODOS

O procedimento experimental desse trabalho é mostrado basicamente conforme fluxograma apresentado na Figura 3.1.



**Figura 3.1** - Método de fabricação do material, inclusão do Nanotubo de Carbono e aplicação de uma carga, antes da fusão.

Na tabela abaixo estão inseridas informações adicionais sobre os Materiais Métodos utilizados no trabalho

### **3.1 - CONSIDERAÇÕES INICIAIS**

A Figura 3.1 ilustra esquematicamente a descrição detalhada do procedimento experimental adotado neste trabalho, desenvolvido com base em diversas etapas específicas. Assim, conforme pode ser observado em primeiro momento objetivou o projeto e a criação de um dispositivo de solidificação unidirecional horizontal, visando obter direcionalidade no fluxo de extração calor para a obtenção da geometria desejada de macroestrutura.

Foram plotados perfis experimentais de temperatura e determinados os parâmetros térmicos de solidificação de interesse. Foram aplicados procedimentos metalográficos e microscopias adequadas para permitir a caracterização macroestrutural e microestrutural dos materiais estudados e por fim os ensaios mecânicos determinam as resistências dos materiais fabricados.

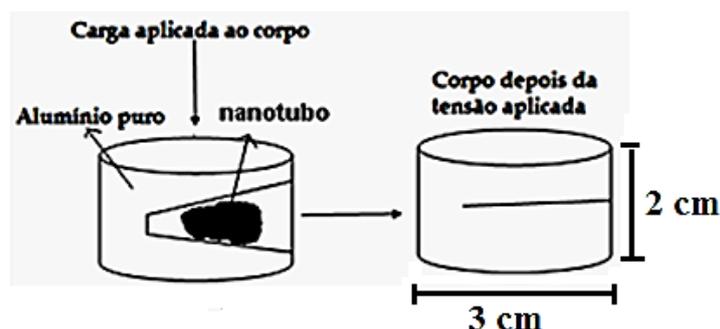
### **3.2 - ESTUDOS INICIAIS DE ALUMÍNIO REFORÇADO COM NANOTUBO DE CARBONO (NTC)**

Em primeiro momento, fez-se um pequeno estudo com objetivo de avaliar o comportamento dos NTCs na matriz de alumínio, os resultados estão apresentados no Capítulo 4. Para fabricar o material pesquisado nesse trabalho, usou-se alumínio comercialmente puro, lingote doado pela empresa Albras - Alumínio Brasileiro S.A., com aproximadamente 99,73% de pureza, atestado através de caracterização química feita em um espectrômetro de massa, disponibilizado pela Alubar Cabos S.A., localizada na cidade de Barcarena, Pará. O espectrômetro encontra-se conectado a um computador e através deste, utilizando-se de um *software* adequado, fornece a composição química do material. O Nanotubo de Carbono foi fornecido pelo grupo de pesquisa Materiais Nano e Microestruturados da Amazônia-MNMA-UFPa, sendo esse o nanotubo de paredes múltiplas. Foram primeiramente feitas duas matrizes de alumínio Níquel, uma com 1% e outra com 3% de Níquel por fundição e depois refundidas com nanotubos e em seguida feito a mistura. Os materiais estão dispostos na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1:** Materiais processados em trabalho preliminar.

Ordem	Material
1	Al-1%Ni 0,7%NTC
2	Al-3%Ni 0,7%NTC
3	Al-1,0% NTC
4	Alumínio Puro

Não houve controle da atmosfera com uso de argônio. Depois de fabricada a matriz de AlNi por fusão, foram feitos cortes que não ultrapassaram a secção transversal das pequenas peças cilíndricas de altura e diâmetro, respectivamente, de 2 e 3 cm. Depois disso, nesses cortes as peças foram abertas usando ferramentas específicas, e logo após foram inseridas as porções de Nanotubo de Carbono em matriz de alumínio puro e AlNi. A Figura 3.2, mostra como foi adicionado o nanotubo nas peças. Por conseguinte, foram inseridas na lingoteira e deslocadas ao forno.



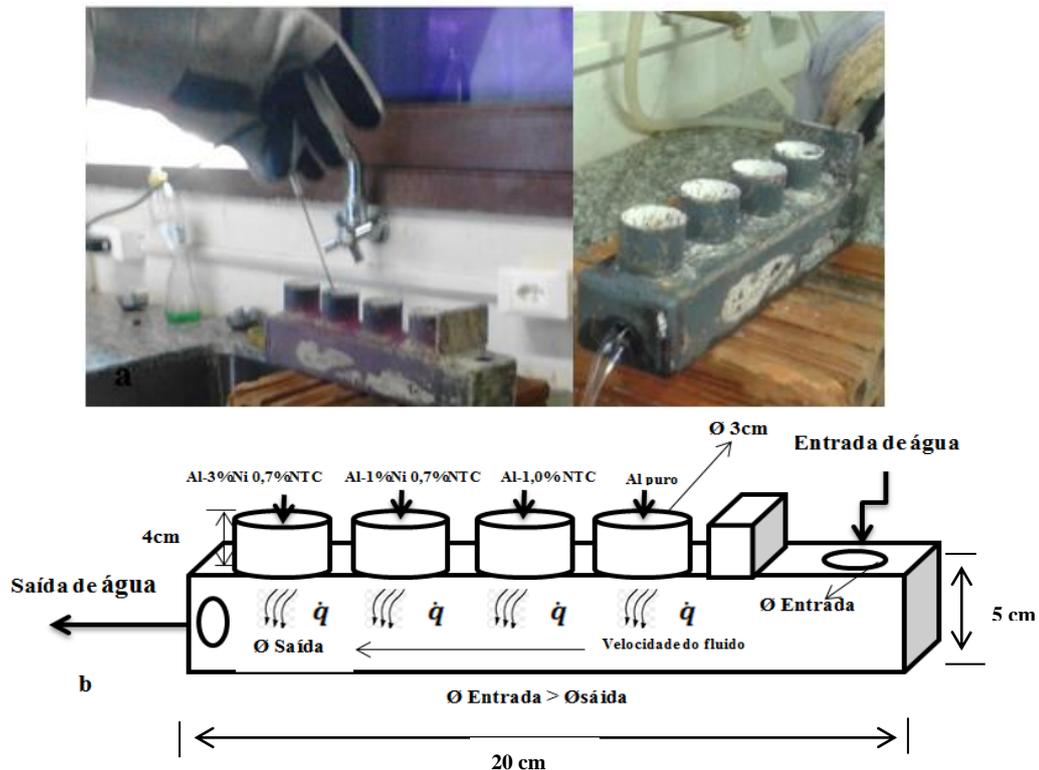
**Figura 3.2** - Método de fabricação do material, inclusão do Nanotubo de Carbono e aplicação de uma carga, antes da fusão.

### 3.3 - FUSÃO DOS MATERIAIS DE ESTUDO

Fabricou-se uma lingoteira de aço carbono, exclusiva para criar os primeiros materiais estudados nesse trabalho, Figura 3.3(a). A mesma foi fabricada de aço e possuía quatro cilindros vazados, não passantes, que foram soldados em uma base de perfil retangular, para que dentro deles fossem inseridas as peças que seriam fundidas. A lingoteira possuía um comprimento de aproximadamente 20 cm e de altura de 5 cm. Cada cilindro 4 cm de altura e 3 cm de diâmetro, dois furos laterais um para entrada e saída de água. Esse líquido escoava por dentro do perfil impondo um resfriamento brusco ao material, pois não era desejada a precipitação dos elementos da matriz de

alumínio. A Figura 3.3 (b) mostra o esquema de como se dá o processo de troca de calor entre os materiais e o fluido refrigerante.

A lingoteira foi ao forno a uma temperatura de aproximadamente 750 °C permanecendo lá até a completa fusão do material. Com um tenaz retirou-se do forno a lingoteira e o material foi agitado manualmente com uma vara metálica recoberta por alumina com o objetivo de misturar parcialmente as amostras e não contaminar o material. A lingoteira foi novamente levada ao forno e depois de 10 minutos retirada, foi executado um novo processo de agitação mecânica, com o intuito de homogeneizar completamente o material. Esse consistiu em usar um pequeno motor elétrico de 5 volts, e rotação elevada e nele acoplado um eixo de 120 mm de altura e 2 mm de diâmetro. Na extremidade do eixo foi feita uma pequena projeção radial para facilitar a mistura dos materiais. O eixo rotativo permaneceu pelo menos dez segundos agitando casa material, após isso foi ligado o sistema hidráulico com os materiais ainda em estado liquido para que o corresse a solidificação.



**Figura 3.3** - (a) Lingoteira com furos para entrada e saída de água e cilindros onde foram fundidos os materiais e esquema do funcionamento da extração de calor dos materiais (b).

### **3.4 - ENSAIO METALOGRÁFICO**

Retirou-se os pequenos lingotes de forma cilíndrica, após a completa solidificação dos materiais, os lingotes foram seccionados longitudinalmente e foram submetidos ao processo de polimento. Lixas de granulometria diversas foram usadas para o polimento das superfícies das amostras. Essas foram polidas em uma lixadeira manual, em uma sequência de granulometria variando de 80 até 600 *mesh*, diferenciando a direção de lixamento em noventa graus para cada novo lixamento, até a última lixa para conseguir uma superfície adequada para a revelação das estruturas, sem a presença de riscos. Em seguida a superfície polida foi atacada quimicamente, com uma solução aquosa ácida de 5 ml HF, 30 ml HNO<sub>3</sub>, 60 ml HCL e 5 ml H<sub>2</sub>O e revelada a macroestrutura e a microestrutura do material, essa última pode ser revelada também com 0,5% HF em água destilada.

### **3.5 - REALIZAÇÃO DO ENSAIO DE DUREZA**

A microdureza pode fornecer dados importantes sobre a resistência de um material, para quantificar essa propriedade, foi lançado mão de um microdurômetro marca Digital Metallic Vickers Hardness TH-710, pertencente ao curso técnico em mecânica do Instituto Federal de Educação, ciência e Tecnologia do Estado do Pará-IFPa- Campus Marabá Industrial. A amostra foi preparada e colocada na base de sustentação do microdurômetro, a carga de ensaio selecionada, 1 kgf, e o tempo de 10 segundos, então aplicada sobre a área de medição de acordo com a norma do ensaio, feitos sobre mesmas condições para todos os materiais ensaiados. Foram realizadas cinco penetrações em cada corpo de prova em pontos aleatórios da superfície do material. Depois das medições das diagonais os dados foram coletados e disposto em uma tabela para análise da resistência dos materiais.

### **3.6 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA RAMAN**

A caracterização micrográfica foi realizada usando um microscópio eletrônico de varredura TM 3000 tabletop microscope. O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação. A técnica

utilizada para verificar a existência dos nanotubos de carbono na matriz metálica foi espectroscopia Raman. Esta técnica é aplicada diretamente sobre a amostra, baseada na luz, monocromática e de determinada frequência, espalhada ao incidir sobre o material a ser estudado. Os espectros Raman foram registrados utilizando um espectrômetro Jobin Yvon T64000, acoplado a um microscópio, através de geometria de retroespalhamento com resolução de  $2 \text{ cm}^{-1}$ . A Figura 3.4 (a) e (b), mostram os equipamentos utilizados.

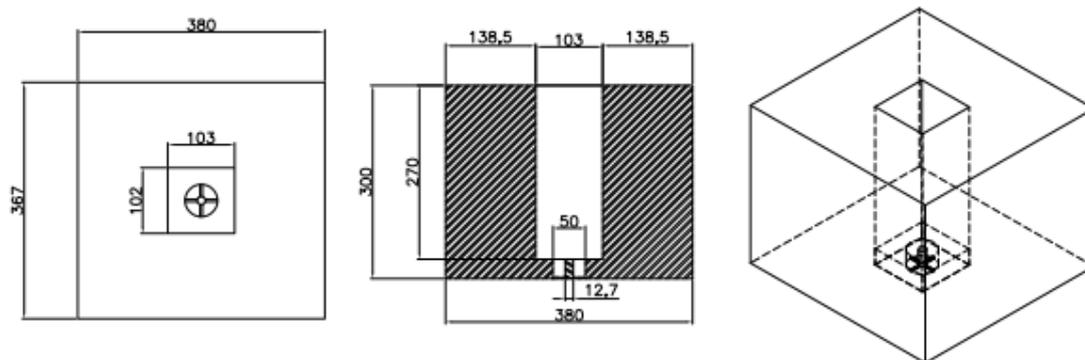


**Figura 3.4** - (a) Microscópio Eletrônico de Varredura TM 300; (b) Espectrômetro Jobin Yvon T6400.

### **3.7 - DISPOSITIVO DE SOLIDIFICAÇÃO UNIDIRECIONAL**

#### **3.7.1- Estrutura e funcionamento**

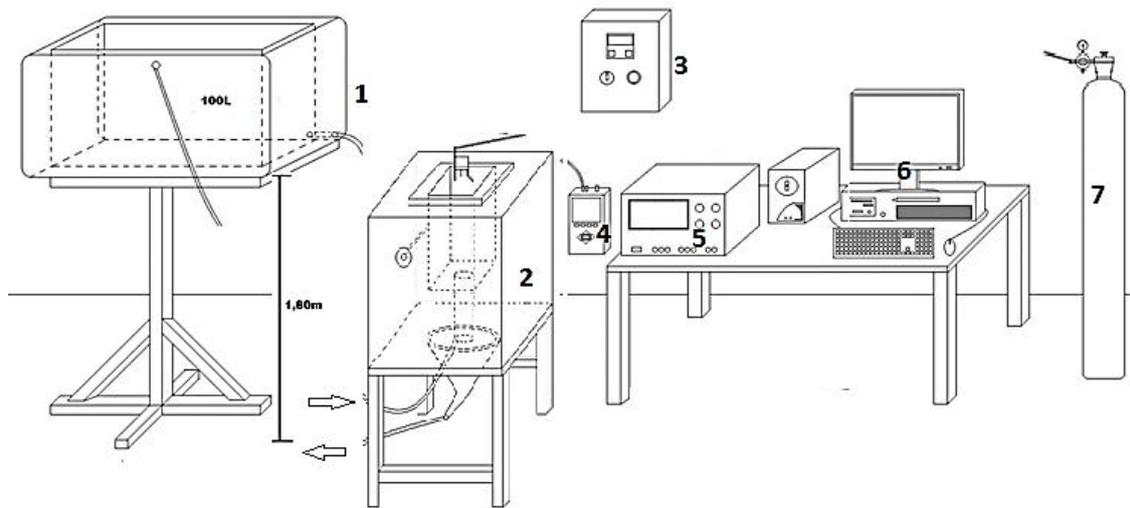
O dispositivo foi fabricado utilizando-se cimento e tijolos refratários que suportam altas temperaturas e tendem a apresentar baixa condutividade térmica. Foi feita uma base um suporte de barras de ferro com rodízios adaptadas para transportá-lo se tal situação exigir. As suas dimensões são: 380 mm de comprimento, 300 mm de altura e 367 mm de largura. O forno contém um orifício retangular no seu centro, com as dimensões de 103 mm de largura, 102 mm de comprimento e 270 mm de profundidade, onde é colocado a lingoteira e os resistores. O que pode ser mais bem visualizado na Figura 3.5.



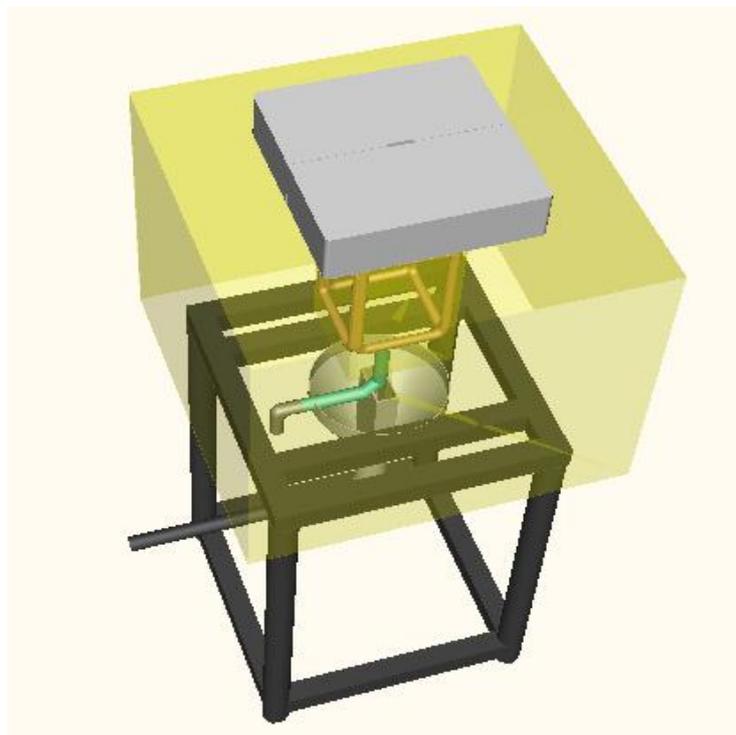
**Figura 3.5** - Vistas superior, seção lateral e perspectiva isométrica do dispositivo de solidificação.

O dispositivo utiliza-se de princípios físicos em seu funcionamento desde as bases de aquecimento até a de resfriamento. O sistema de aquecimento do dispositivo e compostos por quatro resistências de 400 W a 220 V. A etapa de aquecimento exige aproximadamente 1 (uma) hora para se atingir a temperatura de 700°C. Desta forma, o dispositivo atinge uma temperatura interna em sua câmara o suficiente para manter no estado líquido materiais específicos (com pontos de fusão abaixo de 800°C), que se situem dentro da lingoteira de fusão. O Reservatório possui capacidade 100 L de água que provoca a solidificação forçada do material. O mesmo é suspenso por um suporte feito de barras de ferro com uma altura de 1,80 m.

A água circula até a interface metal/molde pela ação da gravidade, através da mangueira de ligação do reservatório ao dispositivo e depois do contato a princípio em forma de vapor e depois líquido segue para outra região onde será descartada para o ambiente conforme Figura 3.6. A vazão máxima do sistema de resfriamento é em média de 14 L/min, estando o reservatório completamente preenchido pela água, mas é possível variar a velocidade do líquido, por isso o sistema pode ter taxa de resfriamento controlada. O teste de vazão foi feito com uma proveta de 2 litros retirando uma média de 5 medições. A Figura 3.7 exhibe o desenho em três dimensões do forno, podendo-se visualizar as resistências, o sistema de refrigeração com as tubulações de entrada (superior) e saída (inferior) de água e a tampa bipartida, responsável pelo isolamento térmico superior e passagem dos termopares para medição de temperatura da liga já fundida.



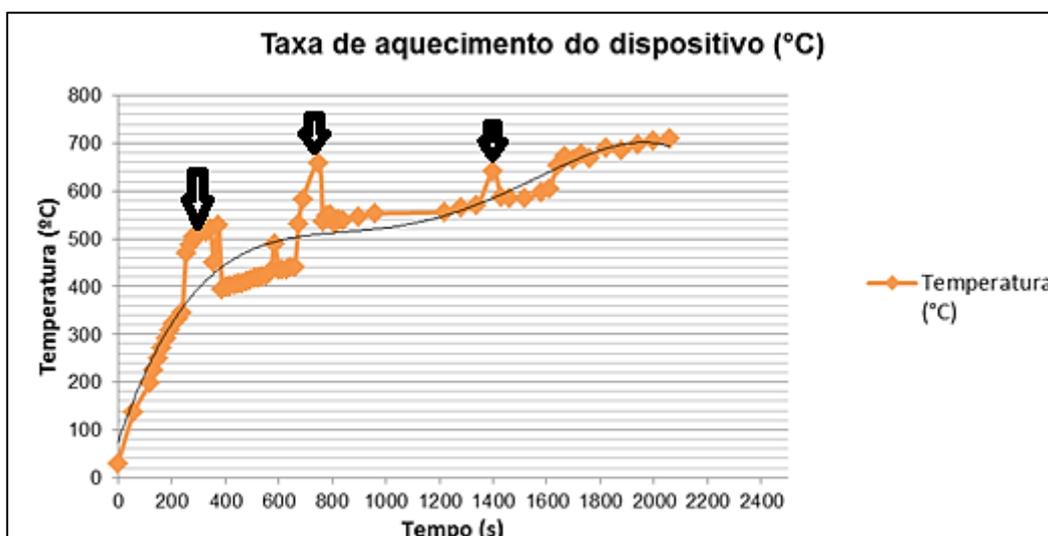
**Figura 3.6** - Elementos constituintes básicos de todo sistema de resfriamento e de aquisição de dados térmicos: Reservatório de água (1); dispositivo de solidificação (2); Indicador de temperatura do dispositivo (3); coletor de dados térmicos pelos termopares (4); fonte de alimentação do coletor de dados térmicos (5); Computador receptor dos dados do coletor para análise (6); cilindro de argônio(7).



**Figura 3.7** - Desenho em três dimensões do forno mostrando as resistências elétricas e o sistema de refrigeração.

Foi possível caracterizar a curva de aquecimento do dispositivo plotando a curva de aquecimento do forno, dessa maneira fica interessante prever em quanto tempo o instrumento está apto a fundir ou receber algum material líquido para solidificar. Os picos de pontos mais distantes da curva de tendência podem estar relacionados à umidade

contida no material que foi usado para a fabricação, uma vez que não havia aquecido até a completa evaporação da água com que foi adicionada a massa refrataria. A curva é mostrada na Figura 3.8.



**Figura 3.8** - Curva de aquecimento do dispositivo de solidificação.

É de suma importância levantar todas as variáveis do dispositivo, principalmente pressão e vazão do líquido de arrefecimento, pois elas influenciam diretamente na qualidade da propriedade mecânica dos materiais solidificados. Na Tabela 3.2 contém os dados do sistema, onde alguns foram calculados e outros coletados experimentalmente.

**Tabela 3.2:** Variáveis do sistema de solidificação unidirecional

<b>Vazão de H<sub>2</sub>O</b>	14 l/min
<b>Vazão de Argônio</b>	6 l/min
<b>Pressão na base da lingoteira</b>	17,658 kPa
<b>Potência total do sistema de aquecimento</b>	1600 W
<b>Tensão</b>	220 V

### 3.8 - ELABORAÇÃO DAS LIGAS DE ESTUDO

Para a obtenção das ligas estudadas neste trabalho foram utilizados alumínio (Al) e Níquel (Ni) comercialmente puros, com aproximadamente 99,73% de pureza

para o alumínio, atestado através de caracterização química feita em um espectrômetro de massa, disponibilizado pela Alubar Cabos S.A., localizada na cidade de Barcarena, Pará. O espectrômetro encontra-se conectado a um computador e através deste, utilizando-se de um *software* adequado, fornece a composição química do material. Para a análise química da matriz de Al-2%Ni, foi retirada uma amostra da liga produzida experimentalmente e analisada no espectrômetro de massa do Grupo de pesquisa em Materiais Metálicos, LCAM - UFPA, o que permitiu medir a porcentagem de Níquel na matriz do nanocompósito. A Figura 3.9 apresenta os dados fornecidos pelo espectrômetro para a matriz.



	Ni	Ti	Be	Ca	Li	Pb	Sn	Sr
1	2.01	0.0165	< 0.0001	0.0097	0.0001	0.0018	< 0.0005	0.0002
2	1.99	0.0212	< 0.0001	0.0141	0.0002	0.0030	< 0.0005	0.0004
3	2.02	0.0166	< 0.0001	0.0070	0.0001	0.0019	< 0.0005	0.0002
<b>Média</b>	<b>2.01</b>	<b>0.0181</b>	<b>&lt; 0.0001</b>	<b>0.0103</b>	<b>0.0002</b>	<b>0.0022</b>	<b>&lt; 0.0005</b>	<b>0.0003</b>
		Na	Bi	Zr	B	Ga	Cd	Co
1	0.0197	0.0040	0.0014	0.0029	0.0017	0.0206	0.0046	0.0016
2	0.0223	0.0091	0.0010	0.0041	0.0012	0.0237	0.0046	0.0019
3	0.0179	0.0046	0.0018	0.0031	0.0014	0.0208	0.0047	0.0014
<b>Média</b>	<b>0.0200</b>	<b>0.0059</b>	<b>0.0014</b>	<b>0.0034</b>	<b>0.0014</b>	<b>0.0217</b>	<b>0.0046</b>	<b>0.0016</b>
	Ag	Hg	In	Sb	P	As	Ce	La
1	0.0012	0.0046	0.0047	< 0.0050	0.0055	0.0217	< 0.0010	0.0037
2	0.0016	0.0040	0.0123	0.0658	0.0068	0.0280	< 0.0010	0.0055
3	0.0015	0.0040	0.0051	0.0580	0.0051	0.0230	< 0.0010	0.0034
<b>Média</b>	<b>0.0015</b>	<b>0.0042</b>	<b>0.0074</b>	<b>0.0412</b>	<b>0.0058</b>	<b>0.0242</b>	<b>&lt; 0.0010</b>	<b>0.0042</b>
Ort / town	Datum / date	Prüfer / tester	Sachverständiger / engineer					
	20/02/2015							

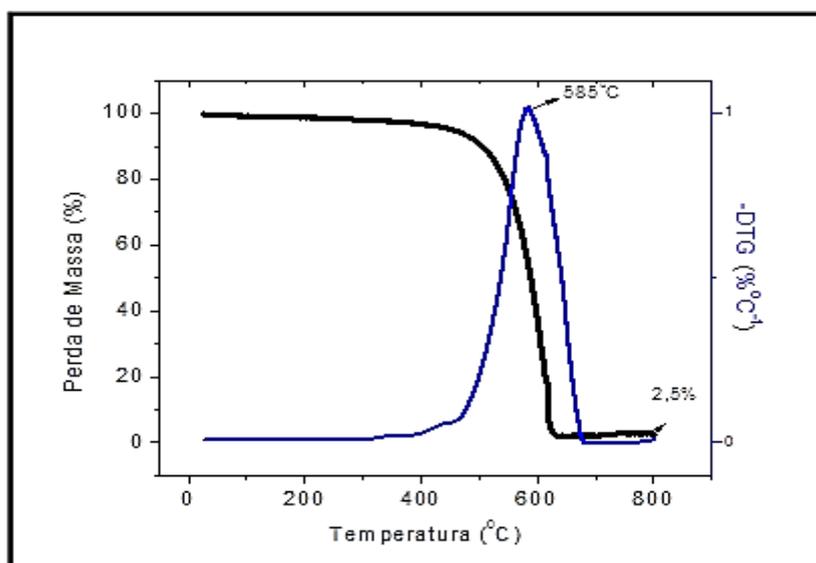
**Figura 3.9** - Composição química % em peso da matriz de AlNi por espectroscopia de massa.

Os Nanotubos de carbono de paredes múltiplas via CVD, informações de características químicas, estruturais e comportamento diante de temperaturas elevadas

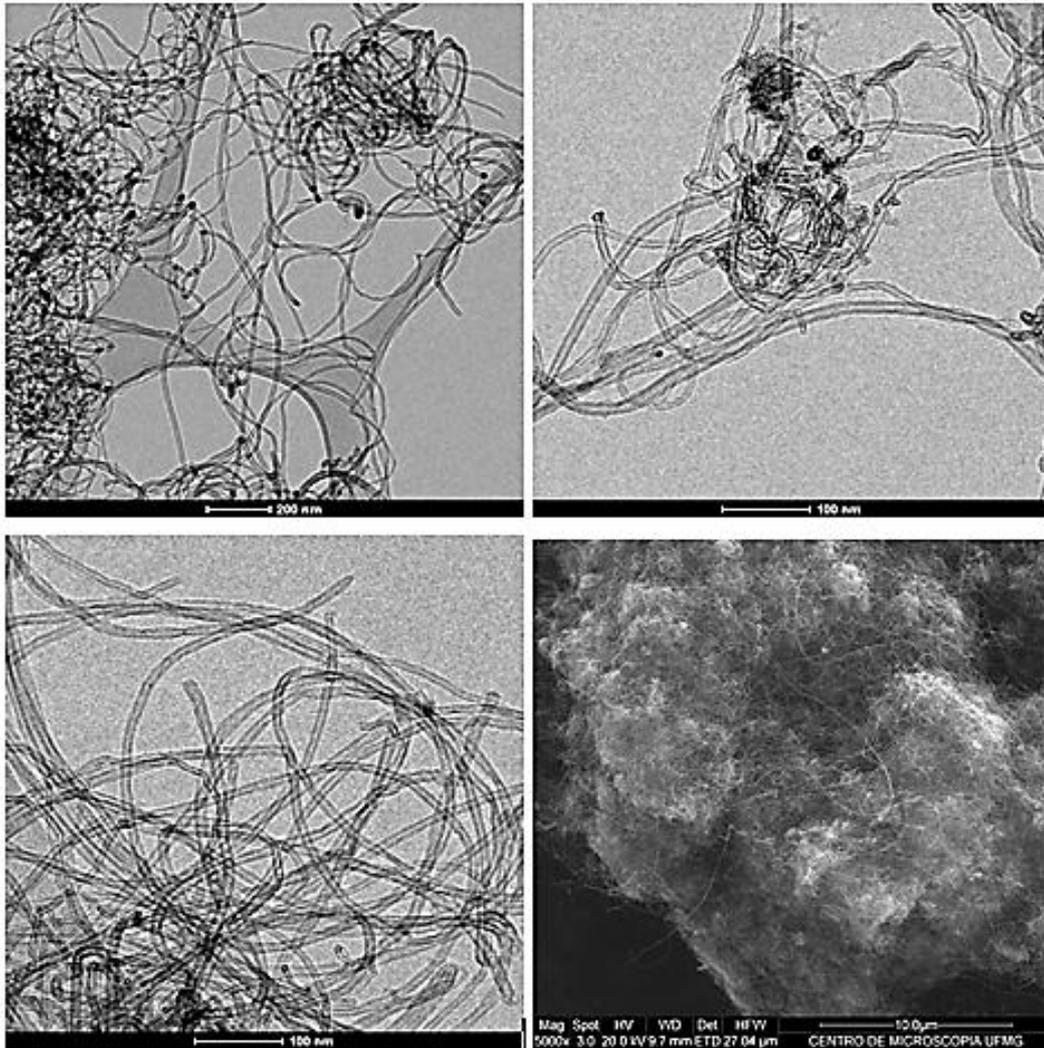
são apresentados na Figura 3.10 , foram cedidos pelo Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG. Tais nanotubos apresentam as seguintes características descritas na Tabela 3.3. A Figura 3.11 é uma imagem de microscopia eletrônica de varredura que mostra o arranjo físico dos NTC.

**Tabela 3.3:** Características dos Nonotubos de Carbono.

<b>Pureza de Nanotubos</b>	93%
<b>Outras estruturas de carbono</b>	2%
<b>Contaminantes</b>	< 5% de Pó catalisador (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – Co – Fe).
<b>Diâmetro Externo</b>	Entre 08 nm e 25 nm. 99% dos Tubos
<b>Comprimento dos Tubos Estimados</b>	Entre 5µm e 30 µm.
<b>Produção</b>	TÉCNICA DE DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE VAPOR



**Figura 3.10** - Análises de TG e DTG dos NTCPM.



**Figura 3.11** - Imagens de MEV dos NTCPM.

Com uma máquina serra fita marca modelo MANDRODE- MR- 122 , foram cortados e com torno mecânico usinados pequenos lingotes de seção circular com dimensões de aproximadamente 10 cm de comprimento e 2,4 cm de diâmetro, Figura 3.12. Os notubos apresentam uma densidade muito pequena e podem perder parede, se expostos à alta temperatura e gases do ambiente, portanto no momento da fundição precisam está acomodados dentro dos lingotes, para isso foram feitos na parte central desses pequenos lingotes, furos cilíndricos para que os NTC's fossem depositados e feitos os cálculos de massa e depois fechados com alumínio. As massas dos materiais foram medidas em uma balança analítica Marca AAKER – BEL. Luvas foram usadas para evitar o contato do Nanotubo com a pele e máscaras de proteção facial, para impedir que fios de nanotubos fossem introduzidos nas vias respiratórias.



**Figura 3.12** - Corte e Usinagem e inserção do Nanotubo de Carbono no interior da liga Al-2%Ni.

### 3.9 - FUNDIÇÃO E VAZAMENTO DO MATERIAL

Depois de executados os cálculos de massa, os lingotes com nanotubos de carbono foram levados dentro de um cadinho de aço revestido com alumina a um forno mufla a uma temperatura de  $750^{\circ}\text{C}$  até a completa fusão do alumínio. A alumina foi usada como revestimento para proteger o material, da possível entrada de ferro na matriz. A homogeneização do material foi feita por uma haste oca de cobre revestida de alumina, para não existir o contato entre o cobre e alumínio. Por essa haste passava argônio objetivando facilitar a mistura e evitar defeitos no material, causados por gases da atmosfera, além disso, depositar esse gás na câmara do forno, para tornar a atmosfera menos concentrada de  $\text{O}_2$  e outros agentes gasosos, Figura 3.13. O processo de homogeneização aconteceu com uma vazão de 14 l/min. Todo o processo era feito com agilidade com intuito de não deixar o nanotubo perder massa. Rapidamente o cadinho voltava ao forno depois da segunda agitação a massa de alumínio líquido era direcionada a lingoteira, que se encontrava dentro do dispositivo de solidificação.



**Figura 3.13** - Processo de fundição e homogeneização do material.

Devido às dificuldades apresentadas para fazer diretamente a vazão do material fundido no interior da lingoteira, foi desenvolvido um instrumento que possibilitava o direcionamento do material fluido para o interior da mesma. Figura 3.14.



**Figura 3.14** - Inserção do material fundido dentro do dispositivo de solidificação unidirecional com auxílio do instrumento de direcionamento de fluido.

Posteriormente a todo esse processo, a câmara de aquecimento do dispositivo era fechada. Dai em diante o sistema de refrigeração era acionado pela válvula de controle de fluxo de água e acontecia a solidificação unidirecional. A temperatura de acionamento do sistema hidráulico era de aproximadamente 700 °C. Os dados térmicos eram coletados por quatro termopares tipo K. Estes acoplados na lingoteira tinham contato com o material durante o processo de solidificação, Figura 3.15. As ponta dos termopares tinham alturas específicas em relação à base da lingoteira, 5, 15,25 e 35 mm respectivamente, esse arranjo permitiu calcular as variáveis térmicas de solidificação. Um almemo 2890-9 ahlborn, Figura 3.16, coletou os dados que foram expressos em pontos pelo *Software* AMR-Control os mesmos foram tratados em programa específico e a curva de resfriamento foi plotada.



**Figura 3.15** -Termopares acoplados na material solidificado para retirada de dados térmicos.



**Figura 3.16** - Almemo, equipamento de coleta de dados térmicos.

A Figura 3.17, apresenta todos o aparato usado para a fabricação dos materiais: O forno mufla, o cilindro de gás argônio, o dispositivo de solidificação bem como o transdutor de temperatura interna do mesmo, almemo e o computador para aquisição dos dados térmicos.



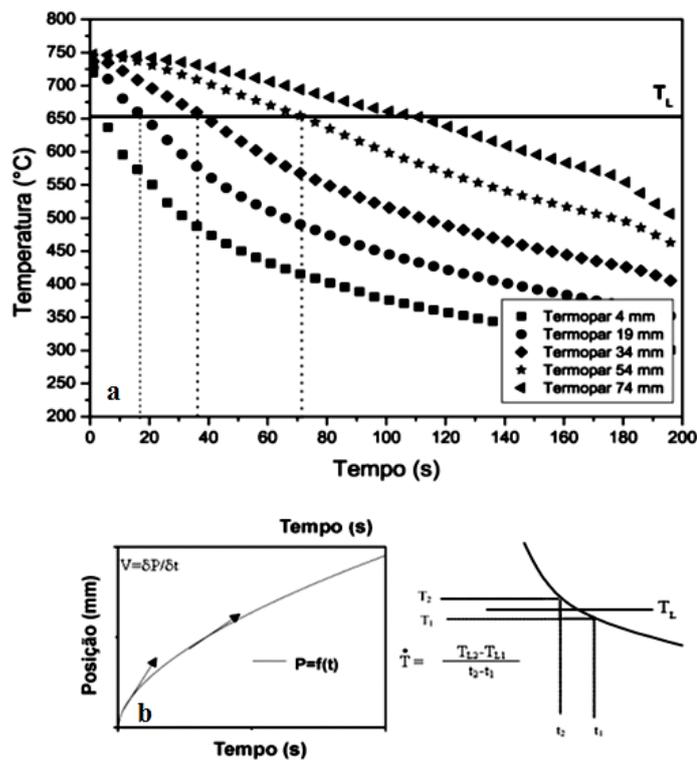
**Figura 3.17** - Dispositivo de solidificação unidirecional com sistemas de aquisição de dados térmicos.

### **3.10 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA DETERMINAÇÃO DAS VARIÁVEIS TÉRMICAS DE SOLIDIFICAÇÃO ( $V_L$ , $T_R$ e $G_L$ ).**

Durante a solidificação dos materiais as temperaturas foram monitoradas por termopares conectados a um registrador de dados interligado a um computador. O monitoramento do processo possibilitou a obtenção de curvas experimentais da variação de temperatura em função do tempo. As posições dos termopares no interior do molde foram estabelecidas em 5, 15, 25 e 35 mm, como já mencionado, em relação à base da lingoteira, o que possibilitou o acompanhamento da extração do fluxo de calor unidirecional vertical ascendente.

A velocidade experimental da isoterma *liquidus* ( $V_L$ ) de cada liga, que corresponde à velocidade de avanço da ponta das dendritas (GARCIA, 2007 e COSTA, 2008; SANTOS, 2006 ; CANTÉ, 2009), foi determinada a partir da derivada da função  $P = f(t)$ , onde  $P$  é a posição da isoterma e  $t$  é o tempo de deslocamento da mesma, obtida para os materiais em estudo, ou seja,  $V_L = dP/dt$ . A função  $P = f(t)$  foi definida experimentalmente pela interseção da reta da temperatura *liquidus* ( $T_L$ ) da liga com o perfil térmico correspondente à posição de cada termopar, isto é, a partir da  $T_L$  da liga é

traçada uma reta paralela ao eixo do tempo indicado no gráfico que representa os perfis térmicos. Por meio da interseção da reta proveniente da  $T_L$  com o perfil térmico de cada termopar, determina-se o tempo correspondente à posição do termopar, evidenciado como apresentado na Figura 3.18 (a), que pode ser definido como sendo o tempo de passagem da isoterma *liquidus* em cada posição dos termopares. Os resultados dos pares ordenados (P,t) obtidos a partir do procedimento em questão possibilita que seja plotado um gráfico experimental da posição da isoterma *liquidus* em função do tempo. As respectivas taxas de resfriamento ( $\dot{T}$ ) das ligas estudadas foram obtidas experimentalmente, a partir das interseções das retas de cada temperatura *liquidus* ( $T_L$ ) com os perfis térmicos em cada posição dos termopares, por intermédio do resultado da leitura direta do quociente das temperaturas imediatamente antes e depois da  $T_L$  e dos tempos correspondentes, isto é,  $dT_R = dT/dt$ , Figura 3.18 (b), Procedimento semelhante foi utilizado por OKAMOTO e KISHITAKE (1975). Os gradientes térmicos ( $G_L$ ) são obtidos a partir dos valores experimentais das velocidades e das taxas de resfriamento, calculadas pela relação  $\dot{T} = G_L V_L$ .

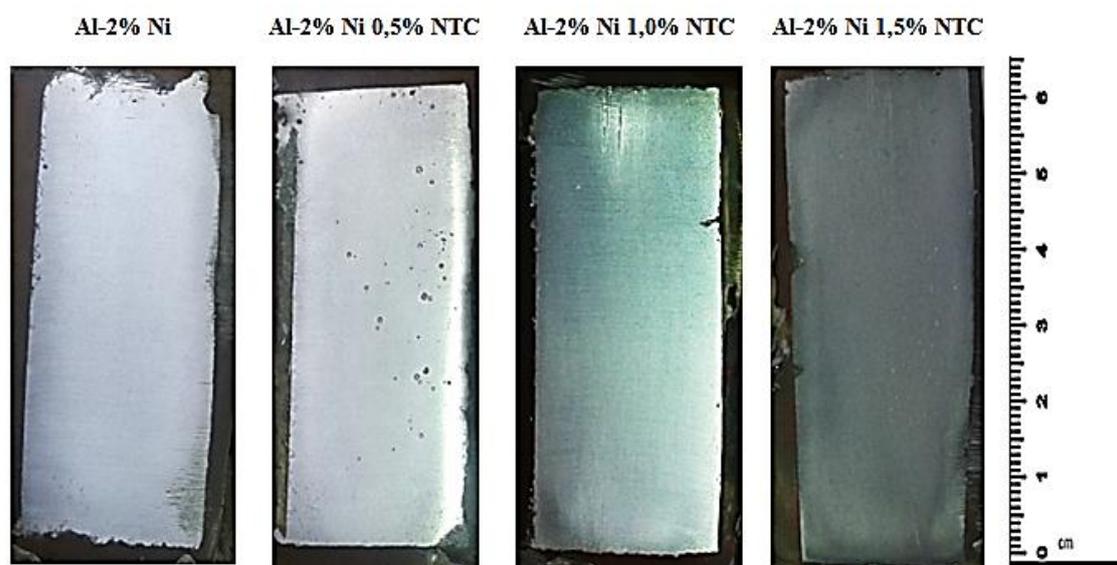


**Figura 3.18** - (a) Interseção da reta proveniente da  $T_L$  com o perfil térmico de cada termopar, determinação do tempo correspondente à posição do termopar (b) cálculo da taxa de resfriamento a partir das temperaturas antes e após a  $T_L$ . Fonte: CANTÉ (2009).

### 3.11 - PROCEDIMENTO METALOGRAFICO: MACROESTRUTURAS

Após a solidificação vertical ascendente os lingotes foram seccionados longitudinalmente em seis secções, uma foi embutida em resina acrílica para se caracterizar a geometria e direcionamento dos grãos em cada material processado. Os copos de prova originados foram embutidos, Figura 3.19, e lixados em uma lixadeira metalográfica politriz PL02 E, em uma sequência de lixas de granulometria variando de 100 até 600 *mesh*, mudando a direção de lixamento em noventa graus para cada novo lixamento até a última lixa de modo a se conseguir uma superfície espelhada sem a presença de riscos propicia ao ataque químico.

Em seguida a superfície polida foi exposta a um processo de secagem com um secador manual, para que a água do processo de polimento não interferisse na qualidade do reagente e compromettesse o ataque químico. As peças foram atacadas quimicamente, por passagem do reagente na superfície do material com uma solução aquosa de 5 ml HF, 30 ml HNO<sub>3</sub>, 60 ml HCl e 5 ml H<sub>2</sub>O ( Poulton), preparada no laboratório de química do IFPA/ Campus Belém, até a completa revelação da macroestrutura, Figura 3.20. O ataque foi executado por um tempo de aproximadamente dez segundos, e quando revelada a estrutura de solidificação a peça foi lavada a água corrente e submetida ao processo de secagem.



**Figura 3.19** - Corpos de prova, embutidos , polidos para ataque químico e revelação da macroestrutura.



**Figura 3.20** - Etapas de tratamento da superfície do material para a revelação da macroestrutura.

### 3.12 - PROCEDIMENTO METALOGRAFICO: MICROESTRUTURA

Posterior aos cortes e a revelação das macroestruturas, as amostras foram identificadas com a posição da superfície a ser analisada em relação à interface metal/molde e foram chamadas de posições P1, P2, P3, P4 e P5. As peças das ligas foram retiradas seccionadas em direção paralela ao fluxo de calor e embutidas em resina acrílica com baixa temperatura de cura (temperatura ambiente). As amostras embutidas foram polidas sequencialmente por lixas de granulometria 100, 220, 320, 400, 600, 1200, 1500 e alumina metalográficas, em lixadeiras rotativas, politrizes. A revelação das microestruturas ocorreu a passagem de solução aquosa de 0,5% HF (ácido fluorídrico) por um tempo entre 10 a 20 segundos na amostra. Em seguida, foram

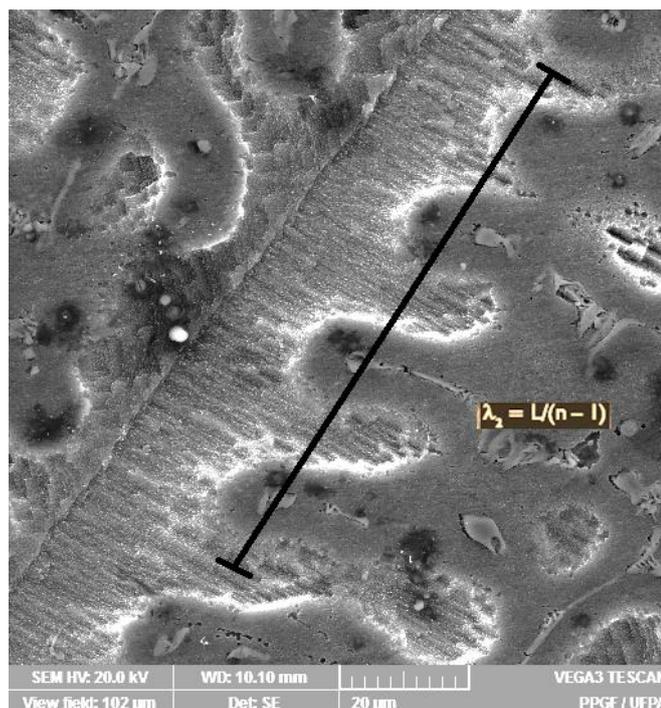
realizadas análises microscópicas com auxílio do sistema de processamento de imagens, microscópio Nikon eclipse LV 159, Figura 3.21.



**Figura 3.21** - Microscópio óptico, ferramenta utilizada para obtenção das imagens das microestruturas, Al-2% Ni 1,5 NTC.

### 3.13 - PROCEDIMENTO METALOGRÁFICO: MICROESTRUTURA

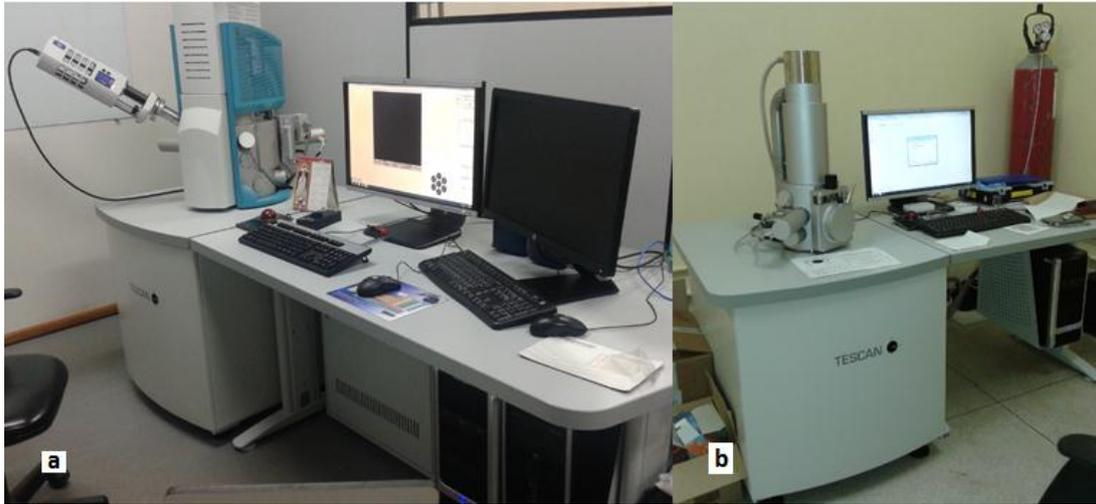
Os espaçamentos dendríticos secundários,  $\lambda_2$ , foram medidos sobre a secção longitudinal (paralela à direção de extração de calor), conforme esquema da Figura 3.22. O procedimento utilizado foi o proposto por MCCARTNEY E HUNT (1981), que se baseia em calcular o valor de  $\lambda_2$  (distância entre cada braços secundários) pela média das distâncias entres todos os braços secundários (L) adjacentes, n é o numero de braços contemplados por L. Logo depois de retiradas as imagens em microscopia óptica foram realizadas em média de 20 a 30 medidas para cada região considerada utilizando a ferramenta computacional, *software* Motic images Plus2.0.



**Figura 3.22** - Esquema representativo da técnica utilizada para quantificar os espaçamentos dendríticos secundários de uma amostra de uma região P do lingote.

### 3.14 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Uma parte micrografica foi realizada usando três microscópios, um microscópio eletrônico de varredura TM 3000 tabletop microscope, pertencente ao PRODERNA-UFPA. Esse microscópio eletrônico de varredura (MEV) pode produzir imagens de alta magnificação, mas não foi capaz de verificar a existência de nanotubos na matriz metálica. Para atingir esse objetivo foram usados microscópios de maior resolução. Um pertence ao departamento de Física da UFPA, Grupo de Estudos em Materiais, Microscópio Eletrônico de Varredura (VEGA3, TESCAN) Figura 3.23(b) e o outro ao Instituto Federal do Pará que tem como especificação: Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), modelo VEGA 3 SBU da TESCAN e sistemas de micro-análise – EDS, modelo AZTec Energy – X-Act, resolução 129eV, marca Oxford. Figura 3.23 (a), este ultimo tem acoplado EDS capaz de avaliar e mapear a composição química e estrutural de materiais.



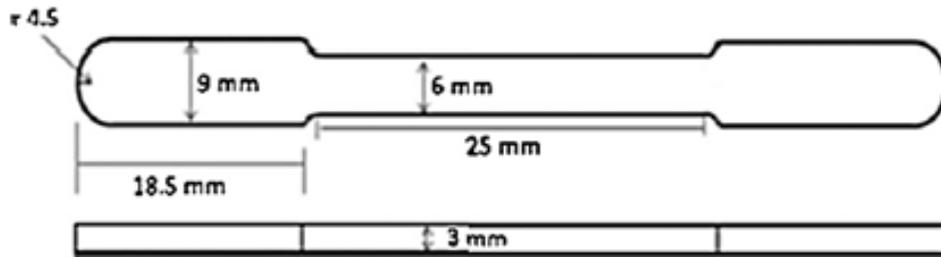
**Figura 3.23** - Microscópios Eletrônicos de Varredura usados para análise microscópica de Varredura e Eds, (a) IFPa/ (b) UFPA.

### **3.15 - PROCEDIMENTOS PARA A FABRICAÇÃO DOS CDP'S E ENSAIO DE TRAÇÃO**

Com o objetivo de caracterizar mecanicamente os materiais, fabricados nesse trabalho, em específico o limite de resistência a tração, foram fabricados vinte e cinco pequenos corpos de prova (CDP), sendo cinco CDP's para cada material diferente, Al comercialmente puro, Al-2%Ni; Al-2%Ni0,5%NTC; Al-2%Ni1,0% NTC e Al-2%Ni1,5%NTC. Os lingotes foram seccionados longitudinalmente e feita lâminas nas quais foram desenhados os CDP's e em seguida desbastadas, tomando a forma do desenho do modelo da Figura 3.24. Cada corpo de prova era marcado com uma numeração de acordo com a Tabela 3.4. Foi usada para a caracterização uma máquina universal WDW-10EIII com velocidade de ensaio foi 0,2 mm/s e os dados captados por um *software* com resultados revelados para a confecção dos gráficos e análise das propriedades. A Figura 3.25 é uma imagem da máquina usada durante o ensaio de tração realizada no momento do ensaio.

**Tabela 3.4:** Organização dos CDP's utilizados para o ensaio de tração.

Material	Corpos de prova				
Al puro	1	2	3	4	5
Al-2% Ni	6	7	8	9	10
Al-2%Ni 0,5% NTC	11	22	13	14	15
Al-2% Ni 1,0% NTC	16	17	18	19	20
Al-2% Ni 1,5% NTC	21	22	23	24	25



**Figura 3.24** - Dimensões e geometria dos corpos de prova usados no ensaio de tração. Fonte: SIMOES et al., (2014).



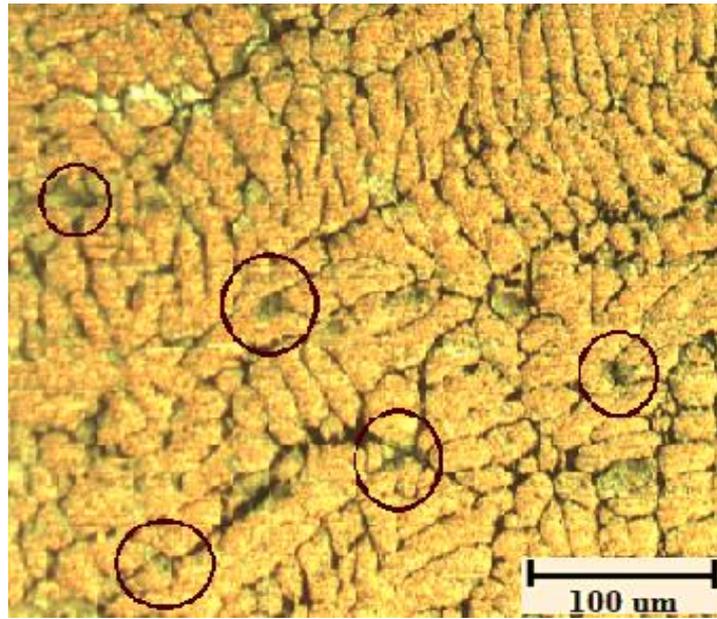
**Figura 3.25**- Máquina de ensaio universal de tração, momento do ensaio do corpo de prova.

### 3.16 - PROCEDIMENTOS PARA A FABRICAÇÃO DOS CDP'S E ENSAIOS DE MICRODUREZA

A partir da retirada dos lingotes foram feitos os tratamentos metalográficos para verificar a direcionalidade dos grãos, esse procedimento antes do ensaio era de fundamental importância uma vez que se o vazamento e posterior solidificação não tivessem sido corretos não seria descartado o ensaio de microdureza. Para realizar as medidas de microdureza foi utilizado um microdurômetro marca Digital Metallic Vickers Hardness TH-710, pertencente ao curso técnico em mecânica do Instituto Federal de Educação, ciência e Tecnologia do Pará-IFPa- Campus Marabá Industrial, Figura 3.26. A carga de ensaio selecionada, 1 kgf, foi aplicada sobre a área de medição pelo tempo de 10 segundos. Foram realizadas no mínimo de cinco indentações para regiões diferentes em relação à base do lingote. O ensaio foi realizado no próprio lingote já atacado quimicamente. As regiões estavam cerca de 5,15, 25, 35 e 45 mm da interface molde/lingote de extração de calor. A Figura 3.27, revela a geometria losangular da endentação após a carga sofrida pelo material durante o ensaio de microdureza.



**Figura 3.26** - Microdurômetro usado para realizar o ensaio de microdureza dos materiais estudados.



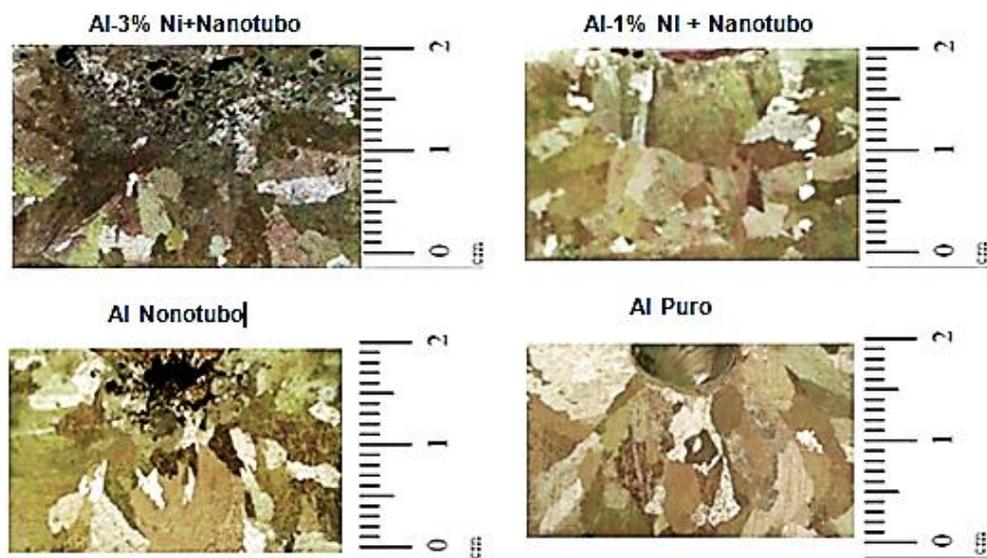
**Figura 3.27** - Geometria da endentação do ensaio de microdureza após ataque químico.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

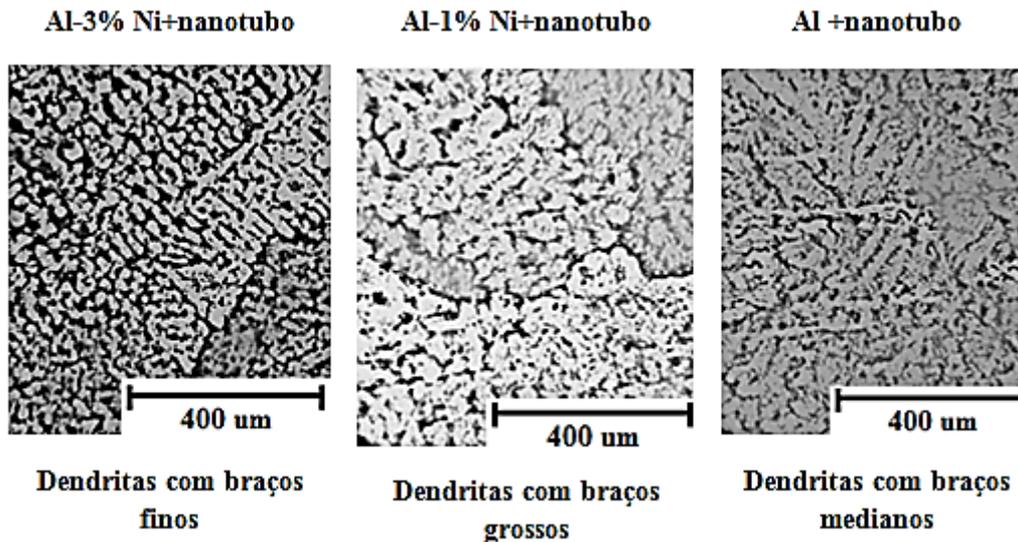
#### 4.1- RESULTADOS DOS ESTUDOS INICIAIS

As macroestruturas reveladas nos lingotes após solidificação, conforme Figura 4.1 e ataque químico do trabalho inicial realizado é predominantemente equiaxial, cujo crescimento é limitado por grãos vizinhos semelhantes, que foram nucleados aproximadamente ao mesmo tempo. Não há zonas coquilhadas, o que poderia ocorrer se o material solidificando perdesse calor significativamente para as laterais do recipiente, se as mesmas estivessem frias, o que não é o caso do experimento, uma vez que a solidificação foi forçada e a parede se encontrava com a mesma temperatura do material quando retirada do mufla também não é observada uma única direção dos grãos, isso se deve ao fato da parede da lingoteira perder calor para o ambiente. Os grãos não possuem tamanhos definidos, podemos enxergar grãos bem pequenos e outros bem volumosos. Nas imagens das macroestruturas, Figura 4.1, os grãos estão tendendo a crescer verticalmente, direção para onde possivelmente poderia está direcionada parte dos gradientes de temperatura, porque o resfriamento foi feito pela base da lingoteira.



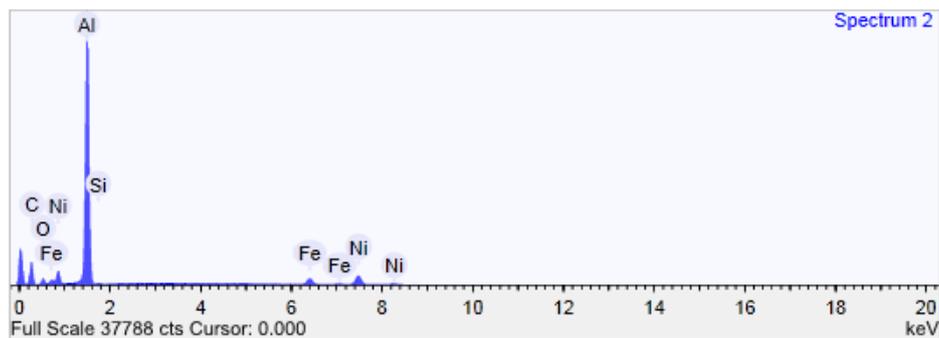
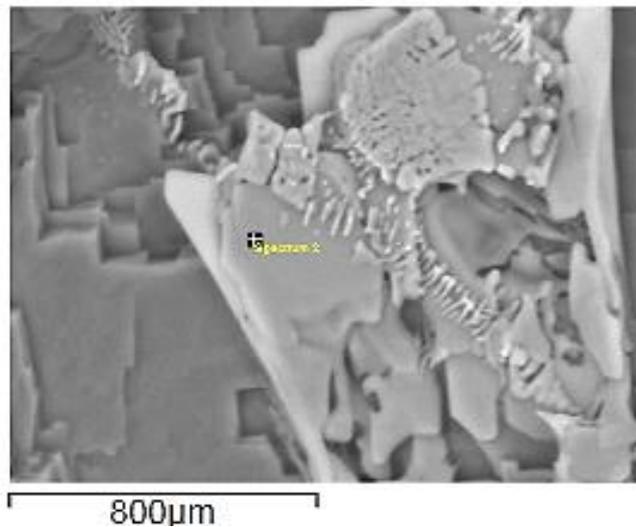
**Figura 4.1** - Macrografia revelada após ataque químico com grãos predominantemente equiaxial.

As morfologias das microestruturas são de estruturas dendriticas, como observado na Figura 4.2. O Al-3%Ni 0,7%NTC apresentou braços dendriticos mais refinados, já Al-1%Ni 0,7%NTC ramificações mais grosseiras. O Al-0,7%NTC também apresentou crescimento dendritico com ramos medianos.



**Figura 4.2-** Microestruturas dendríticas reveladas após ataque químico.

Posteriormente foram feitas análises semi-qualitativas, Al-1%Ni 0,7%NTC, que permite estimar o comportamento químico e estrutural do material, através de microscopia eletrônica de varredura - MEV e extraídas imagens que revelam um material de duas fases distintas, dentro das dendritas, uma mais clara e outra mais escura. De acordo com o espectro, depois da análise feita por EDS, Figura 4.3, vários elementos então presentes no material, inclusive carbono e Níquel, esse último, mas abundante na fase clara do material, onde se forma  $Al_3Ni$ , que possui maior emissibilidade de elétrons. O carbono indica a existência de nanotubos de carbono na matriz metálica confirmada pela espectroscopia Raman realizada conforme Figura 4.5.



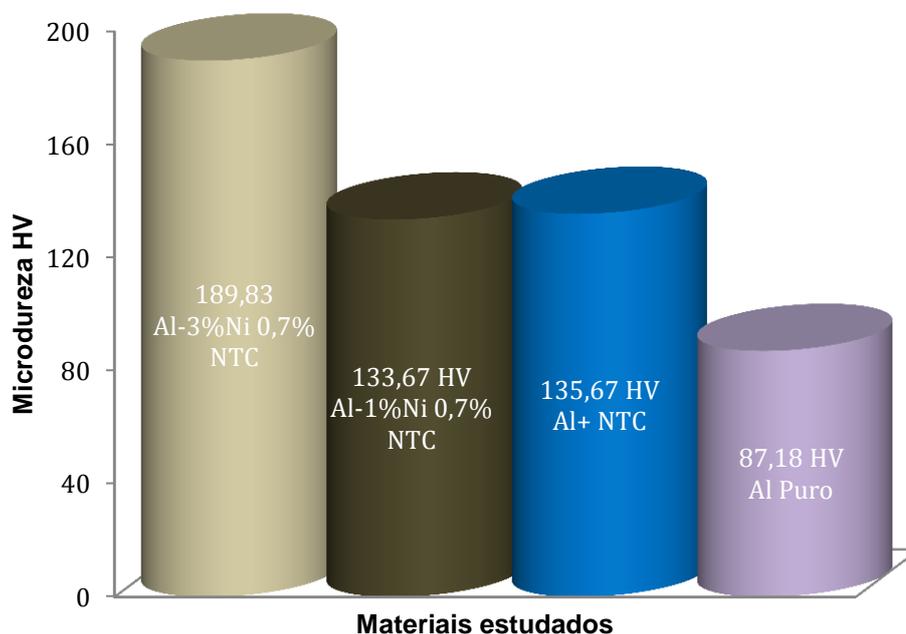
**Figura 4. 3** - MEV Lingote 1, revela duas fases dentro da dendrita, sendo o Níquel mais abundante na fase clara.

Com intuito de caracterizar mecanicamente os materiais, foi realizado ensaio de microdureza. Para o material Al-3%Ni 0,7%NTC nota-se um aumento em mais de 200% na dureza. O material Al-1,0%NTC tem maior resistência que o alumínio puro, já o Al-1,0%NTC tem resistência próxima ao do Al-1%Ni 0,7%NTC, mas com maior concentração de nanotubos. Esses dados são mostrados na tabela de microdureza. A Figura 4.4 é um gráfico, que mostra o aumento da resistência mecânica, microdureza com acréscimo de Níquel e Nanotubo de Carbono no alumínio.

**Tabela xx:** Desvio padrão das medidas de microdureza

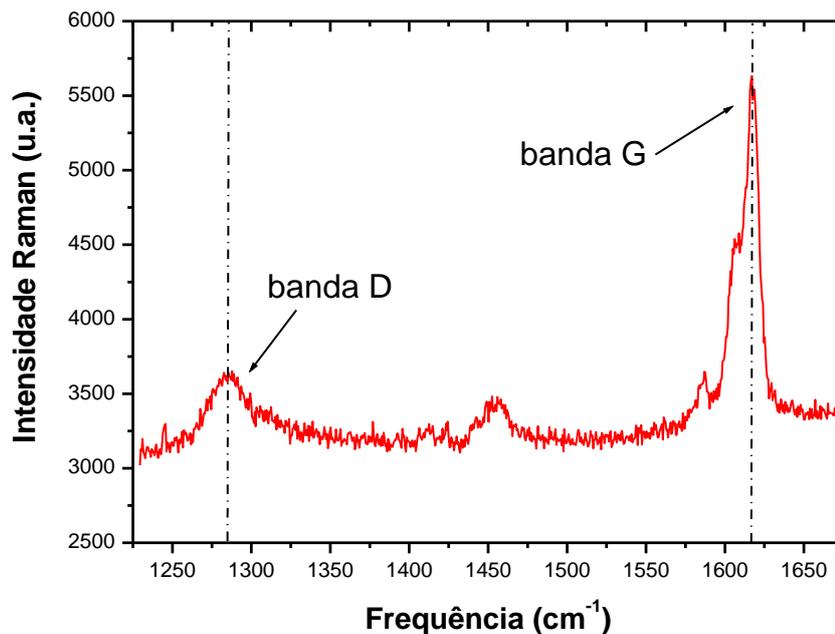
MATERIAIS	Des. P.
Al-3% Ni+0,7%NTC	±9,30
Al-1%Ni+ 0,7% NTC	±2,11
Al + 1%NTC	±6,39
Al Puro	±6,43

#### Aumento da Microdureza em relação a concentração de Nanotubo de Carbono e Níquel



**Figura 4.4** - Valores de microdureza com a adição de Níquel e nanotubo na matriz de alumínio.

A espectroscopia Raman nos fornece as frequências de vibração molecular, como já foi visto em Capítulo anterior, que podem ser usadas para avaliar o grau de desordem e defeitos dos nanotubos em matriz metálica. A Figura 4.5 mostra o espectro Raman do material 3, Al+nanotubo, onde a banda D em  $\sim 1285 \text{ cm}^{-1}$  corresponde à desordem estrutural das distorções atômicas não-planares e a banda G em  $\sim 1616 \text{ cm}^{-1}$  refere-se à ordem estrutural bidimensional das folhas de grafite das paredes dos nanotubos de carbono. A razão entre picos das bandas de vibração tangencial, intensidade Raman na banda D pela intensidade Raman na banda G ( $I_D/I_G$ ) mostrada na literatura, representa a densidade de defeitos nas estruturas de grafite (LIAO, J *et al.*, 2011). No material 3 a razão  $I_D/I_G$  foi de 0,64 indicando pouca quantidade de defeitos e uma boa grafitização dos nanotubos. Entretanto, para deslocamentos do pico da banda G acima de  $1600 \text{ cm}^{-1}$  indicam que a distância entre os átomos de carbono da estrutura cristalina diminuiu. Isto acontece quando os nanotubos experimentam grande deformação mecânica. Neste caso, isto é resultado do método de aplicação de carga ao qual o nanomaterial foi submetido durante a sua incorporação na matriz metálica.



**Figura 4.5** - Espectro Raman de nanotubos de carbono em lingote de alumínio.

A metodologia usada nesse trabalho inicial permitiu fazer análises microestruturais e mecânicas. As microestruturas após fusão e solidificação dos materiais aqui estudados, são bem distintas, o Al-3%Ni 0,7%NTC apresenta ramificações dendríticas mais refinadas que o Al-1% Ni 0,7%NTC que por sua vez vem apresentar braços mais grossos. O Al-1% NTC, apresentou, aparentemente, grãos maiores que o Al-3%Ni 0,7%NTC. Os materiais com alumínio, Nanotubo de Carbono mais Níquel, apresentaram em suas estruturas fases escuras, com maior concentração de carbono, e fases claras mais concentradas em Níquel e estão dispostas em camadas. A adição de Níquel à matriz de alumínio aumenta a resistência e se maior a quantidade de Níquel, maior a microdureza. Dentre todos os materiais estudados o Al-3%Ni 0,7% NTC, foi o que apresentou maior dureza. A adição única de nanotubo na matriz de Al aumentou em 64% a microdureza em comparação com Alumínio comercialmente puro. O espectro Raman do Al+1%NTC, indica que não houve degradação do nanomaterial na matriz após o processo de fundição, porém apresenta forte stress mecânico causado pela aplicação de carga durante a preparação das peças. Esses resultados mostram que os nanotubos se matem íntegros na matriz e que a resistências do alumínio sofre alteração com a adição de Níquel e NTC. A partir desse estudo, foi criado um dispositivo para solidificar alumínio com concentração constante de Níquel em

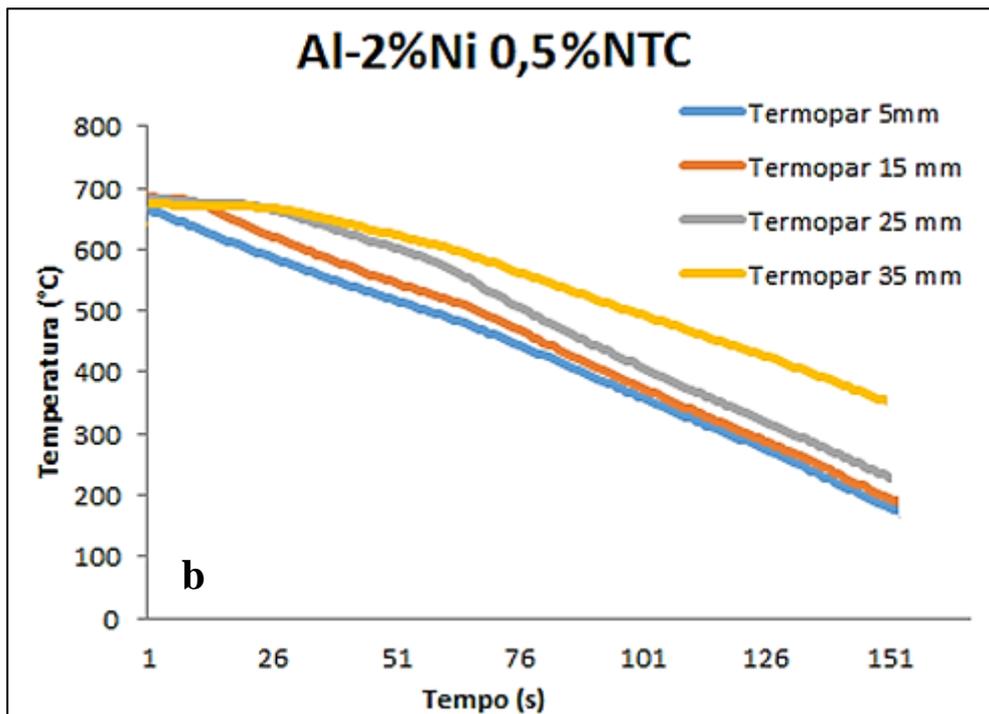
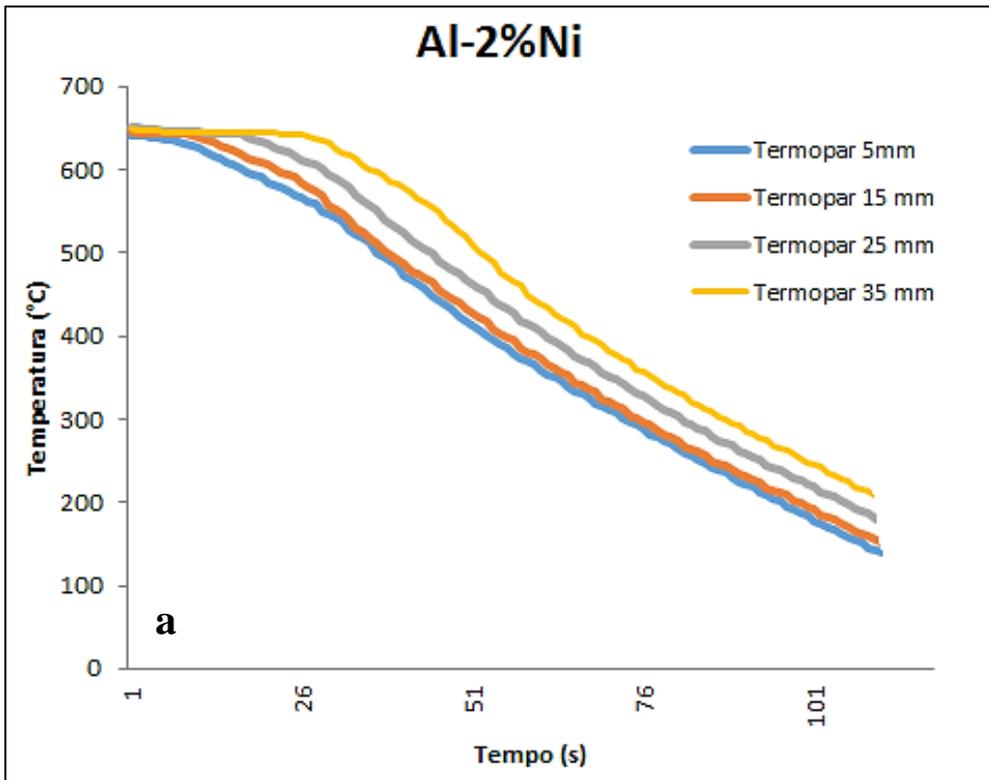
alumínio. Assim, pôde ser observada a evolução da propriedade mecânica com adição diferenciada de Nanotubo de Carbono e Níquel.

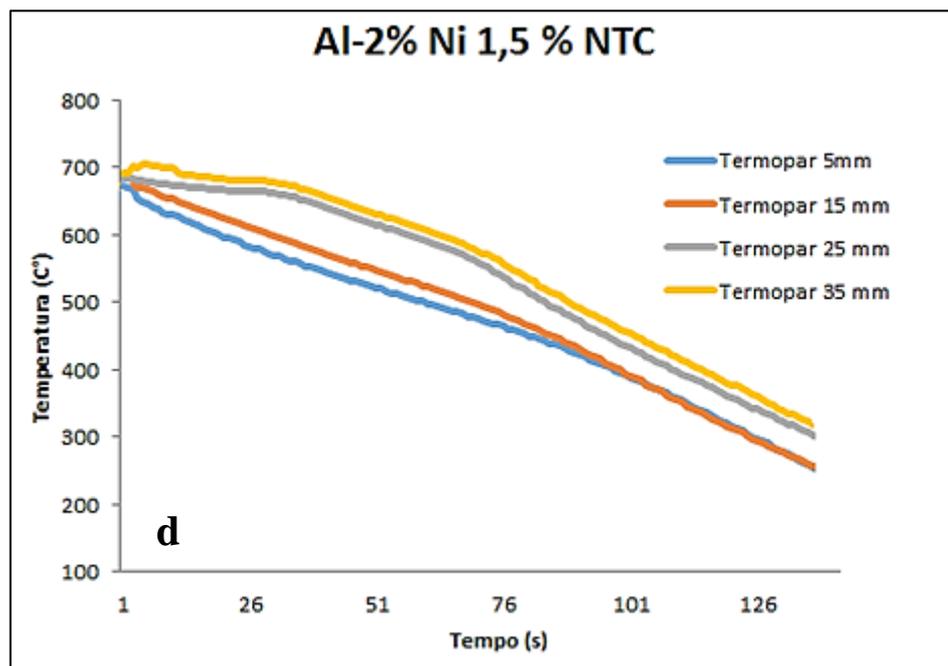
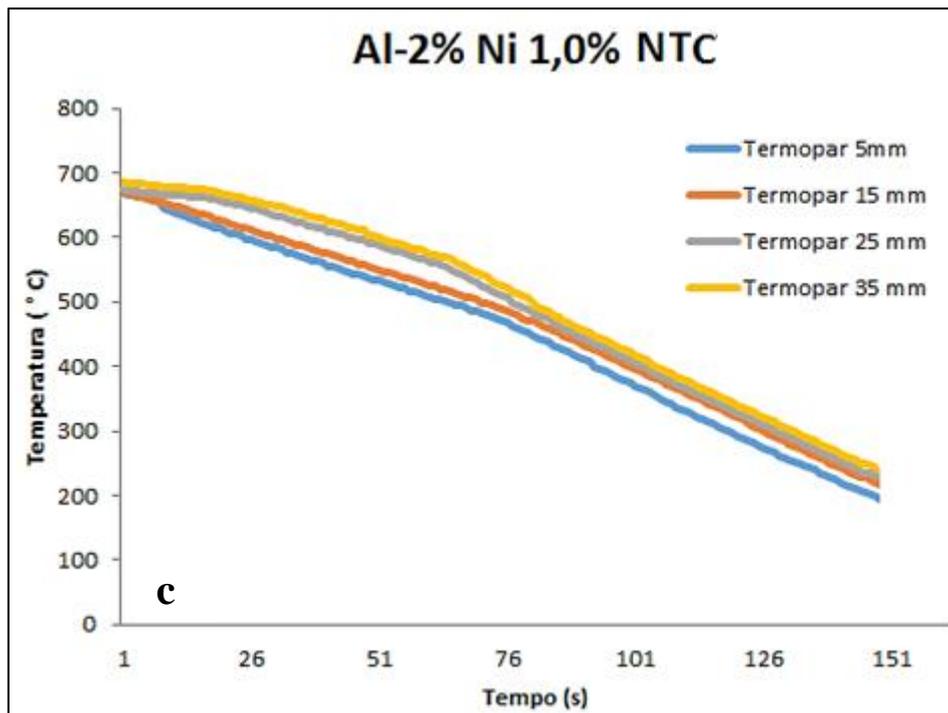
#### 4.2 - CURVAS DE RESFRIAMENTO DOS MATERIAIS FUNDIDOS NO DISPOSITIVO DE SOLIDIFICAÇÃO DIRECIONAL

A Figura 4.6 (a), (b), (c) e (d), apresentam os perfis térmicos ou curvas resfriamento dos materiais de estudo desse trabalho, obtidos experimentalmente por intermédio do registro da variação da temperatura em função do tempo, utilizando-se equipamentos e procedimentos citados no capítulo anterior. Em determinadas posições específicas da lingoteira do dispositivo foram posicionados os termopares, no propósito de se registrar o histórico térmico em cada uma dessas posições. As temperaturas *Liquidus*  $T_L$ , de vazamento  $T_V$  e de acionamento  $T_A$  do mecanismo do sistema de extração de calor do dispositivo de solidificação, estão apresentadas na Tabela 4.1. A temperatura *liquidus* dos materiais foi considerada observando os trabalhos de COSTA, (2008) e CANTÉ (2009) que realizaram solidificação direcional em ligas de AlNi. Como apenas a matriz é considerada uma liga metálica de 2% em peso de Níquel foi usada uma única  $T_L$  de 650 °C, temperatura que foi possível traçar os pontos de temperatura da  $T_L$  e tempo de passagem pelos termopares. O decaimento da curva de resfriamento com o tempo ratifica a eficiência do dispositivo de solidificações, pois com a extração de calor em relação ao tempo diminui a temperatura do material transientemente.

**Tabela 4.1:** Temperatura *liquidus*, de vazamento e acionamento do sistema de resfriamento.

Al-2%Ni	Al-2%Ni 0,5 % NTC	Al-2%Ni 1,0 % NTC	Al-2%Ni 1,5% NTC
Temperatura <i>Liquidus</i> ( $T_L$ ) $\cong$ 655°C			
Temperatura de vazamento ( $T_V$ ) $\cong$ 710 °C			
Temperatura de Acionamento ( $T_A$ ) $\cong$ 700 °C			





**Figura 4. 6** - (a), b), (c) e (d): Curvas de resfriamentos dos materiais fundidos e solidificados direcionalmente.

### 4.3 - DETERMINAÇÃO DAS VARIÁVEIS TÉRMICAS DE SOLIDIFICAÇÃO

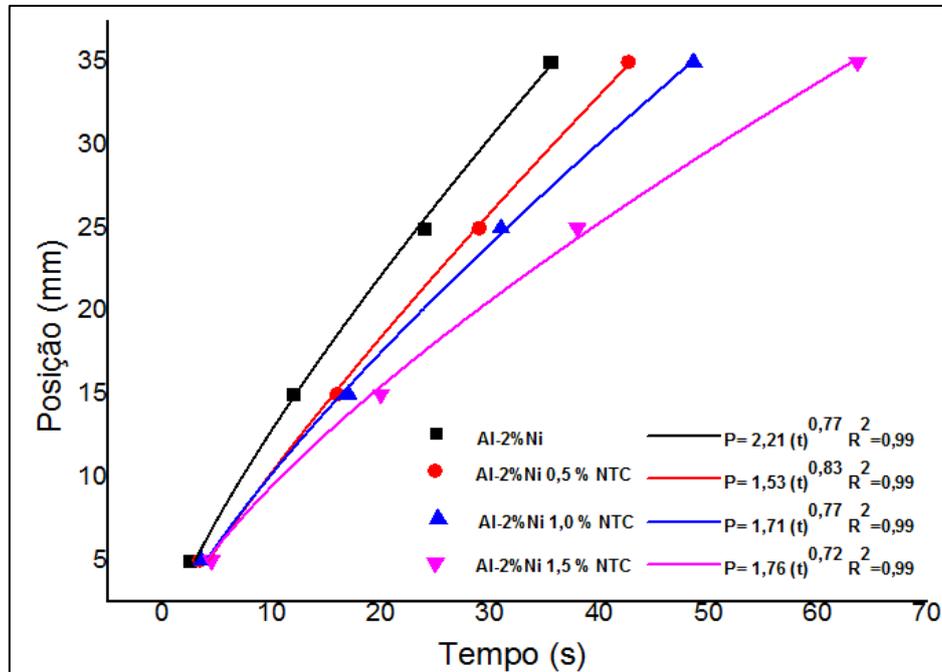
Para a determinação dos valores das variáveis térmicas de solidificação  $V_L$ ,  $T_R$  e  $G_L$ , que variam tanto em função do tempo como da posição durante a solidificação, os resultados da análise térmica experimental foram utilizados para o cálculo do deslocamento das isothermas *liquidus* a partir da interface metal/molde em função do tempo. Diante disso, baseando-se nesses pontos experimentais, foram geradas funções potência da posição em função do tempo, que representam o tempo necessário à passagem das isothermas *liquidus* por cada termopar inserido no metal. As variáveis térmicas do processo são determinadas após a obtenção dos perfis de temperatura de acordo com o seguinte procedimento:

#### 4.3.1 - Tempo de passagem das isothermas *Liquidus* em relação às posições específicas dos termopares.

A partir dos registros das curvas de resfriamento apresentadas na Figura 4.6 deste capítulo, é possível determinar os perfis que correlacionam o tempo de passagem da ponta e raiz da dendrita com as posições específicas, onde se encontram posicionados os termopares. Pode ser observado na Figura 4.7 que a derivada do perfil das posições específicas em função do tempo corresponde à velocidade, que vai decaindo com o decorrer do tempo, mostrando assim a alta eficiência na extração de calor nos instantes iniciais. Foi gerado um gráfico da posição a partir da interface metal/molde em função do tempo, correspondente à passagem da isoterma *liquidus* em cada um dos termopares. Segundo COSTA, (2008) os valores dos expoentes para a função  $P(x) = C(t)^x$  são menores que um. O ajuste desses pontos experimentais gerou uma função da posição em função do tempo. A derivada dessa função em relação ao tempo resultou nos valores da velocidade de avanço da isoterma *liquidus*.

Nessa análise, tem que ser considerada também a influência do coeficiente de extração de calor da interface metal/molde, uma vez que, nos instantes iniciais da solidificação, esse coeficiente atua como um agente colaborador da extração da carga térmica. Na Figura 4.7 obtêm-se leis que permitem a estimativa dos tempos de passagem da isoterma *líquidos* para as ligas estudadas em função das posições específicas. Essas leis são representadas por equações no formato potencial de acordo

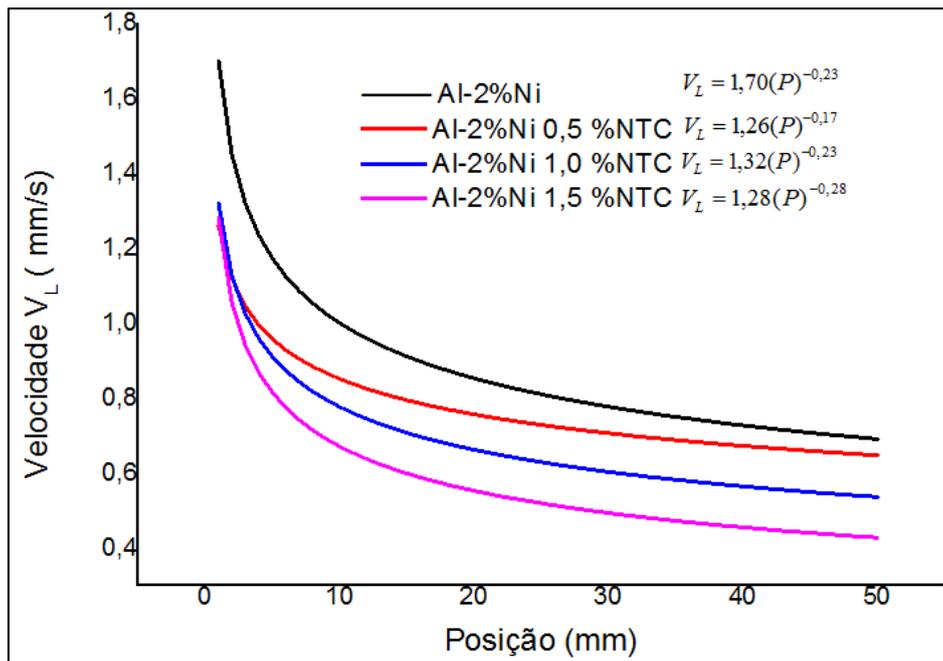
com as linhas de tendências mostradas em cada figura. A velocidade do fluxo de calor é bem elevada na base e para posições dos termopares mais afastados o tempo de passagem da isoterma diminui até que o material atinja o equilíbrio térmico. Quanto maior a concentração de NTC no material mais dificuldade isoterma tem de se deslocar ao lingote.



**Figura 4.7** - Tempo de passagem das isotermas líquidas em relação às posições específicas.

#### 4.3.2 - Determinação da velocidade de deslocamento isoterma *liquidus* ao longo das posições dos termopares

A derivada das funções potência da posição com relação ao tempo, isto é,  $V_L = dP/dt$ , permitiu a obtenção dos respectivos valores experimentais para as velocidades das isotermas *liquidus* ( $V_L$ ) das ligas analisadas. Tais valores obtidos mostram o decréscimo da velocidade conforme a isoterma *liquidus* vai se aproximando de pontos mais afastados da base dos materiais fundido, combinando com valores de trabalhos semelhantes aos que são na literatura, (GARCIA, 2007; SANTOS, 2006; COSTA, 2008; CANTÉ, et al, 2008; NASCIMENTO, 2011). Figura 4.8.



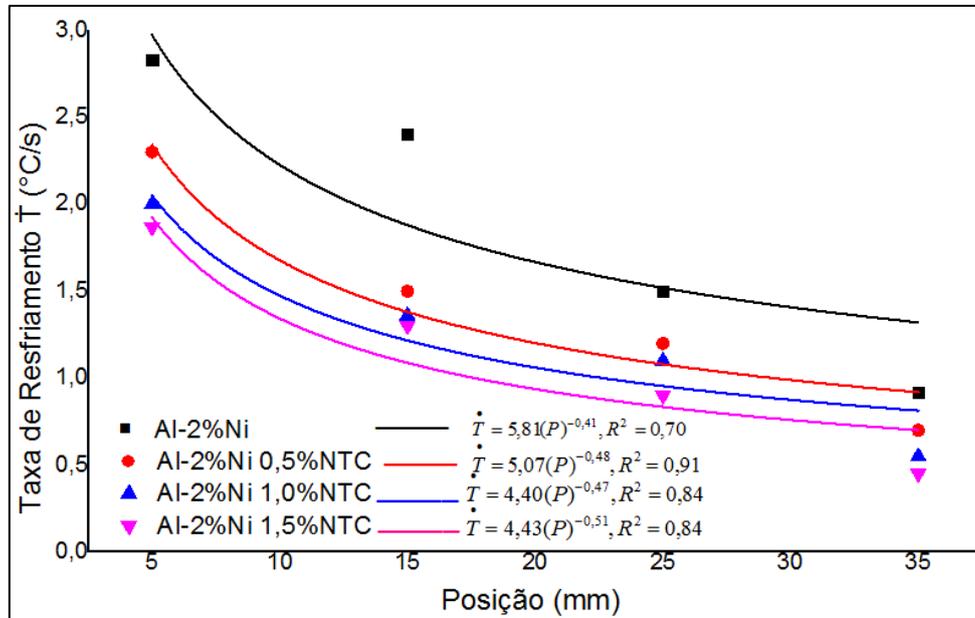
**Figura 4.8** - Relação da velocidade de solidificação pela posição para cada material processado, mostram decréscimo da velocidade em relação a interface metal/molde.

#### 4.3.3 - Comparação entre as taxas de resfriamento entre as diferentes concentrações de NTC Na matriz da liga Al-2%Ni

A solidificação depende diretamente da extração de calor do metal líquido, uma vez que essa extração de calor influencia diretamente na estrutura formada após solidificação. Fazendo a comparação entre os valores de taxa de resfriamento obtidos experimentalmente durante o processo de solidificação no dispositivo de solidificação é possível observar que há tendência de diminuição na taxa de resfriamento se a concentração de Nanotubo de Carbono é maior, Figura 4.9. Além disso, observa-se que na posição 5mm dos lingotes há diferença relevante entre a taxa de Al-2%Ni e Al-2% Ni 1,5% NTC, apresentando este último, maior resistência ao fluxo de calor. O modo de como ocorre a solidificação esta dependendo diretamente da extração de calor do metal líquido e do refoço que é adicionado na matriz fundida.

A relação entre a taxa de resfriamento e a posição revela uma curva com tendência exponencial semelhante à da velocidade da isoterma *liquidus*, Figura 4.9. As taxas de resfriamento foram determinadas considerando os dados térmicos lidos imediatamente depois da passagem da curva *liquidus* em cada termopar como descrito no Capítulo anterior. Para todas as concentrações as curvas tiveram mesmo

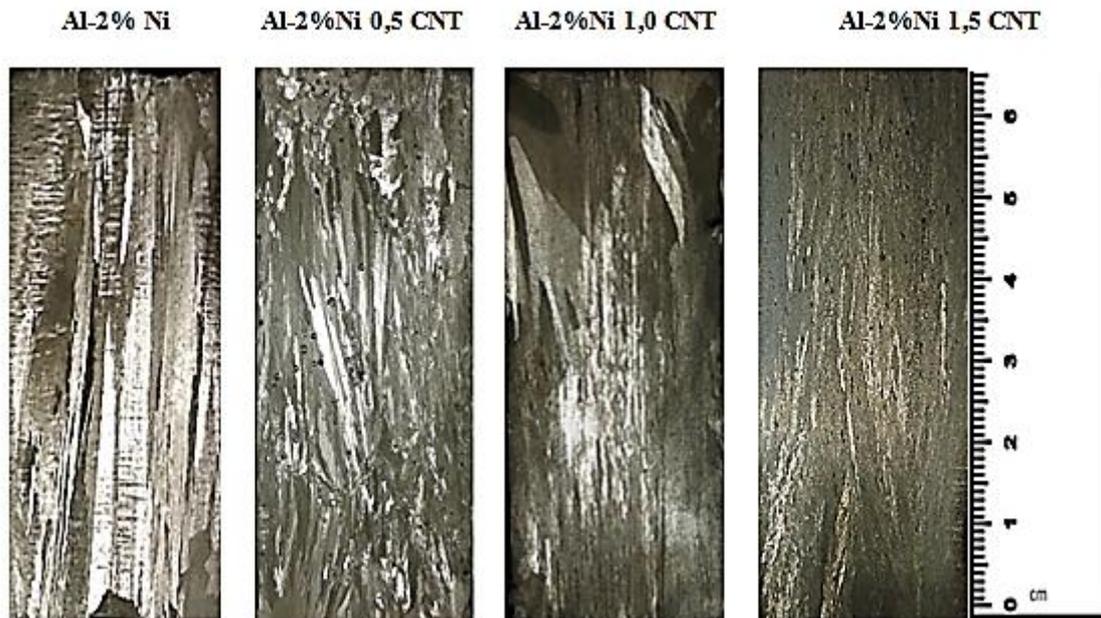
comportamento, mostrando uma tendência de decréscimo progressivo da taxa de resfriamento para pontos mais afastados da interface metal / molde, isso mostra que tanto a taxa quanto a velocidade é dependente do tempo e da posição em relação a essa interface metal/molde.



**Figura 4.9** - Relação da Taxa de Resfriamento pela posição para cada material processado, mostram decréscimo da taxa em relação a interface metal/molde.

#### 4.4 -MACROESTRUTURA RESULTANTE DO PROCESSO DE SOLDIFICAÇÃO

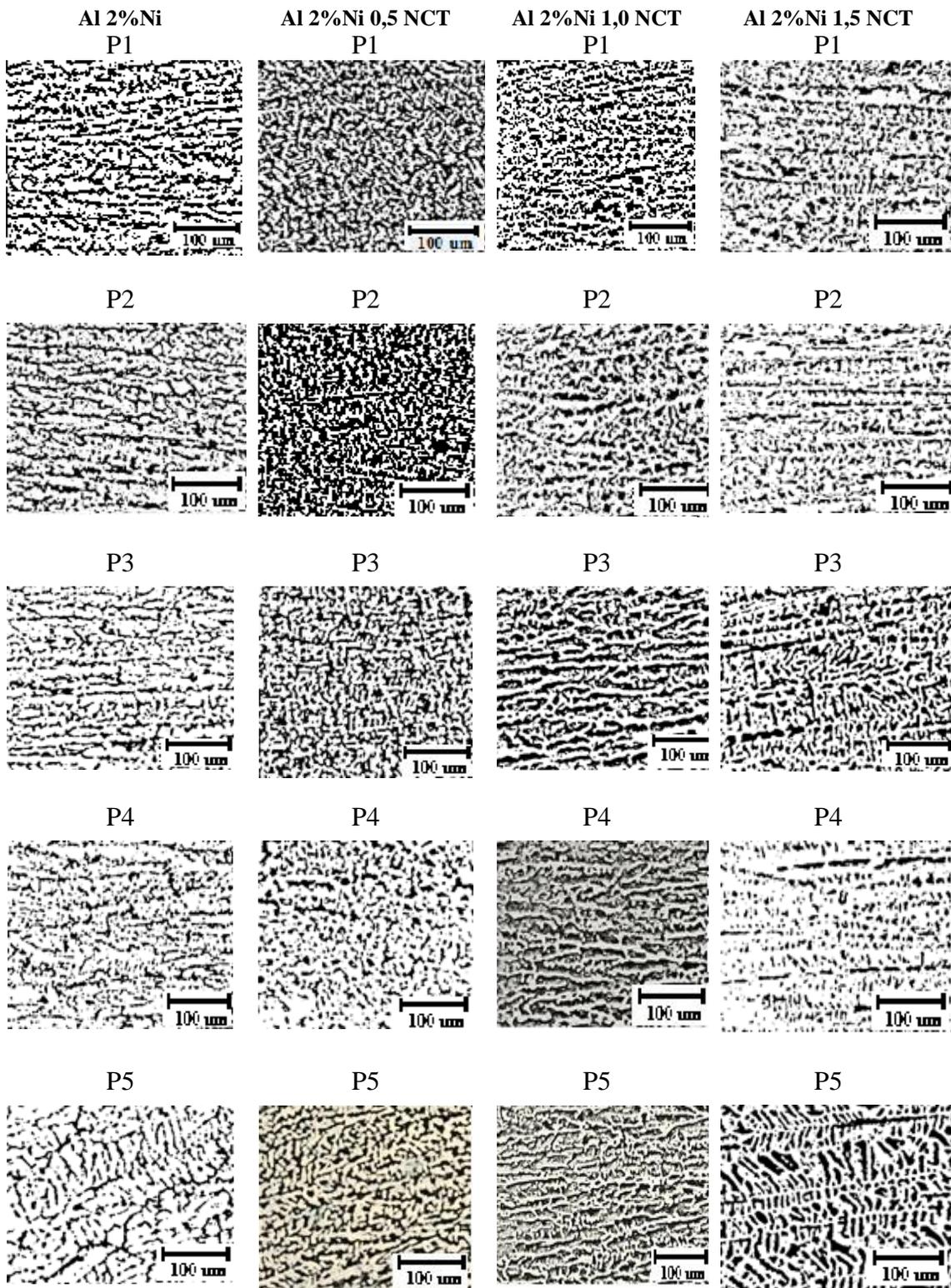
A Figura 4.10, mostra as macrografias dos materiais estudados, após ataque químico realizado, onde podemos visualizar a unidirecionalidade do fluxo de calor em relação à base do molde. A morfologia das macroestruturas observada para as ligas utilizadas neste trabalho foi predominantemente colunar e vertical, comprovando assim a direcionalidade e eficiência com que o processo de solidificação unidirecional aconteceu, os grãos tem a direção do fluxo transiente de calor. Esse resultado concorda com os trabalhos encontrados na literatura (GARCIA, 2007; SANTOS, 2006; COSTA, 2008; NASCIMENTO, 2011). A liga Al-2%Ni e o nanocompósito Al-2%Ni 0,5%NTC apresentaram grãos maiores e mais alongados, em contrapartida os grãos de Al-2%Ni 1,0%NTC e Al-2%Ni 1,5%NTC apresentaram grãos menores e mais finos.



**Figura 4.10** - Imagem da macroestrutura revelada após ataque químico dos materiais de estudo, que revela a unidirecionalidade dos grãos influência da solidificação.

#### 4.5 - MICROESTRUTURAS RESULTANTES DO PROCESSO DE SOLIDIFICAÇÃO

Com os procedimentos adequados desde o polimento até o ataque químico, foi possível revelar a microestrutura no plano longitudinal à direção de extração de calor e medir os espaçamentos entre as ramificações secundárias de cada lingote, de acordo com essa orientação, passaram pelo processo de revelação química e as micrografias puderam ser reveladas. Na Figura 4.11 têm-se os resultados da revelação da microestrutura para cada posição do lingote a partir da base de extração de calor e observa-se, também, que há uma diminuição dos braços dendríticos para as microestruturas reveladas mais próxima da base para cada material estudado com teor de soluto. Os espaçamentos primários foram medidos utilizando a técnica descrita no Capítulo 3 e, posteriormente, foram correlacionados com as variáveis térmicas de solidificação ( $V_L$ ,  $\dot{T}_L$  e  $G_L$ ).

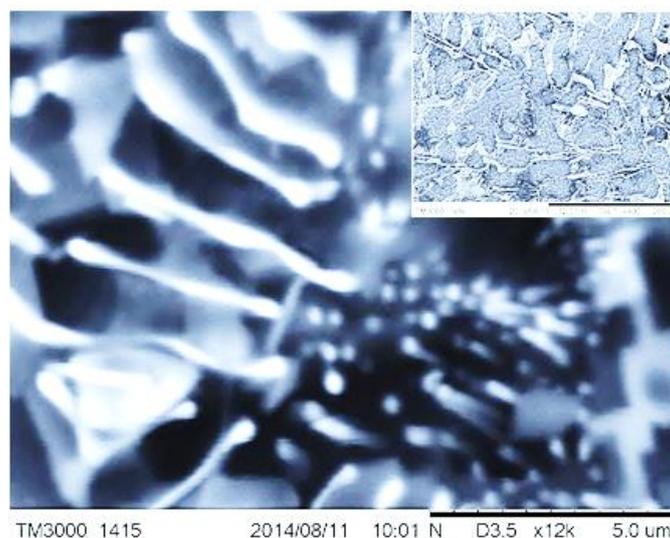


**Figura 4.11** - Após ataque químico revelação dos resultados da microestrutura para cada posição do lingote a partir da base de extração de calor.

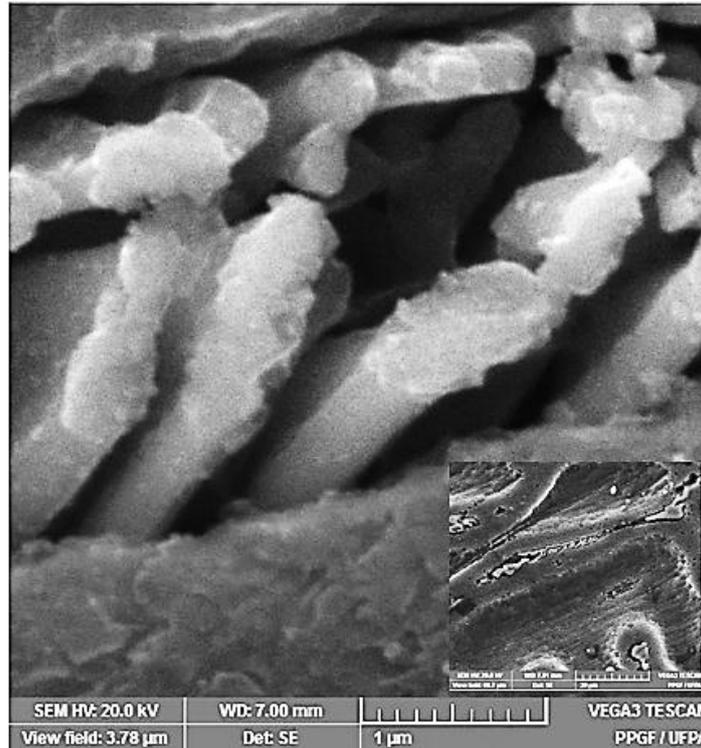
As propriedades finais e o desempenho de componentes à base de ligas de alumínio estão estreitamente ligados ao desenvolvimento otimizado das micro-

estruturas durante o processo de solidificação. Para o caso de ligas hipoeutéticas AlNi, a principal estrutura observada consiste de uma matriz dendrítica rica em Al (fase -  $\alpha$ ) com uma mistura eutética na região interdendrítica formada pela fase-  $\alpha$  e pelo composto intermetálico  $Al_3Ni$ . A nucleação da mistura eutética ocorre de forma cooperativa durante a solidificação e permanece localizada entre os braços interdendríticos. As partículas duras de  $Al_3Ni$  podem atuar como reforço e aumentar significativamente a resistência mecânica dessas ligas. Esse fato pode ser utilizado para projetar componentes mecânicos à base de ligas AlNi com propriedades mecânicas otimizadas, na busca de um compromisso entre microestrutura e propriedades mecânica, juntamente com os nanotubos o arranjo interdendrítico das partículas duras  $Al_3Ni$ , que são estáveis em temperaturas abaixo de  $500^\circ C$ , proporciona um reforço para a matriz dendrítica, conferindo consequentemente uma maior resistência mecânica ao material.

A Figura 4.12, obtida nesse estudo, mostra imagens do MEV da liga AlNi, nas quais são visíveis nanofibras de AlNi, que fazem parte do eutético composta por uma mistura de alumínio e de nanofibras do intermetálico  $Al_3Ni$  encontradas na literatura (COSTA, 2008; CANTÉ, 2009; OSÓRIO et al, 2010; NASCIMENTO,2011). Na Figura 4.13, pode ser observada fase branca circulando os contornos dendritos ricas em Níquel, onde a aproximação da imagem revelam várias microfibras de intermetálicos de aproximadamente  $350\text{ nm}$  de diâmetro.



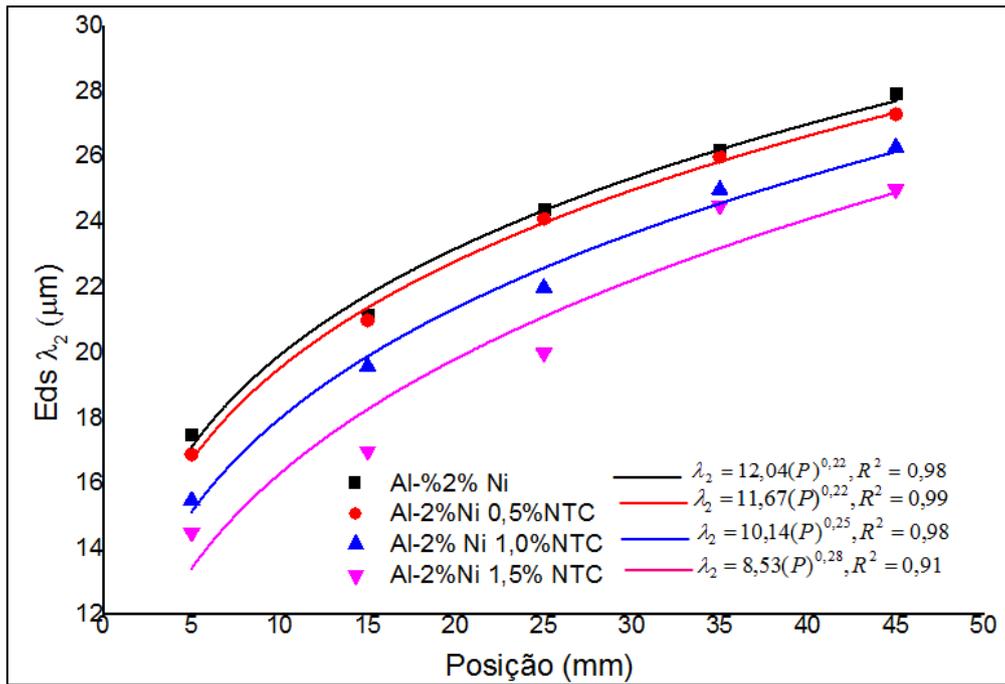
**Figura 4.12** - Detalhe da matriz de alumínio composta por alumínio e nanofibras de intermetálico  $Al_3Ni$  da liga Al-2%Ni.



**Figura 4.13** - Microfibras de intermetálicos  $Al_3Ni$  encontradas nos contornos dendríticos.

#### **4.6 - CRESCIMENTO DO ESPAÇAMENTO DENDRÍTICO SECUNDÁRIO ( $\lambda_2$ ) EM FUNÇÃO DE DIFERENTES REGIÕES DO LINGOTE**

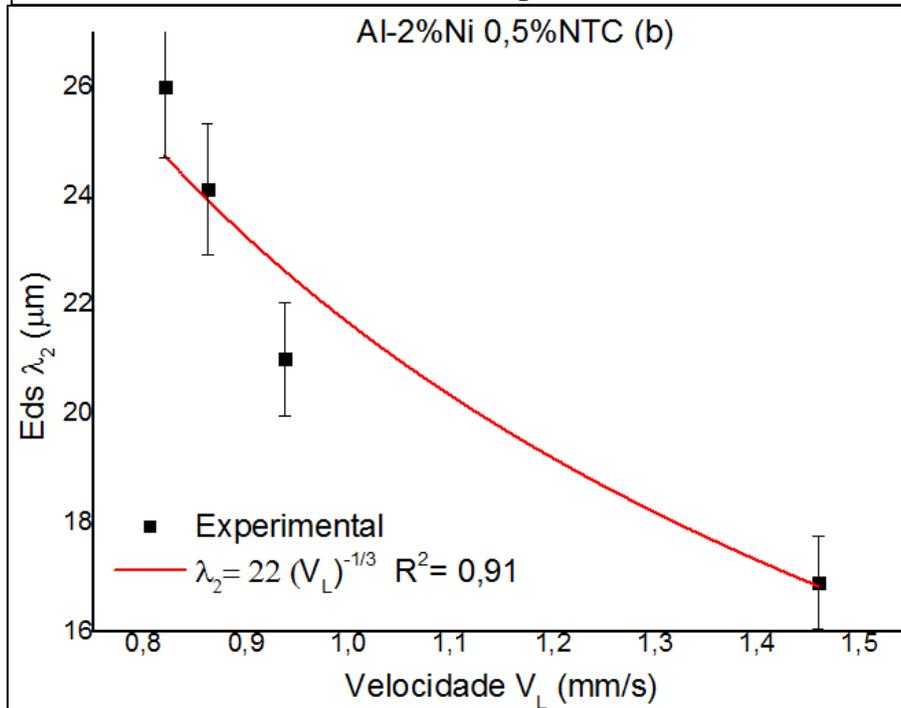
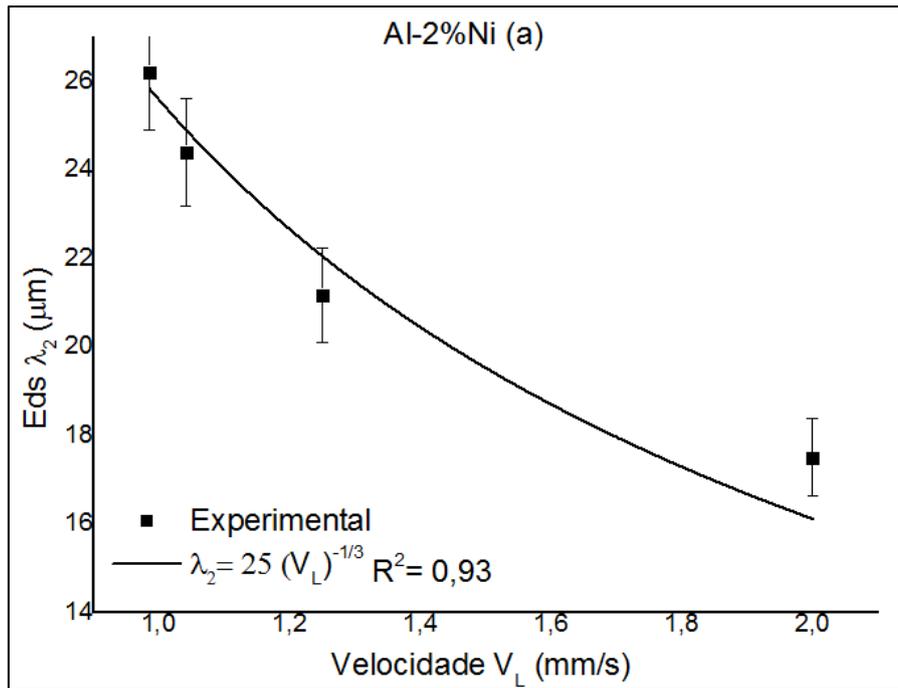
Utilizando-se equipamentos e métodos descritos nesse trabalho, foram realizadas as medições dos espaçamentos dendríticos secundários em regiões específicas a partir da interface metal/chapa molde. Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 4.14 (a), b), (c) e (d) correlaciona os espaçamentos dendríticos secundários e a posição relativa à interface metal/chapa molde, os valores de espaçamentos vão crescendo em medições afastadas da base de extração de calor, podendo-se notar que, quanto maior a concentração de NTC na matriz, o  $Ed_s$  é menor para uma mesma posição a partir da interface metal/chapa molde, esses resultados estão em consonância com o evolução da macroestrutura pois grãos menores unidirecionais, precisam acomodar dendritas direcionadas com espaçamentos menores. Figura 4.14.



**Figura 4. 14** - Variação do Eds em relação a concentração de Nanotubo de Carbono na matriz de AlNi e a posição no lingote.

#### 4.8 - RELAÇÃO ENTRE EDS E VELOCIDADE VL

A Figura 4.16 (a),(b), (c) e (d) mostra o gráfico da média dos valores experimentais do espaçamento dendrítico secundário, ( $\lambda_2$ ), como função da velocidade de avanço da isoterma *liquidus*,  $V_L$ , para os materiais investigadas neste trabalho. Os pontos são os valores experimentais e as linhas representam as curvas empiricamente ajustadas para estes resultados. A lei que governa o comportamento de  $\lambda_2$  é descrita por uma função exponencial com expoente -2/3. A velocidade aumenta, mas o espaçamento vai diminuído. Esse comportamento é esperado, uma vez que para cima no lingote os espaçamentos são menores e a velocidade decresce conforme mostrado no gráfico da Figura 4.8.



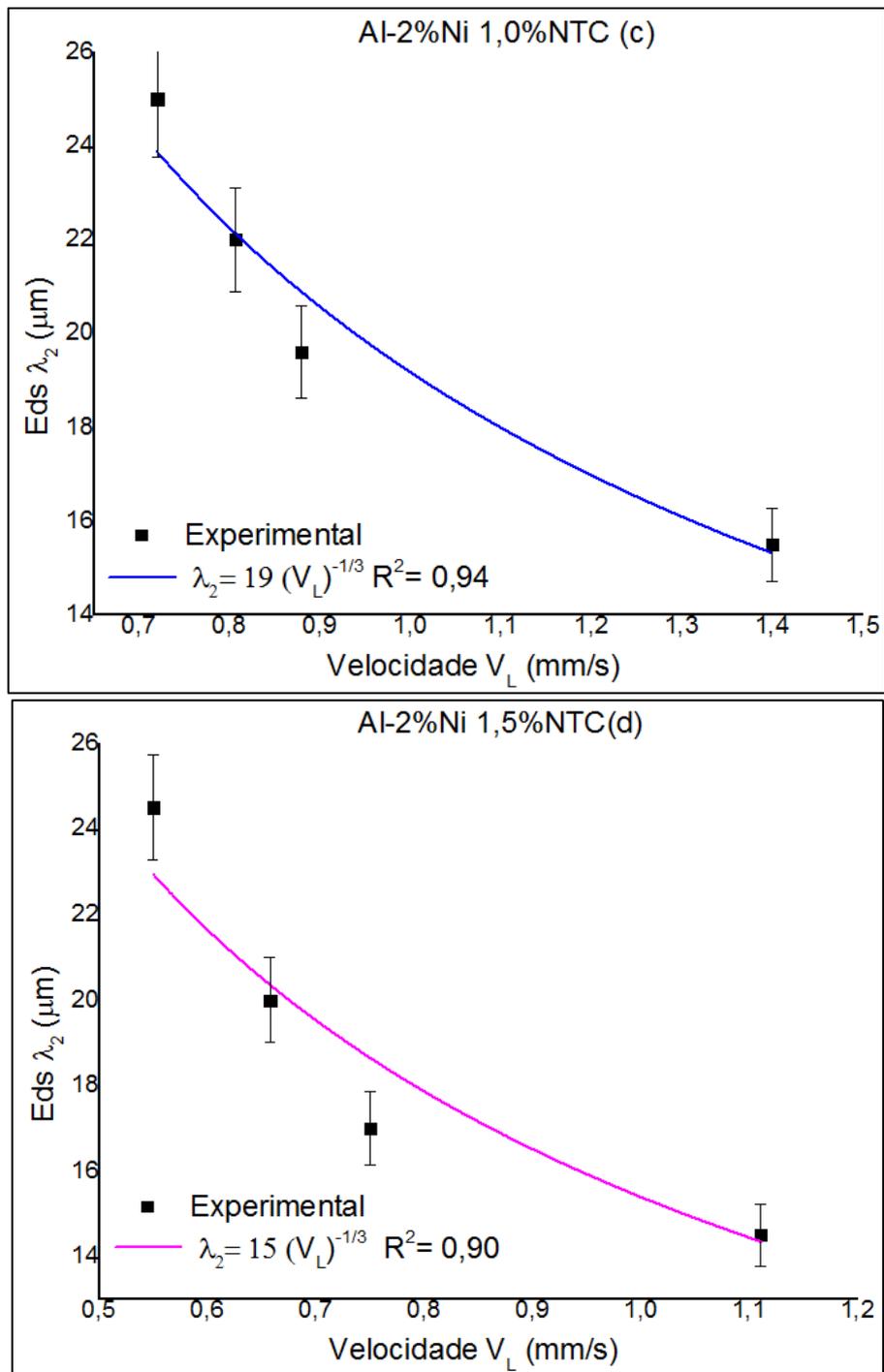
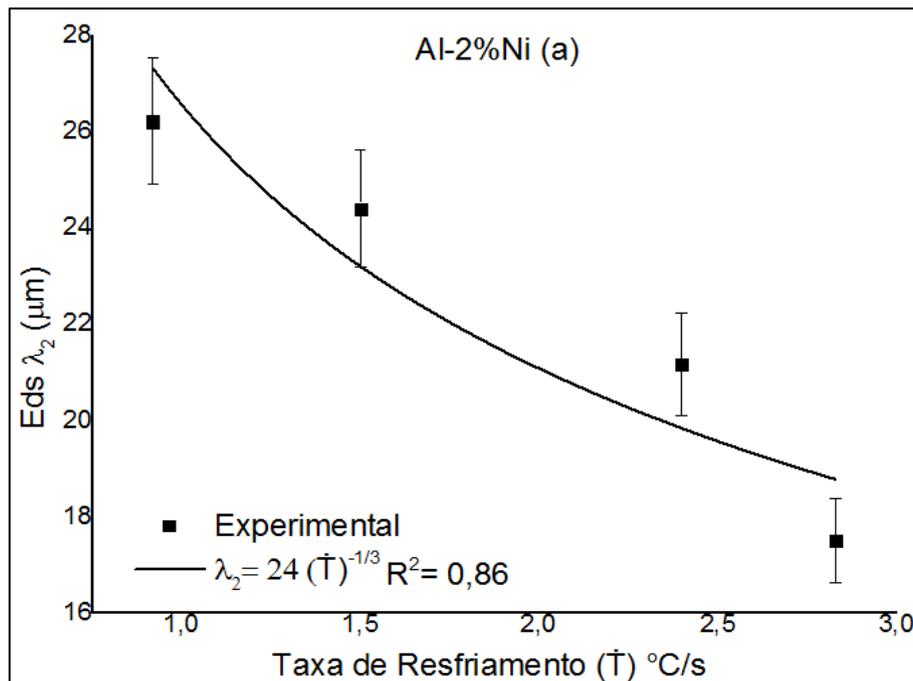
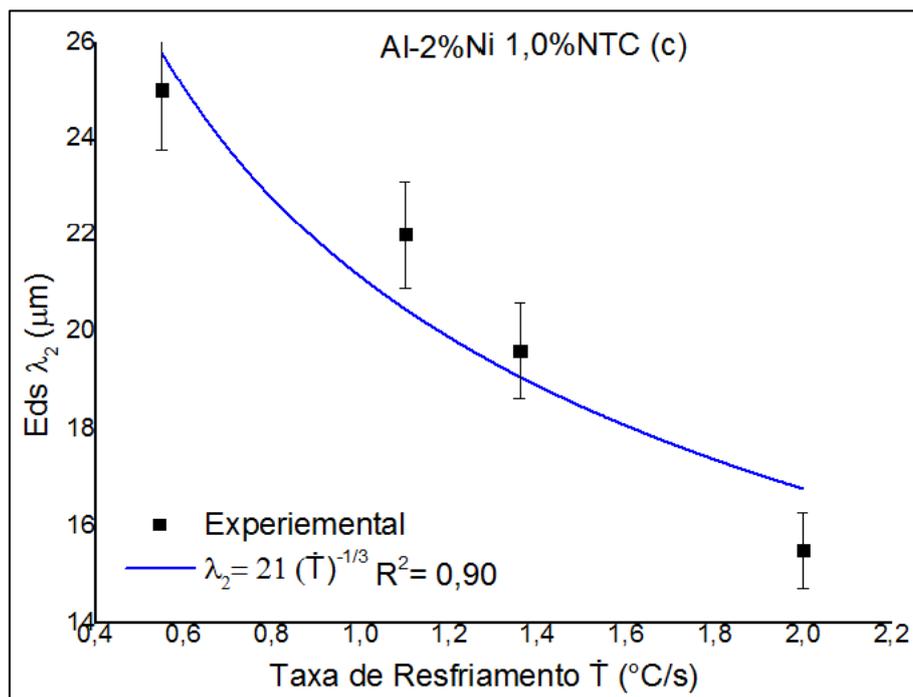
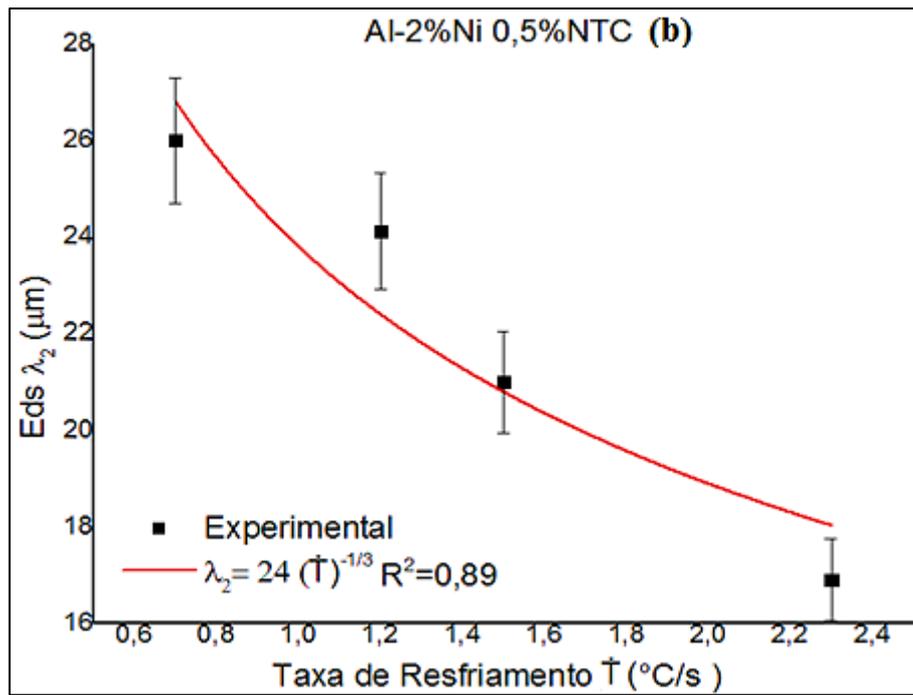


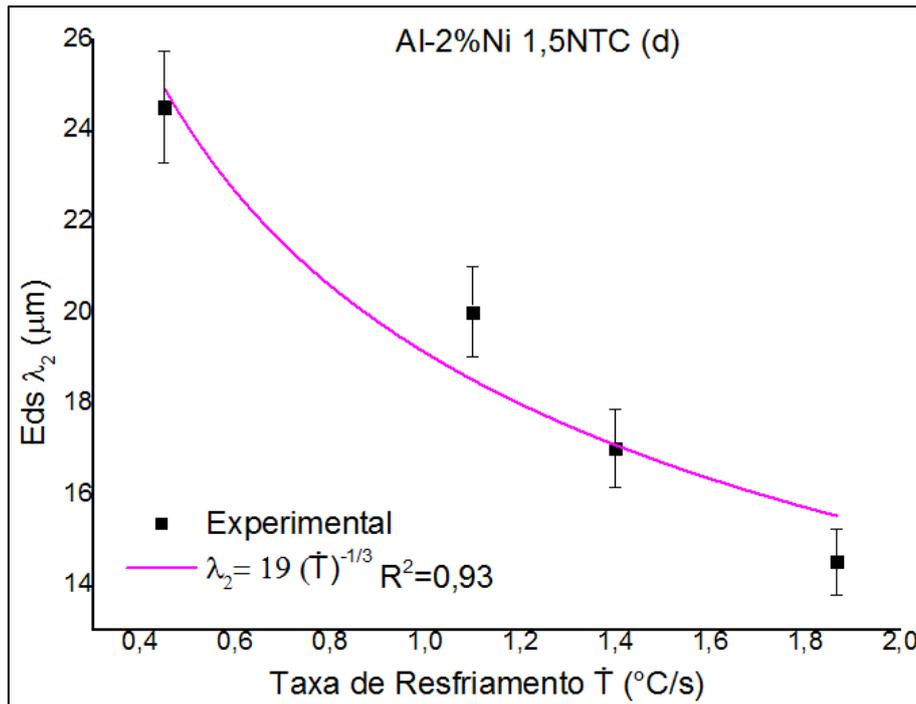
Figura 4. 15 - (a), (b), (c) e (d): Relação entre e Eds e  $V_L$  mostrando que para valores maiores de Eds tem-se valores menores  $V_L$ .

#### 4.7 - INFLUÊNCIA DA TAXA DE RESFRIAMENTO NO ESPAÇAMENTO DENDRÍTICO SECUNDÁRIO

Como já foi observado nos resultados anteriores, o espaçamento dendrítico secundário aumenta para regiões mais afastadas da interface metal/molde onde foi retirado calor do lingote, em contra partida a taxa de resfriamento diminui para essas regiões, logo concluímos que se a taxa aumenta o espaçamento dendrítico secundário tende a diminuir, pois são inversamente proporcionais. Há relações diretas entre essas grandezas e o comportamento dessa relação está mostrado na Figura 4.15 (a),( b), (c) e (d). Esta variação dos espaçamentos dendríticos secundários em função de parâmetros térmicos de solidificação ( $V_L$  e  $T_R$ ) permite a previsão do comportamento microestrutural durante a solidificação, o que possibilita a programação da estrutura final do material a partir da definição dos valores impostos nas variáveis térmicas de solidificação.







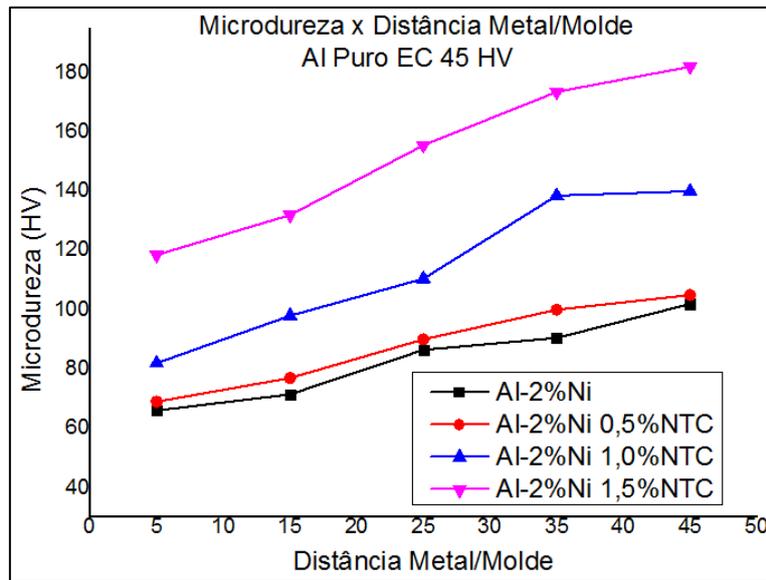
**Figura 4.16** - (a), (b), (c) e (d): Relação entre TR e Eds, mostrando que para valores maiores de Eds tem-se valores menores de TR.

## 4.9 - PROPRIEDADES MECÂNICAS

### 4.9.1 - Microdureza

A Figura 4.14, a), b), c) e d), mostra claramente que para cada material estudado, há uma evolução da microdureza quando o teste mecânico é aplicado em áreas que vão se distanciando da interface extratora de calor, ou seja, a resistência aumenta em regiões mais afastadas da interface onde ocorreu a transferência de calor. Esse comportamento é explicado pelo fato de que durante o processo de resfriamento e solidificação os átomos de Níquel e os NTC's estão se deslocando para as regiões mais altas. Os valores de microdureza poderiam ser diferentes se fossem medidos antes do ataque químico alcançando valores maiores, o que poderá ser feito em trabalhos posteriores. Os Nanotubos de Carbono não foram dissolvidos durante o processo, logo os mesmos foram transportados por arrasto para cima pelo líquido, pois é mais leve que os outros componentes. O avanço da isoterma *solidus* não foi rápido o suficiente para impedir a difusão de Níquel e o arraste dos nanotubos para as partes superiores do lingote. Essa conduta dos nanotubos é bastante interessante, pois possibilita criar projetos de ligas de

alumínio por fusão e solidificação com superfícies mais resistentes. As condições de equilíbrio termodinâmico não existem já que a velocidade de resfriamento não é lenta. Devido ao super-resfriamento haverá a formação de  $Al_3Ni$  por causa acúmulo de soluto frente à interface solido líquido. O gráfico da Figura 4.17 revela que quanto maior a concentração de NTC na matriz maior será a resistência mecânica do material.



**Figura 4.17** - Variação da microdureza relacionada à concentração de NTC na matriz metálica.

#### 4.9.2 - Limite de Resistência à Tração, Limite de Escoamento e Módulo de Elasticidade.

Limite de resistência à tração é indicado pelo ponto máximo de uma curva de tensão-deformação e é muito importante sua caracterização em materiais, determinando sua aplicação em determinadas finalidades. Em outros termos, é a máxima tensão que um material pode suportar ao ser tracionado ou puxado antes de romper. O seu valor depende do tamanho da amostra e de outros fatores, como a preparação da amostra, da presença ou ausência de defeitos de superfície, e da temperatura. É um parâmetro importante de engenharia de materiais utilizado em estruturas e dispositivos mecânicos. As curvas mostradas no gráfico da Figura 4.18 (a) deixa claro qual o aumento da resistência mecânica, quando é adicionado ao alumínio comercialmente puro 2% de Níquel. Tal resistência sofre aumento significativo quando nessa matriz e adicionado concentrações diferentes de nonotubo de carbono. Conforme aumenta a concentração de

NTC na liga AlNi há aumento na resistência do material. Isso acontece porque os nanotubos de carbono possuem extraordinária resistência mecânica e distribui a carga aplicada com a matriz proporcionando uma material mais resistente. Os resultados que norteiam esse trabalho corroboram com os resultados já encontrados na literatura, onde nanotubos aumentam a resistência do alumínio (SIMÕES et al., 2014). Na Tabela 4.2 estão inseridos os valores do aumento percentual em relação ao Al puro e o desvio padrão da média para os valores máximos de tensão de ruptura. O limite de escoamento é o ponto onde começa o fenômeno escoamento, a deformação irreversível do corpo de prova, a partir do qual só se recuperará a parte de sua deformação correspondente à deformação elástica, resultando uma deformação irreversível. O gráfico da Figura 4.18 (b) permite concluir que a adição de NTC na matriz aumenta a principal tensão na região de escoamento, estão atuando como reforço aumentando a resistência até que a tensão ocasione o comportamento plástico do material. Quanto maior a concentração maior será o Limite de Escoamento e também a rigidez dos materiais, Figura 18 (c). Para o caso dos materiais ensaiados observou-se nos diagramas tensão deformação um escoamento imperceptível, assim convencionou-se adotar um tensão partindo de uma deformação e 0,2 de acordo com GARCIA et al. (2000).

**Tabela 4. 2:** Aumento percentual do Limite de Resistencia à Tração em relação ao Al puro e a matriz para CDP's submetidos a ensaio de tração.

<b>Material</b>	<b>% Al puro</b>	<b>% Matriz</b>
<b>Al Puro</b>	0	0
<b>Al 2% Ni</b>	31,36	0
<b>Al 2%Ni 0,5% NTC</b>	39,31	06,05
<b>Al 2% Ni 1,0 NTC</b>	106,99	57,57
<b>Al 2% Ni 1,5% NTC</b>	157,35	95,91

**Tabela 4. 3:** Tabela de desvio padrão dos Materiais Ensaeados

<b>Material</b>	<b>Desvio padrão</b>		
	<b>Limite de Resistência</b>	<b>Limite de Escoamento</b>	<b>Módulo de Elasticidade</b>
<b>Al Puro</b>	±2,90	± 5,78	±11,32
<b>Al 2% Ni</b>	±11,34	±8,04	±10,57
<b>Al 2%Ni 0,5% NTC</b>	±5,34	±7,78	±13,12
<b>Al 2% Ni 1,0 NTC</b>	±5,07	±9,66	±11,50
<b>Al 2% Ni 1,5% NTC</b>	±8,97	±5,87	±15,44

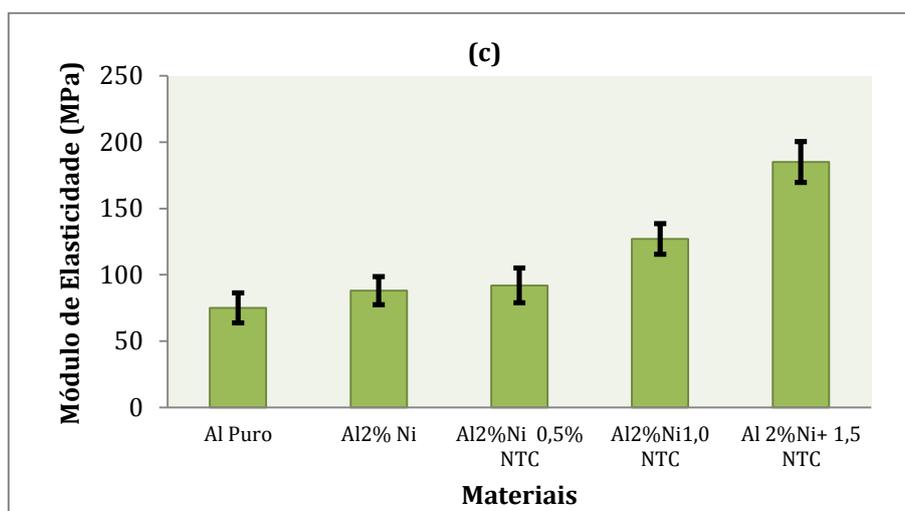
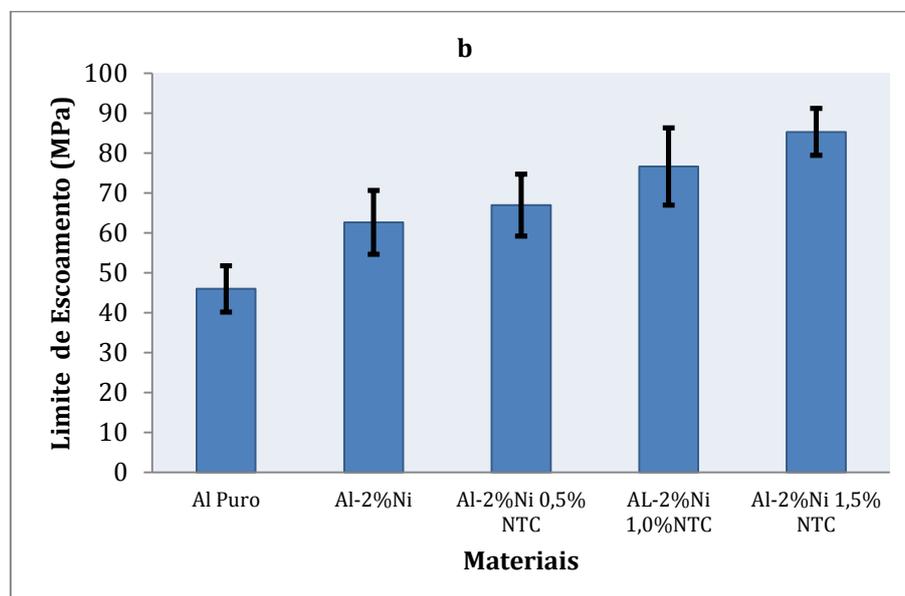
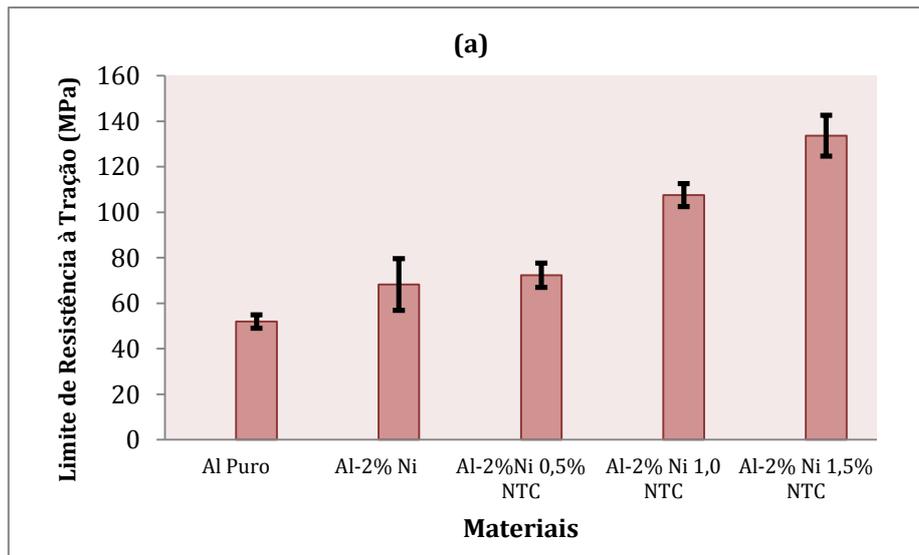
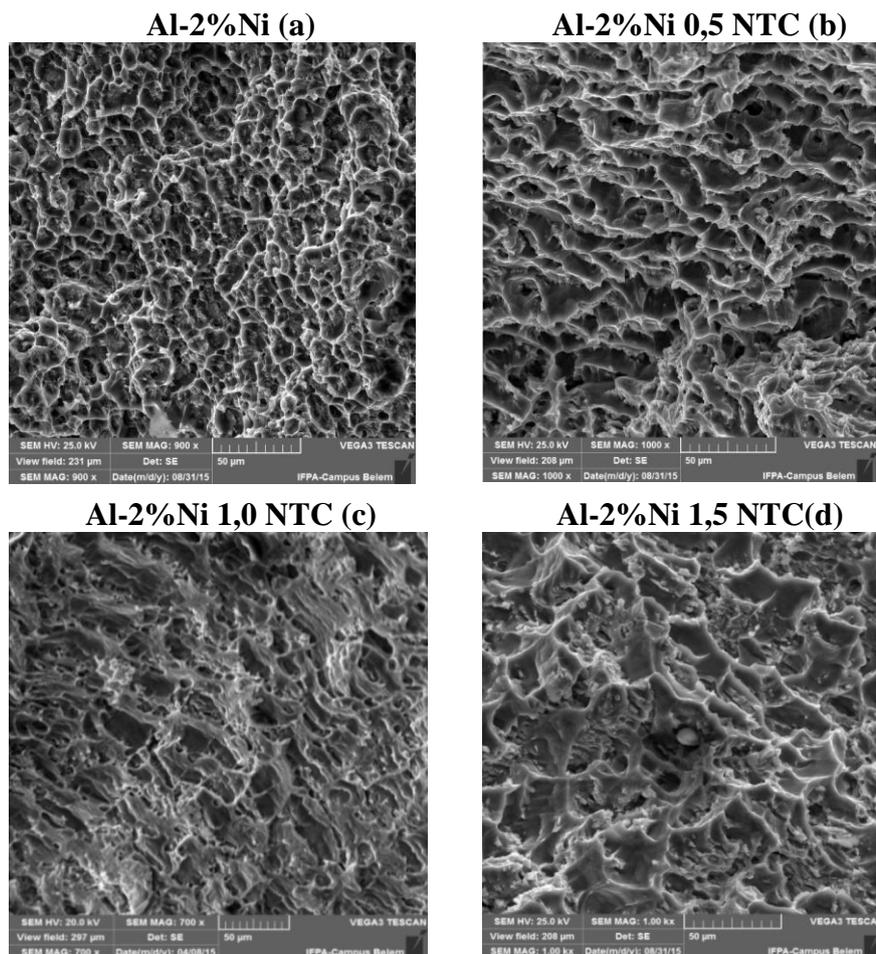


Figura 4.18 – (a) Influência da concentração de Nanotubo de Carbono na Tensão Máxima (b) Limite de Escoamento e (c) Módulo de elasticidade dos Materiais.

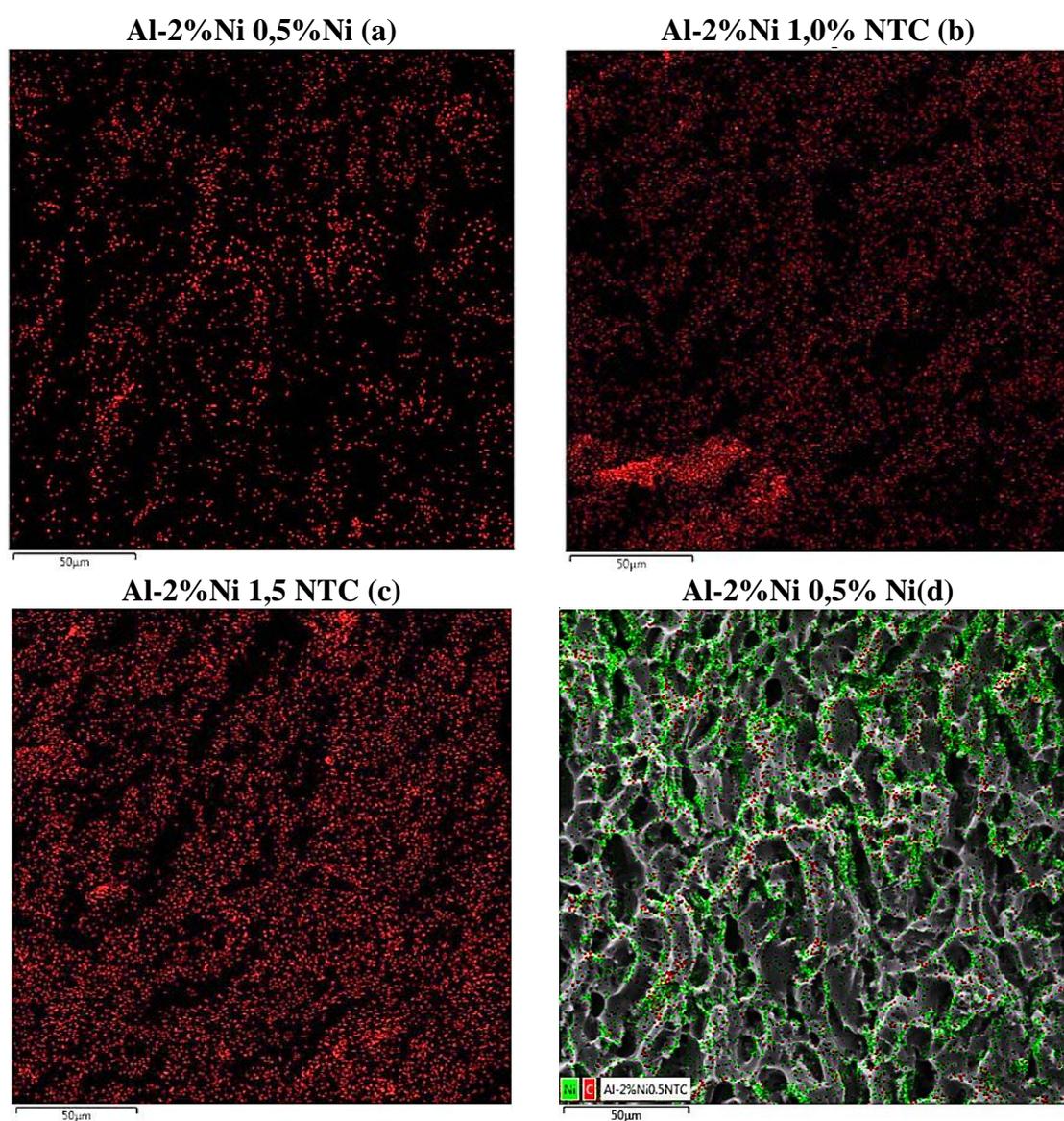
### 4.9.3 - Superfície de Fratura

As imagens da Figura 4.19 (a), (b), (c) e (d) feitas em MEV define o comportamento dúctil dos materiais estudados, que contempla uma superfície de estrutura irregular, por causa do processo de deformação que se desenvolve com velocidade pequena e relativamente constante à medida que a trinca se propaga. Observa-se que a superfície de fratura na matriz tem geometria de irregularidades menores, enquanto que a matriz reforçada apresenta as irregularidades maiores. Outro fator relevante é que a imagem revelada pela microscopia, principalmente no material com 1,5% de NTC, mostra uma superfície inclinada, bordas de cisalhamento, com maior grau de deformação, que resultou da estrição sofrida pelo material por tensões cisalhantes. Esse comportamento também é característica de um material dúctil, pois durante o ensaio de tração os nanotubos reforçando a matriz também retém parte do esforço ocasionando uma deformação constante.



**Figura 4.19** - (a), (b), (c) e (d): Imagens da fratura dúctil da matriz e dos materiais reforçados por NTC.

Foram feitos mapeamentos nas regiões de fratura de CDPs dos diversos materiais processados para verificar se nelas as concentrações de NTC's variavam, Figura 4.20 (a), (b) e (c). Mesmo com uma variação visualmente pequena de concentrações, pode-se afirmar que o aumento da máxima tensão de ruptura está associado à quantidade de nanotubos na área de deformação, quanto maior a quantidade de NTC em um ponto do material maior a resistência mecânica. A Figura 4.20 (d) é uma mistura de mapeamento com carbono e Níquel na área de deformação de um CDP do nanocompósito Al-2%Ni 0,5% NTC.

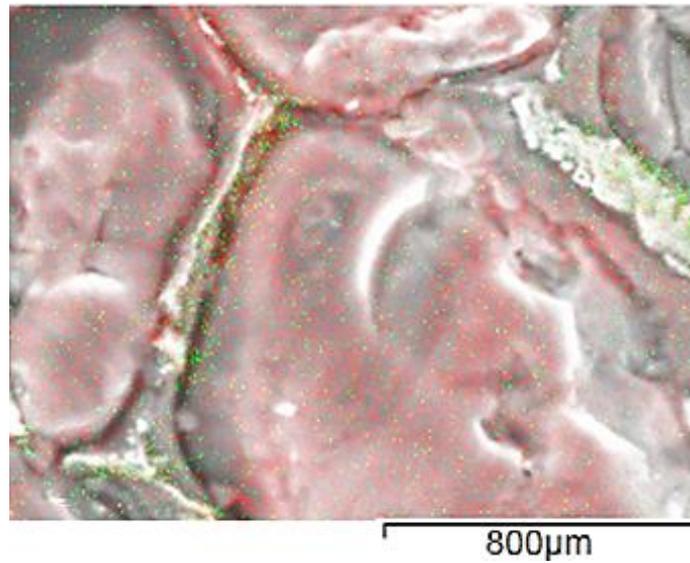


**Figura 4. 20** - (a), (b) (c) e (d): Concentração de NTC's em superfícies de fratura em CDP's de tração.

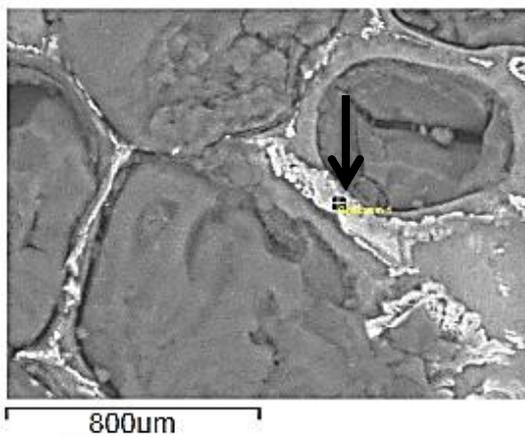
#### 4.10 - MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA E LOCALIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO NA MATRIZ METÁLICA

Encontra-se na Figura 4.21 um misto de pontos dos elementos Níquel e Carbono (pontos verdes Níquel e vermelho Carbono), feitos na posição P5 do nanocompósito Al-2%Ni 1,5%NTC de uma amostra da secção transversal do lingote, que permite observar o modo de como os elementos estão distribuídos no material. Observa-se que o Níquel está sendo rejeitado para regiões de contorno de grão e os nanotubos bem espalhados no material o que é confirmado pela análise de EDS da Figura 4.22. As observações de MEV foram feitas na parte superior do lingote, ou seja, na posição (P5) do nanocompósito Al-2%Ni 1,5% NTC, mesma região da Figura 4.23, onde foi possível capturar imagens que revelam a forma de como os nanotubos estão comportados na matriz de AlNi. Os nanotubos se mostram aparentemente íntegros, o que significa que o processo de solidificação não afetou aparentemente a estrutura dos NTC's é uma imagem feita no mesmo corpo de prova da Figura 4.21, mas sem ataque ou polimento. Uma boa forma de observar melhor os nanotubos na matriz é gerar no corpo de prova uma superfície rugosa por agentes que causem microfraturas na matriz, podendo até mesmo ser lixas de granulometria de 80 *mesh*. Essa imagem mostra uma descontinuidade, porosidade, na superfície envolvida por duas fases uma branca que seja rica em Níquel e a outra escura que é Nanotubo de Carbono. Observa-se o sinal de elétrons secundários apresentando um incremento relativo próximo às bordas de coloração clara, efeito este que aumenta com a aceleração de voltagem, pelo poder das pontas, o que indica forte presença de NTC, uma vez que a literatura mostra esse como um ótimo condutor de eletricidade (LOBO *et al.*, 2004; MORAES,2013 e FONSECA,2012).

Aa Figuras 4.24 (a) e (c) são local e ampliações das imagens, (b), (d), onde foram revelados por MEV os nanofios de carbono, encontrados nas bordas da microporosidade da Figura 4.23. É possível observar nas imagens fases brancas que possivelmente sejam compostos químicos de Níquel, e também visualizar as estruturas de nanotubo, que estão dispersos na matriz metálica. Os NTC's não estão muito concentrados, os mesmos estão bem espalhados nas áreas analisadas como é observado na Figura 4.25 (a), (b) e (c), isso indica que o uso de Argônio além de propiciar a retirada de gases nocivos à estrutura do material contribuiu para uma melhor homogeneização ou espalhamento dos nanotubos na matriz metálica.

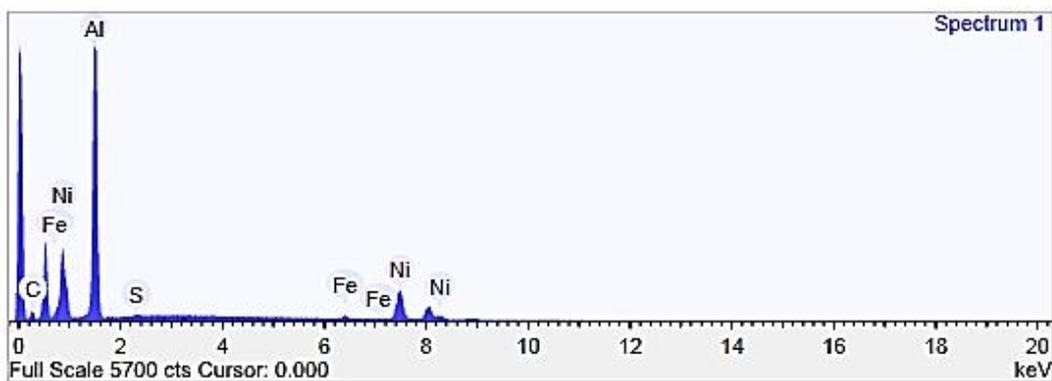


**Figura 4.21** - Distribuição de Níquel e Nanotubo evidenciando rejeição de Níquel para o contorno de grão e o bom espalhamento do Nanotubo de Carbono nessa região.

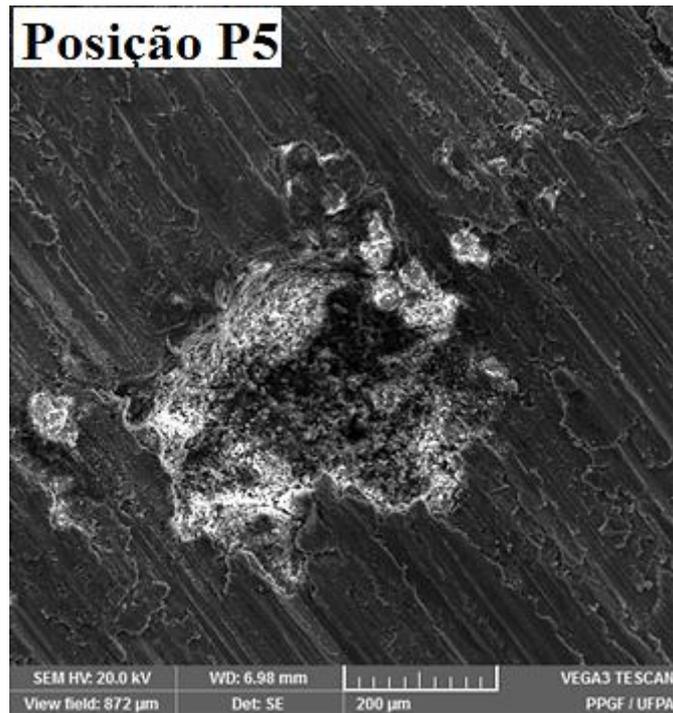


**Summary results**

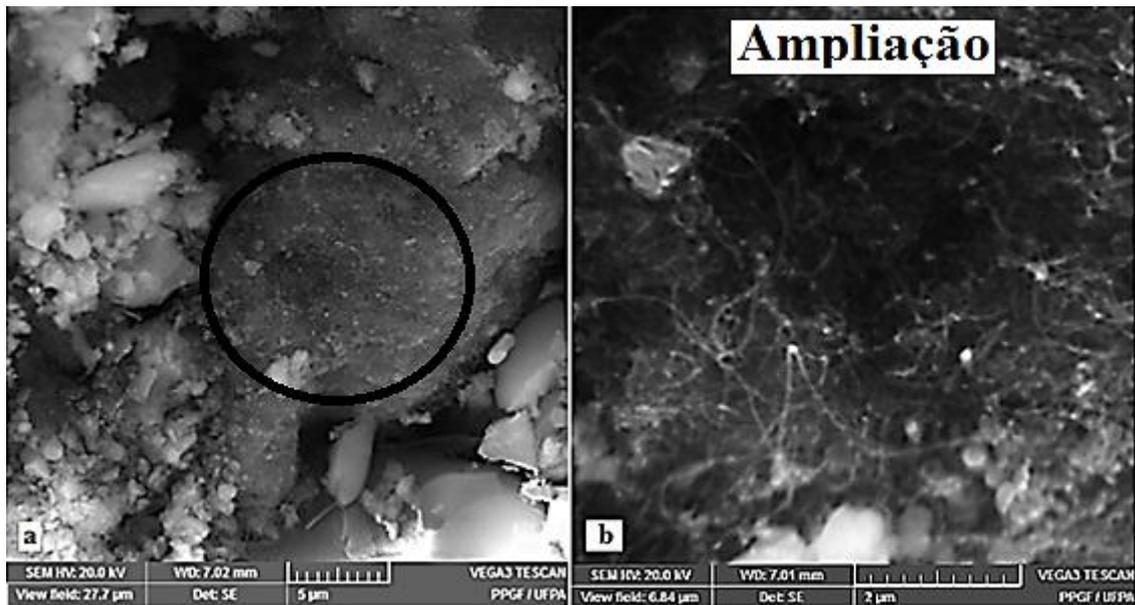
Element	Weight %	Weight % $\sigma$	Atomic %
Carbon	35.814	1.082	60.473
Aluminum	42.364	0.747	31.843
Sulfur	0.434	0.097	0.275
Iron	1.141	0.143	0.414
Nickel	20.247	0.468	6.994

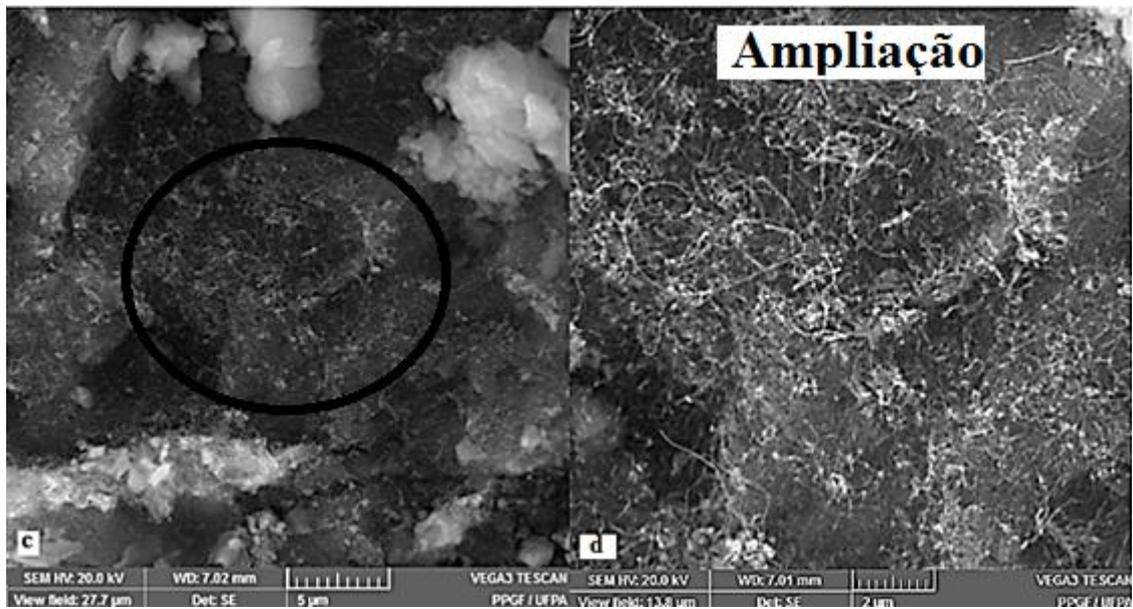


**Figura 4.22** - *Spectrum* de EDS mostrando concentração de Níquel e NTC nos contornos de grãos em ponto na fase clara indicado pela seta.

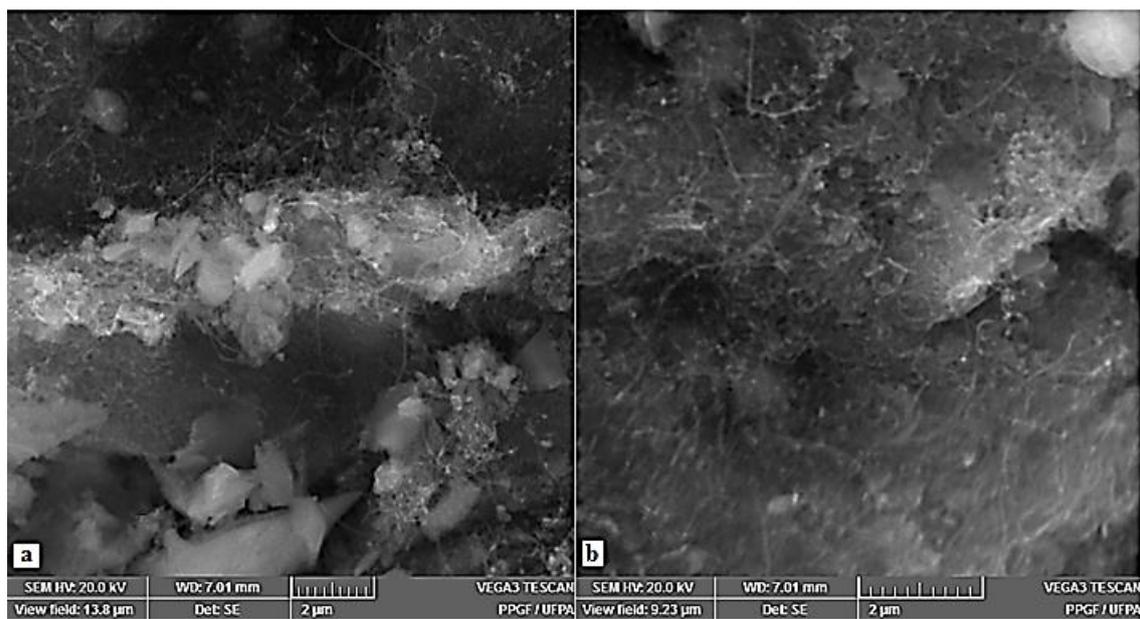


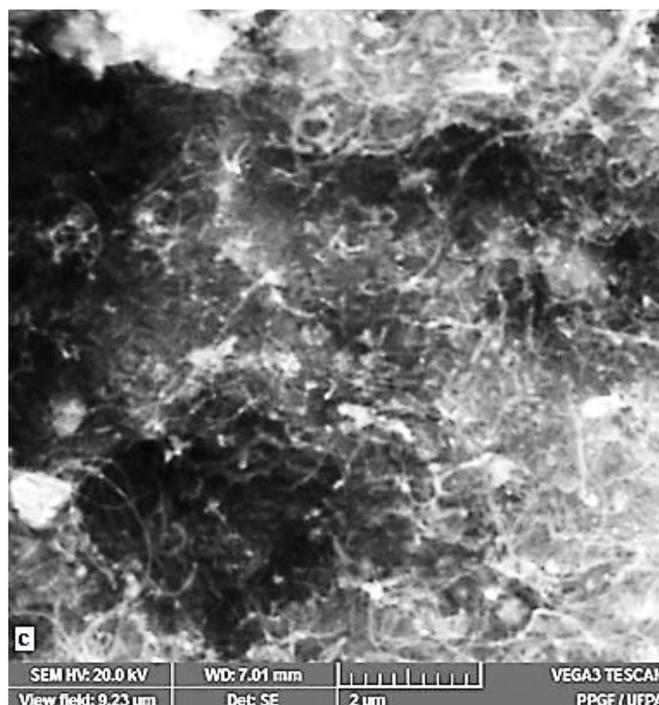
**Figura 4.23** - Microporosidade na superfície do Nanocompósito Al2%-Ni 1,5% NTC, envolvida por duas fases: Uma clara rica em Níquel e a outra escura rica NTC.





**Figura 4. 24** - Figura (a) ampliação figura (b) e figura (c) ampliação figura (d): Análise de MEV mostram nanotubos de carbono na matriz de AlNi.

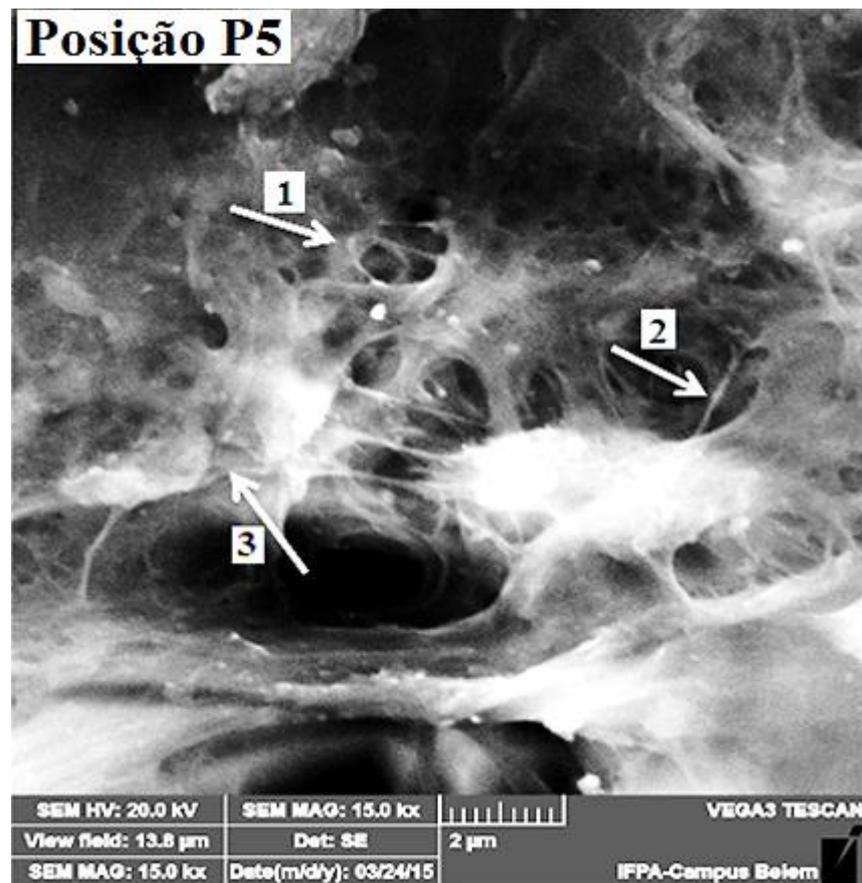




**Figura 4.25** - (a), (b), (c): Nanotubos de Carbono se mostram bem espalhados na matriz.

A Figura 4.26 exibe claramente os nanotubos embebidos na matriz do nanocompósito Al-2 %Ni 1% NTC. Eles estão arranjados de forma aleatória. Na seta 1 é possível observar uma estrutura em forma de circunferência onde as extremidades estão mais próximas em contrapartida a seta 2 mostra o nanomaterial em forma de uma reta, já a seta 3 indica uma geometria de um arranjo diferente, ou seja, em forma de arco. A imagem é de uma amostra coletada da posição P5 do lingote, local de maior probabilidade de se encontrar os NTCs. Como podemos observar em trabalhos anteriores como de LALET *et al.* e SIMÕES *et al.*, (2014), ( Eles introduziram em matriz de alumínio fibras e nanotubos de carbono), que forma-se uma interface entre o reforço e a matriz de  $Al_4C_3$ . Essa interface só pode existir em condições específicas de temperatura. Os nanotubos não foram imersos na matriz somente quando ela já estava fundida. O fato dos nanotubos já serem levados juntamente com a matriz, seja dentro dos cilindros vazados e fechados, contribuiu para um possível aparecimento de carbetos que ligaram os nanotubos na matriz impedindo que os mesmos flutuassem na liga de Al-2%Ni, pois estes materiais são poucos molháveis em matriz de alumínio, por isso uma grande quantidade de trabalhos com NTC são via sinterização. Observou-se que os nanotubos conseguem ter boa molhabilidade em temperaturas mais baixas da matriz quando ela se encontra numa fase pastosa, ou seja, em temperaturas entre a temperatura

*solidus* e *liquidus*. Pode ser interessante fabricar nanocópósito nos quais a matriz principal é o Al, uma vez que nessa fase do alumínio eles não conseguem sofrer arrasto e a mistura é bem simples. Desde que haja controle da atmosfera pode ser processado dessa forma excelente materiais de ótimas propriedades mecânicas. Por isso, o material foi homogeneizado em temperaturas baixas e aquecido novamente. Percebe-se na Figura 4.27 que não há excesso de nanotubos na parede da lingoteira.



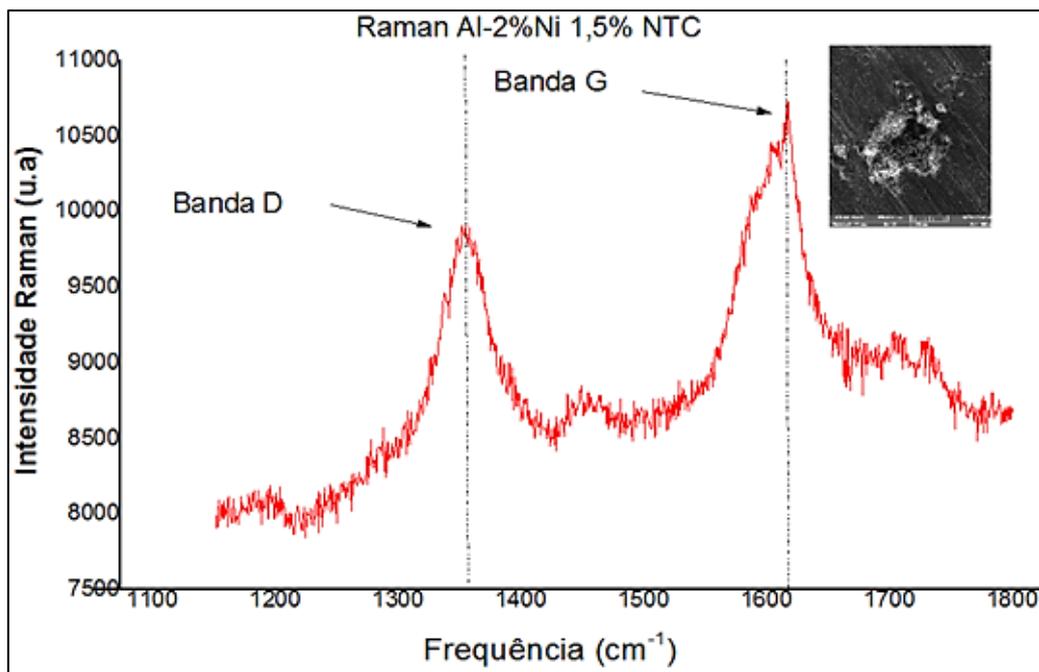
**Figura 4.26** - Nanotubos dispostos na matriz do nanocompósito Al-2 %Ni 1% NTC posição P5.



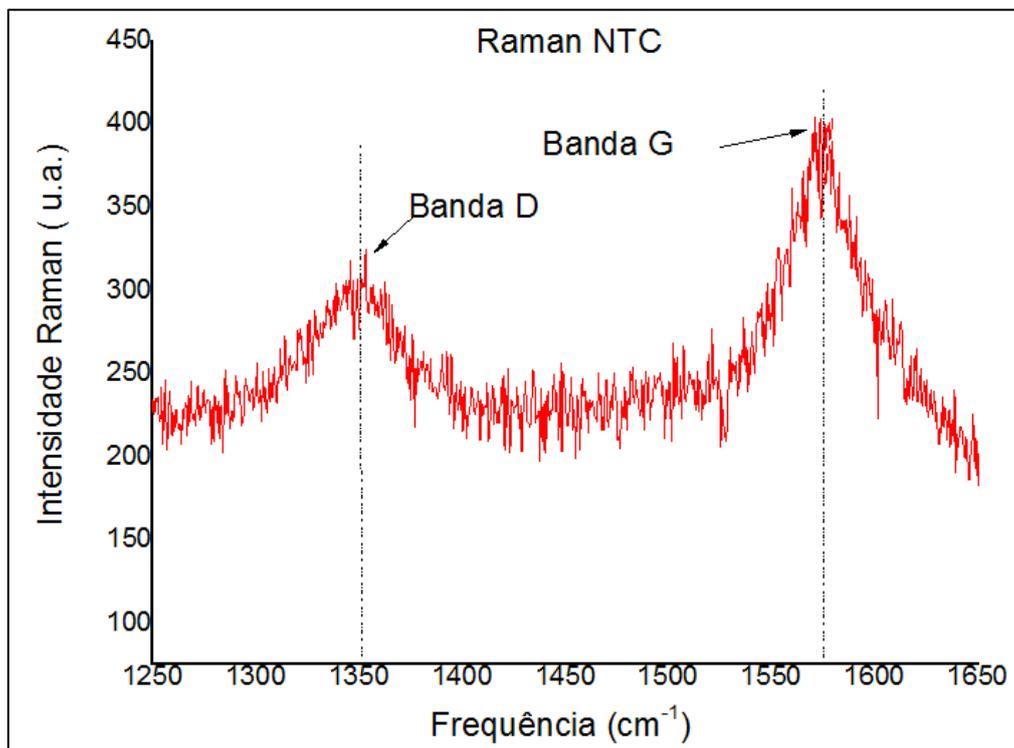
**Figura 4.27-** Nanotubo possui melhor molhabilidade na fase pastosa da matriz.

#### **4. 11- ESPECTROSCOPIA RAMAN**

Na Figura 4.28, esta demonstrando o espectro Raman, feito na região da Figura 4.23 do material Al-2%Ni 1,5%NTC, observa-se que o pico da banda “D” está entre 1300 e 1400  $\text{cm}^{-1}$  e o pico “G” entre 1600 e 1700  $\text{cm}^{-1}$ . Essa configuração da espectroscopia confirma a existência dos Nanotubos de Carbono na matriz que confirma as imagens feitas em microscopia eletrônica de varredura. A relação  $ID/IG$  é aproximadamente 0,92 e isso permite afirmar que o processo de fundição não alterou de forma significativa as características estruturais dos NTC uma vez que a relação  $ID/IG$  dos nanotubos com 93% de pureza igual a 0,78, gráfico da Figura 4.28. No entanto houve deslocamento da posição do pico da banda “G” dos nanotubos que se encontram na matriz, isso se explica pelo fato de que após o processo de solidificação os mesmos passaram a estar tensionados. O processo de solidificação poderia provocar perdas de parede dos NTC se o resfriamento fosse de forma lenta. O processo de solidificação direcionada com resfriamento rápido é interessante a essa integridade porque todo o processo acontece de forma rápida.



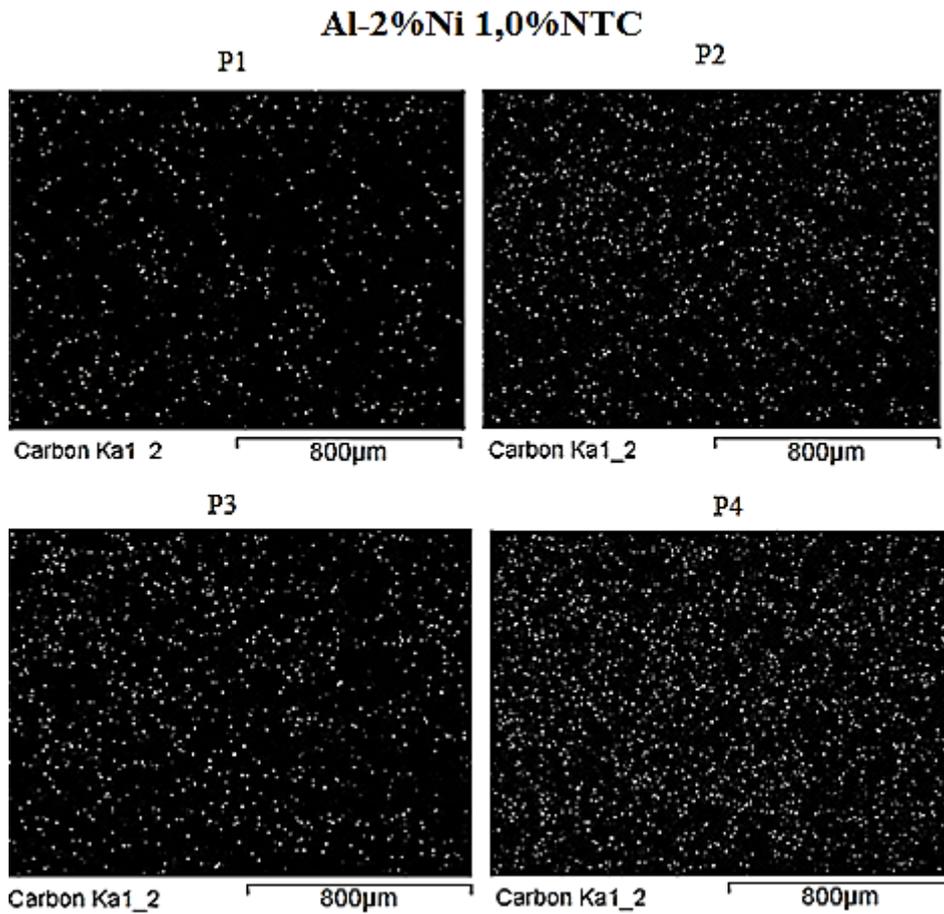
**Figura 4.28** - Espectroscopia Raman do nanocompósito Al-2%Ni 1,5% NTC na posição P5.



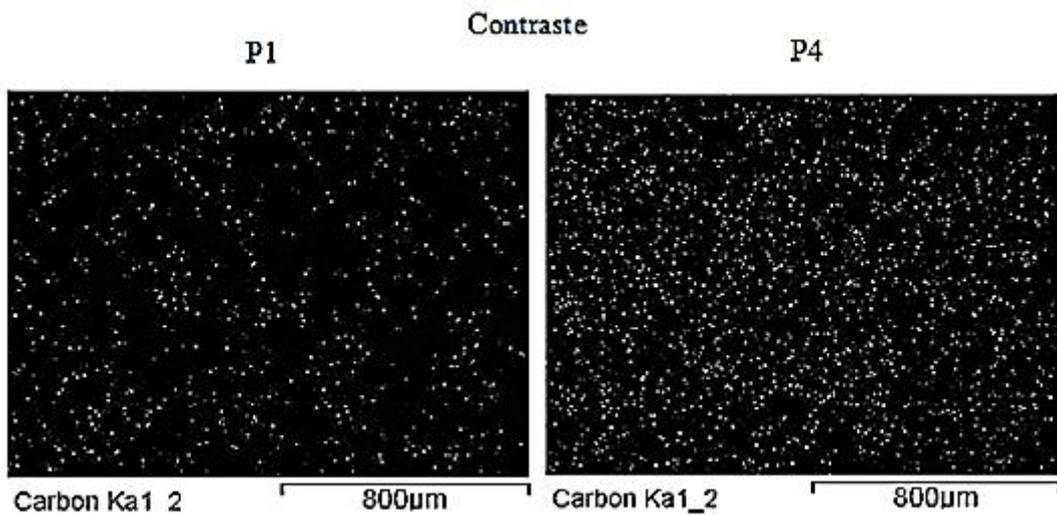
**Figura 4.29** - Espectroscopia Raman do Nanotubo de Carbono 93% de pureza.

#### **4.12 - Mapeamento de carbono ao longo do lingote**

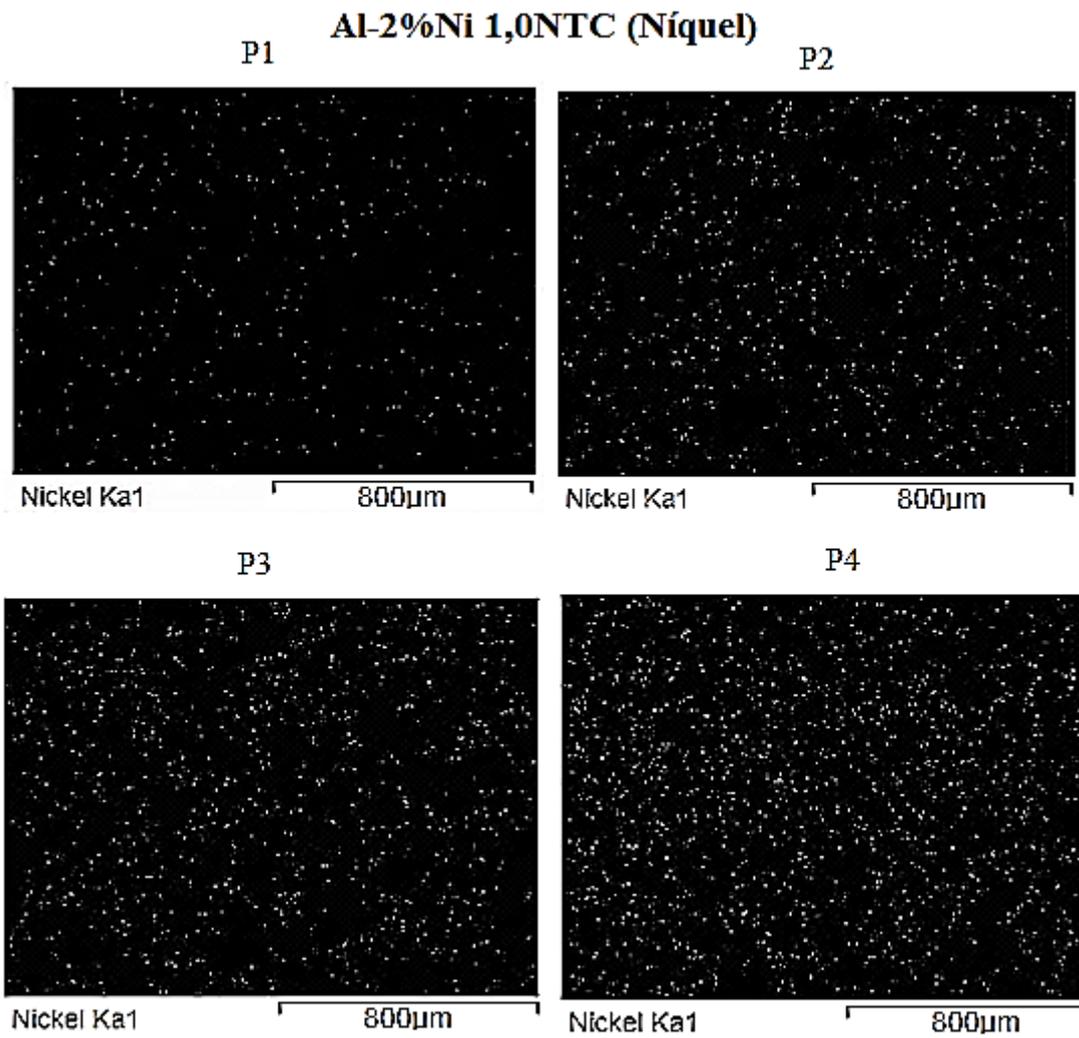
Para entendermos como os elementos, Níquel e Carbono, estão espalhados na matriz ao longo do lingote Al-2%Ni 1,0% NTC, foi feita análise de EDS sobre uma determinada área (P1, P2, P3 e P4) de estudo. Tais áreas correspondem às mesmas áreas onde foram feitos os testes de dureza. Cada ponto claro na região escura representa um elemento químico. Para todos os materiais estudados fica evidente um aumento na quantidade de Carbono nas regiões mais afastadas da base do lingote. Na Figura 4.30 encontramos um mapeamento da distribuição de Carbono na matriz de alumínio que confirma esse fato. A Figura 4.31, revela o contraste entre a distribuição de carbono na posição P1 em relação a posição P4, e fica nítido maiores concentrações de carbono na posição P4. O mapeamento de Níquel mostrou comportamento semelhante, Figura 4.32 e Figura 4.33. Feito uma mistura entre os mapeamentos de Níquel e Carbono, fica mais notável o crescimento da quantidade de Níquel e carbono nas regiões distantes da base de extração de calor Figura 4.34. O contraste entre as regiões P1 e P4 é mostrado na Figura 4.35, a mesma análise foi realizada para o material com concentração 1,5% de NTC, mas apenas nas regiões P1 e P4. O mesmo comportamento foi observado na posição P4 na qual a concentração NTC de acordo com o EDS realizado, é maior que na posição P1. É observado que os nanotubos também são encontrados nos espaços interdendríticos. Figura 4.36.



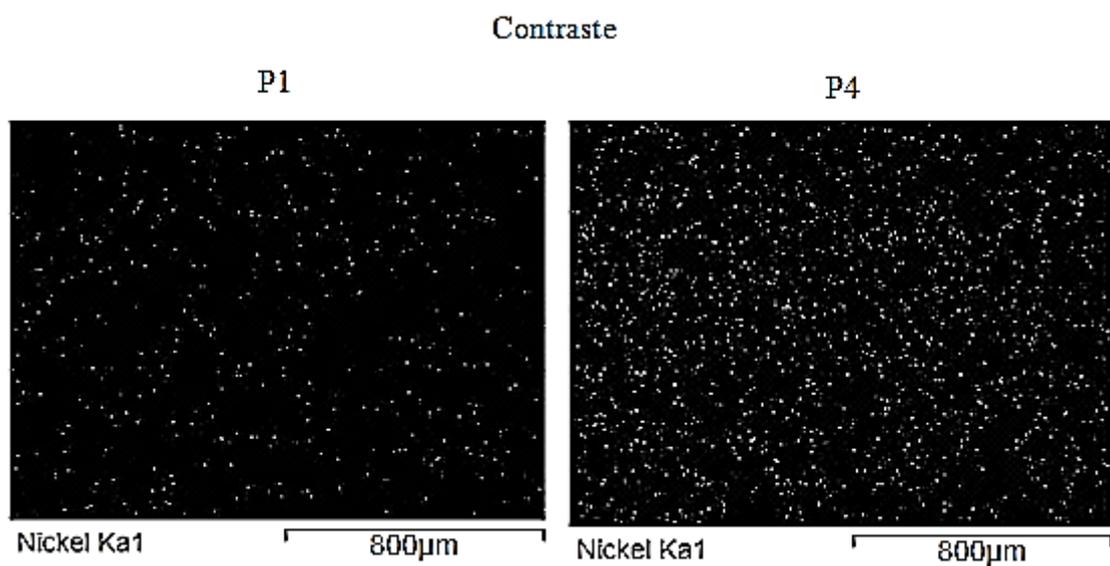
**Figura 4.30** - Distribuição de Carbono nas posições P1, P2, P3 e P4 no microcompósito Al- 2%Ni 1% NTC.



**Figura 4. 31** - Contraste da quantidade de Carbono entre a posição P1 e P4 no microcompósito Al- 2%Ni 1% NTC

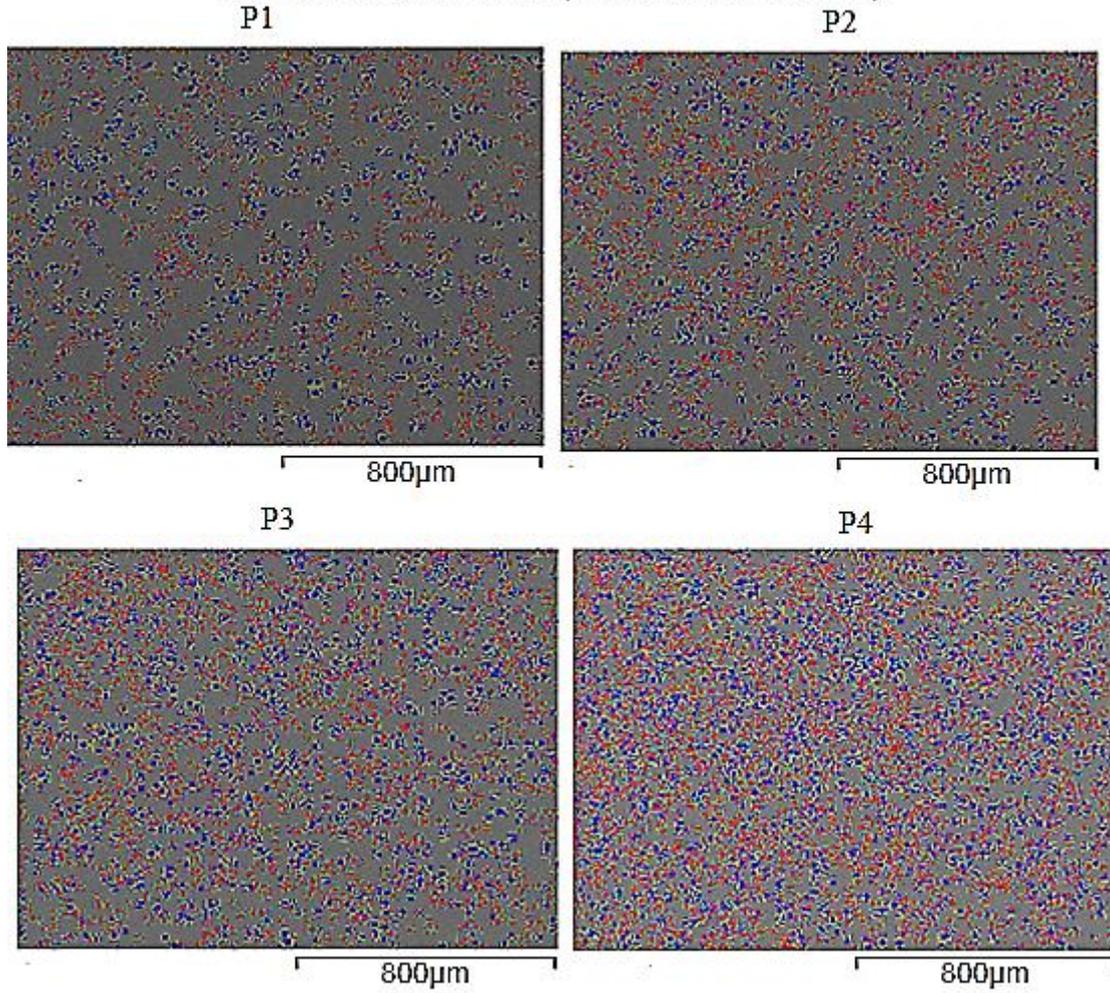


**Figura 4.32** - Distribuição de Níquel, nas posições P1, P2, P3 e P4 no microcompósito Al- 2%Ni 1% NTC.

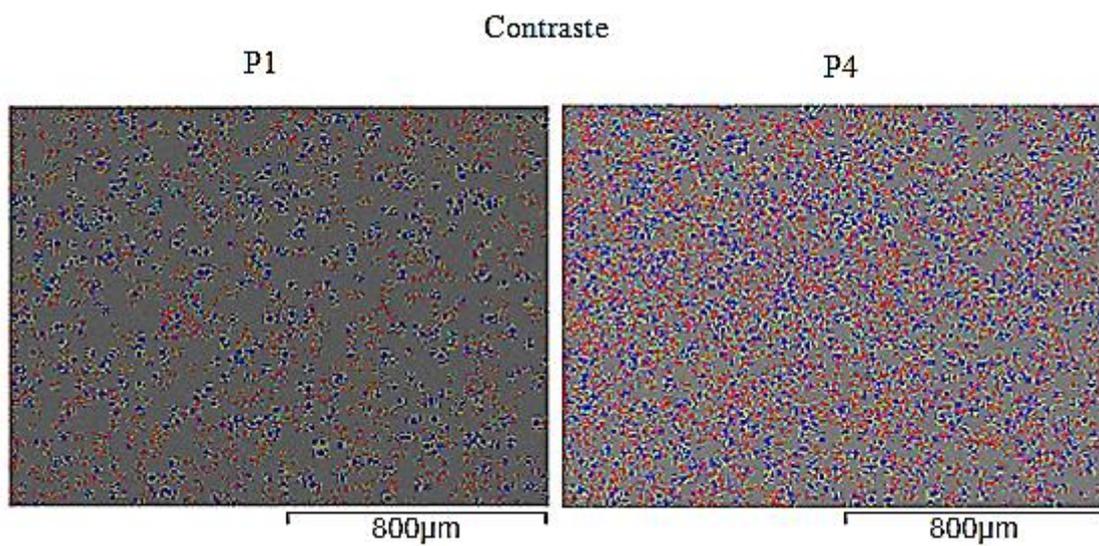


**Figura 4.33** - Contraste da quantidade de Níquel, entre a posição P1 e P4 no microcompósito Al- 2%Ni 1% NTC.

Al-2%Ni 1,0%NTC ( Mistura de Ni e C)

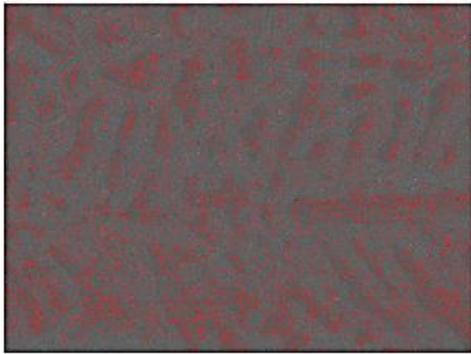


**Figura 4. 34** - Distribuição de Níquel e Carbono, nas posições P1, P2, P3 e P4 no microcompósito Al- 2%Ni 1% NTC.

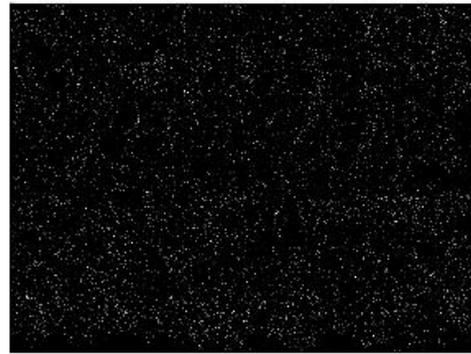


**Figura 4. 35** - Contraste da quantidade de Níquel e Carbono, entre a posição P1 e P4 no microcompósito Al- 2%Ni 1% NTC.

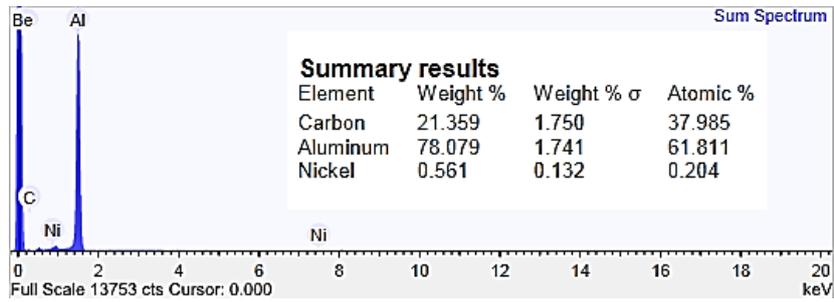
P1



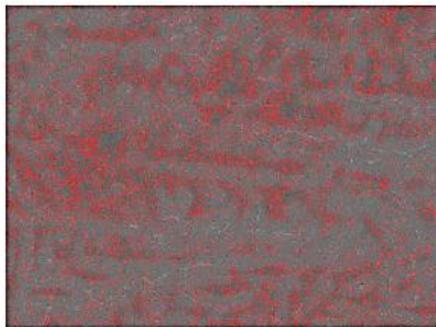
Mixed



Carbon Ka1\_2



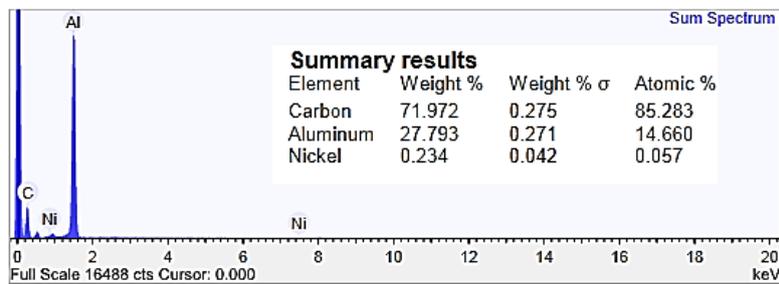
P4



Mixed

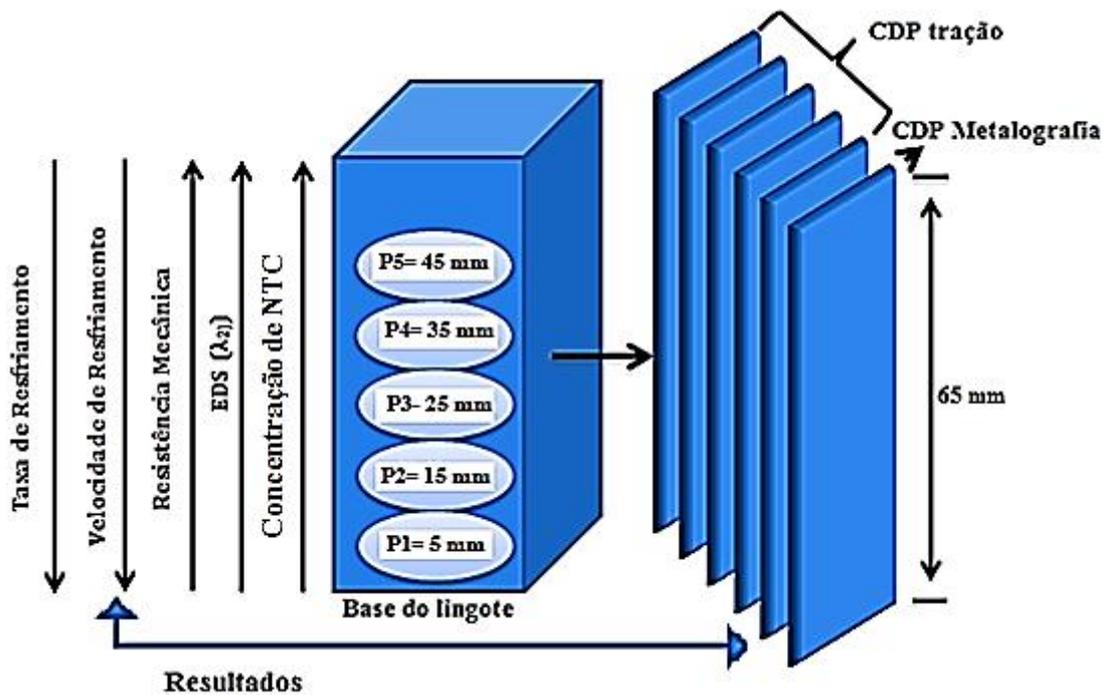


Carbon Ka1\_2



**Figura 4.36** - EDS realizados em área da posição P1 e P5 revela concentração maior na posição P5 e Nonotubos presentes nos espaçamentos dendríticos.

A Figura 4. 37 ilustra um modelo resumido, do comportamento da taxa de resfriamento, velocidade de resfriamento, resistência mecânica, espaçamento dendrítico secundário e concentração de NTC, em relação à interface metal molde, de onde foi extraído calor para solidificação unidirecional. As setas indicam que taxa e velocidade tem maiores valores nas regiões inferiores do lingote. Em contrapartida a resistência mecânica, o Eds e a concentração de NTC são maiores nas regiões superiores.



**Figura 4. 37** - Ilustração do comportamento da taxa de resfriamento, velocidade de resfriamento, Resistencia mecânica, Espaçamento dendrítico secundário e concentração de NTC ao longo do lingote.

## CAPÍTULO 5

### 5.1- CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Os métodos que norteiam esse trabalho, seguidos dos resultados obtidos experimentalmente na solidificação unidirecional dos materiais nanocompósitos com matriz metálica AlNi, orientados pela teoria encontrada na literatura, permite o direcionamento das seguintes conclusões:

A metodologia adotada inicialmente com a confecção de uma pequena lingoteira para a fundição e solidificação brusca de matrizes de alumínio, alumínio e Níquel mais NTC's, mostrou que o processo de fundição não é totalmente danoso às estruturas dos Nanotubos, além disso, sua integridade na matriz resultou em aumento das propriedades mecânicas dos materiais fundidos.

A confecção do dispositivo de solidificação com velocidade de resfriamento controlada permitiu um resfriamento eficiente e proporcionou estruturas coerentes com os processos de solidificação unidirecional encontrados na literatura.

As macroestruturas de solidificação dos materiais estudados vem apresentar grãos predominantemente colunares. Nota-se a presença de grãos mais refinados no material com maior concentração de Nanotubos. A morfologia das microestruturas é dendríticas, orientada na direção à das isoterms, pois há variações dos parâmetros estruturais durante a solidificação unidirecional de acordo com a composição dos materiais estudados.

O processo de homogeneização, usando argônio como atmosfera protetora e como meio dispersivo de Nanotubos e Níquel, permitiu melhor mistura desses elementos na matriz. A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura mostrou que há maior concentração de Níquel nos contornos de grãos e que fases lamelares são encontradas no material, são estas fibras de AlNi que contribuem também para o aumento da resistência dos nanocompósitos.

Os espaçamentos dendríticos secundários medidos aumentam com a distância vertical em relação a base extratora de calor, ou seja apresentam espaçamentos menores em regiões mais próximas à base do lingote.

As análises térmicas revelam que a velocidade e a taxa de resfriamento diminuem ao longo do lingote, que em pontos cada vez mais afastados da base os dados físicos vão diminuindo em seu valor.

A microdureza dos materiais fabricados apresentou nas regiões mais distante da base do lingote valores bem maiores que na base, devido ao transporte de NTC para essas regiões mais afastadas. Esse comportamento dos nanotubos é bastante interessante, pois possibilita projetar ligas de alumínio por fusão e solidificação com superfícies superiores mais resistentes para aplicações específicas. O aumento da concentração de nanotubos aumenta a dureza dos materiais estudados.

Houve aumento da Resistência à Tração, Limite de Escoamento e Módulo de Elasticidades da liga Al-2%Ni com o acréscimo de Nanotubos à matriz, e concentrações maiores de Nanotubos resultaram em melhores propriedades mecânicas. O arranjo interdendrítico das partículas duras de  $Al_3Ni$ , que são estáveis em temperaturas abaixo de  $500^{\circ}C$ , age sinergicamente com os nanotubos, proporcionando um reforço para a matriz dendrítica, conferindo conseqüentemente uma maior resistência mecânica ao material.

## 5.2 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Em virtude dos resultados obtidos e as conclusões formuladas é sugerido as seguintes linhas de pesquisa para dar continuidade ao presente trabalho:

- a- Fazer experimentos de solidificação para matrizes hipereutéticas de AlNi com frações variadas de NTC's com testes de resistência mecânica.
- b- Processar materiais nanocompósitos de Al-NTC por fundição usando temperaturas entre  $T_L$  e  $T_S$  com concentrações diferentes de NTC verificando propriedades Elétricas e Mecânicas.
- c- Processar materiais compósitos via fundição e sinterização de Al-NTC com concentrações iguais e comparar as propriedades mecânicas obtidas nesses processos relacionado com a perda ou não de paredes dos NTC's.
- d- Calcular velocidade de arrasto de NTC em matriz de alumínio para diferentes temperaturas em estado líquido, estabelecendo a melhor para a fabricação de nanocompósito de Al-NTC.

## REFERÊNCIAS

A. CORRÊA JR., M. D. O. FILLIPOV, L. RODRIGUES, I. C. P. FORTES, F. F. PINTO., “Possíveis utilizações de nanotubos de carbono na produção de biodiesel”. 5º Encontro da Rede Nacional de Pesquisa em Nanotubos de Carbono, Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, 2010.

ABAL: Associação Brasileira do Alumínio. Disponível em: <<http://www.abal.org.br/aluminio/caracteristicas-quimicas-e-fisicas/>>. Acesso em: 06 mar. 2015.

AGUILAR-ELGUÉZABAL, A.; ANTÚNES, W.; ALONSO, G.; PARAGUAY DELGADO, F.; ESPINOSA, F.; MIKI-YOSHIDA, M.; Study of carbono nanotubes synthesis by spray pyrolysis and model of growth, **Diamond and Related Materials**, v. 15, p. 1329-1335, 2006.

Ajayan PM, Tour JM. Materials science: nanotube composites. **Nature** 2007;447(7148):1066–8.

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

ALCÂNTARA, Alex Sander. **Cabos de alumínio com nanotubos reduzem perdas de eletricidade**. Agência Fapesp 29/01/2009. Disponível em: <<http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=cabosaluminio-nanotubos-carbono-perdas-eletricidade&id>> Acesso em: 11 jan de 2014.

ANTUNES, E.F, Estudo de Nanotubos de Carbono como fonte de Eletrón na geração de Plasmas. Tese de Doutorado. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais- INPE, São José dos Campus- 2007.

ARIMOND, J.; AYLES, W.R. Phenolics Creep up on Engine Applications, **Advanced Materials & Processes**, n.6, p.34-37, 1993.

BARREIRO, A.; HAMPEL, S.; RUMMELI, M. H.; KRAMBERGER, C.; GRUNEIS, A.; BIEDERMANN, K.; LEONHARDT, A.; GEMMING, T.; BUCHNER, B.; BACHTOLD, A.; PICHLER, T.; Decomposition of Ferrocene as a Method for Production of Single-Walled Carbon Nanotubes without Additional Carbon Sources, **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 20973-20977, 2006.

BARROS ,B.E., “Propriedades Eletrônicas e Mecânicas de Nanomateriais de Carbono”. 5º Encontro da Rede Nacional de Pesquisa em Nanotubos de Carbono, Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE,2010.

BARROS LEITE E.; Propriedades das Espumas Grafíticas e dos Nanotubos de Carbono. Tese de Doutorado - Departamento de Física UFCE, setembro de 2006.

BERTHOLDI, JONAS, OPELT, CARLOS VINICIUS, GIUBILEI MILAN, JÚLIO CÉSAR, FERREIRA COELHO, LUIZ ANTONIO, LEPIENSKI, CARLOS MAURÍCIO. **Propriedades Mecânicas, Tribológicas e Térmicas de Nanocompósitos de Polímeros com Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas** : Ciência e Disponível em:<<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=47032470016>> ISSN 0104-1428 IJIMA, S. - NATURE, 354, p.56-58 (1991). <http://dx.doi.org/10.1038/354056a0>> Acesso em 10 jan 2015.

BRADASCHIA, Clóvis. A Escola Politécnica e o Desenvolvimento do Ensino da Técnica de Fundição em São Paulo. São Paulo: EPUSP, 2002.

BRADASCHIA, Clóvis. Fundições de Ligas Não-Ferrosas. In: CURSO ABM, 1988, São Paulo.Técnicas de Fundição do Alumínio e suas Ligas, São Paulo: ABM, 1988.

BROW, S. D. M.; JORIO, A.; CORIO, P.; DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; Origin of the Breit-Wigner-Fano lineshape of the tangential G-band feature of metallic carbon nanotubes, **Physical Review B**, v. 63, p.155414, 2001.

CALLISTER W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5ed. LTC, São Paulo, 2002.

CAMPOS FILHO, Maurício. **Solidificação e Fundição de metais e suas Ligas**. Rio de Janeiro: LTC, 1978.

CANTÉ, M. V, Solidificação transitória, micro-estrutura e propriedades de ligas Al-Ni, 2009. Tese (doutorado) - Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

CANTÉ, M.V., SPINELLI, J.E., FERREIRA, I.L., CHEUNG, N., GARCIA.A. Microstructural development in Al-Ni alloys directionally solidified under unsteady-state conditions, **Metallurgical and Materials Transactions A** 39 (7), 1712-1726, 2008.

CANTÉ, M.V., SPINELLI, J.E., CHEUNG, N., GARCIA.A.. The correlation between dendritic microstructure and mechanical properties of directionally solidified hypoeutectic Al-Ni alloy, **Metals and Materials International** 16 (1), 39-49, 14 2010,

CHAWLA, K.K. **Composite Materials : Science and Engineering**, New York, Spring Verlag, 1987, p.3 (**Materials Research and Engineering**, ed.B.Ilchner, N.J.Grant).

CHEUNG, N; KAS CRUZ, K.A.S; CANTE, M.V; SPINELLI, J,E; IERARDI,M; GARCIA, A. Numerical and experimental analysis of rapidly solidified laser remelted Al 5wt pct Ni surfaces **International Journal of Microstructure and Materials Properties**.5, 2010.

CORRADI, C. A. L. Modelagem matemática da relação entre composição química, micro-estrutura e propriedades mecânicas de ligas de alumínio fundidas hipoeutéticas e eutéticas. Belo Horizonte: Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG, 2006. 132p. (Dissertação de Mestrado em Modelagem Matemática e Computacional).

CORSO, S.; COSTA, A. Sintering Procedures for Aluminium P/M Parts and Metallographic Examination During the Process. **Powder Metallurgy**, n.3, p. 171-176, 1976.

COSTA, G. B, Variáveis térmicas de solidificação, espaçamentos dendríticos secundários e resistência à corrosão de ligas hipoeutéticas Al-Ni, 2008. Dissertação (Mestrado)- Universidade Federal do Pará. Instituto de tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Belém, 2008.

Cruz, K. A. S., Micro-estrutura de Solidificação, Resistências Mecânica e ao Desgaste de Ligas Al-Sn e Al-Si, Tese de Doutorado, UNICAMP-FEM-DEMA, Campinas – São Paulo. 2008.

DAVIS, J. J.; GREEN, M. L. H.; HILL, H. A. O.; LEUNG, Y. C.; SADLER, P. J.; SLOAN, J.; XAVIER, A. V.; TSANG, S. C.; *Inorg. Chim. Acta* 1998, 272, 261.

DOS REIS, MARCOS A. L. ; SARAIVA, A. C. F. ; VIEIRA, M. F. G. ; Del Nero, JORDAN . Study of Ink Paper Sensor Based on Aluminum/Carbon Nanotubes Agglomerated Nanocomposites. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology** , v. 12, p. 6955-6960, 2012.

DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; EKLUND, D. C.; Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, San Diego: **Academic Press**, 1995.

DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; JORIO, A.; Unusual Properties And Structure Of Carbon Nanotubes, Annual Review **Materials. Research**, v. 34, p. 247-78, 2004.

DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G; EKLUND P.C. **Science of fullerene and carbon nanotubes**. New York: Academic, Jan.1996. 965 p.

DRESSELHAUS; M. S.; DRESSELHAUS; G.; SAITO; R.; JORIO; A.; Raman spectroscopy of carbon nanotubes *Physics Reports*, v. 409, p. 47- 99, 2005.

EBBESEN, T. W.; AJAYAN, P. M. Large-Scale Synthesis of Carbon Nanotubes. **Nature**, v. 358, n. 6383, p. 220-222, 1992.

EKLUND PC, HOLDEN JM, JISHI RA, *Carbon*, 33, 959 (1995)

FERREIRA, I. L., SIQUEIRA, SPINELLI, J. E., PIRES, J. C., GARCIA, A. The effect of melt temperature profile on the transient metal/mold heat transfer coefficient during solidification. **Materials Science and Engineering**, A 408, pp. 317–325, 2005.

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

FRANCO, J.R., Deposição Eletroforética de Nanotubos de Carbono, tese de doutorado, Universidade de Viçosa-MG, 2009.

GAO, G. H.; CAGIN, T.; GODDARD, W. A.; Energetics, structure, mechanical and vibrational properties of single-walled carbon nanotubes, **Nanotechnology**, v. 9, p. 184-91, 1998.

GARCIA , A., SPIM,A.J., SANTOS, A.C., “**Ensaio dos materiais**”. Livros técnicos e científicos Editora LTC, Rio de Janeiro, 2000.

GARCIA, A. **Solidificação: fundamentos aplicações**. São Paulo: Ed. Unicamp, 2007.

GARCIA, A. Influência das variáveis térmicas de solidificação na formação da macroestrutura e da micro-estrutura e correlação com propriedades decorrentes. São Paulo: Ed. Unicamp, **Projeções**, v.23, p. 13-32, jan./dez, 2005.

GARCIA, A. Solidificação: fundamentos e aplicações. São Paulo: Ed. Unicamp, 2001.

GARCIA, L.R.; OSÓRIO, W.R.; PEIXOTO, L.C.; GARCIA, A. Correlação entre propriedades mecânicas e arranjo dendrítico de ligas Sn-Zn utilizadas em solda sem presença de chumbo, Departamento de Engenharia de Materiais – UNICAMP, CP: 6122 – 13083 - 970, Campinas, SP.

GAVAN, D. H.; AGUILAR-ELGUEZABAL, A.; ALONSO, G.; High resolution tem studies of carbon nanotubes produced by spray pyrolysis, **Optica Materials**, v.29,p. 140-143, 2006.

GEHR, R. J.; BOYD, R. W.. Optical Properties of Nanostructured Optical Materials, **Chemistry of Materials**, v.8, p. 1807-1819, 1996.

GOMES, L.G. Microestrutura Dendrítica, Macrossegregação e Microporosidade na Solidificação de Ligas Ternárias Al-Si-Cu. Tese de doutorado- Departamento de Engenharia Mecânica/Unicamp- Campinas, 2012.

GOULART, P. R. , SPINELLI, J E, OSÓRIO, W. R. , GARCIA , A. Mechanical Properties as a Function of microstructure and Solidification Thermal Variables of Al-Si Castings. **Materials Science and Engineering A** , v. 421, pp. 245-253, 2006.

GOULART, P. R. Variáveis térmicas de solidificação, micro-estrutura e propriedades mecânicas de ligas hipoeutéticas Al-Si, 2005. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

Gunduz, M; Çardili E. Directional solidification of aluminium–copper alloys, **Materials Science and Engineering A**, v. 327 (2), pp. 167–185, 2002.

Grugel R. N. Secondary and tertiary dendrite arm spacing relationships in directionally solidified Al-Si alloys, **Journal of Materials Science**, v. 28, pp 677-683, 1993.

GUIMARÃES, V. A. Influência da microestrutura sobre as propriedades mecânicas e resistência à corrosão de um aço inoxidável ISSO 5832-9 – Utilizado na fabricação de implantes ortopédicos, 2002. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

Hamada, N; Sawada, S; Oshiyama, A. New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules. **Physical Review Letters**, v. 68, n. 10, p. 1579 - 1581, Mar.1992.

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.

HERBST, M. H.; Pinhal, N. M.; Demétrio, F. A. T.; Dias, G. H. M.; Vugman, HONG, A.; MARIWALA, K.; KANE, M. S.; FOLEY, H. C.; Adsorbate Shape Selectivity: Separation of the HW134a Azeotrope over Carbogenic Molecular Sieve, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 34, p.992- 996, 1995.

HUANG, W.; WANG, Y.; LUO, G.; WEI, F. 99.9% purity multi-walled carbon nanotubes by vacuum high-temperature annealing. **Carbon**, v. 41, n. 13, p. 2585-2590, 2003.

HUGHES, T. V.; Chambers, C. R.; U.S. pat. 405,480 1889.

HUNT, M. Aluminum Composites Como of Age. **Materials Engineering**, p.37- 40, Janeiro-1989

HUNT JR., W.H. A Perspective on the Development of Metal Matrix Composites, **Meeting of the Detroit Section of The Metallurgical Society**, mach/1988.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon, **Nature**, v. 354, p. 56-58, 1991.

IJIMA, S.; Growth of carbon nanotubes, **Materials Science Engineering B.**, v.19, 172-80, 1993.

JUAREZ-HERNANDEZ, A. AND JONES, H. Growth temperature measurements and solidification microstructure selection of primary Al<sub>3</sub>Ni and eutectic in the  $\alpha$ Al- Al<sub>3</sub>Ni system. **Scripta Materialia**, v.38, N5, pp. 729-734, 1998.

JONES H. Some effects of solidification kinetics on microstructure formation in aluminiumbase alloys, **Materials Science and Engineering A** v. 413–414, pp.165–173, 2005.

JORIO, A.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S.; SOUZA, M.; DANTAS, M. S. S.; Polarized Raman Study of Single-Wall Semiconducting Carbon Nanotubes, **Physical Review Letters**, v. 85, p. 2617-2620, 2000.

JORIO, A.; PIMENTA, M. A.; SOUZA FILHO, A. G.; SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S.; Characterizing carbon nano tube samples with resonance Raman scattering, **New Journal of Physics**, v. 5, p. 139-140, 2003.

JORIO, A.; PIMENTA, M. A.; SOUZA FILHO, A. G.; SAMSONIDZE, G. G.; SWAN, A. K.; Resonance Raman Spectra of Carbon Nanotubes by Cross- Polarized Light, **Physical Review Letters**, v. 90, p. 107403, 2003.

JORIO, A.; SAITO, R.; HAFNER, J. H.; LIEBER, C. M.; HUNTER, M.; Structural (*n*, *m*) Determination of Isolated Single-Wall Carbon Nanotubes by Resonant Raman Scattering, **Physical Review Letters**, v. 86, p. 1118-1121,

JUAREZ-HERNANDEZ, A. AND JONES, H. Growth temperature measurements and solidification microstructure selection of primary Al<sub>3</sub>Ni and eutectic in the  $\alpha$ Al- Al<sub>3</sub>Ni system. **Scripta Materialia**, v.38, N5, pp. 729-734, 1998.

LALET G, KURITA H, MIYAZAKI T, KAWASAKI A, SILVAIN J-F. Microstructure of a carbon fiber-reinforced aluminum matrix composite fabricated by spark plasma sintering in various pulse conditions. **J Mater Sci** 2014; 49:3268–75.

LOBO, A. O. ; ANTUNES, E. F. ; MARTIN, A.A. ; CORAT, E. J. . ESTUDO DE NANOTUBOS DE CARBONO (MWNTs) UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA RAMAN DISPERSIVA E FT-RAMAN. In: Encontro Latino Americano de Iniciação Científica, 2004, São José dos Campos. LIVRO DE RESUMOS. São José dos Campos: UNIVAP, 2004. v. único. p. 298-301.

KWON H, LEPAROUX M. Hot extruded carbon nanotube reinforced aluminum matrix composite materials. **Nanotechnology** 2012;23(41):415701 (10pp)

KRATSCHEMER, W.; LAMB, L.D.; FOSTIROPOULOS, K.; HUFFMAN, D. R.; Solid C60: a new form of carbon, **Nature**, v. 347, p. 354-358, 1990.

KRISHNAN, A. ; DUJARDO, E. ; EBBESEN, T. W. ; YIANILOS, P. N. ; TREACY, M. M. J. Young's modulus of single-walled nanotubes, **Physical Review B**, v. 58, n. 20, p. 14013-14019, 1998.

KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E.; C-60: Bruminsterefullerene, **Nature**, v. 318, p. 162-163, 1985.

Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, C. O.; Curl, R. F.; Smalley, R. E.; **Nature** 1985, 318, 162

Kurz W. & Fisher D. J.; **Fundamentals of Solidification**, Trans Tech Publications. Switzerland, 1984/86/89/92.

KUZMANY, H.; KUKOVECZ, A.; SIMON, F.; HOLZWEBER, M.; KRAMBERGER, C.; PICHLER, T. Functionalization of carbon nanotubes, **Synthetic Metals**, v. 141, p. 113-122, 2004.

KUHLMANN, U.; JANTOLJAK, H.; PFÄNDER, N.; JOURNET, C.; BERNIER, P.; THOMSEN, C.; **SYNTH. MET.** 1999, 103, 2506.

LI, F.; CHENG, H. M.; BAI, S.; SU, G.; DRESSELHAUS, M. S.; Tensile strength of single walled carbon nanotubes directly measured from their macroscopic ropes, *Applied Physics Letters*, v. 20, p. 3161-3163, 2000.

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.

LONG, R. Q.; YANG, R. T.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001, 40, 4288.

LU, K. L.; LAGO, R. M.; CHEN, Y. K.; GREEN, M. L. H.; HARRIS, P. J. F.; TSANG, S. C.; *Carbon* 1996, 814.

MAIA, D. J.; DE PAOLI, M. A.; ALVES, O.L.; ZARBIN, A. J. G.; NEVES, S.; Conductive polymer synthesis in solid host matrices, *Química Nova*, v. 23, p. 204-215, 2000.

MAIA, D. J.; ZARBIN, A. J. G.; ALVES, O. L.; DE PAOLI, M. A.; Glassencapsulated molecular wires: A polypyrrole/porous glass composite, **Advanced. Materials**, v. 7, p. 792 - 794, 1995.

MARTIN, C. R.; *Nanomaterials: A Membrane-Based Synthetic Approach*, **Science**, v. 266, p. 1961-1966, 1994.

MATESO, V. Análise da solidificação para o projeto de molde e a relação com as propriedades mecânicas na fundição da liga de latão 60/40. 2006. Dissertação de mestrado- Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande de Sul, Porto Alegre 2006.

MATESO,V.;BARCELLOS,V.K;FERREIRA,C.R.F; SANTOS,C.A; SPIM,J.A.  
Correlação de condições de solidificação com propriedades mecânicas e metalúrgicas da  
liga de latão 60/40., Rio de Janeiro. São Paulo: **ABM**, 2006.

MAZZONI, M.S, Propriedades Eletrônicas e Estruturais Natubos de Carbono, tese de  
doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais- UFMG - Maio 1999.

MCCARTNEY D. G.; HUNT J. D.. Measurements of cells and primary dendrite arm  
spacing in directionally solidified aluminium alloys, **Acta Metallurgica**, v. 29, pp.  
1851-1863, 1981.

MERTINGER V., SZABÓ G., BÁRCZY P., KOVÁCS Á., CZÉL G., . Gravity  
influenced convection in Al-Ni melt, **Materials Science Forum** v.215-216, pp. 331-  
338, 1996.

METGRFITE.2013. **Processo de desgaseificação do alumínio**. Disponível em:  
<<http://www.metgraphite.com.br/desgaseificacao.htm>> .Acesso em 21 mar. 2015.

LIMA, MOYSÉS LEITE DE ; MARTORANO, MARCELO AQUINO ; FERREIRA  
NETO, JOÃO BATISTA ; ALBERTIN, EDUARDO ; PEREIRA, RODRIGO  
VALLEJO ; C

INSKI, EFRAIM . Macrossegregação na solidificação unidirecional transiente de silício  
metalúrgico. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração** (Impresso), v. 9, p.  
316-323, 2012.

MONTHIOUX, M.; KUZNETSOV, V. L. Who should be given the credit for the  
discovery of carbon nanotubes v. 44, n. 9, p. 1621-1623, 2006.

MORAES A.C. Estudo da corrosão intergranular em ligas de alumínio de fundição-  
Influencia do teor de cobre e do tratamento de solubilização. Dissertação de mestrado,  
CCT/UDESC – JOINVILLE-2006.

MORAES, MARINA BORGERT. “Estudo da aplicação de nanotubos de carbono para super capacitores”, Dissertação de Mestrado, INPE – São José dos Campos, 2013.

MOUTINHO, D.J.C. Influência dos parâmetros térmicos de solidificação na transição colunar/ equiaxial em ligas do sistema Sn-Pb sob condições transitórias de extração de calor. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará, Instituto Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Belém, 2007.

NASCIMENTO, L.G. Estudo das propriedades mecânicas de ligas hipoeutéticas al-ni solidificadas unidirecionalmente em condições transitórias de fluxo de calor. 2011. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.

OKAMOTO T.; KISHITAKE K. Dendritic structure in unidirectionally solidified aluminum, tin, and zinc base binary alloys, **Journal of Crystal Growth**, v. 129, pp. 137-146, 1975

OSÓRIO W. R.; GARCIA A.. Modeling dendritic structure and mechanical properties of Zn-Al alloys as a function of solidification condition, **Materials Science and Engineering A**, v. 325, pp. 103-111, 2002.

OSÓRIO, W.R , PEIXOTO, L.C, CANTÉ, M.V, GARCIA.A. Microstructure features affecting mechanical properties and corrosion behavior of a hypoeutectic Al–Ni alloy, **Materials & Design** 31 (9), 4485-4489 2010.

OSÓRIO, W. R. R. Correlação entre parâmetros da solidificação, micro-estrutura e propriedades mecânicas de ligas Zn-Al, Dissertação de Mestrado, UNICAMP-FEM-DEMA, Campinas – São Paulo. 2000.

OSÓRIO, W.R., SANTOS, C.A., QUARESMA, J.M.V., Garcia, A. Mechanical Properties as Function of Thermal Parameters and Microstructure of Zn-Al Castings, **Journal of Materials Processing Technology**, v. 143, pp. 703-709, 2003.

PADILHA, A. F. **Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades**. São Paulo: Editora Hemus, Edição Eletrônica, 2000.

PARK, Y. S.; CHOI, Y. C.; KIM, K. S.; CHUNG, D. C., BAE, D. J.; AN, K. H. High yield purification of multiwalled carbon nanotubes by selective oxidation during thermal annealing. **Carbon**, v. 39, n. 5, p. 655-661, Apr.2001.

PIMENTA, M. A.; MARUCCI, A.; BROWN, S. D. M.; MATHEWS, M. J.; RAO, A. M.; EKLUND, P. C.; SMALEY, R. E.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S.; Resonant Raman effect in single-wall carbon nanotubes, **Journal of Materials Research**, v.13, p. 2396-2404, 1998.

PIMENTA, M. A.; MARUCCI, A.; EMPEDOCLES, S.; BAWENDI, M.; HANLON, E. B.; Raman modes of metallic carbon nanotubes, **Physical Review B**, v. 58, p.16016-19, 1998.

Pimenta, M.A; Marucci, A; Empedocles, S.; Bawendi, M.; Hanlon, E. B.; Rao, A.M; et al. Raman modes of metallic carbon nanotubes. **Physical Review B**, v. 58, n. 24, p. R16016 – R16019, Dec.1998.  
pp. 2107-2118, 2002.

QUARESMA, J. M. V. Correlação entre condições de solidificação, micro-estrutura e resistência mecânica, 1999. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

RADUSHKEVICH, L. V.; LUKYANOVICH, V. M. O strukture ugleroda, obrazujucesgoja pritermiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte. Zhurnal fizicheskoi khimii, v. 26, p. 88-95, 1952.

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.

REIS, M. A.L; “Desenvolvimento de dispositivos eletrônicos nano e micro-estruturados: Memória volátil, sensores e fotocélulas”, Tese de doutorado- ITEC-PPGE- UFPA- Belém- Pa- 2011.

REIS, M.A.; DEL NERO, J., “Processo de síntese do nanocomposito de alumínio e nanotubos de carbono, nanocompositos assim obtidos e seu uso como sensor termopiezoresistivo”, *Instituto Nacional da Propriedade Industrial – INPI*, Protocolo:0106/10 INPI-PA (2010).

RESENDE, M. C.; Produção de carbono vítreo em escala de laboratório, a partir de resinas furfúricas e fenólica, v.1 tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade de São Paulo, 1991.

RIBEIRO, A. N. L. Projeto, construção e aferição de um forno de solidificação unidirecional vertical ascendente. 2007. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2007.

ROBERTSON, J. Amorphous Carbon. **Advances in Physics**, v. 35, n. 4, p. 317-374, Oct.1986.

ROCHA, O. F. L. Análise Teórico-Experimental da Transição Celular/Dendrítica e da Evolução da Morfologia Dendrítica na Solidificação Unidirecional em Condições de

Fluxo de Calor Transitório. 2003. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

ROCHA, O. L.; SIQUEIRA, C.; GARCIA, A. Cellular spacings in unsteady-state directionally solidified Sn-Pb alloys. **Materials Science and Engineering A**, v.361, p.111 - 118, 2003a.

ROCHEFORT, A. **Multiwall carbon nanotubes structure**. Disponível em <[www.nanotechnow.com/images/multiwall-large.jpg](http://www.nanotechnow.com/images/multiwall-large.jpg)>. Acesso em: 30 Nov. 2006.

RODRIGUEZ R.F.; WALKER L , Reaction of glassy carbon with oxygen, **Carbon**, v.13, p. 7-10, 1975.

ROMERO, J. G. V. Síntese de Fullerenos (C60 e C70) e nanotubos de carbono de parede simples em plasma de hélio, e sua caracterização por IV, UV, DRX, Adsorção de Gases, Espectroscopia Raman, MEV e MET. Campinas. 154p.Tese (Doutorado em Física) - Universidade de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”, 2002.

HONG, A.; MARIWALA, K.; KANE, M. S.; FOLEY, H. C.; Adsorbate Shape Selectivity: Separation of the HW134a Azeotrope over Carbogenic Molecular Sieve, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 34, p.992- 996, 1995.

ROSA, D. M. Estruturas celulares, transição celular/dendrítica e estruturas dendríticas na solidificação unidirecional transitória, Tese de Doutorado, UNICAMP-FEM\_DEMA,-Campinas, SP, 2007.

ROSA, D.M., SPINELLI, J. E., FERREIRA, I.L., GARCIA, A., Cellular growth during transient directional solidification Pb-Sb Alloys, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 422, pp.227-238, 2006.

SÁ F.; ROCHA O. F. L.; SIQUEIRA C. A.; GARCIA A. The effect of solidification variables on tertiary dendrite arm spacing in unsteady-state directional solidification of Sn-Pb and Al-Cu alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 373, pp. 131-138, 2004.

SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M.S., “Physical properties of carbon nanotubes”, *Imperial College Press*, London (1998).

SAITO, R.; FUJITA, M.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S.; Electronic structure of chiral graphene tubules, *Applied Physics Letters*, v. 60, p. 2204-2206, 1992.

SAITO, R.; FUJITA, M.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S.; Electronic structure of graphene tubules based on C<sub>60</sub>, **Physical Review B**, v. 46, p. 1804-1811, 1992.

SAMSONIDZE, G. G.; SAITO, R.; JORIO, A.; PIMENTA, M. A.; SOUZA FILHO, A. G.; The concept of cutting lines in carbon nanotube science, **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 3, p. 431-458, 2003.

SAMSONIDZE, G. G.; SAITO, R.; JORIO, A.; SOUZA FILHO, A. G.; GRUNEIS, A.; Phonon Trigonal Warping Effect in Graphite and Carbon Nanotubes, **Physical Review Letters**, v. 90, p. 027403, 2003.

SANTOS C. A.; QUARESMA J. M. V.; GARCIA A.; Determination of transient interfacial heat transfer coefficients in chill mold casting, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 319, pp. 174-186, 2001.

SANTOS, G. A. Correlação entre micro-estrutura, resistência mecânica e resistência à corrosão da liga ZA27, 2005. Dissertação (Mestrado) – Divisão de Pós - Graduação, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2005.

SANTOS, G. A., NETO, C. M., OSÓRIO, W. R., GARCIA, A., Design of mechanical properties of a Zn<sub>27</sub>Al alloy based on microstructure dendrítica array spacing, **Materials and Design**, v.28, pp. 2425-2430, 2007.

SANTOS, G. A., NETO, C. M., OSÓRIO, W. R., GARCIA, A., Design of mechanical properties of a Zn<sub>27</sub>Al alloy based on microstructure dendrítica array spacing, **Materials and Design**, v. 28, pp. 2425-2430, 2007.

SANTOS, R.G.DOS. **Transformações de Fases em Materiais Metálicos**, UNICAMP, São Paulo, 2006.

SCHNITZLER, M.C.; Síntese e Caracterização de Nanotubos de Carbono Utilizando Precursores Organometálicos. Tese de Doutorado- Programa de Pós Graduação em Química UFPR, setembro de 2007.

SILVA, F. X. Estudo das variáveis térmicas e densidade do Al comercialmente puro e ligas Al-Cu obtidos por solidificação direcional, 2008. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2008.

SILVA, G.G., “Desenvolvimento de compósitos poliméricos com nanomateriais de carbono” . 5º Encontro da Rede Nacional de Pesquisa em Nanotubos de Carbono, Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE,2010.

SILVA, J.N.S. Projeto, Construção e Aferição de um Dispositivo de Solidificação Unidirecional Horizontal Refrigerado à Água. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Pará, 2007.

SILVA, S. N. Estudo da influencia do tratamento térmico sobre a resistência à corrosão do revestimento da liga 55 Al – Zn em Água do mar sintética, 2000. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

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.

SINNOTT, S. B.; ANDREWS, R. Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties, and applications, **Solid State and Materials Sciences**, v. 26, n. 3, p. 145-249, 2001.

SINNOTT, S. B.; ANDREWS, R.; QUAN, D.; RAO, A. M.; MAO, Z.; DICKEY, E. C.; DERBYSHIRE, F. Model of carbon nanotubes growth through chemical vapor deposition. **Chemical Physics Letters**, v. 315, p. 25-30, 1999.

SIQUEIRA, C. A. Influência de parâmetros térmicos de solidificação na transição colunar/ equiaxial, 2002. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

SMITH, W. F. **Princípios de ciência e engenharia de materiais**. Portugal: Mcgraw-Hill, 1998.

SMITH, W. F. Princípios de ciência e engenharia de materiais. Portugal: Mcgraw- Hill, 1998.the columnar - to - equiaxed transition, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 33.

SOUZA FILHO, A. G. Nanotubos de carbono: fundamentos e aplicações. In: 57<sup>a</sup> REUNIÃO ANUAL DA SBPC, 2005, Fortaleza, julho 2005. Minicurso.

SOUZA FILHO, A. G.; JORIO, A.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S.; SAITO, R.; SWAN, A. K.; ÜNLÜ, M. S.; GOLDBERG, B. B.; HAFNER, J. H.; LIEBER, C. M.; PIMENTA, M. A.; Effect of quantized electronic states on the dispersive Raman features in individual single walled carbon nanotubes, **Physical Review B**, v. 65, p. 035404, 2002.

SPINELLI, J.E. Influência da Convecção no Líquido nas Variáveis Térmicas e Estruturais na Solidificação Descendente de Ligas Sn-Pb. 2005. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade de Campinas, Campinas, 2005.

SPINELLI, J.E, CRUZ, K.S, CANTE, M.V, GARCIA, A. Primary dendrite arm spacing during transient directional solidification of Al alloys with low redistribution coefficients, **Philosophical Magazine Letters** 89 (12), 779-786, 5 2009.

SPINELLI, J.E; CANTÉ, M.V; CHEUNG, N; MANGELINCK-NOËL,N; Garcia, A. SEM Characterization of Al<sub>3</sub>Ni Intermetallics and its Influence on Mechanical Properties of Directionally Solidified Hypoeutectic Al-Ni Alloys, , **Materials Science Forum** 636, 465-470 2010

SPITTLE J. A.; LLOYD D. M.; Dendrite arm spacing in hypoeutectic Pb-Sb alloys directionally solidified under steady and non-steady conditions, Proc. International Conference on Solidification and Casting of Metals, pp. 15-20, 1979.

SVOBOPA, J.M. “Nickel and nickel alloys” in casting: metals handbook, v 15, p.815. Ohio: ASM International, Metals Park, 1988.

TERRONES, M.; SCIENCE AND TECHNOLOGY OF THE TWENTY-FIRST CENTURY: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes, **Annual Review Materials Research**, v. 33, p. 419-501, 2003.

THOMSEN, C.; REICH, S.; Double Resonant Raman Scattering in Graphite, **Physical Review Letters**, v. 85, p. 5214, 2000.

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.

Trivedi R.; Interdendritic spacings. A comparison of theory and experiment, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 15A, n. 6, pp. 977-982, 1984.

UPV, **Solución al Problema:** Disponível em: <[http://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm05/Problema5\\_19.html](http://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm05/Problema5_19.html)>. Acesso em Acesso em: 15 abr. 2015.

VENTURA, A. M. Os Compósitos e a sua aplicação na Reabilitação de Estruturas metálicas. **C.Tecn. Mat.** [online]. 2009, vol.21, n.3-4, pp. 10-19. ISSN 0870-8312.

WHITAKE, A G.; KINTNER, P.I.; Carbon: Observations on the New Ailotropic Form, **Science**, v. 165, p. 589-591, 1969.

ZARBIN, A. J. Química de nanomateriais, **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469-1479, 2007.

ZARBIN, A. J. G.; DE PAOLI, M. A.; ALVES, O. L.; New polyaniline/porous glass composite, **Synthetic Metals**, v. 84, p. 107-108, 1997.

ZHU, Y.Q.; SEKINE, T.; KOBAYASHI, T.; TAKAZAWA, E.; TERRONES, M.; TERRONES, H.; Collapsing carbon nanotubes and diamond formation under shock waves, **Chemical Physics Letters**, v. 287, p. 689-693, 1998.

ZHUANG, Y.X., ZHANG, X.M., ZHU, L.H., HU, Z.Q. Eutectic Spacing and Faults of Directionally Solidified Al-Al<sub>3</sub>Ni Eutectic. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 2, pp. 37- 39, 2001.

