



M 2017



FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA  
UNIVERSIDADE DO PORTO

# PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE MATRIZ DE NIQUEL REFORÇADOS COM NANOTUBOS DE CARBONO

**ÍRIS SOFIA MARQUES CARNEIRO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA  
À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM  
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

<i>CANDIDATO</i>	Íris Sofia Marques Carneiro	<i>Código</i>	201207199
<i>TÍTULO</i>	Produção e caracterização de compósitos de matriz de níquel reforçados com nanotubos de carbono		
<i>JÚRI</i>	<i>Presidente</i>	Professor Doutor Manuel Fernando Gonçalves Vieira	DEMM/FEUP
	<i>Arguente</i>	Doutor Marcos Allan Leite dos Reis	UFPA
	<i>Orientador</i>	Professora Doutora Sónia Luísa dos Santos Simões	DEMM/FEUP
<i>DATA</i>	14 de julho		
<i>HORA</i>	9h00		
<i>SALA</i>	F103 - DEMM - FEUP		

## Agradecimentos

Gostaria de começar por prestar um agradecimento especial à Professora Doutora Sónia Simões, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, pelo incansável apoio no decorrer deste trabalho, assim como por toda a amabilidade sempre presente, por toda a disponibilidade e orientação, em questões académicas e pessoais, que foram cruciais na realização desta dissertação.

Um enorme agradecimento a todos os Professores do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, que ao longo dos cinco anos tanto contribuíram não só para o meu desenvolvimento académico, mas ainda no meu enriquecimento e crescimento pessoal.

Principalmente, aos meus amigos e familiares, que estiveram sempre presentes e partilharam comigo todos os momentos, por toda a paciência revelada, pela motivação e apoio incondicionais, que foram indispensáveis ao longo deste percurso.

O meu mais sincero obrigado, a todos.

## Resumo

A presente dissertação incide no estudo dos nanocompósitos de níquel reforçados por nanotubos de carbono (CNTs), com o objetivo de estudar, não só o efeito do teor de CNTs na microestrutura e propriedades, mas também a estabilidade térmica dos nanocompósitos e o efeito de diferentes tipos de CNTs na matriz. Os nanocompósitos de matriz de níquel reforçados por nanotubos de carbono, têm potenciais aplicações em indústrias como automóvel e aeroespacial, uma vez que apresentam propriedades atrativas para as solicitações em serviço.

Para a produção por pulverometalurgia, foi realizada a dispersão dos CNTs nos pós de níquel, por ultrassonicação em isopropanol, compactados com 700 e 900 MPa, e sinterizados a uma temperatura de 950 °C, durante 90 min. Foram produzidas amostras com diferentes teores de CNTs (0,50, 0,75 e 1,00 %vol.) e realizados tratamentos térmicos, a 700 °C por 120 min e a 1100 °C por 30 min. Foram produzidos nanocompósitos com 0,75 % vol. de diferentes tipos de CNTs. A caracterização foi realizada por microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varrimento (SEM), difração de elétrons retrodifundidos (EBSD) e ensaios de microdureza Vickers (HV 0,01).

Foram obtidas amostras densas, com uma dispersão em geral uniforme. Verificou-se que a quantidade de aglomerados de CNTs aumenta com o teor de CNTs. Os ensaios mecânicos, revelaram um aumento de microdureza com a adição de reforço. Os tratamentos térmicos induziram o crescimento de grão das amostras de níquel, que foi contrariado pela presença de CNTs, melhorando a sua estabilidade térmica. O uso de diferentes tipos de CNTs, revelou que a funcionalização aumenta a homogeneidade da matriz.

## Palavras-chave

Nanocompósitos, nanotubos de carbono, métodos de produção, pulverometalurgia, estabilidade térmica.

## Abstract

The present dissertation focuses on the study of nickel nanocomposites reinforced by carbon nanotubes (CNTs), with the objective of studying not only the effect of the CNTs content on the microstructure, but also the thermal stability of the nanocomposites and the effect of different types of CNTs in the matrix. Nickel matrix nanocomposites reinforced by carbon nanotubes, have potential applications in industries such as automotive and aerospace, since they are attractive properties for in-service applications.

For the production by powder metallurgy, the dispersion of the CNTs in the nickel powders was carried out by ultrasonication in isopropanol, compacted with 700 and 900 MPa, and sintered at a temperature of 950 °C for 90 min. Samples with different CNTs contents (0.50, 0.75 and 1.00% vol.) were produced and heat treatments were carried out at a temperature of 700 °C for 120 min and at 1100 °C for 30 min. Nanocomposites with 0.75% vol. of the different types of CNTs. The characterization was performed by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), electron backscatter diffraction (EBSD) and Vickers microhardness tests (HV 0,01).

Dense samples were obtained, with a generally uniform dispersion. It has been found that the number and dimension of agglomerates increase with the CNTs content. The mechanical tests revealed an increase in microhardness with the reinforcement content. Thermal treatments induced grain growth of the nickel samples, which was prevented by the presence of CNTs, improving their thermal stability. The use of different types of CNTs, revealed that functionalization of the CNTs increases the homogeneity of the matrix.

## Keywords

Nanocomposites, carbon nanotubes, production methods, powder metallurgy, thermal stability.

## Índice

Agradecimentos .....	i
Resumo .....	ii
Palavras-chave.....	ii
Abstract .....	iii
Índice de Figuras .....	v
Índice de Tabelas .....	viii
Abreviaturas e Símbolos.....	x
1. Introdução.....	1
2. Nanotubos de carbono.....	2
3. Nanocompósitos de Níquel reforçados com CNTs .....	4
3.1. Pulverometalurgia.....	5
3.2. Métodos de dispersão de CNTs .....	12
3.3. Avaliação da distribuição dos CNTs.....	17
3.4. Interação dos nanotubos de carbono com a matriz .....	18
3.5. Efeito da introdução de CNTs em matrizes metálicas .....	21
3.6. Efeito dos CNTs na estabilidade térmica dos nanocompósitos .....	24
4. Procedimento Experimental.....	27
5. Apresentação e discussão de resultados .....	31
5.1. Efeito da pressão na compactação a frio .....	31
5.2. Produção dos nanocompósitos com diferentes % de CNTs .....	32
5.3. Nanocompósitos tratados termicamente .....	41
5.4. Influência do tipo de CNTs na produção de nanocompósitos .....	46
Conclusões .....	55
Trabalhos Futuros .....	56
Bibliografia.....	57
Anexos .....	61

Anexo 1 .....	61
Anexo 2 .....	64
Anexo 3 .....	67

## Índice de Figuras

Figura 1 - Imagem obtida por microscopia eletrónica de transmissão (TEM) de CNTs com diferentes números de camadas [7]. .....	2
Figura 2 - Esquemas das diferentes estruturas: (a) Armchair; (b) Quiral; (c) Zig-Zag [3]. .....	3
Figura 3 - Imagem de microscopia eletrónica de varrimento (SEM) exibindo a aglomeração de MWCNTs [7]. .....	4
Figura 4 - Imagens de SEM das amostras: a) Ni puro, b) Ni/CNTs 1% wt., c) Ni/CNTs 2% wt., d) Ni/CNTs 3% wt. e e) Ni/CNTs 5% wt. [15]. .....	6
Figura 5 - Secções transversais analisadas em SEM da amostra: a) Sinterizada, b) Compactada a quente [16]. .....	7
Figura 6 - Análise SEM da secção das amostras: a) Ni, b) Ni/CNTs 1 %vol. e c) Ni/CNTs 5 %vol. [18]. .....	10
Figura 7 - Aglomerados de CNTs na amostra Ni/CNT 5 %vol. [18]. .....	10
Figura 8 - Imagens TEM em campo claro das amostras: (a) Ni puro e (b) Ni/CNTs 6 %vol. [19]. .....	11
Figura 9 - Distribuição dos diâmetros exteriores dos MWCNTs, nas condições como recebido e depois de diversos tempos de dispersão [3]. .....	13
Figura 10 - Espectros Raman de diferentes tempos de ultrassonicação dos MWCNTs no etilenoglicol [20]. .....	14
Figura 11 - Espectro Raman dos CNTs: (a) Aglomerados de MWCNTs, antes da dispersão e (b) após 10 min de ultrassonicação [20]. .....	15
Figura 12 - Características da forma dos aglomerados nos nanocompósitos (a vermelho Ni/CNTs 1% wt., a azul Ni/CNTs 2% wt. e a laranja Ni/CNTs 3% wt.) [22]. .....	17
Figura 13 - Espectros de difração obtidos em função da temperatura (em °C), sendo a curva menor correspondente à temperatura de 50 °C e a ultima a 850 °C [23]. .....	19

Figura 14 - Imagem HRTEM da interface entre o Ni e um aglomerado de MWCNTs, com um padrão de difração eletrônica do níquel sobreposto [20].	20
Figura 15 - Análise de Ni/CNTs 6 %vol., (a) em HRTEM com nanocristais, (b) em HRTEM com imagem da transformada de Fourier inversa [19].	20
Figura 16 - Mapa de EBSD demonstrando o tamanho de grão: (a) Ni puro, (b) Ni/CNTs 1% wt. sinterizada e (c) Ni/CNTs 1% wt. compactada a quente. (e-g) Histogramas das respectivas distribuições do tamanho de grão [17].	22
Figura 17 - Mapas de orientação cristalográfica obtidos por EBSD: (a) Níquel puro, (b) Ni/CNTs 1 wt%, (c) Ni/CNTs 2 wt%, (d) Ni/CNTs 3 wt%, e (e) Ni/CNTs 5 wt%. Sendo que cada cor representa uma diferente orientação cristalográfica [11].	22
Figura 18 - Distribuição de tamanhos de grão médio obtidos por medições EBSD, (a) Ni puro (b) Ni/CNTs 1% wt., (c) Ni/CNTs 2% wt., (d) Ni/CNTs 3% wt., (e) Ni/CNTs 5% wt. [11].	23
Figura 19 - Mapas de EBSD de orientação cristalográfica recolhidos das amostras produzidas, após sinterização, após deformação plástica e após tratamento térmico [24].	25
Figura 20 - Procedimento esquemático até á secagem dos pós: (1) Mistura dos pós de Ni com MWCNTs, (2) Dispersão da mistura por ultrassonicação, (3) Filtragem dos pós metálicos e (4) Secagem da mistura. Adaptado de [28].	28
Figura 21 - Imagens ilustrativas de diferentes etapas do procedimento, (a) caixa de luxas, (b) processo de ultrassonicação.	28
Figura 22 - Imagens ilustrativas de diferentes etapas do procedimento, (a) filtragem dos pós após dispersão, (b) equipamento de prensagem de pós, (c) amostras obtidas após prensagem.	29
Figura 23 - Microestruturas das amostras de níquel puro preparadas com pressão de (a) 700 MPa e (b) 900 MPa.	31
Figura 24 - Microestruturas obtidas por microscopia ótica, das amostras sinterizadas: (a) Ni, (b) Ni/CNTs 0,50 %vol., (c) Ni/CNTs 0,75 %vol., (d) Ni/CNTs 1,00 %vol.	32
Figura 25 - Esquema da distribuição da porosidade nas amostras.	33
Figura 26 - Imagens de análise em SEM para as amostras após sinterização, (a) Ni, (b) Ni/CNTs 0,75 %vol., (c) Ni/CNTs 1 %vol., (d) ampliação Ni/CNTs 1,00 %vol.	



com CNTs nos grãos, (e) aglomerados de CNTs na amostra Ni/CNTs 0,75 %vol., (f) ampliação dos aglomerados de CNTs da amostra Ni/CNTs 0,75 %vol.....	34
Figura 27 - Gráficos circulares representativos das quantidades (%) de poros e aglomerados das amostras sinterizadas.....	36
Figura 28 - Histogramas ilustrativos da distribuição dos tamanhos de poros e aglomerados nas amostras, (a) Ni, (b) Ni/CNT 0,50 %vol., (c) Ni/CNT 0,75 %vol., (d) Ni/CNT 1,00 %vol.....	36
Figura 29 - Mapas EBSD para as amostras após sinterização, (a) Ni, (b) Ni/CNTs 0,50 %vol., (c) Ni/CNTs 0,75 %vol., (d) Ni/CNTs 1,00 %vol. ....	38
Figura 30 - Mapas EBSD da orientação dos grãos para as amostras produzidas, (a) Ni, (b) Ni/CNTs 0,50 %vol., (c) Ni/CNTs 0,75 %vol., (d) Ni/CNTs 1,00 %vol.....	39
Figura 31 - Figuras de polos das amostras, (a) Ni e (b) Ni/CNTs 1,00 %vol. ..	40
Figura 32 - Microestruturas das amostras tratadas durante 120 min a 700 °C, (a) Ni (700 °C), (b) Ni/CNTs 0,50 %vol. (700 °C), (c) Ni/CNTs 0,75 %vol. (700 °C). ..	42
Figura 33 - Microestruturas das amostras tratadas durante 120 min a 700 °C, após ataque químico, (a) Ni, (b) Ni/CNTs 0,75 %vol. (700 °C).....	42
Figura 34 - Microestruturas das amostras tratadas durante 30 min a 1100 °C, (a) Ni (1100 °C), (b) Ni/CNTs 0,50 %vol. (1100 °C), (c) Ni/CNTs 0,75%vol. (1100 °C), (d) Ni/CNTs 1,00 %vol. (1100 °C) .....	44
Figura 35 - Microestruturas das amostras tratadas durante 30 min a 1100 °C, após ataque químico, (a) Ni (1100 °C), (b) Ni/CNTs 0,75%vol. (1100 °C). .....	45
Figura 36 - Gráfico resumo das diferentes microdurezas obtidas.....	46
Figura 37 - Imagens de microscopia ótica de nanocompósitos Ni/CNTs 0,75 %vol. com: (a) Fibermax Nanocomposites, (b) Nanocyl, (c) Nanothinx NTX1 e (d) Nanothinx NTX5. ....	47
Figura 38 - Gráficos circulares representativos das quantidades (%) de poros e aglomerados das amostras produzidas com diferentes tipos de nanotubos de carbono. ....	48
Figura 39 - Histogramas da distribuição de tamanhos dos poros e aglomerados nos nanocompósitos Ni/CNTs 0,75 %vol produzidos com: (a) Fibermax Nanocomposites, (b) Nanocyl, (c) Nanothinx NTX1 e (d) Nanothinx NTX5. ....	49
Figura 40 - Microestruturas das amostras após ataque químico, com CNTs (a) Nanocyl, (b) Nanothinx NTX1, (c) Nanothinx NTX5. ....	50

Figura 41 - Mapas de EBSD para as amostras com CNTs (a) Nanocyl, (b) Nanothinx NTX1, (c) Nanothinx NTX5. ....	51
Figura 42 - Mapas EBSD da orientação dos grãos para as amostras produzidas com, (a) Nanocyl, (b) Nanothinx NTX1 e (c) Nanothinx NTX5. ....	52
Figura 43 - Figuras de polos para as amostras produzidas com, (a) Nanocyl, (b) Nanothinx NTX1 e (c) Nanothinx NTX5. ....	53

## Índice de Tabelas

Tabela 1 - Comparação entre propriedades de SWCNTs e MWCNTs [2, 9]. ....	3
Tabela 2 - Valores de microdureza Vickers para diferentes amostras compactadas a quente [11]. ....	8
Tabela 3 - Resultados de tamanho de grão médio e microdureza [17]. ....	8
Tabela 4 - Comparação de propriedades mecânicas do Ni puro e Ni/CNTs 6 %vol. produzido por sinterização por plasma [19]. ....	12
Tabela 5 - Resumo das condições de produção dos vários autores. ....	16
Tabela 6 - Valores de homogeneidade global e microdureza [22]. ....	18
Tabela 7 - Tamanho médio de grão, determinado por EBSD, dos nanocompósitos e amostras de referencia nas várias etapas de processo [24]. ....	25
Tabela 8 - Características dos diferentes tipos de nanotubos de carbono usados na produção de nanocompósitos. ....	27
Tabela 9 - Tabela resumo das diferentes amostras produzidas e respectivos tratamentos térmicos. ....	30
Tabela 10 - Média e valor máximo dos poros e aglomerados das amostras produzidas. ....	37
Tabela 11 - Tamanhos de grão medidos para os nanocompósitos produzidos. ....	39
Tabela 12 - Valores obtidos de microdureza (HV 0,01) das amostras produzidas. ....	41
Tabela 13 - Tamanho de grão médio das diferentes amostras tratadas a 700 °C. ....	43
Tabela 14 - Valores obtidos de microdureza (HV 0,01) das amostras tratadas termicamente a 700 °C. ....	44

Tabela 15 - Tamanho de grão médio das diferentes amostras tratadas a 1100 °C.....	45
Tabela 16 - Valores obtidos de microdureza (HV 0,01) das amostras tratadas termicamente a 1100 °C.....	46
Tabela 17 - Média e valor máximo dos poros e aglomerados das amostras produzidas com diferentes tipos de CNTs. ....	49
Tabela 18 - Tamanhos de grão medidos para os nanocompósitos produzidos com diferentes tipos de CNTs. ....	50
Tabela 19 - Valores obtidos de microdureza (HV 0,01) das amostras com diferentes tipos de CNTs.....	54

## Abreviaturas e Símbolos

**CNTs** - *Carbon nanotubes* / Nanotubos de carbono

**SWCNTs** - *Single-walled carbon nanotubes* / Nanotubos de carbono de parede simples

**MWCNTs** - *Multi-walled carbon nanotubes* / Nanotubos de carbono de parede múltipla

**CVD** - *Chemical vapor deposition* / Deposição química por vapor

**SEM** - *Scanning Electron Microscopy* / Microscopia Eletrónica de Varrimento

**TEM** - *Transmission electron microscopy* / Microscopia Eletrónica de Transmissão

**XRD** - X-Ray diffraction / Difração de Raios-X

**EBSD** - *Electron backscatter diffraction* / Difração de elétrões retrodifundidos

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

**%wt.** - *Mass Fraction* / Fração mássica

**%vol.** - *Volume Fraction* / Fração volúmica

**rpm** - *Revolutions per minute* / Rotações por minuto

## 1. Introdução

Durante a últimas duas décadas, foi visível um crescimento exponencial na área da nanotecnologia, facilitado pelo desenvolvimento de equipamentos mais avançados, com melhor resolução, e a melhoria das técnicas de caracterização, que possibilitam a caracterização de materiais de menor escala. Este crescimento foi ainda visível no número de publicações sobre estudos de nanocompósitos reforçados com nanotubos de carbono (CNTs), apesar de existir ainda um maior número de trabalhos realizados nos nanocompósitos de matriz polimérica. No entanto, os nanocompósitos de matriz metálica também tem atraído a atenção dos investigadores, especialmente desde do ano 2000 [1, 2].

Os compósitos são materiais constituídos por dois ou mais materiais com diferentes propriedades, cujo objetivo é a combinação das propriedades de cada um. O termo nanocompósito é geralmente aplicado quando, pelo menos um dos seus constituintes apresenta escala nanométrica, como é o caso da utilização dos nanotubos de carbono como reforço [2, 3].

Os nanotubos de carbono possuem uma estrutura única e propriedades notáveis (especialmente mecânicas e elétricas), assim sendo, são materiais ideais para serem usados como reforço. O grande potencial consiste em aumentar as propriedades das matrizes em que são inseridos, podendo ser usadas para vários tipos de matrizes, cerâmicas, poliméricas ou metálicas [4, 5].

Atualmente, é cada vez mais importante a produção de materiais leves e, simultaneamente, capazes de responder às exigências em serviço, características possíveis de obter nos nanocompósitos de matriz metálica reforçados por nanotubos de carbono. Estes fatores são especialmente importantes em indústrias como a automóvel e a aeroespacial, para a diminuição dos consumos energéticos, através da redução da massa, mantendo a capacidade de suportar eficazmente as solicitações em serviço [2]. Assim sendo, pelas suas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas, os nanotubos de carbono tornam estes nanocompósitos atraentes para estas indústrias.

Deste modo, o objetivo principal do presente trabalho consiste na produção e caracterização de nanocompósitos de matriz de níquel reforçados por nanotubos de

carbono. Será estudada a pulverometalurgia como método de produção, assim como a avaliação da influencia da pressão de compactação, o efeito de diferentes teores e diferentes tipos de nanotubos de carbono na matriz (microestrutura e propriedades mecânicas). Adicionalmente, foram ainda realizados tratamentos térmicos a diferentes temperaturas e durante tempos distintos, a fim de estudar o efeito do teor de nanotubos de carbono na estabilidade térmica dos nanocompósitos produzidos, ou seja, no seu tamanho de grão. Deste trabalho de dissertação resultaram ainda três *abstracts*, submetidos no Doctoral Congress in Engineering 2017 (Anexo 1), Microscopy at the Frontiers of Science 2017 (Anexo 2) e ICEE-25 (Anexo 3).

## 2. Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono (CNTs) podem ser definidos como tubos resultantes de uma ou mais folhas de grafeno enroladas, que podem ser diferenciados, de um modo geral, em parede simples (SWCNTs) ou múltipla (MWCNTs), sendo que podem apresentar diferente número de camadas, como se vê na Figura 1 [6].

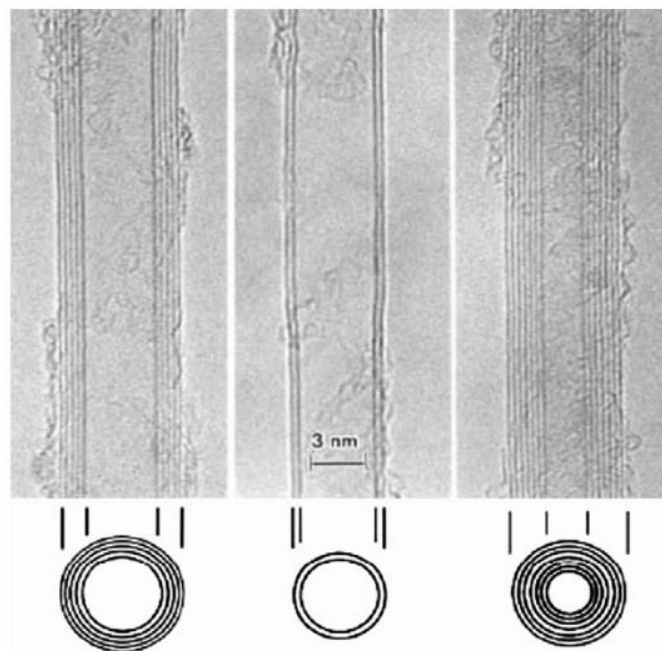


Figura 1 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de CNTs com diferentes números de camadas [7].

A estrutura dos nanotubos de parede simples pode ser definida pelo vetor quiral (C), representado pelos índices (n, m) e que dão origem a diferentes estruturas nos nanotubos de carbono, como ilustra a Figura 2 [3].

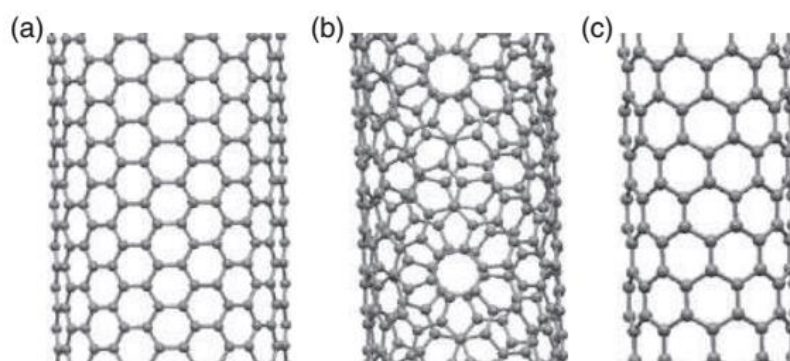


Figura 2 - Esquemas das diferentes estruturas: (a) Armchair; (b) Quiral; (c) Zig-Zag [3].

Os nanotubos de parede múltipla consistem em vários nanotubos de parede simples concêntricos, de diferentes diâmetros, sendo que cada um deles pode apresentar uma quiralidade diferente. Este tipo de nanotubos é o mais usado como reforço já que o possível dano, durante a produção do nanocompósito, não leva à destruição total do nanotubo, como aconteceria nos de parede simples. O dano pode ocorrer em apenas algumas das suas camadas mais exteriores. Por outro lado, sendo mais difícil obter nanotubos de carbono de parede simples durante os processos de produção, estes apresentam ainda, um custo significativamente mais elevado [8].

Os MWCNTs, possuem ainda propriedades bastante interessantes, como se pode observar na Tabela 1, onde são comparados a SWCNTs. O principal método de fabrico dos MWCNTs é a deposição química de vapor (CVD), especialmente na produção de elevadas quantidades [6].

Tabela 1 - Comparação entre propriedades de SWCNTs e MWCNTs [2, 9].

Material	Módulo de elasticidade [9]	Condutividade térmica a 25 °C [2]	Condutividade elétrica a 25 °C [10]
SWCNTs	≈1 TPa	1800 - 6000 W.m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	10 <sup>2</sup> - 10 <sup>6</sup> S/cm
MWCNTs	≈1,28 TPa	>3000 W.m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	10 <sup>3</sup> - 10 <sup>5</sup> S/cm

Devido às propriedades que apresentam, os CNTs são materiais ideais a ser usados como reforço de diferentes tipos de matrizes. No entanto, o potencial do efeito de reforço proveniente da adição de CNTs, pode ser comprometido se a

interação interfacial entre estes e a matriz for insuficiente, este deve ser então, um fator em consideração aquando do fabrico de nanocompósitos. Assim como a dispersão dos CNTs na matriz, que deve ser homogénea, evitando a formação de grandes aglomerados (Figura 3), sendo de extrema importância para que ocorra a transferência de carga e o efeito de reforço de modo eficaz nos nanocompósitos, pelo que estas condições devem ser garantidas durante a produção, com recurso a processos de funcionalização e dispersão dos nanotubos de carbono [3].

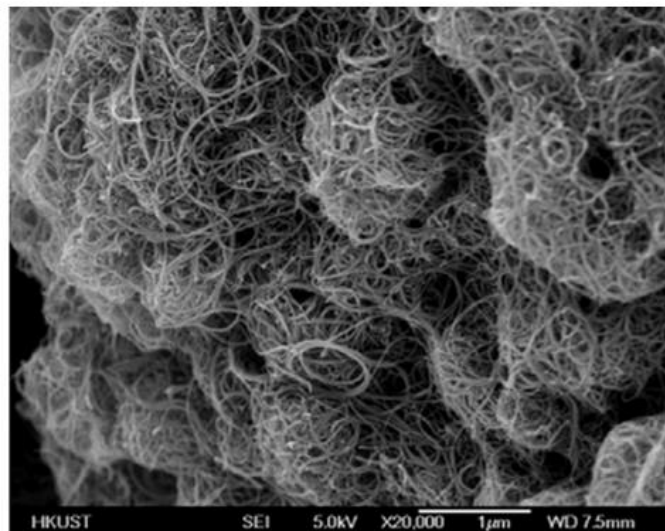


Figura 3 - Imagem de microscopia eletrónica de varrimento (SEM) exibindo a aglomeração de MWCNTs [7].

### 3. Nanocompósitos de Níquel reforçados com CNTs

O níquel não é o metal usado mais vastamente como matriz para a produção de nanocompósitos reforçados por nanotubos de carbono, em comparação com outros como o alumínio, o cobre ou o magnésio, por exemplo. Este metal apresenta uma densidade próxima do cobre, no entanto, com ponto de fusão e propriedades mecânicas, como a dureza ou a resistência à tração, mais elevados [11, 12].

Os nanocompósitos de matriz de níquel com reforço de CNTs têm vantagens significativas, uma vez que a ligação interfacial entre os CNTs e a matriz é bastante eficaz, comparativamente a outras matrizes como de alumínio. O que é explicado pela facilidade de ligação entre os átomos de carbono dos CNTs e os átomos livres



do níquel. Tal promove a melhoria do módulo de elasticidade, a dureza e a resistência à tração, em relação ao níquel sem reforço [13].

Geralmente, estes nanocompósitos são produzidos por deposição para a formação de filmes, ou produzidos por pulverometalurgia para obter amostras maciças [12].

Uma vez que o objetivo deste trabalho consiste na produção de nanocompósitos por pulverometalurgia, este vai ser o processo abordado na revisão bibliográfica.

### 3.1. Pulverometalurgia

A pulverometalurgia pode ser definida, em termos gerais, como um processo de produção de componentes a partir de uma matéria prima em pó, com a vantagem de ser considerado um processo eficaz e de baixo custo. A metodologia mais comum, consiste na compactação de uma determinada quantia de pó contra o molde, com a geometria desejada, o que pode ocorrer a frio ou quente.

A compactação produz, no entanto, amostras muito porosas e frágeis, que necessitam de um processo de sinterização para lhe conferir maior densidade, nesta etapa ocorre o aumento de contacto entre as partículas de pó, eliminando alguma porosidade e aumentando a resistência das amostras. Existem diversos processos de sinterização disponíveis, sendo que a sinterização convencional consiste na colocação da amostra num forno a uma temperatura inferior ao seu ponto de fusão.

A aplicação deste método de produção tem vindo a aumentar uma vez que possibilita a produção em grande escala e de componentes próximos da forma final, por vezes sem a necessidade de maquinagem posterior [2, 14].

A sinterização convencional foi abordada inicialmente por Suárez et al. [15], que produziu a partir de pós, amostras de níquel puro, bem como amostras com 1, 2, 3 e 5 %wt. de MWCNTs (previamente produzidos por CVD, com 95% de pureza). As partículas de níquel apresentavam um tamanho menor do que 44  $\mu\text{m}$ , os MWCNTs tinham diâmetros externos entre 5-20 nm e comprimentos de 1-10  $\mu\text{m}$ . A dispersão dos MWCNTs foi realizada num banho de ultrassons, com etilenoglicol (0,2 mg/ml) durante 10 min. Após a adição dos pós de níquel a este banho, a dispersão foi realizada em ultrassons durante 5 min e a mistura foi seca num forno, durante 240

min, até à eliminação do solvente. A compactação foi realizada com recurso a uma prensa hidráulica, com uma pressão de 990 MPa, formando amostras de diâmetro de 8 mm e 2-3 mm de altura. O processo de sinterização decorreu num forno a vácuo, durante 150 min a uma temperatura de 950 °C. As amostras produzidas foram posteriormente analisadas em SEM, como ilustra a Figura 4.

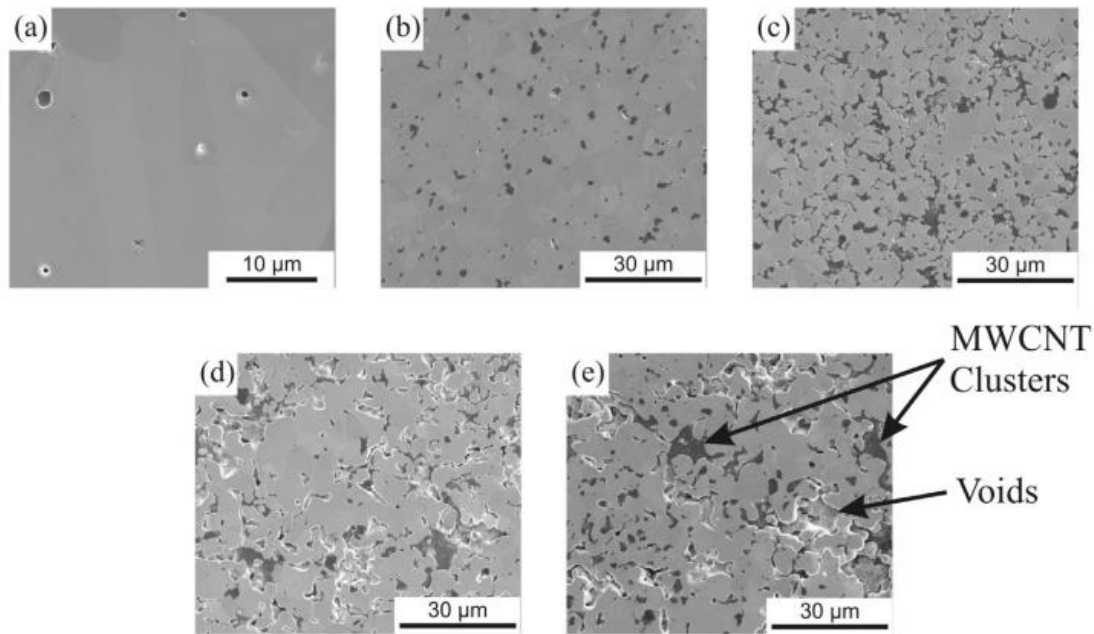


Figura 4 - Imagens de SEM das amostras: a) Ni puro, b) Ni/CNTs 1% wt., c) Ni/CNTs 2% wt., d) Ni/CNTs 3% wt. e e) Ni/CNTs 5% wt. [15].

Pelas microestruturas da Figura 4, é possível constatar um aumento de aglomerados e poros devido ao aumento de concentração de CNTs. Os autores constataram que, para as amostras com 1 e 2 % wt. de CNTs, os aglomerados apresentavam uma escala micrométrica ou submicrométrica, enquanto para as amostras com 3 e 5 %wt. os aglomerados podiam atingir algumas dezenas de micrómetros. Ou seja, com o aumento da concentração de CNTs na matriz, existe também uma maior tendência para a sua aglomeração.

A compactação a quente consiste na aplicação de pressão durante o processo de sinterização, por forma a obter amostras densas e compactas. A aplicação de pressão contra o molde, aliada a elevadas temperaturas, resulta na deformação do material e permite atingir valores bastante elevados de densidade [2].

Suárez et al. [16] analisaram a influência da aplicação da compactação a quente para produzir compósitos Ni/CNTs com 1% wt. Diferentes métodos de processamento, nomeadamente, sinterização convencional e compactação a quente

foram efetuados. Para a produção, os pós de níquel e CNTs foram dispersados num banho de ultrassons, durante 10 min, com um surfactante, sendo a relação entre surfactante e os CNTs de 0,023 mg/mL. A mistura homogénea de pós foi posteriormente seca num forno ventilado. Procederam então à moagem dos pós, no sentido de melhorar a integração dos CNTs nas partículas de níquel. A prensagem a frio da mistura de pós foi realizada num molde de 8 mm com uma pressão de 990 MPa. A sinterização ocorreu durante 150 min num forno a vácuo a 950 °C. Já a compactação a quente decorreu, também num forno a vácuo, mas a uma temperatura de 750 °C durante 150 min e com uma pressão axial aplicada de 264 MPa. A Figura 5 apresenta o resultado da análise realizada em SEM, para as secções transversais das amostras produzidas em diferentes condições.

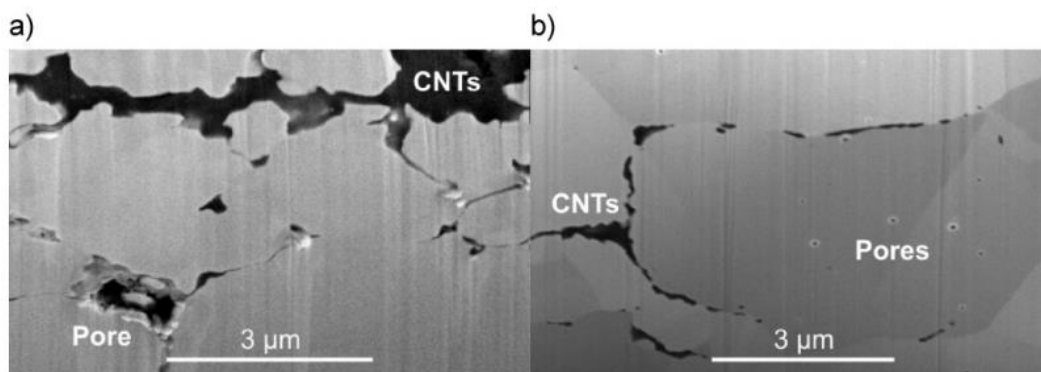


Figura 5 - Secções transversais analisadas em SEM da amostra: a) Sinterizada, b) Compactada a quente [16].

A Figura 5 a) representa a secção transversal da amostra Ni/CNTs com 1% wt. sinterizada convencionalmente, onde é possível ver a existência de alguma porosidade, comparativamente com a amostra compactada a quente (Figura 5 b)). A porosidade da Figura 5 a), situa-se na região dos aglomerados de CNTs, o que significa que a ligação entre a matriz de níquel e os aglomerados de CNTs é muito baixa. A reaglomeração dos CNTs e a existência de poros, deve-se ao facto do processo de sinterização convencional não recorrer a pressão. A pressão exercida aproxima as partículas de pó, facilitando a sua coesão e eliminando poros, pelo que as amostras apresentam maior densidade. Enquanto os poros presentes na amostra sinterizada apresentam dimensão micrométrica, os da amostra produzida por compactação a quente são de escala nanométrica. Além da dimensão dos poros da amostra compactada a quente ser significativamente menor, apresentam-se nas fronteiras de grão. Ou seja, a compactação a quente pode permitir a obtenção de

amostras mais densas e homogêneas do que a sinterização convencional, apesar da sinterização convencional ser um método eficaz de produção de nanocompósitos.

Num outro artigo de Suárez et al. [11], são relatados valores de microdureza para amostras produzidas por compactação a quente nas mesmas condições e com o mesmo método de dispersão, a partir dos mesmos materiais base. Os valores são referentes a diferentes concentrações de nanotubos de carbono, nomeadamente, 1, 2, 3 e 5% wt. e estão demonstrados na Tabela 2.

*Tabela 2 - Valores de microdureza Vickers para diferentes amostras compactadas a quente [11].*

<b>Amostra</b>	<b>Microdureza (HV 0,1)</b>
Ni Puro	107 ± 4
Ni/CNTs 1% wt.	121 ± 5
Ni/CNTs 2% wt.	124 ± 3
Ni/CNTs 3% wt.	136 ± 6
Ni/CNTs 5% wt.	135 ± 3

Num outro trabalho do mesmo autor [17], produziu-se amostras nas mesmas condições e com igual concentração de MWCNTs, onde foram efetuadas medições do tamanho de grão e se realizou ensaios de microdureza Vickers com carga de 981 mN (HV 0,1), sendo que foram realizadas 20 medições por amostra. Os resultados obtidos são os apresentados na Tabela 3, onde é possível observar que ocorre um aumento de dureza e diminuição do tamanho de grão com a adição de 1% wt. de MWCNTs, por outro lado, a amostra compactada a quente apresenta valores inferiores de tamanho de grão médio e, simultaneamente, superiores valores de dureza.

*Tabela 3 - Resultados de tamanho de grão médio e microdureza [17].*

<b>Amostra</b>	<b>Tamanho de grão médio (µm)</b>	<b>Microdureza (HV 0,1)</b>
Ni Puro	47,54 ± 3,06	92 ± 2
Ni/CNTs com 1% wt. Sinterizada	22,39 ± 0,96	119 ± 5
Ni/CNTs com 1% wt. Compactada a quente	7,58 ± 0,62	131 ± 7

A sinterização por plasma é uma variação de sinterização, que usa como fonte de calor uma corrente contínua, que atravessa o molde ou os pós (dependendo se são ou não condutores elétricos). Este método é especialmente útil na produção de pós de escala nanométrica, uma vez que possibilita uma sinterização eficaz num curto espaço de tempo, o que previne a aglomeração e o crescimento de grão [2].

No trabalho realizado por Yamanaka et al. [18], recorreram à sinterização por plasma para obter amostras de níquel e nanocompósitos, com 1 e 5 %vol. de CNTs. Foram usados MWCNTs com um diâmetro entre 20-70 nm e pó de níquel com um tamanho médio de partícula de  $\approx 1 \mu\text{m}$ . A dispersão dos pós metálicos e MWCNTs foi realizada com recurso a ultrassonicação durante 60 min, de modo a obter uma mistura homogénea que foi seca numa placa porosa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , durante 24 h e a uma temperatura de  $\approx 50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Sendo que o ciclo térmico para a sinterização por plasma apresentava uma taxa de aquecimento e arrefecimento de  $50 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , até atingir a temperatura de patamar, entre  $\approx 400\text{-}800 \text{ }^\circ\text{C}$  onde estagiu durante 1 min, com uma pressão aplicada de 50 MPa e atmosfera em vácuo, num molde de carbono com diâmetro interno de 15 mm. A Figura 6 apresenta as microestruturas obtidas em SEM de secções transversais, perpendiculares ao sentido de aplicação de pressão durante a sinterização das diferentes amostras.

Os autores verificaram que a maioria dos CNTs no nanocompósito se encontram entre as partículas de níquel, sendo que as amostra com 1 e 5 %vol. de CNTs apresentam aglomerados em determinadas zonas, como revela a Figura 7.

Os autores apresentam ainda uma diminuição do tamanho de grão do níquel, com o aumento da concentração de CNTs no nanocompósito, nomeadamente de  $12 \mu\text{m}$  (na amostra de níquel puro) para  $5,3 \mu\text{m}$  (com a adição de 1 %vol. de CNTs). Isto deve-se ao efeito de obstrução do movimento das fronteiras de grão durante a sinterização, já que os CNTs se posicionam entre os grãos de níquel, aliado à facilidade dos CNTs de extrair calor, já que promove o arrefecimento mais rápido da matriz, prevenindo o crescimento de grão.

Concluiu-se então que o processo de produção usado pelos autores foi eficaz na produção de nanocompósitos, cuja sinterização decorre num curto espaço de tempo e com ligação entre os CNTs e a matriz.

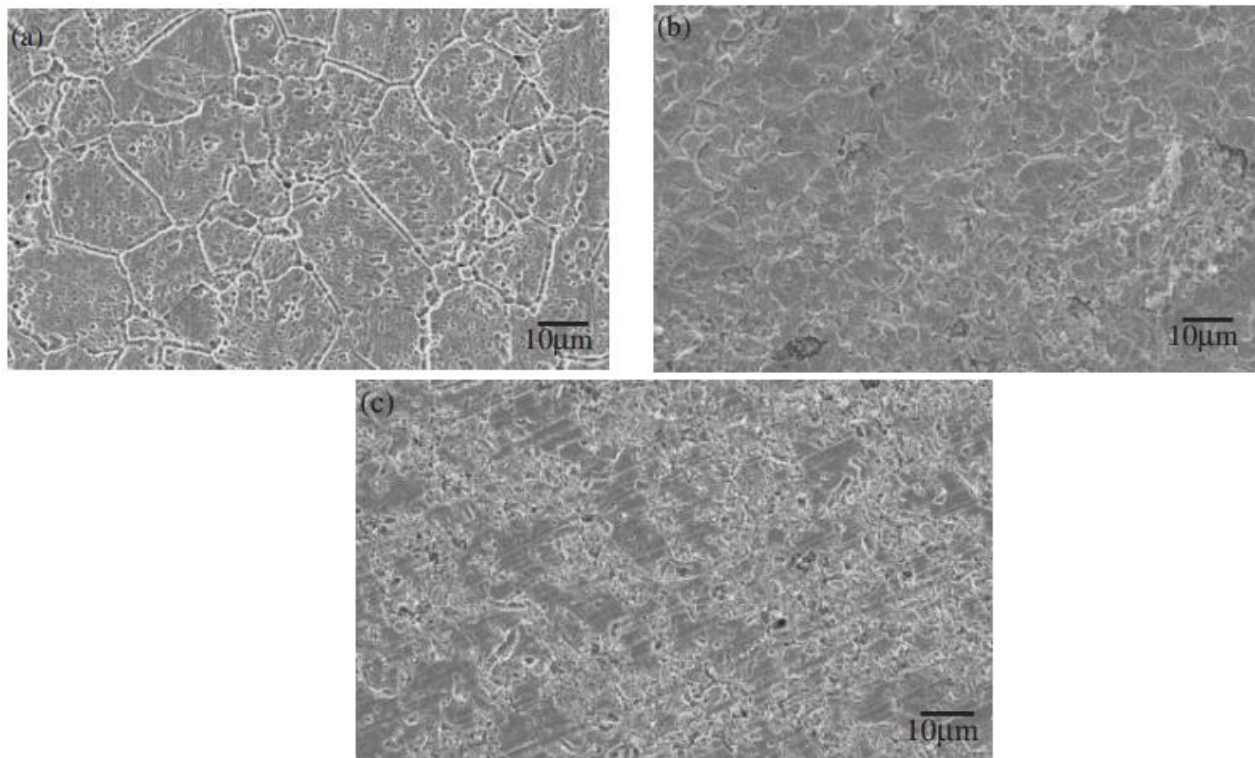


Figura 6 - Análise SEM da secção das amostras: a) Ni, b) Ni/CNTs 1%vol. e c) Ni/CNTs 5%vol. [18].

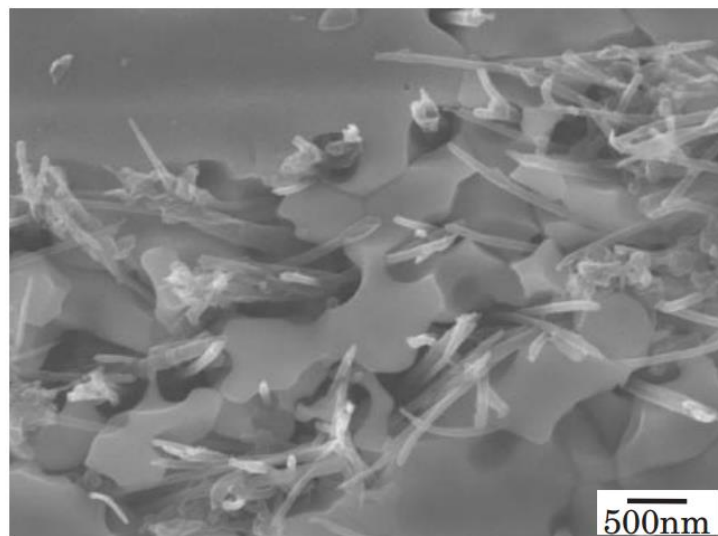


Figura 7 - Aglomerados de CNTs na amostra Ni/CNT 5%vol. [18].

No trabalho de Hwang et al. [19], para a produção do nanocompósito Ni/CNTs 6 %vol., foram usados MWCNTs que apresentavam um diâmetro médio de 5-10 nm e um comprimento de 2 µm-500 nm. Estes foram funcionalizados com recurso a uma mistura de ácido fluorídrico (HF) com  $H_2SO_4/HNO_3$ . Foram limpos com água destilada e secos. Posteriormente foram dispersos em etilenoglicol com recurso a

ultrassonicador onde foi adicionado níquel na forma de  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . A mistura foi mantida por 30 min a  $70^\circ\text{C}$  para a produção de pós que foram separados dos reagentes químicos, lavados com etanol e secos. Para a obtenção do nanocompósito Ni/CNTs foi necessária uma redução num forno com atmosfera controlada ( $\text{H}_2+\text{CO}$ ) durante 120 min a  $400^\circ\text{C}$ . A compactação dos pós foi realizada com uma pressão de 10 MPa e a sinterização por plasma a uma temperatura de  $700^\circ\text{C}$  por 1 min, num forno a vácuo, aplicando uma pressão de 50 MPa. As amostras foram analisadas em TEM com campo claro, como se vê na Figura 8, sendo possível confirmar que com a adição de MWCNTs ocorreu uma diminuição do tamanho de grão, que em medições se confirmou ter passado de  $0,51 \pm 0,32 \mu\text{m}$ , do Ni puro, para  $0,43 \pm 0,22 \mu\text{m}$  no nanocompósito produzido.

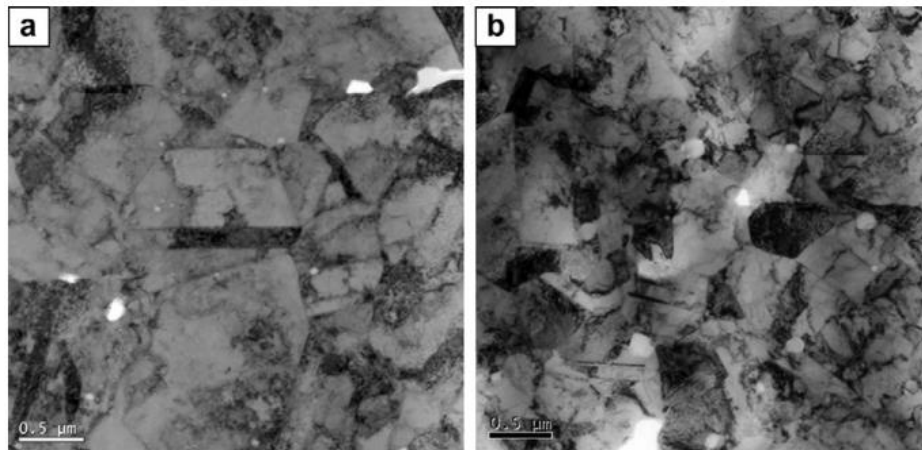


Figura 8 - Imagens TEM em campo claro das amostras: (a) Ni puro e (b) Ni/CNTs 6 %vol. [19].

Os autores concluem que é nítida uma diminuição de tamanho de grão entre a amostra de níquel puro e a amostra com uma adição de 6 %vol. de CNTs, sendo que o nanocompósito apresenta um tamanho de grão submicrométrico. Foram ainda analisadas as propriedades mecânicas das amostras produzidas, no sentido de verificar o efeito da adição de 6 %vol. de MWCNTs nas propriedades, quando comparadas com as do níquel puro, cujos resultados se encontram explicitados na Tabela 4. É possível observar que houve um aumento de  $\approx 276\%$  da tensão limite convencional de proporcionalidade a 0,2% ( $R_{p0,2}$ ), e  $\approx 17\%$  do módulo de elasticidade com a adição do reforço, no entanto, ocorreu algum detrimento do alongamento que diminuiu  $\approx 87\%$ .

Tabela 4 - Comparação de propriedades mecânicas do Ni puro e Ni/CNTs 6 %vol. produzido por sinterização por plasma [19].

	<b>R<sub>p0,2</sub> (MPa)</b>	<b>Módulo de elasticidade (GPa)</b>	<b>Alongamento (%)</b>
<b>Ni puro</b>	189	180	33,0
<b>Ni/CNTs 6 %vol.</b>	710	210	4,3

Os autores concluíram que, de um modo geral, o nanocompósito produzido apresenta uma distribuição homogênea de CNTs e com uma ligação interfacial eficaz, o que resulta na transferência eficiente de carga através dos CNTs, potenciando o seu efeito de reforço na matriz de níquel.

É possível, portanto concluir que com o aumento do teor de CNTs existe também um aumento de aglomerados, bem como, uma melhoria das propriedades mecânicas. Foi ainda observado que, em comparação, o método de produção com compactação a quente é mais eficaz do que a sinterização convencional, uma vez que aliando pressão e temperatura, podem ser obtidas amostras mais densas com menor percentagem de poros. A sinterização por plasma é também uma alternativa, cuja principal vantagem é a possibilidade de usar elevadas temperaturas com taxas de aquecimento elevadas, o que pode evitar a tendência para o crescimento de grão.

### 3.2. Métodos de dispersão de CNTs

A dispersão dos CNTs na matriz é um dos aspetos mais importantes a ter em consideração na produção dos nanocompósitos.

Existem diversos tipos de métodos de dispersão, como por exemplo, com recurso a um ultrassonicador, que é um dos métodos mecânicos mais recorrentes e eficazes. Este método envolve a dispersão dos CNTs num líquido (água, acetona, etanol ou ácidos), com recurso à energia de ultrassons, sendo que, a sua eficiência depende de fatores como o líquido usado, o tempo, a energia e o tipo de MWCNTs. É de extrema importância o estudo do tempo necessário no processo, já que deve existir um compromisso entre este ser suficiente para a dispersão dos CNTs mas não os danificar demasiado. A Figura 9 mostra precisamente a evolução dos diâmetros



dos MWCNTs com o tempo usado no processo de ultrassonicação, realçando que existem danos dos MWCNTs para tempos de 20 e 25 min, o que resulta na diminuição do diâmetro dos MWCNTs (já que as camadas externas são removidas, ocorre a exfoliação). No entanto, para tempos superiores a 30 e 35 min o número de MWCNTs com elevado diâmetro aumenta, o que pode ser explicado pela junção de MWCNTs danificados, sendo no entanto necessárias imagens e análises mais aprofundadas para que se possam tirar conclusões [3].

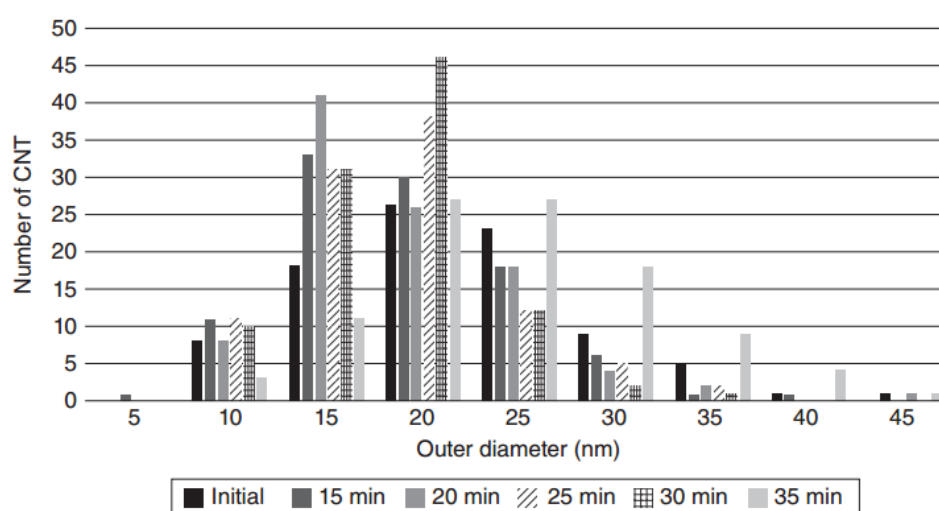


Figura 9 - Distribuição dos diâmetros exteriores dos MWCNTs, nas condições como recebido e depois de diversos tempos de dispersão [3].

É ainda frequente que se realizem tratamentos de modificação física ou química dos nanotubos de carbono, com o intuito de melhorar a dispersão destes. A funcionalização química consiste na ligação covalente entre grupos funcionais e os átomos de carbono do nanotubo, que resulta na diminuição das forças de Van der Waals e facilita a sua separação. Já a funcionalização física consiste na criação de ligações não covalentes através do uso de surfactantes ou polímeros [3].

No artigo de Suárez et al. [20], foi estudada a dispersão com recurso a um banho de etilenoglicol em ultrassons, para tal foi efetuada uma análise com espectroscopia Raman de diferentes tempos de dispersão (1, 2, 5, 10 e 20 min) como demonstra a Figura 10.

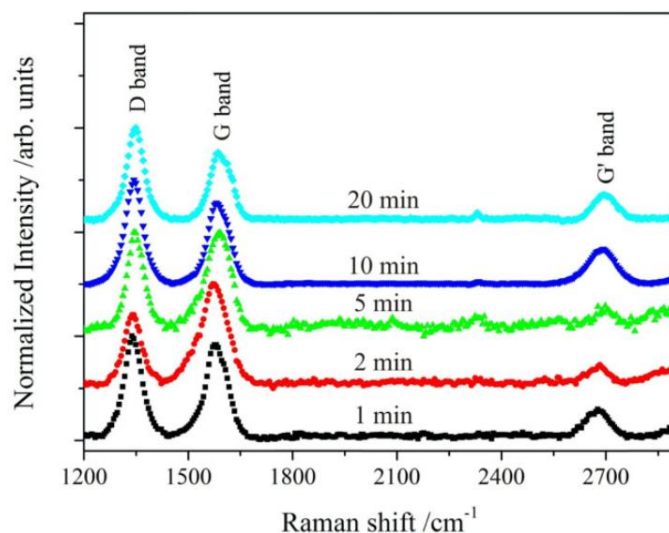


Figura 10 - Espectros Raman de diferentes tempos de ultrassonicação dos MWCNTs no etilenoglicol [20].

Pela análise da Figura 10 é possível verificar um primeiro pico, correspondente à banda D, em torno de  $1350\text{ cm}^{-1}$ , gerada pela densidade de defeitos na estrutura dos CNTs, sendo que, o aumento desta banda pode também indicar uma melhoria da funcionalização dos CNTs. Perto dos  $1580\text{ cm}^{-1}$  é detetada a banda G relacionada com a hibridação dos átomos de carbono, por fim, a banda G', neste caso observada aos  $\approx 2700\text{ cm}^{-1}$ . A intensidade desta banda pode estar associada aos defeitos, mas também ao método de produção. Por isso, a quantidade de defeitos e impurezas pode ser analisada por comparação entre as intensidades das bandas características D, G e G'. Um modo de analisar os danos dos CNTs é através da razão entre a intensidade das gamas D/G, que avalia a qualidade dos nanotubos de carbono, e G'/D que avalia a sua pureza. Foi concluído que o tempo ótimo de dispersão seria de 10 min, já que para tempos inferiores os MWCNTs não estavam dispersos de modo eficaz e para 20 min não se verificava uma alteração significativa da razão entre as intensidades D/G e G'/D, em relação aos 10 min. Sendo que para 10 min, D/G e G'/D assumem valores de 1,29 e 0,34, respetivamente, enquanto para o dobro do tempo os valores são de 1,31 e 0,36. No entanto, foi também realizada uma análise da estrutura dos MWCNTs antes e após 10 min de ultrassonicação, como demonstra a Figura 11.

Na Figura 11, pode observar-se por comparação com o estado inicial, que ocorreu um aumento da intensidade da banda D e G' o que demonstra que ocorreram alguns defeitos nos nanotubos de carbono. A formação de defeitos nos CNTs pode

ser prejudicial, no entanto é comum quando estes são submetidos a um processo de dispersão ultrassônica.

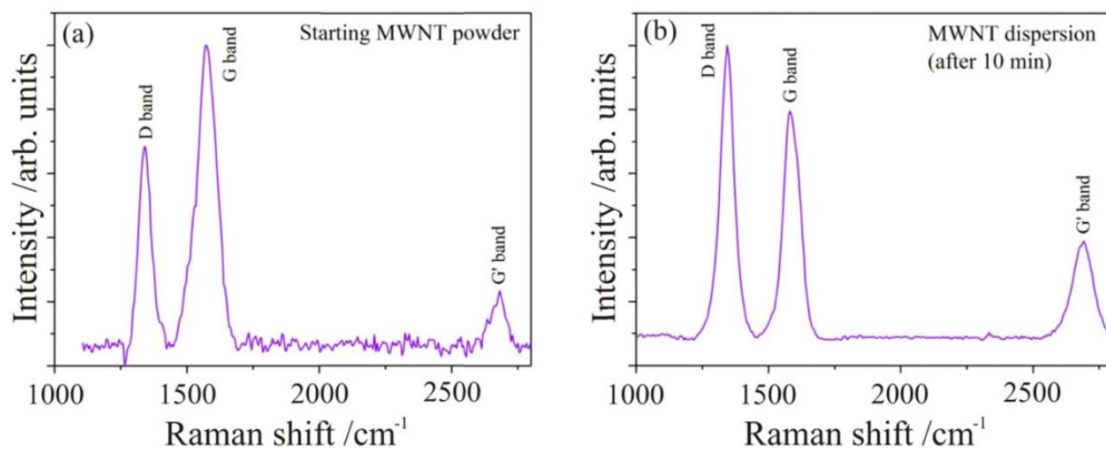


Figura 11 - Espectro Raman dos CNTs: (a) Aglomerados de MWCNTs, antes da dispersão e (b) após 10 min de ultrassonicação [20].

O efeito da funcionalização dos nanotubos de carbono na sua dispersão foi abordado por Balamurugan et al. [21], onde foi estudada não só a funcionalização dos nanotubos de carbono mas também a sua interação numa solução de etilenoglicol, recorrendo a um *software* de simulação. Os autores concluíram que a funcionalização dos CNTs com grupos -OH e -COOH aumentavam a sua interação com as moléculas de água, melhorando assim a dispersão neste meio. Assim como, ocorreram melhorias de dispersão na solução de etilenoglicol, já que a funcionalização diminui a agregação entre CNTs.

Assim, a tendência para a formação de aglomerados, é uma desvantagem dos CNTs na produção de nanocompósitos, pelo que um dos grandes desafios é desenvolver técnicas de dispersão eficazes na formação de microestruturas homogêneas, e simultaneamente, com reduzido dano nos nanotubos de carbono.

A Tabela 5 resume as condições usadas na produção de nanocompósitos de níquel reforçados, assim como o tipo e dimensão de pós e nanotubos de carbono usados.

Tabela 5 - Resumo das condições de produção dos vários autores.

<b>Autor</b>	<b>Dispersão</b>	<b>Método de Produção</b>	<b>Tipo de MWCNTs</b>	<b>Partículas de Níquel</b>
Suárez et al. [15, 16, 20]	Banho de ultrassons com etilenoglicol 0,2 mg/mL 10 min só MWCNTs e 5 min com Ni + MWCNTs	Sinterização 950 °C 150 min Vácuo	Diâmetro: 5-20 nm	Dimensão: <44 µm
	Banho com surfactante sendo a relação entre este e os MWCNTs de 0,023 mg/mL (10 min)	Compactação a quente 750 °C 150 min Vácuo	Comprimento: 1-10 µm  Pureza: >95%	
	Banho de ultrassons com etilenoglicol 0,2 mg/mL 10 min	Pressão de 264 MPa		
Yamanaka et al. [18]	Ultrassonicação durante 60 min	Sinterização por plasma ≈400-800 °C 1 min Pressão de 50 MPa	Diâmetro: 20-70 nm	Dimensão: ≈1 µm
Hwang et al. [19]	Ultrassonicação com etilenoglicol	Sinterização por plasma 700 °C 1 min Pressão de 50 MPa	Diâmetro: 5-10 nm Comprimento: ≈1 µm	-

### 3.3. Avaliação da distribuição dos CNTs

Especialmente no caso dos nanotubos de carbono, é essencial que exista uma dispersão eficaz na matriz no sentido de potenciar o seu efeito de reforço, através da diminuição do tamanho de grão da matriz e das propriedades dos CNTs.

A quantidade e distribuição de tamanhos dos aglomerados são fatores cruciais na avaliação da dispersão dos CNTs na matriz.

Um trabalho realizado por Rossi et al. [22] apresenta uma análise da homogeneidade na distribuição dos MWCNTs em nanocompósitos de Ni/CNTs produzidos por compactação a quente, com concentrações de 1, 2 e 3 %wt. A análise foi realizada em 20 áreas de  $51 \mu\text{m} \times 55 \mu\text{m}$ , sendo que em cada região foram quantificados o número de aglomerados e a quantidade de fases (definida como a área total dos aglomerados de CNTs). A partir da homogeneidade do número de objetos ( $H_{NO}$ ) e da quantidade de fases ( $H_{AP}$ ), calculados matematicamente, foi possível a obtenção da homogeneidade global ( $h_R$ ), posteriormente relacionada com a microdureza ( $HV_{0,1}$ ) das amostras. Os autores mediram ainda, com recurso a um *software* de análise de imagem, alguns parâmetros dos aglomerados como a área, os diâmetros de Feret, o perímetro e o perímetro convexo. Deste modo foi possível calcular a circularidade, convexidade, razão de Feret e a razão superficial, como demonstra a Figura 12. Estes valores variam entre zero e um, consoante a sua semelhança com uma circunferência (para valores de um, o aglomerado é circular).

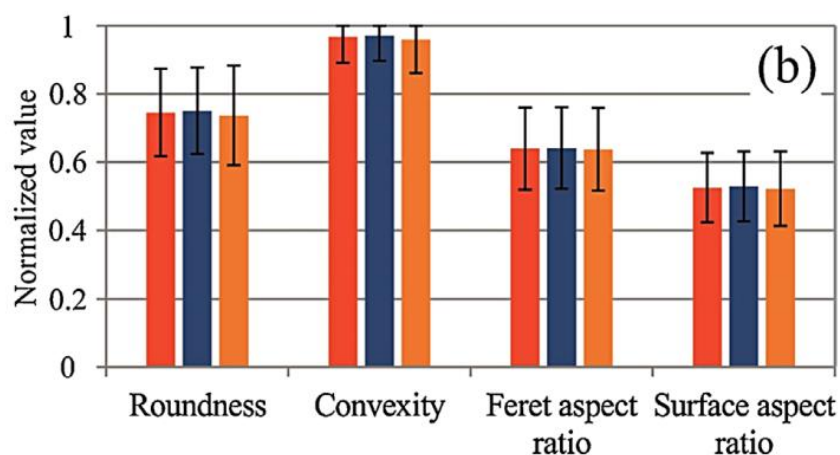


Figura 12 - Características da forma dos aglomerados nos nanocompósitos (a vermelho Ni/CNTs 1% wt., a azul Ni/CNTs 2% wt. e a laranja Ni/CNTs 3% wt.) [22].

É possível verificar que não existe diferença significativa na forma dos aglomerados nas diferentes amostras e que os aglomerados são quase esféricos. Uma outra análise realizada pelos autores, demonstra que também a distribuição de dimensões era idêntica. Da análise dos valores de dureza obtidos, demonstrados na Tabela 6, constata-se que existe um ligeiro aumento de dureza que os autores referem provir, em parte, do aumento da homogeneidade visto existir uma relação linear entre os dois parâmetros (dureza e homogeneidade), mas também ao aumento do teor de CNTs.

*Tabela 6 - Valores de homogeneidade global e microdureza [22].*

Amostra	$h_R$ (%)	HV 0,1
Ni/CNTs 1% wt.	$58 \pm 3$	$108 \pm 3$
Ni/CNTs 2% wt.	$73 \pm 3$	$124 \pm 3$
Ni/CNTs 3% wt.	$85 \pm 4$	$136 \pm 6$

#### 3.4. Interação dos nanotubos de carbono com a matriz

A interação entre os nanotubos de carbono e a matriz, é de extrema importância, já que influencia a transferência de carga e efeito de reforço no nanocompósito, sendo que é pouco favorável a formação de carbonetos entre os CNTs e a matriz. Apesar de ser pouco frequente e pouco estável a existência de carbonetos como  $Ni_3C$ , devido ao facto da variação da energia livre de Gibbs associada à sua formação ser positiva, alguns autores apontam para a sua existência [2].

No trabalho realizado por Suárez et al. [23], as amostras de níquel puro e com adições de 1, 3 e 5 %wt. de MWCNTs foram produzidas por pulverometalurgia com recurso a sinterização num forno em vácuo durante 150 min a  $950\text{ }^\circ\text{C}$ , como foi anteriormente descrito. A partir de uma análise de difração de raios-X (XRD), com o ângulo de difração a variar de  $20$  a  $90^\circ$ . Os autores obtiveram os espectros de difração da Figura 13.

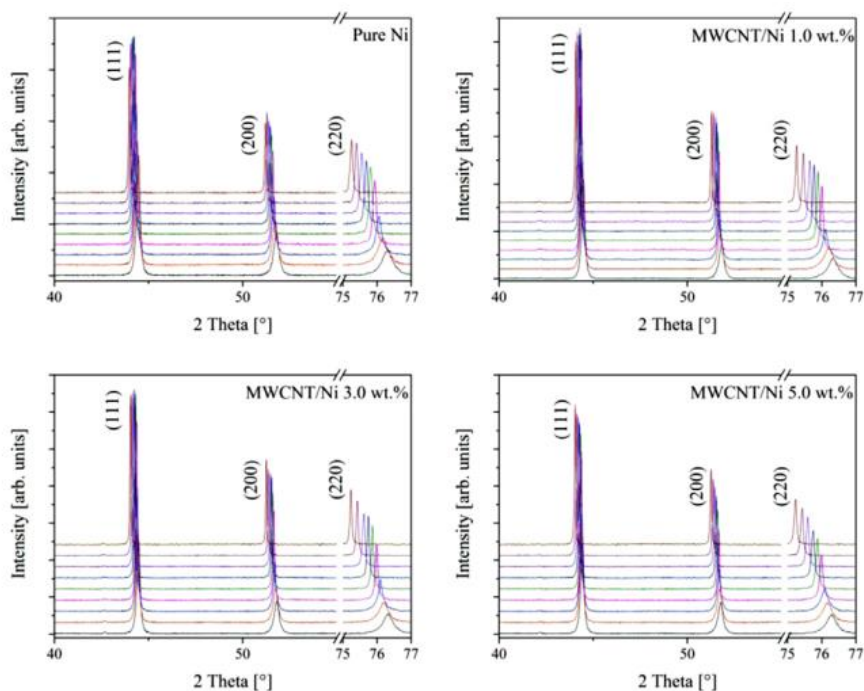


Figura 13 - Espectros de difração obtidos em função da temperatura (em °C), sendo a curva menor correspondente à temperatura de 50 °C e a última a 850 °C [23].

Pela análise da Figura 13, foi registado em todas as amostras e para as várias temperaturas uma difração para os planos (111), (200) e (220), não só na amostra de níquel puro, mas também após a adição dos diferentes teores de MWCNTs, o que indica que não ocorreu a formação de uma fase distinta, como um carboneto.

Resultados semelhantes foram obtidos num outro trabalho de Suárez et al. [11], em que amostras foram produzidas por compactação a quente em condições já descritas, com 1, 2, 3 e 5 %wt. foram analisadas por XRD, numa gama de 40-130°. Em todas as amostras são observados os planos de difração característicos do níquel, pelo que se concluiu que não ocorreu formação de carbonetos, como  $\text{Ni}_3\text{C}$  ou  $\text{NiC}$ , nem de óxidos. Foi também analisada a interação dos MWCNTs com a matriz de níquel num trabalho realizado por Suárez et al. [20], onde produziram nanocompósitos com diferentes concentrações de MWCNTs por compactação a quente. No entanto, o nanocompósito analisado foi Ni/CNTs 5 %wt. uma vez que, caso ocorra a formação de  $\text{Ni}_3\text{C}$ , é previsto que seja para uma concentração de 4,7 %wt. de MWCNTs. Contudo, a análise em microscopia eletrónica de transmissão de alta resolução (HRTEM), em conjunto com a difração eletrónica (Figura 14), bem como a difração de raios-X, revelam que não ocorreu a formação de carbonetos.

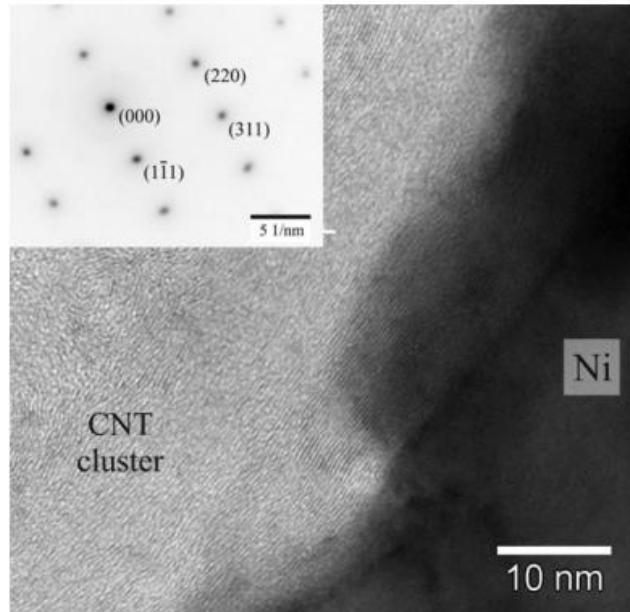


Figura 14 - Imagem HRTEM da interface entre o Ni e um aglomerado de MWCNTs, com um padrão de difração eletrônica do níquel sobreposto [20].

Já no trabalho realizado por Hwang et al. [19], a análise realizada às amostras, produzidas por sinterização por plasma, em HRTEM revela a existência de uma fase nanocristalina, o que foi confirmado a partir da transformada de Fourier inversa como sendo  $\text{Ni}_3\text{C}$ , como representa a Figura 15.

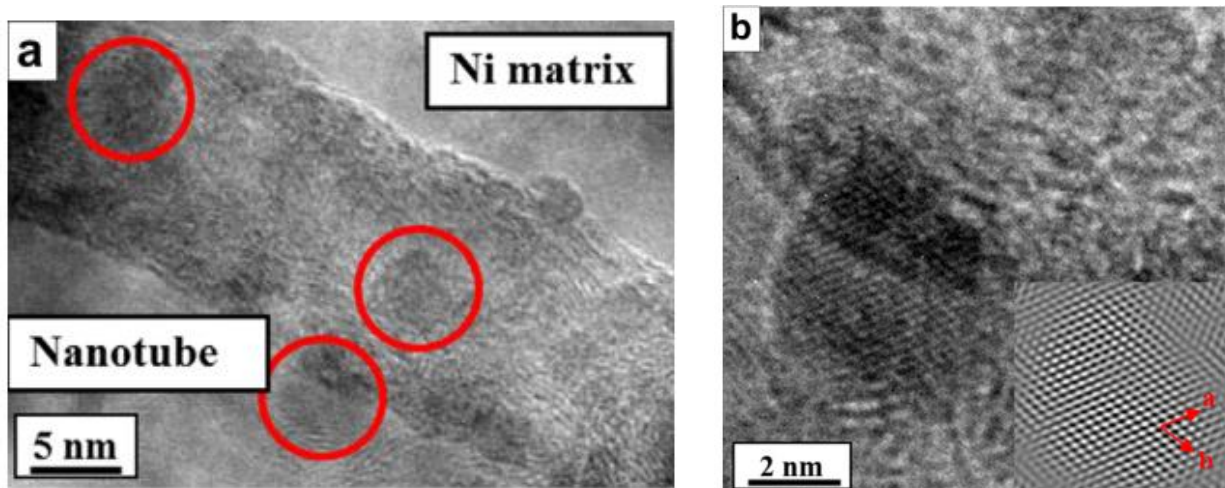


Figura 15 - Análise de Ni/CNTs 6 %vol., (a) em HRTEM com nanocristais, (b) em HRTEM com imagem da transformada de Fourier inversa [19].

Estes carbonetos não apresentam uma distribuição homogênea e tendem a ocupar os locais de defeitos na interface entre a matriz e os MWCNTs. Os defeitos



mencionados podem provir, por exemplo, da funcionalização que foi realizada aos MWCNTs e são potenciais locais de nucleação destes carbonetos ( $\text{Ni}_3\text{C}$ ), que resultam da reação entre o níquel e os MWCNTs. Esta reação resulta numa ligação forte entre a matriz e o reforço, o que pode levar a um aumento das propriedades mecânicas do nanocompósito.

### 3.5. Efeito da introdução de CNTs em matrizes metálicas

As propriedades dos materiais provêm, em parte, da sua microestrutura, pelo que é de extrema importância conhecer a influência dos CNTs na matriz. Durante a sinterização, por vezes existe a possibilidade de ocorrer um aumento de tamanho de grão da matriz, os CNTs agem como obstáculo ao movimento das fronteiras de grão, o que resulta numa afinação de tamanho de grão dos nanocompósitos comparativamente com as amostras sem reforço. Por outro lado, os CNTs interagem eletronicamente com os átomos da matriz, o que também influencia significativamente a sua integração e efeito de reforço.

Num artigo elaborado por Suárez et al. [17], foram produzidas por pulverometalurgia, amostras de níquel puro e com 1 %wt. de MWCNTs, que foram sinterizadas em diferentes condições, a 950 °C durante 150 min em vácuo, e por compactação a quente a 750 °C, durante 150 min com pressão aplicada de 264 MPa, sendo que os pós usados são os descritos anteriormente e apresentados na Tabela 5. As amostras foram analisadas por difração de elétrons retrodifundidos (EBSD), sendo a Figura 16, o resultado obtido.

Pela Figura 16 é evidente uma diminuição do tamanho de grão com a adição dos MWCNTs à matriz, já que estes funcionam como obstáculos ao movimento das fronteiras de grão. Na amostra sinterizada existe maior quantidade de aglomerados, já que a coesão entre a matriz e os MWCNTs não é tão forte devido à inexistência de pressão durante a sinterização, permitindo a permanência de espaço entre os grãos de pós o que possibilita a reaglomeração dos MWCNTs através destes, assim como a formação de poros onde se localizam a maioria destes aglomerados. Contrariamente, no processo de compactação a quente, a pressão existente diminui a distância entre as partículas de pós e aumenta o seu contacto superficial, facilitando assim a sinterização das amostras e a eliminação da porosidade

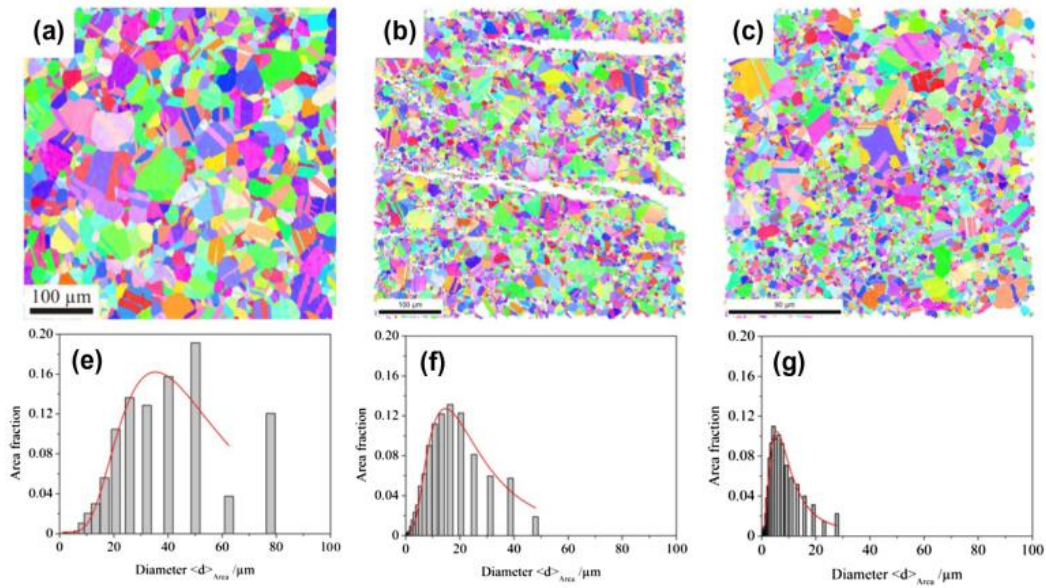


Figura 16 - Mapa de EBSD demonstrando o tamanho de grão: (a) Ni puro, (b) Ni/CNTs 1% wt. sinterizada e (c) Ni/CNTs 1% wt. compactada a quente. (e-g) Histogramas das respectivas distribuições do tamanho de grão [17].

Num diferente trabalho de Suárez et al. [11], produziram-se amostras com diferentes concentrações em CNTs, nomeadamente 1, 2, 3 e 5 %wt., assim como níquel puro, em condições semelhantes às referidas de compactação a quente, cujos mapas de orientação do tamanho de grão estão representados na Figura 17.

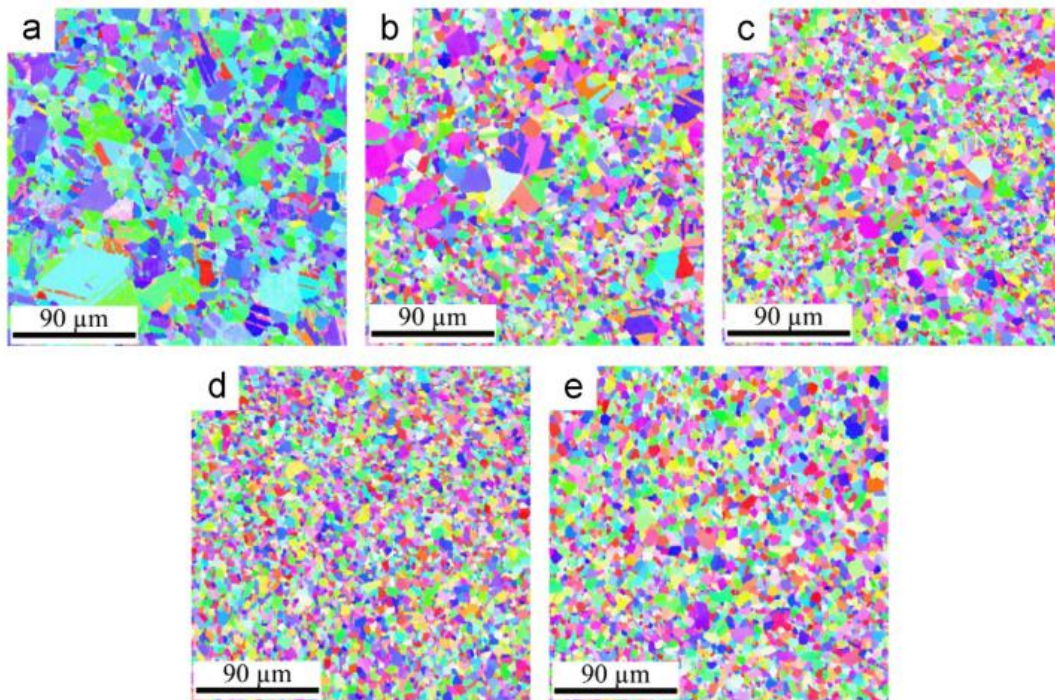


Figura 17 - Mapas de orientação cristalográfica obtidos por EBSD: (a) Níquel puro, (b) Ni/CNTs 1 wt%, (c) Ni/CNTs 2 wt%, (d) Ni/CNTs 3 wt%, e (e) Ni/CNTs 5 wt%. Sendo que cada cor representa uma diferente orientação cristalográfica [11].

Pela análise EBSD da Figura 17, é possível verificar que a amostra de níquel puro apresenta um tamanho de grão significativamente superior aos nanocompósitos e que estes grãos estão favoravelmente orientados. Com a adição de teores crescentes de CNTs, ocorre não só a diminuição do tamanho de grão como a eliminação da orientação preferencial. A diminuição do tamanho de grão com adição de teores crescentes de nanotubos de carbono é evidente na Figura 17, e pode ser explicado pelo facto de estes funcionarem como obstáculos ao movimento das fronteiras de grão, inibindo o crescimento de grão. É possível verificar um crescimento anormal de grão nas amostras de níquel puro e com adição de 1 %wt. de nanotubos de carbono (Figura 17 (a) e (b)). Este fenómeno pode ocorrer na presença de aglomerados, neste caso, ou porosidade, que prejudicam o crescimento normal do grão. Na Figura 18, é possível ver que distribuição dos tamanhos de grão de cada nanocompósito produzido é ser descrita por uma função log-normal, no entanto, a distribuição não é totalmente regular apresentando alguns valores superiores, devido ao crescimento anormal de grão previamente mencionado.

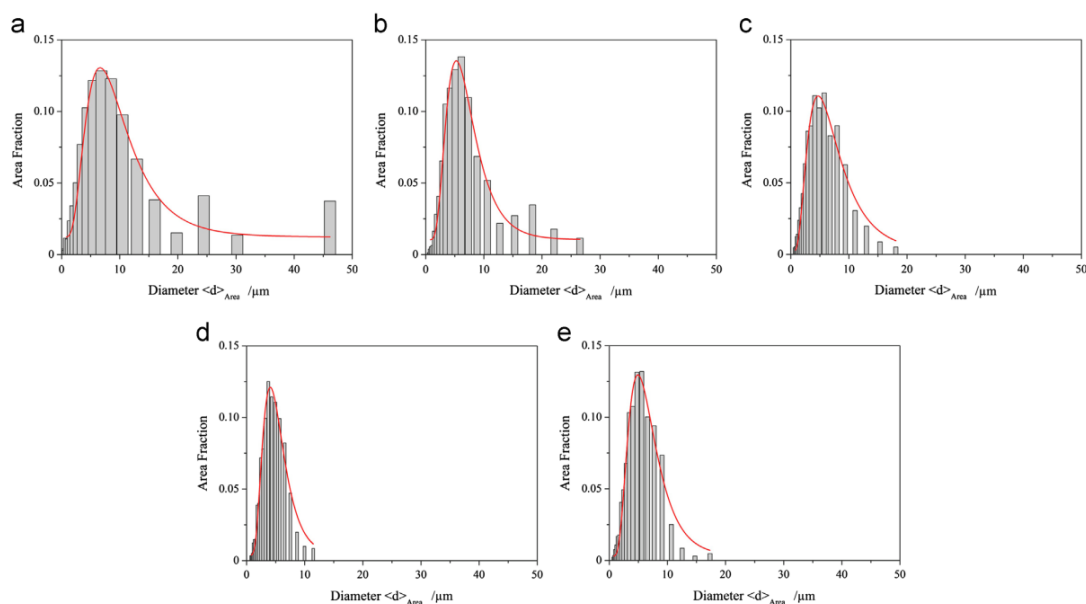


Figura 18 - Distribuição de tamanhos de grão médio obtidos por medições EBSD, (a) Ni puro (b) Ni/CNTs 1% wt., (c) Ni/CNTs 2% wt., (d) Ni/CNTs 3% wt., (e) Ni/CNTs 5% wt. [11].

Pela análise da Figura 18, os autores constataram que a extensão da distribuição dos tamanhos de grão vai até  $\approx 45$  mm na amostra de níquel e de  $\approx 27$  mm para a amostra com 1 %wt. de CNTs, ou seja, o nanocompósito apresenta grãos de tamanhos inferiores. Nestas amostras, é de notar ainda que a distribuição dos

tamanhos de grão não é regular, pelo que existem algumas colunas que não correspondem à distribuição normal, este fenómeno é característico do crescimento anormal de grão, em que existem grãos de dimensão muito superior aos restantes. Por comparação entre as curvas, é possível observar que até à amostra com 3 %wt. o valor médio das amostras se vai aproximando de valores menores, ou seja, ocorre alguma diminuição de tamanho de grão. No entanto, os autores verificaram que na amostra com 5 %wt. há uma ligeira inversão desta tendência, obtendo-se um valor médio próximo do apresentado pela amostra com 2 %wt.

### 3.6. Efeito dos CNTs na estabilidade térmica dos nanocompósitos

Sendo os nanocompósitos de níquel reforçados por CNTs possíveis candidatos a aplicações em indústrias de elevada exigência como a automóvel e aeroespacial, onde podem estar sujeitos a elevadas temperaturas, é importante conhecer este efeito na sua microestrutura, já que esta afeta diretamente as propriedades mecânicas do material. O facto de os componentes poderem estar sujeitos a aplicação de temperatura, durante um período de tempo, pode provocar um aumento do tamanho de grão do níquel, prejudicando as suas propriedades e podendo comprometer o seu desempenho em serviço.

Num trabalho de Suárez et al. [24], os autores produziram amostras de um nanocompósito de níquel com adições de 1 e 3 %wt. de MWCNTs. Os nanotubos de carbono foram dispersos com os pós de níquel, numa solução de etilenoglicol (de concentração de 0,2 mg de CNTs por mL de solução) com recurso a ultrassons, durante 20 min. Posteriormente, esta mistura foi seca e sinterizada por compactação a quente durante 150 min a uma temperatura de 750 °C e com uma pressão de 264 MPa. Para que se obtivesse uma estrutura nanocristalina, os autores procederam à deformação plástica severa, num equipamento de torção sob elevada pressão (4 rotações a uma pressão de 4 GPa). A fim de conhecer a estabilidade térmica, foi realizado um recozimento das amostras deformadas, a  $\approx 300$  °C durante um estágio de 180 min. Os resultados da análise EBSD realizada, encontram-se demonstrados na Figura 19 e as medições de tamanho de grão realizadas na Tabela 7.

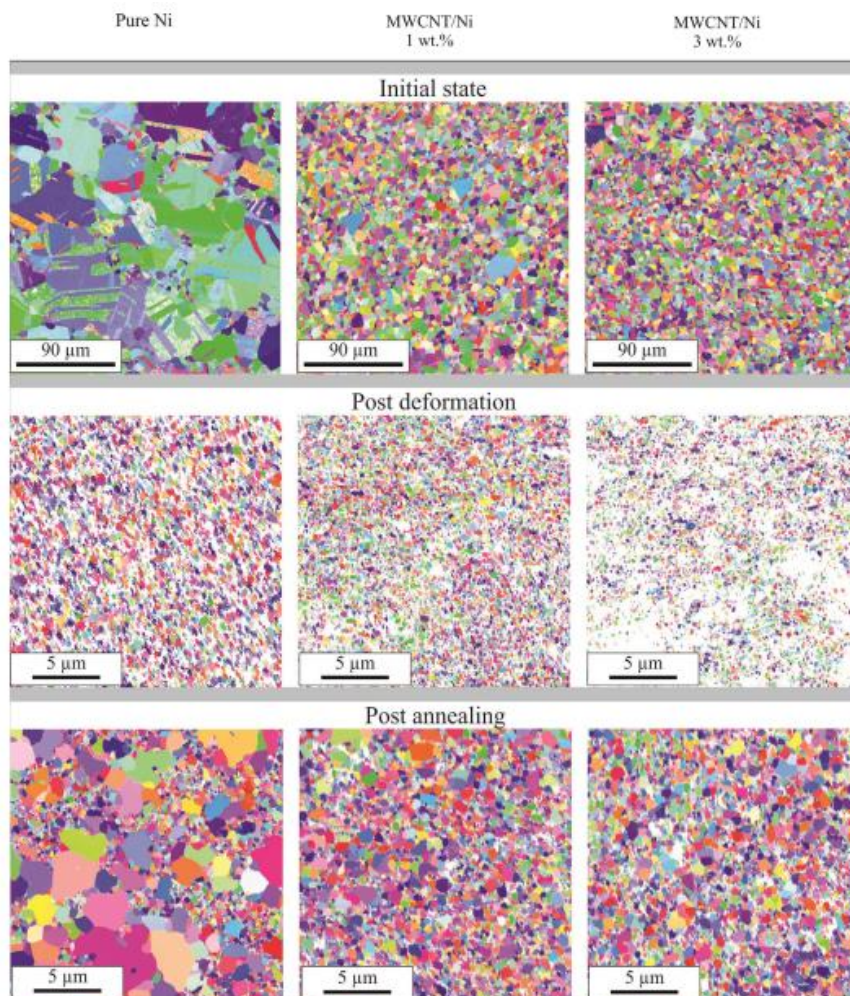


Figura 19 - Mapas de EBSD de orientação cristalográfica recolhidos das amostras produzidas, após sinterização, após deformação plástica e após tratamento térmico [24].

Tabela 7 - Tamanho médio de grão, determinado por EBSD, dos nanocompósitos e amostras de referencia nas várias etapas de processo [24].

Amostra	Estado	Tamanho médio de grão ( $\mu\text{m}$ )
Ni	Sinterizadas	$10,00 \pm 0,8$
Ni/CNTs 1% wt.		$6,30 \pm 0,2$
Ni/CNTs 3% wt.		$5,40 \pm 0,1$
Ni	Deformadas plasticamente	$0,38 \pm 0,01$
Ni/CNTs 1% wt.		$0,28 \pm 0,01$
Ni/CNTs 3% wt.		$0,25 \pm 0,01$
Ni	Tratadas termicamente	*
Ni/CNTs 1% wt.		$0,60 \pm 0,02$
Ni/CNTs 3% wt.		$0,58 \pm 0,02$

\*Distribuição multi-modal. (1)  $0,52 \pm 0,01$ ; (2)  $1,53 \pm 0,01$ ; (3)  $3,48 \pm 0,01$ .

A partir da análise da Figura 19 e da Tabela 7, é possível ver que, após sinterização as amostras com adição de nanotubos de carbono apresentam um tamanho de grão mais reduzido do que a amostra de níquel puro. É possível ainda verificar que o processo de deformação, provocou uma diminuição significativa de tamanho de grão nas amostras sinterizadas. Nos nanocompósitos, esta deformação permitiu ainda a obtenção de estruturas mais homogêneas, uma vez que reduziu o tamanho dos aglomerados de CNTs (apesar de existirem ainda alguns na amostra com 3 %wt). Ainda é nítido um crescimento anormal de grão nas amostras de níquel puro, após sinterização e após tratamento térmico, que segundo os autores pode resultar de fatores como a presença de impurezas, ou um crescimento de grão incompleto devido ao reduzido tempo de tratamento térmico. Por fim, é possível verificar que o tratamento térmico a partir das amostras deformadas, originou um crescimento do tamanho de grão nas amostras, que é especialmente visível na amostra sem reforço, já que os CNTs atuam como obstáculo à movimentação das fronteiras de grão. É possível assim concluir, por um lado, que a deformação plástica severa é um modo de refinar e homogeneizar a microestrutura dos nanocompósitos produzidos, por outro, que a adição de CNTs permite controlar eficazmente o crescimento de grão.

A partir da revisão bibliográfica, é possível aferir que existem variações do método de pulverometalurgia, por exemplo a utilização de sinterização convencional, a compactação a quente e a sinterização por plasma. Sendo que, apesar de diferentes características, todas elas são eficazes na produção de nanocompósitos. Os autores verificaram ainda, que o aumento do teor de CNTs aumenta a sua tendência para a aglomeração, assim como, melhora as propriedades mecânicas dos nanocompósitos. A dispersão é um fator crucial na homogeneidade dos nanocompósitos, é assim necessária a escolha de um método e tempo de dispersão eficazes, mas que provoquem o menor dano possível nos CNTs. Foi ainda demonstrado por alguns autores, que a presença de CNTs na matriz de níquel normalmente não origina a formação de carbonetos, apesar de ser possível, mas acima de tudo que previne o crescimento de grão do níquel durante a sinterização ou outros tratamentos térmicos. Neste contexto, o foco principal deste trabalho consiste no estudo da produção e caracterização de nanocompósitos de níquel reforçados com CNTs.

## 4. Procedimento Experimental

Para a elaboração das amostras, foram usados pós de níquel do fornecedor *Goodfellow*, com um tamanho máximo de partículas de 45  $\mu\text{m}$  e uma pureza de >99,5%. Para a produção de nanocompósitos foram usados nanotubos de carbono, foram usados MWCNTs do produtor *Fibermax Nanocomposites*, *Nanocyl 3100*, *Nanothinx NTX<sub>1</sub>*, *Nanothinx NTX<sub>5</sub>* (97% - COOH), de diferentes dimensões e características, descritas resumidamente na Tabela 8.

Tabela 8 - Características dos diferentes tipos de nanotubos de carbono usados na produção de nanocompósitos.

	Pureza	Diâmetro	Comprimento
<i>Fibermax Nanocomposites</i> [25]	>93%	10-40 nm	1-25 $\mu\text{m}$
<i>Nanocyl NC3100</i> [26]	>95%	média de 9,5 nm	médio de 1,5 $\mu\text{m}$
<i>Nanothinx NTX<sub>1</sub></i> [27]	97%	externo de 15 a 35 nm	comprimento $\geq 10 \mu\text{m}$
<i>Nanothinx NTX<sub>5</sub></i> (funcionalizados)	97%	-	-

Além da produção de amostras de controlo, constituídas por níquel sem reforço, foram produzidos nanocompósitos com adições de 0,50, 0,75 e 1,00 %vol. de CNTs do fornecedor *Fibermax Nanocomposites*, a fim de conhecer a influência do teor de reforço na matriz de níquel. Não foram usados teores superiores de CNTs, uma vez que foi testado anteriormente e aumentava muito o tamanho e número de aglomerados, acabando por não apresentar um efeito positivo na matriz. Por outro lado, foram ainda produzidos nanocompósitos, nas mesmas condições, com adição de 0,75 %vol. dos restantes tipos de nanotubos de carbono, nomeadamente, *Nanocyl NC3100*, *Nanothinx NTX<sub>1</sub>* e *NTX<sub>5</sub>*, com o objetivo de estudar, desta vez, a influência do tipo de CNTs usados, na matriz.

Foi realizada a mistura de diferentes massas de CNTs e pó de níquel, a fim de criar as concentrações necessárias para a produção dos nanocompósitos. Os pós foram submetidos à sequência esquematizada na Figura 20, que consiste na sua mistura, dispersão, filtragem e secagem, passos que serão detalhados de seguida.

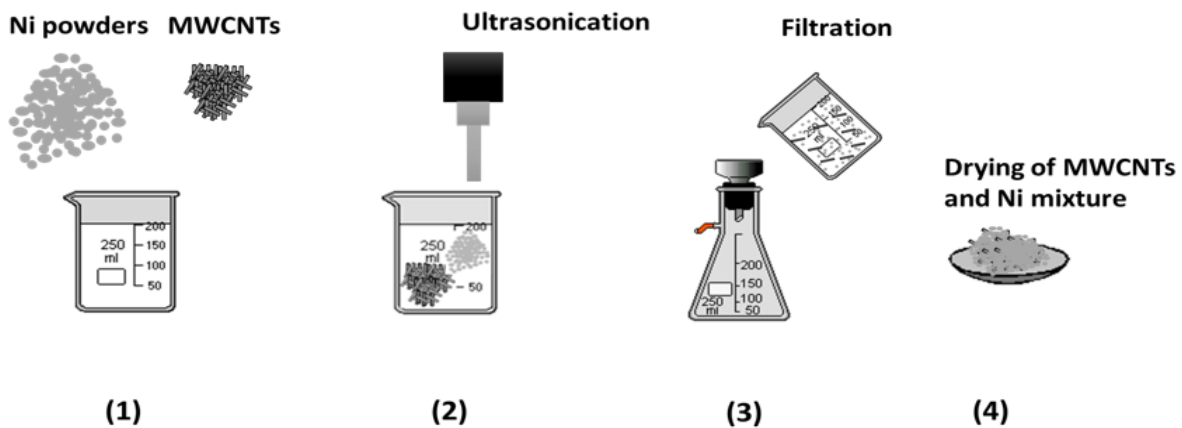
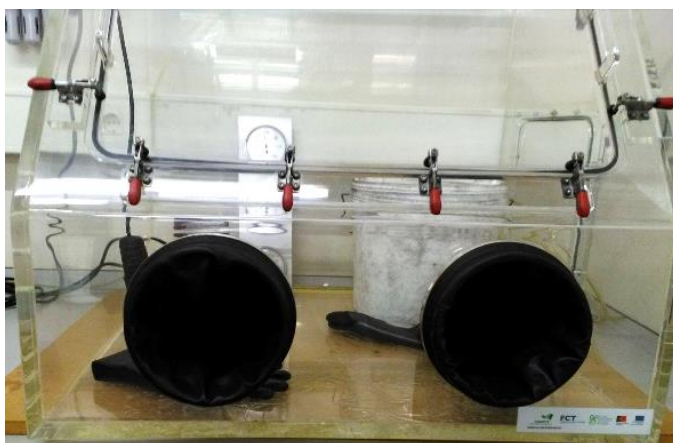


Figura 20 - Procedimento esquemático até á secagem dos pós: (1) Mistura dos pós de Ni com MWCNTs, (2) Dispersão da mistura por ultrassonicação, (3) Filtragem dos pós metálicos e (4) Secagem da mistura. Adaptado de [28].

A massa total necessária de CNTs foi pesada com recurso a uma caixa de luvas, Figura 21 a), por razões de segurança a fim de evitar a sua inalação. Em diferentes frascos, foram adicionadas as massas previamente calculadas de CNTs e pós de níquel, de modo a que se obtivesse a concentração desejada nos diferentes nanocompósitos.

Os pós de níquel, juntamente com as respetivas massas de CNTs, foram dispersos por ultrassonicação, num banho de isopropanol durante 15 min, a uma velocidade de 20 800 rpm, como ilustra a Figura 21 b).



(a)



(b)

Figura 21 - Imagens ilustrativas de diferentes etapas do procedimento, (a) caixa de luvas, (b) processo de ultrassonicação.

Após a dispersão, a remoção da solução de isopropanol foi realizada em dois passos, primeiramente a filtragem (Figura 22 (a)), para remover o excesso, e



posteriormente a secagem, que foi realizada numa estufa a uma temperatura de  $\approx 70$  °C durante 30 min, para remover totalmente a solução.

Para conferir uma forma inicial às amostras, procedeu-se à compactação uniaxial (a frio) dos pós que foi elaborada no equipamento da Figura 22 b), com aplicação de diferentes pressões, 700 e 900 MPa, em discos de  $\approx 6$  mm como ilustra a Figura 22 c), ainda com elevado teor em poros e por isso baixa resistência. A pressão de 700 MPa, foi usada uma vez que o molde não estava em boas condições e impossibilitava o uso de pressões superiores, já os 900 MPa foram escolhidos com base em bibliografia, após melhoramento do molde [15].

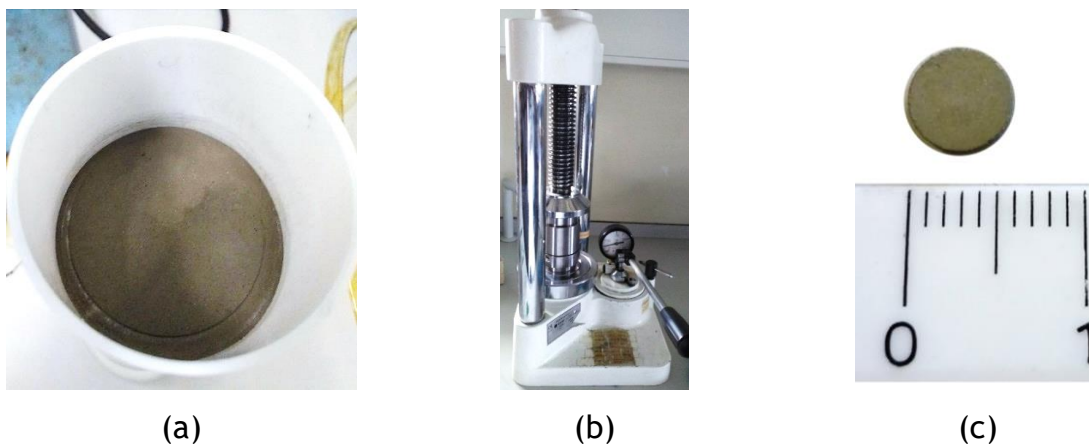


Figura 22 - Imagens ilustrativas de diferentes etapas do procedimento, (a) filtração dos pós após dispersão, (b) equipamento de prensagem de pós, (c) amostras obtidas após prensagem.

As amostras compactadas foram então sinterizadas num forno de vácuo (forno *Termolab* com controlador *Eurotherm 2408*) durante 90 min a 950 °C, onde os pós se ligaram, eliminando parte dos poros existentes e conferindo resistência mecânica às amostras.

Algumas das amostras produzidas com diferentes teores de CNTs, foram ainda submetidas a tratamentos térmicos, a diferentes temperaturas e tempos, a fim de conhecer a estabilidade térmica dos nanocompósitos produzidos. Os tratamentos térmicos foram realizados a 700 °C durante 120 min e a 1100 °C por 30 min. Para que seja possível o estudo das suas microestruturas foi realizada a preparação metalográfica da secção transversal das amostras produzidas. Para tal, o polimento seguiu a sequência de lixas 120, 180, 320, 400, 600, 1000, 4000 mesh, seguido do acabamento, realizado com recurso a panos com suspensão de diamante de 1  $\mu$ m. O acabamento foi finalizado em panos com sílica coloidal de 0,06  $\mu$ m, durante 20 min.

Para a revelação de fronteiras de grão, foram usados diferentes ataques químicos nas várias amostras, nomeadamente, (15 ml HCl:10 ml HNO<sub>3</sub>:10 ml CH<sub>3</sub>COOH) durante ≈60 segundos, (HNO<sub>3</sub>:CH<sub>3</sub>COOH) também durante ≈60 segundos e o *Kroll* modificado (4 % HNO<sub>3</sub>, 6 % HF, 23 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 67 % H<sub>2</sub>O, em % volúmica) durante ≈30 segundos [29]. Foram recolhidas imagens das microestruturas das amostras antes e após o ataque químico com recurso a um microscópio *Leica DM4000M* com uma câmara *DM170* e *software* de análise de imagem *Leica LAS 4.8*, também a análise quantitativa relativa aos poros e aglomerados foi realizada com recurso a este *software*, a partir da análise de ≈10 campos com uma ampliação de 200x. Foram realizadas ≈200-300 medições de tamanho de grão em cada amostra, a partir das microestruturas atacadas, com recurso ao *software Image J*. Os valores de microdureza *Vickers* foram obtidos com recurso a um durímetro *Struers Duramin*, a partir de 10-15 indentações, durante o tempo normalizado de 15 s e com uma carga de 98 mN. As análises de microscopia eletrónica de varrimento, assim como de EBSD, foram realizadas no equipamento *FEI Quanta 400FEG ESEM / EDAX Genesis X4M*. A lista de amostras produzidas encontra-se resumida e esquematizada na Tabela 9.

Tabela 9 - Tabela resumo das diferentes amostras produzidas e respetivos tratamentos térmicos.

Ni	Sem tratamento térmico
	Com tratamento térmico a 700 °C durante 120 min
	Com tratamento térmico a 1100 °C durante 30 min
Ni/CNTs 0,50 %vol.	Sem tratamento térmico
	Com tratamento térmico a 700 °C durante 120 min
	Com tratamento térmico a 1100 °C durante 30 min
Ni/CNTs 0,75 %vol.	Sem tratamento térmico
	Com tratamento térmico a 700 °C durante 120 min
	Com tratamento térmico a 1100 °C durante 30 min
	Adição de nanotubos de carbono <i>Nanocyl NC3100</i> ( <i>Nanocyl</i> )
	Adição de nanotubos de carbono <i>Nanothinx NTX<sub>1</sub></i> ( <i>NTX1</i> )
	Adição de nanotubos de carbono <i>Nanothinx NTX<sub>5</sub></i> ( <i>NTX5</i> )
Ni/CNTs 1,00 %vol.	Sem tratamento térmico
	Com tratamento térmico a 1100 °C durante 30 min

## 5. Apresentação e discussão de resultados

### 5.1. Efeito da pressão na compactação a frio

Durante o processo de compactação de pós, foram usadas diferentes pressões, nomeadamente 700 e 900 MPa. A Figura 23 demonstra a diferença de microestruturas obtidas no processo. Nesta Figura 23 é bastante visível o aumento de porosidade com o uso da pressão mais baixa, o que foi corroborado por uma análise quantitativa no *Software Leica LAS 4.8*. Esta revelou um teor de 9,1% de porosidade para a amostra compactada com 700 MPa (Figura 23 (a)) e 0,50% para a amostra compactada a 900 MPa (Figura 23 (b)). Já no tamanho dos poros existentes, não existe uma diferença significativa, com um tamanho médio de poros de 9,039  $\mu\text{m}$ , sendo o maior de 83,400  $\mu\text{m}$ , para a amostra compactada a 900 MPa, enquanto a amostra compactada a 700 MPa apresenta um tamanho médio de poros de 7,168  $\mu\text{m}$ , sendo o maior de 86,812  $\mu\text{m}$ .

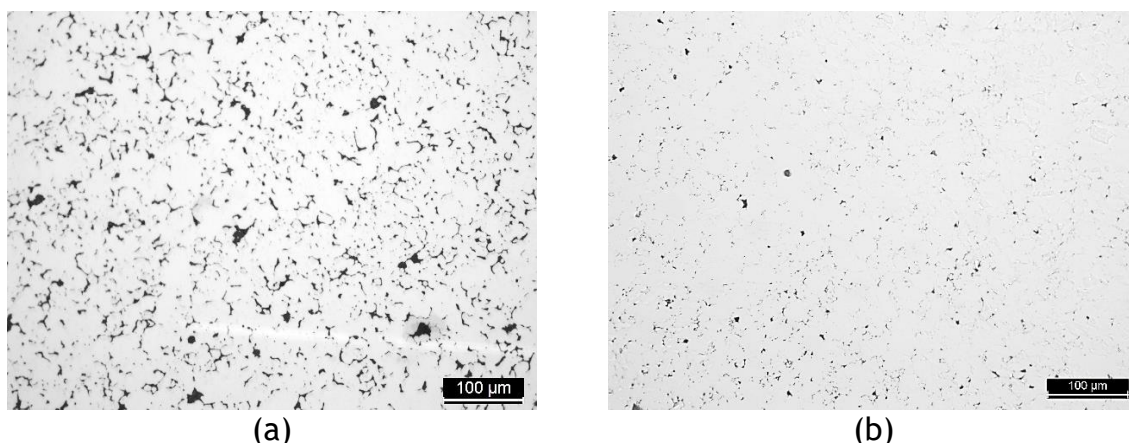


Figura 23 - Microestruturas das amostras de níquel puro preparadas com pressão de (a) 700 MPa e (b) 900 MPa.

Conclui-se, portanto, que a pressão de 700 MPa não é eficaz na compactação, já que as amostras apresentavam ainda uma elevada porosidade, o que não é desejável já que o objetivo é a produção de nanocompósitos sem porosidade.

Também nos trabalhos de Suárez et al. [15, 16], por exemplo, os autores usaram na produção de nanocompósitos, uma pressão de compactação de 990 MPa, tanto quando recorreram a sinterização convencional como na compactação a quente, o que revela que a pressão de 700 MPa não é de facto suficiente. No entanto, trabalhos realizados com recurso a sinterização por plasma [18, 19], são usadas

pressões mais baixas, de 50 e 10 MPa, que é suficiente devido ao método de sinterização. Assim sendo, os nanocompósitos produzidos e apresentados no presente trabalho foram produzidos com uma pressão de compactação de 900 MPa.

## 5.2. Produção dos nanocompósitos com diferentes % de CNTs

A Figura 24 mostra as imagens obtidas por microscopia ótica das diferentes amostras. Pela análise das microestruturas, é possível observar uma matriz de níquel e uma fase a escuro. Essa fase que aparece a escuro, na amostra de níquel sem adição de CNTs indica uma provável presença de poros. Nos nanocompósitos, essa fase apresenta uma dimensão superior do que na amostra de níquel, e pode indicar que se tratam de aglomerados de CNTs e poros. Os poros são característicos deste método de produção.

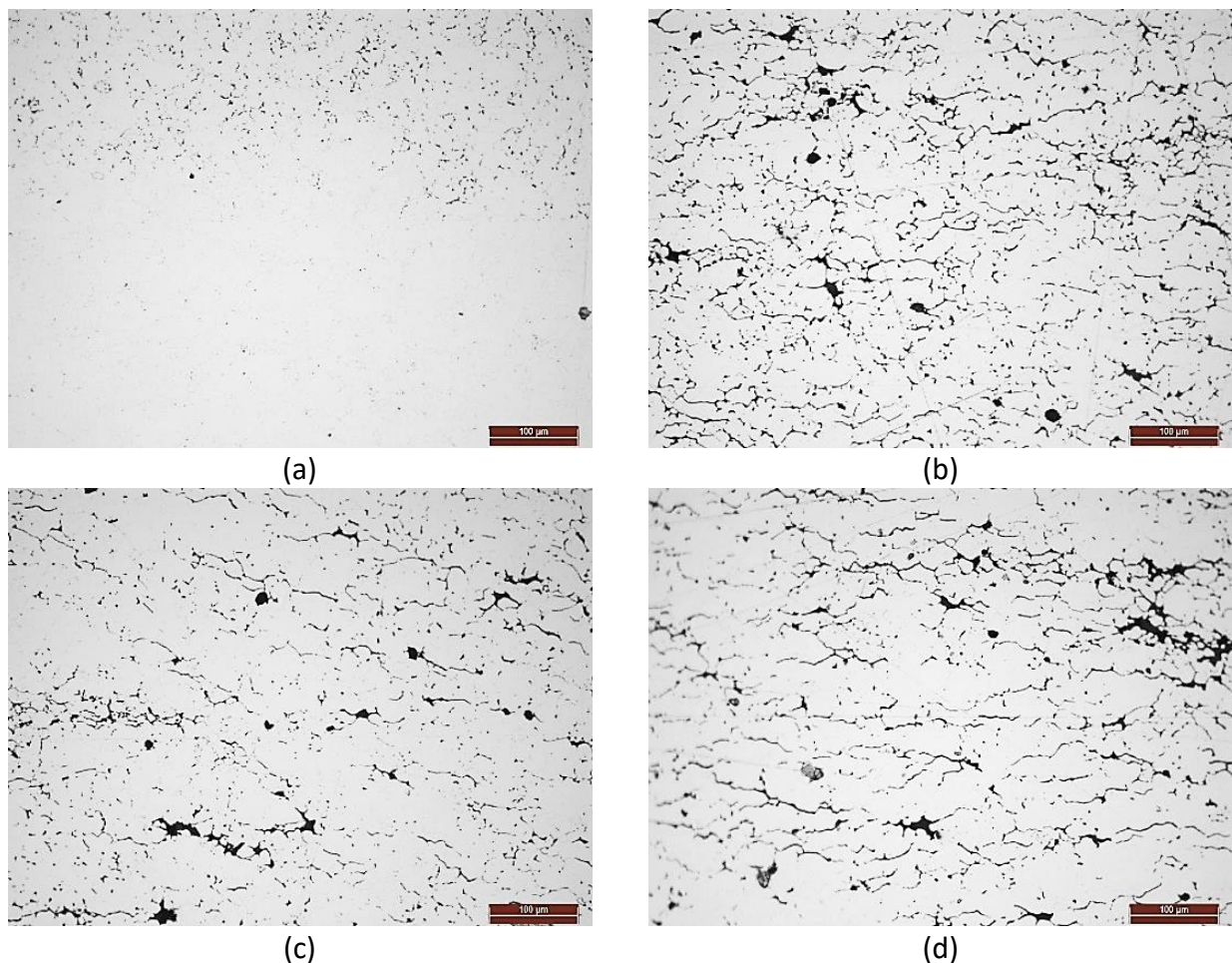
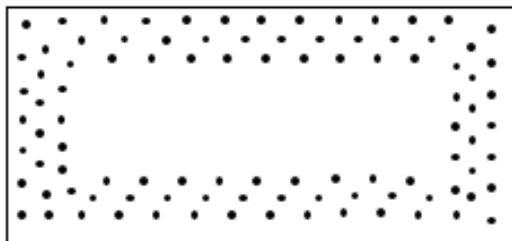


Figura 24 - Microestruturas obtidas por microscopia ótica, das amostras sinterizadas: (a) Ni, (b) Ni/CNTs 0,50 %vol., (c) Ni/CNTs 0,75 %vol., (d) Ni/CNTs 1,00 %vol.

Foi possível verificar que as amostras, de um modo geral, apresentam maior número de poros nas suas extremidades (ou seja, na superfície dos discos produzidos) e são mais densas no seu interior, como esquematizado na Figura 25.

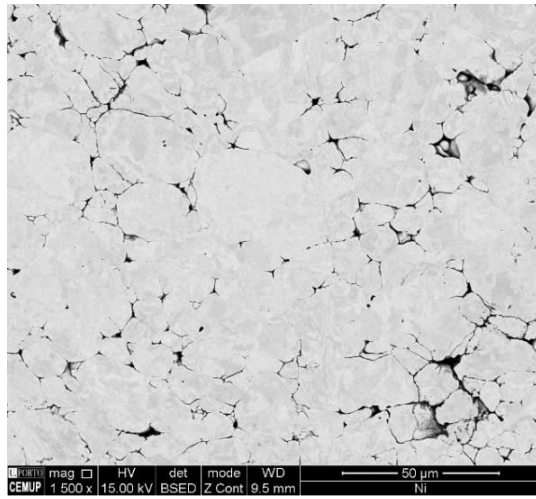


*Figura 25 - Esquema da distribuição da porosidade nas amostras.*

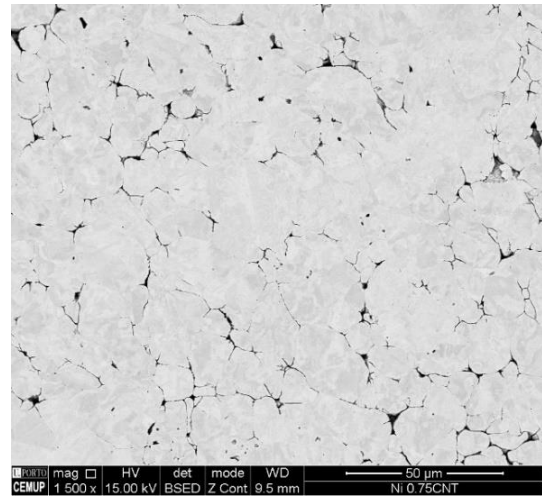
Esta heterogeneidade nas amostras e na distribuição dos poros, pode ser provocada por defeitos no molde usado na compactação, que pode não ter permitido a aplicação de uma pressão homogénea na totalidade da área do molde durante a produção da amostra, formando amostras com zonas que apresentam diferentes teores de porosidade. Adicionalmente, também a temperatura de sinterização pode não ter sido elevada o suficiente para densificar totalmente as amostras, devido à possibilidade de causar danos nos CNTs.

Este efeito, foi especialmente nítido na amostra de níquel, Figura 24 a), já que esta não apresenta aglomerados, sendo por isso mais nítida a distribuição de poros na secção da amostra, no entanto, este efeito pareceu ter ocorrido na generalidade das amostras.

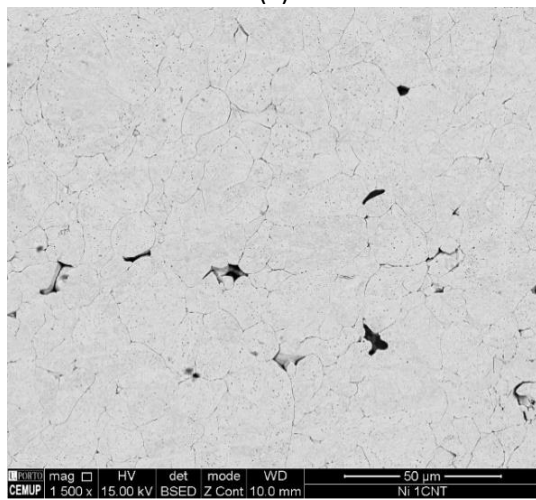
Para uma análise mais detalhada das amostras, recorreu-se à análise em SEM, como ilustra a Figura 26.



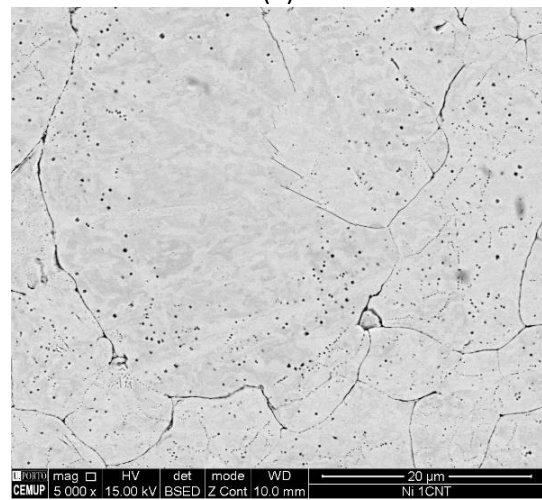
(a)



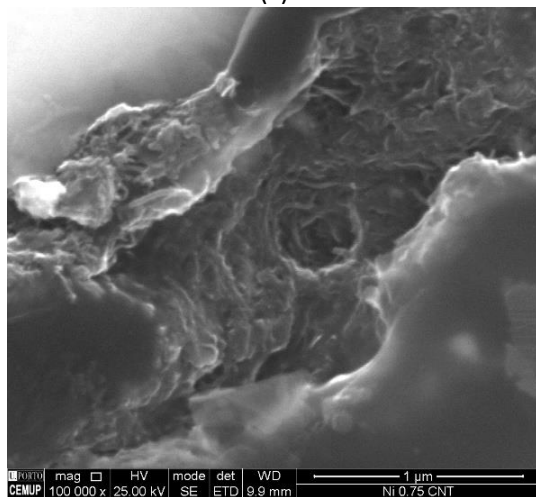
(b)



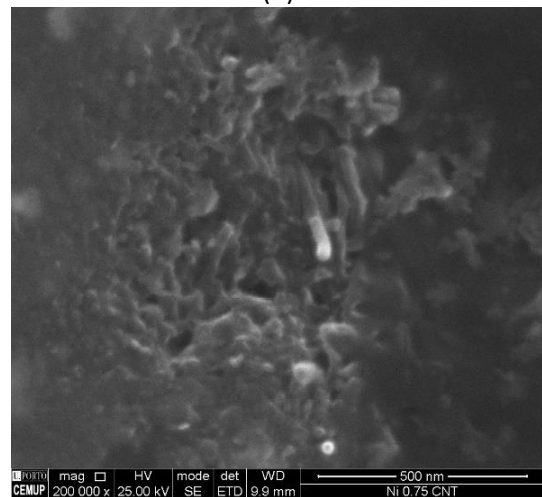
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 26 - Imagens de análise em SEM para as amostras após sinterização, (a) Ni, (b) Ni/CNTs 0,75 %vol., (c) Ni/CNTs 1 %vol., (d) ampliação Ni/CNTs 1,00 %vol. com CNTs nos grãos, (e) aglomerados de CNTs na amostra Ni/CNTs 0,75 %vol., (f) ampliação dos aglomerados de CNTs da amostra Ni/CNTs 0,75 %vol.

Não é conhecida a zona específica da superfície da amostra de onde foram recolhidas as imagens, pelo que, das Figuras 26 a), b) e c) é difícil de concluir acerca da percentagem de poros e aglomerados presente em cada uma das amostras, pelo que foi realizada uma análise quantitativa posterior, onde foram analisados  $\approx 10$  campos de cada amostra, a uma ampliação de 200x, sendo por isso uma análise mais global e menos sensível à heterogeneidade na distribuição dos poros.

Com a observação em SEM, foi possível comprovar que os poros presentes nos nanocompósitos correspondem a aglomerados de CNTs, ou seja, que realmente existem CNTs nas amostras e que estes não foram totalmente degradados durante o processo de produção, como se pode observar nas Figuras 26 (e) e (f). Por outro lado, com o aumento do teor de CNTs, existia um aumento da quantidade de aglomerados nas amostras, como expectável, já que apresentam maior tendência à aglomeração.

Uma observação também importante, é o facto de que, com o aumento de CNTs, nomeadamente para adição de 1,00 %vol., notam-se pequenos pontos dentro dos grãos da matriz de níquel. Estes podem ser aglomerados de CNTs no interior dos grãos, o que revela uma melhor ligação entre os CNTs e a matriz, consequentemente melhora o efeito de reforço da matriz, por outro lado, pode ainda ser resultado de ataques químicos realizados anteriormente, por isso seriam necessárias análises mais profundas de modo a tirar conclusões acerca deste aspeto.

Apesar das microestruturas observadas aparentarem maior número e dimensão de aglomerados com a adição crescente de CNTs, foi realizado um estudo a partir do *software* de análise de imagem (*Leica LAS 4.8*) no sentido de quantificar estes parâmetros.

A Figura 27, apresenta os resultados da medição da percentagem de poros e aglomerados em cada um dos nanocompósitos produzidos com diferentes teores de reforço. É possível verificar que, com a adição de quantidades superiores de nanotubos de carbono à matriz, existe maior tendência à sua aglomeração, visível por exemplo entre 0,50 e 1,00 %vol. de adição, como seria de esperar. Supõe-se ainda que com teores superiores de nanotubos de carbono, esta diferença fosse cada vez mais significativa. No entanto, para a adição de 0,50 e 0,75 %vol. as percentagens obtidas são semelhantes, possivelmente por se tratarem de valores próximos e de teores baixos de nanotubos de carbono.

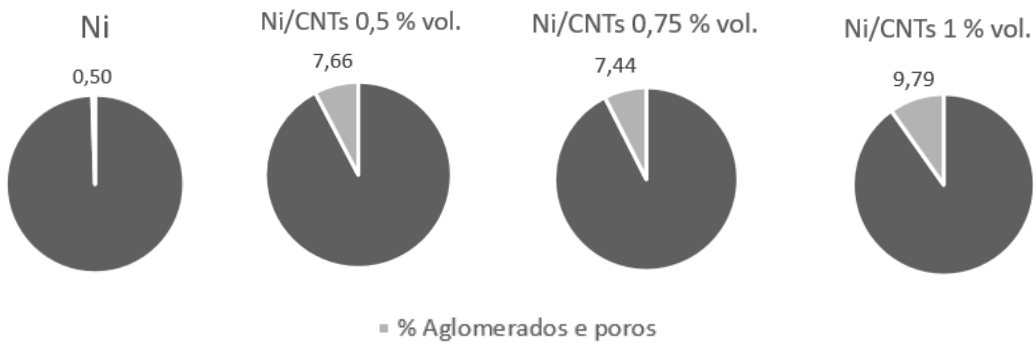


Figura 27 - Gráficos circulares representativos das quantidades (%) de poros e aglomerados das amostras sinterizadas.

Não só a quantidade, mas também os tamanhos dos aglomerados são importantes no estudo da homogeneidade das amostras, ilustrados na Figura 28 e Tabela 10.

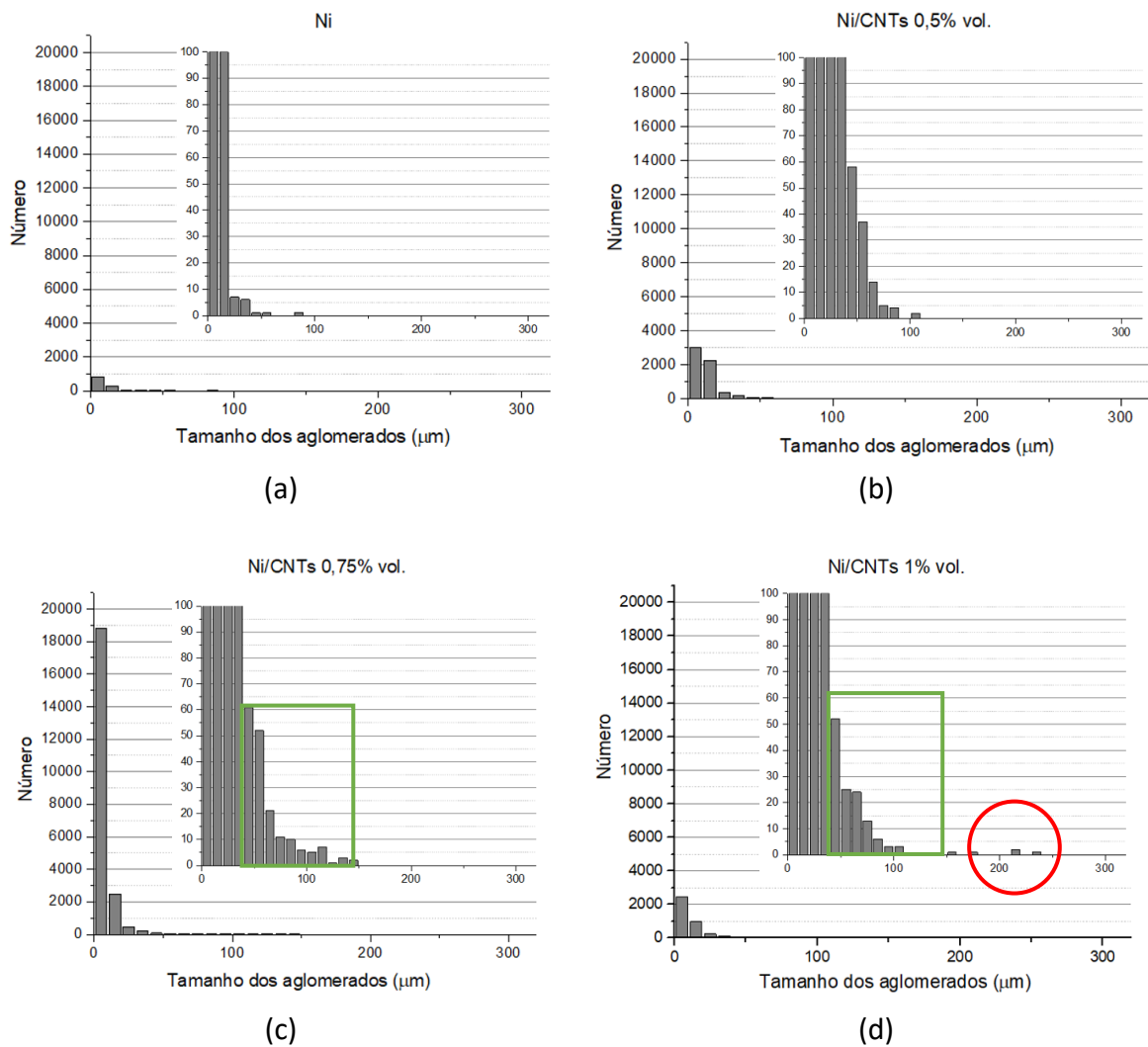


Figura 28 - Histogramas ilustrativos da distribuição dos tamanhos de poros e aglomerados nas amostras, (a) Ni, (b) Ni/CNT 0,50 %vol., (c) Ni/CNT 0,75 %vol., (d) Ni/CNT 1,00 %vol.



Tabela 10 - Média e valor máximo dos poros e aglomerados das amostras produzidas.

Amostras	Média ( $\mu\text{m}$ )	Máximo ( $\mu\text{m}$ )
Ni	9,0 $\pm$ 4,4	83,4
Ni/CNTs 0,50 %vol.	12,3 $\pm$ 8,7	107,7
Ni/CNTs 0,75 %vol.	6,5 $\pm$ 7,5	148,6
Ni/CNTs 1,00 %vol.	11,9 $\pm$ 12,7	213,8

A análise da Figura 28, juntamente com a da Tabela 10, revela que apesar do tamanho médio dos aglomerados ser relativamente próximo, o tamanho máximo dos aglomerados aumenta significativamente com o aumento do teor de nanotubos de carbono, ou seja, existem aglomerados de maior dimensão. A análise dos histogramas revela que com a adição de nanotubos de carbono os aglomerados e poros não só aumentam em percentagem, mas também em dimensão, já que é possível verificar alguns poros e aglomerados de dimensões superiores (círculo vermelho), por isso um valor máximo superior, proveniente do aumento do teor de CNTs. No entanto, é de notar que a amostra com 0,75 %vol. de CNTs, apresenta para tamanhos entre  $\approx 50\text{-}150 \mu\text{m}$  (retângulos verdes), maior número de aglomerados do que a amostra com 1,00 %vol de CNTs, ou seja, apesar da amostra com 0,75 %vol apresentar aparentemente melhor dispersão, menor quantidade de aglomerados e poros, e de menores dimensões, pela análise das Figuras 28 (c) e (d), aparentam ter dispersão semelhante, podendo até ser ligeiramente melhor na amostra com 1,00 %vol. de CNTs.

Importa ainda conhecer o possível efeito da adição dos nanotubos de carbono no tamanho e orientação de grão das amostras, para tal, foi realizada uma análise dos mapas de tamanho de grão realizados por EBSD, cujos resultados são apresentados na Figura 29. É possível verificar, que globalmente, existe alguma heterogeneidade nos tamanhos de grão de cada amostra, possivelmente devido a dispersão insuficiente dos nanotubos de carbono. Observa-se ainda, que a análise da amostra Ni/CNTs 1,00 %vol., apresenta o que pode ser algum ruído, proveniente do facto da técnica de EBSD não ter sido capaz de indexar determinados pontos, ou seja, de recolher informação desses pontos. Os mapas com algum ruído podem ser originados por vários fatores, como por exemplo, a amostra apresentar uma microestrutura muito fina, com elevada deformação (proveniente por exemplo da

preparação metalográfica), ou à presença de maior quantidade de aglomerados [30]. É ainda notório que nas áreas circundantes dos possíveis aglomerados (zonas não indexadas) existem grãos de menor dimensão.

No entanto, a adição de nanotubos de carbono não aparenta ter uma influência considerada no tamanho de grão das amostras produzidas, ainda assim, foram realizadas medições de tamanho de grão das amostras, cujos resultados se encontram representados na Tabela 11. Ao contrário do que acontece nos resultados apresentados por Suárez et al. [11, 17], em que os autores verificaram claramente uma diminuição de tamanho de grão entre as amostras, com a adição de CNTs. Tal acontece, porque durante a sinterização pode ocorrer um aumento de tamanho de grão do níquel, que a presença de nanotubos de carbono contraria, resultando em diferenças de microestrutura final. A diferença de tempo usado para a sinterização, os autores recorreram a uma sinterização por 150 min e o presente trabalho por 90 min, é uma possível causa para que os resultados dos autores apresentem maior tendência para o crescimento de grão do níquel.

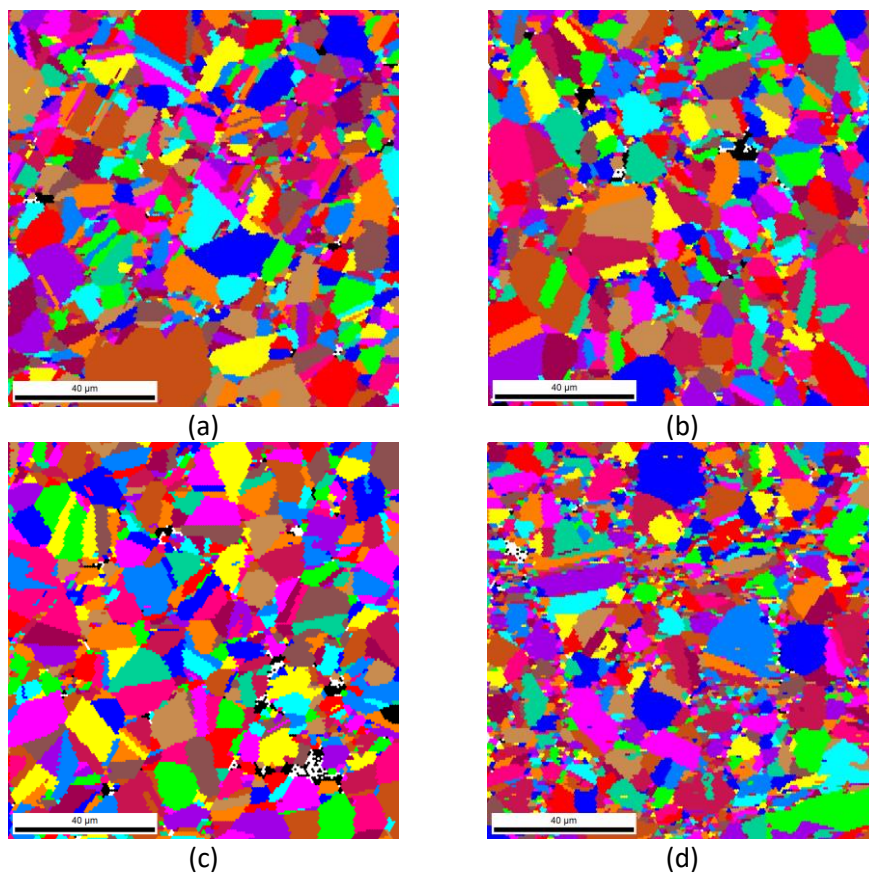


Figura 29 - Mapas EBSD para as amostras após sinterização, (a) Ni, (b) Ni/CNTs 0,50 %vol., (c) Ni/CNTs 0,75 %vol., (d) Ni/CNTs 1,00 %vol.

Tabela 11 - Tamanhos de grão medidos para os nanocompósitos produzidos.

Amostras	Tamanho de grão médio ( $\mu\text{m}$ )
Ni	$13,93 \pm 6$
Ni/CNTs 0,50 %vol.	$15,57 \pm 6$
Ni/CNTs 0,75 %vol.	$13,00 \pm 5$
Ni/CNTs 1,00 %vol.	$16,42 \pm 6$

Pela análise realizada por EBSD da orientação de grão das amostras (Figura 30), parece não existir uma orientação preferencial dos grãos em nenhuma das amostras produzidas, no entanto foi realizada uma análise das figuras de polos, apresentadas a título exemplificativo na Figura 31, para confirmar este fator.

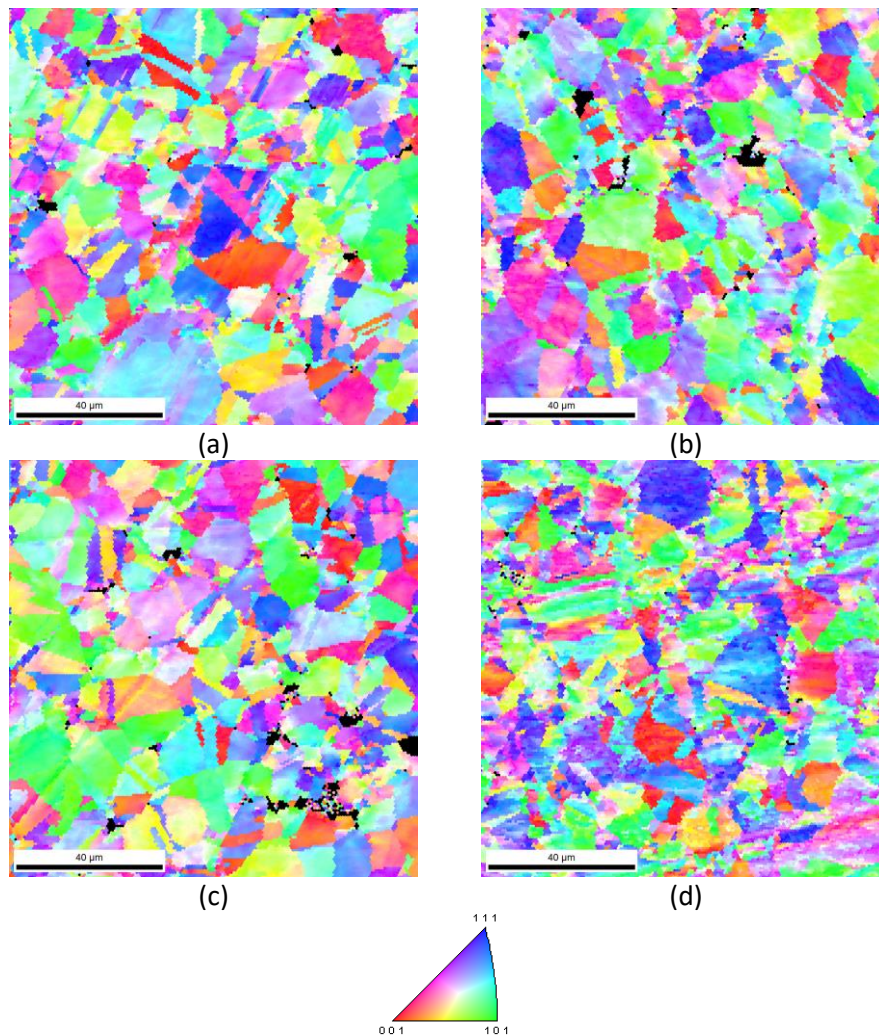


Figura 30 - Mapas EBSD da orientação dos grãos para as amostras produzidas, (a) Ni, (b) Ni/CNTs 0,50 %vol., (c) Ni/CNTs 0,75 %vol., (d) Ni/CNTs 1,00 %vol.

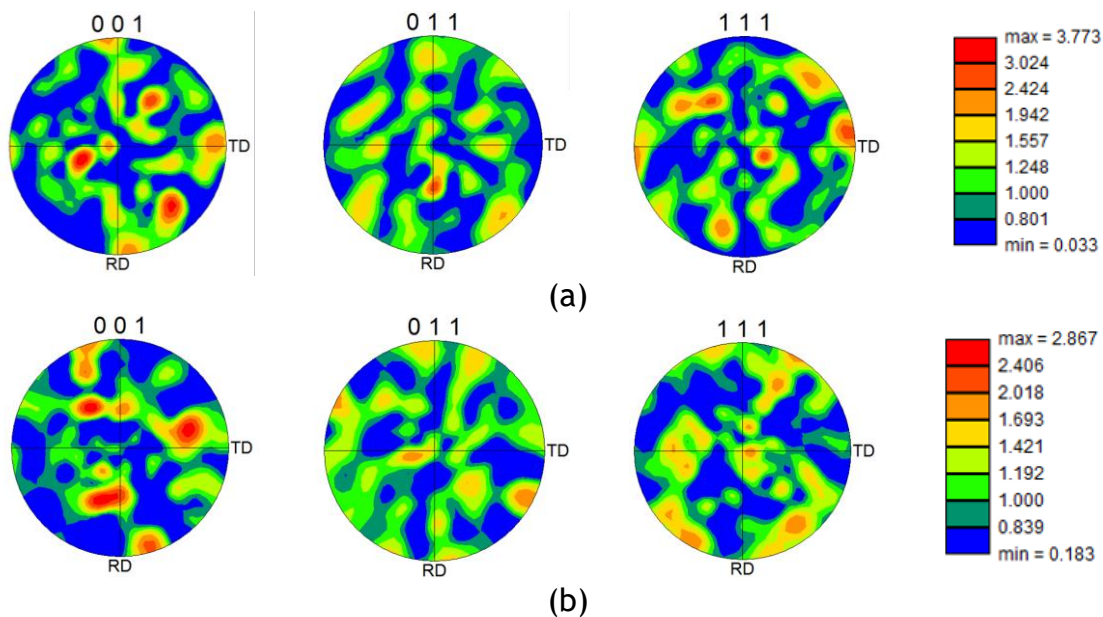


Figura 31 - Figuras de polos das amostras, (a) Ni e (b) Ni/CNTs 1,00 %vol.

A partir da análise da Figura 30 os grãos não aparentavam ter uma orientação preferencial, o que foi confirmado pela análise realizada na Figura 31 em que é possível constatar que não existe textura nem na amostra de níquel puro nem nos nanocompósitos produzidos.

Já no trabalho realizado por Suárez et al. [11], os autores apresentam uma orientação preferencial de grãos para a amostra de níquel puro, que vai sendo eliminada com a adição de nanotubos de carbono.

No entanto, pela análise da Figura 30, é possível observar que o nanocompósito com 1,00 %vol. de CNTs, o ruído do mapa EBSD é muito elevado. Este fenômeno pode dever-se à presença de maior quantidade de aglomerados, a deformação proveniente da preparação metalográfica das amostras, ou a um diminuído tamanho de grão [30].

Sendo um dos principais objetivos da adição de nanotubos de carbono o efeito de reforço, ou seja, a melhoria das propriedades mecânicas do níquel, estas foram medidas através de ensaios de microdureza (HV 0,01), cujo resultado se encontra na Tabela 12.

Pela análise dos resultados obtidos é possível concluir que ocorreu realmente o efeito de reforço, que pode provir de dois efeitos. Por um lado com as adições crescentes de nanotubos de carbono, existe um aumento de dureza associado, uma vez que os nanotubos de carbono agem como obstáculos ao movimento das

deslocações, dificultando assim a deformação plástica do material [31]. Por outro, os nanotubos de carbono integram-se no interior dos grãos da matriz, conferindo ao nanocompósito, propriedades características dos nanotubos de carbono, como a elevada resistência mecânica.

Também no trabalho realizado por Suárez et al. [16], foi verificado pelos autores que o aumento de CNTs, de 1 a 5 %wt., origina valores mais elevados de dureza.

*Tabela 12 - Valores obtidos de microdureza (HV 0,01) das amostras produzidas.*

<b>Amostra</b>	<b>Média (HV 0,01)</b>
Ni	115 ± 9
Ni/CNTs 0,50 %vol.	137 ± 8
Ni/CNTs 0,75 %vol.	155 ± 6
Ni/CNTs 1,00 %vol.	173 ± 4

### 5.3. Nanocompósitos tratados termicamente

Os nanocompósitos produzidos foram sujeitos a diferentes tratamentos térmicos, a 700 °C (durante 120 min) e a 1100 °C (durante 30 min), no sentido de estudar o seu efeito na estabilidade térmica da matriz.

As microestruturas obtidas para as amostras tratadas a 700 °C encontram-se apresentadas na Figura 32, onde é possível verificar que se mantém a relação entre a quantidade de aglomerados e a adição de nanotubos de carbono, ou seja, quanto maior o teor de reforço mais aglomerados são visíveis.

Para o estudo da estabilidade térmica, foram medidos os tamanhos de grão das diferentes amostras tratadas a 700 °C, a partir das amostras atacadas como exemplifica a Figura 33. Os resultados das medições realizadas encontram-se na Tabela 13.

O tamanho de grão do níquel, sem adição de nanotubos de carbono aumentou durante o tratamento térmico realizado, por comparação com os resultados apresentados anteriormente (Tabela 11), como aconteceu no trabalho de Suárez et al. [24].

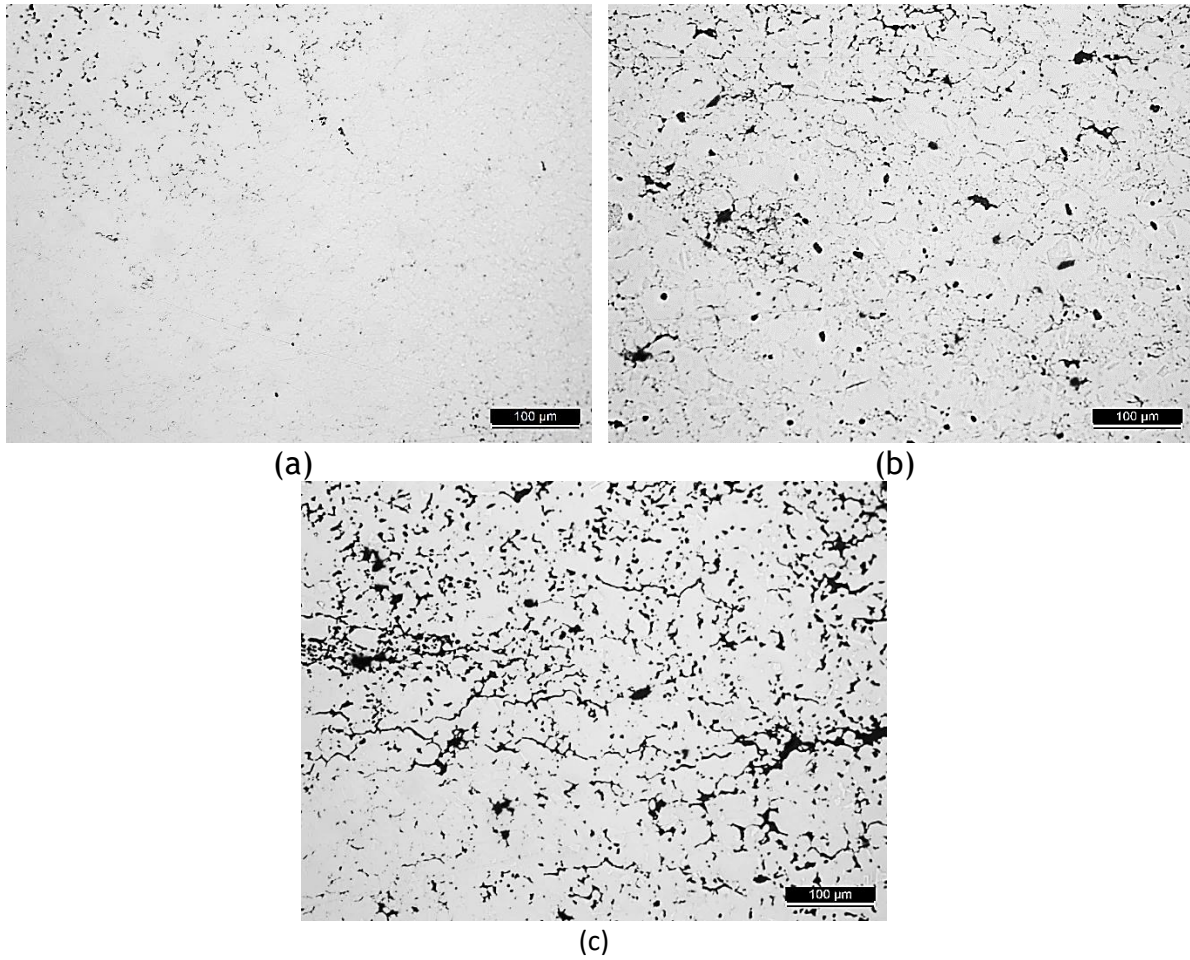


Figura 32 - Microestruturas das amostras tratadas durante 120 min a 700 °C, (a) Ni (700 °C), (b) Ni/CNTs 0,50 %vol. (700 °C), (c) Ni/CNTs 0,75 %vol. (700 °C).

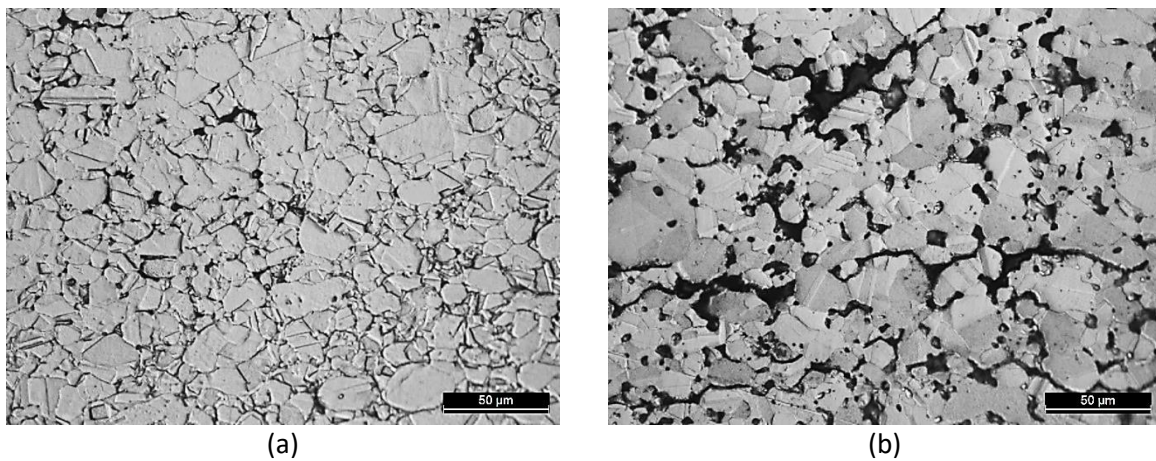


Figura 33 - Microestruturas das amostras tratadas durante 120 min a 700 °C, após ataque químico, (a) Ni, (b) Ni/CNTs 0,75 %vol. (700 °C).

No entanto, a adição de nanotubos de carbono evitou eficazmente o crescimento de grão, mantendo-o constante e idêntico ao obtido para as amostras sem tratamento térmico, isto ocorre devido a dois fatores. Por um lado, os nanotubos de carbono funcionam como obstáculos ao movimento das fronteiras de grão, dificultando o seu movimento, por outro, retiram rapidamente calor da matriz, prevenindo o crescimento de grão.

Tabela 13 - Tamanho de grão médio das diferentes amostras tratadas a 700 °C.

Amostras	Tamanho de grão médio ( $\mu\text{m}$ )
Ni (700 °C)	24,07 $\pm$ 9
Ni/CNTs 0,50 %vol. (700 °C)	11,27 $\pm$ 7
Ni/CNTs 0,75 %vol. (700 °C)	13,00 $\pm$ 6

Também neste caso, o aumento do teor de nanotubos de carbono resultou em microdurezas mais elevadas, como ilustra a Tabela 14.

Nesta Tabela, é de notar que ocorre um aumento de dureza da amostra de níquel para os nanocompósitos, já que estes evitaram o crescimento do tamanho de grão, ou seja, como apresentam uma microestrutura mais fina, a sua microdureza é mais elevada, como expectável.

No entanto, entre a amostra com 0,50 e 0,75 %vol. apesar de pouco significativo, existe um aumento de microdureza, provavelmente devido à adição de CNTs e às suas propriedades como reforço, uma vez que os tamanhos de grão entre as amostras são constantes, ou por outro lado, pode resultar da melhoria da grafitação dos CNTs. Com a temperatura, pode ocorrer uma reorganização da estrutura dos CNTs, e conseqüentemente a eliminação de alguns dos seus defeitos, o que pode traduzir-se no aumento da dureza [32]. Além disso, na amostra de níquel, apesar de ter ocorrido um aumento do tamanho de grão, não foi uma alteração significativa o suficiente para se revelar na microdureza.

Tabela 14 - Valores obtidos de microdureza (HV 0,01) das amostras tratadas termicamente a 700 °C.

Amostra	Média (HV 0,01)
Ni (700 °C)	113 ± 7
Ni/CNTs 0,50 %vol. (700 °C)	139 ± 11
Ni/CNTs 0,75 %vol. (700 °C)	147 ± 10

Foi ainda realizado um tratamento térmico a uma temperatura mais próxima do ponto de fusão do níquel, de modo a potenciar um crescimento de grão do níquel mais significativo, já que o crescimento de grão é, em geral, tanto maior quanto a temperatura aplicada [33]. Portanto, foi escolhida uma temperatura muito próxima da temperatura de fusão do material, mais precisamente uma temperatura de  $\approx 80\%$  da temperatura de fusão do níquel. As microestruturas obtidas estão representadas na Figura 34, onde é possível observar que, mais uma vez, o aumento de nanotubos de carbono provoca maior quantidade de aglomerados. A medição de tamanho de grão foi realizada a partir das microestruturas das amostras atacadas quimicamente, como representadas na Figura 35 e cujos resultados se encontram explicitados na Tabela 15.

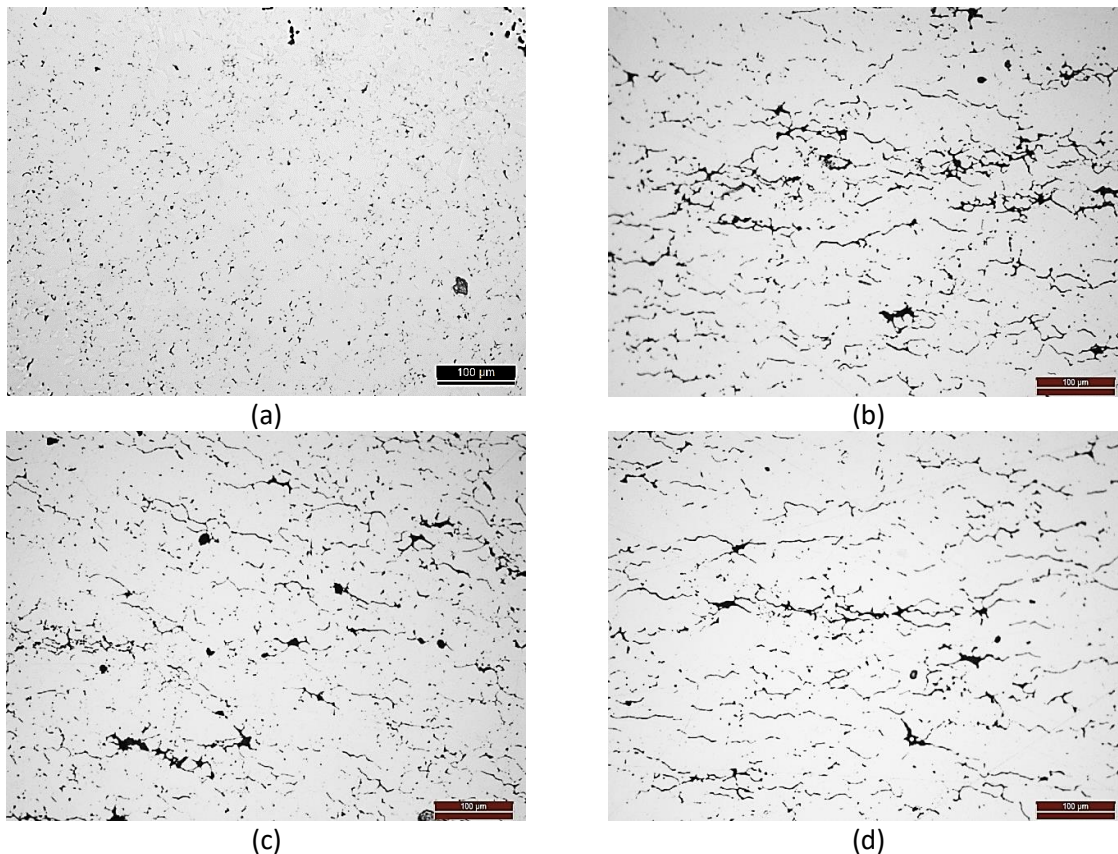


Figura 34 - Microestruturas das amostras tratadas durante 30 min a 1100 °C, (a) Ni (1100 °C), (b) Ni/CNTs 0,50 %vol. (1100 °C), (c) Ni/CNTs 0,75%vol. (1100 °C), (d) Ni/CNTs 1,00 %vol. (1100 °C)



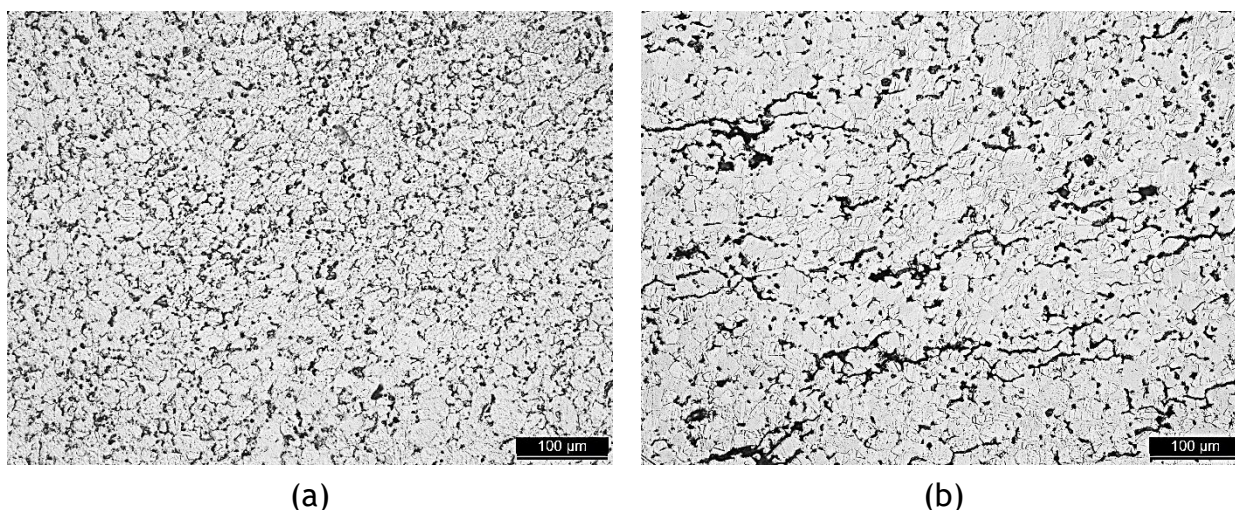


Figura 35 - Microestruturas das amostras tratadas durante 30 min a 1100 °C, após ataque químico, (a) Ni (1100 °C), (b) Ni/CNTs 0,75%vol. (1100 °C).

Tabela 15 - Tamanho de grão médio das diferentes amostras tratadas a 1100 °C

Amostras	Tamanho de grão médio (μm)
Ni (1100 °C)	25,52 ± 9
Ni/CNTs 0,50 %vol. (1100 °C)	16,00 ± 6
Ni/CNTs 0,75 %vol. (1100 °C)	14,00 ± 6
Ni/CNTs 1,00 %vol. (1100 °C)	16,22 ± 7

A partir da análise da Tabela 15, é possível verificar que a adição de nanotubos de carbono evitou o crescimento de grão, assim como ocorreu com o tratamento a 700 °C (Tabela 13), uma vez que o níquel sem adição de reforço apresenta um tamanho de grão nitidamente superior aos obtidos para os nanocompósitos.

No entanto, em relação aos tamanhos de grão medidos com o tratamento a 700 °C, é possível verificar que no níquel sem adição não ocorreu um crescimento significativo com o aumento da temperatura, possivelmente devido ao tempo insuficiente do tratamento térmico.

A partir da análise dos valores de microdureza medidos, Tabela 16, é possível verificar que, como constatado anteriormente, também nas amostras tratadas a 1100 °C se verifica o aumento de dureza com a diminuição do tamanho de grão e a adição de nanotubos de carbono.

Em relação às amostras de níquel tratadas a 700 °C e sem tratamento térmico, é possível observar que neste caso ocorreu uma ligeira diminuição de dureza, que pode ser proveniente do aumento do tamanho de grão das amostras, no entanto, a diferença de tamanho não é muito significativa assim como a de dureza.

Tabela 16 - Valores obtidos de microdureza (HV 0,01) das amostras tratadas termicamente a 1100 °C.

Amostra	Média (HV 0,01)
Ni (1100 °C)	100 ± 8
Ni/CNTs 0,50 %vol. (1100 °C)	128 ± 10
Ni/CNTs 0,75 %vol. (1100 °C)	133 ± 11
Ni/CNTs 1,00 %vol. (1100 °C)	152 ± 12

A Figura 36 demonstra um gráfico resumo que compara os valores de microdureza obtidos para as diferentes amostras, de onde se evidenciam as conclusões previamente apresentadas.

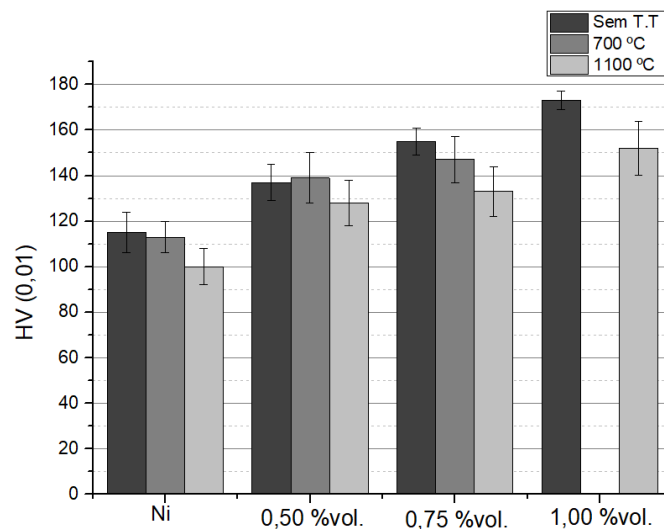


Figura 36 - Gráfico resumo das diferentes microdurezas obtidas.

#### 5.4. Influência do tipo de CNTs na produção de nanocompósitos

A Figura 37 mostra as microestruturas obtidas por microscopia ótica dos nanocompósitos produzidos com 0,75 %vol. de diferentes tipos de nanotubos de carbono. Pela análise da Figura 37, é possível constatar que apesar do mesmo volume em reforço, a dispersão não é igualmente homogênea nas diferentes amostras. Assim sendo, a amostra produzida com nanotubos funcionalizados (Figura 37 (d)) aparenta

demonstrar melhor dispersão do que as restantes, como seria expectável. É ainda de notar, que a amostra reforçada com os nanotubos de carbono NTX1 (Figura 37 (c)) parece apresentar uma quantidade superior de aglomerados, o que pode dever-se ao facto de terem um comprimento superior ( $\geq 10 \mu\text{m}$ ), portanto entrelaçam-se e formam maior quantidade de aglomerados, uma vez que com o aumento da área superficial ocorre um aumento das forças de Van der Waals. Para que se pudesse concluir acerca dos aglomerados de modo mais exato, as amostras foram estudadas com recurso a um *software* de análise de imagem. Pela análise dos resultados obtidos, Figura 38, para a percentagem de poros e aglomerados em cada amostra, é possível confirmar que, como indiciado pela microestrutura, a amostra com nanotubos de carbono funcionalizados apresenta menor percentagem de aglomerado, ou seja, que a sua dispersão foi mais homogénea. Uma das possíveis explicações para a maior percentagem de aglomerados na adição dos nanotubos de carbono *Nanothinx NTX1*, pode ser o seu comprimento ( $\geq 10 \mu\text{m}$ ), que pode provocar com que os nanotubos se entrelacem e formem aglomerados.

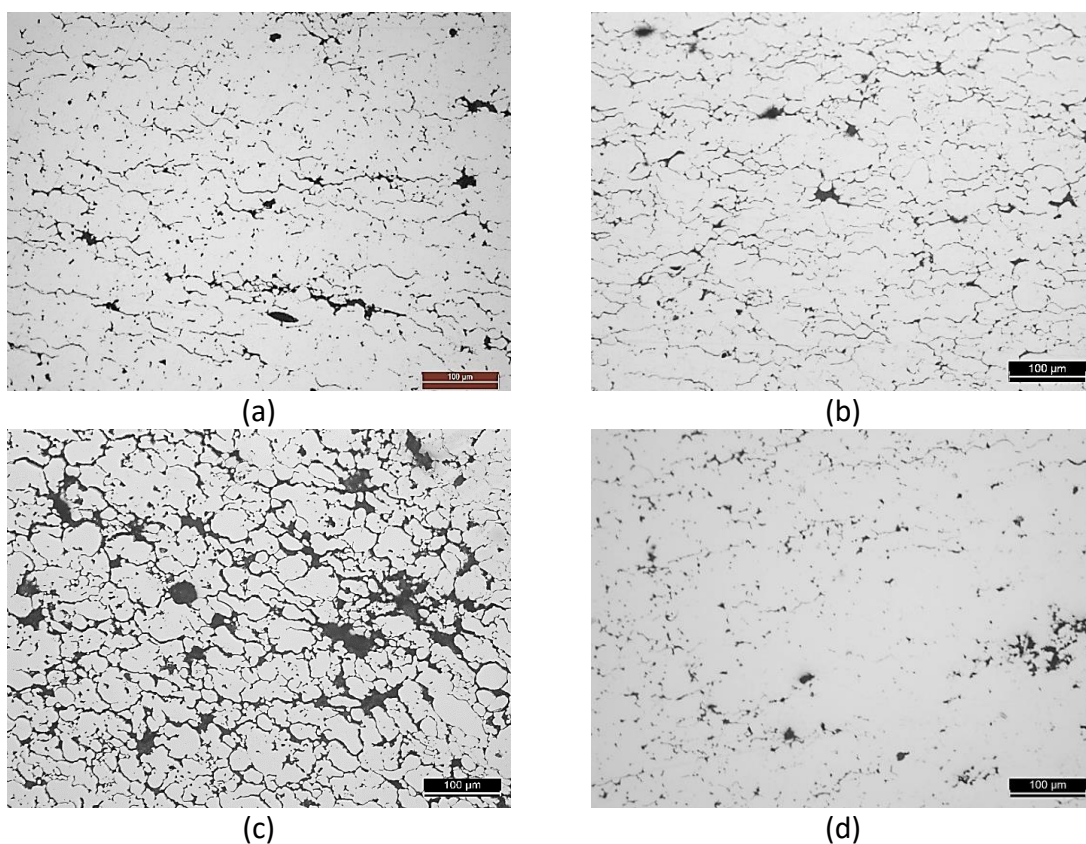


Figura 37 - Imagens de microscopia ótica de nanocompósitos Ni/CNTs 0,75 %vol. com: (a) Fibermax Nanocomposites, (b) Nanocyl, (c) Nanothinx NTX1 e (d) Nanothinx NTX5.

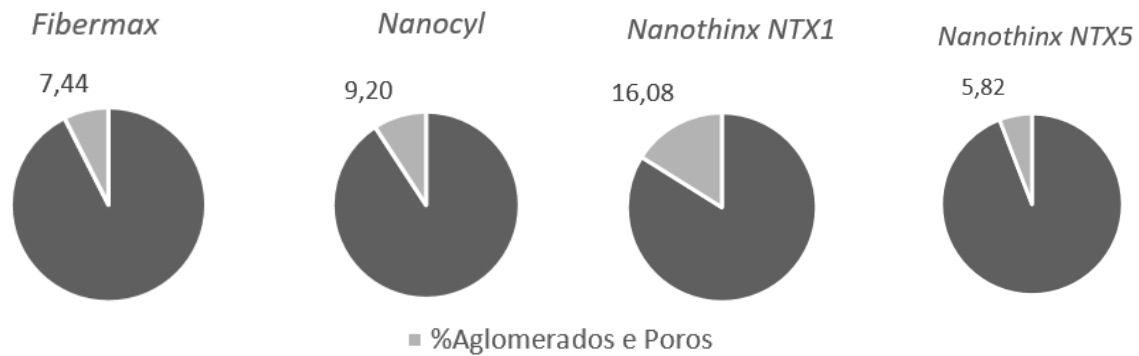


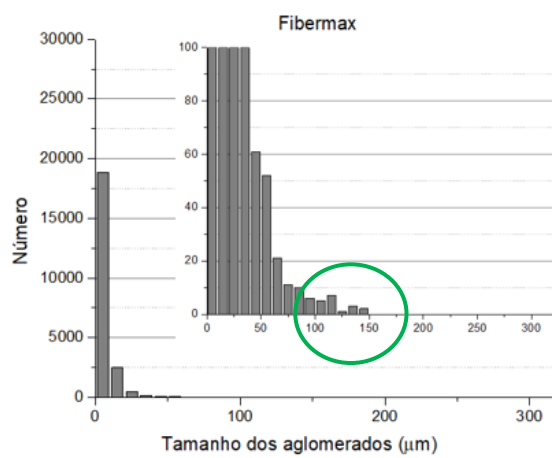
Figura 38 - Gráficos circulares representativos das quantidades (%) de poros e aglomerados das amostras produzidas com diferentes tipos de nanotubos de carbono.

Importa ainda conhecer não apenas a quantidade de aglomerados e poros presentes nas amostras, mas também a sua dimensão. Através da análise da Tabela 17, verifica-se que, conforme esperado, o nanocompósito reforçado com os nanotubos de carbono funcionalizados apresenta um tamanho médio de aglomerados inferior. Na distribuição de tamanhos, representada na Figura 39, podemos verificar que a amostra reforçada com CNTs *Nanothinx NTX1*, apesar de aparentar ser a amostra que apresenta maior número de aglomerados de tamanho pequeno, é também a amostra que contém maior número de aglomerados de grande dimensão. Por outro lado, a amostra reforçada por CNTs *Nanothinx NTX5*, possui um número muito baixo de aglomerados de maior dimensão.

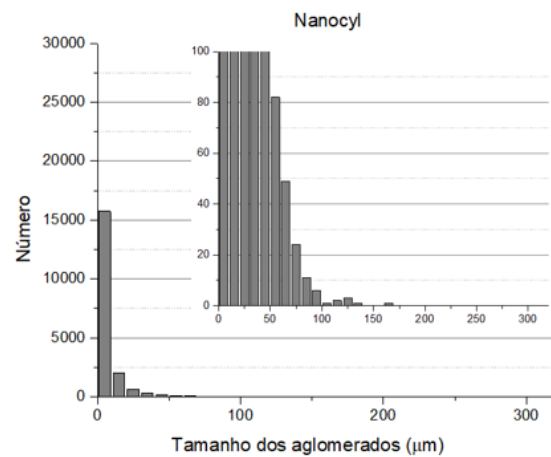
Podemos ainda verificar, pela análise da Tabela 17, que a amostra reforçada por nanotubos de carbono *Nanothinx NTX5* apresenta um valor de tamanho máximo dos poros e aglomerados superior ao da amostra reforçada com *Fibermax*, no entanto pela análise das Figuras 39 a) e d), é nítido que a amostra com nanotubos de carbono *Fibermax*, apresenta um número mais elevado de aglomerados de maior dimensão (circulo verde) do que a amostra com nanotubos de carbono *Nanothinx NTX5* (circulo vermelho). Ou seja, confirma-se que o uso de nanotubos de carbono funcionalizados diminui a sua aglomeração, pelo que, os aglomerados com dimensão maior nestes nanocompósitos, são casos pontuais, enquanto nas restantes amostras são mais recorrentes.

Tabela 17 - Média e valor máximo dos poros e aglomerados das amostras produzidas com diferentes tipos de CNTs.

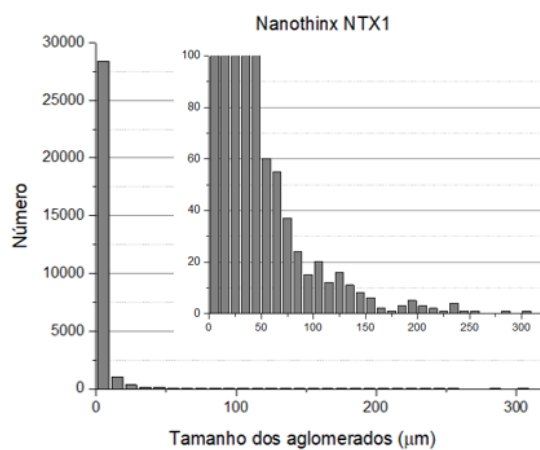
	Médio ( $\mu\text{m}$ )	Máximo ( $\mu\text{m}$ )
<i>Fibermax</i>	$6,5 \pm 7,5$	148,6
<i>Nanocyl</i>	$6,7 \pm 9,4$	162,2
<i>Nanothinx NTX1</i>	$3,1 \pm 11,3$	305,5
<i>Nanothinx NTX5</i>	$2,8 \pm 5,9$	155,0



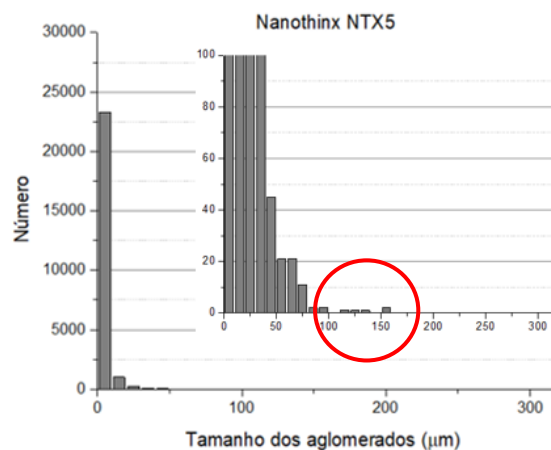
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 39 - Histogramas da distribuição de tamanhos dos poros e aglomerados nos nanocompósitos Ni/CNTs 0,75 %vol produzidos com: (a) Fibermax Nanocomposites, (b) Nanocyl, (c) Nanothinx NTX1 e (d) Nanothinx NTX5.

Para analisar o efeito dos diferentes tipos de nanotubos de carbono na matriz de níquel, foram realizadas medições de tamanho de grão a partir das amostras atacadas, exemplificadas na Figura 40, e cujos resultados estão apresentados na Tabela 18.

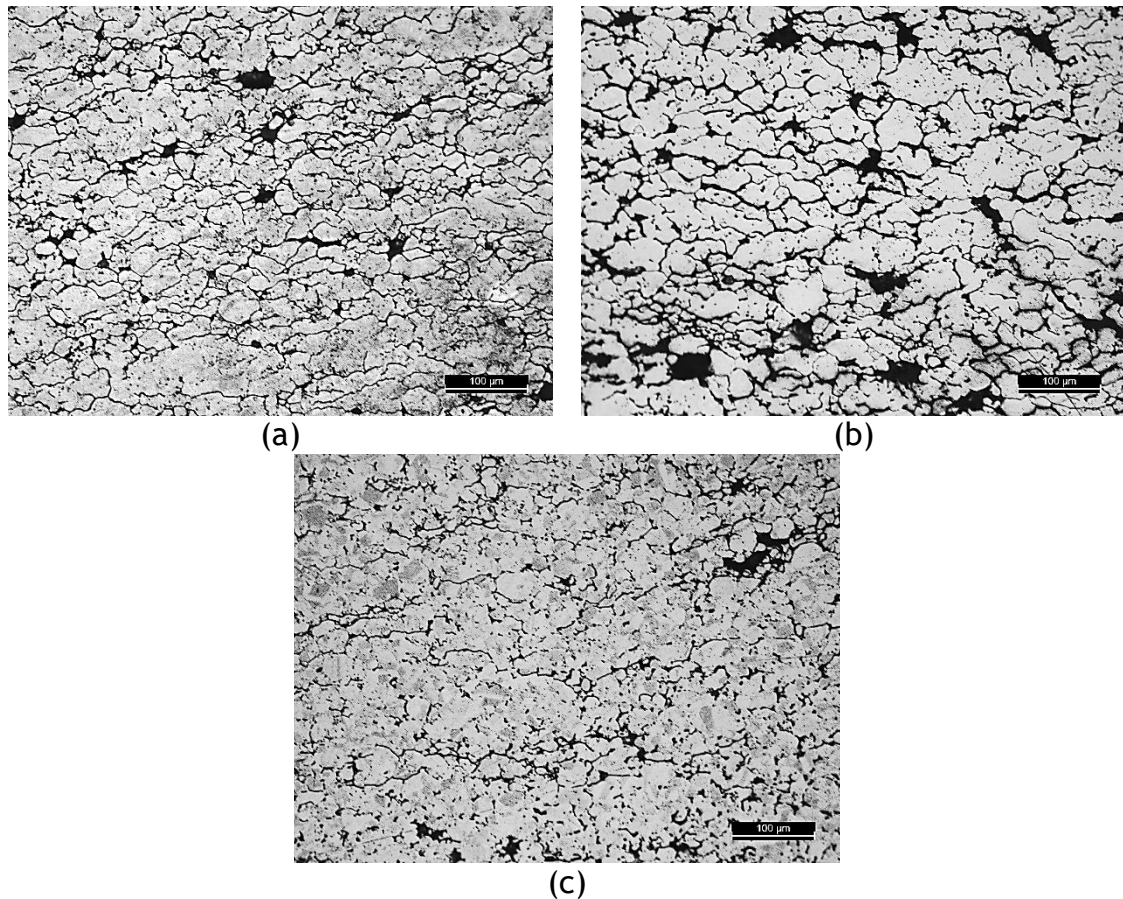


Figura 40 - Microestruturas das amostras após ataque químico, com CNTs (a) Nanocyl, (b) Nanothinx NTX1, (c) Nanothinx NTX5.

Tabela 18 - Tamanhos de grão medidos para os nanocompósitos produzidos com diferentes tipos de CNTs.

Amostras	Tamanho de grão médio (µm)
<i>Fibermax</i>	13,00 ± 5
<i>Nanocyl</i>	10,28 ± 5
<i>Nanothinx NTX1</i>	11,93 ± 7
<i>Nanothinx NTX5</i>	8,75 ± 3

A partir da análise da Figura 40, as amostras aparentam apresentar alguma diferença nos tamanhos de grão, o que foi confirmado pelas medições efetuadas.

Pelo estudo da Tabela 18, é possível verificar que a amostra produzida com os nanotubos funcionalizados apresenta menor tamanho de grão, apesar da diferença ser muito pequena, uma vez que a dispersão foi mais eficaz, portanto os CNTs se encontram distribuídos mais homogêneaemente na matriz, e por isso o efeito de crescimento de grão durante a sinterização é contrariado de modo mais eficiente.

Os valores de tamanho de grão entre as amostras *Fibermax*, *Nanocyl* e *Nanothinx NTX1* não apresentam, no entanto, uma diferença significativa de tamanho de grão, pelo que estão todas dentro da mesma gama de valores. Apesar da diferença de quantidade e tamanho dos aglomerados da amostra com nanotubos de carbono *Nanothinx NTX1* em relação às restantes amostras, a diferença não se revelou significativamente no tamanho de grão final.

Ainda a fim de estudar a influência dos diferentes tipos de CNTs na matriz de níquel, foram realizados mapas de tamanho de grão com recurso ao EBSD, como ilustra a Figura 41.

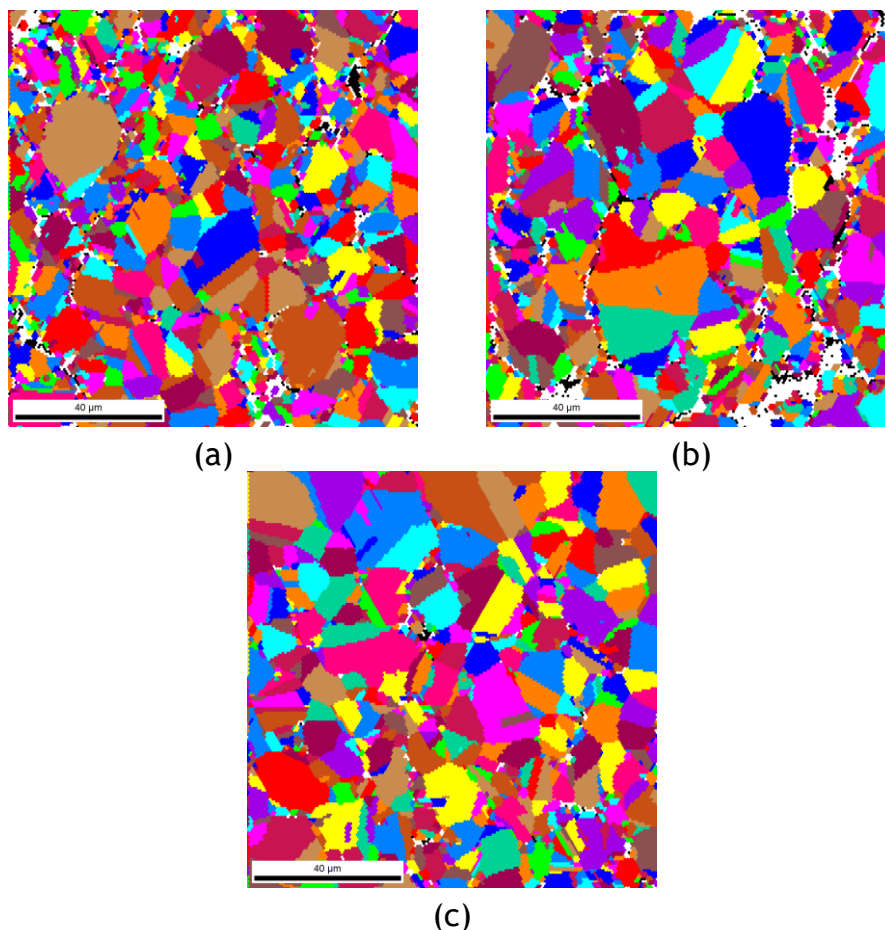


Figura 41 - Mapas de EBSD para as amostras com CNTs (a) *Nanocyl*, (b) *Nanothinx NTX1*, (c) *Nanothinx NTX5*.

A Figura 41 revela algumas diferenças na microestrutura das amostras, é possível ver que a amostra reforçada com CNTs *Nanothinx NTX1* aparenta possuir maior tamanho de grão do que as restantes amostras, com uma variação significativa de tamanho de grão na amostra, apresentando alguns grãos de grande dimensão em comparação com outros. É ainda possível verificar que a amostra com adição de CNTs *Nanothinx NTX5* aparenta ter uma microestrutura mais homogênea, uma vez que apresenta menos aglomerados e que estes se encontram mais dispersos pela matriz, contrariamente ao que acontece com as restantes amostras, em especial com a amostra reforçada por *Nanothinx NTX1*. Mais uma vez, em torno das zonas não indexadas, possivelmente aglomerados, vê-se uma diminuição do tamanho de grão. Posteriormente foi analisado o efeito da adição de diferentes tipos de CNTs na orientação de grão das amostras, como apresenta o mapa da Figura 42.

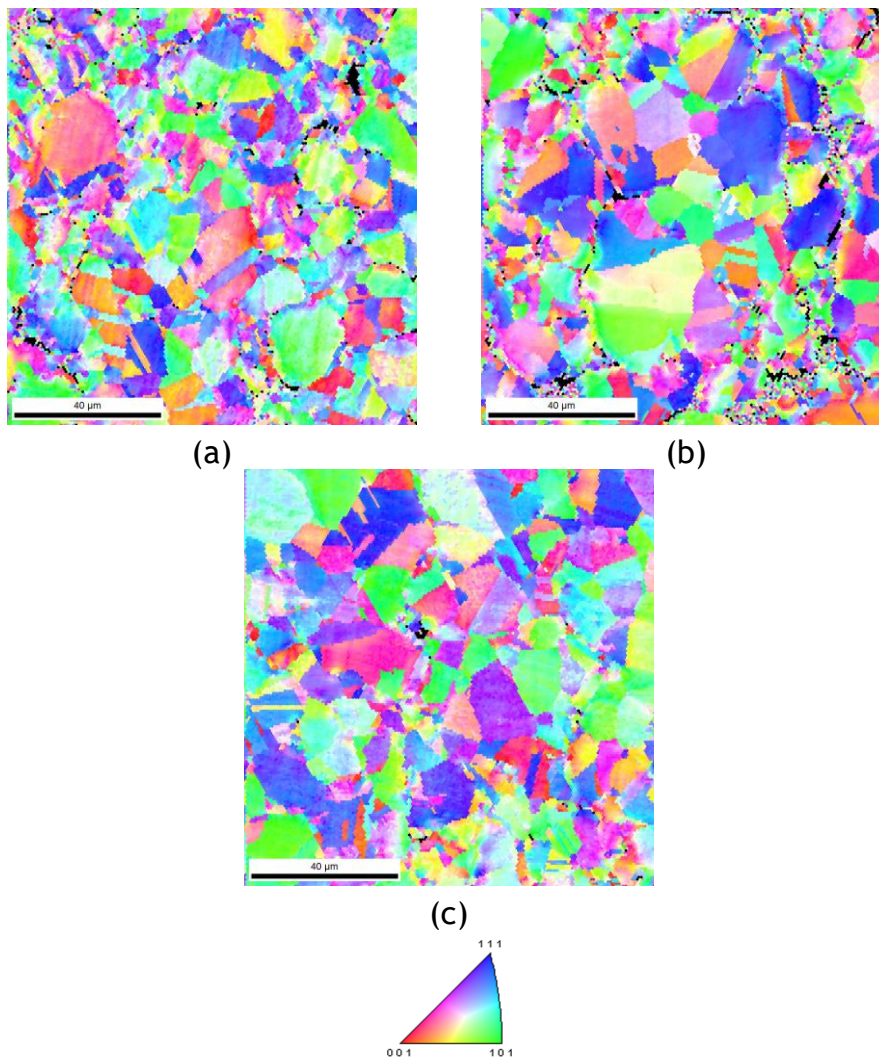


Figura 42 - Mapas EBSD da orientação dos grãos para as amostras produzidas com, (a) Nanocyl, (b) Nanothinx NTX1 e (c) Nanothinx NTX5.



A partir da análise da Figura 42 as amostras não aparentam possuir uma orientação preferencial de grão, no entanto, foi realizada uma análise das figuras de polos, ilustrada na Figura 43 a fim de confirmar a existência ou não de textura.

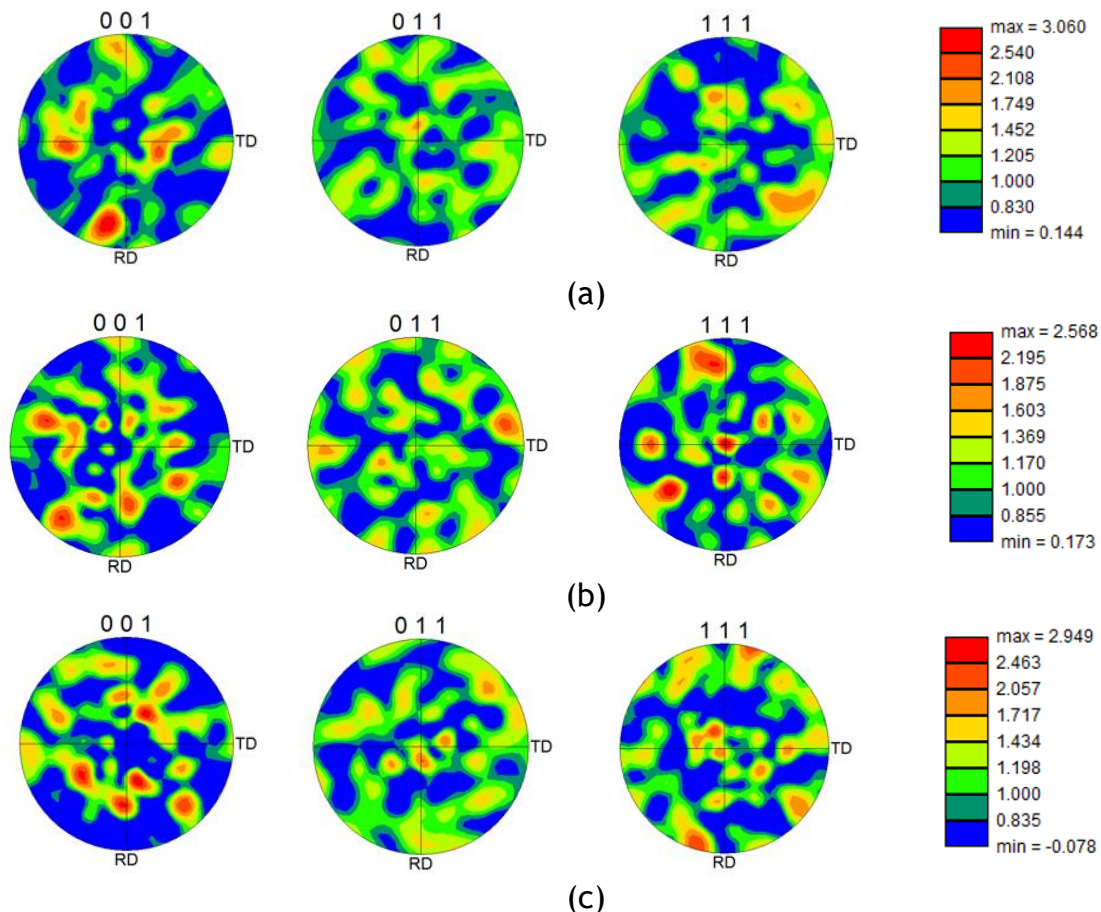


Figura 43 - Figuras de polos para as amostras produzidas com, (a) Nanocyl, (b) Nanothinx NTX1 e (c) Nanothinx NTX5.

A análise das respectivas figuras de polos para as amostras produzidas com diferentes tipos de CNTs, revelam que não existe textura, ou seja, orientação preferencial dos grãos em nenhuma das amostras produzidas.

Além disso, é ainda importante o estudo da microdureza nas amostras de modo a verificar o efeito dos diferentes nanotubos de carbono nas suas propriedades mecânicas, cujos resultados se encontram na Tabela 19.

Tabela 19 - Valores obtidos de microdureza (HV 0,01) das amostras com diferentes tipos de CNTs

Amostra	Média (HV 0,01)
<i>Fibermax</i>	155 ± 6
<i>Nanocyl</i>	136 ± 8
<i>Nanothinx NTX1</i>	132 ± 7
<i>Nanothinx NTX5</i>	149 ± 8

A partir dos valores obtidos de microdureza (Tabela 19), é possível verificar que a amostra reforçada com os nanotubos *Nanothinx NTX1* é a que apresenta menor dureza, como expectável, já que é a amostra que apresenta maior número de aglomerados, como verificado anteriormente (Figura 38), ou seja, a maioria dos nanotubos de carbono estão aglomerados nos poros e não incorporados na matriz, portanto o efeito de reforço fica comprometido. Por outro lado, também o facto de haverem menos aglomerados dispersos na matriz, reduz o efeito de obstáculo ao movimento das deslocações, ou seja, a deformação não está tão dificultada.

Em contrapartida, a amostra reforçada com *Nanothinx NTX5* apresenta um valor elevado de dureza, já que apresenta uma dispersão mais uniforme dos nanotubos de carbono, ou seja, existe a probabilidade de existirem mais nanotubos de carbono embebidos na matriz, assim como, são mais pequenos e dispersos, ou seja, existem mais pontos a funcionarem como obstáculos ao movimento das deslocações, assim como facilitam o escoamento de calor da matriz, o que previne o crescimento de grão, e conseqüentemente um aumento de microdureza. Não é de esquecer ainda, que apresentam um tamanho de grão menor, apesar de ser uma diferença pequena, por isso, uma microestrutura mais refinada, dando origem a valores maiores de microdureza.

Contudo, é de notar que a microdureza da amostra reforçada com nanotubos de carbono *Fibermax* assume valores idênticos aos da amostra reforçada pelos nanotubos funcionalizados, uma possível causa é a baixa quantidade de defeitos nestes CNTs, por outro lado, há a possível existência de um elevado número de defeitos nos nanotubos de carbono funcionalizados (provenientes do processo de funcionalização que recorre aos defeitos para criar ligações com o -COOH [7]). Ou seja, a diferença de microdureza este o nanocompósito produzidos com CNTs *Fibermax* em relação às restantes amostras, pode então, revelar que estes possuem

menos defeitos do que os restantes, no entanto, para retirar conclusões acerca destas possibilidades, seria necessária uma análise Raman aos CNTs em questão.

## Conclusões

No final deste trabalho, foi possível tirar conclusões acerca do método de produção dos nanocompósitos de níquel reforçados por nanotubos de carbono, da influência dos diferentes teores e de diferentes tipos de CNTs na matriz, tanto na sua microestrutura como nas suas propriedades mecânicas. Foi ainda possível concluir acerca da estabilidade térmica dos nanocompósitos produzidos.

A pulverometalurgia, com recurso a uma dispersão com ultrassonicador e uma solução de isopropanol, revelou-se uma técnica eficaz na produção destes nanocompósitos, no entanto, verificou-se que a fim de obter uma compactação ideal das amostras, a pressão de 700 MPa não foi suficiente, sendo necessário aumentar este valor para 900 MPa.

Após a produção de nanocompósitos com 0,50, 0,75 e 1,00 %vol do mesmo tipo de nanotubos de carbono, a análise microestrutural revelou que os CNTs tendem a aglomerar-se e que esta tendência é crescente, assim como o tamanho geral dos aglomerados formados, com o teor de CNTs. Os aglomerados distribuem-se especialmente nas fronteiras de grão do níquel, apesar de alguns parecerem estar integrados nos grãos da matriz. A análise por EBSD e a medição dos tamanhos de grão, demonstrou que nas amostras após sinterização, a adição de nanotubos de carbono de um mesmo tipo, não produziu diferenças significativas no tamanho de grão, contudo, estes resultados apresentaram uma elevada dispersão, já que as amostras apresentavam grãos de dimensões muito diferentes, o que se pode dever ao método de dispersão. A partir do estudo das propriedades mecânicas foi possível concluir que o efeito de reforço ocorreu, uma vez que a dureza das amostras aumentou com o teor de CNTs adicionados à matriz.

Após análise das amostras produzidas e tratadas termicamente a 700 e 1100 °C, foi possível verificar que o grão do níquel tem tendência a crescer com a temperatura, mas que a presença de nanotubos de carbono contraria esta tendência, já que estes funcionam como obstáculos ao movimento das fronteiras de grão, assim como, graças à sua elevada condutividade térmica, permitem a extração rápida de

calor da matriz, prevenindo o crescimento de grão. As microdurezas aumentam com a diminuição do tamanho de grão e o aumento do teor de nanotubos de carbono, como expectável. Conclui-se, portanto, que a adição de CNTs à matriz de níquel, melhora a sua estabilidade térmica.

A partir da caracterização das amostras produzidas com recurso a diferentes tipos de nanotubos de carbono, foi possível verificar que os CNTs com diferentes propriedades e tamanhos produzem efeitos distintos na matriz. Os nanotubos de carbono funcionalizados, apresentaram menor tendência a aglomerar e apresentam uma dispersão mais homogénea. Assim, também a microestrutura resultante é mais uniforme, como foi comprovado nos mapas de EBSD realizados, por outro lado, apresenta menores valores de tamanho de grão, já que apresentam maior eficiência na oposição à tendência que o níquel apresenta para o crescimento de grão durante a sinterização.

Foi ainda realizada uma análise à orientação preferencial dos grãos, através da análise EBSD e das figuras de polos, concluindo que nenhuma das amostras produzidas apresenta textura.

## Trabalhos Futuros

Para trabalhos futuros, sugere-se a realização de um maior número de tratamentos térmicos a diferentes temperaturas, bem como, um aumento do tempo de tratamento à temperatura de 1100 °C, de modo a potenciar uma diferença mais significativa no tamanho de grão da amostra de níquel, possibilitando um estudo mais aprofundado do efeito dos CNTs na estabilidade térmica.

Por outro lado, também o estudo da estabilidade térmica com recurso a diferentes tipos de nanotubos de carbono, especialmente funcionalizados, pode ser interessante, já que estes demonstraram uma melhoria considerável na dispersão pela matriz.

A comparação com um produto já existente nas indústrias automóvel e aeroespacial com propriedades semelhantes, como superligas Ni-Cr-Fe seria ainda um caminho interessante, assim como o estudo da capacidade dos nanocompósitos abordados de resistir à corrosão por oxidação térmica, em relação às superligas usadas em serviço para prevenir este efeito.

## Bibliografia

1. Silvestre, N., *Recent research and developments on the mechanical behavior of CNT-reinforced metal matrix composites*, in *Metal Matrix Composite Materials, Manufacturing and Engineering*, J.P. Davim, Editor. 2014, DE GRUYTER.
2. Agarwal, A., Bakshi, S.R. and Lahiri, D., *Carbon Nanotubes: Reinforced Metal Matrix Composites*. 2011: CRC Press.
3. Simões, S., Viana, F. and Vieira, M.F., *Carbon Nanotubes and Their Nanocomposites*, in *Nanomaterials and Nanocomposites: Zero- to Three-Dimensional Materials and Their Composites*, Visakh P. M. and M.J.M. Morlanes, Editors. 2016, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
4. Ajayan, P.M., *Bulk Metal and Ceramics Nanocomposites*, in *Nanocomposite Science and Technology*. 2004, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 1-75.
5. Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G. and Avouris, P., *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications*, H.J. Kolsch, C.E. Ascheron, and W. Skolaut, Editors. 2001, Springer. p. 391-425.
6. Volder, M.F., Tawfick, S.H., Baughman, R.H. and Hart, A.J., *Carbon nanotubes: present and future commercial applications*. *science*, 2013. **339**(6119): p. 535-539.
7. Ma, P., Siddiqui, N.A., Marom, G. and Kim, J., *Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: a review*. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2010. **41**(10): p. 1345-1367.
8. Thostenson, E.T., Ren, Z. and Chou, T., *Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review*. *Composites science and technology*, 2001. **61**(13): p. 1899-1912.
9. Eatemadi, A., Daraee, H., Karimkhanloo, H., Kouhi, M., Zarghami, N., Akbarzadeh, A., Abasi, M., Hanifehpour, Y. and Joo, S.W., *Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications*. *Nanoscale research letters*, 2014. **9**(1): p. 393-393.

10. Cao, Q., Yu, Q., Connell, D.W. and Yu, G., *Titania/carbon nanotube composite (TiO<sub>2</sub>/CNT) and its application for removal of organic pollutants*. Clean Technologies and Environmental Policy, 2013. **15**(6): p. 871-880.
11. Suárez, S., Lasserre, F. and Mücklich, F., *Mechanical properties of MWNT/Ni bulk composites: Influence of the microstructural refinement on the hardness*. Materials Science and Engineering: A, 2013. **587**: p. 381-386.
12. Minh, T., Hong, H., Kim, W.J., Kim, H.Y. and Kim, J., *Fabrication and Mechanical Characteristics of Bulk Nickel/Carbon Nanotube Nanocomposites via the Electrical Explosion of Wire in Liquid and Spark Plasma Sintering Method*, in *Korean Powder Metall*. 2016. p. 213-220.
13. An, Z., He, L., Toda, M., Yamamoto, G., Hashida, T. and Ono, T., *Microstructuring of carbon nanotubes-nickel nanocomposite*. Nanotechnology, 2015. **26**(19): p. 195601.
14. El-Eskandarany and Sherif, M., *Introduction*, in *Mechanical Alloying (Second Edition)*. 2015, William Andrew Publishing: Oxford. p. 1-12.
15. Suárez, S., Ramos-Moore, E., Lechthaler, B. and Mücklich, F., *Grain growth analysis of multiwalled carbon nanotube-reinforced bulk Ni composites*. Carbon, 2014. **70**: p. 173-178.
16. Suárez, S., Soldera, F., Oliver, C.G., Acevedo, D. and Mücklich, F., *Thermomechanical behavior of bulk Ni/MWNT composites produced via powder metallurgy*. Advanced Engineering Materials, 2012. **14**(7): p. 499-502.
17. Suárez, S., Rosenkranz, A., Gachot, C. and Mücklich, F., *Enhanced tribological properties of MWCNT/Ni bulk composites-Influence of processing on friction and wear behaviour*. Carbon, 2014. **66**: p. 164-171.
18. Yamanaka, S., Gonda, R., Kawasaki, A., Sakamoto, H., Mekuchi, Y., Kuno, M. and Tsukada, T., *Fabrication and thermal properties of carbon nanotube/nickel composite by spark plasma sintering method*. Materials transactions, 2007. **48**(9): p. 2506-2512.
19. Hwang, J.Y., Lim, B.K., Tiley, J., Banerjee, R. and Hong, S.H., *Interface analysis of ultra-high strength carbon nanotube/nickel composites processed by molecular level mixing*. Carbon, 2013. **57**: p. 282-287.

20. Suárez, S., Lasserre, F., Prat, O. and Mücklich, F., *Processing and interfacial reaction evaluation in MWCNT/Ni composites*. *physica status solidi (a)*, 2014. **211(7)**: p. 1555-1561.
21. Balamurugan, K., Baskar, P., Kumar, R.M., Das, S. and Subramanian, V., *Effects of functionalization of carbon nanotubes on their dispersion in an ethylene glycol-water binary mixture - a molecular dynamics and ONIOM investigation*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014. **16(44)**: p. 24509-24518.
22. Rossi, P., Suárez, S., Soldera, F. and Mücklich, F., *Quantitative Assessment of the Reinforcement Distribution Homogeneity in CNT/Metal Composites*. *Advanced Engineering Materials*, 2015. **17(7)**: p. 1017-1021.
23. Suárez, S., Ramos-Moore, E. and Mücklich, F., *A high temperature X-ray diffraction study of the influence of MWCNTs on the thermal expansion of MWCNT/Ni composites*. *Carbon*, 2013. **51**: p. 404-409.
24. Suárez, S., Lasserre, F., Soldera, F., Pippan, R. and Mücklich, F., *Microstructural thermal stability of CNT-reinforced composites processed by severe plastic deformation*. *Materials Science and Engineering: A*, 2015. **626**: p. 122-127.
25. *Fibermax Composites - Carbon nanotubes*. 2014 [cited 2017 27/04]; Available from: <http://www.fibermaxcomposites.com/shop/multiwall-carbon-nanotubes-br-200-br-packed-in-50-lt-container-p-649.html?cPath=65>.
26. *Nanocyl SA. - NC3100™*. 2017 [cited 2017 27/04]; Available from: <http://www.nanocyl.com/product/nc3100/>.
27. *Nanothinx S.A. - Raw CNTs in powder form*. 2017 [cited 2017 27/04]; Available from: <http://www.nanothinx.com/raw-cnts-in-powder-form/>.
28. Simões, S., Viana, F., Reis, M.A.L. and Vieira, M.F., *Influence of dispersion/mixture time on mechanical properties of Al-CNTs nanocomposites*. *Composite Structures*, 2015. **126**: p. 114-122.
29. Petzow, G., *Metallography*, in *Metallographic etching: techniques for metallography, ceramography, plastography*, ASM, Editor. 1999, ASM international.

30. Wright, S.I., Nowell, M.M., Lindeman, S.P., Camus, P.P., Graef, M.D. and Jackson, M.A., *Introduction and comparison of new EBSD post-processing methodologies*. Ultramicroscopy, 2015. **159, Part 1**: p. 81-94.
31. Smallman, R.E. and Ngan, A.H.W., *Precipitation Hardening*, in *Modern Physical Metallurgy (Eighth Edition)*. 2014, Butterworth-Heinemann: Oxford. p. 499-527.
32. Andrews, R., Jacques, D., Qian, D. and Dickey, E., *Purification and structural annealing of multiwalled carbon nanotubes at graphitization temperatures*. Carbon, 2001. **39(11)**: p. 1681-1687.
33. Humphreys, F.J. and Hatherly, M., *Grain Growth Following Recrystallization*, in *Recrystallization and Related Annealing Phenomena (Second Edition)*. 2004, Elsevier: Oxford. p. 333-378.



## Anexos

### Anexo 1

#### **Characterization of nickel composites reinforced by carbon nanotubes**

Íris Carneiro<sup>1</sup>, Filomena Viana<sup>1</sup>, Marcos A.L. Reis<sup>2</sup>, Manuel F. Vieira<sup>1</sup>, Sónia Simões<sup>1</sup>

<sup>1</sup>CEMMPRE, Department of Metallurgical and Materials Engineering, University of Porto, R. Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto, Portugal

<sup>2</sup>Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Para, Abaetetuba, PA 68440-000 Brazil

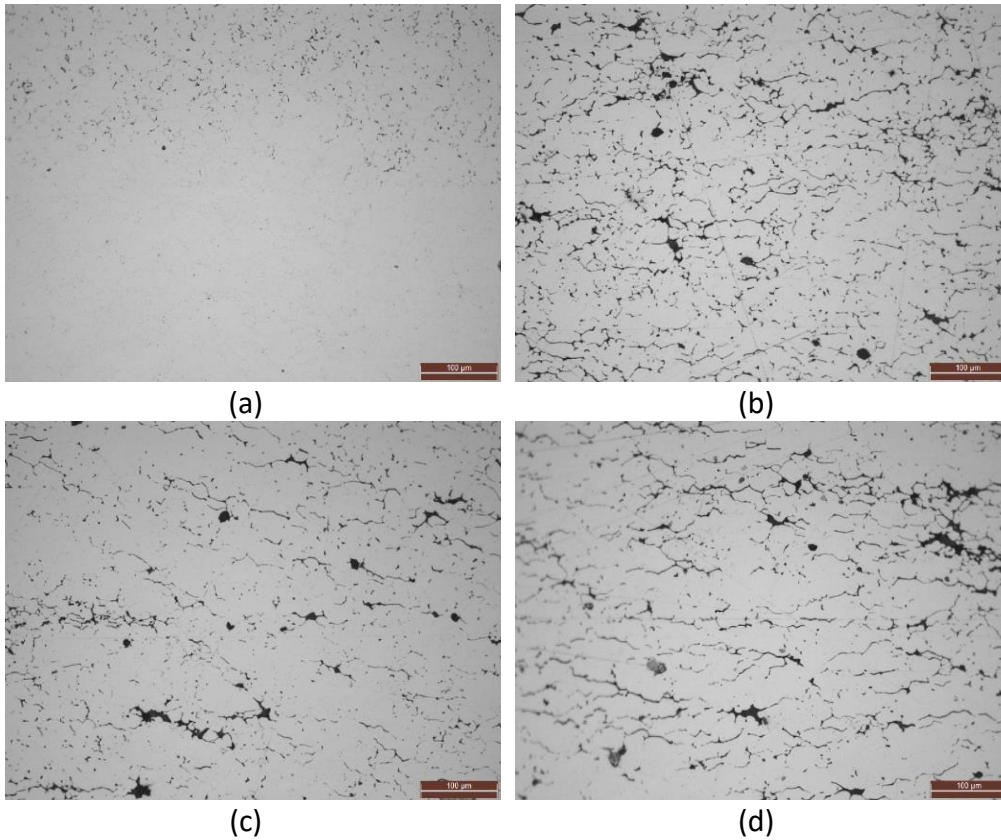
In last years, the interest in the development and production of the nanocomposites has been increasing. Due to their properties, the carbon nanotubes (CNTs) are ideal material to be used as reinforcement for several matrices such as metallic or polymeric. The properties of metallic matrix composites reinforced with CNTs are very attractive for applications with high performance in the automotive or aerospace industries [1]. It is important to mention that, for a significant increase in mechanical properties, the affinity of the CNTs with the matrix is a crucial factor, as well as the uniform and homogeneous dispersion of the reinforcement. These conditions must be achieved so that the transfer of charge occurs through the CNTs and the reinforcing effect is efficient [2].

The main objective of this study consists in production and characterization of nickel matrix composites reinforced with CNTs (Ni/CNTs) by powder metallurgy. The nickel powders were mixed with different concentrations of MWCNTs, namely 0.5, 0.75 and 1 %vol. The powders and CNTs were mixed and dispersed using an ultrasonicator in isopropanol for 15 min, filtered and dried for 30 minutes at  $\approx 70^\circ\text{C}$ . The mixture were uniaxially pressed with a pressure of 900 MPa and subsequently sintered at  $950^\circ\text{C}$  in vacuum for 90 min. Microstructural characterization of Ni/CNTs nanocomposites was performed by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and electron backscattered diffraction (EBSD). The mechanical properties were evaluated by Vickers microhardness tests using a 98 mN load; ten tests have been performed on each sample.

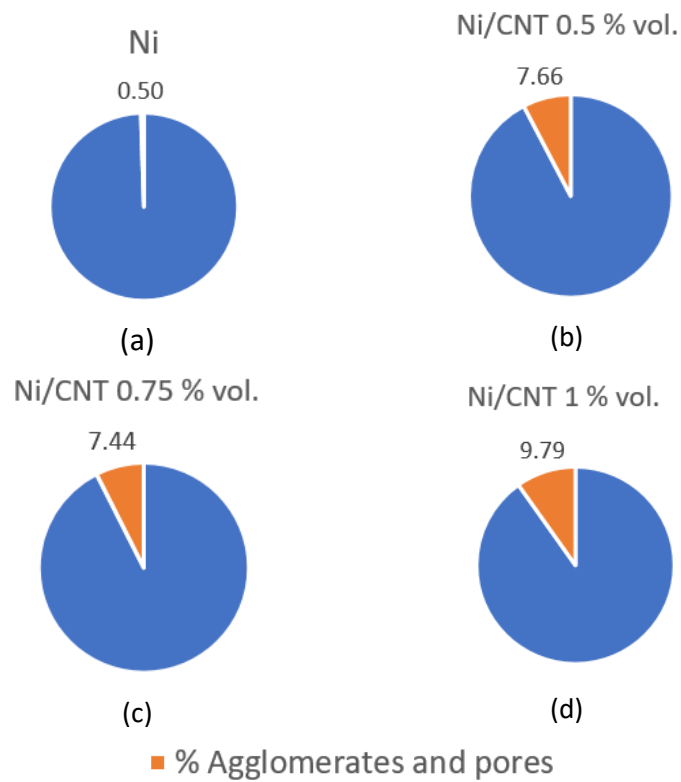
Microstructural characterization of the nanocomposites revealed that a more uniform dispersion of CNT throughout the nickel matrix was achieved for 0.75% of MWCNTs (Figure 1). The CNTs are mainly observed at grain boundary junctions, as expected, but also some were observed embedded into the matrix. Figure 2 reveals the evolution of the percentage of pores and CNTs agglomerates with the increase of the CNTs concentration. The nanocomposite produced with 0.75% of CNTs (Figure 2 (c)) show less percentage of agglomerates and so, this can be a indication of better dispersion.

#### References:

1. Agarwal, A., Bakshi, S.R. and Lahiri, D., *Carbon Nanotubes: Reinforced Metal Matrix Composites*. 2011: CRC Press.
2. Simões, S., Viana, F. and Vieira, M.F., *Carbon Nanotubes and Their Nanocomposites*, in *Nanomaterials and Nanocomposites: Zero- to Three-Dimensional Materials and Their Composites*, Visakh P. M. and M.J.M. Morlanes, Editors. 2016, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.



**Figure 1.** OM images of: (a) pure Ni, (b) Ni/0.5 %vol. CNTs, (c) Ni/0.75 %vol. CNTs and (d) Ni/1 %vol. CNTs.



**Figure 2.** Evolution of the amount of pores and CNTs agglomerates with the increase of the CNTs concentration.

## Anexo 2

### Microstructural Characterization of Ni/CNTs Composites using Different MWCNTs

Íris Carneiro<sup>1</sup>, Filomena Viana<sup>1</sup>, Marcos A.L. Reis<sup>2</sup>, Manuel F. Vieira<sup>1</sup>, Sónia Simões<sup>1</sup>

<sup>1</sup>CEMMPRE, Department of Metallurgical and Materials Engineering, University of Porto, R. Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto, Portugal

<sup>2</sup>Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Abaetetuba, PA 68440-000 Brazil

In last years, the interest in the development and production of nanocomposites has been increasing. Due to their properties, the carbon nanotubes (CNTs) are ideal material to be used as reinforcement for several matrices such as metallic or polymeric. The properties of metallic matrix composites reinforced with CNTs are very attractive for applications with high performance in the automotive or aerospace industries (1). It is important to mention that, for a significant increase in mechanical properties, the affinity of the CNTs with the matrix is a crucial factor, as well as the uniform and homogeneous dispersion of the reinforcement. These conditions must be achieved so that the transfer of charge occurs through the CNTs and the reinforcing effect is efficient (2).

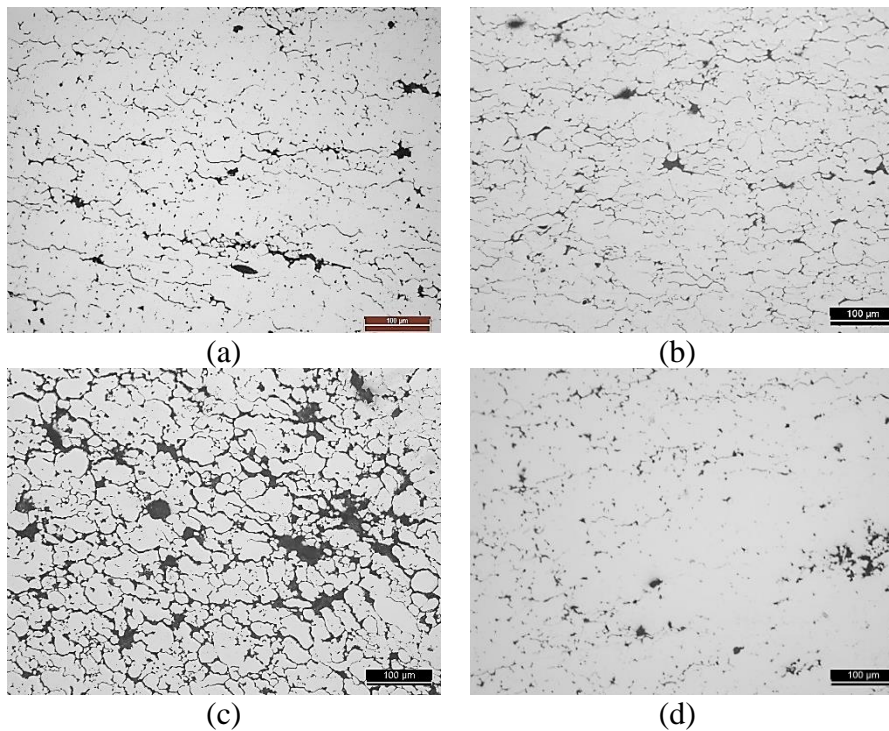
The main objective of this study consists in production and characterization of nickel matrix composites reinforced with CNTs (Ni/CNTs) by powder metallurgy. The nickel powders were mixed with 0.75 %vol. of MWCNTs. Four different types of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) were used: MWCNTs from Fibermax Nanocomposites with an average outer diameter of  $19\pm 7$  nm, two types of MWCNTs from Nanothinx S.A (non-functionalized, NTX1, and functionalized, NTX5) with a purity of 95%, outer diameters range from 15 to 35 nm and lengths of 10  $\mu$ m and thin (average outer diameter of 9.5 nm) and shorter (1.5  $\mu$ m) MWCNTs from Nanocyl. The characterization of different MWCNTs was performed by scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM) and high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM). The powders and CNTs were mixed and dispersed using an ultrasonicator in isopropanol for 15 min, filtered and dried for 30 minutes at  $\approx 70^\circ\text{C}$ .

The mixture were uniaxially pressed with a pressure of 900 MPa and subsequently sintered at 950 °C in vacuum for 90 min. Microstructural characterization of Ni/CNTs nanocomposites was performed by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and electron backscattered diffraction (EBSD). The mechanical properties were evaluated by Vickers microhardness tests using a 98 mN load; ten tests have been performed on each sample.

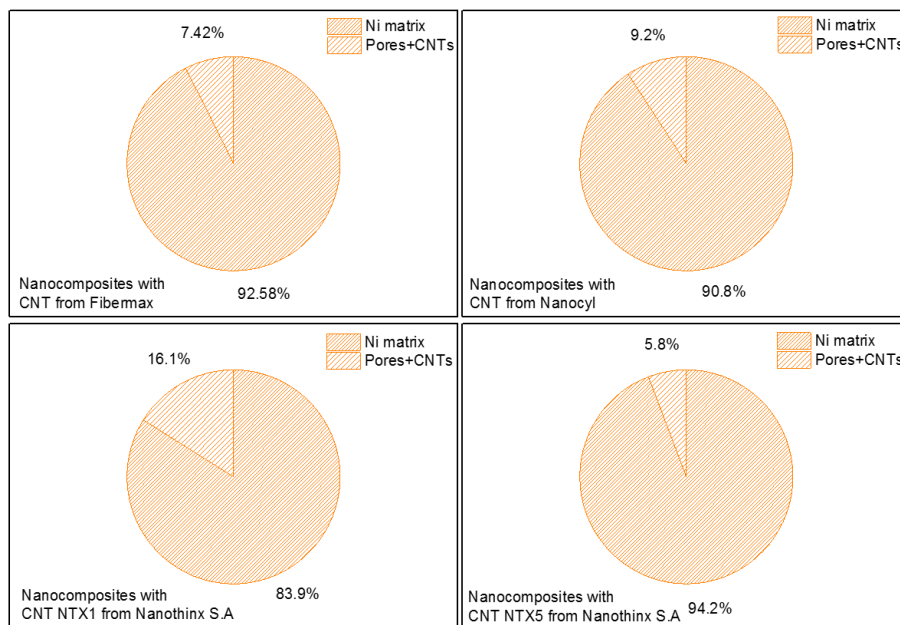
Microstructures of the all nanocomposites are characterized by the presence of CNTs clusters mainly observed at grain boundary junctions (Figure 1). The use of different MWCNTs revealed to have a significant effect on the dispersion of the CNTs through the nickel matrix. Figure 2 reveals the effect of different MWCNTs in the number of CNTs clusters. The nanocomposite produced with functionalized CNTs (Figure 2) show less number of CNTs agglomerates. The size of the agglomerates was also evaluated with the use of different CNTs. The smaller value of the size of the clusters of CNTs was observed for the nanocomposites produced with functionalized CNTs that confirm that the use of these CNTs to better the dispersion of them through the Ni matrix.

#### *References:*

1. Agarwal, A., Bakshi, S.R. and Lahiri, D., *Carbon Nanotubes: Reinforced Metal Matrix Composites*. 2011: CRC Press.
2. Simões, S., Viana, F. and Vieira, M.F., *Carbon Nanotubes and Their Nanocomposites*, in *Nanomaterials and Nanocomposites: Zero- to Three-Dimensional Materials and Their Composites*, Visakh P. M. and M.J.M. Morlanes, Editors. 2016, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.



**Figure 1.** OM images of Ni/CNT 0,75 %vol. with: (a) Fibermax Nanocomposites, (b) Nanocyl 3100, (c) non-functionalized and (d) functionalized.



**Figure 2.** Evolution of the number of pores and CNTs agglomerates of the nanocomposites using different types of CNTs.

## REINFORCING DUCTILE METALS THROUGH SONICATING CARBON NANOTUBES WITH POWDERS

O. Emadinia, I.M. Carneiro, S. Simões, F. Viana, M.F. Vieira\*

CEMMPRE, Department of Metallurgy and Materials Engineering, Faculty of Engineering,  
University of Porto, Porto, Portugal

\*mvieira@fe.up.pt

### Introduction

Ductile metals can find more applications if they are strengthened while keeping a significant part of their ductility. This objective can be fulfilled by using, as reinforce, multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs), well-known nano additive. However, the pristine MWCNTs are strongly entangled and their dispersion in the matrix is a challenging task. The production of composites by casting is complicated because the low density of CNT makes it difficult to disperse them in the molten metal. Powder metallurgy is a promising route to overcome these difficulties. Previous studies [1,2] showed that the mixing of aluminium (Al) powder and MWCNTs by ultrasonication (stirring at ~20 MHz) was successful in strengthening the metallic matrix. However, dispersion/mixing conditions, such as time, are critical [2]. This study evaluates the ability of this technique to strengthen different metallic powders.

### Materials and procedure

Multi-walled carbon nanotubes, used in this work, were supplied from Fibermax Composites; these pristine CNTs are strongly entangled and exhibit inner and outer diameters of  $5 \pm 1$  and  $19 \pm 6$  nm, respectively. In this study, the nanocomposites of aluminium, stainless steel and nickel were produced with 1.0 vol% of MWCNTs. The suppliers and D50 of metallic powders used are listed in Table 1. Figure 1 shows the scanning electron microscopy (SEM) of the aluminium and stainless steel powders morphologies.

The MWCNTs were dispersed and mixed with metallic powders in isopropanol using an ultrasonicator for 15 min, as described in [1,2].

Table 1. Supplied metallic powders

Powder	Supplier	D50 ( $\mu\text{m}$ )
Aluminium (Al)	Goodfellow	22
AISI 316L (SS)	Sandvik	3.5
Nickel (Ni)	Goodfellow	15

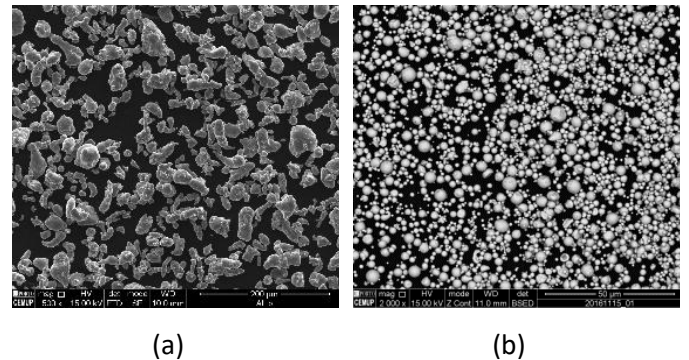


Figure 1. SEM images of powders used (a) Aluminium, (b) Stainless steel.

The mixtures were uniaxially pressed and afterwards compacted disks were pressureless sintered under a vacuum better than  $10^{-2}$  Pa. The compaction and sintering conditions are listed in Table 2. Microstructural characterization of nanocomposites was performed by SEM and electron backscattered diffraction (EBSD), whereas the mechanical properties of the nanocomposites were evaluated by Vickers microhardness.

Table 2. Sample preparation conditions

Material	Compaction (MPa)	Temperature (°C)	Dwell time (minutes)
Al/CNT	300	640	90
SS/CNT	100	1300	120
Ni/CNT	900	950	120

## Results

Evaluation of reinforcing effect was done through microhardness measurements and the hardness values are represented in Figure 2. The values of the metallic matrices without CNTs were also presented for comparison purposes.

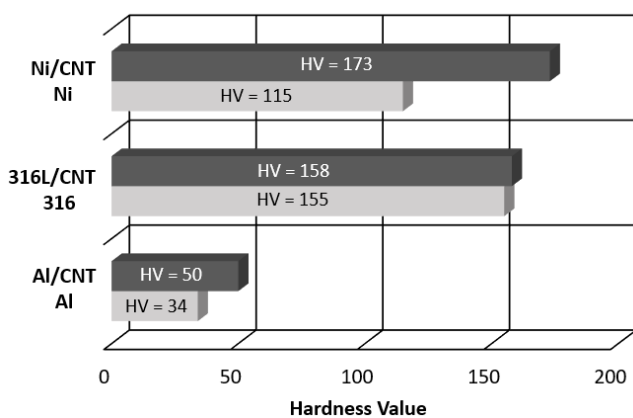


Figure 2. Vickers hardness values of the nanocomposites and the metallic matrices.

A relative hardness increase of approximately 50% was observed for the Al/CNT and Ni/CNT nanocomposites. By the contrary, the CNTs do not have a positive effect in the hardness of the stainless steel.

Microstructural characterization revealed that in the Al/CNT and Ni/CNT nanocomposites, the CNTs are predominantly observed in clusters, mainly at grain boundary junctions. However, individual CNTs dispersed in the matrix were also observed through high-resolution transmission electron microscopy.

In order to evaluate the influence of the introduction of the CNTs on the microstructure of aluminium and nickel matrices, the grain size and crystallographic orientation were investigated by EBSD. The CNTs introduction does not promote significant microstructural changes. This confirms the strengthening by CNT reinforcement since the hardness increase cannot be correlated with grain size or formation of textures.

Microstructural evaluations from SS/CNT revealed that the CNTs have been dissolved in the matrix and promoted the formation of chromium-molybdenum rich carbide at grain boundaries (Figure 3). This effect was not observed in the 316L sample.

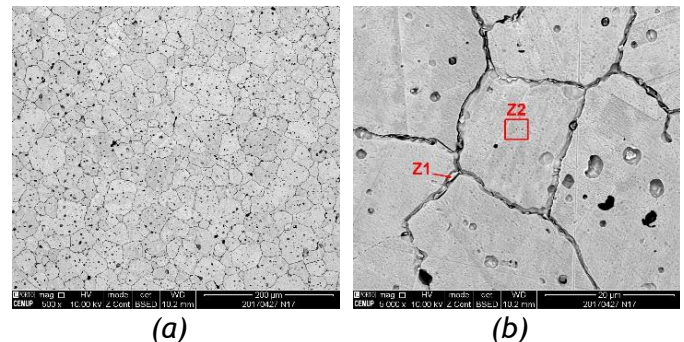


Figure 3. SEM images of SS/CNT nanocomposite showing (a) grains and pitting effects of etchants in 316L/CNT sample and (b) precipitated carbide (Z1) at grain boundary (Z2) which complies with the stainless steel composition).

## Conclusion

Aluminum and nickel nanocomposites reinforced by CNTs were successfully produced via a classical powder metallurgy route using ultrasonication as the dispersion/mixture process. Strengthening 316L stainless steel by CNT was not effective since CNTs were not preserved during sintering.

## References

- [1] S. Simões, F. Viana, M.A.L. Reis, M.F. Vieira, *Composite Structures* 108 (2014) P.992-1000.
- [2] S. Simões, F. Viana, M.A.L. Reis, M.F. Vieira, *Composite Structures* 126 (2015) P.114-122.

## Acknowledgment

This research is sponsored by FEDER funds through the program COMPETE – Programa Operacional Factores de Competitividade – and by national funds through FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia –, under the project PEst-C/EME/UI0285/2013 and the grant PD-BD-52674 2014. The authors are grateful to CEMUP Centro de Materiais da Universidade do Porto for expert assistance with SEM and EBSD.