

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE -
UNESC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

FABRICIO DE AGUIAR JOAQUIM

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E DO
PROCESSAMENTO EM CANAL ANGULAR DE ALUMÍNIO
ADITIVADO COM NEGRO DE FUMO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Elidio Angioletto
Co-orientação: Profa. Ph.D. Kétner Bendo Demétrio

**CRICIÚMA
2017**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

J62e Joaquim, Fabricio de Aguiar.

Estudo das propriedades mecânicas e do processamento em canal angular de alumínio aditivado com negro de fumo / Fabricio de Aguiar Joaquim. - 2017.

99 p. : il. ; 21 cm.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2017.

Orientação: Elídio Angioletto.

Coorientação: Kétner Bendo Demétrio.

1. Alumínio – Propriedades mecânicas. 2. Extrusão em canal angular. 3. Negro de fumo. 4. Polivinil butiral. I. Título.

CDD 23. ed. 620.186

Fabrcio de Aguiar Joaquim

Estudo das propriedades mecânicas e de processamento em canal angular de alumínio aditivado com negro de fumo.

Esta dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, SC, 22 de setembro de 2017.

Banca Examinadora:


Prof. Dr. Eduardo Junca

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof. Dr. Marcio Roberto da Rocha

Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

DEDICATÓRIA

À minha família e amigos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me dar o dom da vida, saúde e sabedoria para sempre continuar com os meus objetivos.

Aos meus pais João Batista Joaquim e Marizete de Aguiar Joaquim, que sempre me incentivaram a estudar independente de qualquer situação ou razão.

À minha esposa Vanessa Orlandi, que nesse período de mestrado tivemos a maior alegria de nossas vidas, com a chegada da nossa filha Laura Orlandi Joaquim.

À instituição UNESC, por toda sua estrutura e profissionais capacitados para um ótimo rendimento de seus alunos.

Aos professores da UNESC do programa PPGCEM, colaboradores e colegas em especial Prof. Msc. Ariel Teixeira e os demais estiveram presentes nesta jornada.

Principalmente ao orientador, Prof. Dr. Elidio Angioletto, e à co-orientador Kétner Bendo Demétrio por sua dedicação e sua didática em transmitir conhecimento.

Ao Professor Dr. Marcio Rocha por ter me recebido inicialmente como seu orientando no programa do PPGCEM.

“A única maneira de fazer um bom trabalho é amando o que você faz”.

(Steve Jobs)

RESUMO

Esta dissertação teve como objetivo principal o estudo das propriedades mecânicas de liga de alumínio processada por extrusão em canal angular, com adição de negro de fumo e com polivinil butiral. Misturou-se o pó de alumínio ao Negro de Fumo adicionando (1% em massa). Já o outro composto foi formado por alumínio, negro de fumo (1%) e polivinil butiral (0,5% em massa) e ambos foram caracterizados. Na sequência do processo os materiais foram inseridos individualmente em uma matriz metálica produzida para este projeto onde sofreram compactação utilizando uma prensa hidráulica com um punção e uma matriz que deixou no formato desejado (4,7 x 4,7 x 90) mm Para melhorar as propriedades mecânicas do material compactado a frio, submeteu-se o mesmo a uma extrusão em canal angular (ECA) com ângulo Φ de 90° , tendo como resultado taxa de deformação severa. Todos os conjuntos foram submetidos ao primeiro passe com 0° ; posteriormente o primeiro conjunto passou novamente por 0° . Na sequência o segundo conjunto foi rotacionado em 90° ; e o terceiro conjunto rotacionado em 180° . Esses sucessivos passes possibilitaram à densificação do compósito, e modificam outras propriedades como resistência à compressão e dureza. Os resultados indicaram que a densidade aumenta com a extrusão do canal angular, que a dureza do material aumenta com a adição do negro de fumo, e o desgaste foi muito maior com a adição do NF. O material apresentou menor resistência na ruptura em flexão a 0° ; com a adição do PVB.

Palavras-chave: Extrusão em canal angular. Alumínio. negro de fumo. polivinil butiral.

ABSTRACT

This dissertation had as main objective the study of the mechanical and processing properties of the material passed in the extrusion of the angular channel of aluminum, aluminum with carbon black and with polyvinyl butyral. These materials were powdered and were characterized and mixed to the added carbon black (1%wt) by mass, while the other compound aluminum, carbon black (1%wt) and polyvinyl butyric (0.5%wt) by mass were also characterized. Following the procedure the materials were individually inserted into a metal matrix produced for this design which was compacted using a hydraulic press with a punch and a matrix which left in the desired format (4.7 x 4.7 x 90 m3). To improve the mechanical properties of the cold compacted material, it was subjected to an angular channel (ECA) extrusion with angle (Φ of 90°) resulting in a severe strain rate. All sets were submitted to the first pass with 0° ; Later the first set passed again by 0° . The second set was then rotated by 90° ; and the third assembly rotated 180° . These successive passes allow the densification of the composite, and modify other properties such as compressive strength and hardness. The results indicated that the density increases with the angular channel extrusion that the hardness of the material increases with the addition of the carbon black and the wear was much greater with the addition of the NF. The material presented lower resistance in flexion rupture 0° ; with the addition of PVB.

Keywords: Angular channel extrusion. Aluminum. carbon Black. polyvinyl butyral.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 - MICROGRAFIA ELETRÔNICA MOSTRANDO AS PARTÍCULAS ESFÉRICAS DE NEGRO DE FUMO USADAS COMO REFORÇO NO COMPOSTO DE FACE DE ROLAMENTO DE UM PNEU DE BORRACHA SINTÉTICA. AMPLIAÇÃO 80.000X.....	33
FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO TAMANHO DOS AGREGADOS PRIMÁRIOS E DA ESTRUTURA DO NEGRO DE FUMO.....	34
FIGURA 3 - ALGUNS PARÂMETROS DO ECAP: ÂNGULO Φ DE INTERSECÇÃO ENTRE OS CANAIS E Ψ O ÂNGULO DE CURVATURA DA PARTE INFERIOR DOS CANAIS. ESTÃO ASSINALADOS A REGIÃO DE DEFORMAÇÃO PLÁSTICA E O VOLUME DA PEÇA ANTES E APÓS A SUA PASSAGEM PELA REGIÃO DE DEFORMAÇÃO.....	40
FIGURA 4 - A) AS 4 VIAS BÁSICAS DE ROTAÇÃO (0° , 90° , 180°) EM TORNO DO EIXO LONGITUDINAL DA PEÇA; B) ROTA C: PLANO DE ESCORREGAMENTO NA 1. ^a E DEPOIS NA 2. ^a PASSAGEM; C) PEÇA DE SECÇÃO QUADRANGULAR COM UM COMPRIMENTO (C) MAIOR DO QUE A LARGURA (B) E ESPESSURA (A) E RESPECTIVAS ROTAÇÕES POSSÍVEIS.....	41
FIGURA 5 - QUATRO MODELOS PARA A REGIÃO DE DEFORMAÇÃO PLÁSTICA.....	42
FIGURA 6 - A) ENCRUAMENTO HETEROGÊNEO, NO MODELO Ψ -PDZ, DE UM MATERIAL COM COMPORTAMENTO RÍGIDO-PLÁSTICO.....	43
FIGURA 7 - POTENCIAL DE REFINAMENTO DE GRÃO DO PROCESSAMENTO POR ECAP, HPT E EXTRUSÃO A FRIO PARA COMPÓSITO NO ESPAÇO DE SEVERIDADE DE DEFORMAÇÃO–TEMPERATURA DE DEFORMAÇÃO–TAMANHO DE GRÃO.	44
FIGURA 08 - FLUXOGRAMA FAZ ATIVIDADES.....	48

FIGURA 09 - PÓ DO COMPÓSITO AL/NF APÓS ESTUFA.....	50
FIGURA 10 - MATRIZ METÁLICA E PREENCHIMENTO DA MATRIZ COM O PÓ.....	53
FIGURA 11 - MATERIAL COMPACTADO SENDO RETIRADO DA MATRIZ.....	54
FIGURA 12 - DIAGRAMA DE RAIOS-X DO PÓ DE ALUMÍNIO ALCOA 101.....	61
FIGURA 13 - MEV DO PÓ DE ALUMÍNIO (A) 1.000X (B) 2.000X.....	62
FIGURA 14- DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO NEGRO FUMO.	62
FIGURA 15 - IMAGENS MEV DO NEGRO DE FUMO UTILIZADO	63
FIGURA 16 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO ALUMÍNIO E NEGRO FUMO EM PÓ.....	64
FIGURA 17 - MEV DA (A) E (B) MISTURA PÓ DE ALUMÍNIO E NEGRO DE FUMO AL+NF.....	65
FIGURA 18 - CURVAS DE DSC DAS AMOSTRAS DO PÓ AL+NF.	66
FIGURA 19 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO ALUMÍNIO, NEGRO DE FUMO E PVB EM PÓ.....	67
FIGURA 20 - MEV DO (A) E (B) MISTURA PÓS DE ALUMÍNIO.....	69
FIGURA 21 - CURVAS DE DSC DA AMOSTRA DO PÓ AL+NF+PVB.....	69
FIGURA 22 - MEV DO PÓ DE ALUMÍNIO PURO COMPACTADO.	69
FIGURA 23 - MEV (A) 500, (B) 2.000 DO ALUMÍNIO E NEGRO DE FUMO, COMPACTADO.....	70
FIGURA 24 - MEV DO (A) 500X E (B) 2.000X ALUMÍNIO E NEGRO DE FUMO E POLIVINIL BUTIRAL COMPACTADO.....	71

FIGURA 25 - DENSIDADE APARENTE DAS AMOSTRAS COMPACTADAS DE ACORDO COM A COMPOSIÇÃO DOS MATERIAIS	72
FIGURA 26 - ESPECTROS RAMAN DO COMPÓSITO AL+NF+PVB	73
NA FIGURA 27 - OBSERVA-SE QUE ENTRE AS PARTÍCULAS HÁ UMA CERTA QUANTIDADE DE NF E POROSIDADE. NESSA REGIÃO DA AMOSTRA FOI REALIZADA A ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	74
FIGURA 28 - CURVAS FORÇA VERSUS DESLOCAMENTO GERADAS DURANTE O PROCESSAMENTO EM ECA DO AL, AL+NF E AL+NF+PVB	75
NAS FIGURA 29 - MEV DO ALUMÍNIO PURO COM PASSAGEM ECAP	77
NAS FIGURA 30- MEV DO PÓ AL+NF, AUMENTOS DE (A) 500X, (B) 2.000X.....	77
NAS FIGURA 31 - IMAGENS MEV DO AL+NF+PVB, USANDO AUMENTOS DE (A) 500X, (B) 2.000X.....	77
FIGURA 32 - MICRODUREZA DAS MISTURAS EXTRUDADAS NOS ÂNGULOS DE 0°, 90° E 180° PROCESSAMENTO POR ECA	78
FIGURA 33 - DENSIDADE APARENTE DAS AMOSTRAS APÓS EXTRUSÃO POR ECAP SENDO O SEGUNDO PASSE 0° DE ACORDO COM A COMPOSIÇÃO DOS MATERIAIS	79
FIGURA 34 - CURVAS DE TENSÃO VERSUS DEFORMAÇÃO APÓS EXTRUSÃO ECAP DAS AMOSTRAS AL , AL+NF E AL+NF+PVB	80
FIGURA 35 - AS CURVAS FORÇA VERSUS DEFORMAÇÃO RESISTÊNCIA À RUPTURA POR FLEXÃO DO AL , AL+NF E AL+NF+PVB	81

FIGURA 36 - MICROSCOPIA ÓPTICA DAS AMOSTRAS DE (A) AL 200X, (B) AL 500X(C) AL+NF 200X (D) AL+NF 500X (E) AL+NF+PVB 200X(F) AL+NF+PVB 500X..... 83

FIGURA 37 - MICROSCOPIA ÓPTICA DAS IMAGENS (A) AL 200X, (B) AL 500X 84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Ligas Mais Comuns De Alumínio.....	35
Tabela 2- Solubilidade Dos Elementos De Liga No Alumínio (% Em Peso).....	36
Tabela 3 – Taxa De Deformação Aplicada, Em Função Do Número De Passagens (N) E Dos Ângulos Φ E Ψ Dos Moldes Esquematizados Na Figura 3.	40
Tabela 4. Descrição Dos Tipos De Material, Das Rotas De Extrusão E Quantidade De Peças Fabricadas	55
Tabela 5. Descrição Dos Tipos De Material, Peso dos pinos dos discosantes e depois do ensaio de pino sobre disco	82

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM – American Society for Testing and Material
CERTEC – Laboratório de Cerâmica Técnica
CFC – Cúbico de Face Centrada
DPS – Deformação plástica severa
DR-X – Difração de raios
DSC – Differential Scanning Calorimetry
ECA – Extrusão em Canal Angular
ECAE – equal channel angular extrusion
ECAP – Processo de Extrusão em Canal Angular
HPT – High Pressure Torsion
HV – Dureza Vickers
LAFEN – Laboratório de Fenômenos de Superfície e Tratamento Térmico
LAMAT – Laboratório de Materiais
MEV – Microscópio eletrônico de Varredura
SMC – Submicrocristalina

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	27
2 OBJETIVOS	29
2.1 OBJETIVO GERAL	29
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	29
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
3.1 ALUMÍNIO (AL)	31
3.2. NEGRO DE FUMO (NF)	32
3.2.1. Características do Negro de Fumo NF	32
3.2.2 Aplicações do Negro de Fumo NF	33
3.3 COMPÓSITOS ALUMÍNIO/NEGRO DE FUMO (AL/NF)	35
3.4 MÉTODO DE INCORPORAÇÃO DE ADITIVO EM MATRIZ ALUMÍNIO	37
3.4.1 Metalurgia do pó	37
3.5 DEFORMAÇÃO PLÁSTICA SEVERA (DPS)	38
3.5.1 Extrusão angular por canais de secção idêntica	39
3.5.2 Ângulos e o número de passagens	39
3.5.3 Rota condicionada pela secção do canal	41
3.6. PROPRIEDADES MECÂNICAS	42
4 MATERIAIS E MÉTODOS	47
4.1 MATERIAIS	49
4.2 MISTURA DOS PÓS	49
4.2.1 Tratamento de dispersão e mistura	49
4.2.1.1 Compósito alumínio e negro de fumo	49
4.2.1.2 Composto Al+NF+PVB	51
4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS	51
4.3.1 Pesagem	51
4.3.2 Difração de raios -x (DRX)	52
4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	52
4.3.4 Densidade Real	52
4.3.5 Calorimetria diferencial exploratória e termogravimetria (DSC-TG)	52
4.3.6 Distribuição de tamanho de partícula	52
4.4 CONFORMAÇÃO MECÂNICA DOS COMPOSTOS	53
4.4.1 Compactação das amostras	53
4.4.2 Processamento de extrusão em canal angular	54
4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS MECANICAMENTE CONFORMADAS	56
4.5.1 Amostras Prensadas	56
4.5.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	56

4.5.1.2 Espectroscopia Raman	57
4.5.2 Amostras processadas em canal angular	57
4.5.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	57
4.5.2.2 Microdureza	57
4.5.2.3 Densidade aparente.....	57
4.5.2.4 Resistência à Compressão	58
4.5.2.5 Resistência à Flexão	58
4.5.2.6 Resistência ao Desgaste.....	58
4.5.2.7 Metalografia	59
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.1 CARACTERÍSTICAS DO ALUMÍNIO	61
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO NEGRO DE FUMO	62
5.2.1 Caracterização do compósito Al+NF em pó	63
5.2.2 Caracterização do compósito Al+NF+PVB em pó	66
5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS COMPACTADOS	69
5.3.1 Caracterização do Al puro compactado.....	69
5.3.2 Caracterização do compósito Al + NF compactado	70
5.3.3 Caracterização do compósito Al + NF + PVB compactado	70
5.3.4 Densidade aparente dos materiais compactados	71
5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS EXTRUDADOS EM CANAL ANGULAR	74
5.4.1 Estudo da força X deslocamento no processo de extrusão	74
5.4.2 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura dos compostos extrudados.....	75
5.4.3 Medidas de microdureza dos compostos extrudados.....	77
5.4.4 Densidade aparente dos materiais extrudados	78
5.4.5 Resistência a compressão dos materiais extrudados	79
5.4.6 Resistência à flexão dos materiais extrudados.....	80
5.4.7 Ensaio de desgaste dos materiais extrudados	81
5.4.8 Microestrutura	82
6 CONCLUSÃO	85
7 TRABALHOS FUTUROS	87
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	89

1 INTRODUÇÃO

As ligas ferrosas, por apresentarem propriedades mecânicas superiores a muitos materiais, são indiscutivelmente as mais utilizadas. Porém, elas apresentam algumas limitações, como: a densidade relativamente alta, condutividade elétrica comparativamente baixa e suscetibilidade à corrosão dependendo do ambiente de uso. Desta forma, surge a necessidade da aplicação de outras ligas, com outro material básico, que apresente propriedades mais adequadas para determinada utilização (SHACKELFORD, 2008).

O alumínio é um metal com características excepcionais: resistente à corrosão, bom condutor de calor e eletricidade, possui baixo ponto de fusão: (660°C), é de fácil manuseio pois apresenta alta ductilidade, possibilitando a fabricação de grande variedade de formas de peças. Estes fatores são especialmente importantes para as indústrias automobilística, aeronáutica e aeroespacial (KWON, 2009).

O alumínio apresenta densidade relativamente baixa (2,7 g/cm³ em comparação com a densidade do aço, que é de 7,9 g/cm³). Quando comparado aos outros metais normalmente utilizados para aplicações estruturais ele se destaca pela baixa densidade. Ainda, há interesse em seu uso quando reforçado com partículas duras ou fibras para melhorar o seu desempenho mecânico, tornando-o adequado para inúmeras aplicações de alto desempenho (MAQBOOLA, 2013).

Os materiais compósitos são formados pela composição de dois ou mais materiais distintos. Apresentam geralmente duas fases: uma chamada de matriz, que é contínua e envolve a outra fase, chamada de fase dispersa. As propriedades dos compósitos são função das propriedades das fases que os compõem, das suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersa. A melhoria das propriedades mecânicas deste composto vai depender da força de ligação na fase matriz/partícula (SHACKELFORD, 2008).

Os compósitos com matriz de alumínio apresentam maior rigidez, dureza e boas propriedades de resistência ao desgaste quando comparado a alumínio puro, mantendo elevada relação resistência/peso (MAQBOOLA, 2013).

Um material que é comumente utilizado como carga em materiais compósitos é o negro de fumo. Ele é amplamente utilizado com a finalidade de aumentar a resistência mecânica da matriz do compósito.

Um processo que pode ser utilizado para obtenção de material sólido a partir do pó, é a extrusão em canal angular (ECA). Este

processo possibilita a densificação do material, devido à grande taxa de deformação gerada, aumentando dessa forma o contato entre matriz e reforço. A ECA vem sendo utilizada com sucesso na obtenção de materiais e compósito devido à relativa simplicidade dos equipamentos e à possibilidade de vários passes de deformação em um mesmo corpo de prova (Shaeri, 2014).

Dessa forma, utilizou-se um compósito de alumínio com (1% em peso) de negro de fumo, a extrusão em canal angular (ECA), e foram aliadas os ensaios de caracterização para avaliar o comportamento dos compostos.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a processabilidade, a microestrutura e as propriedades mecânicas de liga de alumínio com adição de negro de fumo utilizando extrusão em canal angular.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar o efeito da deformação plástica desenvolvida em canal angular em função da adição do teor de negro de fumo.
- Estudar o efeito de dispersão do negro de fumo adicionado no alumínio após o processo de extrusão em canal angular sobre as propriedades mecânicas.
- Estudar o efeito do negro de fumo sobre as microestruturas desenvolvidas na liga produzida.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica trata das características principais dos materiais utilizados, tipos, tempo e rotas de processamento empregadas na obtenção do compósito com adição do ligante e sua aplicabilidade. A revisão da literatura foi utilizada para analisar teoricamente as características do reforço estrutural na adição de negro de fumo no alumínio e aplicabilidades deste compósito. Nesta revisão procuraram-se ainda referências sobre a possibilidade de incrementar a dispersão de um reforço utilizando a deformação plástica severa (DPS) e o, processo de extrusão em canal angular (ECAP).

3.1 ALUMÍNIO (AL)

É o segundo metal mais abundante na crosta terrestre, com aproximadamente 8% é encontrado em forma de argila e em grandes quantidades no subsolo. Essa argila (bauxita) contém óxido de alumínio hidratado e para obter a alumina é preciso tirar as impurezas. Deste minério é produzido o alumínio (ESPÓSITO, 2006), que é um metal não ferroso e que necessita de um processo complexo de transformação para ser obtido. Esse foi um problema que persistiu durante muito tempo e os pesquisadores levaram quase 100 anos para solucioná-lo, o que foi obtido através da eletrólise.

Os processos continuam sendo difíceis, pois implica na retirada das reservas de minério, na obtenção de energia elétrica em abundância, tecnologia e mão de obra qualificada.

Depois de resolver os problemas tecnológicos relacionados à produção do alumínio, ele se tornou o metal mais usado depois do aço. Atualmente, seu volume de produção é maior do que o de todos os outros metais não ferrosos juntos. No entanto, não é encontrado naturalmente em sua forma metálica devido à facilidade em reagir com oxigênio e formar o óxido de alumínio ou alumina (Al_2O_3). As principais propriedades do alumínio são: baixa densidade e ponto de fusão, elevada resistência à corrosão, ductilidade e condutividade térmica e elétrica (TEIXEIRA, 2015).

Normalmente são necessárias 4,0 toneladas de bauxita para produção de 1,9 toneladas de alumina (processo Bayer) que após redução darão origem a 1,0 toneladas de alumínio metálico primário. A redução é realizada pelo processo Hall-Herout e demanda

aproximadamente 15 MWh (média brasileira) por tonelada de alumínio produzida (ESPÓSITO, 2006).

O Brasil tem uma posição estratégica na produção de alumínio, pois detém a 3ª maior reserva mundial de bauxita e sua principal matriz energética é renovável e limpa (hidroeletricidade). Além disso, é um dos maiores recicladores de alumínio do mundo, mais que 36% do alumínio utilizado em transformação (refusão) são provenientes de reciclagem. O somatório destes fatores é a baixa emissão atmosférica da cadeia produtiva nacional – 4,2 ton. de CO₂eq por tonelada de alumínio – muito abaixo da média mundial de 9,7 ton. de CO₂eq por tonelada de alumínio, ou seja, um produto bastante atraente pela sustentabilidade (TEIXEIRA, 2015).

3.2. NEGRO DE FUMO (NF)

Negro de fumo, uma das formas mais puras do carvão é obtido a partir de uma combustão incompleta. Com isso obtém-se uma grande quantidade de carbono no negro de fumo e assim obtém-se um carbono amorfo e com partículas nanométricas.

O negro de fumo pode ser dito como uma das manufaturas mais antigas já produzidas, pois sua descoberta remota de 3000 AC pelos chineses e egípcios. Porém foi no início do século XX que se descobriu a importância do negro de fumo como carga de reforço para os pneumáticos que, com a utilização deste tinham sua vida útil aumentada. Talvez seja esta a razão pela qual 90% da produção mundial de negro de fumo sejam, destinadas à indústria de pneumáticos nos dias de hoje, tornando-o assim um produto de suma importância para a sociedade (RODOLFO JR, 2002).

3.2.1. Características do Negro de Fumo NF

Sobre as características do negro de fumo Rodolfo JR (2002) descreve:

“O negro de fumo consiste em partículas muito pequenas e essencialmente esféricas de carbono, produzidas pela combustão de gás natural ou óleo em meio a uma atmosfera com um suprimento de ar apenas limitado. Quando adicionado à borracha vulcanizada, esse material extremamente barato melhora o

limite de resistência à tração, a tenacidade, e a resistência à ruptura e à abrasão. O negro de fumo, por causa de suas excelentes propriedades, é o pigmento preto mais usado para plásticos opacos ou translúcidos, sendo também usado como um protetor contra a radiação ultravioleta em alguns plásticos, bem como em aplicações em que se quer certo grau de condutividade elétrica.”

A borracha é utilizada em larga escala e na sua composição se utiliza normalmente o negro de fumo, pois este realiza uma combinação excepcional de propriedades desejáveis.

A figura 1 exibe uma micrografia eletrônica de uma borracha que foi reforçada com negro de fumo.

Figura 1 - Micrografia eletrônica mostrando as partículas esféricas de negro de fumo usadas como reforço no composto de face de rolamento de um pneu de borracha sintética. Ampliação 80.000x.



Fonte: Cortesia da Goodyear Tire e Rubber Company.

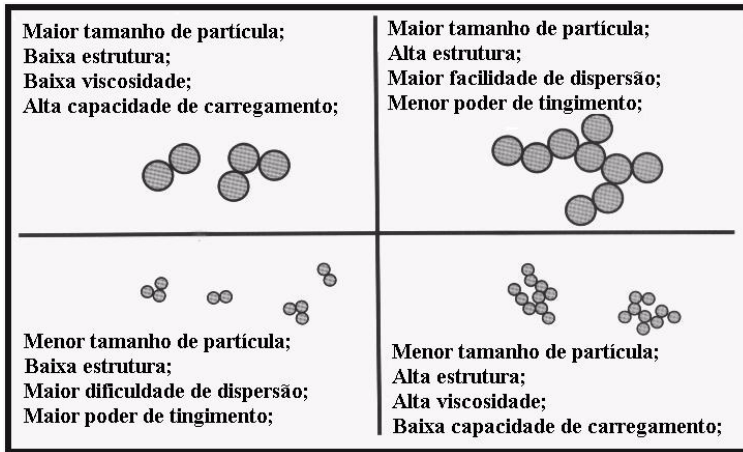
3.2.2 Aplicações do Negro de Fumo NF

Tanto os elastômeros como os plásticos são frequentemente reforçados com vários materiais particulados. O uso de muitas borrachas modernas seria drasticamente restringido caso não fosse empregado o

reforço com materiais particulados tais como o negro de fumo. Na aplicação de tintas automotivas, o tamanho de partícula pode chegar a 1nm, o que lhe confere um alto brilho.

Das propriedades de interesse do negro de fumo para uso em compósitos pode-se destacar o tamanho dos grãos, pois como agregados primários depende do tamanho das partículas primárias que o formam. No caso do negro de fumo o tamanho é nanométrico, conforme mostrado na figura 2. Existe correlação com a área superficial específica, quanto menor os agregados primários, maior a área superficial (BRASKEM, 2002).

Figura 2 - Representação gráfica do tamanho dos agregados primários e da estrutura do negro de fumo.



Fonte: (BRASKEM, 2002, p.130).

O negro de fumo não é um material metálico, ele pode apresentar alta estrutura nos quais as partículas formam uma rede complexa, muito utilizada na metalurgia do pó. Negros de fumo de baixa estrutura são aqueles que, por sua vez, formam estrutura menor que se assemelha a uma rede, entrecortada e reticulada (BRASKEM, 2002).

3.3 COMPÓSITOS ALUMÍNIO/NEGRO DE FUMO (AL/NF)

Os compósitos com matriz de alumínio têm atraído vários pesquisadores por suas características: baixa densidade, boa ductilidade e boa resistência à corrosão. Nesse trabalho, propõe-se produzir um composto de Al/NF por ECA para ser aplicado em indústrias automobilística, aeroespaciais e de armamentos.

Para Rutzen (2009), o enobrecimento de materiais consiste em melhorar suas características físico-químicas e de aparência.

Não foi encontrado na literatura o desenvolvimento do compósito Al/NF. Porém há várias pesquisas com desenvolvimento com as ligas de alumínio. As mais comuns estão descritas na tabela 1, que também apresenta algumas propriedades das principais ligas de alumínio.

Tabela 1 - Liga mais comuns de alumínio

Propriedades Mecânicas						
Número SNU	Composição (%p) ^a	Condição (Designação de Revenido)	Limite de Resistência a Tração [MPa (ksi)]	Limite de escoamento [MPa (ksi)]	Ductilidade [% AL em 50 mm (2 pol.)]	Aplicações/ Características típicas
Ligas forjadas, que Não São Termicamente Tratáveis						
A91100	0,12 Cu	Recozida (o)	90 (13)	35 (5)	35-45	Equipamentos para manuseio de alimentos e produtos químicos.
A93003	0,12 Cu, 1,2 Mn, 01 Zn	Recozida (o)	110 (16)	40 (6)	30-40	Utensílios de cozinha, vaso de pressão.
A95052	2,56 Mg, 0,25 Cr	Encruada (H32)	230 (33)	195 (28)	12-18	Linhas de combustíveis e de óleo em aeronaves
Ligas forjadas, Termicamente Tratáveis						
A92024	4,4 Cu, 1,5 Mg, 0,6 Mn	Termicamente tratada (T4)	470 (68)	325 (47)	20	Estruturas de aeronaves, rebites, produtos para usinagem
A96061	1,0 Mg, 0,6 Si, 0,3 Cu, 0,2 Cr	Termicamente tratada (T4)	240 (35)	145 (21)	22-25	Caminhões, canoas, vagões de trem.
A97075	5,5 Zn, 2,5 Mg, 1,6 Cu, 0,23 Cr	Termicamente tratada (T6)	570 (83)	505 (73)	11	Peças de estrutura de aeronaves, outras aplicações submetida a tensão elevada.
Ligas fundidas, Termicamente Tratáveis						
A02950	4,5 Cu, 1,1 Si	Termicamente tratada (T4)	221 (32)	110 (16)	8,5	Volantes e alojamentos de eixos traseiros, rodas de

A03560	7,0 Si, 03 Mg	Termicamente tratada (T6)	228 (33)	164 (24)	3,5	ônibus. Peças de bombas de aeronaves bloco de cilindro resfriado a água.
Ligas Alumínio - Lítio						
-	2,7 Cu, 0,25 Mg, 2,25 Li	Termicamente tratada, trabalhada a frio (T83)	455 (66)	455 (66)	5	Estruturas de aeronaves e estrutura de tanque criogênica.
-	1,3 Cu, 0,95 Mg, 2,0 Li, 0,1 Zr	Termicamente tratada, trabalhada a frio (T651)	465 (67)	360 (52)	-	Estruturas de aeronaves que devem possuir altas tolerâncias a danos e avarias.

Fonte: PADILHA, 2002.

Para o composto Al/NF deve-se considerar que o ferro e o silício possuem baixa solubilidade no alumínio abaixo de 400°C (HATCH, 1984).

A solubilidade dos principais elementos de liga do alumínio é mostrada na tabela 2.

Tabela 2 - Solubilidade dos elementos de liga no alumínio (% em peso)

Elemento de liga	Solubilidade máxima no estado sólido	Solubilidade em temperaturas mais baixas
Si	1,65 (577 °C)	0,05 (250 °C)
Fe	0,052 (655 °C)	0,001 (400 °C)
Cu	5,65 (548 °C)	0,2 (200 °C)
Mn	1,82 (659 °C)	0,36 (500 °C)
Mg	14,9 (451 °C)	2,95 (150 °C)
Zn	82,8 (382 °C)	4,4 (100 °C)

Fonte: PADILHA, 2002.

3.4 MÉTODO DE INCORPORAÇÃO DE ADITIVO EM MATRIZ ALUMÍNIO

Atualmente utiliza-se a metalurgia do pó para a fabricação de compósito de alumínio com nanotubo de carbono por exemplo.

Com a dificuldade de dispersão do NF na matriz do metal há necessidade de uma grande força para formar um tarugo do compósito com diferentes tamanhos de partículas, além disso, há uma possibilidade de que seja um obstáculo para a dispersão uniforme do Al/NF.

O polivinil butiral (PVB), pode ser usado como ligante e desmoldante dependendo da aplicação do composto. São determinados pelos grupos químicos butiral, hidroxil e acetil e aplicados em tintas, vernizes, primers, anticorrosivos e em vidros de segurança.

A compressibilidade dos pós é parte fundamental para a fabricação industrial. Se apresentar compressibilidade é possível produzir vários produtos com boa densidade e requer menos processamento após compactação que diminui o custo de produção, bem como reduz o ciclo de fabricação conforme o item 3.4.

Com a aplicação do PVB ao compósito, tornar-se mais fácil a desmoldagem do corpo de prova na matriz e a dispersão é mais uniforme. A qualidade do compósito depende de uma boa prensagem, (normalmente a prensagem a quente é mais utilizada), e de sua baixa porosidade associada ao tamanho dos grãos (PÉREZ-BUSTAMANTE, 2013).

3.4.1 Metalurgia do pó

O processo de metalurgia do pó inicialmente foi desenvolvido devido à necessidade de obtenção de peças metálicas e cerâmicas. Historicamente este processo foi utilizado para obtenção de tijolos, porcelanas e demais materiais para construção civil. Os Incas utilizaram a metalurgia do pó para a obtenção de joias, compostas por ouro e platina. Egípcios utilizavam pós-metálicos e cerâmicos a 3.000 AC e na Índia a 300 AC (CASAGRANDE, J. 2011; SAVI, J. R.. 2011).

A transformação da matéria-prima em um produto pode ser feita em escala industrial, e nesse caso o fator determinante é o processo tecnológico de fabricação utilizado para a transformação da matéria-prima no produto. A determinação do processo de fabricação é feita levando em consideração fatores como as características de trabalho da peça, o tipo de material empregado, a forma e as dimensões da matriz, o

número de peças produzidas o grau de precisão e de acabamento desejado (WITE, 1998).

O processo de metalurgia do pó consiste em misturar o pó do material metálico ferroso ou não ferroso. A mistura é homogeneizada e então é prensada em um molde metálico, assumindo a forma da cavidade do molde. Esta peça prensada é retirada do molde e levada ao forno onde ocorre a sinterização do material (SILVA; MEI, 2006).

Este processo é indicado para a fabricação de peças pequenas que requeiram grande precisão, com muitos detalhes e bom acabamento superficial.

Conforme Stemmer (1987), o processo de metalurgia do pó permite um melhor controle do tamanho dos grãos, assim como a adição controlada e bem distribuída de elementos de liga, resultando numa estrutura muito uniforme e muito fina em toda seção. O processo apresenta algumas vantagens, menor tendência à formação de trincas e de tensões internas, tenacidade um pouco mais alta, e a estrutura não sofre crescimento de grão acentuado.

Atualmente a técnica de metalurgia do pó é utilizada, pois é um processo versátil para fabricação de produtos por sua simplicidade, flexibilidade e facilidade de produção. O custo das matérias-primas em pó é a principal limitação do processo.

Para a obtenção do corpo de prova maciço é utilizado o método de conformação mecânica como a prensagem uniaxial e posteriormente sinterização (SIMÕES, 2014).

Em alguns casos são encontrados defeitos, para que isso não ocorra, é realizado tratamento de conformação mecânico secundário, tais como extrusão a quente, forjamento a quente, laminação a quente, em canal angular e são aplicados para consolidar ainda mais os compactos em produtos (TJONG, 2013).

3.5 DEFORMAÇÃO PLÁSTICA SEVERA (DPS)

Para os materiais metálicos, a deformação plástica severa é definida como um processo de conformação mecânica em que elevadas deformações são impostas a uma peça, usualmente a uma temperatura 40% inferior a temperatura de fusão do material de que é composta (Langdon, 2010), conduzindo a uma diminuição excepcional do tamanho dos grãos (Valiev et al, 1999). O autor explica que três requisitos têm que estar reunidos para que um processo possa ser considerado como de deformação plástica severa.

- Obtenção de estruturas com nano-grãos apresentando limites de grão;
- Formação uniforme de nanoestruturas no volume das peças;
- As peças embora sujeitas à intensa deformação plástica não deverá apresentar danos mecânicos ou fissuras (Valiev et al, 1999).

3.5.1 Extrusão angular por canais de secção idêntica

A designação varia segundo o autor extrusão em canal angular (ECAE) (V. M. Segal, 1999), ou processamento em canal angular (ECAP) (Valiev, 2006).

Este processo foi desenvolvido por V.M. Segal em Minsk, na Ucrânia, em 1972 (V. M. Segal, 1999). O ECAP consiste num processo de deformação plástica severa onde um sólido é sujeito a um esforço de corte ao passar pela região de intersecção de dois canais de secção idêntica. A passagem através dos canais não altera significativamente as dimensões do material.

Resumidamente, alguns dos principais parâmetros de processamento do ECAP (V. M. Segal, 2004): a temperatura em que se realiza a deformação, a pressão aplicada, a velocidade de deformação imposta, a geometria do molde (forma da secção do canal, e os ângulos entre os canais), o coeficiente de encruamento do material, o atrito entre o molde e a peça, o número de passagens e a rota (via) escolhida, conforme mostrado na figura 4. Somente estes dois últimos parâmetros serão brevemente abordados, bem como a distribuição heterogênea da deformação.

3.5.2 Ângulos e o número de passagens

Estes dois parâmetros determinam a extensão nominal de deformação aplicada (tabela 3) e são dados pela seguinte expressão (K. Nakashima, 1998).

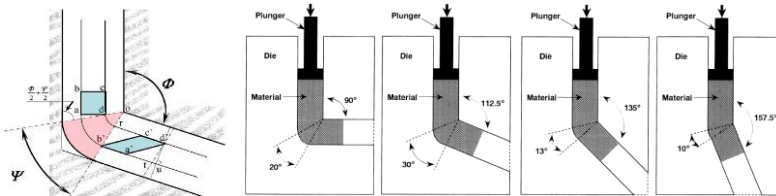
Tabela 3 - Taxa de deformação aplicada, em função do número de passagens (N) e dos ângulos Φ e Ψ dos moldes esquematizados na figura 3.

ϵ_N	N	$\frac{\Psi = 20^\circ}{\Phi = 90^\circ}$	N	$\frac{\Psi = 30^\circ}{\Phi = 112.5^\circ}$	N	$\frac{\Psi = 13^\circ}{\Phi = 135^\circ}$	N	$\frac{\Psi = 10^\circ}{\Phi = 157.5^\circ}$
~1	1	1.05	2	1.42	3	1.40	6	1.37
~3	2	2.11	3	2.13	5	2.34	9	2.05
~4	4	4.22	6	4.27	9	4.21	19	4.33
~5	5		7	4.98	11	5.14	11	4.78

Fonte: K. Nakashima, (1998).

Em que N, representa o número de passagens e Φ o ângulo de intersecção entre os canais e Ψ o ângulo de curvatura da parte inferior dos canais, ambos em radianos, conforme figura 3.

Figura 3 – Alguns parâmetros do ECAP: Ângulo Φ de intersecção entre os canais e Ψ o ângulo de curvatura da parte inferior dos canais. Estão assinalados a região de deformação plástica e o volume da peça antes e após a sua passagem pela região de deformação.



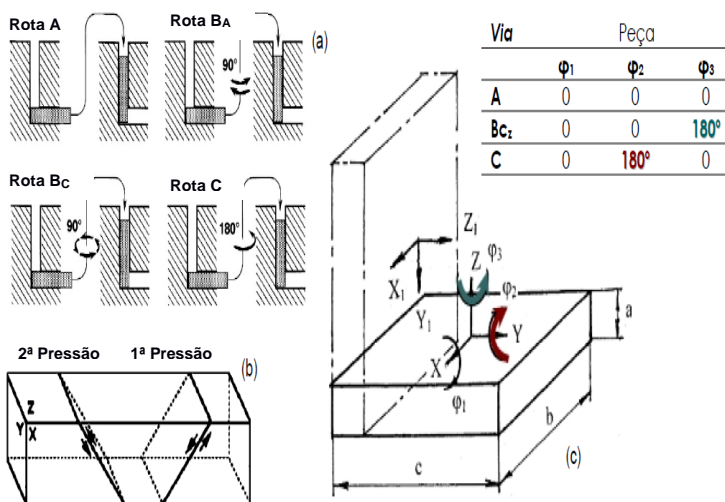
Fonte: K. Nakashima, (1998).

Outro parâmetro comum é a temperatura e Ci et al. (2006) sugerem que a reação entre Al e NTC's pode ocorrer entre as temperaturas de 450 e 950°C. No entanto, o alumínio metálico não entra em reação com todo carbono presente no nanotubo, isto porque o plano basal do grafite (parede do nanotubo) é inerte ao alumínio mesmo em temperaturas elevadas.

3.5.3 Rota condicionada pela secção do canal

A rota é entendida como a rotação dada à peça entre cada passagem. Existem quatro vias básicas de processamento por ECAP e cada uma delas introduz diferentes planos de escorregamento ao material processado (figura 4) que geram significativas diferenças em termos da microestrutura final da peça. A rota é condicionada pela secção transversal do canal e, portanto pela forma da peça a deformar (ambas estão intimamente ligadas). No caso da referida secção não ser quadrangular, mas retangular a peça apenas pode ser rodada de 180° , figura 4, razão pela qual é acrescentado o subíndice z na via básica Bc.

Figura 4 - As quatro vias básicas de rotação (0° , 90° , 180°) em torno do eixo longitudinal da peça; b) Rota C: Plano de escorregamento na 1.^a e depois na 2.^a passagem; c) Peça de secção quadrangular com um comprimento (c) maior do que a largura (b) e espessura (a) e respectivas rotações possíveis.



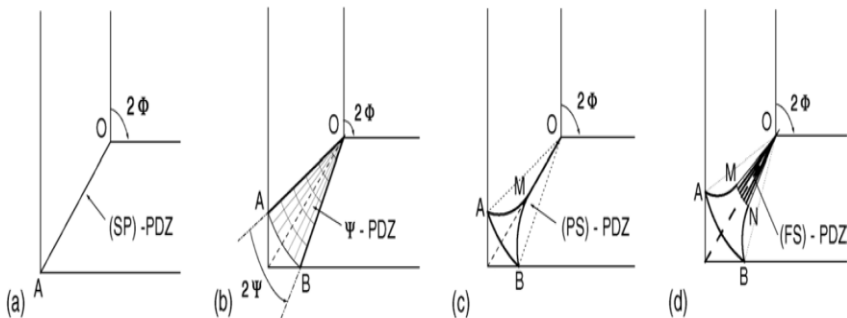
Fonte: K. Nakashima, (1998).

3.6. PROPRIEDADES MECÂNICAS

A distribuição heterogênea da deformação utiliza vários modelos matemáticos para estimar a forma e a extensão da região de deformação plástica (zona de deformação plástica, PDZ), a distribuição e o formato do ângulo Ψ do molde influenciam no processo, dependendo da taxa de deformação introduzida durante o mesamo, através da ECAP.

Os modelos mais comuns e mais utilizados desprezam o efeito do atrito dos canais do molde e consideram que o material tem um comportamento rígido-plástico com encruamento linear. Esses modelos diferem apenas quanto à forma da região de deformação plástica, isso significa quanto maior o ângulo menor a força atrito conforme a figura 5.

Figura 5- Quatro modelos para a região de deformação plástica.



Fonte: Stoica et al (2005).

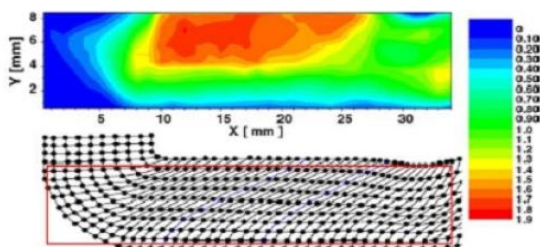
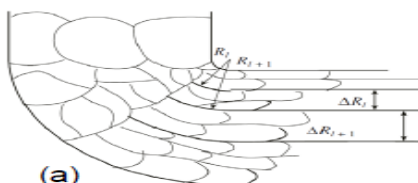
Há a acrescentar que os modelos em questão diferem entre si na forma como é abordada a questão se a rotação de um corpo rígido se efetua num plano de escorregamento (modelo SP-PDZ) ou numa região (os restantes).

As imagens mostradas na figura 6 mostram o comportamento dos grãos conforme o alinhamento que está seguindo e o grau de dificuldade que neste caso o alumínio é submetido para completar o processo de extrusão.

Quando a forma da região de deformação plástica mostrado na figura 6, se a distancia do modelo SP-PDZ mostra o papel do atrito e do

raio de curvatura sobre a distribuição heterogênea da deformação, conforme Brailovski, 2011.

Figura 6 - a) Encruamento heterogêneo, no modelo Ψ -PDZ, de um material com comportamento rígido-plástico evidenciando a formação de bandas ao longo da espessura da secção transversal do molde (quanto maior for a distância à parede superior do canal menos refinados estão os grãos e menor a velocidade angular associada à rotação dos grãos). Na figura 6 - b) Existe uma taxa de distribuição e de deformação na peça quando é composta por Al. Na figura 6 - c) A grelha de pontos retirados da imagem da peça de Al e respectiva modelação computacional por elementos finitos.



(c)

Al Ψ -PDZ > 0

Fonte: F. Utyashev e G. Raab, (2007)

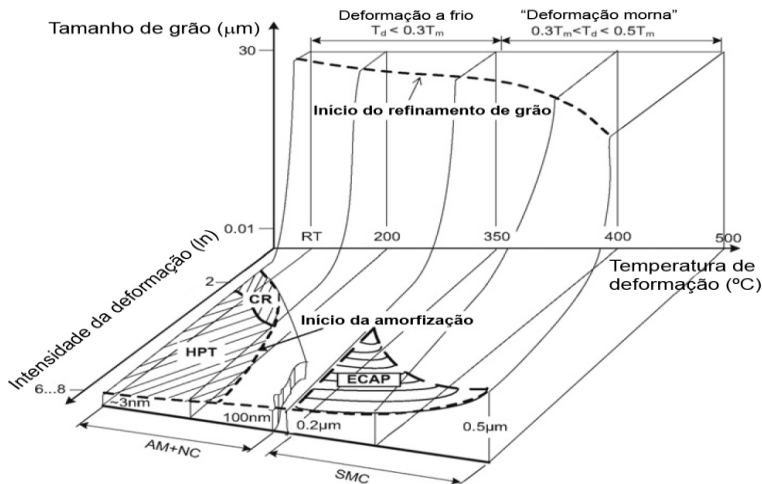
Em contraste com um meio contínuo, as ligações interatômicas da rede cristalina não permitem que o material gire. Por conseguinte, a velocidade angular diminui continuamente com o maior raio de curvatura da trajetória (F. Utyashev e G. Raab, 2007).

A forma da região de deformação plástica se distancia do modelo SP-PDZ. Há uma distribuição da formação heterogênea na secção transversal das peças processadas por ECAP (Balasundar et al 2005).

O processamento por ECAP em compósito pode conduzir à formação homogênea de grãos, de acordo com (Braivloski et AL 2011), o potencial de refinamento de grão das técnicas de deformação plástica severa por processamento por HPT e ECAP, quando aplicadas em compósito, está graficamente ilustrado na figura 7, onde:

- O processamento por HPT abaixo de 300°C (para graus de severidade) resulta numa estrutura mista com regiões amorfas (AM) e estruturas nanocristalinas (NC);
- A menor temperatura de processamento por ECAP corresponde a 350 °C, resultando numa estrutura submicrocristalina (SMC).

Figura 7 - Potencial de refinamento de grão do processamento por ECAP, HPT e extrusão a frio para compósito no espaço de severidade de deformação–temperatura de deformação–tamanho de grão.



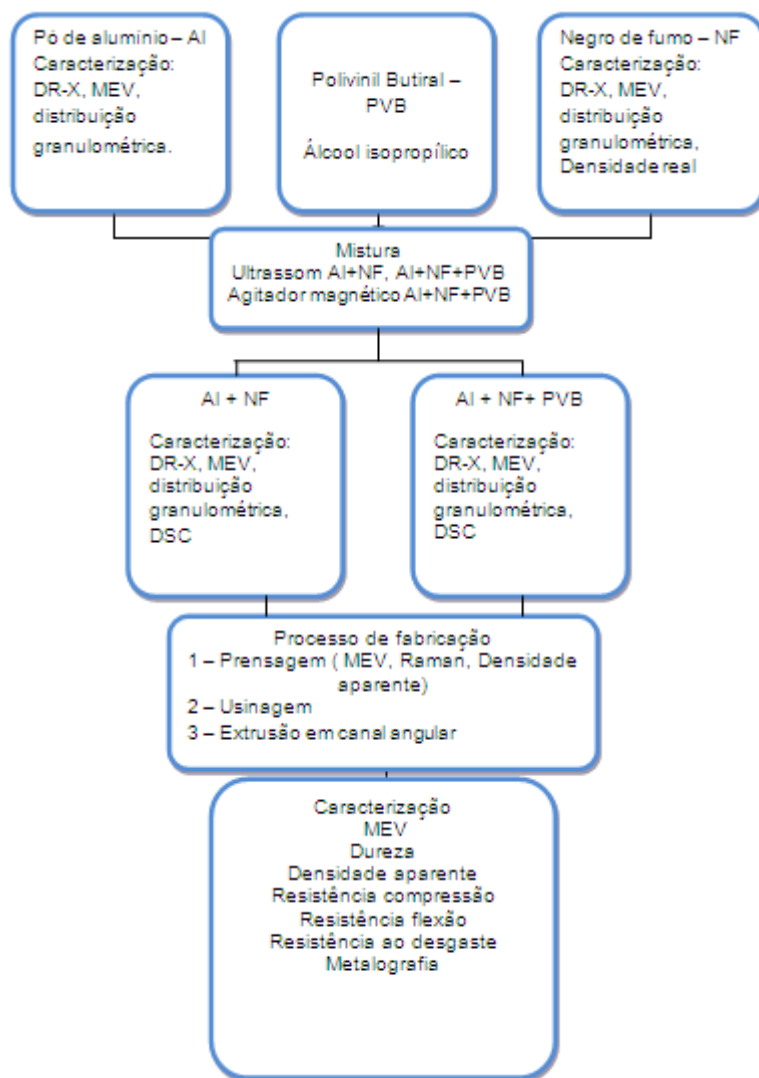
Fonte: Braivloski et AL 2011.

Estima-se que com a adição do negro de fumo em uma matriz de alumínio consegue-se obter um maior desempenho em resistência a flexão, torção e a tração com o alto teor de carbono, tendo ainda a possibilidade de resistência ao desgaste.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para o estudo das propriedades mecânicas e de processamento em canal angular de alumínio aditivado com negro de fumo, os pós e conseqüentemente as peças passaram por várias etapas. Envolveram a seleção e a caracterização das matérias-primas, o processamento e a caracterização da mistura do alumínio puro com o negro de fumo e o PVB. Foram utilizados três tipos de amostras Al puro, Al+ NF e Al + NF + PVB, conforme pode ser observado no fluxograma mostrado na Figura 8.

Figura 8 – Fluxograma das atividades



Fonte: Autor (2017).

4.1 MATERIAIS

O pó de alumínio que foi utilizado neste projeto foi doado pela Alcoa para outro trabalho já desenvolvido anteriormente. O produto tem pureza de 99,8%, o certificado de análises gerado pelo fornecedor constitui o Anexo A, no mesmo há informações sobre o tamanho das partículas do pó, 80,7% passante na malha 45 μm .

Foram utilizadas ainda as caracterizações que já haviam sido realizadas por Teixeira, 2015. O pó de alumínio caracterizado em um difratômetro de raio-x ((SHIMADZU, modelo XRD 6000, operando a 30 kV e 30 mA, com radiação de $\text{CuK}\alpha$, ângulo de varredura de 10° a $80^\circ 2\theta$, passo de $0,02^\circ$ e tempo de aquisição de 0,6 s) e via microscopia eletrônica de varredura (ZEISS, modelo EVO MA10). A densidade utilizada também foi àquela determinada por Teixeira, 2015 que efetuou a mesma utilizando a técnica de picnometria a hélio, em um equipamento QUANTACHROME, Ultrapyc 1200e V5.01 conectado a uma balança analítica SHIMADZU, modelo AUY 220, disponível no CERTEC.

O negro de fumo (carbon black), que foi utilizado nesse projeto é da marca ORION com diâmetro médio de $4,91\mu\text{m}$ e diâmetro a 50% de $3,68\mu\text{m}$. As demais especificações técnicas são mostradas no Anexo B.

A densidade real foi determinada utilizando uma balança marca Schimadzu modelo AUY 220, com precisão: de 0,0001g e os resultados dessa análise são mostrados no anexo C.

Utilizou-se o polivinil butiral (PVB), Butvar B-98 do Sigma, para facilitar a homogeneização entre o Al e o NF, a densidade real os resultados são mostrados no anexo D.

4.2 MISTURA DOS PÓS

4.2.1 Tratamento de dispersão e mistura

4.2.1.1 Compósito alumínio e negro de fumo

Para formar o compósito do pó de alumínio e negro de fumo, foi utilizado álcool isopropílico na quantidade de 100 mL, e utilizou-se 99% (em peso) de alumínio puro, 1% (em peso) de negro de fumo (NF). Foi utilizada a balança de precisão analítica Denver instrument APX 200, disponível no Laboratório de Fenômenos de Superfície e Tratamento Térmico (LAFEN) da UNESC.

A mistura foi realizada em um béquer com capacidade para 250 ml.

Visando aumentar a dispersão dos aglomerados de NF na matriz de alumínio, esta mistura foi exposta ao ultrassom (ultronique modelo QR500) por 5min, com frequência 20 kHz, e 80 % da potência do equipamento que é 300 W. Para não acontecer um superaquecimento do álcool isopropílico o conjunto foi resfriado utilizando água com gelo na base do copo de bequer.

Após a mistura ficar homogênea o composto foi dividido e inserido em outros recipientes de vidro medindo 75X10 mm, conforme figura 09, para diminuir o tempo na estufa (biopar modelo S 22–SD) que permaneceu à temperatura de 80°C por aproximadamente 2h, com o objetivo de evaporar completamente o álcool isopropílico.

Na sequência após a evaporação de todo álcool isopropílico o compósito foi raspado do recipiente e novamente misturado conforme pode ser visualizado na figura 09. Procurou-se sempre dispersar o NF para não comprometer a qualidade do material compósito.

Figura 09 - Pó do Compósito AL/NF após estufa



Fonte: Autor (2016).

No desenvolvimento do composto pó de alumínio e negro de fumo houve formação de uma região não homogênea. Entretanto, na sequência, a mistura foi desagregada em almofariz de porcelana e colocada em um recipiente único.

Não se encontrou estudo sistemático relatado até o momento que investiga os vários fatores que influenciam a adição de negro de fumo em pó de alumínio com este acontecimento.

4.2.1.2 Composto Al+NF+PVB

Para formar o compósito do pó de alumínio, negro de fumo e polivinil butiral, utilizou-se para a mistura de agitação o ultrassom descrito no item 4.2.1.1 utilizando os mesmos parâmetros e ainda um agitador magnético da marca Fisaton a temperatura ambiente.

O negro de fumo foi adicionado a 300 mL de etanol em um copo de bquer de 600 mL, o qual foi então colocado em banho com ultrassom, por cinco minutos com os mesmos parâmetros descritos no item 4.2.1.1. Posteriormente a solução foi agitada por 4 h em um agitador magnético marca Fisatom, com agitação vigorosa à temperatura ambiente.

Enquanto isso, 0,5 g de polivinilbutiral (PVB) foi dissolvido em 300 mL de etanol e depois 99,5 g de pó de Al foi adicionado na suspensão transparente de PVB-etanol produzida. Após utilizando o agitador magnético Fisaton a mistura Al-PVB-etanol foi agitada de forma vigorosa durante 2 h.

Em seguida, a suspensão de Al-etanol revestida com PVB de 300 mL, tal como preparada, foi transferida na solução de NF-etanol de 300 mL e agitou-se por mais 4 h para que ocorresse uma dispersão homogênea do NF na matriz Al-PVB.

A mistura foi colocada em um único frasco de vidro e deixada em uma estufa de secagem (descrita no item 4.2.1.1) a 80°C durante 12 h. Na sequência a mistura foi desagregada em almofariz de porcelana e colocada em um recipiente único, conseguindo assim uma mistura homogênea, conforme foi descrito por Peng e Chang, 2015.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS

4.3.1 Pesagem

Para a pesagem dos pós foi utilizada uma balança de precisão marca Schimadzu modelo AUY 220, com precisão de: 0,0001g, temperatura de 19°C.

4.3.2 Difração de raios -x (DRX)

As matérias primas e as misturas foram caracterizadas quanto a fases cristalinas utilizando-se um difratômetro de raios - x SHIMADZU, modelo XRD 6000, operando a 35 kV e 35 mA, com radiação de $\text{CuK}\alpha$, ângulo de varredura de 3° a $80^\circ 2\theta$, passo de $0,02^\circ$ e tempo de aquisição de 0,6 s.

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As matérias-primas e as misturas foram caracterizadas quanto à morfologia, tamanho e forma das partículas dos pós (NF puro, Al+NF e Al+NF+PVB). Esta análise foi realizada utilizando equipamento ZEISS, modelo EVO MA10, do Laboratório CERTEC - IPARQUE.

4.3.4 Densidade Real

Densidade real foi realizada no pó de PVB e no pó do NF. Utilizou-se a técnica de picnometria a hélio, balança analítica (SHIMADZU, modelo AUY 220, disponível no CERTEC) com o aparato necessário para realização.

4.3.5 Calorimetria diferencial exploratória e termogravimetria (DSC-TG)

Utilizou-se um calorímetro de marca TA Instruments SDT Q600 do Laboratório CERTEC - IPARQUE. Para as análises térmicas das matérias-primas e das misturas foi utilizada atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, e temperatura máxima de 500°C .

4.3.6 Distribuição de tamanho de partícula

Para análise do tamanho de partícula das matérias-primas e misturas utilizou-se o equipamento CILAS 1064 com faixa de distribuição granulométrica $0,04\ \mu\text{m}$ a $500\ \mu\text{m}$ do IDT-IPARQUE, utilizando água como fluido dispersante.

4.4 CONFORMAÇÃO MECÂNICA DOS COMPOSTOS

4.4.1 Compactação das amostras

O pó do Al puro e as misturas de Al+NF e Al+NF+PVB foram inseridas individualmente em uma matriz metálica produzida para este projeto conforme mostradas figura 10 (detalhes estão descritos no anexo E). Foram utilizados em torno de 6,896 g de material em cada prensagem (compactação). Para que o pó não aderisse às paredes internas do molde, as mesmas foram recobertas com uma fina camada de desmoldante à base de estearato de zinco marca Sigma-Aldrich. Salienta-se que é uma operação que apresenta um grau de dificuldade relativamente elevado, quando comparado com outros processos de fabricação de materiais metálicos.

Figura 10 - Matriz metálica e preenchimento da matriz com o pó



Fonte: Autor (2017).

Após a compactação dos pós, obteve-se uma amostra com forma retangular e um tarugo prismático, que será usada na matriz conforme anexo F. O projeto com as dimensões do molde de compactação uniaxial. O molde e os punções utilizados foram fabricados na UNESC no laboratório de usinagem. O material utilizado para confecção do molde e do punção foi o aço AISID6.

Para compactação utilizou-se uma máquina universal de tração/compressão (EMIC, modelo DL10000), do Laboratório de Ensaio Mecânicos da UNESC - IPARQUE. O ensaio foi realizado à temperatura ambiente.

Foi usada a velocidade de compactação de 1,0 mm/min e a tensão máxima de compactação utilizada foi igual a 250 MPa. Como esta matriz foi feita para este trabalho não houve problemas com a aderência do Al nas paredes da matriz. A figura 11 mostra a montagem / desmontagem da matriz.

Figura 11 - Material compactado sendo retirado da matriz



Fonte: Autor (2017).

Compactou-se aproximadamente 12 amostras com seção de (5,70 x 5,03 mm) e altura em torno de 90 mm

Estas peças foram fresadas, em uma fresadora marca Timemaster, modelo 3KUME, com velocidade 1000 RPM e avanço de 2 m/min para obter as medidas, (4,70 x 4,70 mm) e altura em torno 22 mm com menor tempo e maior qualidade no processo.

4.4.2 Processamento de extrusão em canal angular

O ECAP (Equal Channel Angular Pression) consiste num processo de deformação plástica severa onde um sólido é sujeito a um esforço de corte ao passar pela região de intersecção de dois canais. O conjunto dos dispositivos existentes oferece um leque de parâmetros de processamento do ECAP, a saber: o ângulo de intersecção entre canais, a temperatura, a sequência e o número de passagens (PEREIRA, 2013).

Todas as amostras foram inseridas em uma matriz de extrusão conforme projeto apresentado no anexo F, e extrudadas a frio em uma prensa hidráulica (máquina universal para ensaios mecânicos de tração) modelo EMIC 23-100, eletromecânica, microprocessada, marca INSTRON/EMIC.

Para a utilização de processo de extrusão em canal angular (ECAP), foram utilizados 3 tipos de compostos diferentes (Al; Al+NF; Al+NF+PVB) utilizando como base as rotas descritas anteriormente no item 3.5.3 e mostradas na figura 4.

Com base na dissertação Texeira foi utilizado três tipos de rota, para cada tipo de composto aplicou-se uma rota de processamento onde a rota A não teve ângulo de rotação (passando duas vezes com ângulo 0°). Na rota B passou-se uma vez com ângulo 0° e a seguir rotacionou-se com ângulo de 90° passou-se novamente. Na rota C passou uma vez com ângulo zero e a seguir passou-se novamente rotacionando com ângulo de 180° . O número total de amostras em cada condição (rota) foram três conforme está descrito na tabela 4.

Tabela 4 - Descrição dos tipos de material, das rotas de extrusão e quantidade de peças fabricadas.

Fatores	Rotas		
	A- 0°	B- 90°	C- 180°
Al puro	3	3	3
Al NF	3	3	3
Al NF PVB	3	3	3

Fonte: Autor (2016).

O molde de extrusão do canal angular que foi utilizado foi o mesmo empregado por Teixeira, 2015. O mesmo foi fabricado em aço ferramenta para trabalho a frio AISI/SAE D6 temperado em óleo e revenido três vezes a 250°C conforme mostrado no anexo F. No projeto foi utilizado um dos métodos mais empregados que é uma só ferramenta com o ângulo do canal Φ de 90° , ângulo externo Ψ de 30° e razão de extrusão de 1:1.

Foi utilizada uma ferramenta de extrusão quadrada que dissipa o atrito e diminui a deformação plástica severa (DPS), quando comparada à uma matriz retangular.

Para conseguir uma lubrificação adequada foi necessário utilizar um lubrificante chamado molikote entre o material e a matriz.

No primeiro passe percebeu-se necessidade de utilizar uma contrapressão, pois ocorreram curvas de carregamento durante o deslocamento no processamento por ECA, ou seja, a peça apresentou sinais de cisalhamento com ângulo de 45°. Essa contra pressão é um equipamento com duas molas usado na saída do canal angular com objetivo de pressionar a peça aumentando a pressão de extrusão conforme Teixeira, 2015.

Para Lapovok (2005), a aplicação de uma contrapressão (ECA-CP) é um excelente caminho para contornar este problema, pois, aumenta a uniformidade da distribuição de tensão-deformação da amostra e eleva a pressão hidrostática do sistema, contribuindo para prevenção de fraturas.

Isso ocorre na ferramenta de extrusão por influência do atrito que carrega e descarrega de forma descontínua menor ângulo, que é semelhante às idealizadas durante o processamento em ECA, conforme (SEGAL, 2004).

Estes sinais são considerados defeitos são encontrados normalmente em materiais com resistência elevada e/ou processados em temperatura ambiente. Lapovok et al.(2008).

Na extrusão do canal angular foi usada uma pressão máxima 1.795kg/cm², com um avanço de um mm/ min.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS MECANICAMENTE CONFORMADAS

As amostras prensadas e processadas em canal angular foram caracterizadas utilizando-se as metodologias descritas nos tópicos a seguir.

4.5.1 Amostras Prensadas

4.5.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a análise das amostras prensadas utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura descrito no item 4.3.3. As amostras foram

lixadas com lixas (lixadeira-politriz Fortel) com a sequência de lixas de 100, 200, 300, 400, 500, 600, 1200, 2000 mesh e polidas com suspensão de Al_2O_3 (TECLAGO) de $1\mu\text{m}$, fez-se a avaliação do tamanho e o formato do grão.

4.5.1.2 Espectroscopia Raman

A Espectroscopia Raman foi realizada no material $\text{Al}+\text{NF}+\text{PVB}$ compactado, para caracterizar a estrutura cristalina, ligando à natureza dos constituintes. Utilizou-se equipamento Raman Ranishaw In Via com Laser de argônio de $514,5\text{ nm}$. As aquisições foram feitas com 10 segundos de tempo de exposição e 3 acumulações por espectro. O equipamento utilizado está no LABMAT-UFSC.

4.5.2 Amostras processadas em canal angular

4.5.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para a análise das amostras prensadas utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura descrito no item 4.3.3. As amostras foram lixadas e polidas, se fez a avaliação do tamanho e o formato do grão.

4.5.2.2 Microdureza

Mediu-se a dureza Vickers (HV) por microindentação. Para tal utilizou-se um microdurômetro da marca Buehler, modelo Micromet 2001, (Laboratório de ensaios mecânicos – UNESC- IPARQUE) com carga de 50g, aplicada por 15s. Os resultados apresentados são baseados em 12 medidas igualmente espaçadas a cada 0,5 mm na horizontal em cada corpo de prova.

4.5.2.3 Densidade Aparente

Mediu-se a densidade aparente utilizando-se a técnica de picnometria a hélio, balança analítica (SHIMADZU, modelo AUY 220, disponível no CERTEC) com o aparato necessário para realização e a temperatura ambiente era de 21°C .

4.5.2.4 Resistência à Compressão

Para fazer o ensaio de compressão, as peças foram cortadas em ISOMET modelo 1000 precision – marca BUEHLER, rotação 500 rpm, carga 50g, conforme está descrito na norma ASTM E9. Os corpos de prova foram ensaiados com aproximadamente as mesmas dimensões finais de processamento (4,7 x 4,7 x 3,76 mm³). O ensaio foi realizado na máquina universal de tração/compressão (EMIC, DL10000). A velocidade de avanço foi de 1 mm/min.

4.5.2.5 Resistência à Flexão

O ensaio de flexão a três pontos, foi realizado segundo a norma ASTM E 855 (1998), no Laboratório de ensaios mecânicos da UNESC – IPARQUE, na máquina universal de tração/compressão (EMIC, DL10000), utilizando as mesmas dimensões finais de processamento (4,7 x 4,7 x 22mm³). A distância entre os apoios foi de 16 mm, e velocidade do ensaio igual a 1,0 mm/min.

4.5.2.6 Resistência ao Desgaste

A resistência ao desgaste foi realizada através do ensaio pino sobre disco. O material do disco balcão foi de aço 1045 temperado em água e retificado, altura de 10 mm e diâmetro de 50 mm, os pinos foram usados os materiais já extrudados, Al puro, Al+NF e Al+NF+PVB a dureza dos pinos conforme figura 32. Antes do teste, os pinos e a superfície do disco foram limpos com acetona. Todos os testes foram realizados utilizando os compósitos processados em canal angular como pinos.

A distância de deslizamento foi de 3600 m foi empregada, com velocidades de deslizamento 0,5 m/s e raio de 15 mm. A quantidade de rotações foi de 38.197 voltas com velocidade 318,3 rpm.

Após cada teste, o disco frontal do espécime e contador foi limpo com solventes orgânicos para remover vestígios de compósito. O coeficiente de atrito foi determinado a partir da carga normal aplicada e a carga tangencial 1 Kg, obtidos a partir dos medidores de tensão. Cada teste foi repetido três vezes, e os resultados médios foram tomados.

O equipamento utilizado pertence ao LAFEN-UNESC-IPARQUE.

4.5.2.7 Metalografia

Para os ensaios metalográficos, as peças foram cortadas em uma ISOMET modelo 1000 precision – marca BUEHLER, rotação de 500 RPM, carga de 50g, com medidas de (4,7 x4,7 x7 mm³). As amostras foram embutidas em resina de poliéster, lixadas (lixadeira-politriz Fortel) com a sequência de lixas de 100, 200, 300, 400, 500, 600, 1200, 2000 mesh e polidas com suspensão de Al₂O₃ (TECLAGO) de 1µm.

A microestrutura foi revelada com o reagente de Tuckers feito no LAB - IPARQUE– composição 15 mL de ácido fluorídrico concentrado, 45 mL de ácido clorídrico, 15 mL de ácido nítrico concentrado, 25 mL de água destilada. O tempo de ataque foi de 5 a 10 segundos e o ataque foi realizado por imersão a frio, no qual se revelou as linhas de deformação. A preparação metalográfica foi realizada no Laboratório de metalografia - IPARQUE.

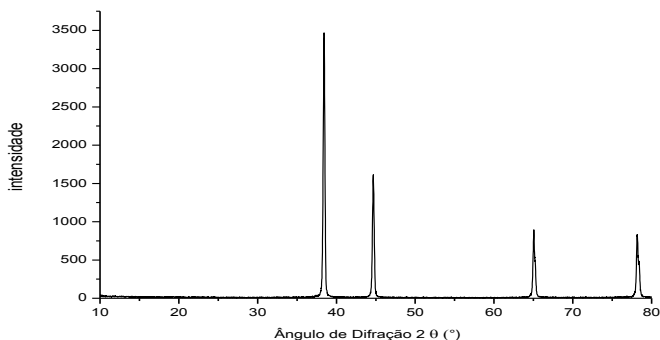
Para análise micrográfica utilizou-se microscópio óptico Olympus (mod. BX41RF/LED) com câmera digital acoplada.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ALUMÍNIO

Na figura 12 podem ser observadas as fases cristalinas do pó de alumínio. Os picos presentes correspondem à estrutura CFC do alumínio (Card: 4-0787). A análise química do pó conforme anexo A, indicou a presença de silício e ferro como contaminações apresentando teores de 0,08% e 0,13% em massa, respectivamente. Estes elementos não foram detectados na difração de raios-x devido ao baixo teor, estando presentes na amostra possivelmente como solução sólida.

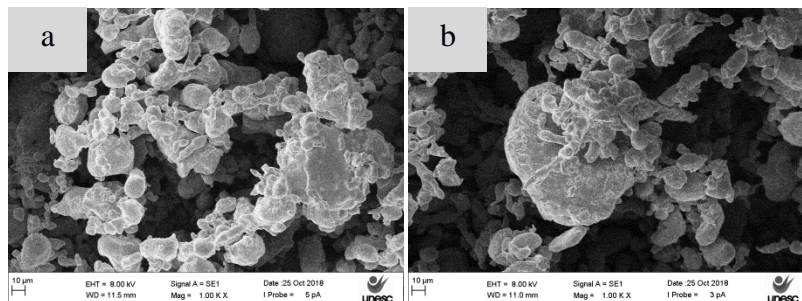
Figura 12 - Difratoograma de raios-X do pó de alumínio Alcoa 101.



Fonte: Autor (2017).

Para analisar a forma e aspecto das partículas de Al e compará-las posteriormente foi realizada uma microscopia eletrônica de varredura (MEV), conforme mostrado na figura 13. Pode ser observado o aspecto irregular das partículas variando em uma larga faixa de tamanho. As partículas possuem aspecto alongado, tendo as bordas na sua maior parte arredondadas. Determinou-se que o tamanho médio da partícula do pó de alumínio foi de 34,8µm. A densidade real do pó de alumínio foi de 2,70 g/cm³.

Figura 13 - MEV do pó de alumínio (a) 1.000x (b) 2.000x



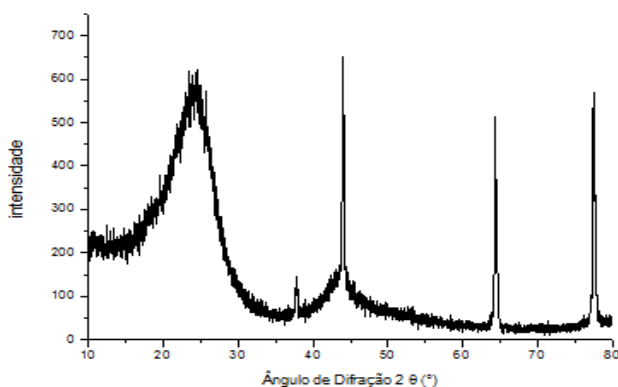
Fonte: Autor (2017).

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO NEGRO DE FUMO

O negro de fumo utilizado nesse projeto é da marca ORION as especificações técnicas estão descritas no anexo B, e a densidade real é de 2,5728g/cm³.

A figura 14 apresenta o resultado da difração de raios-x. Observa-se que as fases cristalinas presentes, correspondem ao carbono, estando de acordo com o cartão JCPDS número 41-1487. A presença de um pico bastante alargado indica a existência de material amorfo ou com baixa cristalinidade.

Figura 14 - Difratograma de raios-x do negro de fumo.

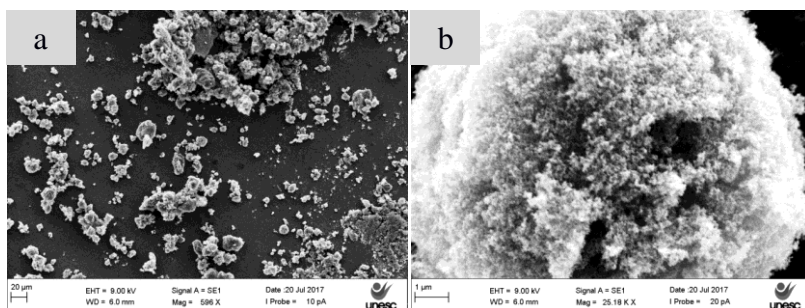


Fonte: Autor (2017).

O negro de fumo utilizado neste trabalho possui tamanho de partícula média com diâmetro médio de $4,91\mu\text{m}$ e diâmetro 50% de $3,68\mu\text{m}$. A Figura 15, (a) e (b), mostra duas imagens obtidas no MEV.

Observando a figura 15 (a) constata-se que parte das partículas está aglomerada mas a grande maioria está bem dispersa, estrutura típica de grafite amorfo, tem uma granulometria alta por ter muitas partículas acima de $20\mu\text{m}$. Observa-se ainda que no lado direito da amostra na faixa de 500 nanômetros e lado esquerdo da figura uma faixa de $20\mu\text{m}$, uma larga faixa de distribuição nos tamanhos. Na figura 15 (b), visualizamos o formato arredondado com grande porosidade na superfície, conforme a escala de $1\mu\text{m}$ o que resulta em uma grande área superficial, aumenta a fluidez lubrificando a parede do molde na extrusão em canal angular.

Figura 15 - (a) e (b) Imagens MEV do negro de fumo utilizado

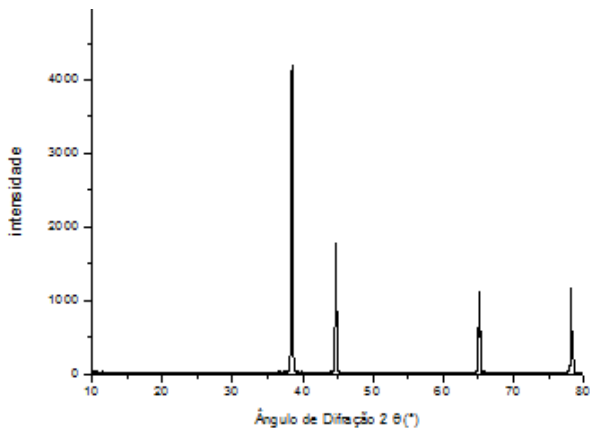


Fonte: Autor (2017).

5.2.1 Caracterização do compósito Al+NF em pó

A difração obtida para a mistura Al+NF repete os picos apresentados para o alumínio puro. Isso acontece porque o NF está presente na mistura em pequena quantidade (1%) em massa e possui baixa cristalinidade, pois na difração apresentou uma região com características amorfas. Pode ser observado na figura a baixo ângulo de 2θ que aparecem pequenos picos que correspondem ao NF, mas ficam em segundo plano quando comparados aos picos do alumínio metálico.

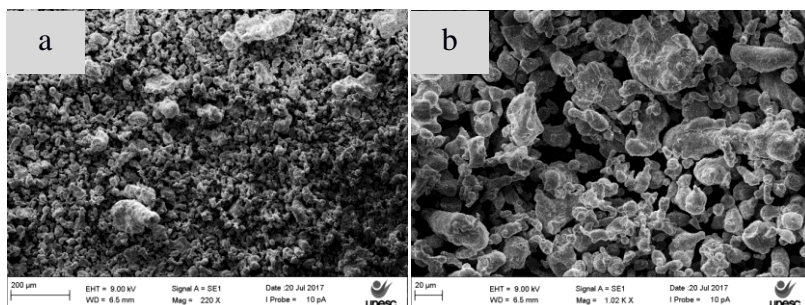
Figura 16 - Difratoograma de raios-x do alumínio e negro fumo em pó.



Fonte: Autor (2017).

Nas imagens do MEV, figuras 17 (a) e (b) se apresenta a mistura do pó de alumínio e negro de fumo. Pode-se verificar que ocorre uma distribuição de partículas bastante irregular o negro de fumo não está aparecendo de forma individual isso significa que o NF não ficou bem distribuído nas superfícies das partículas do alumínio podendo inclusive estar segregado na amostra. Esse fato ficou mais evidenciado durante a secagem do material, pois o NF se aglomerou na superfície do pó de alumínio, ocorrendo clara separação por densidade. Observou-se essa tendência a separação das partículas por densidade, apresentando clara dificuldade de realizar mistura homogênea.

Figura 17 - MEV da (a) e (b) mistura pó de alumínio e negro de fumo Al+NF

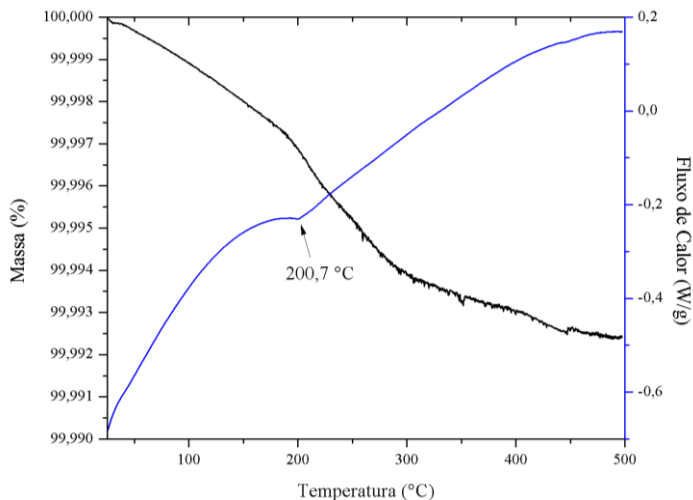


Fonte: Autor (2017).

A distribuição granulométrica do composto dos pós de alumínio e negro de fumo apresenta o diâmetro médio de 27,10 µm na faixa de 0,04 µm – 500,00 µm. Quando comparado ao diâmetro médio das partículas de Al 34,8 µm e do negro de fumo 4,91µm se observa que o diâmetro médio do composto apresenta um valor menor que o diâmetro médio do Al puro e muitas vezes maior que o valor apresentado pelo NF. Observa-se que o mesmo não segue as regras de adição dos materiais compostos, provavelmente pela diferença de tamanho de partículas.

Já na análise térmica o perfil de TG evidencia a perda de massa, porém não muito significativo o que era esperado, pois foi acrescentada pequena quantidade de NF ao alumínio (1%) em massa. O DSC evidencia um pico endotérmico na temperatura 200,7 °C. Esse pico parece estar relacionado com o evento de perda de massa observado no TG, que inicia em torno de 180°C. Entretanto, não foi encontrado nada similar na literatura que se pudesse referenciar. Como será visto nos demais estudos térmicos este evento se repete.

Figura 18 - Curvas de DSC das amostras do pó Al+NF.



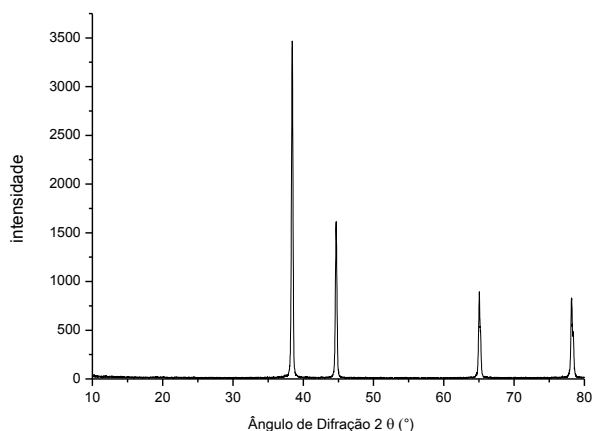
Fonte: Autor (2017).

5.2.2 Caracterização do compósito Al+NF+PVB em pó

Quando se coloca PVB na composição espera-se a superfície das partículas de Al são uniformemente cobertas por uma camada fina de moléculas de PVB, que servem para reduzir a tensão superficial de Al e ajudar na fixação das partículas do NF sobre as partículas de Al conforme (Peng e Chang, 2015).

Quando se observa o difratograma de raios-x na figura 19 percebe-se que o mesmo apresenta de forma mais evidenciada os picos do alumínio puro sendo que a difração foi realizada utilizando o mesmo equipamento com todas as condições idênticas. Embora as fases relativas ao carbono, fossem esperadas, como o teor é muito baixo, esta fase não foi identificada. Vale salientar que os picos referentes ao NF puro não foram observados na figura 19, pois não apresentam as fases do carbono, ficando as fases identificadas restritas ao cartão JCPDS 4-0787 que é do alumínio puro.

Figura 19 - Difratoograma de raios-x do alumínio, negro de fumo e PVB em pó.

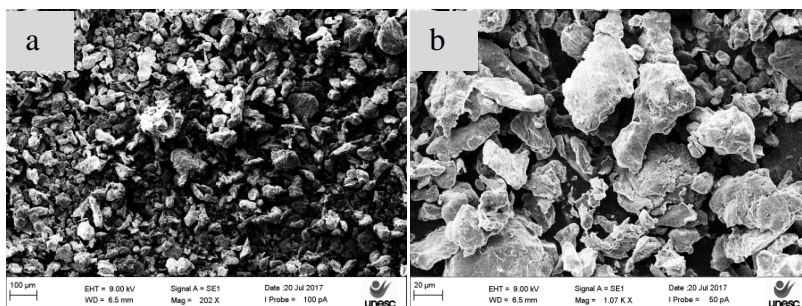


Fonte: Autor (2017).

A figura 20 mostra o resultado da caracterização realizada com o MEV da liga do pó de alumínio, negro de fumo e Polivinil butiral. Na análise de figura 20 (a) na liga o formato das partículas se modificou antes no formato arredondado e com a adição do PVB a amostra ficou mais pontiaguda.

Com a adição do PVB que é uma fase orgânica aumentou a fluidez da amostra, ou seja, diminuiu a viscosidade e facilitou o processo de extrusão em canal angular. Entretanto, ao ser realizada a mistura, diferentemente do que se observou no composto sem a presença do PVB nesta mistura não se observou uma segregação do NF no Al.

Figura 20 - MEV do (a) e (b) mistura pó de alumínio, negro de fumo e polivinil butiral Al+NF+PVB.

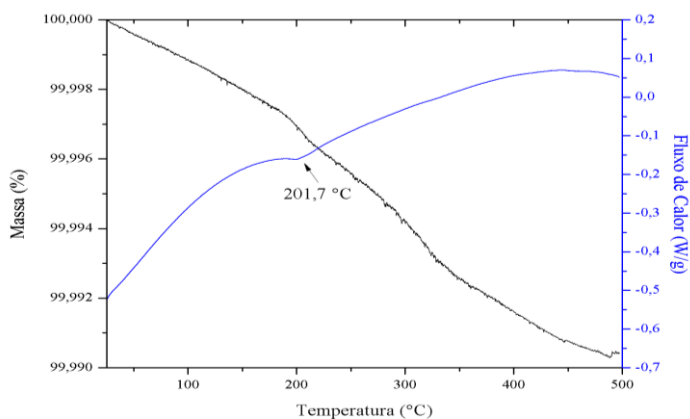


Fonte: Autor (2017).

O ensaio de granulometria apontou um valor médio de 28,93 µm. Comparado ao composto onde o PVB não está presente, pode-se perceber que o mesmo resultou em um tamanho um pouco maior, levando a concluir que as partículas de PVB ficaram aderidas à superfície do Al.

Os perfis de DSC da amostra do pó Al+NF+PVB é quase idêntico, ao que se observou na mistura sem o PVB. Observa-se na figura 21, que o pico deslocou-se levemente da temperatura 200,7 para 201,7 °C mantendo-se as condições da análise.

Figura 21 - Curvas de DSC da amostra do pó Al+NF+PVB.



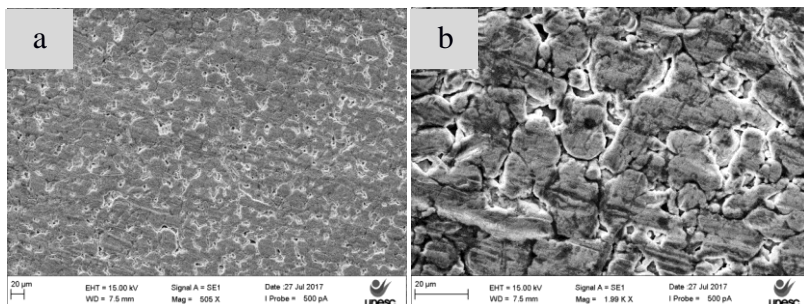
Fonte: autor (2017).

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS COMPACTADOS

5.3.1 Caracterização do Al puro compactado

Na figura 22 observa-se o resultado das análises feitas por MEV do alumínio puro compactado, sem extrusão, apresentou alta porosidade e grãos achatados, que ocorreu devido à deformação por pressão do punção na matriz.

Figura 22 - MEV do pó de alumínio puro compactado

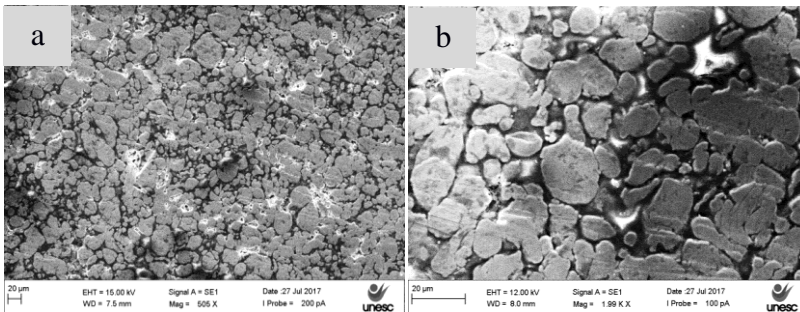


Fonte: Autor (2017).

5.3.2 Caracterização do compósito Al + NF compactado

As figuras 23 apresentam os resultados da análise por MEV do composto do pó de alumínio e negro de fumo compactado. Pode-se observar na figura que as partículas de NF não estão aglomeradas (estão dispersas). Novamente pode ser observado que as partículas sofreram deformação pela pressão de compactação.

Figura 23 - MEV (a) 500, (b) 2.000 do alumínio e negro de fumo, compactado.

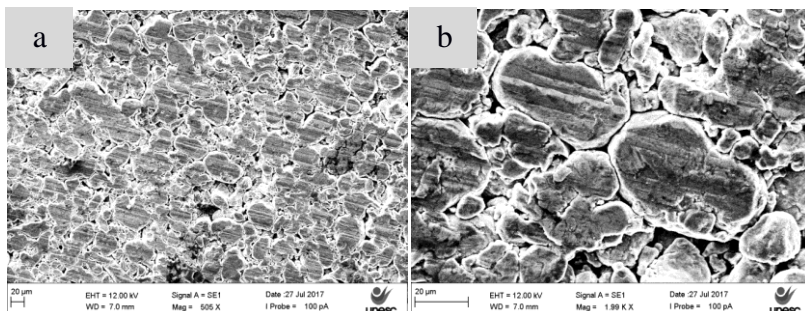


Fonte: Autor (2017).

5.3.3 Caracterização do compósito Al + NF + PVB compactado

As imagens do MEV que compõe a figura 24 são do compósito de alumínio, negro de fumo e polivinil butiral compactado. É possível observar os grãos de alumínio com borda arredondadas e tamanhas distintos, além de acentuada deformação por pressão de compactação.

Figura 24 - MEV do (a) 500x e (b) 2.000x alumínio e negro de fumo e polivinil butiral compactado.

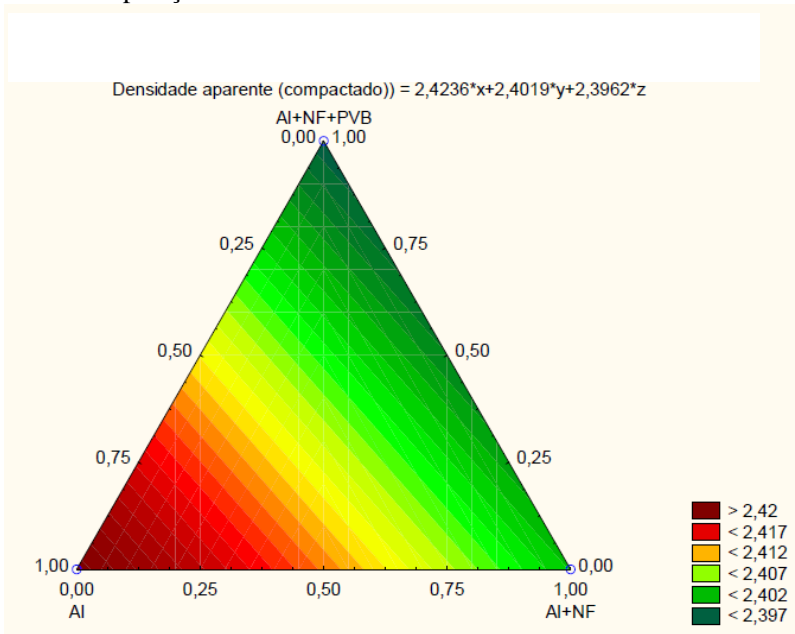


Fonte: Autor (2017).

5.3.4 Densidade aparente dos materiais compactados

O resultado da densidade aparente das amostras compactadas sem extrusão pode ser observada na figura 25. Percebe-se, que o Al puro é o mais denso em relação aos dois compósitos, pois para o compósito a adição do NF em (1% em massa) o valor da densidade diminuiu, pois a densidade real do NF é de $2,5728 \text{ g/cm}^3$, portanto mais baixa do que a do alumínio que é $2,706 \text{ g/cm}^3$. O compósito Al+NF+PVB apresentou densidade aparente ainda mais baixa, pois o PVB que está presente com (0,5% em massa), é um polímero, com densidade real de $1,4177 \text{ g/cm}^3$.

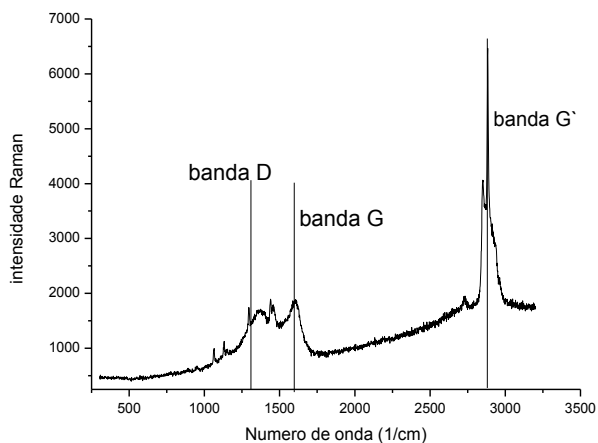
Figura 25 - Densidade aparente das amostras compactadas de acordo com a composição dos materiais



Fonte: Autor (2017).

A figura 26 mostra o espectro Raman do Al+NF+PVB compactado. Aparentemente apresentou três picos fortes nos espectros, nomeadamente a banda D, banda G e a banda G.

Figura 26 - Espectros Raman do compósito Al+NF+PVB



Fonte: Autor, 2017.

O surgimento do pico em torno de 1335 cm^{-1} é devido à vibração do carbono com átomos que apresentam estrutura desordenada (carbono amorfo) que é chamado de banda D (J. Ado, 2008). Já a banda G em 1570 cm^{-1} representa a vibração de átomos de carbono grafite (M.S Dresselhaus, 2005). E a banda G também relacionada a desordem ou defeitos na estrutura e a conhecida banda da segunda ordem 2700 cm^{-1} é a banda significativamente utilizada para a identificação do grafite (J. Ado, 2008).

Assim, o aumento do dano na estrutura levará o aumento da banda D. A figura 26 mostra o perfil do espectro Raman do compósito produzido uma estrutura microtubular. Além disso, a mudança de estrutura representa a intensidade de pico da banda D e banda G respectivamente.

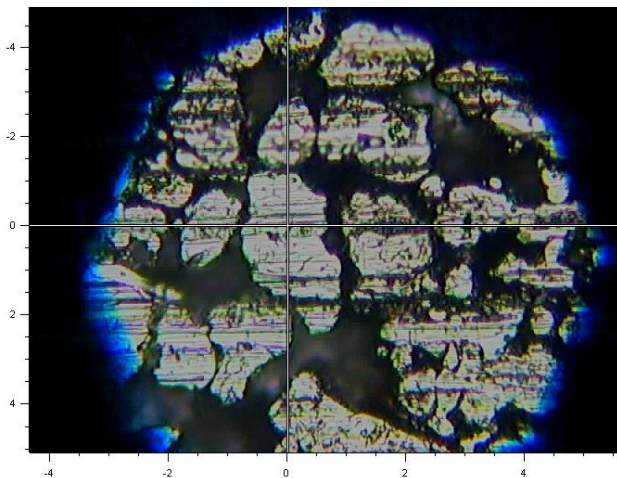
Se os defeitos não aumentarem, a intensidade do pico da banda D aumentará, portanto, o D/G aumenta. Os espectros de Raman indicaram que nenhum defeito adicional foi introduzido pelo método de processamento com base na relação D/G similar antes e depois da mistura, o que significa que a estrutura Al+NF+PVB é preservada após o processamento com a ultra-sonicação e agitação magnética, pois não se introduziu impacto direto de alta energia.

Na matriz de alumínio o ligeiro aumento de D / G pode ser devido à colisão entre os materiais. Além disso, o motivo do alargamento do pico Raman é devido a fixação de moléculas de PVB na superfície de ambas as partículas de NF e as de alumínio.

Os vínculos no PVB, especialmente carbono-carbono produziria alguns sinais e causaria algum ruído para os espectros Raman. Além disso, o grau de polimerização e o comprimento de cada molécula de PVB são diferentes, o que leva à diferença deles.

Na figura 27 observa-se que entre as partículas há certa quantidade de NF e porosidade. Nessa região da amostra foi realizada a espectroscopia Raman.

Figura 27 - Imagem do espectro Raman Al+NF+PVB, compactado



Fonte: Autor (2017).

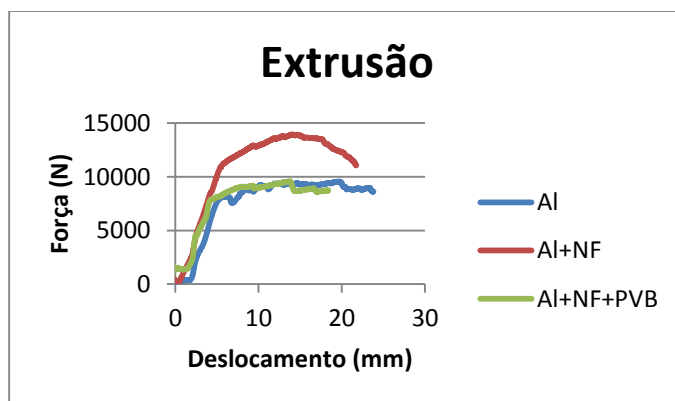
5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS EXTRUDADOS EM CANAL ANGULAR

5.4.1 Estudo da força X deslocamento no processo de extrusão

A extrusão com contra pressão foi o método usado por Teixeira, 2015 e utilizou-se o mesmo mecanismo nesse projeto. Analisando o resultado gráfico apresentado na figura 28 da força versus deslocamento

observa-se que a deformação para os três materiais cresce com o aumento da força. Para o Al puro, a força atinge um valor máximo de 9.800 N e depois estabiliza nesse patamar independente do aumento da força. Para a mistura Al+NF a deformação atinge um valor máximo de deformação próximo a 14.000 N e depois permanece constante. Já para o composto Al + NF + PVB a força apresentou uma curva bem parecida com a do alumínio puro tendo o valor máximo de força 9.700 N, sendo menor que para os outros materiais. Essa característica pode se traduzir em ganhos se a extrusão for para escala industrial, pois com menor força exigida o consumo de energia será menor e o desgaste de ferramental será menor.

Figura 28 - Curvas força versus deslocamento geradas durante o processamento em ECA do Al, Al+NF e Al+NF+PVB



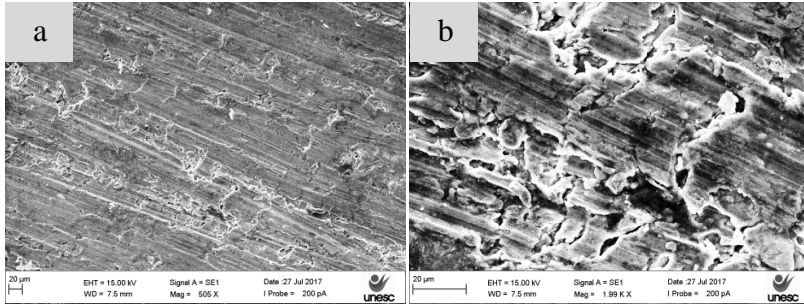
Fonte: Autor (2017).

5.4.2 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura dos compostos extrudados

As imagens que serão mostradas na figura 29, nas análises dos três compostos foram obtidas na condição o primeiro passe realizado a 0° e o segundo passe a 90°. Observa-se nas micrografias que houve uma substancial diminuição da porosidade quando comparado com a amostra de Al puro somente compactado. Observa-se ainda que as partículas do

pó de alumínio estão deformadas no sentido longitudinal em que a extrusão foi realizada.

Figura 29 - Imagens MEV do alumínio puro com 2 passes em ECAP, aumento de (a) 500x, (b) 2.000x

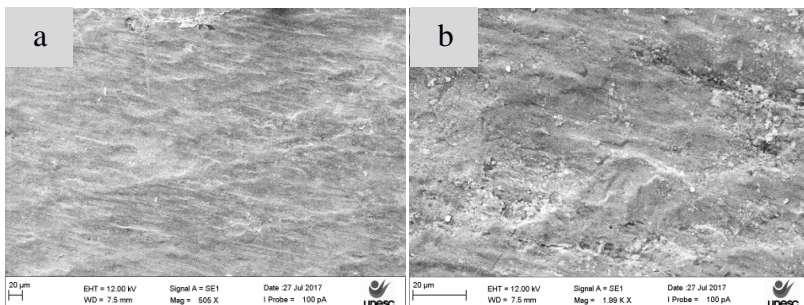


Fonte: Autor (2017).

A figura 30 - mostra as imagens do MEV do pó Al+NF. Observa-se baixa porosidade, e não se observa microtrincas que foram encontradas no alumínio puro.

Além disso, é possível verificar alguns pontos escuros no qual se atribui maior concentração de negro de fumo nesses locais.

Figura 30 - MEV DO PÓ AL+NF, aumento de (a) 500x, (b) 2.000x

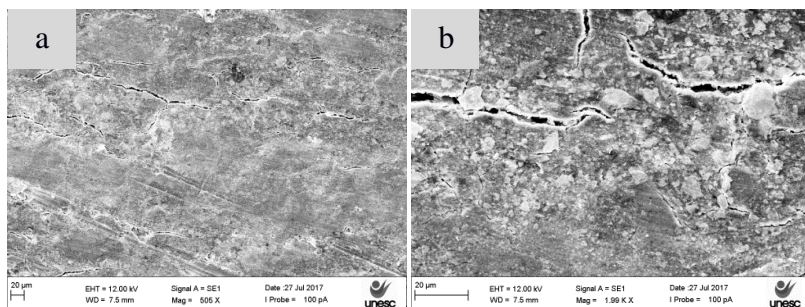


Fonte: Autor (2017).

As imagens do MEV que compõe a figura 31, são do composto Al + NF + PVB. Na referida figura pode-se observar alguns defeitos (microtrincas) que podem ter ocorrido devido a adição do polímero

PVB. Pela característica do NF ser material frágil quando passa por deformação severa pode ter influenciado no surgimento das microtrincas.

Figura 31 - MEV do AL+NF+PVB, usando aumentos de (a) 500x, (b) 2.000x.

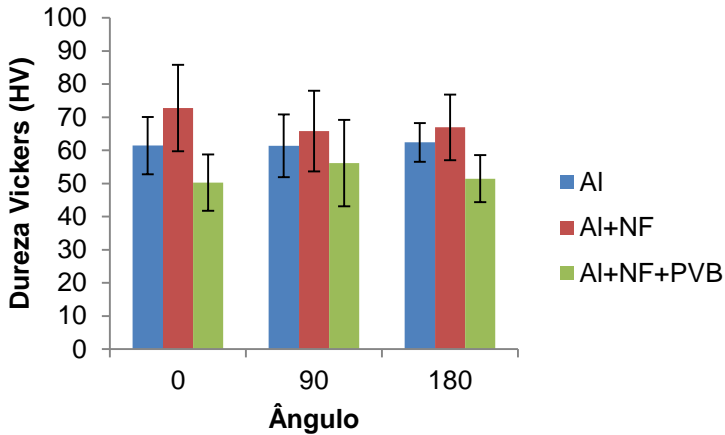


Fonte: Autor (2017).

5.4.3 Medidas de microdureza dos compostos extrudados

A microdureza dos compostos foi avaliada utilizando o teste de microdureza Vickers. A figura 31 mostra o comportamento das amostras quanto à microdureza. Os resultados apresentados foram realizados nas rotas com ângulo de 0° , 90° e 180° . Analisando o gráfico a baixo podemos observa-se que a amostra Al+NF aumentou relativamente a resistência devido a presença do carbono, já para adição amostra Al+NF+PVB diminuiu em relação ao Al puro. Comparando os três ângulos de extrusão pode se dizer que o Al puro não apresentou diferença considerável, já no ângulo 0° . O Al+NF apresentou maior dureza em relação aos demais ângulos. Por outro lado para Al+NF+PVB observou-se uma diferença muito pequena da dureza em relação aos três ângulos apresentados e pode-se considerar que são estatisticamente iguais.

Figura 32 - Microdureza das misturas extrudadas nos ângulos de 0°, 90° e 180° processamento por ECA

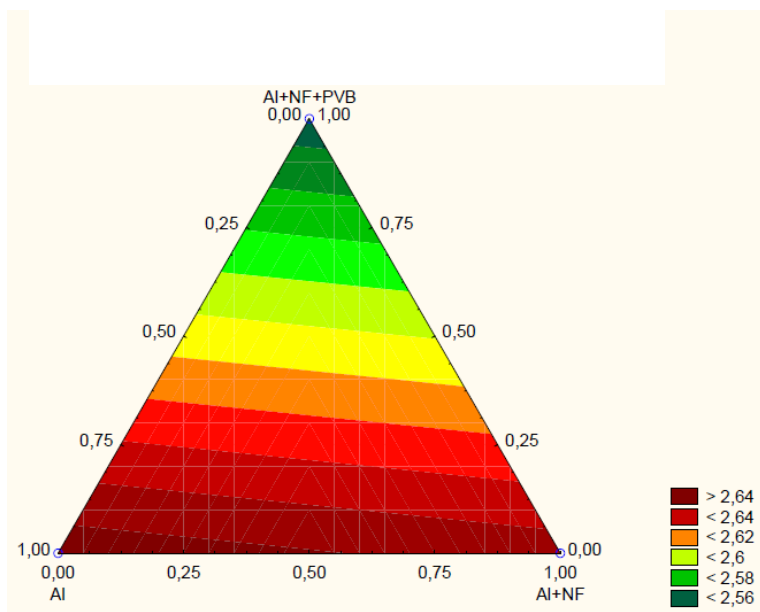


Fonte: Autor (2017).

5.4.4 Densidade aparente dos materiais extrudados

A figura 32 amostra a densidade aparente, calculada para amostras extrudadas. Comparando-se com a densidade aparente do material compactado, constatou que o material extrudado é muito mais denso, e pode-se dizer que quando passado por o processo de ECAP, o material deforma muito mais severamente diminuindo a porosidade e resultando no aumento de densidade aparente. Essa deformação está vinculada com a força de atrito que ocorre entre a superfície da peça e a superfície da matriz. Como resultado tem-se um perceptível alinhamento das partículas no corpo de prova extrudado.

Figura 33 - Densidade aparente das amostras após extrusão por ECAP sendo o segundo passe 0° de acordo com a composição dos materiais.



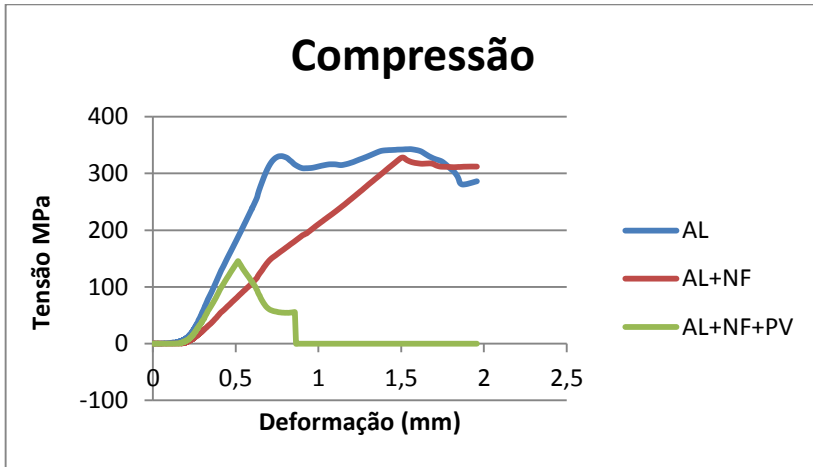
Fonte: Autor (2017).

5.4.5 Resistência à compressão dos materiais extrudados

A figura 34 mostra o ensaio de compressão para Al, Al+NF e AI+NF+PVB.

O composto AI+NF+PVB apresentou maior fragilidade e teve menor resistência à compressão, com uma tensão de 147 Mpa. Já o Al e o AI+NF comportaram-se diferentemente no ensaio de compressão sendo que apresentaram uma maior resistência; onde o alumínio rompeu com 340 Mpa e o AI+NF com 330 Mpa. Os materiais apresentaram uma pequena deformação plástica antes de romperem.

Figura 34 - Curvas de tensão versus deformação após extrusão ECAP das amostras Al, Al+NF e Al+NF+PVB



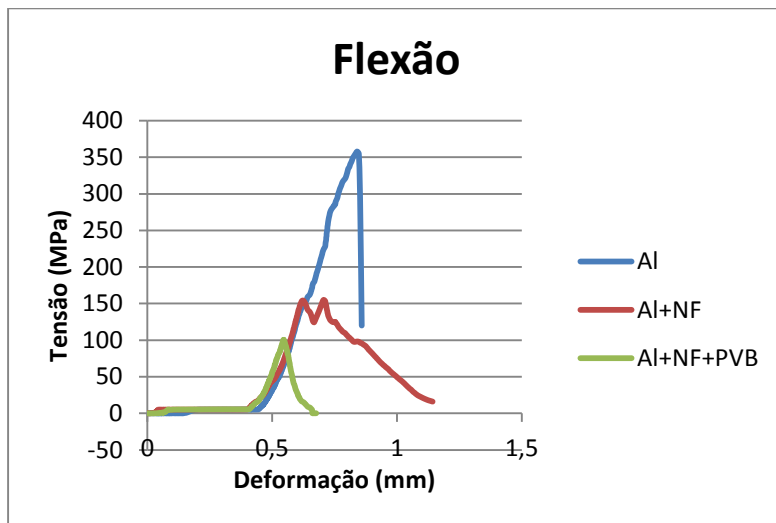
Fonte: Autor (2017).

5.4.6 Resistência à flexão dos materiais extrudados

A Figura 35 mostra ensaio de resistência à ruptura por flexão das amostras de Al puro, Al+NF e Al +NF+PVB. A figura abaixo evidencia os resultados obtidos nos ensaios através de um gráfico de curvas. Com o intuito de facilitar a leitura do mesmo, a comparação dos resultados foi inserida em um único gráfico, onde as amostras passaram por um processamento de ECA com o segundo passe em 180°.

Observou-se que a amostra Al+NF+PVB teve uma menor resistência comparada com os outros resultados, que possivelmente ocorreu devido à microtrincas visualizada nas imagens da figura 31 (a) e (b). O comportamento das amostras de Al+NF durante o ensaio de flexão a resistência intermediária 150 Mpa apresentou irregularidades possivelmente pela presença do NF na microestrutura do compósito podendo não estar totalmente homogênea. A amostra de Al apresentou maior resistência 352 MPa.

Figura 35 - As curvas força versus deformação resistência à ruptura por flexão do Al, Al+NF e Al+NF+PVB



Fonte: Autor (2017).

5.4.7 Ensaio de desgaste dos materiais extrudados

O ensaio de desgaste pino sobre disco cujos resultados dos valores médios são mostrados na tabela 5 exibe perda de massa para todos os conjuntos testados. Quando se analisam os valores absolutos, percebe-se que o alumínio puro perdeu 0,016g enquanto que o Al+NF+PVB perdeu 0,050, ficando o Al+NF com um valor intermediário. Se observarem-se as micrografias pode-se encontrar explicação, pois o Al+NF+PVB apresenta perceptíveis microfissuras, indicando que o mesmo terá um comportamento mais quebradiço quando submetido a esforço mecânico. Essas microfissuras podem ser atribuídas a um comportamento resultante da interação das partículas do alumínio com as do negro de fumo, que podem ocasionar uma diferença na interface Al-NF ou Al-NF-PVB, com redução que foi observada nas propriedades mecânicas de forma geral e no desgaste em particular. Os resultados do Al+NF+PBV para o ensaio de desgaste pino sobre disco são levemente melhores, comparados com Al+NF.

Tabela 5 - Descrição dos tipos de material, peso dos pinos dos discos antes e depois do ensaio de pino sobre disco.

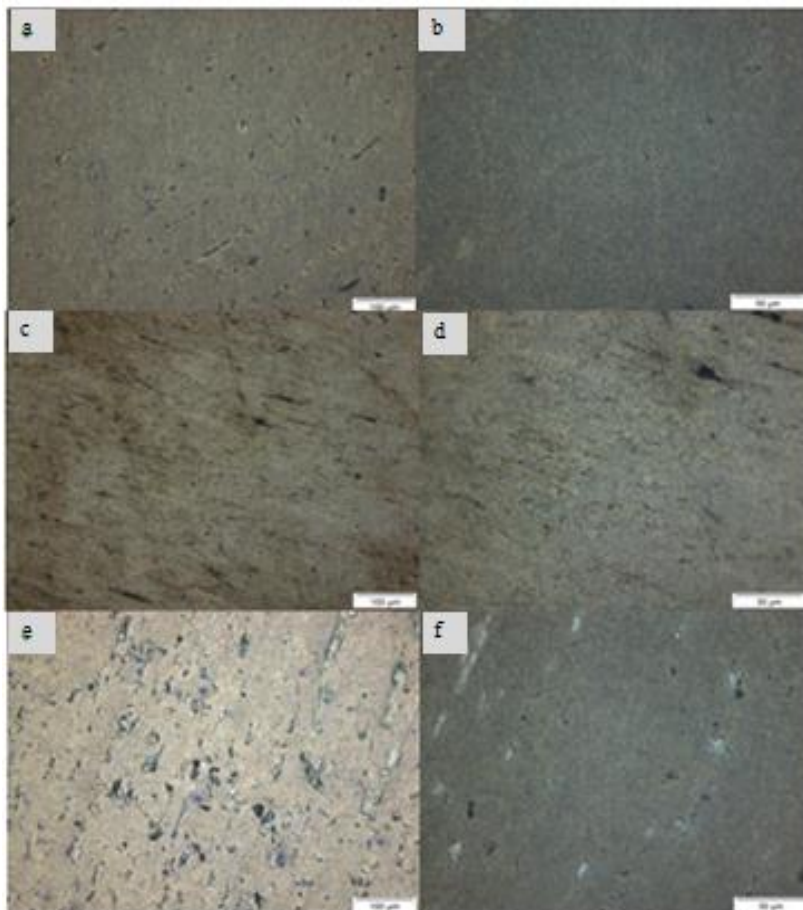
Material	Massa pino antes do ensaios (g)	Massa pino depois dos ensaios (g)	Perda de massa (g)	Massa disco antes do ensaios (g)	Massa disco depois do ensaios (g)
Al	1,352	1,336	0,016	151,997	151,998
Al + NF	1,362	1,316	0,046	154,388	154,388
Al + NF + PVB	1,266	1,216	0,050	158,677	158,693

Fonte: Autor (2017).

5.4.8 Microestrutura

A figura 36 mostra a microestrutura após o processo de extrusão do canal angular ECAP, a análise foi feita com peças com o segundo passe de 90°. Nas imagens, pode-se visualizar pequena porosidade e pequenos defeitos que ocorreram durante o processo de extrusão. Nas imagens Al+NF observa-se algumas regiões com maiores concentrações do negro de fumo, resultado da heterogeneidade na microestrutura. Já nas imagens Al+NF+PVB verifica-se pequenos defeitos à extrusão independente do ângulo usado no segundo passe.

Figura 36 - Microscopia óptica das amostras de (a) Al 200x, (b) Al 500x (c) Al+NF 200x (d) Al+NF 500x (e) Al+NF+PVB 200x (f) Al+NF+PVB 500x.

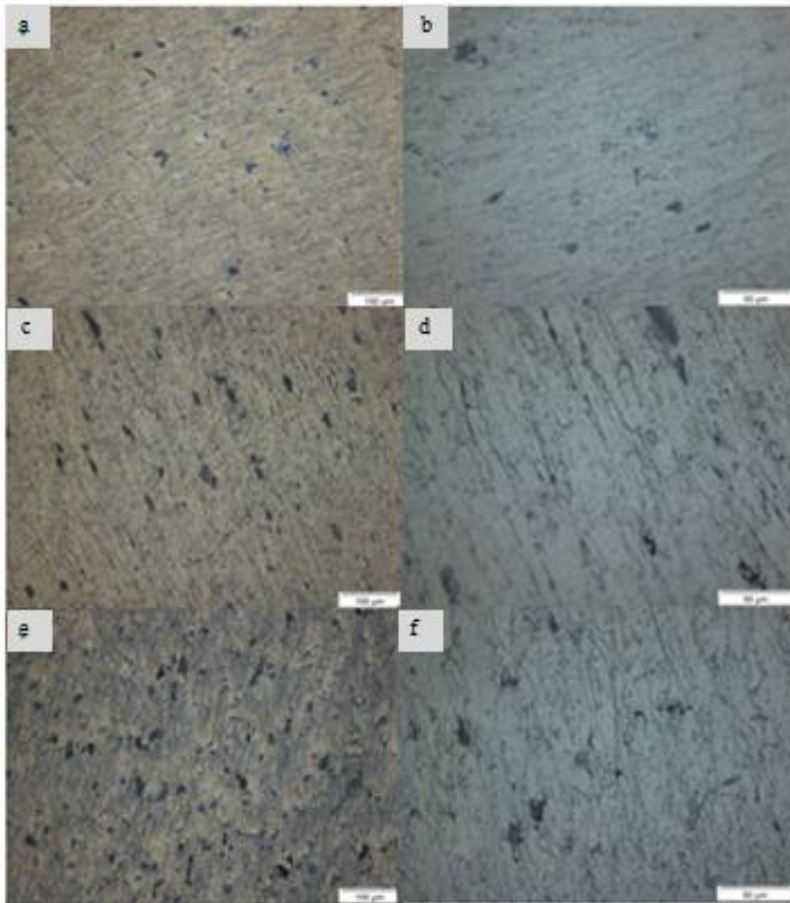


Fonte: Autor (2017).

As micrografias da figura 37 mostra as micrografias de amostras extrudadas após ataque químico. Observou-se nas imagens partículas de Al alongadas e pequenos riscos na transversal devido ao polimento. Nas imagens Al+NF observou-se uma homogeneidade na microestrutura

com indicação nos contornos de partículas com mais precisão por conta do reagente. Já nas imagens Al+NF+PVB+ pode-se analisar pequenos pontos claros que possivelmente sejam pequenas partículas de PVB.

Figura 37 - Microscopia óptica das imagens (a) Al 200x, (b) Al 500x(c) Al+NF 200x (d) Al+NF 500x (e) Al+NF+PVB 200x(f) Al+NF+PVB 500x



Fonte: Autor (2017).

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho constatou-se que a adição de negro de fumo e a adição de negro de fumo com polivinil butiral à matriz de alumínio, submetidas à extrusão em canal angular introduz modificações nas propriedades físicas e mecânicas. Evidenciou-se o que já está bem relatado na literatura, quanto à dificuldade de se misturar de maneira uniforme materiais com grande diferença de tamanho de partícula e de densidade aparente.

A dureza aumentou com a adição de NF comparado com alumínio e com Al+NF+PVB. Já a extrusão em canal angular melhorou bastante a densidade, quando comparada à amostra somente compactada.

As demais propriedades mensuradas como a resistência a compressão, flexão, desgaste se apresentaram menores nos materiais aditivados quando comparados ao alumínio puro.

As metalografias das amostras evidenciou a presença de um número elevado de poros, o que explica em parte o comportamento observado nos testes mecânicos.

7 TRABALHOS FUTUROS

As sugestões para trabalhos futuros é realizar a sinterização dos tarugos que passaram no canal angular, variar o percentual de negro de fumo e fazer ensaios de porosidade.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAL. A sustentabilidade da indústria brasileira do alumínio / Confederação Nacional da Indústria. **Associação Brasileira do Alumínio**. – Brasília: CNI, 2012

ABAL. A sustentabilidade da indústria brasileira do alumínio / Confederação Nacional da Indústria. **Associação Brasileira do Alumínio**. – Brasília: CNI, 2016

ASTM G99-05, Método de Teste Padrão para Teste de Desgaste com um aparelho de pin-on-disco, Sociedade Americana de Testes e Materiais (reaprovado em 2010).

CASAGRANDE, J. **Estudo das Propriedades Mecânicas da Liga Ti-Nb Sinterizada para Aplicação na Área Biomédica**. Dissertação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre: 2011.

ESPÓSITO I M. **Caracterização e cinética de recristalização da liga de alumínio 6063 após tratamentos termomecânicos**. Dissertação. IPEN (USP). São Paulo. 2006

KWON H., et al. **Combination of hot extrusion and spark plasma sintering for producing carbon nanotube reinforced aluminum matrix composites**. Carbon 47 (2009)570–577

Jorio Ado, Gene Dresselhaus, M.S. **Dresselhaus, Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications**, Springer Science & Business Media, 2008

LAPOVOK R., TOMUS D., MUDDLE B.C. **Low-temperature compaction of Ti–6Al–4V powder using equal channel angular extrusion with back pressure**. Materials Science and Engineering A 490 (2008) 171–180

MAQBOOLA A., et al. **Mechanical characterization of copper coated carbon nanotubes reinforced aluminum matrix composites**. Materials Characterization 86 (2013) 39–48

M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. **Jorio, Raman spectroscopy of carbon nanotubes**, *Phys. Rep.* 409 (2005) 47–99.

L. Krishnamurthy, BK Sridhara, D. Abdul Budan **Estudo comparativo sobre os aspectos de usinabilidade de carboneto de silício de alumínio e alumínio composto de grafite**. *Materiais e Processos de Fabricação*, 22 (2007), pp. 903908

PADILHA, A. F. Encruamento, recuperação, recristalização e textura do alumínio e suas ligas. In: SEMINARIO DE METAIS NÃO-FERROSOS, 2002, São Paulo. **Anais**, São Paulo:ABM, 2002. P. 493-522.

PENG, T. E CHANG, I. **Uniformly dispersion of carbon nanotube in aluminum powders by wetsaker-mixing approach**. *Powder technology*, 2015, 284, 32-39.

PEREIRA. A. M. **Deformação plástica severa por ECAP de ligas com memória de forma**. Lisboa, 2013. 94 f. Dissertação de Mestrado, Faculdade de ciências e tecnologia universidade nova de Lisboa.

PÉREZ-BUSTAMANTE R., et al. **Effect of milling time and CNT concentration on hardness of CNT/Al2024 composites produced by mechanical alloying**. *Materials Characterization* (2013) 13–19

SAVI, J. R.. **Efeito da adição de Nb, Mo, Cr e Ti na microestrutura do metal duro WC-6Co**. Dissertação. UFRGS (Universidade Federal do Rio Grande do Sul). Porto Alegre: pg 103. 2011.

SHAERI M.H., et al. **Microstructure and mechanical properties of Al-7075 alloy processed by equal channel angular pressing combined with aging treatment**. *Materials and Design* 57 (2014) 250–257

SHACKELFORD, James F. **Ciências dos materiais**. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008.

SILVA, André Luiz V. da Costa; MEI, Paulo Roberto. **Aços e ligas Especiais**. São Paulo: Blucher, 2006.

G. M. Stoica, D. E. Fielden, R. McDaniels, Y. Liu, B. Huang, P. K. Liaw, C. Xu, e T. G. Langdon, “**An analysis of the shear zone for metals deformed by equal channel angular processing,**” *Materials Science and Engineering: A* **410-411**(0), 239–242 (2005).

RODOLFO JR, Antônio. **Tecnologia do PVC**. BRASKEM. São Paulo. Pro Editores. 2002, 399 p.

R. Z. Valiev e T. G. Langdon, “**The Art and Science of Tailoring Materials by Nanostructuring for Advanced Properties Using SPD Techniques,**” *Advanced Engineering Materials* **12**(8), 677–691 (2010).

R. Z. Valiev e I. V. Alexandrov, “**Nanostructured materials from severe plastic deformation,**” *Nanostructured Materials* **12**(1-4), 35–40 (1999).

R. Z. Valiev, R. K. Islamgaliev, e I. V. Alexandrov, “**Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation,**” *Progress in Materials Science* **45**(2), 103–189 (2000).

SIMÕES S., VIANA F., REIS M. A. L., VIEIRA M. F. **Improved dispersion of carbon nanotubes in aluminum nanocomposites.** *Composite Structures* **108** (2014) 992–1000

TEIXEIRA, A. **Avaliação do processamento por extrusão em canal angular na consolidação de pó de alumínio puro e com adição de nanotubos de carbono.** Criciúma, 2015. 110 f. Dissertação mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais- Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

TJONG S.C. **Recent progress in the development and properties of novel metal matrix nanocomposites reinforced with carbon nanotubes and graphene nanosheets.** *Materials Science Engineering*. R (2013)

K. Nakashima, Z. Horita, M. Nemoto, e T. G. Langdon, “**Influence of channel angle on the development of ultrafine grains in equal-channel angular pressing,**” *Acta Materialia* **46**(5), 1589–1599 (1998).

RUTZEN, Álvaro César. **Caderno de estudos: Processos de Fabricação Mecânica**. Indaial: Grupo UNIASSELVI, 2009, p. 139,

R. Z. Valiev e T. G. Langdon, “**Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement,**” *Progress in Materials Science* **51**(7), 881–981 (2006).

SHAERI M.H., et al. **Microstructure and mechanical properties of Al-7075 alloy processed by equal channel angular pressing combined with aging treatment.** *Materials and Design* **57** (2014) 250–257

STEMMER, Caspar Erich. **Ferramentas de corte**. 4 ed. Florianópolis: UFSC, 1995.p. 249.

V. M. Segal, “**Equal channel angular extrusion: from macromechanics to structure formation,**”*Materials Science and Engineering A* **271**(1-2), 322–333 (1999).

V. M. Segal, “**Engineering and commercialization of equal channel angular extrusion (ECAE),**”*Materials Science and Engineering: A* **386**(1-2), 269–276 (2004).

I. Balasundar e T. Raghu, “**Effect of friction model in numerical analysis of equal channel angular pressing process,**” *Materials & Design* **31**, 449–457 (2010).

WITTE, Host. **Máquinas Ferramentas: elementos básicos de máquinas e técnicas de construção**. São Paulo: Hermus, 1998.

ANEXOS

ANEXO A – Certificado de análise do pó de alumínio



Alcoa Alumínio S. A.
 Aluminum Powder Plant
 Caixa Postal 128
 Poços de Caldas - MG - 37.701-970
 Tel.: 55-35-2101-5000

Certificado de Análises**AMOSTRA**

Cliente: UNESC
Produto: Pó de Alumínio Alcoa 101
Produção/Item: 3250680001
Data: 11/06/2014

Item No.	Parâmetros / Características da Especificação	Valor Numérico	
		Especificação	Resultado
1	Al (%)	Min. 99.7	99.8
2	Fe (%)	Máx. 0.25	0.13
3	Si (%)	Máx. 0.15	0.08
4	Outros Metais - Total (%)	Máx. 0.15	0.01
5	Mesh +100 (%)	Máx. 0.2	0.0
6	Mesh -325 (%)	75.0 - 90.0	80,7

Responsabilidade:
Produção: Francislei Gonçalves **Tel.** +55-35-2101-5666

ANEXO B – Especificações Técnica NF



Specification

Customer 9999	Contact Information
General Specification	Quality Department Kyle Blain Phone: +1 740 315-5705 E-Mail: kyle.blain@orioncarbons.com

AROSPERSE F 138 BEADS	
Material Code	110000095
Packaging Information	50 LB POLY BAG 2500 LB
Date of Issue	01-OCT-06
Revision	03
Customer Material Code	

Characteristic	Unit	Reference	Min	Target	Max
Oil Absorption Number	cc/100	ASTM D2414	90.0	95.0	100.0
Heating Loss (125degC)	%	ASTM D1509	0.00	0.00	0.80
Sieve residue 325M (%)	%	ASTM D1514	0.0000	0.0000	0.0025
Tint Strength, IRB-100%	%	ASTM D3265	115.0	120.0	125.0
Nitrogen Surface Area, BET	m2/g	ASTM D6556	115.0	120.0	125.0

All warranty claims in respect of the conformance of our product are subject to the liability limitations stipulated in our "General Terms and Conditions of Sale and Delivery". The data listed above only reflects the criteria for our internal quality tests. No modification or extension of liability results there from. By providing such data, we do not make any express or implied warranty, whether for specific properties of the product or for fitness for any particular application or purpose. All values are valid for the product only at the time when the product is dispatched from the plant.

NEXO C – Densidade Real Negro de Fumo



QUANTACHROME CORPORATION
 Ultrapyc 1200e v5.01
 Analysis Report

Thu May 25 12:52:49 2017
 User ID: UNESC

Sample Parameters

Sample ID: NF
 Weight: 0.4862 g

Analysis Parameters

Cell Size - Small
 V Added - Small: 12.6957 cc
 V Cell: 19.2079 cc
 Analysis Temperature: 22.6 C
 Target Pressure: 17.0 psig
 Type of gas used: Helium
 Equilibration Time: Auto
 Flow Purge: 1.0 min.
 Maximum Runs: 3
 Number Of Runs Averaged: 3
 Deviation Requested: 0.0050 %

Analysis Results

Deviation Achieved: 1.5020 %
 Average Volume: 0.1890 cc
 Volume Std. Dev.: 0.0031 cc
 Average Density: 2.5722 g/cc
 Density Std. Dev.: 0.0412 g/cc
 Coefficient of Variation: 1.6176 %

 Run Data

RUN	VOLUME (cc)	DENSITY (g/cc)
1	0.1933	2.5155
2	0.1862	2.6105
3	0.1875	2.5925

ANEXO D – Densidade Real do Polivil butiral



QUANTACHROME CORPORATION
 Ultracyc 1200e v5.01
 Analysis Report

Wed May 24 14:47:49 2017

User ID: UNESC

Sample Parameters

Sample ID: PVB

Weight: 0.9299 g

Analysis Parameters

Cell Size - Medium

V Added - Large: 80.7717 cc

V Cell: 58.6938 cc

Analysis Temperature: 20.9 C

Target Pressure: 17.0 psig

Type of gas used: Helium

Equilibration Time: Auto

Flow Purge: 1.0 min.

Maximum Runs: 3

Number Of Runs Averaged: 3

Deviation Requested: 0.0050 %

Analysis Results

Deviation Achieved: 3.1013 %

Average Volume: 0.6566 cc

Volume Std. Dev.: 0.0220 cc

Average Density: 1.4162 g/cc

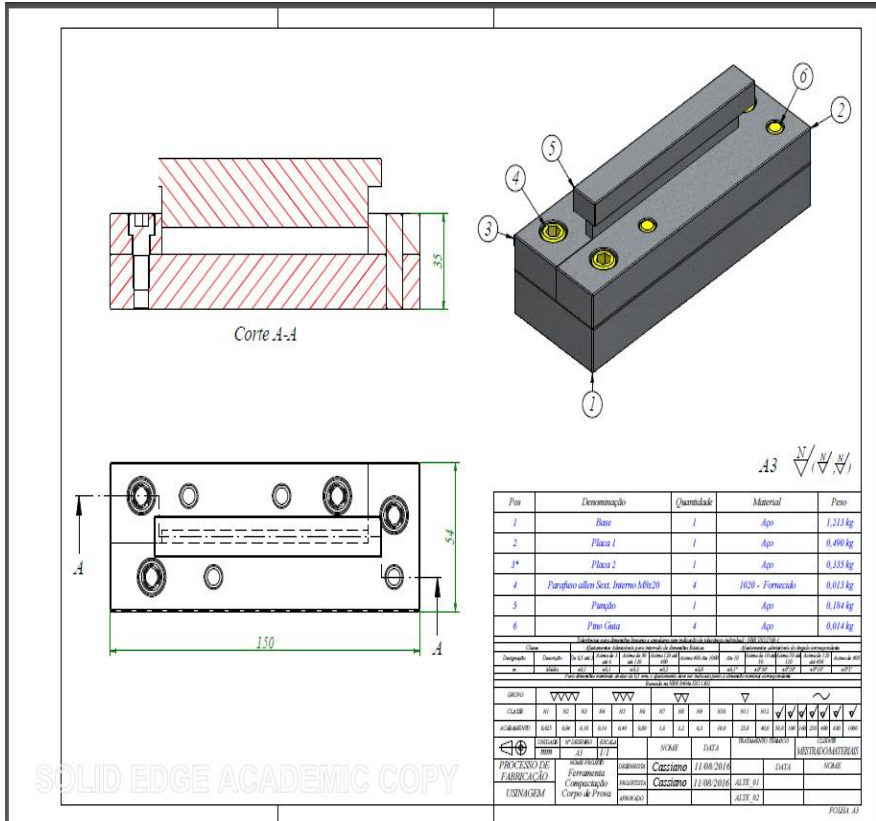
Density Std. Dev.: 0.0467 g/cc

Coefficient of Variation: 3.3574 %

 Run Data

RUN	VOLUME (cc)	DENSITY (g/cc)
1	0.6872	1.3532
2	0.6468	1.4378
3	0.6359	1.4622

ANEXO E – Molde de Compactação



SOLID EDGE ACADEMIC COPY

FIGURA A1

