

MECANISMOS DE REFORÇO E DEFORMAÇÃO EM NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ METÁLICA

ÍRIS SOFIA MARQUES CARNEIRO

Tese submetida à Universidade do Porto para
candidatura à obtenção do grau de
Doutor em Materiais e Processamento Avançados

Trabalho realizado sob a supervisão de:

Professora Doutora Sónia Luísa dos Santos Simões

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Faculdade de Engenharia da
Universidade do Porto

E sob a cossupervisão de:

Professor Doutor José Valdemar Bidarra Fernandes

Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Ciências e Tecnologia da
Universidade de Coimbra

Porto, junho 2022

Don't let anyone rob you of your imagination, your creativity, or your curiosity. It's your place in the world; it's your life. Go on and do all you can with it and make it the life you want to live.

Mae Jemison

AGRADECIMENTOS

Não poderia começar de outra forma que não fosse por agradecer à Professora Doutora Sónia Simões do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (DEMM/FEUP). Agradecer por ter sido sempre, sem falha, um grande apoio durante todo o meu percurso académico, desde o dia em que se iniciou em 2012, durante o mestrado até ao doutoramento. Foi e será sempre uma das minhas maiores inspirações, a nível académico e pessoal. A primeira pessoa a quem recorria quando as dificuldades apertavam e que me recebia com total disponibilidade para me ajudar a ultrapassar qualquer que fosse o obstáculo. Sempre um passo além da sua obrigação, demonstrou sempre preocupação com o meu bem-estar, uma enorme empatia e um grande coração.

O maior agradecimento ao Professor Doutor Valdemar Fernandes, do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra que mesmo a centenas de quilómetros de distância esteve sempre “aqui ao lado” e nunca me falhou em absolutamente nada. Disposto a enfrentar cada desafio que lhe trazia, que me ensinou tanto e incentivou ainda mais, sempre com um enorme sorriso e uma amabilidade inabalável. Só tenho a agradecer o enorme cuidado, o esforço imensurável e a total entrega do Professor que tão importantes foram para mim e para o meu crescimento.

Não imagino melhores Professores para a orientação do meu trabalho. Orientadores estes que nunca me fizeram sentir desamparada, pessoas extraordinárias não só a nível profissional, com conhecimentos profundos das suas áreas de especialização e uma grande capacidade de os transmitir, como a nível pessoal. Com uma enorme integridade, uma palavra amiga sempre que precisava e toda a paciência. Com os quais partilho uma enorme curiosidade sobre o mundo científico. Muito obrigada por esta caminhada, que apenas poderia ter sido realizada com os Professores e onde foram minha maior ajuda e um apoio incondicional.

A todos os Professores do DEMM/FEUP, especialmente ao Professor Doutor Manuel Vieira, à Professora Doutora Filomena Viana e ao Professor Doutor Luís Filipe Malheiros, por tudo o que ensinaram e o que me ajudaram a crescer, pelo acompanhamento, amizade e disponibilidade durante todos estes anos.

Ao Mestre Rui Rocha do Centro de Materiais da Universidade do Porto, não só por todo o apoio técnico e conhecimento detalhado das técnicas de microscopia, mas por todos os conselhos, sugestões e uma boa disposição incrível que fazia passar tantas horas de trabalho um pouco mais rápido.

Aos técnicos do DEMM/FEUP, mas especialmente à Mestre Cláudia Lopes, ao Senhor José Ramiro Soares por todo o auxílio, disponibilidade, simpatia e muita paciência, e à Dona Cândida Teles por toda a ajuda laboratorial sempre que esta foi necessária.

A todos os meus “companheiros de luta”, todos os estudantes de doutoramento e parceiros de gabinete que ouviram os meus desabaços e frustrações, por todo o companheirismo e ajuda. À Beatriz Vasconcelos e à Tânia Azevedo que me receberam de braços abertos desde o primeiro dia e que me acompanharam durante todos os passos até aqui. Em especial, à Aida Beatriz Moreira, por toda a companhia, conselhos, carinho e amizade com que me acompanhou diariamente. A todos um obrigado pela animação, pelos risos e pelas conversas que tornaram o quotidiano mais leve e feliz.

Por fim, mas não por último, à minha família e aos amigos que já são família, Cristiana, Filipa, Gonçalo e Ricardo. Aos que me viram no meu melhor e pior e que mesmo assim, continuam a olhar por mim. Pelas maiores gargalhadas, mais duras conversas e mais merecidos raspanetes, por serem, há mais de dez anos, o maior suporte que alguém poderia ter. Aos meus pais e avós, que dão o sentido literal e metafórico à frase “sem vocês isto não seria possível” e que são desde sempre o meu apoio mais forte. O maior obrigado de todos é para vocês.

Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto pela oportunidade e acolhimento durante todo o doutoramento e à Fundação de Ciência e Tecnologia, pela fundação deste trabalho através da bolsa de Doutoramento (PD/BD/143030/2018) e ao Programa P2020|Norte2020 (NORTE-08-5369-FSE-000051).

A todos, o meu mais sincero obrigado.

RESUMO

O desenvolvimento de nanocompósitos provém da necessidade crescente em obter materiais avançados capazes de aliar baixo peso com elevadas propriedades mecânicas. Nesse sentido, os nanocompósitos de matriz metálica são especialmente atrativos para a produção de componentes estruturais da indústria dos transportes. A gama de materiais de reforço é bastante vasta, destacando-se os nanotubos de carbono devido às propriedades únicas que proporcionam quando integrados em matrizes metálicas.

As propriedades mecânicas altamente promissoras destes nanocompósitos dependem da contribuição de vários mecanismos de reforço, que atuam em simultâneo e, caso não ocorram na devida extensão, podem comprometer o efeito de reforço. Contudo, os estudos pormenorizados de cada um destes mecanismos são ainda poucos, estando, por isso, entre os principais objetivos do presente trabalho.

Além disso, é crucial compreender qual o comportamento dos nanocompósitos quando submetidos durante a deformação plástica. Esta deformação altera a sua microestrutura e, conseqüentemente, as suas propriedades mecânicas, necessitando de estudos detalhados. Este é um dos objetivos do presente trabalho, uma vez que o comportamento à deformação de nanocompósitos tem sido pouco abordado pela comunidade científica, existindo escassos trabalhos relativos a este tema.

Para alcançar estes objetivos foram produzidos nanocompósito de matriz metálica (níquel, alumínio e cobre) reforçados por nanotubos de carbono (1,00 %vol.), utilizando a pulverometalurgia. Quando este reforço é utilizado, a etapa de dispersão/mistura é crítica e desafiante, já que os nanotubos de carbono têm uma grande tendência a aglomerar, comprometendo as propriedades finais do nanocompósito. Por esse motivo, foram usadas duas técnicas de dispersão: (1) ultrassonicação simultânea dos pós metálicos e do reforço e (2) ultrassonicação dos nanotubos como forma de pré-dispersão seguida de moagem com bolas, em que são dispersos e misturados com os pós metálicos. A compactação das misturas foi realizada a frio e a sinterização decorreu em vácuo, com recurso a um forno horizontal. Uma das vantagens da pulverometalurgia é a possibilidade de ajuste nas condições das várias etapas envolvidas e, por isso, estas foram adaptadas a cada matriz usada na produção dos nanocompósitos. No estudo do comportamento durante a deformação, as amostras foram submetidas a laminagem a frio, com deformações entre 0,11 e 1,61. Este é um procedimento simples de deformação plástica, que permite controlar facilmente a deformação imposta. A caracterização da evolução da microestrutura de deformação foi realizada através de técnicas avançadas, como as microscopias

eletrônicas de varrimento e de transmissão, com especial atenção à difração de elétrons retrodifundidos. Por outro lado, foram realizados ensaios de microdureza para avaliar o efeito de reforço nas propriedades mecânicas.

Os resultados revelam diferenças nítidas entre as diversas matrizes, no que diz respeito aos mecanismos de reforço e ao comportamento à deformação dos nanocompósitos. Os principais mecanismos observados nos nanocompósitos com matriz de níquel foi o aumento da densidade de deslocações e transferência de carga, com uma pequena contribuição do endurecimento por segunda fase. Nos nanocompósitos de alumínio, a transferência de carga e o endurecimento por partículas de segunda fase foram os principais mecanismos de reforço observados, com contribuição do endurecimento devido ao aumento de deslocações. Finalmente, os nanocompósitos de cobre apresentaram maioritariamente reforço por transferência de carga da matriz.

Relativamente ao comportamento à deformação, os nanocompósitos apresentaram diferenças na evolução da textura. Essa disparidade poderá ser atribuída à diferente orientação cristalina da matriz promovida pela introdução dos CNTs. Para pequenas deformações (cerca de 0,11) foi observada para os nanocompósitos e matrizes de níquel e alumínio, um rearranjo e aniquilação de deslocações pré-existentes na microestrutura, o que foi atribuído ao efeito de Bauschinger. O aumento da deformação, promoveu o aumento da densidade de deslocações até a um valor estável, em todas as matrizes e nanocompósitos. Para valores de deformação superiores a 0,69, começa a ser mais evidente, componentes de textura de corte principalmente para as matrizes, que poderá ser devido à tensão dos rolos de laminagem na superfícies da amostra.

PALAVRAS-CHAVE

Nanocompósitos de matriz metálica, Mecanismos de reforço, Pulverometalurgia, Nnanotubos de carbono, Deformação Plástica.

ABSTRACT

The development of nanocomposites comes from the growing need to obtain advanced materials capable of combining low weight with high mechanical properties. In this sense, metal matrix nanocomposites are especially attractive for producing structural components in the transport industry. The range of reinforcement materials is vast, with carbon nanotubes standing out due to their unique properties when integrated into metal matrices.

The promising mechanical properties of these nanocomposites depend on the contribution of several strengthening mechanisms, which act simultaneously and, if they do not occur to the proper extent, may compromise the strengthening effect. However, the detailed studies of each of these strengthening mechanisms are still uncommon; therefore, among the main objectives of this work.

Furthermore, it is crucial to understand the behavior of nanocomposites when submitted to plastic deformation. This deformation alters their microstructure and, consequently, their mechanical properties, requiring detailed studies. This is one of the objectives of this work, since the scientific community has rarely addressed the deformation behaviour of nanocomposites, and there are few works related to this topic.

Metal matrix nanocomposites (nickel, aluminum, and copper) reinforced with carbon nanotubes (1.00 %vol.) were produced using powder metallurgy. When this reinforcement is used, the dispersion/mixture step is critical and challenging since carbon nanotubes have a great tendency to agglomerate, severely compromising the final properties of the nanocomposite. For this reason, two mixture and dispersion techniques were used: (1) simultaneous ultrasonication of the metal powders and the reinforcement and (2) ultrasonication of the nanotubes as a form of pre-dispersion followed by ball-milling, in which they are dispersed and mixed with the metal powders. The mixtures were cold-pressed, and then the sintering took place in a vacuum, using a horizontal furnace. One of the advantages of powder metallurgy is the possibility of adjusting the conditions of the various steps involved, and, therefore, these were adapted to each matrix used in the production of the nanocomposites. In the study of the deformation behaviour, the samples were cold-rolled until strains between 0.11 and 1.61. This is a simple plastic deformation procedure that allows the imposed deformation to be easily controlled. The characterization of the evolution of the deformation microstructure was performed using advanced techniques, such as transmission and scanning electron microscopy, focused on backscattered electron

diffraction. On the other hand, microhardness tests were carried out to evaluate the effect of reinforcement on mechanical properties.

The results reveal clear differences between the various matrices for the strengthening mechanisms and the deformation behavior of the nanocomposites. The main mechanisms observed in the nanocomposites with nickel matrix were: the increase in dislocation density and load transfer, with a small contribution of second phase hardening. In the aluminum nanocomposites, load transfer and second-phase particle hardening were the main reinforcement mechanisms observed, with a small contribution from hardening due to increased dislocations. Finally, copper nanocomposites showed mostly strengthening by a load transfer from the matrix.

Regarding the deformation behavior, the nanocomposites showed differences in texture evolution. This disparity may be attributed to the different crystallographic orientations of the matrix promoted by the introduction of CNTs. For small deformations (around 0.11) a rearrangement and annihilation of pre-existing dislocations were observed for the nanocomposites, nickel, and aluminum matrices, which was attributed to the Bauschinger effect. Increasing strain, promoted an increase in dislocation density to a stable value, in all matrices and nanocomposites. For strain values higher than 0.69, it starts to be more evident, that shear texture components are mainly for the matrices, which might be due to the stress of the rolls on the sample surfaces.

KEYWORDS

Metal matrix nanocomposites, Strengthening Mechanisms, Powder Metallurgy, Carbon Nanotubes, Plastic Deformation.

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

BM	<i>Ball-milling</i>	Moagem em moinho de bolas
CNTs	<i>Carbon nanotubes</i>	Nanotubos de carbono
CSL	<i>Coincidence site lattice</i>	Interface coerente
CTE	<i>Thermal expansion coefficient</i>	Coefficiente de dilatação
DLS	<i>Dynamic Light Scattering</i>	Dispersão dinâmica de luz
EBS	<i>Electron backscatter diffraction</i>	Difração de elétrons retrodifundidos
FFT	<i>Fast Fourier transform</i>	Transformada de Fourier
GND	<i>Geometrically necessary dislocations</i>	Deslocações geometricamente necessárias
GAM	<i>Grain Average Misorientation</i>	Desorientação média dos grãos
GOS	<i>Grain orientation spread</i>	Distribuição de orientação dos grãos
GROD	<i>Grain reference orientation deviation</i>	Desvio da orientação de grão de referência
HAGBs	<i>High-angle grain boundary</i>	Fronteira de grande ângulo
HP	<i>Hot pressing</i>	Compactação a quente
HRTEM	<i>High-resolution transmission electron microscopy</i>	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução
IPF	<i>Inverse pole figures</i>	Figuras de pólos inversas
IQ	<i>Image quality</i>	Qualidade de imagem
KAM	<i>Kernel average misorientation</i>	Desorientação média de Kernel
LAGBs	<i>Low-angle grain boundary</i>	Fronteira de pequeno ângulo
MMNCs	<i>Metal matrix nanocomposites</i>	Nanocompósitos de matriz metálica
MO	<i>Optical microscopy</i>	Microscopia Ótica
MWCNTs	<i>Multi-walled carbon nanotubes</i>	Nanotubos de carbono de parede múltipla
ODF	<i>Orientations distribution function</i>	Função distribuição de orientações cristalográficas

PF	<i>Pole figures</i>	Figuras de pólos
SAED	<i>Selected area diffraction</i>	Difração eletrónica de área selecionada
MEV	<i>Scanning electron microscopy</i>	Microscopia eletrónica de varrimento
SPS	<i>Spark plasma sintering</i>	Sinterização por plasma
SSDs	<i>Statistically stored dislocations</i>	Deslocações estatisticamente armazenadas
STEM	<i>Scanning transmission electron microscopy</i>	Microscopia eletrónica de varrimento à transmissão
SWCNTs	<i>Single-walled carbon nanotubes</i>	Nanotubos de carbono de parede simples
MET	<i>Transmission electron microscopy</i>	Microscopia eletrónica de transmissão
US	<i>Ultrasonication</i>	Ultrassonicação
DRX	<i>X-Ray diffraction</i>	Difração de raios X

Índice

Resumo	i
Palavras-chave	ii
Abstract	vii
Keywords	viii
Abreviaturas e Símbolos	ix
Índice de Figuras	xiii
Índice de Tabelas	xxix
Capítulo 1. Motivação e Objetivo	1
Capítulo 2. Nanocompósitos de Matriz Metálica	5
2.1 Produção	7
2.2 Aplicações.....	14
Capítulo 3. Mecanismos de Reforço nos Nanocompósitos de Matriz Metálica	5
3.1 Transferência de carga.....	19
3.2 Endurecimento por tamanho de grão	25
3.3 Endurecimento por segunda fase	30
3.4 Aumento de densidade de deslocamentos e mecanismo de Orowan	37
3.5 Contribuição dos Diferentes Mecanismos de Reforço	43
Capítulo 4. Comportamento durante a Deformação	17
Capítulo 5. Métodos de Produção e Processo de Deformação dos Nanocompósitos	49
5.1 Métodos de Produção Utilizados.....	65
5.1.1 <i>Dispersão por Ultrassonicação</i>	65
5.1.2 <i>Dispersão com Moagem por Moinho de Bolas</i>	67

5.1.3	Compactação a frio	68
5.1.4	Sinterização	69
5.1.5	Condições Específicas de Produção	70
5.2	Processo de Deformação	71
5.3	Caracterização.....	73
Capítulo 6. Materiais Usados na Produção dos Nanocompósitos.....		77
6.1	Caracterização dos Pós Iniciais.....	79
6.2	Nanotubos de Carbono.....	80
6.3	Pós de Níquel.....	82
6.4	Pós de Alumínio	85
6.5	Pós de Cobre	88
6.6	Efeito do Reforço nas Etapas de Produção	92
Capítulo 7. Mecanismos de Reforço em Nanocompósitos de Matriz Metálica.....		79
7.1	Matriz de Níquel	105
7.2	Matriz de Alumínio.....	116
7.3	Matriz de Cobre	129
7.4	Comparação entre Nanocompósitos	134
Capítulo 8. Estudo dos Processos de Deformação.....		103
Capítulo 9. Conclusões		139
Bibliografia.....		163
Anexos		A
	Anexo A.....	A
	Anexo B.....	D

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) e representação esquemática de MWCNTs com diferentes números de camadas e diâmetros [64].	8
Figura 2 –Número de publicações no período de 2000 a 2021 relativo a diferentes nanocompósitos de matriz metálica reforçados por CNTs. Dados recolhidos na base de dados ScienceDirect.	9
Figura 3 – Morfologia de pós metálicos produzidos por diferentes métodos (adaptado de [79]).	10
Figura 4 – Partículas de pós de ferro, (a) imagem MEV da superfície, (b) imagem de MO da secção transversal [80].	11
Figura 5 - Distribuição dos diâmetros externos dos MWCNTs, nas condições como recebido e depois de diversos tempos de dispersão por US (adaptado de [65]).	12
Figura 6 – (a) Representação esquemática do processo de moagem de bolas, (b) as esferas colidem com os pós metálicos e os CNTs (neste caso), (c) os CNTs integram-se nos pós metálicos, que por sua vez podem soldar-se entre si, (d) as esferas prosseguem o seu movimento e o processo repete-se [87].	13
Figura 7 – (a) Imagem de MET da mistura processada por moagem com 150 rpm durante 4 h, revelando deformação dos CNTs, (b) Imagem HRTEM da mistura processada por moagem com 200 rpm durante 4 h, mostrando a existência de TiC e alguns danos nas paredes dos CNTs (adaptado de [88]).	13
Figura 8 – Exemplos de componentes modelados por desenho assistido por computador para o estudo da aplicação de nanocompósitos reforçados por CNTs [99,100].	15
Figura 9 – (a) Circuitos e pilares micrométricos e (b) fios e filmes condutores, produzidos em Cu/CNTs [102].	15
Figura 10 - Efeito do modo de falha dos CNTs na eficiência do seu reforço (R) de compósitos em função da tensão interfacial (τ) entre o CNT e a matriz, com τ_c a	

representar a tensão interfacial crítica entre eles. Sendo σ_m a tensão limite de elasticidade da matriz, σ_f a tensão limite de elasticidade dos CNTs e S o fator de forma do CNT (adaptado de [106]). 20

Figura 11 – Esquema representativo da ação dos CNTs em nanocompósitos de matriz metálica durante a aplicação de esforços de tração [6]. 21

Figura 12 - Imagens MEV da superfície de fratura dos nanocompósitos, em que as setas indicam CNTs e aglomerados de CNTs alongados [116]. 22

Figura 13 - Imagens obtidas por MEV da superfície de fratura de nanocompósitos Ti/CNT com **(a)** 0,2% ponderal, **(b)** 0,4% ponderal, **(c)** 0,6% ponderal e **(d)** 1,0% ponderal [117]. 22

Figura 14 - **(a)** Curvas de tração de amostras de Al e Al/CNTs extrudidas e **(b-c)** imagens obtidas por MEV da superfície de fratura do nanocompósito Al/CNTs 2 % ponderal após ensaio de tração, revelando CNTs alongados e fraturados, com **(b)** a menor ampliação e **(c)** a maior ampliação, **(d)** aglomerados de CNTs na superfície de fratura do nanocompósito Al/CNTs 0,3 % ponderal após ensaio de tração e **(e)** restantes CNTs após a ataque do Al com uma solução ácida e posterior filtragem (adaptado de [105]). 23

Figura 15 - Imagens MEV do processo de fratura dos CNTs observados durante o ensaio de tração in-situ: **(a)** CNT atua como ponte entre dois pontos da matriz, **(b,c)** CNT marcados como 1,2 e 3 demonstrando os diferentes processos de fratura dos CNTs e com recurso a diferentes ampliações e **(d)** superfície da fratura do nanocompósito após tração, e **(e)** representação esquemática das diferentes fraturas (adaptado de [106]) 24

Figura 16 – Representação esquemática de um CNT na superfície de fratura do nanocompósito Al/CNTs e parcialmente destacado da matriz (adaptado de [118]). . 24

Figura 17 – Representação esquemática da influência dos CNTs no crescimento de grão da matriz metálica (adaptado de [6]). 25

Figura 18 – Imagens de MET e análise estatística do tamanho de grão de (a) Al e (b) nanocompósito Al/CNTs 2% ponderal (adaptado de [133]). 27

Figura 19 – (a) Tamanho de grão médio dos nanocompósitos de Ti/CNTs, (b) Imagem obtida por MET de aglomerados de CNTs localizados na fronteira de grão da matriz de titânio (adaptado de [117]).	27
Figura 20 – Mapas de orientação de grão das amostras de: (a) Ni, (b) Ni/CNTs 1% ponderal, (b) Ni/CNTs 2% ponderal, (c) Ni/CNTs 3% ponderal e (d) Ni/CNTs 5% ponderal (adaptado de [129]).	28
Figura 21 - Mapas de tamanho de grão obtidos por EBSD para as amostras sinterizadas: (a) Ni, (b) Ni/CNTs 6,5 vol.%, (c) Ni/CNTs 12 vol.%, (d) Ni/CNTs 18 vol.%, e (e) Ni/CNTs 27 vol.% [128].	28
Figura 22 – Evolução do tamanho de grão médio das amostras de Al-Mg com e sem CNTs com diferentes durações de recozimento, acompanhada com os mapas EBSD correspondentes; as barras de escala nas figuras são iguais a 3 μm (adaptado de [134]).	30
Figura 23 – Variação da energia livre de Gibbs para formação de diferentes carbonetos (adaptado de [78]).	31
Figura 24 –Nanocompósito Cu-Ti/CNT 4% ponderal (a) Imagem de HRTEM da interface entre CNTs e a matriz Cu-Ti, revelando a presença de TiC e Cu_2O , (b) padrão de difração referente à fase Cu_2O e (c) padrão de difração referente à fase TiC (adaptado de [135]).	33
Figura 25 - Observações de Al/CNTs com recurso a MET: (a) campo claro e (b) campo escuro; (c) padrões de difração; (d, e) elevada ampliação e (f, g, h) transformada de Fourier inversa (FFT) (adaptado de [111]).	34
Figura 26 - (a) Imagem de MET com Al_4C_3 integrado na matriz, (b, c) imagem MET e respetivo SAED de partículas de Al_4C_3 , e (d) imagem de HRTEM a mostrar a estrutura de uma destas partículas (adaptado de [137]).	35
Figura 27 - Imagens MET, HRTEM e FFT de 6061Al/CNTs, mostrando a presença de CNTs dispersos, Al_4C_3 e Mg_2Si : (a) amostra 6061Al T6, (b, c) amostra de 6061Al T6-CNTs 0,5 %ponderal, (d, e) 6061Al T6-CNTs 1,5 %ponderal, (f) HRTEM de um CNT presente em (e), (g) HRTEM de Al_4C_3 presente em (e), (h) HRTEM e respetivos (l)	

padrões FFT do Mg₂Si presente em (e). As setas pretas indicam a presença de Mg₂Si (adaptado de [142]). 36

Figura 28 – (a) Análise de DRX dos nanocompósitos Al-Mg/CNTs após extrusão e diferentes recozimentos, (b) HRTEM da interface do nanocompósito recozido por 120 min e transformada de Fourier (FFT) das partículas de Al₄C₃ (adaptado de [134]).... 37

Figura 29 – Mecanismo de Orowan esquematizado (a) a deslocação contorna os obstáculos até que os pontos P e P' se tocam, (b) quando os pontos se encontram, formam-se anéis de deslocações em torno dos obstáculos e a deslocação prossegue o seu movimento. D- diâmetro do obstáculo; Λ – espaçamento médio entre obstáculos (adaptado de [121]). 38

Figura 30 - Representação esquemática da interação entre deslocações, CNTs e partículas da segunda fase (adaptado de [6])...... 39

Figura 31 –Compósito Al/CNTs 2% ponderal: (a) imagem de MET e (b) FFT inversa da zona assinalada em (a) (adaptado de [133]). 40

Figura 32 –(a, c) Análise MET e HRTEM com (b e d) FFT dos nanocompósitos Al/CNTs 1 %vol. produzidos com recurso a (a e b) moagem de bolas por 24h e (c e d) revestimento mecânico (adaptado de [144])...... 40

Figura 33 - (a) Ilustração esquemática da microestrutura dos nanocompósitos Al/CNTs; (b) imagem MET de varrimento (STEM) de um grão de Al, pertencente à amostra Al/CNTs 2,0 %vol. após tração; (c) representação esquemática do comportamento das deslocações nos grãos deste nanocompósito (adaptado de [73]). 41

Figura 34 - Observação por MET *in-situ* de nanocompósitos de Al/CNTs a diferentes temperaturas (A≈24,85 °C; B≈426,85 °C; C≈526,85 °C; D≈576,85 °C; E≈626,85 °C; F≈24,85 °C): (a) curva temperatura-tempo; (b-f) imagens MET registadas durante os estágios do ciclo representado em (a) pelas respetivas letras maiúsculas (adaptado de [145]).42

Figura 35 – Análises de EBSD das amostras produzidas por laminagem convencional e assimétrica: (a) Cu, (b) Cu/CNTs 1% ponderal (c) Cu/CNTs 3% ponderal. Mapas de

orientação de grão à esquerda, e fronteiras de grande ângulo, ($> 15^\circ$) a preto, e de pequeno ângulo (2-15°) a laranja (adaptado de [127]).	43
Figura 36 – Representação esquemática da influencia da morfologia dos CNTs na sua interação com as deslocações usando como exemplo (a) CNTs de menor comprimento e (b) CNTs de maior comprimento (adaptado de [144]).	44
Figura 37 – Representação esquemática de (a) mecanismo de Orowan mostrando as deslocações a contornarem os CNTs, e (b) contribuição individual de cada mecanismo de reforço no nanocompósito em função da fração de volume; <i>deq</i> – tamanho equivalente dos CNTs obtido por um modelo matemático (adaptado de [147]).	45
Figura 38 – (a) Resultado estimado do valor tensão limite de elasticidade obtida a partir da contribuição dos vários mecanismos de reforço; (b, c) representação esquemática dos mecanismos de reforço na liga de alumínio 6061 e nanocompósitos 6061Al/CNTs produzidos por pulverometalurgia (adaptado de [141]).	46
Figura 39 – Contribuição de cada mecanismo para o reforço de nanocompósitos Al/CNTs, sendo os valores obtidos a partir de cálculos teóricos (adaptado de [148]).	47
Figura 40 - Contribuição dos respetivos mecanismos de reforço em função de deformações equivalentes crescentes nas amostras de a) Ni, b) Ni/CNTs 0,5 %ponderal, c) Ni/CNTs 1,0 %ponderal e d) Ni/CNTs 2,0 %ponderal (adaptado de [149]).	48
Figura 41 – Representação esquemática de um metal com (a) orientações cristalográficas aleatórias e (b) presença de uma orientação preferencial após deformação.	51
Figura 42 – Deformação plástica por (a) escorregamento de deslocações e (b) formação de maclas, mostrando esquematicamente a estrutura cristalina do metal (adaptado de [151]).	52
Figura 43 – Modelo de deformação de Ashby para um material policristalino, (a) a deformação é aplicada ao policristal, (b) o policristal deforma macroscopicamente evitando a formação de vazios e sobreposição entre grãos, (c, d) estes efeitos são	

corrigidos pelo aparecimento de deslocções geometricamente necessárias, que garantem a acomodação da deformação entre grãos (adaptado de [153]). 54

Figura 44 – Variação da fração das diferentes fronteiras presentes nas amostras de níquel após diversas percentagens de redução por laminagem a frio (adaptado de [155])...... 56

Figura 45 – Imagens de ODF da amostra de Ni **(a)** após recozimento; após laminagem a frio com redução de espessura de **(b)** 20% ($\epsilon=0,22$), **(c)** 50% ($\epsilon=0,69$), **(d)** 70% ($\epsilon=1,20$) e **(e)** 90% ($\epsilon=2,30$) sendo **(f)** a legenda correspondente (adaptado de [155])...... 57

Figura 46 – Mapas de orientação de grão de amostras da liga de Al laminadas a frio com deformações de **(a)** 0,11 **(b)** 0,22, **(c)** 0,51, **(d)** 0,92, **(e)** 1,20 e **(f)** 1,61. As faixas a preto nos mapas representam as bandas de deformação onde a indexação não foi possível (adaptado de [156])...... 58

Figura 47 – **(a)** Representação esquemática das componentes de textura, e ODF da secção $\varphi=45^\circ$ das amostras laminadas com deformação de **(b)** 0,11, **(c)** 0,51, **(d)** 0,92, **(e)** 1,20 e **(f)** 1,61 por laminagem a frio [156-158]...... 58

Figura 48 – Evolução **(a)** da densidade de deslocções, medida com recurso a diferentes técnicas de caracterização e **(b)** da densidade de fronteiras de grande e pequeno ângulo, com a aplicação de diferentes graus de deformação (adaptado de [156])...... 59

Figura 49- Densidade de deslocções totais estimada pelo modelo de Taylor (azul), densidade de GNDs estimada a partir do EBSD (verde), diferença calculada para obter a densidade estimada de SSDs (vermelho), traçadas em função da deformação aplicada. Nos diagramas esquemáticos relativos às etapas, foi assumindo que a morfologia dos grãos permaneceu inalterada, para fins ilustrativos (adaptado de [159])...... 60

Figura 50 – Representação esquemática do método de produção aplicado, com as referidas variações na etapa de dispersão/mistura. 65

Figura 51 – Imagens representativas das várias etapas do processo de US: **(a)** Processo de mistura e dispersão a decorrer, **(b)** ampliação representativa do processo de US, **(c)**

equipamento usado na filtragem do isopropanol, (d) filtro de papel onde ocorre a separação dos pós, (e) pós filtrados previamente à secagem, (f) elemento de dispersão.	66
Figura 52 –Imagens representativas das várias etapas da moagem de bolas (a) moinho de bolas, (b) moinho de centrifugo, (c) mistura de pós filtrada e seca após moagem por bolas.....	68
Figura 53 – (a, b) Imagens dos vários moldes e (c) do equipamento usado no processo de compactação a frio.	69
Figura 54 – (a, b) Forno horizontal de vácuo usado no processo de sinterização, (c) exemplo de distribuição de amostras no cadinho de alumina e (d) amostra após sinterização.....	70
Figura 55 – (a) Representação esquemática do processo de laminagem, (b) laminador usado no processo de deformação, (c) exemplo ilustrativo de amostras após laminagem e (d) esquema ilustrativo da secção analisada representada por (1).....	72
Figura 56 – (a, b) Esquemas ilustrativos da colocação de CNTs na grelha para observação por MET.	79
Figura 57 – Imagens das amostras dos pós metálicos após montagem e preparação metalográfica.....	80
Figura 58 – Imagens de MEV dos aglomerados de nanotubos de carbono no seu estado inicial.	80
Figura 59 – Imagens de MET (à esquerda) e HRTEM (à direita) dos CNTs Fibermax como recebidos mostrando a sua morfologia e estrutura.	81
Figura 60 – Imagens de HRTEM e transformada de Fourier (FFT) que confirmam a presença de partículas de Ni no interior dos CNTs Fibermax quando recebidos.	82
Figura 61 – Imagens dos pós de níquel como recebidos obtidas através de (a, b) MO e (c,d) MEV. Sendo (b) e (d) secções com maior ampliação.	83
Figura 62 - Gráficos referentes à morfologia dos pós de níquel recebidos: (a) Circularidade das partículas, (b,c) Distribuição da dimensão das partículas por (b) DLS e (c) MO e (d) Dimensão média das partículas.	84

- Figura 63** - Partícula de pó de Ni como recebida: **(a)** imagem MEV, **(b)** mapa de orientação de grão, **(c)** mapa de KAM sobreposto com mapa de qualidade de imagem (IQ), **(d)** mapa de IQ com fronteiras de grande ($>15^\circ$) e pequeno ângulo ($<15^\circ$) assim como maclas..... 85
- Figura 64** – Imagens obtidas por **(a,b)** MO e **(c, d)** MEV, dos pós de alumínio como recebidos. Sendo (b) e (d) secções com maior ampliação..... 86
- Figura 65** – Gráficos referentes à morfologia dos pós de alumínio recebidos: **(a)** Circularidade das partículas, **(b,c)** Distribuição da dimensão das partículas por **(b)** DLS e **(c)** MO e **(d)** Dimensão média das partículas. 87
- Figura 66** - Partícula de pó de Al como recebido: **(a)** imagem MEV, **(b)** mapa de orientação de grão , **(c)** mapa de KAM sobreposto com mapa de qualidade de imagem (IQ), **(d)** mapa de IQ com fronteiras de grande ($>15^\circ$) e pequeno ângulo ($<15^\circ$)..... 88
- Figura 67** – Imagens dos pós de Cu recebidos, resultantes da análise por **(a,b)** MO e **(c,d)** MEV. Sendo (b) e (d) secções com maior ampliação..... 89
- Figura 68** - Gráficos referentes à morfologia dos pós de cobre recebidos: **(a)** Circularidade das partículas, **(b,c)** Distribuição da dimensão das partículas por **(b)** DLS e **(c)** MO e **(d)** Dimensão média das partículas 90
- Figura 69** - Partícula de pó de Cu como recebido: **(a)** imagem MEV, **(b)** mapa de orientação de grão, **(c)** mapa de KAM sobreposto com mapa de qualidade de imagem (IQ), **(d)** mapa de IQ com fronteiras de grande e pequeno ângulo e maclas..... 91
- Figura 70** – Análise dos pós após ultrassonicação: **(a,b)** Imagem de MO, **(c,d)** distribuição da dimensão das partículas e **(e, f)** distribuição da circularidade, pós de Ni **(a, c, e)** e de Ni/CNTs **(b, d, f)**..... 93
- Figura 71** - **(a)** Imagem de MEV de amostra de níquel com mapa de de orientação de grão sobreposto, **(b,c,d)** mapa de orientação de grão, KAM sobreposto no mapa de IQ, e mapa de IQ com as diferentes fronteiras de grande ($>15^\circ$) e pequeno ângulo ($<15^\circ$) delineadas, respetivamente; referentes à Região 1 marcada em **(a)**. 94
- Figura 72** - Mapas MEV e de orientação de grão de **(a, b)** Ni e **(c, d)** Ni/CNTs após compactação a frio..... 95

Figura 73 - Imagens de MO, com gráficos de circularidade (à esquerda), e distribuição de tamanho granulométrico (à direita) de pós de Ni/CNTs misturados por moagem de bolas durante 60, 180 e 300 min.....	97
Figura 74 - Imagens de MEV de (a) pós de Ni como recebidos, (b) mistura de Ni/CNTs por moagem de bolas durante 60 min, mostrando um detalhe de uma partícula de Ni com CNTs dispersos no seu interior.....	98
Figura 75 - Imagens de MO, com gráficos de circularidade (à esquerda), e distribuição de tamanho granulométrico (à direita) de pós de (a) Al e (b) Al/CNTs misturados/dispersos por ultrassonicação.	99
Figura 76 - Imagens de MO, com gráficos de circularidade (gráficos à esquerda), e distribuição de tamanho granulométrico (gráficos à direita) de pós de (a) Al e (b) Al/CNTs misturados por moagem de bolas.....	100
Figura 77 – Imagens obtidas por MEV com o detetor de elétrons secundários, mostrando os pós de Al/CNTs após (a) ultrassonicação e (b) moagem de bolas. As setas a branco apontam para aglomerados de CNTs e CNTs impregnados nas partículas metálicas.	101
Figura 78 - Imagens de MO, com gráficos de circularidade (à esquerda), e distribuição de tamanho granulométrico (à direita) de pós de (a) Cu e (b) Cu/CNTs misturados/dispersos por ultrassonicação.	102
Figura 79 Valores de microdureza (HV 0,01) das amostras de Al, Ni e Cu, com e sem reforço (1,00 %vol.) após ultrassonicação.	105
Figura 80 - Dureza média (HV 0,2) e fração de poros e aglomerados de CNTs para as amostras produzidas com diferentes processos de dispersão/mistura: ultrassons (US) e moagem de bolas (BM) durante 60, 180, e 300 min.	106
Figura 81 - Imagem de MEV exemplificativa da existência de aglomerados de CNTs no interior dos poros. Neste caso, a figura apresenta a amostra de Ni/CNTs após sinterização produzida através de moagem de bolas durante 60 minutos.	107
Figura 82 - Imagens de MEV da superfície da fratura dos nanocompósitos Ni/CNTs produzidos por (a,c) ultrassonicação e (b,d) moagem de bolas durante 180 min.	108

- Figura 83** – Mapas de tamanho de grão e distribuição de tamanho (medido manualmente a partir de vários mapas de grão) nas amostras de **(a, d)** Ni e **(b, e)** Ni/CNTs produzidos por **(a, b, c)** ultrassonicação e **(d, e, f)** moagem de bolas durante 180 min. 109
- Figura 84** - Mapas de orientação de grão , PF e IPF das amostras produzidas por moagem de bolas durante 180 min: **(a,b)** Ni; **(c,d)** Ni/CNTs; e **(e,f)** elevada ampliação das regiões marcadas como 1 e 2, respetivamente, em (c). 111
- Figura 85** – Difractogramas de raios X das amostras de Ni e Ni/CNTs com os picos correspondentes ao Ni, aos CNTs, e à segunda fase Ni₃C. 112
- Figura 86** - Imagem HRTEM do nanocompósito Ni/CNTs e imagens FFT das regiões assinaladas, indicando a presença de partículas de segunda fase indexadas como Ni₃C. 113
- Figura 87** – Da esquerda para a direita: imagens MEV e mapas de IQ (com menor e maior ampliação), com fronteiras de grande e pequeno ângulo (delineadas a preto e vermelho, respetivamente), e mapas da densidade estimada de deslocações geometricamente necessárias (GNDs) para **(a,b)** Ni compactado, **(c,d)** Ni sinterizado, **(e,f)** Ni/CNTs compactado, e **(g,h)** amostras sinterizadas de Ni/CNTs, produzidas por ultrassonicação..... 114
- Figura 88**– Mapas de de orientação de grão de (a) Ni e (c) Ni/CNTs produzidos por ultrassonicação. Mapas de orientação de grão , KAM, e IQ com fronteiras de grande e pequeno ângulo delimitadas, das áreas **(b)** marcada em **(a)** e **(d)** marcada em **(c)**. .. 115
- Figura 89**- **(a)** imagens de MET revelando a presença de deslocações e CNTs incorporados na matriz, **(b)** imagem HRTEM do nanocompósito numa região próxima de um CNT, **(c)** FFT, imagens de FFT invertida e distâncias interplanares do perfil das linhas 1 e 2, **(d)** FFT invertida da região assinalada com o retângulo vermelho apresentando as deslocações em torno do CNT e a distância interplanar do perfil da linha 3..... 116
- Figura 90**– Imagens de MO referentes aos nanocompósitos Al/CNTs produzidos com (a, b, c) CNTs sem funcionalização por **(a)** ultrassonicação e sinterizados durante 90

minutos (Al/CNTs US 90), (b) ultrassonicação e sinterizados durante 120 minutos (Al/CNTs US 120), (c) moagem de bolas e sinterizados durante 90 minutos (Al/CNTs BM 90), (d) produzidos com CNTs funcionalizados por ultrassonicação durante 90 minutos e (e) gráfico da percentagem de poros e aglomerados de CNTs dos nanocompósitos referidos. A letra F refere-se a nanocompósitos produzidos com CNTs funcionalizados.....	118
Figura 91 - Imagens de MEV dos nanocompósitos de Al/CNTs produzidos por ultrassonicação e sinterizados durante 120 minutos.....	119
Figura 92 – Diminuição do alongamento à rotura (%), aumento percentual da resistência de rotura em tração e da microdureza (HV 0,01), relativamente às propriedades das matrizes de Al produzidas nas mesmas condições.....	120
Figura 93 - Imagens de MEV da superfície de fratura de nanocompósitos Al/CNTs produzidos com ultrassonicação: (a) menor ampliação e (b) maior ampliação das regiões marcadas em (a) onde podem ser observados CNTs arrancados e fraturados.	121
Figura 94 – Análise das amostras de (a-c,g) Al e (d-f,h) Al/CNTs produzidas por ultrassonicação. Mapas de (a, b) orientação de grão, (b, e) IQ com fronteiras de grande e pequeno ângulo, (c, f) GOS, e (g, h) PF das amostras.....	123
Figura 95 – Mapas de (a, d) tamanho de grão, (b, e) GOS e (c, f) GAM das amostras de (a-c) Al e (d-f) Al/CNTs, produzidas com ultrassonicação, sinterizadas durante 90 min. e tratadas termicamente a 480 °C também por 90 min.	124
Figura 96 – Mapas de (a, d) de orientação de grão, (b, e) IQ com fronteiras de grande (preto) e pequeno ângulo (vermelho), e (c, f) densidade de GNDs estimadas, representativas das amostras de (a-c) Al e (d-f) Al/CNTs, produzidas por ultrassonicação e sinterizadas durante 90 min.	125
Figura 97 – Imagens obtidas por MET das amostras de (a) Al e (b,c) Al/CNTs, produzido por ultrassonicação sinterizados durante 90 min e dos (d-f) Al/CNTs tratados termicamente, com (d) baixa ampliação e (e,f) alta ampliação das regiões marcadas em (d).	126

Figura 98– Imagens MET dos nanocompósitos de Al/CNTs produzidos por ultrassonicação durante 90 min, revelando **(a,b)** a presença de Al_4C_3 ; **(b)** ampliação da zona marcada em (a); **(c)** transformação parcial de partículas de Al_4C_3 e CNTs, **(d)** transformação total de uma partícula de Al_4C_3 , **(e,f)** Al/CNTs tratado termicamente demonstrando a presença de Al_4C_3 e CNTs **(e)** MET, **(f)** HRTEM. 127

Figura 99– Representação esquemática das diferentes possíveis reações entre CNTs e a matriz de Al na formação de Al_4C_3 128

Figura 100 – Imagem de HRTEM com FFT inversa mostrando o Al_4C_3 , CNT integrado na matriz e a presença de deslocamentos em seu redor. 129

Figura 101 – Influência do teor de reforço na microdureza dos nanocompósitos Cu/CNTs. 130

Figura 102 – Evolução da percentagem dos poros e aglomerados com o teor de reforço dos nanocompósitos Cu/CNTs e imagem de MEV do nanocompósito. 130

Figura 103 – Imagens obtidas por MEV da superfície da fratura de nanocompósitos Cu/CNTs produzidos com ultrassonicação, onde as setas apontam para CNTs alongados. 131

Figura 104 – **(a, b)** Mapas de tamanho de grão das amostras de Cu e Cu/CNTs e **(c)** distribuição de tamanho de grão. 131

Figura 105 – **(a, c)** Mapas de orientação de grão **(b, d)** IPF e PF das amostras de Cu e Cu/CNTs. 132

Figura 106 – Amostras de **(a-d)** Cu e **(e-h)** Cu/CNTs (1.00 %vol.) produzidas por US analisadas através de **(a, b, e, f)** mapas de IQ com fronteiras de grande (preto) e pequeno ângulo (vermelho) e **(c, d, g, h)** mapas de densidade estimada de GNDs. 133

Figura 107– **(a,c)** Mapas com diferentes fronteiras de grão e **(b,d)** distribuição do ângulo de desorientação entre grãos, nas amostras (a,b) Ni US e (c,d) Ni/CNTs US. 140

Figura 108- **(a-d)** Mapas com diferentes fronteiras de grão da amostras de (a) Al US, (b) Al/CNTs US, (c) Cu US e (d) Cu/CNTs US. 141

Figura 109 - (a, b, c, g, h, i) Mapas com diferentes fronteiras de grão e (d, e, f, j, k, l) distribuição do ângulo de desorientação de grãos, nas amostras (a-f) Ni US e (g-l) Ni/CNTs US com deformações de (a, b, g, j) 0,11, (b, e, h, k) 0,36 e (c, f, i, l) 0,69. As diferentes fronteiras de grão apresentadas são as de grande (a preto) e pequeno ângulo (a roxo), assim como as $\Sigma 3$ (a vermelho) e as restantes CSL (a verde). Nos gráficos, a linha azul corresponde à distribuição do ângulo de desorientação e a linha verde à distribuição de Mackenzie.	142
Figura 110 - (a, b, c, g, h, i) Mapas com diferentes fronteiras de grão e (d, e, f, j, k, l) gráficos do distribuição do ângulo de desorientação de grãos, nas amostras (a-f) Al US e (g-l) Al/CNTs US com deformações de (a, b, g, j) 0,11, (b, e, h, k) 0,36 e (c, f, i, l) 0,69. As diferentes fronteiras de grão apresentadas são as de grande (a preto) e pequeno ângulo (a roxo), assim como as $\Sigma 3$ (a vermelho) e as restantes CSL (a verde). Nos gráficos, a linha azul corresponde à distribuição de desorientação e a linha verde à distribuição de Mackenzie.	143
Figura 111- (a-c; g-i) Mapas com diferentes fronteiras de grão e (d-f;j-m) distribuição do ângulo de desorientação de grãos, nas amostras (a-f) Cu US e (j-m) Cu/CNTs US com deformações de 0,11, 0,69 e 1,61. As diferentes fronteiras de grão apresentadas são as de grande (a preto) e pequeno ângulo (a roxo), assim como as $\Sigma 3$ (a vermelho) e as restantes CSL (a verde). Nos gráficos, a linha azul corresponde à distribuição de desorientação e linha verde à distribuição de Mackenzie.....	144
Figura 112– (a, b, c, d) Mapas de tamanho de grão das amostras de Ni e Ni/CNTs deformadas com taxas de 0,36 (redução de 30% por laminagem) e 0,69 (redução de 50% por laminagem).....	145
Figura 113 - Distribuição do carácter das fronteiras de grão (LAGBs, HAGBs e CSLs) das amostras como produzidas e laminadas até frio diferentes deformações.....	146
Figura 114 – Evolução dos valores de microdureza das amostras Ni e Ni/CNTs com a deformação.....	147
Figura 115 - Evolução dos valores de microdureza das amostras de Al e de Al/CNTs com a deformação aplicada.....	148

Figura 116 - Evolução dos valores de microdureza das amostras Cu e Cu/CNTs com a deformação aplicada.	149
Figura 117 - Mapas de densidade estimada de GNDs das amostras de Ni e Ni/CNTs US, como sinterizadas e laminadas a frio.	149
Figura 118 – Distribuição da densidade média estimada de GNDs obtidas por EBSD das amostras de Ni e Ni/CNTs.	150
Figura 119 - Mapas de densidade aproximada de GNDs das amostras de Al e Al/CNTs US, como sinterizadas e laminadas a frio.	151
Figura 120 - Distribuição da densidade de GNDs média estimada obtidas por EBSD das amostras de Al e Al/CNTs.	151
Figura 121 - Mapas de densidade estimada de GNDs das amostras de Cu e Cu/CNTs US, como sinterizadas e laminadas a frio.	152
Figura 122 - Distribuição da densidade média estimada de GNDs obtidas por EBSD das amostras de Cu e Cu/CNTs.	152
Figura 123 - ODFs e PFs da secção (111) com as principais componentes de textura assinaladas, das amostras de Ni e Ni/CNTs deformadas com taxas de 0,11, 0,36 e 0,69.	154
Figura 124 - ODFs e PFs da secção (111) com as principais componentes de textura assinaladas, das amostras de Al e Al/CNTs deformadas com taxas de 0,11, 0,36 e 0,69.	156
Figura 125 - ODFs e PFs da secção (111) com as principais componentes de textura assinaladas, das amostras de Cu e Cu/CNTs com deformações de 0,11, 0,69 e 1,61.	157

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Valores médios de tamanho de grão, obtidos por EBSD, após sinterização de nanocompósitos Ni/CNTs (adaptado de [128]).	29
Tabela 2 – Resumo das condições específicas de produção dos compósitos e diferentes matrizes metálicas.	71
Tabela 3 – Relação entre a redução da espessura por laminagem a frio e a deformação aplicada.	73
Tabela 4 – Características estruturais dos CNTs Fibermax.	81

CAPÍTULO 1.

MOTIVAÇÃO E OBJETIVO

O principal objetivo deste trabalho consistiu no estudo dos mecanismos de reforço e de deformação presentes em nanocompósitos de matriz metálica (MMNCs). Com este propósito, foram realizadas caracterizações mecânicas e microestruturais em nanocompósitos reforçados com nanotubos de carbono (CNTs) produzidos por pulverometalurgia.

Este estudo insere-se na actual necessidade de mobilidade sustentável, através da redução do consumo de combustível e, conseqüentemente, de emissões na indústria dos transportes, as quais se relacionam com a tendência crescente de recorrer a ligas metálicas leves para a produção de componentes estruturais [1,2]. Um dos objetivos de produção dos MMNCs é poderem combinar a baixa densidade e a ductilidade do material base com a rigidez e resistência a elevadas temperaturas conferidas pelo material de reforço [3-5].

Diversos mecanismos de reforço podem estar presentes nestes nanocompósitos, tais como a transferência de carga, o aumento da densidade de deslocamentos, o endurecimento por partículas de segunda fase e endurecimento por tamanho de grão, os quais podem atuar simultaneamente e cuja identificação apresenta vários desafios. Assim, o potencial destes nanocompósitos está comprometido devido à lacuna de conhecimento científico relativo à sua identificação, sobre o qual existem escassos trabalhos.

Além dos mecanismos de reforço, o conhecimento do efeito dos CNTs no comportamento à deformação dos nanocompósitos é de extrema importância para a implementação destes MMNCs. O conhecimento do modo como os CNTs podem reforçar uma matriz metálica, assim como, qual a sua função e interação com a matriz durante a deformação, representa uma mais-valia na otimização das suas propriedades.

Neste contexto, o principal objetivo deste trabalho foi o estudo detalhado dos mecanismos de reforço e de deformação dos nanocompósitos de matriz metálica. O estudo focou-se em MMNCs produzidos por pulverometalurgia, que é a técnica mais atrativa e eficaz de produção para este tipo de nanocompósitos, com matrizes de metais ou ligas metálicas. As matrizes metálicas, são especialmente úteis para estabelecer uma metodologia de estudo e identificação dos mecanismos de reforço e deformação que atuam nos MMNCs. Porém, tendo em vista futuras aplicações industriais, a mesma metodologia pode ser aplicada em nanocompósitos com matrizes de ligas metálicas. Assim, as conclusões, relativas aos nanocompósitos de matriz metálica produzidos poderão eventualmente ser extrapoladas para outros tipos de nanocompósitos.

A capacidade de os metais suportarem deformação plástica sem que ocorra fratura, assim como o seu comportamento geral à deformação, são aspetos cruciais uma vez que poderão influenciar os processos de produção e as propriedades mecânicas, assim como garantir o seu bom desempenho em serviço. Apesar do comportamento à deformação dos metais ter sido já amplamente estudado, a influência que a presença dos CNTs pode representar continua a ser um tema pouco abordado na bibliografia. Dessa forma, um dos objetivos principais deste trabalho foi a compreensão detalhada do comportamento durante a deformação dos nanocompósitos e como a presença de reforço de CNTs pode afetá-los.

Esta tese está dividida em nove capítulos principais e respetivos subcapítulos, incluindo a motivação, objetivo e as conclusões. A revisão bibliográfica encontra-se nos Capítulos 2, 3 e 4, sendo cada um referente a um tema diferente, a saber, respectivamente: nanocompósitos de matriz metálica, mecanismos de reforço e comportamento à deformação. Nestes capítulos é apresentado o estado da arte e os principais artigos usados na discussão do presente trabalho. Destes capítulos resultou um artigo de revisão publicado na revista *Metals* [6]. No Capítulo 5 são descritos detalhadamente os processos e equipamentos utilizados na produção dos nanocompósitos assim como na sua deformação e em toda a caracterização realizada. No Capítulo 6 são caracterizados todos os pós envolvidos no processo de produção de nanocompósitos como os CNTs. Deste capítulo resultaram dois artigos publicados na *Nanomaterials* [7] e na *Metals* [8]. No Capítulo 7 procede-se ao estudo detalhado dos mecanismo de reforço presentes nas amostras após sinterização, para os três metais utilizados como matriz dos nanocompósitos. Por fim, deste capítulo resultaram dois artigos publicados na *Nanomaterials* [9] e *Metals* [10]. O comportamento à deformação é estudado no Capítulo 8, que analisa e compara os nanocompósitos das três matrizes. Por fim, as conclusões do trabalho são resumidamente apresentadas no Capítulo 9.

CAPÍTULO 2.

NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ METÁLICA

2.1 PRODUÇÃO

Os nanocompósitos de matriz metálica (MMNCs) são constituídos por um metal, que atua como matriz, e a uma fase de reforço, não metálica e com dimensão nanométrica.

Nos últimos vinte anos, ocorreu um aumento do número de estudos relativamente à produção e desenvolvimento de MMNCs [11-23]. Este interesse deve-se ao enorme potencial destes nanocompósitos para responder aos desafios exigentes impostos pelo setor industrial e pela comunidade científica, no desenvolvimento de novos materiais e componentes [24-41]. Desse modo, existe a necessidade de criar novos materiais leves e avançados, com as propriedades ideais para uma indústria mais sustentável [42-53].

Devido às propriedades atrativas dos nanotubos de carbono (CNTs), como a elevada resistência mecânica e a condutividade elétrica e térmica, este material apresenta enorme potencial para ser utilizado como reforço. A combinação de materiais metálicos com CNTs permite obter nanocompósitos com enorme potencial para uma vasta gama de aplicações, especialmente nas indústrias aeroespacial, automotiva, eletrônica, de energia e nanotecnologia [54-63].

Os CNTs foram observados pela primeira vez em 1991 por Iijima [64] como estruturas tubulares de carbono com 4-30 nm de diâmetro e até 1 μm de comprimento, traduzindo-se num elevado fator de forma. Este autor notou ainda que os CNTs apresentavam diferentes estruturas e número de camadas.

A estrutura base dos CNTs é uma folha de grafeno (estrutura plana de átomos de carbono) enrolada de forma a originar uma organização tubular. Consoante o número de camadas concêntricas constituintes dos nanotubos, estes são classificados como nanotubos de carbono de parede simples (SWCNTs) e nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNTs), estes últimos representados na Figura 1 [65,66].

Para caracterizar a estrutura dos CNTs, como sejam os seus diâmetros (interno e externo, no caso dos MWCNTs) ou a existência de eventuais defeitos (tais como lacunas ou danos provocados durante o processamento), é possível recorrer a variadas técnicas dependendo da característica a analisar. A microscopia eletrônica de varrimento (MEV) permite realizar a caracterização global da morfologia e dimensão dos CNTs, e dos seus aglomerados [67]. A microscopia eletrônica de transmissão (MET) e especialmente a de alta resolução (HRTEM) são úteis no estudo mais detalhado da estrutura dos CNTs, já que possibilitam, por exemplo, a distinção entre SWCNTs e MWCNTs, as medições do diâmetro, do

número de camadas, da distância entre as várias camadas de grafeno que constituem os MWCNTs, e analisar a presença de impurezas [67,68].

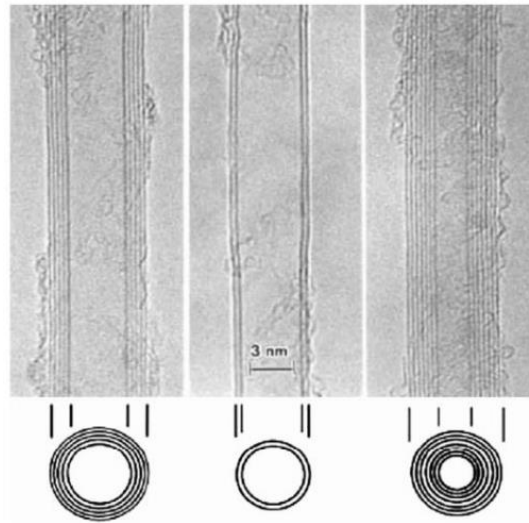


Figura 1 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) e representação esquemática de MWCNTs com diferentes números de camadas e diâmetros [64].

Além disso, a caracterização dos CNTs pode também ser efetuada por espectroscopia de Raman, pois permite o estudo da sua funcionalização e da presença de danos na sua superfície, sendo por isso favorável na comparação dos danos que diferentes tempos de dispersão, no fabrico dos nanocompósitos, podem provocar nos CNTs, assim como em estudos de pureza e cristalinidade, por exemplo [69-72].

As propriedades dos materiais e as suas aplicações estão mutuamente relacionadas, já que o seu uso depende da capacidade de responder às necessidades específicas em serviço. Por esse motivo, os CNTs têm sido sugeridos para aplicações muito variadas, incluindo o reforço de nanocompósitos de matriz metálica.

Desde a publicação do primeiro trabalho sobre compósitos Al/CNTs [11], houve um aumento significativo das publicações sobre a produção e caracterização de compósitos de matriz metálica/CNT (MM/CNT). Os principais metais usados como matriz são Al [11-13,15-23,73], Cu [24-30,40,41], Ni [31-39], Mg [42,43] e Ti [44-47]. Alguns trabalhos apresentam também o recurso a ligas de Al, Mg e Ni usadas como matrizes reforçadas por CNTs [1,52,53,74-76]. A Figura 2 ilustra a evolução do número de trabalhos publicados relativamente aos principais metais utilizados como matriz, reforçada por CNTs.

Os MMNCs reforçados por CNTs podem ser produzidos por vários processos. De um modo geral, as técnicas mais frequentes e com maior potencial são: (i)

pulverometalurgia, (ii) métodos eletroquímicos, (iii) fundição com agitação ou mistura por ultrassons e (iv) pulverização térmica.

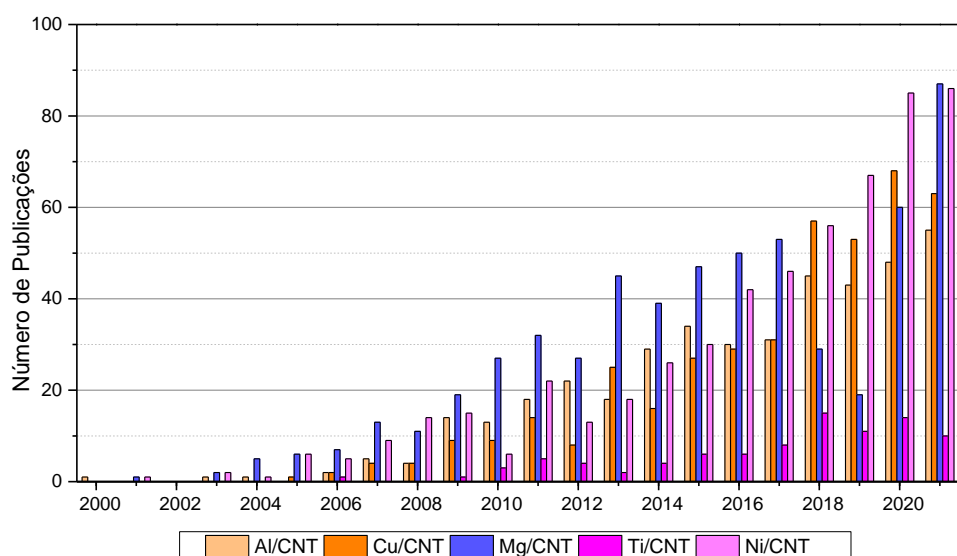


Figura 2 –Número de publicações no período de 2000 a 2021 relativo a diferentes nanocompósitos de matriz metálica reforçados por CNTs. Dados recolhidos na base de dados *ScienceDirect*.

A pulverometalurgia é um dos processos mais usados para produzir com sucesso estes nanocompósitos, devido não só à possibilidade de ajustar facilmente as condições de produção, de modo a obter uma boa relação entre a microestrutura e as propriedades mecânicas, de modo a possibilitar a obtenção das propriedades desejadas.

Esta tecnologia, embora possa envolver várias fases, consiste, em geral, em três etapas fundamentais: dispersão e mistura das partículas de reforço e pós metálicos, compactação das misturas e, finalmente, sinterização.

A dispersão é um dos maiores desafios da produção de MMNCs reforçados por CNTs que possuem elevada tendência à aglomeração. A obtenção de uma dispersão uniforme de CNTs é crucial para a obtenção de nanocompósitos com propriedades mecânicas elevadas [75,77,78], pelo que lhe daremos o devido destaque neste capítulo.

As propriedades das peças produzidas são influenciadas por diversas características dos pós usados. Nesse sentido, é de extrema importância o seu estudo detalhado, possibilitado pelo uso e combinação de várias técnicas de caracterização. Industrialmente, o conhecimento das propriedades dos pós é uma condição necessária para a sua escolha e previsão de propriedades finais da peça produzida. Algumas das características dos pós metálicos que devem ser estudadas são o tamanho médio e distribuição, a morfologia, o estado da superfície

(por exemplo, a sua oxidação e rugosidade), a microestrutura e existência de porosidade interna.

A morfologia das partículas de pó, determinada pelo seu processo de fabrico, influencia a sua fluidez, ou seja, determina a facilidade com que as partículas se organizam formando o compacto e, conseqüentemente, a resistência deste em verde. De um modo geral, estas partículas podem apresentar uma morfologia próxima da esférica ou irregular, como exemplificado na Figura 3.

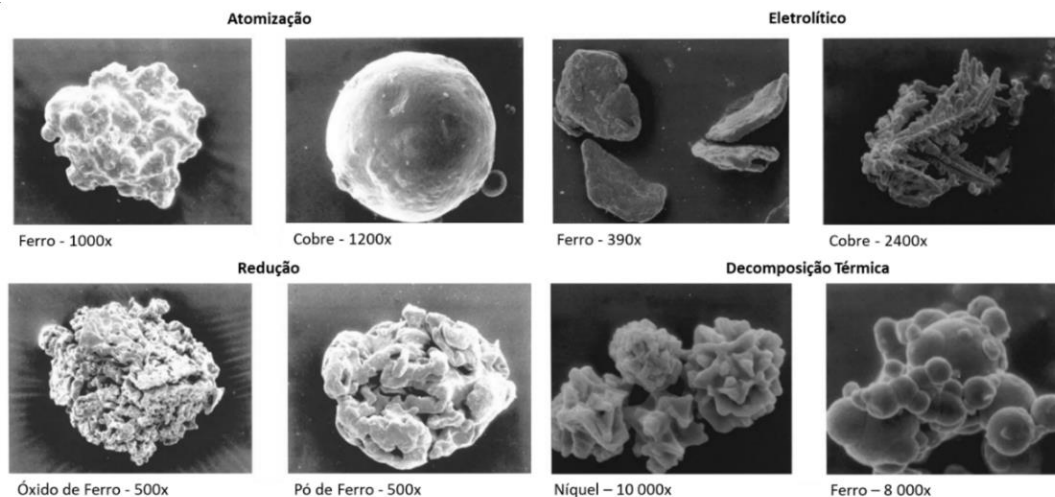


Figura 3 – Morfologia de pós metálicos produzidos por diferentes métodos (adaptado de [79]).

O tamanho das partículas, é em geral expresso pelo diâmetro ou pela sua maior dimensão, caso se trate de uma partícula irregular. Para tal podem ser usados diferentes métodos de medição, como por exemplo, através da microscopia (ótica e eletrônica) que permite analisar não só o tamanho das partículas e a sua distribuição, mas também a sua morfologia. Neste método, as medições podem ser realizadas manualmente ou com recurso a *softwares* de análise de imagem, para quantificar o tamanho e morfologia das partículas.

O recurso ao MEV, por exemplo, permite observar o estado superficial das partículas de pó e também a sua secção transversal, através da preparação metalográfica de secções de corte, como exemplificado na Figura 4, sendo estas observações cruciais no estudo dos pós recebidos [80]. A observação da secção transversal dos pós, é especialmente útil para conhecer a microestrutura das partículas e a possível existência de porosidade interna. O tamanho de grão das partículas e a existência de porosidade afetam o processo de sinterização [81].

Pós constituídos por partículas de grande dimensão e com morfologia regular apresentam em geral maior fluidez do que os pós finos, que tendem a aglomerar-se facilmente. Por outro lado, os pós irregulares produzem compactos

com uma resistência mais elevada, comparativamente com os esféricos, sendo por isso importante que esta análise seja realizada em cada caso específico [82].

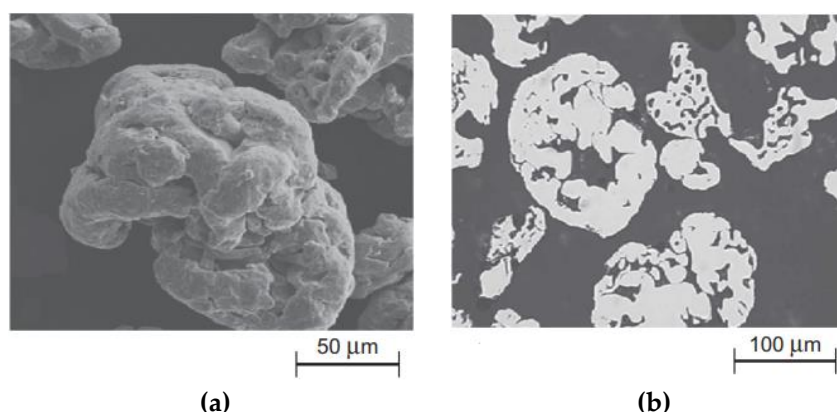


Figura 4 – Partículas de pós de ferro, (a) imagem MEV da superfície, (b) imagem de MO da secção transversal [80].

A homogeneidade da dispersão dos CNTs na matriz é um dos aspetos mais importantes a ter em consideração na produção dos nanocompósitos, uma vez que é uma condição indispensável para que ocorra o efeito de reforço. No entanto, é também um dos maiores desafios na produção deste tipo de nanocompósitos, visto que os CNTs possuem uma elevada tendência à aglomeração. Desta forma, para proceder à etapa de dispersão, pode recorrer-se à funcionalização dos e/ou a diferentes métodos, como a ultrassonicação (US) ou moagem de bolas (BM) [65,83].

A ultrassonicação (US) é um método que permite a dispersão de CNTs num meio líquido, através da energia de ultrassons. Esta técnica é muito eficiente para desaglomerar e dispersar os CNTs, e o meio líquido usado pode contribuir fortemente para a sua eficácia, como a acetona, o isopropanol ou o etanol, por exemplo. O meio líquido escolhido para realizar a US, a energia, a duração do processo e o tipo de CNTs usados, são os principais fatores que afetam a qualidade final da dispersão. Note-se que tempos excessivos de dispersão podem causar danos nos CNTs enquanto que tempos muito curtos podem ser insuficientes para garantir a sua dispersão, como se pode concluir dos resultados da Figura 5. Esta figura revela a evolução dos diâmetros externos dos MWCNTs com o tempo de US, realçando a ocorrência de danos para os tempos de 20 e 25 min, o que resulta na diminuição do diâmetro dos MWCNTs (ocorre esfoliação, ou seja, a eliminação das camadas externas). No entanto, para tempos superiores a 30 - 35 min o número de MWCNTs com elevado diâmetro aumenta, o que pode ser explicado pela união de vários nanotubos [65]. Existem vários estudos que recorreram à US para a produção de nanocompósitos reforçados com CNTs, especialmente em matriz de Ni [84-86], tendo-se provado um método eficaz na dispersão de CNTs.

A técnica de dispersão por moagem em moinho de bolas (BM) encontra-se esquematizada na Figura 6. Pela análise deste esquema é perceptível que durante o movimento rotativo do recipiente, devido ao impacto de colisão das esferas com os pós, ocorre a redução da dimensão das partículas, poderá ocorrer a união entre as partículas dos pós metálicos e a integração dos CNTs no interior dos pós do material da matriz.

Algumas variáveis do processo de dispersão por moagem podem ser controladas, tais como o material e dimensão das esferas usadas, a velocidade de rotação do recipiente, o rácio (em massa) entre bolas e pó (BPR), uso de atmosfera protetora e a duração do processo. Além disso, pode ainda ser escolhido o agente de controlo do processo, um meio líquido (como o etanol, por exemplo), frequentemente usado para prevenir a excessiva união entre as partículas de pó, à exceção das situações em que isso possa ser vantajoso.

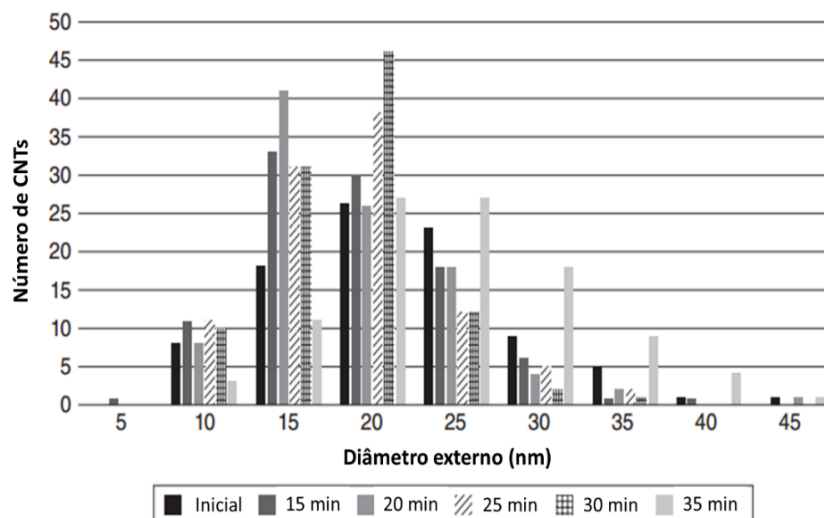


Figura 5 - Distribuição dos diâmetros externos dos MWCNTs, nas condições como recebido e depois de diversos tempos de dispersão por US (adaptado de [65]).

O processo de dispersão por moagem de bolas pode funcionar com dois objetivos diferentes, um de ligação mecânica entre os pós, utilizando energia elevada e tempos longos para promover a união entre partículas, geralmente sem o referido agente de controlo, e outro de dispersão dos CNTs, com recurso a uma energia menor e presença de meio líquido.

No entanto, o recurso a esta técnica de dispersão, deve considerar a possibilidade de ocorrerem danos significativos dos CNTs, promovidos pela elevada energia envolvida na colisão de esferas; isto foi evidenciado com o recurso a energias mais elevadas e a tempos mais prolongados, com a consequente influência nas suas propriedades [65,87].

Munir *et al.* [88], estudaram a influência do tempo e energia utilizados no processo de moagem na estrutura de MWCNTs. Os espectros Raman revelaram diferenças significativas entre as misturas produzidas com 150 e 200 rpm, tendo esta última conduzido à formação de TiC, independentemente do tempo de mistura, o que não acontece para 150 rpm. Os autores atribuem esta diferença ao facto de existir um revestimento homogéneo das partículas de Ti com o meio líquido quando usada menor energia, prevenindo a sua reação com os CNTs e consequentemente a formação de TiC. As imagens de MET das misturas produzidas com 150 rpm, revelaram uma dispersão eficaz dos CNTs na matriz de Ti, sem a formação de TiC. No entanto, apesar de eficiente, esta técnica induziu alguns defeitos nos CNTs, como se mostra na Figura 7 (a).

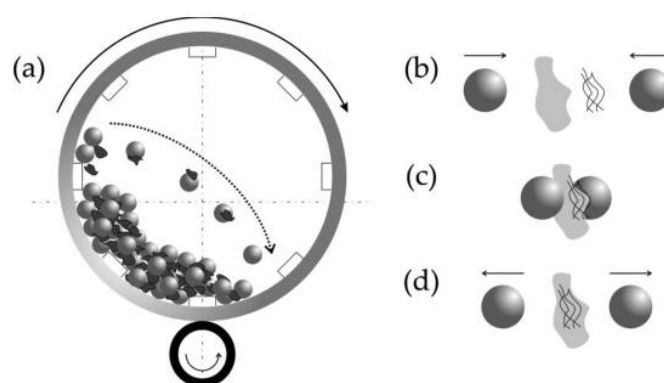


Figura 6 – (a) Representação esquemática do processo de moagem de bolas, (b) as esferas colidem com os pós metálicos e os CNTs (neste caso), (c) os CNTs integram-se nos pós metálicos, que por sua vez podem soldar-se entre si, (d) as esferas prosseguem o seu movimento e o processo repete-se [87].

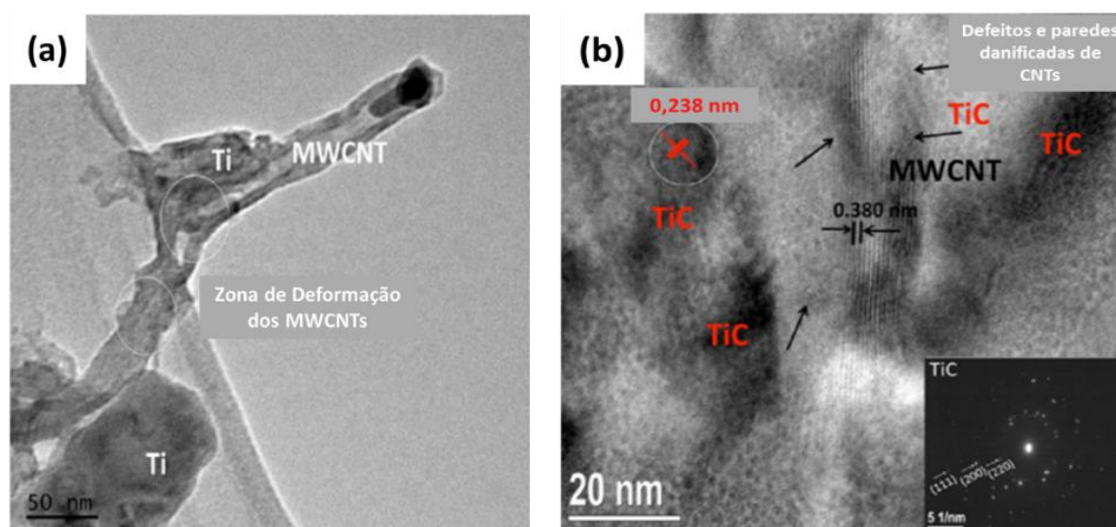


Figura 7 – (a) Imagem de MET da mistura processada por moagem com 150 rpm durante 4 h, revelando deformação dos CNTs, (b) Imagem HRTEM da mistura processada por moagem com 200 rpm durante 4 h, mostrando a existência de TiC e alguns danos nas paredes dos CNTs (adaptado de [88]).

Assim, de um modo geral, durante o processo de moagem de bolas, são induzidos nos CNTs defeitos estruturais, as ligações C-C são afetadas e ocorre a quebra da ligação e formação de lacunas na rede estrutural dos CNTs. Estes tornam-se locais preferenciais para a formação de produtos interfaciais, neste caso, o TiC como visível na Figura 7 (b).

A eficiência da técnica de moagem de bolas como método de dispersão foi estudada por diversos autores, com diferentes condições, que demonstraram a sua eficácia, especialmente no caso de nanocompósitos de matriz de alumínio (e suas ligas) reforçados por CNTs (Al/CNTs) [89-97]; há autores que também recorrem a este método na produção de nanocompósitos de matriz de níquel reforçados com CNTs (Ni/CNTs), por síntese mecânica [98].

2.2 APLICAÇÕES

Na indústria dos transportes, é cada vez mais importante a redução de consumos energéticos, o que é frequentemente alcançado através da redução de massa dos diferentes componentes estruturais. Nesse sentido, a necessidade de materiais leves e, simultaneamente, capazes de responder às exigências em serviço, promoveu o desenvolvimento de materiais avançados, como os MMNCs. O estudo destes materiais procura a obtenção de componentes com menor massa mantendo as suas propriedades mecânicas iguais, ou eventualmente superiores, ao necessário para cumprir os requisitos em serviço. Porém, devido à utilização de alguns nanomateriais como reforço, com custos ainda elevados, este tipo de material é principalmente direcionado para a indústria aeroespacial [78].

Existem ainda poucos trabalhos que explorem a aplicação destes nanocompósitos reforçados com CNTs em componentes reais. Contudo, já existem publicações referentes à possibilidade de aplicação de nanocompósitos com matrizes de alumínio ou das ligas da família 7075 reforçadas por CNTs em componentes constituintes de sistemas de travagem de aeronaves, como os exemplificados na Figura 8 [99,100]. Além do alumínio, existe ainda um estudo a abordar a aplicação destes nanocompósitos, desta vez com matriz de cobre, em componentes da indústria dos transportes [101].

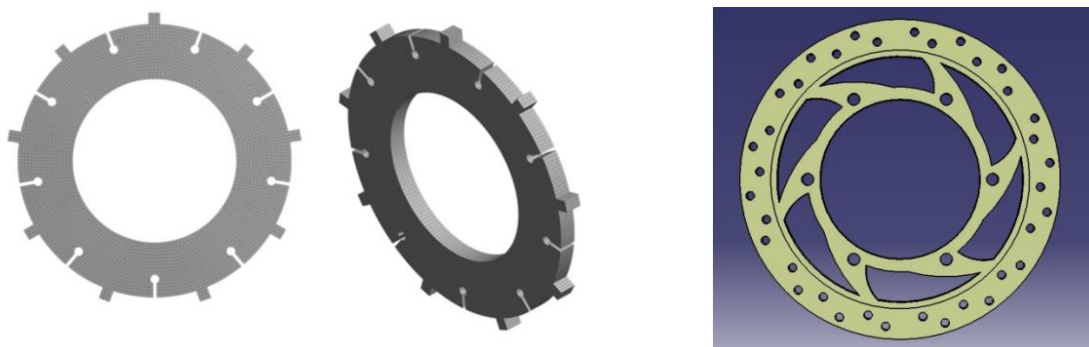


Figura 8 – Exemplos de componentes modelados por desenho assistido por computador para o estudo da aplicação de nanocompósitos reforçados por CNTs [99,100].

Para os nanocompósitos de cobre reforçados por CNTs, foram já relatadas outras aplicações, focadas na sua elevada condutividade elétrica e, por isso, orientadas principalmente para a área dos condutores. Nesse caso, os nanocompósitos podem ser usados à escala micrométrica, como em circuitos e pilares depositados em substratos de Si, ilustrados na Figura 9 (a) (destinados a dispositivos elétricos). Podem ainda ser usados à escala macrométrica, como na produção de folhas ou filmes, e fios (destinados a cabos elétricos ou bobinas usadas em motores, por exemplo) como ilustrados na Figura 9 (b).

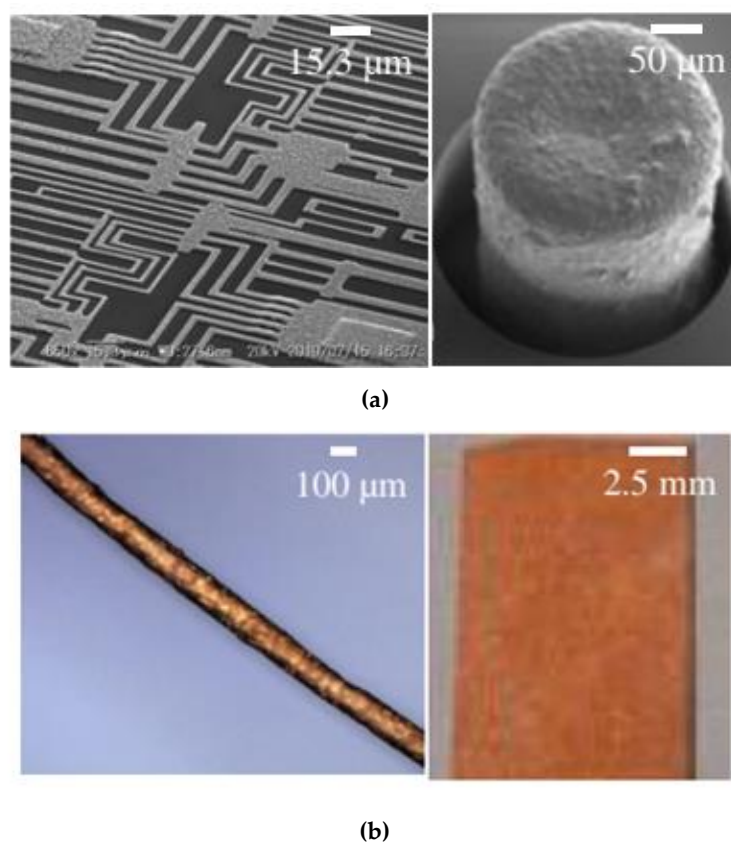


Figura 9 – (a) Circuitos e pilares micrométricos e (b) fios e filmes condutores, produzidos em Cu/CNTs [102].

CAPÍTULO 3.

MECANISMOS DE REFORÇO NOS NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ METÁLICA

A melhoria das propriedades mecânicas das matrizes metálicas com a introdução de CNTs provém da ação simultânea de vários mecanismos de reforço [3,5,76,85,91,103-113]. Os mecanismos mais amplamente relatados na bibliografia relativamente a MMNCs reforçados por CNTs são: (1) transferência de carga; (2) endurecimento por tamanho de grão e alteração da textura; (3) endurecimento por partículas de segunda fase e (4) aumento da densidade de deslocações. No entanto, outros mecanismos podem também ocorrer em situações particulares, como o endurecimento por solução sólida, dependendo da matriz metálica dos nanocompósitos. As secções seguintes apresentam trabalhos sobre MM/CNTs, em que tais mecanismos foram identificados.

3.1 TRANSFERÊNCIA DE CARGA

A transferência de carga é o mecanismo de reforço de materiais nanocompósitos mais vastamente mencionado [47,103-106,108-110]. Este mecanismo é caracterizado pela transferência da carga aplicada entre a matriz e o reforço, aumentando assim, as propriedades mecânicas do nanocompósito. Este mecanismo é especialmente eficiente quando o material de reforço apresenta um elevado fator de forma, como é o caso dos CNTs.

A transferência de carga depende da interface entre o reforço e a matriz, da fração volúmica do reforço e do fator de forma dos CNTs. Particularmente, é necessária uma forte ligação na interface entre os CNTs e a matriz para uma efetiva transferência de carga [103,114,115].

A Figura 10 mostra esquematicamente o efeito que o modo de rotura dos CNTs, como foi proposto por Chen *et al.* [106], pode apresentar na eficiência do reforço (R) dos nanocompósitos em função da tensão interfacial (τ) entre os CNTs e a matriz metálica, com base no modelo de *shear-lag*. O indicador R foi calculado pelos autores a partir da resistência à rotura em tração da matriz (σ_m) e do compósito (σ_c) para uma fração volúmica de reforço (V), como representado na Equação 1.

$$R = \frac{\sigma_c - \sigma_m}{\sigma_m \cdot V} \quad |Eq. 1$$

A Figura 10 pressupõe que a total fratura dos CNTs corresponde ao valor máximo de R . Uma vez que R aumenta com o aumento de τ , o seu valor máximo (R_{max}) é atingido quando τ atinge também o seu valor máximo, τ_m . Assim, quando a ligação interfacial entre a matriz e o reforço é fraca e todas as paredes do CNT falham no mesmo modo, e o CNT é extraído da matriz. Quando a ligação

interfacial é forte, ocorre a transferência de carga para o material de reforço e pode ocorrer a rotura apenas da camada externa do CNT (a azul na figura), ou a fratura do CNT (a castanho na figura), consoante a ligação entre camadas.

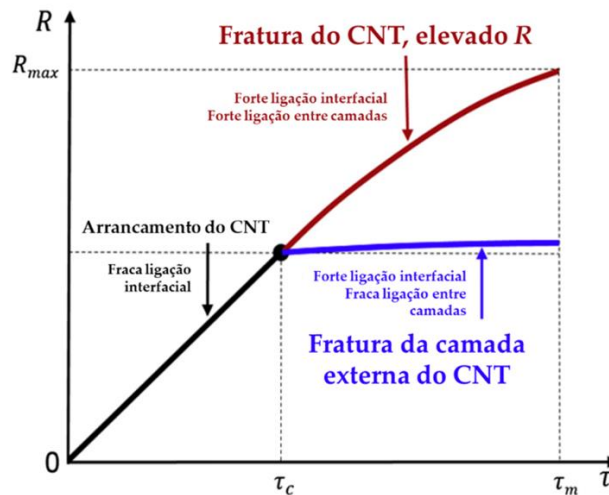


Figura 10 - Efeito do modo de falha dos CNTs na eficiência do seu reforço (R) de compósitos em função da tensão interfacial (τ) entre o CNT e a matriz, com τ_c a representar a tensão interfacial crítica entre eles. Sendo σ_m a tensão limite de elasticidade da matriz, σ_f a tensão limite de elasticidade dos CNTs e S o fator de forma do CNT (adaptado de [106]).

De um modo geral, os CNTs atuam como uma ponte entre pontos da matriz metálica e impedem a propagação das fissuras durante a aplicação de tensão. Nestes casos, se a ligação interfacial entre a matriz e o reforço for forte, a rotura do compósito ocorre por fratura dos CNTs, sendo esta a condição ideal para um reforço eficiente; porém, quando esta ligação é fraca, ocorre a extração do CNT da matriz. Na Figura 11 é apresentada uma representação esquemática das diferentes possibilidades para o comportamento dos CNTs durante um ensaio de tração de MMNCs.

Quando acontece o aumento da resistência mecânica nos nanocompósitos, a observação da sua superfície de fratura após um ensaio mecânico é um método simples e eficiente para ajudar na identificação do mecanismo de transferência de carga. Wen *et al.* [116], produziram nanocompósitos de Ni reforçados com CNTs (0,25, 0,5, 0,75 e 1,0% ponderal) por pulverometalurgia. A dispersão dos CNTs foi realizada por ultrassonicação, seguida de moagem por moinho de bolas e sinterização por plasma (SPS). Os autores observaram um aumento das propriedades mecânicas, nomeadamente dureza e resistência de rotura em tração, para os nanocompósitos com adição de até 0,75% ponderal de CNTs. Os autores atribuíram esta melhoria de propriedades a vários mecanismos de reforço, incluindo a transferência de carga. A análise de MET permitiu visualizar a ligação eficaz dos CNTs com a matriz; além disso, a observação por MEV da superfície de

fratura dos nanocompósitos após os ensaios de tração (Figura 12), revelou alguns CNTs em aglomerados alongados, sugerindo que, quando combinados com a matriz de Ni, atrasaram a propagação da fissura, indicando a ocorrência de transferência de carga. Este método de estudo dos mecanismos de reforço em matriz de Ni foi também aplicado por Hwang *et al.* [85] e Nguyen *et al.* [112], que observaram as superfícies de fratura do compósito Ni/CNTs após tração.

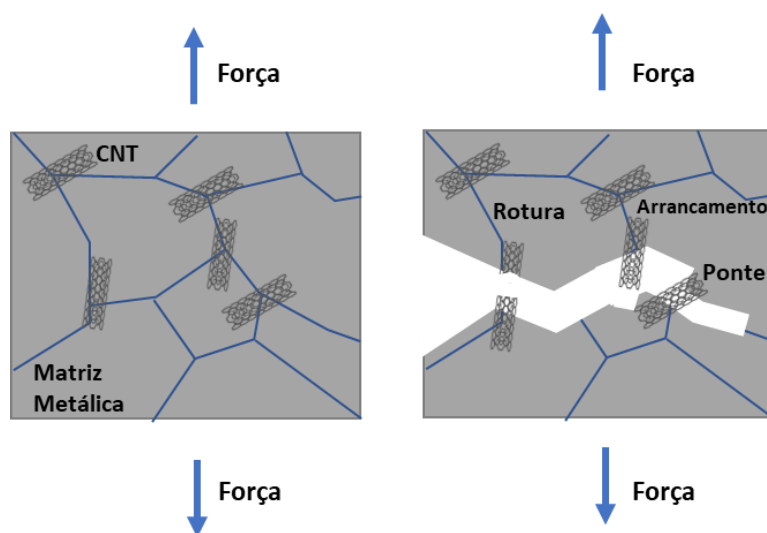


Figura 11 – Esquema representativo da ação dos CNTs em nanocompósitos de matriz metálica durante a aplicação de esforços de tração [6].

Wang *et al.* [117] produziram nanocompósitos de Ti/CNT com teores até 1% ponderal de CNTs, com recurso a moagem de bolas, numa solução de isopropanol e surfactante, para a dispersão dos pós, e recorrendo à técnica de SPS para a sinterização. Ensaios de compressão permitiram observar um aumento de resistência com a adição de CNTs à matriz de titânio (especialmente na amostra com 0,4% ponderal de CNTs), com o correspondente aumento nos valores de dureza, ou seja, ocorreu o eficaz reforço da matriz. Com recurso à observação por MEV das superfícies de fratura dos nanocompósitos (Figura 13) os autores constataram a existência de CNTs alongados e fraturados na matriz de titânio, concluindo assim que o efeito de reforço ocorreu por transferência de carga.

Park *et al.* [105] obtiveram um aumento de 60% na tensão limite de elasticidade dos nanocompósitos Al/CNTs com uma adição de 0,2 % ponderal de CNTs, como pode ser visto na Figura 14. Neste figura é ainda possível observar CNTs alongados e fraturados, na superfície de fratura. Apesar dos autores terem identificado diferentes mecanismos de reforço atuando simultaneamente, consideraram que a transferência de carga terá sido o mecanismo dominante.

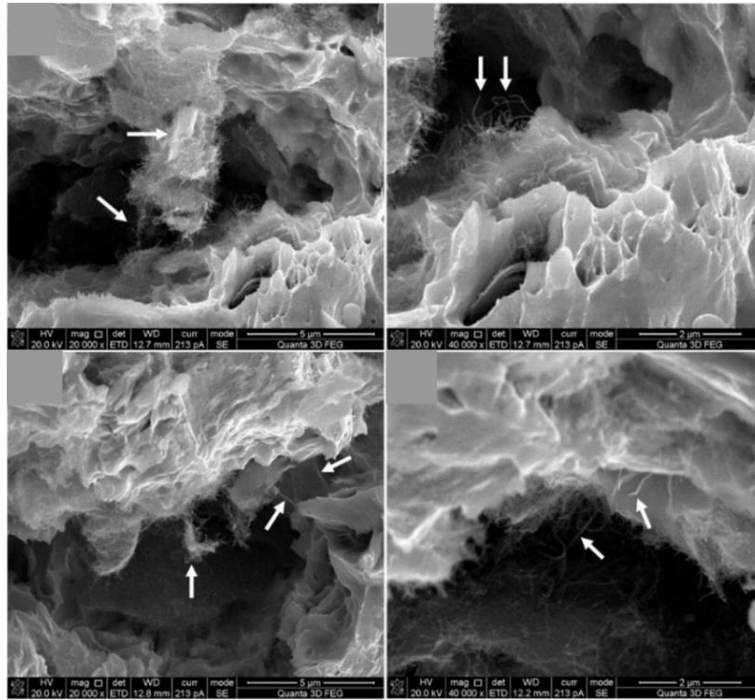


Figura 12 - Imagens MEV da superfície de fratura dos nanocompósitos, em que as setas indicam CNTs e aglomerados de CNTs alongados [116].

Como já vimos nesta seção, a observação das superfícies de fratura de amostras de tração dos nanocompósitos foi usada por diversos autores, no sentido de compreender o mecanismo de reforço presente numa vasta gama de matrizes. Contudo, a realização de ensaios de tração *in-situ* é a abordagem mais eficaz para avaliar a transferência de carga nestes nanocompósitos [106,118-120].

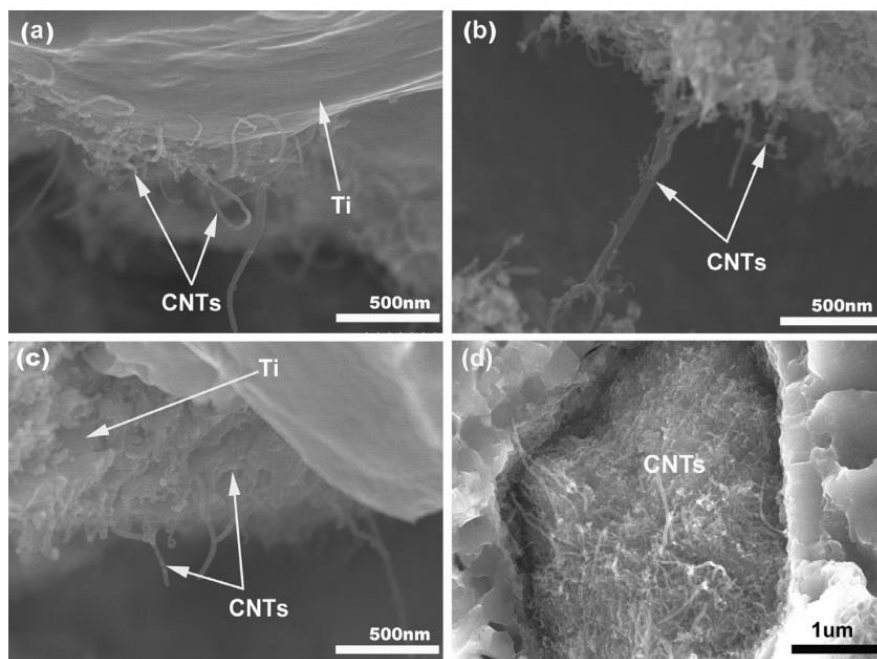


Figura 13 - Imagens obtidas por MEV da superfície de fratura de nanocompósitos Ti/CNT com (a) 0,2% ponderal, (b) 0,4% ponderal, (c) 0,6% ponderal e (d) 1,0% ponderal [117].

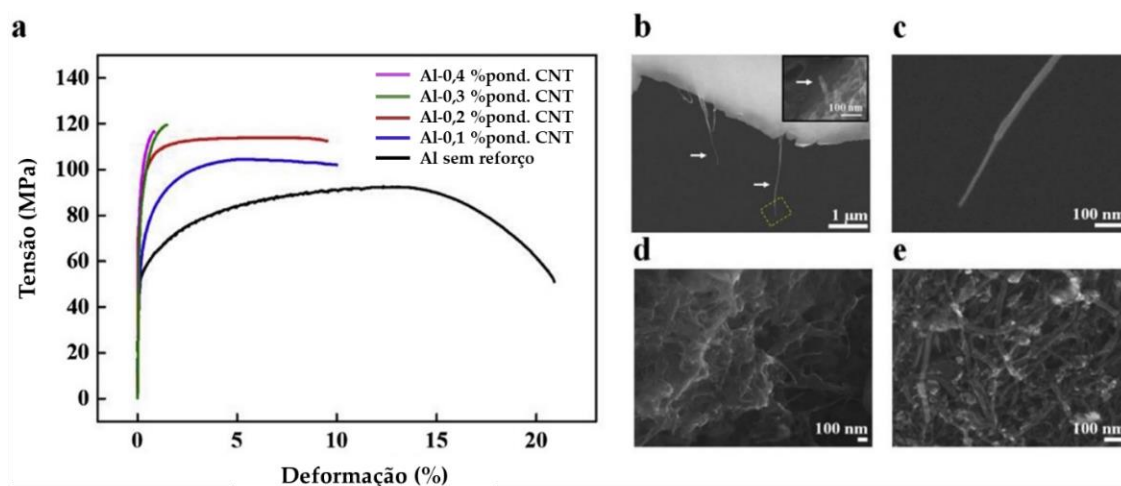


Figura 14 - (a) Curvas de tração de amostras de Al e Al/CNTs extrudidas e **(b-c)** imagens obtidas por MEV da superfície de fratura do nanocompósito Al/CNTs 2 % ponderal após ensaio de tração, revelando CNTs alongados e fraturados, com **(b)** a menor ampliação e **(c)** a maior ampliação, **(d)** aglomerados de CNTs na superfície de fratura do nanocompósito Al/CNTs 0,3 % ponderal após ensaio de tração e **(e)** restantes CNTs após a ataque do Al com uma solução ácida e posterior filtragem (adaptado de [105]).

Chen *et al.* [106] recorreram a ensaios de tração *in-situ* em MET para estudarem nanocompósitos Al/CNTs. A observação da superfície de fratura durante o ensaio revelou que os CNTs podem apresentar diferentes comportamentos e a sua falha pode ocorrer de diferentes modos. A Figura 15 mostra as imagens obtidas por MEV evidenciando os modos principais de rotura dos CNTs. Existem CNTs que apresentam uma fratura clara e que atravessa todas as camadas do CNT, como é o caso do nanotubo assinalado com o número 1 na Figura 15, sendo este tipo de fratura mais frequente em nanotubos que apresentem defeitos na sua estrutura. Outros CNTs apresentam um processo de fratura múltipla, como assinalado pelos números 2 e 3 na Figura 15, iniciada nas camadas exteriores e que se propaga gradualmente para as camadas mais internas do nanotubo. Este tipo de rotura ocorre devido à transferência de carga entre as paredes do CNT e é um exemplo de um mecanismo de reforço eficaz.

Zhou *et al.* [118] realizaram a caracterização *in-situ* da tensão de corte interfacial de nanocompósitos Al/CNTs. Na Figura 16 está representado esquematicamente o comportamento de um CNT durante e após o ensaio de tração dos nanocompósitos. Com o aumento da carga e durante o deslocamento, os CNTs formam uma ponte, com um comprimento incorporado na matriz relativamente curto, que é destacado e arrancado da matriz. Neste caso, uma grande parte dos CNTs fica exposta na superfície da fratura e apenas uma pequena fração fica incorporada no metal. O comprimento e o diâmetro dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas, incorporados na matriz Al, foram avaliados pelos autores recorrendo a HRTEM, cuja análise mostrou CNTs integrados na matriz antes e

após a realização dos ensaios de tração. Os autores mencionam ainda que, quando ocorre o deslizamento na interface, se observa uma fraca ligação entre o reforço e o alumínio, enquanto que, quando este não ocorre, a ligação entre os CNTs e a matriz é forte.

Também Boesl *et al.* [120] realizaram ensaios de tração *in-situ* de Al/CNTs com o objetivo de compreender os mecanismos de reforço nestes nanocompósitos. Os autores concluíram que a rotura ocorre por arrancamento dos CNTs da matriz de Al, tendo, contudo, também observado o deslizamento das paredes dos CNTs, o que contribui também para o efeito de reforço por transferência de carga.

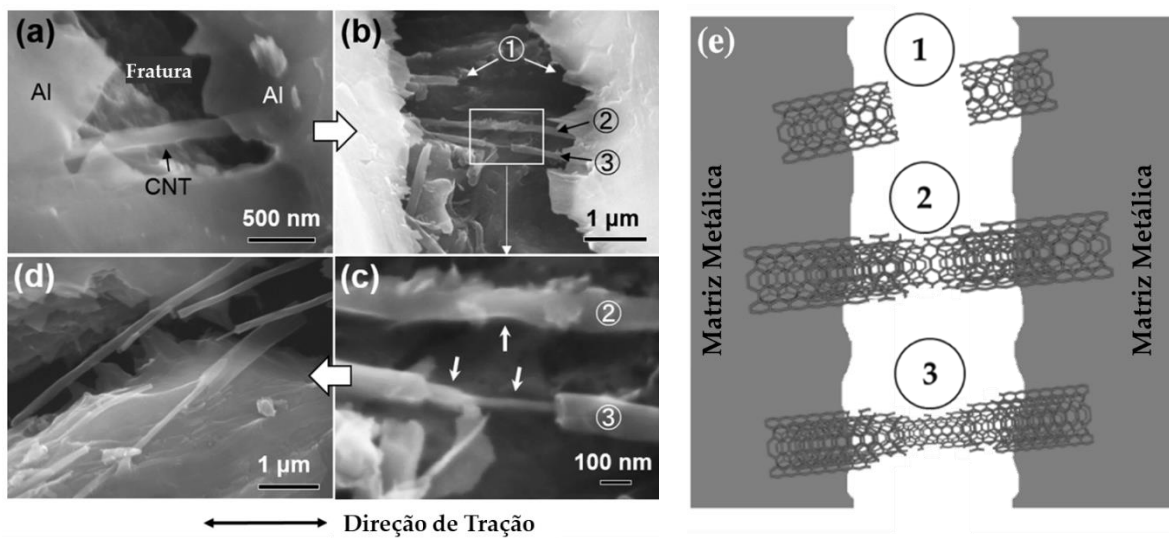


Figura 15 - Imagens MEV do processo de fratura dos CNTs observados durante o ensaio de tração *in-situ*: (a) CNT atua como ponte entre dois pontos da matriz, (b,c) CNT marcados como 1,2 e 3 demonstrando os diferentes processos de fratura dos CNTs e com recurso a diferentes ampliações e (d) superfície da fratura do nanocompósito após tração, e (e) representação esquemática das diferentes fraturas (adaptado de [106]).

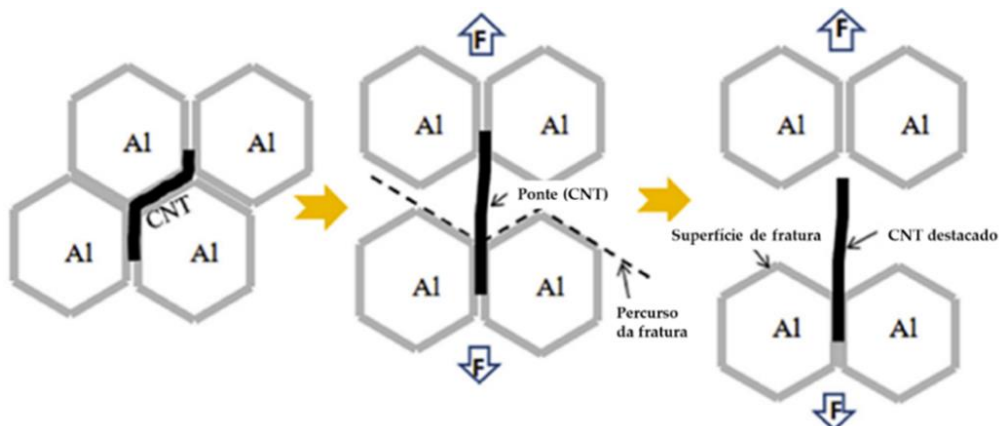


Figura 16 – Representação esquemática de um CNT na superfície de fratura do nanocompósito Al/CNTs e parcialmente destacado da matriz (adaptado de [118]).

3.2 ENDURECIMENTO POR TAMANHO DE GRÃO

O aumento da resistência mecânica dos nanocompósitos em relação às respectivas matrizes metálicas pode ser atribuído também ao endurecimento por redução do tamanho de grão resultante da introdução dos CNTs nas matrizes. A presença de CNTs, principalmente nas fronteiras de grão, pode afetar significativamente a sua mobilidade durante a produção, em especial quando é aplicado temperatura como no caso da sinterização. Assim, à medida que o teor de CNTs aumenta, desde que seja garantida a sua dispersão efetiva, o efeito de inibição do crescimento de grão é evidente. A Figura 17 mostra esquematicamente a evolução da microestrutura de uma matriz metálica com e sem CNTs em função da temperatura aplicada. Quando a matriz com CNTs é submetida a diferentes temperaturas durante o processo de produção ou mesmo no pós-processamento, os CNTs irão ancorar as fronteiras de grão e dificultar o seu crescimento e rotação. Consequentemente, irão originar uma microestrutura com diferente tamanho grão e/ou textura cristalográfica. Este efeito pode ser crucial quando os nanocompósitos se destinam a aplicações em que os componentes são submetidos a temperaturas relativamente elevadas, sendo comum nas indústrias aeroespacial e dos transportes, por exemplo. Uma vez que a presença de CNTs pode inibir o crescimento de grão, a perda das propriedades mecânicas com o aumento de temperatura em serviço pode ser evitada, o que constitui uma grande vantagem destes materiais.

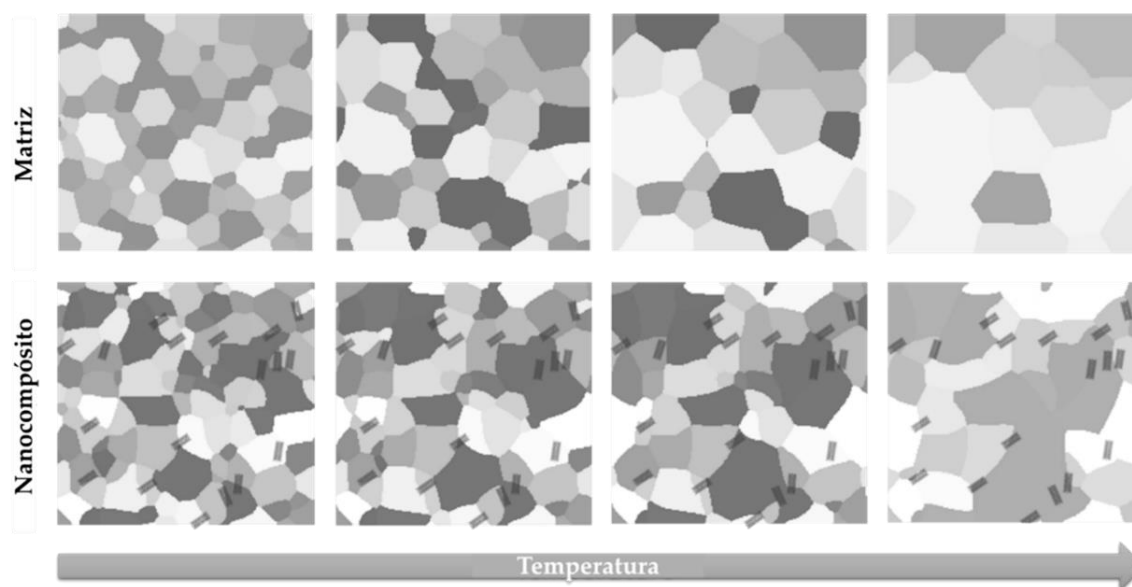


Figura 17 – Representação esquemática da influência dos CNTs no crescimento de grão da matriz metálica (adaptado de [6]).

Neste contexto, o endurecimento por tamanho de grão e consequente aumento da área de fronteira de grão conduz ao aumento da resistência à deformação plástica. Este efeito é ilustrado pela equação de Hall-Petch (Eq. 2), que relaciona a tensão limite de elasticidade (σ_y) com o tamanho médio de grão (d), fazendo intervir o coeficiente de Hall-Petch (k_y) e um valor (σ_i), que depende do material e é representativo da tensão limite de elasticidade presumindo um material monocristalino (ou seja, $d \rightarrow \infty$) [121-123].

$$\sigma_y = \sigma_i + k_y d^{-\frac{1}{2}} \quad |Eq. 2$$

No entanto, importa salientar que em casos particulares como, por exemplo, em materiais com tamanho de grão nanométrico, pode ocorrer o efeito designado de Hall-Petch inverso, o que contraria a equação Eq. 2 [123]. As diferenças de tamanho de grão ou orientação cristalográfica dos nanocompósitos comparativamente com as matrizes sem reforço traduzem-se nas suas propriedades. Para nanocompósitos de matriz metálica reforçados com CNTs, o endurecimento por tamanho de grão foi identificado em várias matrizes, tais como Al [94,124,125], Cu [126,127], Ni [128-130], e ligas de Al [131,132]. Os autores constataram que um aumento de fração de CNTs representa uma melhoria das propriedades mecânicas devido ao refinamento da microestrutura.

Nos nanocompósitos de Al/CNTs, com 2% ponderal CNTs, produzidos por Xu *et al.* [133], a análise por MET permitiu observar menor tamanho de grão dos nanocompósitos relativamente ao alumínio, como se mostra na Figura 18. Os autores mencionam que tal se deve ao efeito de obstáculo que representam os CNTs e as partículas de segunda fase ao movimento das fronteiras de grão, evitando o seu crescimento durante a sinterização.

Wang *et al.* [117], observaram que a presença de CNTs influencia o tamanho de grão de nanocompósitos Ti/CNTs. Os nanocompósitos foram produzidos por moagem de bolas e SPS, com adição de 0,2 a 1% ponderal de CNTs. Através da metalografia quantitativa, os autores estimaram o valor médio de tamanho de grão de cada amostra (Figura 19 (a)), cujos resultados revelam que os nanocompósitos apresentam menor tamanho de grão do que o Ti sem reforço. Foi ainda observado que os aglomerados de CNTs se localizam maioritariamente nas fronteiras de grão da matriz, como exemplificado na Figura 19 (b). Estes resultados permitiram aos autores concluir que os CNTs atuam como obstáculo, podendo ancorar as fronteiras de grão, restringindo o seu movimento e, consequentemente, prevenindo o seu crescimento. Contudo, este efeito não é igualmente evidente para

todos os teores de reforço, com tendência a estabilizar para teores elevados de CNTs, devido à sua aglomeração.

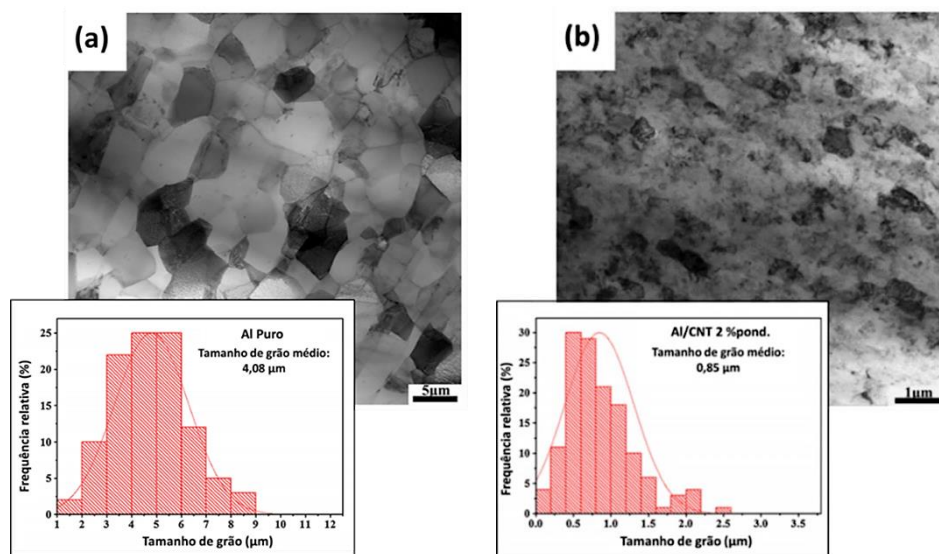


Figura 18 – Imagens de MET e análise estatística do tamanho de grão de (a) Al e (b) nanocompósito Al/CNTs 2% ponderal (adaptado de [133]).

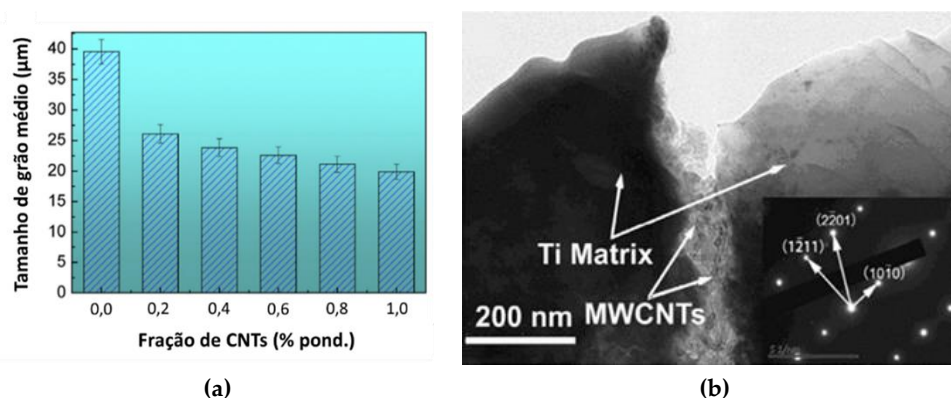


Figura 19 – (a) Tamanho de grão médio dos nanocompósitos de Ti/CNTs, (b) Imagem obtida por MET de aglomerados de CNTs localizados na fronteira de grão da matriz de titânio (adaptado de [117]).

Num dos seus trabalhos, Suárez *et al.* [129] produziram nanocompósitos de Ni/CNTs, com adições de 1 a 5% ponderal de reforço, com recurso à dispersão por ultrassons e compactação a quente. Os autores estudaram o efeito que o teor de CNTs tem no tamanho de grão da matriz de níquel, através da sua observação antes e após sinterização. Todas as amostras em verde possuíam grãos nanométricos de dimensão idêntica. Após sinterização, o tamanho de grão aumentou devido à aplicação de temperatura, no entanto, todos os nanocompósitos apresentavam o tamanho de grão inferior ao da matriz. Na Figura 20 podem observar-se os mapas de orientação de grão obtidos por EBSD. O mapa de orientação de grão da amostra de Ni apresenta predominantemente as cores

azul {111} e verde {101}k, enquanto que os nanocompósitos apresentam várias cores distintas. A presença do reforço pode ter um efeito significativo na orientação cristalográfica da microestrutura e, conseqüentemente, nas propriedades dos nanocompósitos.

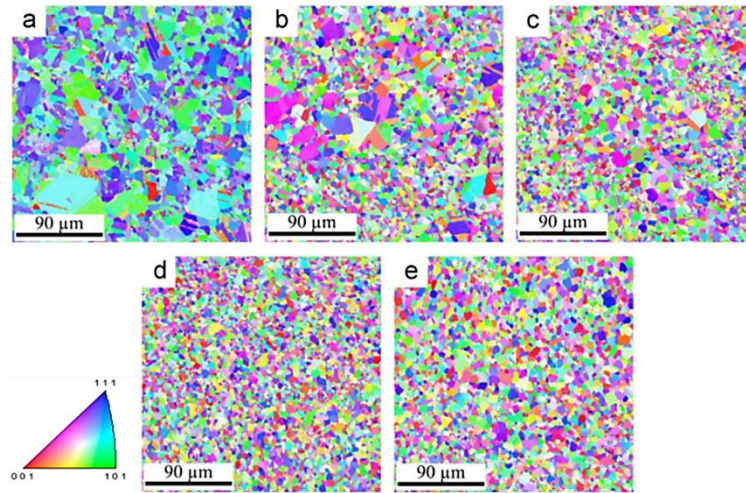


Figura 20 – Mapas de orientação de grão das amostras de: (a) Ni, (b) Ni/CNTs 1% ponderal, (b) Ni/CNTs 2% ponderal, (c) Ni/CNTs 3% ponderal e (d) Ni/CNTs 5% ponderal (adaptado de [129]).

Noutro trabalho de Suárez *et al.* [128], os autores também estudaram o tamanho de grão de amostras de níquel, com diferentes adições de CNTs (6,5 a 27,0 %vol.), após sinterização. Durante a primeira fase da sinterização, o crescimento de grão é bastante lento possivelmente devido à ação dos aglomerados de CNTs que, localizados nas fronteiras de grão, limitam o processo de crescimento de grão. Os resultados, obtidos por EBSD, encontram-se na Figura 21 e na Tabela 1.

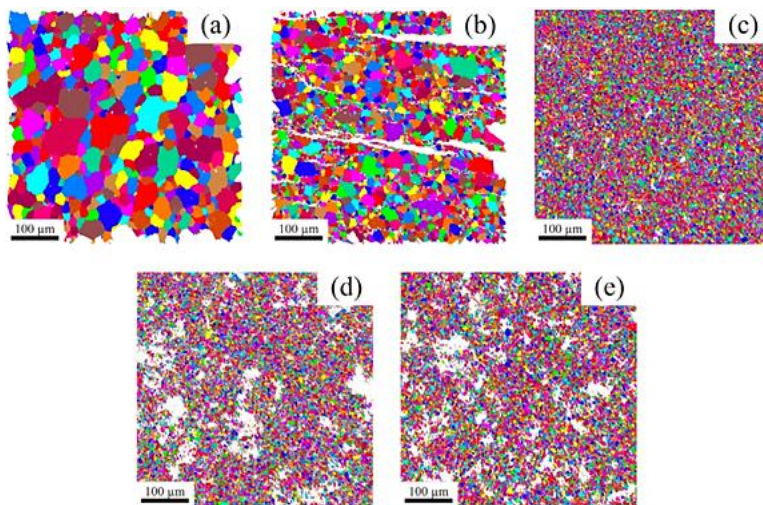


Figura 21 - Mapas de tamanho de grão obtidos por EBSD para as amostras sinterizadas: (a) Ni, (b) Ni/CNTs 6,5 vol.%, (c) Ni/CNTs 12 vol.%, (d) Ni/CNTs 18 vol.%, e (e) Ni/CNTs 27 vol.% [128].

Também neste caso, a presença de CNTs tem um efeito significativo no tamanho de grão das amostras após sinterização, evoluindo de modo inverso com a fração de CNTs adicionada. Outro aspecto importante a salientar é o aumento do número e dimensão dos poros com o aumento da fração de CNTs nos nanocompósitos, podendo este resultado ser explicado pela dificuldade de dispersão do reforço com o aumento da sua quantidade. Além disso, não se observa uma diferença significativa no tamanho de grão final da amostra de 27 vol.% em comparação com as de 12 e 18 vol.%.

Tabela 1 – Valores médios de tamanho de grão, obtidos por EBSD, após sinterização de nanocompósitos Ni/CNTs (adaptado de [128]).

	% vol. CNTs	Tamanho médio de grão (μm)
Ni	-	$47,6 \pm 3,1$
Ni/CNTs	6,5 %	$22,4 \pm 1,0$
	12 %	$4,9 \pm 0,1$
	18 %	$4,9 \pm 0,1$
	27 %	$5,3 \pm 0,1$

Yu *et al.* [134] produziram nanocompósitos de Al-Mg (5083) com 1,5% ponderal de CNTs, na qual realizaram diferentes tratamentos térmicos, nomeadamente recozimentos a 500 °C durante 60 e 120 min. Após os tratamentos térmicos, os nanocompósitos apresentaram um menor tamanho de grão relativamente à liga sem reforço, como é visível na Figura 22. Além disso, com o aumento da duração do recozimento, a liga apresentou um crescimento gradual de grão, enquanto que nos nanocompósitos o valor se manteve estável após sinterização e recozimento. É importante mencionar que a análise e as avaliações do tamanho médio de grão foram realizadas em mais de cem grãos, com recurso à técnica de EBSD.

O endurecimento por tamanho de grão também foi ainda observada por Xiong *et al.* [135] em nanocompósitos de Cu-Ti/CNT com 0,4% ponderal de reforço. Os autores procederam à análise da distribuição de tamanho de grão. A comparação entre as amostras de Cu-Ti e os nanocompósitos produzidos nas mesmas condições, revelou uma diminuição do valor de tamanho de grão médio de 4,53 μm para 2,12 μm , resultante da adição de CNTs. Além de mais fina, a microestrutura tornou-se também mais homogénea com a adição das nanopartículas de reforço.

Assim, o aumento das propriedades mecânicas dos nanocompósitos pode ser atribuído ao mecanismo de endurecimento por tamanho de grão ou textura,

resultante da introdução de CNTs na matriz metálica. A presença dos CNTs, principalmente nas fronteiras de grão, pode influenciar significativamente a mobilidade destas ou rotação dos grãos, com o aumento da temperatura, resultando numa microestrutura com menor tamanho de grão ou orientação cristalográfica diferente para os nanocompósitos.

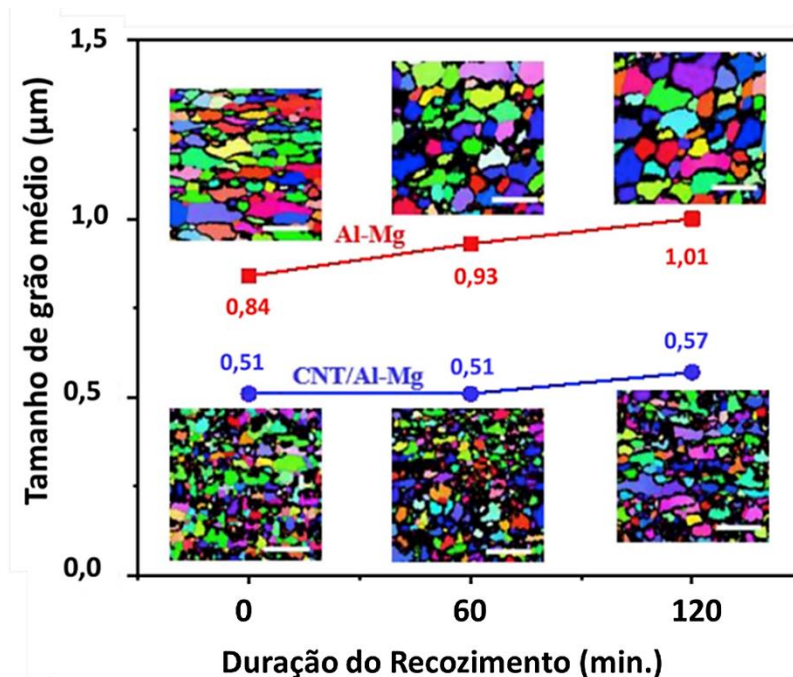


Figura 22 – Evolução do tamanho de grão médio das amostras de Al-Mg com e sem CNTs com diferentes durações de recozimento, acompanhada com os mapas EBSD correspondentes; as barras de escala nas figuras são iguais a 3 µm (adaptado de [134]).

3.3 ENDURECIMENTO POR SEGUNDA FASE

Quando os CNTs são introduzidos em matrizes metálicas, pode ocorrer uma reação química entre este reforço e a matriz. Esta reação decorre da decomposição térmica da estrutura dos CNTs, tendo as condições de produção ou pós-processamento um efeito significativo na sua extensão. A reação depende de vários fatores, como a quantidade de danos na estrutura dos CNTs, a energia livre de Gibbs da reação associada à formação do composto, os métodos e condições de processamento (tais como temperatura e pressão) [62].

Desta reação pode resultar a produção de carbonetos que causem um efeito significativo nas propriedades mecânicas do nanocompósito. A formação dos vários carbonetos e a sua estabilidade depende de quão energeticamente favorável será a sua presença para o sistema. Nesse sentido, a Figura 23 mostra a energia livre de Gibbs associada à formação de diferentes tipos de carbonetos, em função

da temperatura [65]. Esta figura permite constatar que para ocorrer a formação de alguns carbonetos, como os de magnésio e níquel, tem de haver uma variação positiva da energia. Nesses casos, a sua formação é pouco provável e, quando ocorre, os carbonetos têm baixa estabilidade. Por outro lado, os carbonetos de zircônio, titânio ou alumínio, são frequentemente formados e apresentam uma elevada estabilidade [78]. O efeito de reforço das partículas de segunda fase, depende de características inerentes ao carboneto formado, da sua fração volúmica, raio e espaçamento entre si. Uma das possíveis consequências da formação destas partículas (no caso específico de coerentes e semi-coerentes) é a distorção da malha cristalina, dificultando o movimento das deslocções.

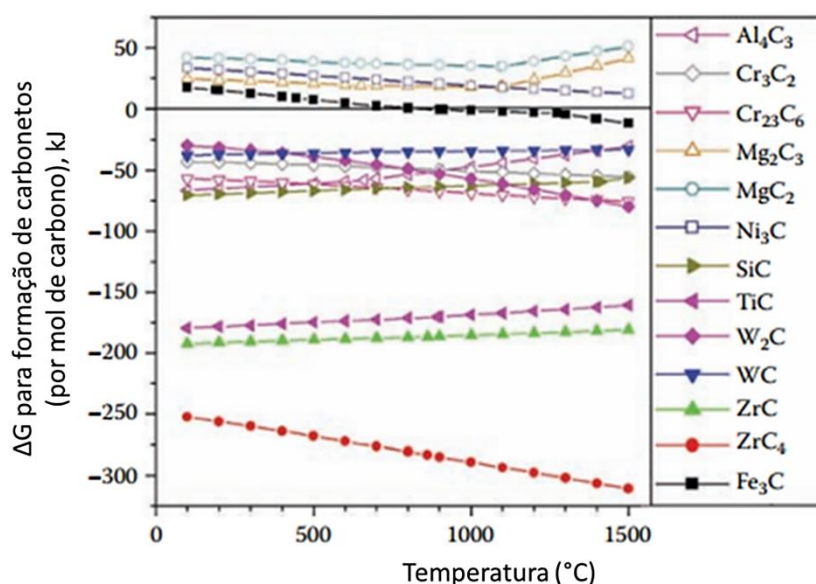


Figura 23 – Variação da energia livre de Gibbs para formação de diferentes carbonetos (adaptado de [78]).

Além disso, o reforço por partículas de segunda fase pode estar associado à melhoria da ligação interfacial da matriz com o reforço, potenciando a eficácia do mecanismo de transferência de carga e, conseqüentemente, o efeito de reforço da matriz.

Nos nanocompósitos de Ti reforçados por CNTs, o TiC é a segunda fase mais observada, sendo a sua formação frequente nas fronteiras de grão da matriz de Ti [74,136]. Xiong *et al.* [135] observaram a formação de partículas de segunda fase em nanocompósitos Cu-Ti/CNT com 4% ponderal de reforço. Com recurso a padrões de difração obtidos por HRTEM (Figura 24), observou-se a presença de partículas de Cu_2O e TiC na interface matriz/CNTs. Os autores mencionam que as partículas e nanopartículas de TiC provavelmente se formaram no processo de compactação a quente durante o qual os átomos de Ti, presentes na matriz, possuem maior

facilidade em difundir-se e reagir com os átomos de C, provenientes de defeitos nos CNTs. A formação das partículas de Cu_2O está relacionada com a existência de oxigênio residual localizado, por exemplo, na superfície do metal. Segundo os autores, a presença destas partículas reforçam os nanocompósitos não só atuando como obstáculos ao movimento das deslocções (já que observaram a presença de deslocções em torno destas partículas), mas também fortalecendo a ligação entre o reforço e a matriz, o que pode ser extremamente vantajoso no mecanismo de transferência de carga.

Também Kondoh *et al.* [136] observaram a presença de TiC em nanocompósitos de titânio reforçados por 0,18, 0,24 e 0,35% ponderal de CNTs, concluindo que este carboneto contribui para o reforço da matriz. As partículas de TiC apresentavam diferentes morfologias: esféricas e alongadas. Os autores explicam que a morfologia das partículas depende não só do tipo de CNTs usados, mas também da técnica de processamento aplicada. Por exemplo, as partículas esféricas podem ser observadas quando recorremos a MWCNTs e as alongadas quando, durante o processamento dos compósitos, é usada uma etapa de deformação plástica.

As partículas de TiC serão formadas devido a aplicação de elevadas temperaturas, neste caso, necessárias para a produção de nanocompósitos da matriz de Ti. A existência de TiC pode, portanto, representar uma mais-valia para as propriedades mecânicas dos nanocompósitos de matriz de Ti. De um modo geral, quanto maior for a fração dos CNTs incorporados, mais elevados são os valores das propriedades mecânicas dos compósitos, até que se atinja um valor crítico que comprometa severamente a sua dispersão [136].

A formação de partículas de Al_4C_3 em nanocompósitos de matriz de Al é muito frequentemente reportada na bibliografia [62,63,85,137-139]. Como se conclui da Figura 23, existe a probabilidade de formação deste carboneto, pois é estável uma vez a energia livre da reação é negativa. As partículas de Al_4C_3 são importantes na melhoria da interface reforço-matriz (e conseqüentemente do mecanismo de transferência de carga), podendo também influenciar o movimento das deslocções e conduzir a um aumento da sua densidade. Em ambos os casos, a presença deste carboneto pode afetar as propriedades mecânicas do nanocompósito, dependendo da morfologia do Al_4C_3 .

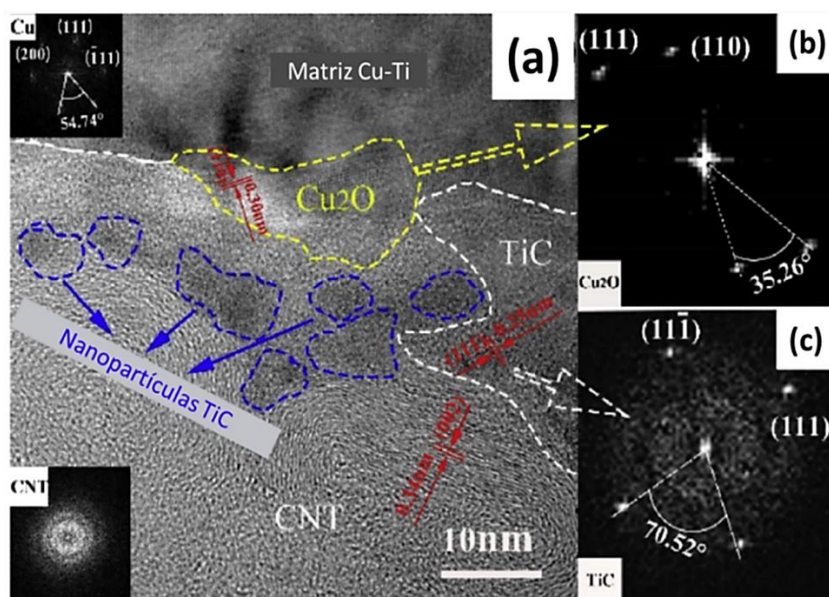


Figura 24 – Nanocompósito Cu-Ti/CNT 4% ponderal (a) Imagem de HRTEM da interface entre CNTs e a matriz Cu-Ti, revelando a presença de TiC e Cu_2O , (b) padrão de difração referente à fase Cu_2O e (c) padrão de difração referente à fase TiC (adaptado de [135]).

A Figura 25 mostra imagens obtidas por MET e HRTEM de nanocompósitos Al/CNTs produzidos por Chen *et al.* [111] com recurso à pulverometalurgia. Nesta figura está apresentada a interface entre o CNT e a matriz, mostrando a formação de partículas de Al_4C_3 , especialmente na extremidade dos CNTs, apesar de poder ocorrer a sua formação também noutras zonas da interface.

Chen *et al.* [137] investigaram o Al_4C_3 formado *in-situ* no reforço de compósitos Al/CNTs. Neste estudo, os autores promoveram a formação de Al_4C_3 após a produção dos nanocompósitos e a sua observação por MET, como se pode observar na Figura 26. Os autores também realizaram ensaios de tração que demonstraram que podem ser alcançados elevados valores de resistência à rotura em tração e de módulo de Young, mantendo uma considerável capacidade de alongamento, com base na forte ligação obtida entre o Al_4C_3 formado e a matriz de Al.

A presença de partículas de segunda fase (Al_4C_3) foi também observada por Xu *et al.* [133] por espectroscopia Raman de nanocompósitos Al/CNTs com 1 a 3% ponderal, e por Zhou *et al.* [140], que observaram estas partículas por MET em nanocompósitos de Al com adições de CNTs até 5 %vol.

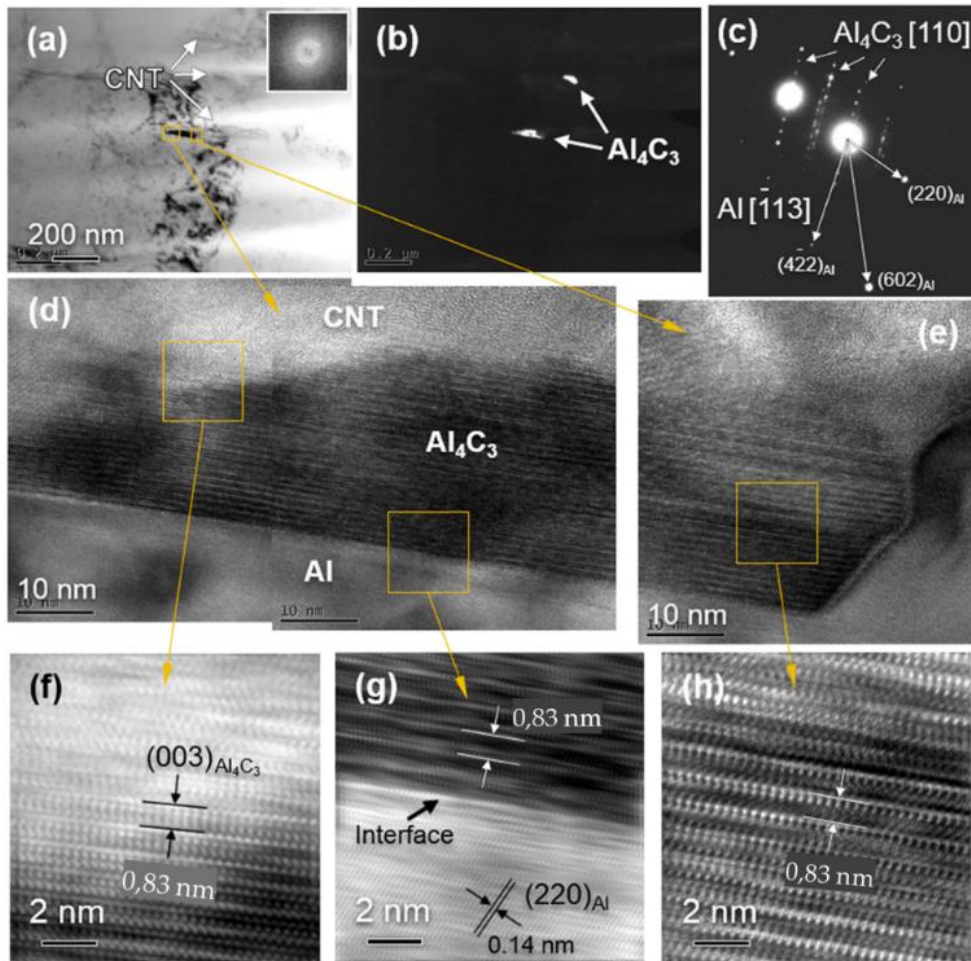


Figura 25 - Observações de Al/CNTs com recurso a MET: (a) campo claro e (b) campo escuro; (c) padrões de difração; (d, e) elevada ampliação e (f, g, h) transformada de Fourier inversa (FFT) (adaptado de [111]).

Guo *et al.* [138] investigam o efeito do precipitado Al_4C_3 nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos de Al reforçados com CNTs e SiC. Estes autores referem que o tamanho e a fração de Al_4C_3 dependem da temperatura de pós-processamento dos nanocompósitos. O Al_4C_3 nanométrico apresenta uma influência positiva nas propriedades mecânicas dos compósitos, através, mais uma vez, do favorecimento da ligação interfacial. Porém, as partículas micrométricas deste carboneto não pareceram melhorar as propriedades mecânicas dos compósitos.

Nas ligas de Al, quando reforçadas, podem formarem-se outros tipos de partículas, além de Al_4C_3 . Por exemplo, Bakshi *et al.* [76] observaram a formação de SiC, além de Al_4C_3 , em compósitos da liga Al-Si reforçados por nanotubos de carbono.

Embora não seja expectável a formação de uma segunda fase entre o Ni e os CNTs, já que a reação apresenta uma variação positiva da energia de Gibbs, em alguns trabalhos é relatada a presença de Ni_3C . Esta reação pode ser explicada pela

existência de defeitos locais na estrutura dos CNTs que podem estar associados às temperaturas elevadas de processamento e às condições exigentes de dispersão/mistura. Hwang *et al.* [85] observaram a existência de uma segunda fase na interface de uma matriz de Ni com o reforço de CNTs. A formação de Ni₃C hexagonal e metastável nos defeitos dos CNTs pode, contudo, melhorar significativamente as propriedades mecânicas dos nanocompósitos, assim como relatado anteriormente para as matrizes de Al e Ti reforçadas por CNTs.

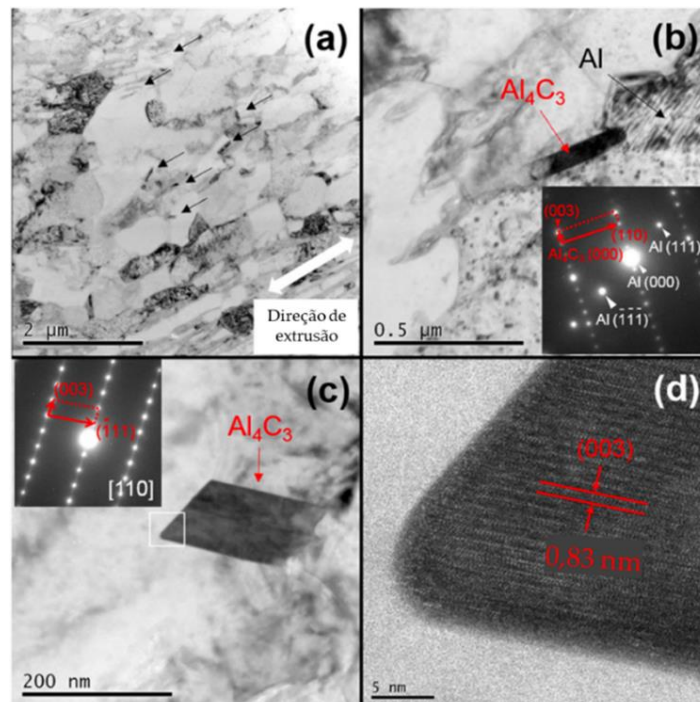


Figura 26 - (a) Imagem de MET com Al₄C₃ integrado na matriz, (b, c) imagem MET e respectivo SAED de partículas de Al₄C₃, e (d) imagem de HRTEM a mostrar a estrutura de uma destas partículas (adaptado de [137]).

Em nanocompósitos reforçados com CNTs, usando Mg e Cu como matrizes, dada a baixa molhabilidade dos CNTs por estas matrizes e a sua baixa compatibilidade, não se espera a formação de carbonetos [62]. Estas características podem dificultar a dispersão e mistura do reforço na matriz, ainda que o processo possa ser facilitado através do revestimento dos CNTs. Nesse caso, uma reação poderá ocorrer entre o revestimento e a matriz metálica. O problema pode ser especialmente difícil de ultrapassar aquando do uso da matriz metálica de Cu, uma vez que é frequente a formação de fissuras entre os CNTs e o metal. Mas, também este inconveniente poderá ser ultrapassado ligando a matriz de Cu a elementos com elevada afinidade com o C, que potenciem a formação de carbonetos, tais como o Cr e Ti. A melhoria da resistência destes nanocompósitos é inferior ao que é possível obter nos nanocompósitos Al/CNTs, Ti/CNTs e Ni/CNTs devido à baixa

eficiência da ligação interfacial e, conseqüente, da transferência de carga. A presença dos CNTs nos compósitos cuja matriz metálica é uma liga (em contraste a um metal) pode influenciar significativamente a precipitação da segunda fase. A Figura 27 mostra um exemplo apresentado por Chen *et al.* [141] para o nanocompósito 6061Al/CNTs. As observações realizadas por MET e HRTEM revelaram a formação de Mg_2Si . No entanto, os autores mencionam que a introdução de CNTs na matriz induz a uma diminuição na formação de Mg_2Si , possivelmente devido à presença de Al_4C_3 , resultante da reação entre o Al e os CNTs.

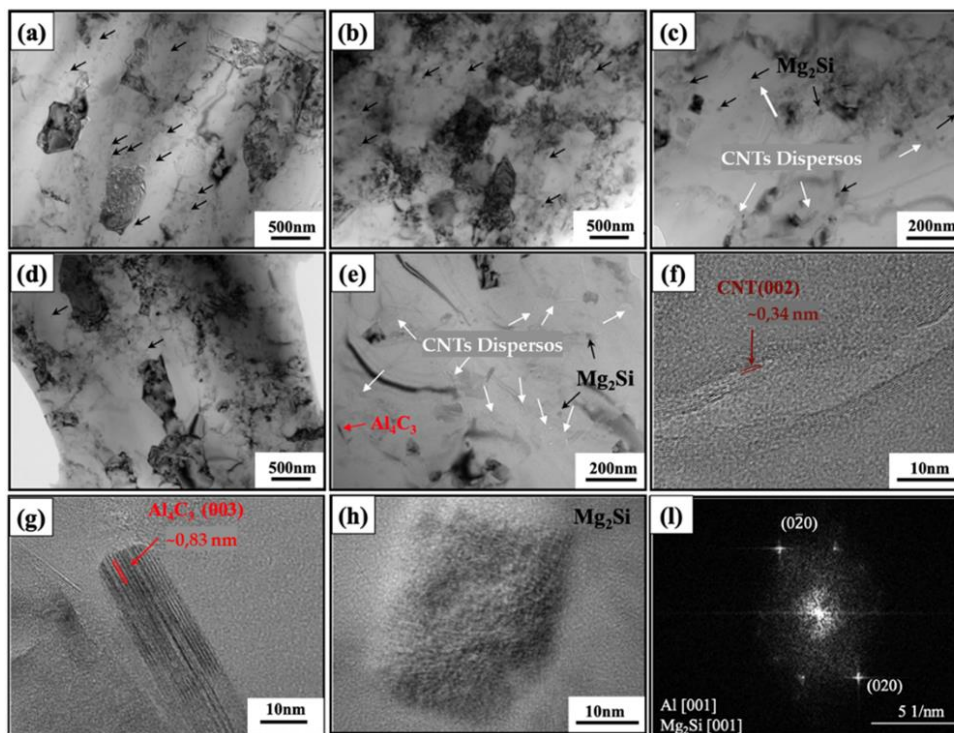


Figura 27 - Imagens MET, HRTEM e FFT de 6061Al/CNTs, mostrando a presença de CNTs dispersos, Al_4C_3 e Mg_2Si : (a) amostra 6061Al T6, (b, c) amostra de 6061Al T6-CNTs 0,5 %ponderal, (d, e) 6061Al T6-CNTs 1,5 %ponderal, (f) HRTEM de um CNT presente em (e), (g) HRTEM de Al_4C_3 presente em (e), (h) HRTEM e respectivos (i) padrões FFT do Mg_2Si presente em (e). As setas pretas indicam a presença de Mg_2Si (adaptado de [142]).

Yu *et al.* [134], observaram a formação de partículas de segunda fase em nanocompósitos de Al-Mg (nomeadamente na liga 5083) reforçados por CNTs, produzidos com recurso à extrusão e submetidos a diferentes tratamentos térmicos. As amostras foram observadas com recurso à análise de difração de raios X (DRX), como se mostra na Figura 28 (a), que revelou a formação de partículas de segunda fase de Al_4C_3 , após 120 e 180 min de recozimento. As partículas foram também observadas por MET e HRTEM, como se mostra na Figura 28 (b), e podem influenciar as propriedades mecânicas do nanocompósito.

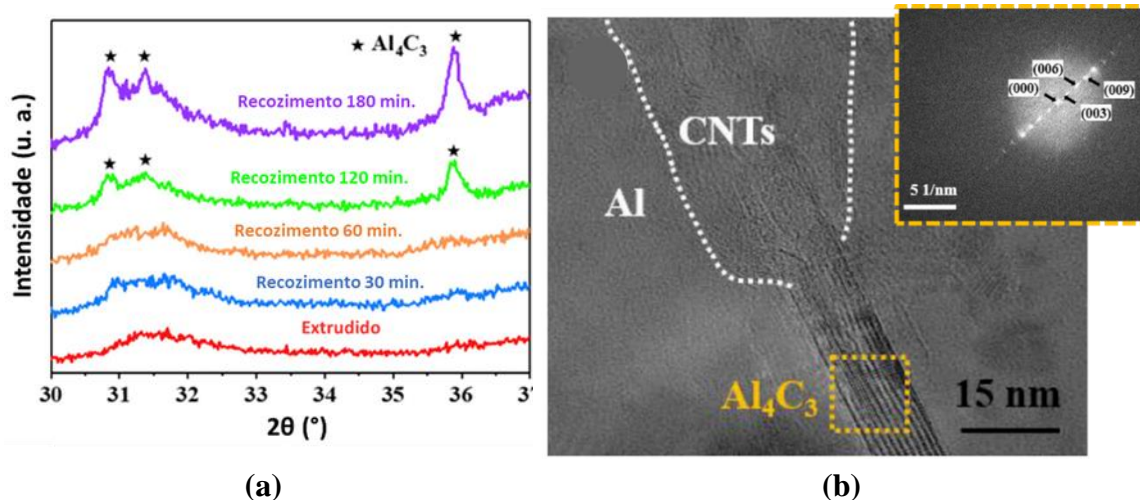


Figura 28 – (a) Análise de DRX dos nanocompósitos Al-Mg/CNTs após extrusão e diferentes recozimentos, (b) HRTEM da interface do nanocompósito recozido por 120 min e transformada de Fourier (FFT) das partículas de Al_4C_3 (adaptado de [134]).

3.4 AUMENTO DE DENSIDADE DE DESLOCAÇÕES E MECANISMO DE OROWAN

O aumento da densidade de deslocações e o mecanismo de Orowan promovem também o reforço das matrizes metálicas. Este mecanismo ocorre quando pequenas partículas de reforço ou segunda fase, pouco espaçadas entre si, funcionam como obstáculos ao movimento de deslocações, durante a deformação plástica.

Quando uma deslocação em movimento não consegue atravessar um obstáculo (por exemplo um precipitado incoerente), encurva e prossegue o seu movimento criando um pequeno anel de deslocação à volta do obstáculo – mecanismo de Orowan – como exemplificado na Figura 29. O facto de a deslocação ter de se encurvar para prosseguir o seu movimento, obriga a aumentar a tensão. Isto ocorre com a adição de elevado número de partículas de pequena dimensão (na escala nanométrica) levando a um aumento da resistência mecânica. Inversamente, quando as partículas de reforço têm dimensão micrométrica, este mecanismo é menos significativo, já que o seu espaçamento é relativamente elevado e as deslocações poderão movimentar-se entre as partículas mais facilmente [77,114,121,143].

O aumento da densidade de deslocações na microestrutura das matrizes metálicas pode ocorrer durante a produção de compósitos devido à interação do reforço com o movimento destas deslocações e/ou à diferença do coeficiente de expansão térmica entre os CNTs e a matriz. Além disso, este efeito pode ser

acentuado pela presença de partículas de segunda fase resultantes da reação entre os CNTs e a matriz. Na Figura 30, é possível observar uma representação esquemática da presença de deslocações, ancoradas por CNTs ou partículas incoerentes de segunda fase, no interior dos grãos.

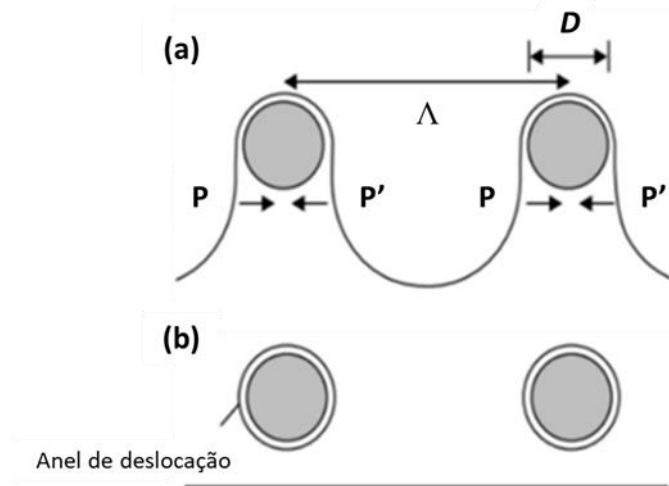


Figura 29 – Mecanismo de Orowan esquematizado (a) a deslocação contorna os obstáculos até que os pontos P e P' se tocam, (b) quando os pontos se encontram, formam-se anéis de deslocações em torno dos obstáculos e a deslocação prossegue o seu movimento. D- diâmetro do obstáculo; Λ – espaçamento médio entre obstáculos (adaptado de [121]).

O efeito de diferença do coeficiente de expansão térmica (CET) entre as matrizes metálicas e os CNTs pode ocorrer especialmente quando são aplicadas técnicas de produção de nanocompósitos que exigem taxas de arrefecimento elevadas. Este efeito pode promover a deformação plástica, no sentido de acomodar as diferenças de variação de volume e, conseqüentemente, originar um aumento da densidade de deslocações nos nanocompósitos. Deste modo, promove-se o aparecimento de tensões/deformações plásticas, a taxas de arrefecimento elevadas que eventualmente ocorram durante o processo de fabrico, contribuindo para o aumento de deslocações em torno do reforço, reduzindo a energia elástica armazenada. Inversamente, se a produção dos MMNCs não envolver taxas de arrefecimento elevadas, como as utilizadas no trabalho de Chen *et al.* [144], este mecanismo não tem um efeito significativo no reforço do nanocompósito.

A interação de uma partícula de segunda fase com o movimento das deslocações já é conhecida, mas o mesmo não se aplica à influência dos CNTs. Contudo, existem já alguns trabalhos elaborados acerca da interação entre este

reforço e as deslocações da matriz, maioritariamente realizados a partir de análises *in-situ*.

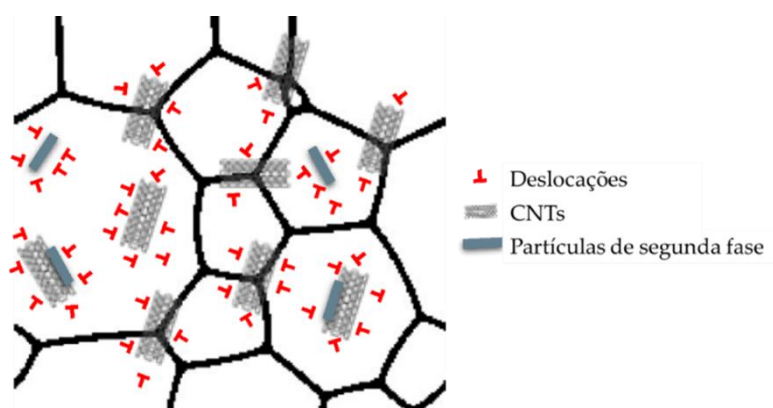


Figura 30 - Representação esquemática da interação entre deslocações, CNTs e partículas da segunda fase (adaptado de [6]).

Xu *et al.* [133] produziram Al/CNTs, nos quais, com recurso a MET e à análise da transformada de Fourier (FFT), observaram anéis de deslocações associados à presença de CNTs e partículas de Al_4C_3 , como se mostra na Figura 31, comprovando a ocorrência do mecanismo de Orowan e o aumento da densidade de deslocações, com a introdução de reforço na matriz.

Também Chen *et al.* [144] abordaram esta matriz com adição de 1% vol. de CNTs produzindo compósitos com recurso à extrusão. Os autores estudaram o efeito da existência de diferença do coeficiente de expansão térmica entre matriz e CNTs no aumento da densidade de deslocações situadas especialmente na vizinhança dos CNTs e na interface entre os CNTs e a matriz de Al. A análise dos nanocompósitos após tração, por HRTEM e FFT, revelaram a ocorrência do mecanismo de Orowan pela presença de anéis de deslocações em torno dos CNTs (Figura 32).

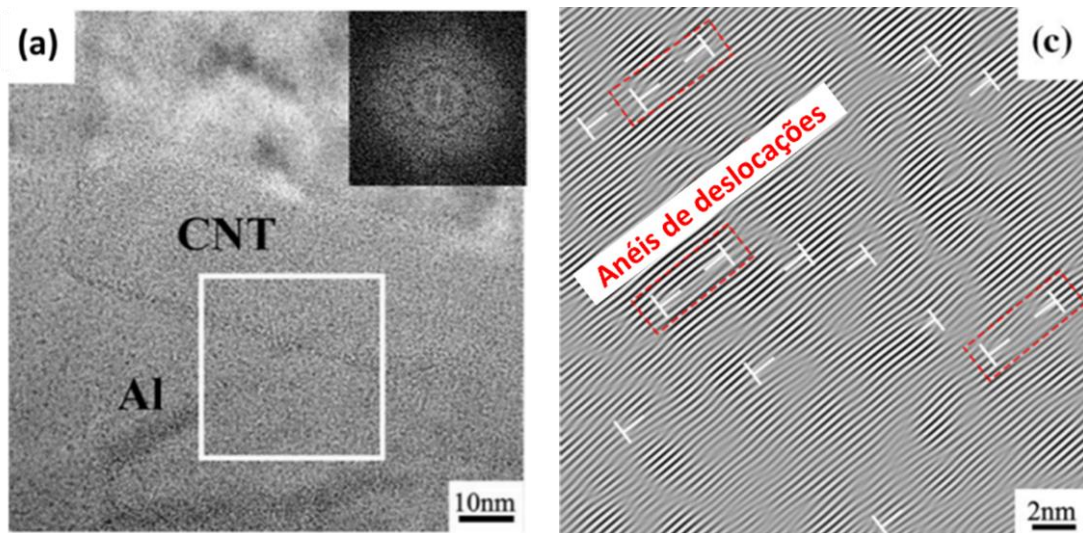


Figura 31 –Compósito Al/CNTs 2% ponderal: (a) imagem de MET e (b) FFT inversa da zona assinalada em (a) (adaptado de [133]).

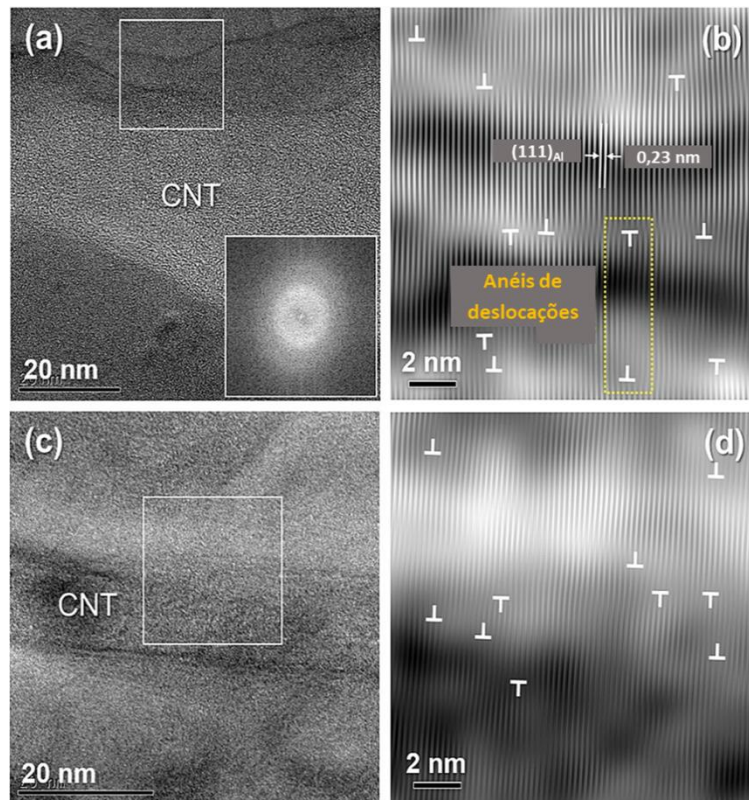


Figura 32 –(a, c) Análise MET e HRTEM com (b e d) FFT dos nanocompósitos Al/CNTs 1 %vol. produzidos com recurso a (a e b) moagem de bolas por 24h e (c e d) revestimento mecânico (adaptado de [144]).

Os nanocompósitos de Al/CNTs foram também material de estudo de Choi *et al.* [94], com adições até 9% vol. de CNTs e produzidos com recurso a moagem de bolas e laminagem quente. A partir da análise por MET dos nanocompósitos, previamente deformados plasticamente, os autores observaram a presença de

deslocações acumuladas nas extremidades dos CNTs, reconhecendo que poderá ter ocorrido o mecanismo de Orowan.

Também Xu *et al.* [73] investigaram o reforço por aumento da densidade de deslocações em nanocompósitos Al/CNTs. Na Figura 33 é visível a presença dos CNTs nas fronteiras de grão de Al e também de partículas de segunda fase, ambos interagindo com a trajetória das deslocações. Para os CNTs com menor fator de forma, o mecanismo Orowan é essencial para a eficácia do efeito de reforço e a melhoria das propriedades mecânicas do nanocompósito. Ou seja, a interação entre os CNTs e o movimento das deslocações depende significativamente do tamanho dos CNTs.

Chen *et al.* [145] realizaram ainda observações *in-situ* por MET com o objetivo de compreender o efeito do aumento das fronteiras pequeno ângulo (LAGBs), associadas à densidade de deslocações presentes nos nanocompósitos Al/CNTs. A Figura 34 exemplifica os resultados obtidos com aplicação de temperatura elevada, até aos 626,85 °C (900 K). Na fase inicial, foi possível observar que os CNTs se encontram dispersos e que não reagiram com a matriz de Al. Com o aumento da temperatura para 576,85 °C (850 K), observa-se a formação e movimento de deslocações, indicada pelas setas pretas na Figura 34 (c), que avança no sentido das setas vermelhas da mesma figura, onde o movimento é travado por CNTs. De notar que, mesmo com o aumento de temperatura para 626,85 °C (900K), as deslocações mantêm-se estáveis e imóveis na interface com os CNTs (Figura 34 (e)).

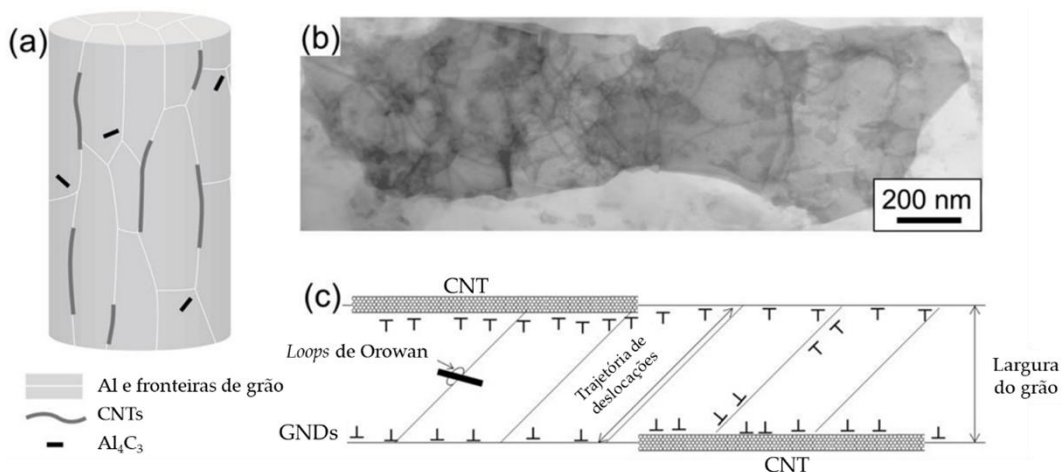


Figura 33 - (a) Ilustração esquemática da microestrutura dos nanocompósitos Al/CNTs; (b) imagem MET de varrimento (STEM) de um grão de Al, pertencente à amostra Al/CNTs 2,0 %vol. após tração; (c) representação esquemática do comportamento das deslocações nos grãos deste nanocompósito (adaptado de [73]).

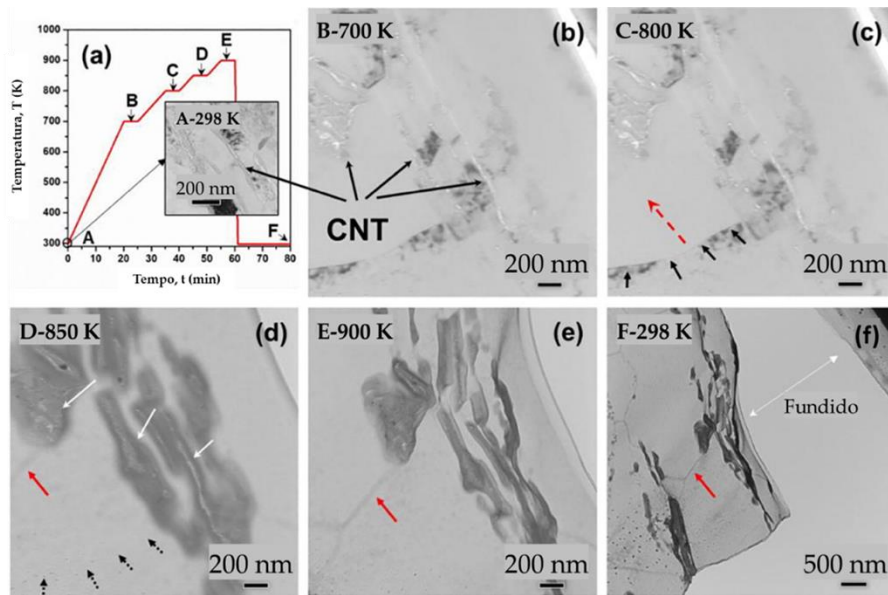


Figura 34 - Observação por MET *in-situ* de nanocompósitos de Al/CNTs a diferentes temperaturas (A≈24,85 °C; B≈426,85 °C; C≈526,85 °C; D≈576,85 °C; E≈626,85 °C; F≈24,85 °C): (a) curva temperatura-tempo; (b-f) imagens MET registadas durante os estágios do ciclo representado em (a) pelas respectivas letras maiúsculas (adaptado de [145]).

Yoo *et al.* [127] produziram nanocompósitos de Cu/CNTs com 1 e 3% ponderal, submetidos a laminagem convencional e assimétrica (com rolos de igual diâmetro mas a diferentes velocidades). Através da análise por EBSD elaboraram mapas onde distinguem as fronteiras de grande ângulo ($> 15^\circ$ de desorientação) e as de pequeno ângulo ($2-15^\circ$ de desorientação). Sendo as fronteiras de grande ângulo correspondentes a fronteiras de grão, e as de pequeno ângulo, a paredes de células deslocções. Na Figura 35 é visível, a diminuição do tamanho de grão (referida na secção 3.2 do presente trabalho) e o aumento da fração de fronteiras de pequeno ângulo (a laranja), para os nanocompósitos. Os autores mencionam ainda que, com o aumento do teor de CNTs, o espaçamento entre as nanopartículas diminui e, por isso, atuam como obstáculo à migração das fronteiras de grão e também ao movimento das deslocções, evitando uma eventual recristalização durante o processo de sinterização.

Enquanto que para CNTs com baixo fator de forma ocorre o mecanismo Orowan, quando são usados CNTs com maior fator de forma, estes interagem com as deslocções presentes nos nanocompósitos e dificultam o seu movimento. Importa realçar que ocorrerá sempre aumento da densidade de deslocções nos nanocompósitos e, conseqüentemente, para o seu reforço e melhoria de propriedades mecânicas. Alguns trabalhos referem ainda que os nanocompósitos reforçados com CNTs apresentam um aumento da fração de fronteiras de pequeno

ângulo, associadas a domínios com diferentes orientações cristalográficas no interior dos grãos.

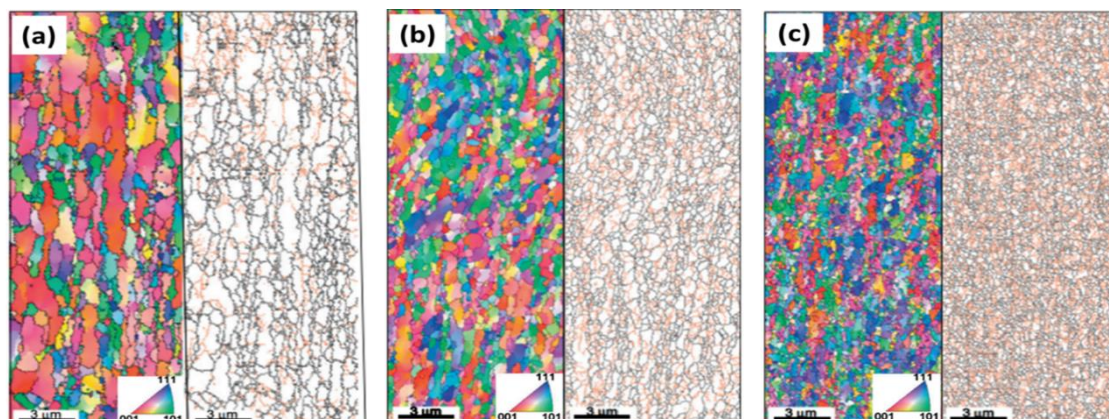


Figura 35 – Análises de EBSD das amostras produzidas por laminagem convencional e assimétrica: (a) Cu, (b) Cu/CNTs 1% ponderal (c) Cu/CNTs 3% ponderal. Mapas de orientação de grão à esquerda, e fronteiras de grande ângulo, ($> 15^\circ$) a preto, e de pequeno ângulo ($2-15^\circ$) a laranja (adaptado de [127]).

3.5 CONTRIBUIÇÃO DOS DIFERENTES MECANISMOS DE REFORÇO

O reforço dos nanocompósitos de matriz metálica pelos CNTs é atingido através da contribuição de diferentes mecanismos, que atuam simultaneamente. No entanto, dependendo da matriz metálica e da técnica de produção, por exemplo, os diferentes mecanismos podem apresentar contribuição, extensão e influência distintas para o reforço do compósito. Para compreender detalhadamente esta influência, podem calcular-se quantitativamente a contribuição dos respectivos mecanismos de reforço para a resistência à rotura em tração. Com base na literatura disponível, concluiu-se que a melhoria da resistência de rotura em tração deriva da soma deste valor relativo ao material sem reforço com as contribuições dos diferentes mecanismos de reforço com adição de CNTs.

A contribuição dos diferentes mecanismos de reforço, depende da fração volúmica de CNTs, da ligação interfacial matriz-CNT, do tipo de matriz metálica, e do fator de forma dos CNTs.

Como já foi anteriormente mencionado na secção 3.4, o fator de forma dos CNTs é crucial na determinação do tipo de interação entre estes e as deslocações, como esquematizado na Figura 36. Para um menor fator de forma (CNTs curtos), o mecanismo Orowan com a formação de anéis de deslocações é predominante, enquanto que para valores superiores de fator de forma (CNTs mais compridos) ocorre a fixação das deslocações e o impedimento da sua movimentação. So *et al.* [146] estudaram esta interação em nanocompósitos com matriz de Al, durante um

ensaio de tração até à rotura realizado *in-situ* por MET. A observação no decorrer dos ensaios indicou que os CNTs dificultam o movimento das deslocações. Como, na análise do mecanismo de Orowan, é importante considerar o fator de forma e a fração dos CNTs, este efeito foi também abordado pelos autores. Para CNTs curtos, cujo comprimento (L_{CNT}) é significativamente inferior ao do comprimento da deslocação em causa ($L_{deslocação}$), os CNTs comportam-se como partículas, ou seja, agem como obstáculos que podem ser contornados pelas deslocações, que formam anéis [144,146].

A formação de anéis de deslocações de Orowan resultantes da interação entre os CNTs e as deslocações, no caso de uma matriz de liga de alumínio com tamanho de grão bimodal, foi também abordada por Mohammed *et al.* [147] como apresentado na Figura 37 (a). Estes autores relacionaram a fração volúmica de CNTs nos nanocompósitos de Al com a contribuição individual de cada mecanismo de reforço, através de métodos numéricos, que permitiu a elaboração do gráfico apresentado na Figura 37 (b). As contribuições de todos os mecanismos aumentam com o aumento de fração volúmica de reforço adicionado, ainda que com diferentes magnitudes. A contribuição do mecanismo de transferência de carga é relativamente pequena comparativamente com o mecanismo de Orowan, que é o mecanismo predominante.

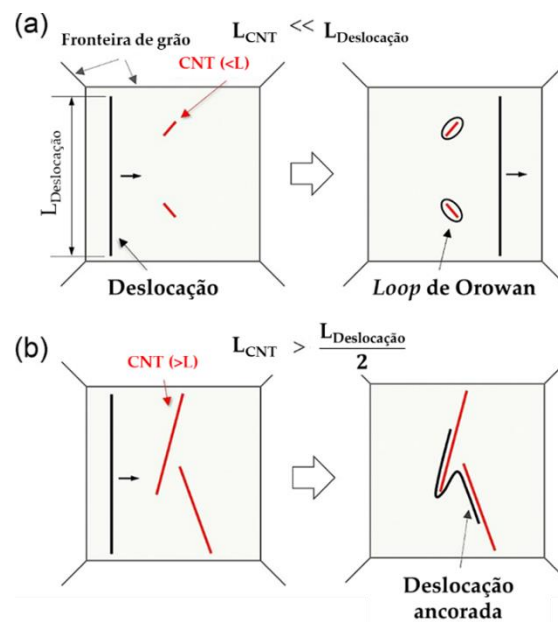


Figura 36 – Representação esquemática da influencia da morfologia dos CNTs na sua interação com as deslocações usando como exemplo (a) CNTs de menor comprimento e (b) CNTs de maior comprimento (adaptado de [144]).

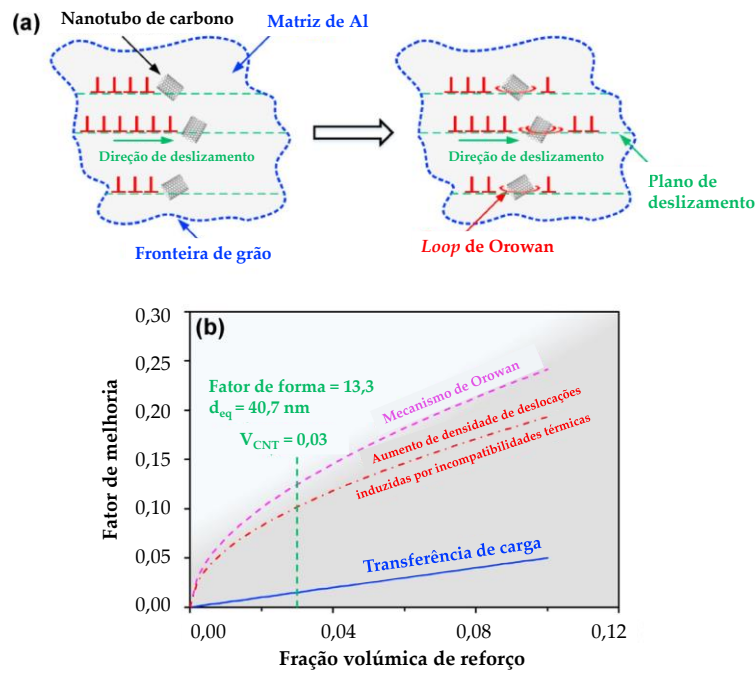


Figura 37 – Representação esquemática de (a) mecanismo de Orowan mostrando as deslocações a contornarem os CNTs, e (b) contribuição individual de cada mecanismo de reforço no nanocompósito em função da fração de volume; d_{eq} – tamanho equivalente dos CNTs obtido por um modelo matemático (adaptado de [147]).

Ainda relativamente a compósitos com matriz de liga de Al, Chen *et al.* [141] mostraram que para nanocompósitos 6061Al/CNTs a adição de CNTs pode provocar uma redução significativa de tamanho do grão e aumentar a densidade de deslocações. Os autores foram capazes de atribuir uma estimativa da contribuição de cada mecanismo para a melhoria de tensão limite de elasticidade dos nanocompósitos, como se mostra na Figura 38 (a), combinando a caracterização de materiais com o recurso modelos matemáticos. Na liga 6061, mesmo sem adição de reforço, existe a formação de partículas de Mg_2Si dispersas que aparentam ser um obstáculo ao movimento das deslocações podendo ativar o mecanismo de Orowan ou o seu corte (no caso de precipitados coerentes), estas partículas promovem também o empilhamento de deslocações como esquematizado na Figura 38 (b). Quando se adicionam CNTs a esta matriz, alguns deles, além de agirem como um obstáculo adicional ao movimento de deslocações, exercem também um papel crucial no reforço por transferência de carga (Figura 38 (c)). Os autores concluíram ainda que a adição de uma diminuta quantidade de CNTs (0,5 % ponderal) reduz a precipitação de Mg_2Si , o que equilibra o benefício da adição de CNTs, ou seja, o efeito de reforço na melhoria de propriedades torna-se menos evidente. No entanto, quando a adição de CNTs é de 1,5 % ponderal o reforço da matriz é mais acentuado, resultando numa melhoria considerável das suas propriedades mecânicas.

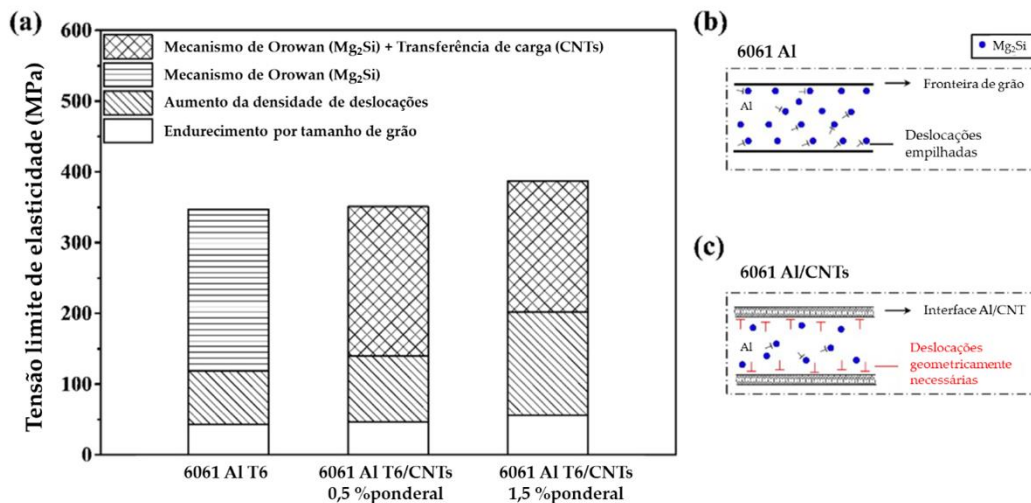


Figura 38 – (a) Resultado estimado do valor tensão limite de elasticidade obtida a partir da contribuição dos vários mecanismos de reforço; (b, c) representação esquemática dos mecanismos de reforço na liga de alumínio 6061 e nanocompósitos 6061Al/CNTs produzidos por pulverometalurgia (adaptado de [141]).

Guo *et al.* [148] investigaram, com recurso a métodos numéricos e experimentais, os efeitos das falhas de empilhamento e de diferentes mecanismos de reforço em nanocompósitos de Al/CNTs. Os resultados, ilustrados na Figura 39, demonstram a contribuição de cada mecanismo para o efeito de reforço em função da adição de reforço. Assim, é possível constatar que o aumento da fração volúmica de CNTs (até 1,00 %vol.) conduz ao aumento da contribuição dos mecanismos de endurecimento por tamanho de grão, mecanismo de Orowan e transferência de carga. Para adições de 1,00 %vol. de CNTs, o mecanismo de Orowan e a contribuição das falhas de empilhamento são predominantes. Contudo, como acima mencionado, para que a transferência de carga seja eficiente, é necessária uma ligação forte entre o reforço e a matriz, podendo a formação de carbonetos na interface matriz-CNTs ter um papel essencial no fortalecimento desta ligação. Este tema foi também abordado no trabalho de Chen *et al.* [111], que estuda a contribuição de cada mecanismo de reforço nos nanocompósitos Al/CNTs, a importância das partículas de Al₄C₃ e a sua contribuição para o reforço. Os autores demonstram que o endurecimento por tamanho de grão representa uma pequena contribuição no reforço destes nanocompósitos. Por outro lado, a transferência de carga da matriz para os CNTs representou a contribuição predominante para o aumento da resistência mecânica dos nanocompósitos. Frequentemente, durante a sinterização, existe a formação de uma grande fração de Al₄C₃ na interface, resultante da reação parcial entre os CNTs e a matriz. Contudo, quando aplicadas temperaturas demasiado elevadas, pode ocorrer a

formação de partículas monocristalinas e alongadas de Al_4C_3 , no interior da matriz de Al, o pode comprometer o efeito de reforço.

Apesar da maioria dos trabalhos referentes à contribuição dos mecanismos de reforço de nanocompósitos seja referente a matrizes de alumínio (e respectivas ligas) existem já trabalhos que abordam o tema, por exemplo, em nanocompósitos de Ni, como Aristizabal *et al* [149]. Neste trabalho, os principais mecanismos identificados foram: a diminuição do tamanho do grão (segundo a lei de Hall-Petch), o mecanismo de Orowan e a densidade de deslocações. A contribuição de cada um destes mecanismos para o reforço dos nanocompósitos foi estimada e representada graficamente na Figura 40. De um modo geral, os mecanismos com maior contribuição foram o aumento da densidade de deslocações e o endurecimento por tamanho de grão.

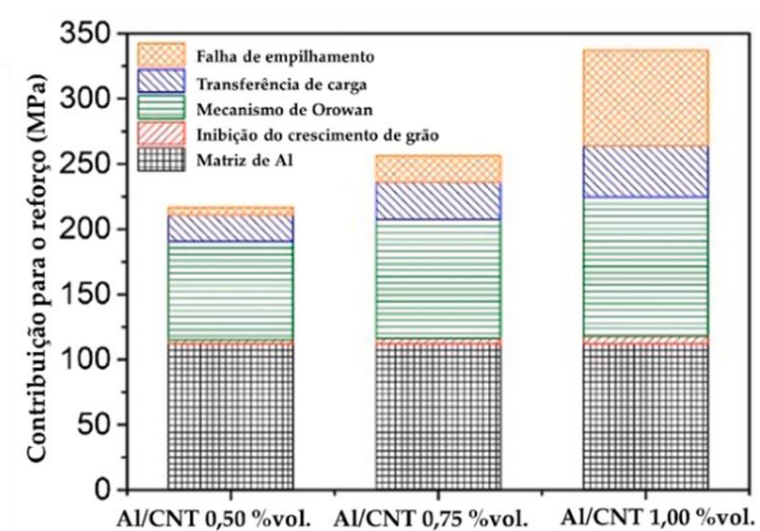


Figura 39 – Contribuição de cada mecanismo para o reforço de nanocompósitos Al/CNTs, sendo os valores obtidos a partir de cálculos teóricos (adaptado de [148]).

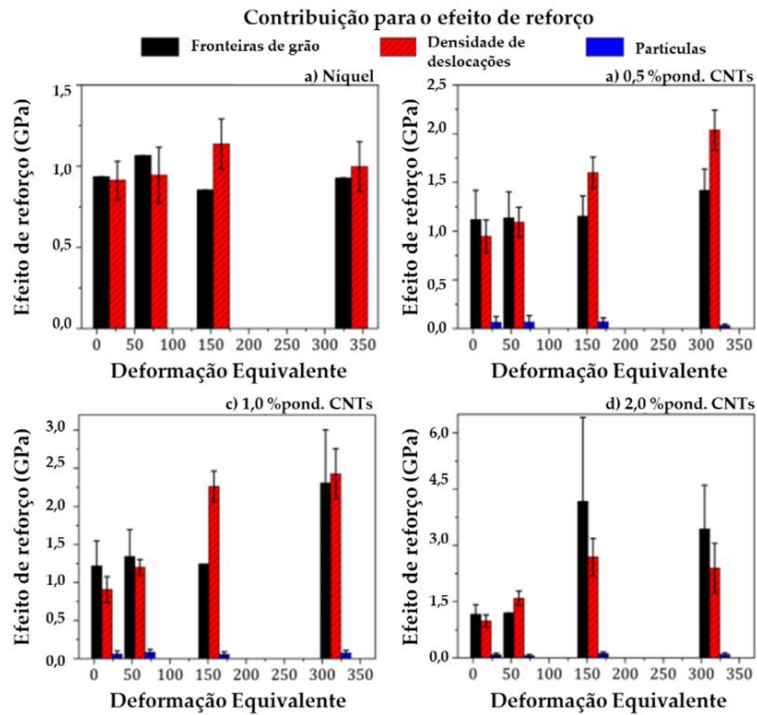


Figura 40 - Contribuição dos respectivos mecanismos de reforço em função de deformações equivalentes crescentes nas amostras de **a)** Ni, **b)** Ni/CNTs 0,5 %ponderal, **c)** Ni/CNTs 1,0 %ponderal e **d)** Ni/CNTs 2,0 %ponderal (adaptado de [149]).

CAPÍTULO 4.

COMPORTAMENTO DURANTE A DEFORMAÇÃO

Em materiais policristalinos, a orientação dos grãos é geralmente aleatória, o que é comum, por exemplo, no caso de amostras formadas apenas por compactação de pós. Mas nem sempre assim acontece, sendo também frequente a observação de orientações preferenciais dos grãos em metais deformados. O estudo do comportamento durante a deformação dos metais é crucial, uma vez que esta poderá modificar significativamente a estrutura cristalina da amostra, e conseqüentemente, as suas propriedades mecânicas como, por exemplo, a sua ductilidade.

O desenvolvimento de uma orientação cristalográfica preferencial, ou textura, e a sua modificação durante as etapas de produção e pós-processamento pode ocorrer, como está esquematicamente representado na Figura 41, seja em processos de deformação (como é o caso da laminagem ou da extrusão, por exemplo) ou durante a aplicação de temperatura (por exemplo em tratamentos térmicos em que ocorra a recristalização ou o crescimento de grão) [150].

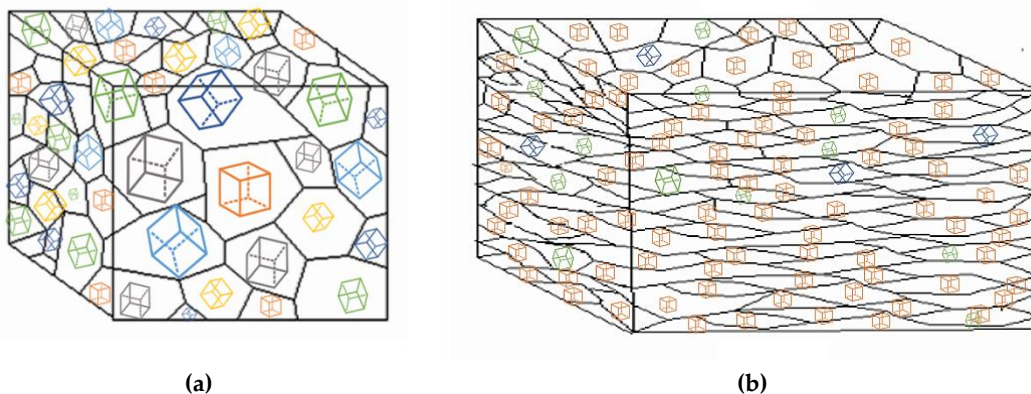


Figura 41 – Representação esquemática de um metal com **(a)** orientações cristalográficas aleatórias e **(b)** presença de uma orientação preferencial após deformação.

Dependo do modo como as texturas foram originadas, poderão apresentar diferentes tipos e designações, nomeadamente: textura de solidificação, de deformação, de recristalização, de crescimento de grão e de transformação de fase.

Podendo afetar significativamente as propriedades, a existência de uma textura mais ou menos acentuada no material metálico, pode ser favorável ou desfavorável consoante a aplicação a que destina e o modo de solicitação em serviço. Desta forma, é evidente a importância da análise de textura em ambiente industrial. Por vezes, poderão ser necessários acertos nos parâmetros de processamento de modo a manipular e controlar a textura obtida, e conseqüentemente, atingir as propriedades pretendidas para uma determinada aplicação. Uma vez que desta forma pode ser possível potenciar determinadas

propriedades dos materiais e até aumentar a sua gama de aplicações, prevê-se que a análise das texturas cristalinas se torne gradualmente mais rotineira na indústria integrando as etapas de caracterização [150].

Durante o processo de deformação plástica ocorre a mudança da morfologia dos grãos, acompanhada pela sua rotação, de modo que a estrutura possa acomodar a deformação imposta. O movimento e multiplicação de deslocações permitem a continuidade do processo de deformação plástica até à fratura. Estes aspetos podem induzir um aumento de domínios, células de deslocações e a criação de uma ou mais orientações cristalográficas preferenciais, sendo a textura tanto mais evidente quanto maior o grau de deformação a que o material é submetido.

Existem dois modos principais de deformação plástica nos materiais metálicos, por escorregamento de deslocações ou por maclagem, como ilustrado esquematicamente na Figura 42. Geralmente, o movimento de deslocações é o processo dominante de deformação plástica sendo o principal responsável pela rotação dos grãos e ocorrendo geralmente nos planos e segundo as direções mais compactos do cristal (com menor distância entre átomos). Nos metais de estrutura cúbica de faces centradas (CFC), como o alumínio, o níquel e o cobre, o escorregamento das deslocações ocorre no plano $\{111\}$ e segundo a direção $\langle 110 \rangle$. A formação de maclas de deformação induz uma mudança abrupta na orientação da estrutura cristalina no interior do grão.

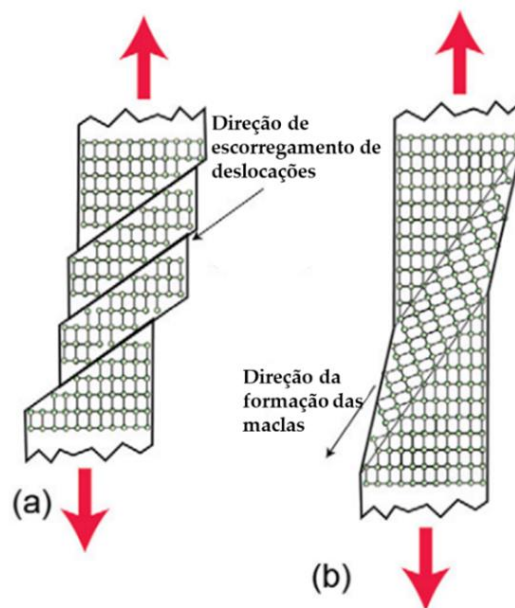


Figura 42 – Deformação plástica por (a) escorregamento de deslocações e (b) formação de maclas, mostrando esquematicamente a estrutura cristalina do metal (adaptado de [151]).

Um fator crucial na definição do mecanismo de deformação plástica que ocorre nas estruturas cristalinas é a sua energia de falha de empilhamento (EFE), cujo valor se relaciona com a dissociação das deslocações e, conseqüentemente, com a sua mobilidade. De um modo geral, quando esta energia é elevada, o metal deforma-se através do movimento de deslocações, enquanto que, em metais com pequena energia de falha de empilhamento pode ocorrer preferencialmente a deformação através da formação de maclas, devido à pequena mobilidade das deslocações, que têm tendência a dissociar-se. De um modo geral, o cobre, o alumínio e o níquel, são considerados metais com uma energia de falha de empilhamento média a elevada, e portanto, espera-se que a deformação plástica ocorra por movimento de deslocações [152].

Quando se deforma plasticamente um material policristalino, tendo cada grão orientação diferente da dos grãos vizinhos, tende a deformar-se de modo distinto. Tal levaria à formação de vazios ou sobreposições entre os grãos, o que não acontece. De facto, observa-se a continuidade entre grãos do agregado que são assim sujeitos a deformações suplementares para acomodar a deformação entre eles, o que é garantido com o aparecimento de deslocações, ditas geométricas, cujo movimento e multiplicação se deve a tensões internas locais, cujo valor se vai atenuando à medida que a deformação plástica prossegue. Na Figura 43 mostra-se esquematicamente este processo.

No decorrer da deformação podem formar-se bandas de deformação, que separam regiões no interior do grão com orientações distintas entre si. De um modo geral, nos metais com estrutura CFC, as deslocações criadas durante o processo de deformação, tendem a organizar-se em estruturas celulares, frequentemente denominadas como células de deslocações. Com a progressão da deformação, a densidade de deslocações aumenta, assim como a desorientação entre um lado e o outro da fronteira das células formadas. No que diz respeito à textura do material, os fatores que podem influenciar a textura final são a orientação inicial, a composição química dos materiais (metais e ligas podem ter texturas distintas, por exemplo) ou a temperatura a que ocorre o processo de deformação [152].

Sendo a laminagem um dos processos de deformação mais recorrentes em ambiente industrial, é também muito utilizada no estudo da formação de texturas cristalinas em metais. Os materiais tendem a apresentar textura quando são laminados com uma deformação elevada.

Nos metais de estrutura CFC e elevada EFE existem componentes de textura mais frequentemente observados após deformação por laminagem, cada uma

definida por um plano cristalográfico $\{hkl\}$, paralelo ao plano de laminagem, e uma direção cristalográfica $\langle uvw \rangle$, paralela à direção de laminagem. Estas componentes, são, nomeadamente, a componente *Copper* $\{112\} \langle 111 \rangle$, *S* $\{123\} \langle 634 \rangle$, *Brass* $\{110\} \langle 112 \rangle$, *Taylor* $\{4411\} \langle 11118 \rangle$, e o *Goss* $\{110\} \langle 11118 \rangle$; contudo, existe um leque mais vasto de componentes de textura que podem ser observadas em metais deformados [152].

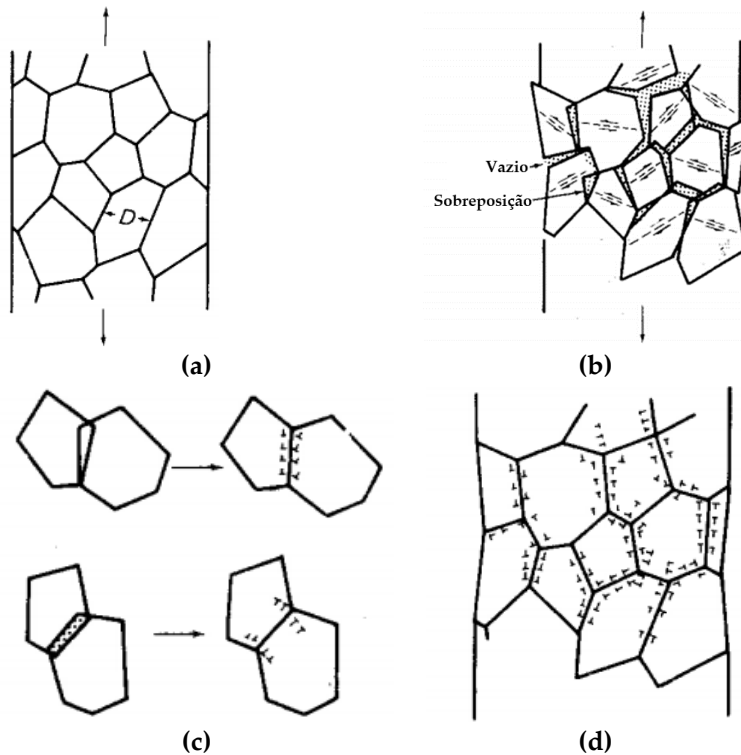


Figura 43 – Modelo de deformação de Ashby para um material policristalino, (a) a deformação é aplicada ao policristal, (b) o policristal deforma macroscopicamente evitando a formação de vazios e sobreposição entre grãos, (c, d) estes efeitos são corrigidos pelo aparecimento de deslocações geometricamente necessárias, que garantem a acomodação da deformação entre grãos (adaptado de [153]).

De entre os modelos de deformação plástica, o de Taylor [154] considera que todos os grãos do policristal são deformados na mesma forma, ou seja, que a deformação plástica local é equivalente à macroscópica, resolvendo desta maneira a questão de acomodação da deformação entre grãos. Além disso, este autor demonstrou que a ativação de apenas cinco sistemas de escorregamento independentes bastaria para permitir a deformação segundo uma qualquer trajetória. Deste modo, foi definido o fator de Taylor (M) usado para relacionar a tensão macroscópica necessária para deformar um determinado grão com a tensão de corte a atuar nos sistemas ativos; os grãos mais favoravelmente orientados apresentarão um menor valor de M . O modelo de Taylor constitui um limite

superior para o cálculo da tensão macroscópica, no sentido que as tensões internas surgem sobreavaliadas. Do lado oposto está o modelo de Sachs que não considera a acomodação da deformação e, conseqüentemente, despreza as tensões internas, constituindo um limite inferior; ou seja, cada cristal do agregado é tratado como um monocristal. Este modelo define para cada grão um fator de Schmid (m) idêntico ao de um monocristal com a mesma orientação, mas com um significado inverso ao do fator de Taylor (a comparação deve ser feita entre M e $1/m$, sendo em geral $M > 1/m$ com $m \leq 0,5$). Se a hipótese de Taylor assume que todos os grãos do policristal se deformem do mesmo modo, o que exige fortes tensões internas (modelo de Taylor), o modelo de Sachs pressupõe a total ausência destas (modelo de Sachs), o que faz situar a realidade entre os dois modelos. Ainda assim, o modelo de Taylor é uma ferramenta útil na previsão dos processos de deformação, desde que as suas limitações não sejam esquecidas [152].

Dentro de uma gama alargada de modelos alternativos, situando-se entre os dois anteriores, existem os modelos auto-consistentes. Estes modelos consideram que a resposta à deformação de um dado grão é dependente do seu meio, considerado fictício e homogêneo, equivalente à matriz onde o grão está inserido. Assim, uma das vantagens destes modelos em relação ao do Taylor é considerar a interação entre o grão e o policristal onde se encontra inserido [152].

Sun *et al.* [155] estudaram a evolução microestrutural e a textura de amostras de níquel laminadas a frio. Os autores partiram de amostras recozidas sem deformação inicial, que laminaram à temperatura ambiente, com reduções de 20, 50, 70 e 90% relativamente à sua espessura inicial, correspondentes deformações (ϵ) de 0,22, 0,69, 1,20 e 2,3¹. Com recurso ao EBSD, os autores realizaram a análise quantitativa da fração de alguns tipos de fronteiras nas amostras e a sua relação com a redução de espessura por laminagem a frio, como visível na Figura 44. Constataram que para as maiores deformações formam-se fronteiras de pequeno ângulo (LAGBs), associadas à presença de deslocações e de células de deslocações resultantes da sua acumulação e arranjo. Simultaneamente, foi observada a diminuição das fronteiras $\Sigma 3$, sendo estas maclas características do níquel, e de outras fronteiras CSL. É visível ainda uma diminuição da fração de fronteiras de grande ângulo (HAGBs), representativas das fronteiras de grão. As imagens da função de distribuição de orientações cristalográficas (ODF), apresentadas na Figura 45, permitiram concluir que as componentes de textura presentes na

¹ A redução percentual de espessura é dada por $\text{Red}(\%) = 100 \frac{h_0 - h}{h_0}$ e a deformação é calculada por: $\epsilon = \ln\left(\frac{h_0}{h}\right)$, em que h_0 corresponde à espessura inicial da amostra e h à espessura final.

amostra no estado recozido eram principalmente, *Brass* {011} <211>, *S* {123} <634> e *Cube* {001} <001> sendo ainda assim a textura bastante aleatória, característica de amostras recozidas. Após uma deformação de 0,22 por laminagem a frio, os autores mencionam uma mudança de orientação cristalográfica do níquel, com formação das componentes *Goss* {011} <001> e *Goss* com rotação {110} <110>, *P* {011} <112> e *Brass* {011} <211>. Para a deformação de 0,69, as componentes *Brass*, *Goss* com rotação e *P* mantêm-se, apesar de reduzirem a sua intensidade, e simultaneamente, ocorreu a formação de componentes de corte *S3* {111} <110> e *S4* {112} <110> relacionadas com a deformação imposta. Os autores relacionam ainda as componentes de corte com as tensões de corte aplicadas pelos rolos de laminagem na superfície das amostras durante a deformação, devido ao atrito entre as superfícies em contacto. As componentes *Brass* e *P* diminuem severamente a sua intensidade e praticamente desaparecem nas amostras laminadas após 70% de redução, cuja textura começa a ser dominada pelas componentes *S2* {111} <112> e *Copper* {112} <111>. Para as deformações maiores, a textura acentua-se e as componentes presentes aumentam a sua intensidade; dessa forma, na amostra sujeita a uma redução de 90%, a componente principal observada foi *S4* {112} <110>.

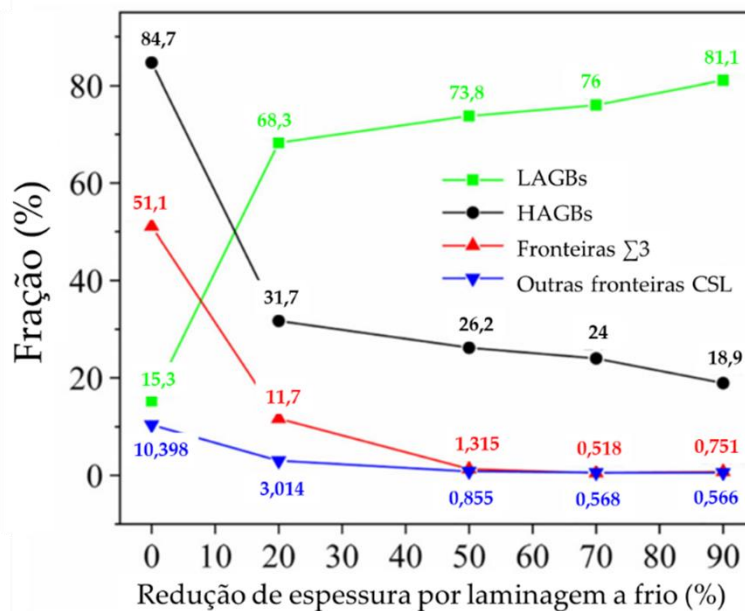


Figura 44 – Variação da fração das diferentes fronteiras presentes nas amostras de níquel após diversas percentagens de redução por laminagem a frio (adaptado de [155]).

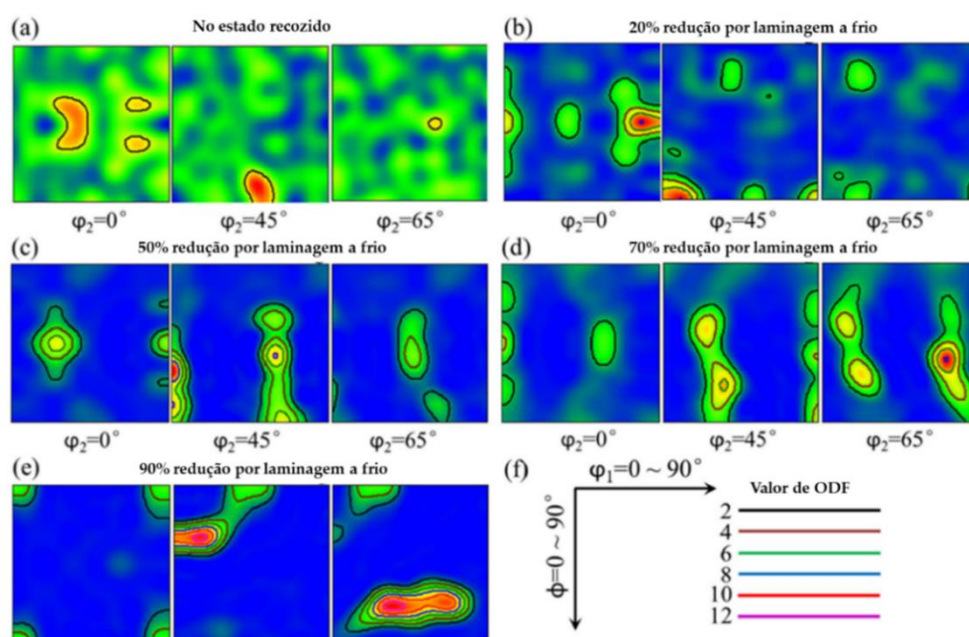


Figura 45 – Imagens de ODF da amostra de Ni (a) após recozimento; após laminagem a frio com redução de espessura de (b) 20% ($\epsilon=0,22$), (c) 50% ($\epsilon=0,69$), (d) 70% ($\epsilon=1,20$) e (e) 90% ($\epsilon=2,30$) sendo (f) a legenda correspondente (adaptado de [155]).

Zuiko e Kaibyshev [156] estudaram as estruturas de deformação, os respectivos mecanismos e o seu efeito nas propriedades mecânicas da liga de alumínio 2519. Foi usada a laminagem a frio com deformações de 0,11, 0,22, 0,51, 0,92, 1,20 e 1,61. De um modo muito sucinto, após 0,11 de deformação por laminagem, os autores observaram um aumento da densidade de deslocações no interior dos grãos e a formação de células de deslocação. Atingidas deformações superiores a 0,51 por laminagem nota-se a formação de algumas bandas de deformação, que se sobrepõem à estrutura celular que existia resultante da organização de deslocações (Figura 46). Para deformações de 0,92 estas bandas alinham-se com os planos $\{111\}$, o que está por sua vez relacionado com a reorientação da estrutura cristalina, realçando as componentes *Copper* $\{112\}\langle 111\rangle$ e *Goss* $\{110\}\langle 001\rangle$ (Figura 47 (d)). Este processo foi acompanhado por um aumento gradual na densidade de deslocações e de LAGBs, como esquematizado na Figura 48. Também foi visível nesta etapa o aumento de LAGBs e densidade de deslocações relacionadas com a deformação imposta; contudo, este efeito foi acompanhado pelo aumento da fração de HAGBs resultante do aumento de desorientação que conduziu à transformação das LAGBs (Figura 48). Por fim para as maiores deformações aplicadas, de 1,20 e 1,61, ocorre o aumento das bandas de deformação (Figura 46) e algumas modificações nas componentes predominantes de textura, que passam a ser *Copper* $\{112\}\langle 111\rangle$ e *Goss* $\{110\}\langle 001\rangle$ ($\epsilon=1,20$) e apenas *Goss* $\{110\}\langle 001\rangle$ para o valor mais elevado de deformação ($\epsilon=1,61$), como pode ser

constatado nas ODFs da Figura 47. Importa também mencionar, que para as deformações mais elevadas, a densidade de deslocações e LAGBs tendem a estabilizar, como pode ser compreendido dos gráficos da Figura 48.

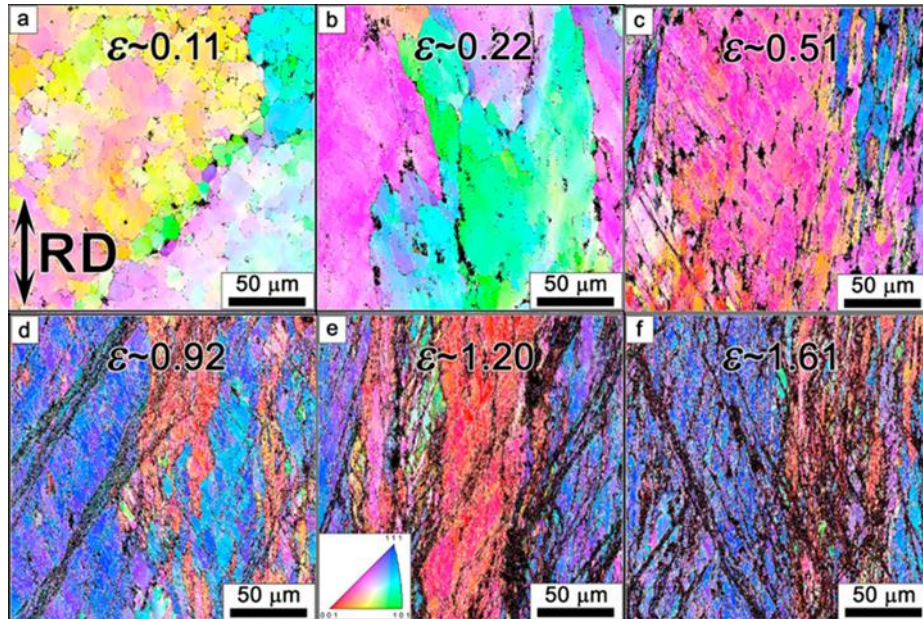


Figura 46 – Mapas de orientação de grão de amostras da liga de Al laminadas a frio com deformações de (a) 0,11 (b) 0,22, (c) 0,51, (d) 0,92, (e) 1,20 e (f) 1,61. As faixas a preto nos mapas representam as bandas de deformação onde a indexação não foi possível (adaptado de [156]).

Os autores referem ainda os valores de densidade de deslocações estimadas através de diferentes técnicas de caracterização, ρ_{MET} , ρ_{DRX} e ρ_{EBSD} , que são apresentados no gráfico da Figura 48.

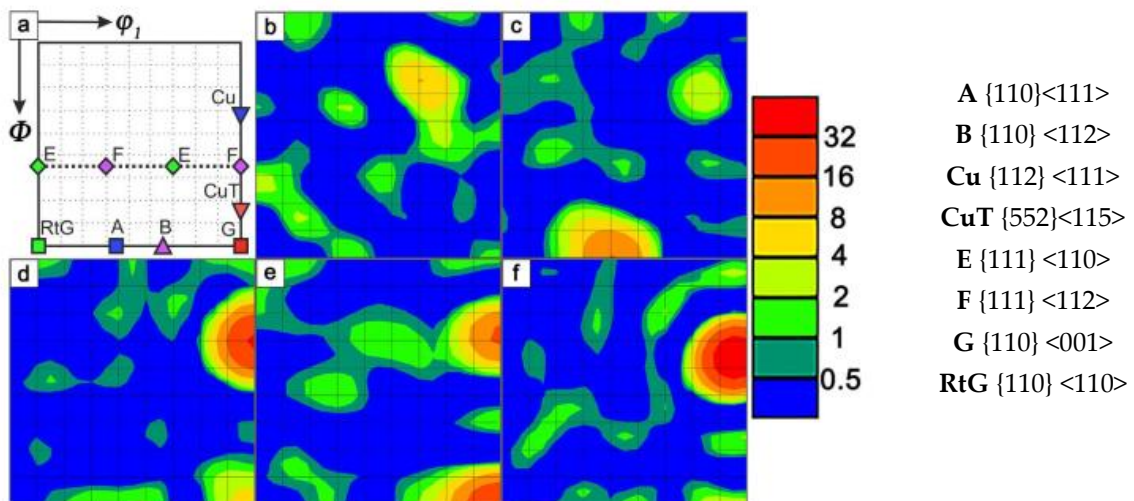


Figura 47 – (a) Representação esquemática das componentes de textura, e ODF da secção $\phi_2=45^\circ$ das amostras laminadas com deformação de (b) 0,11, (c) 0,51, (d) 0,92, (e) 1,20 e (f) 1,61 por laminagem a frio [156-158].

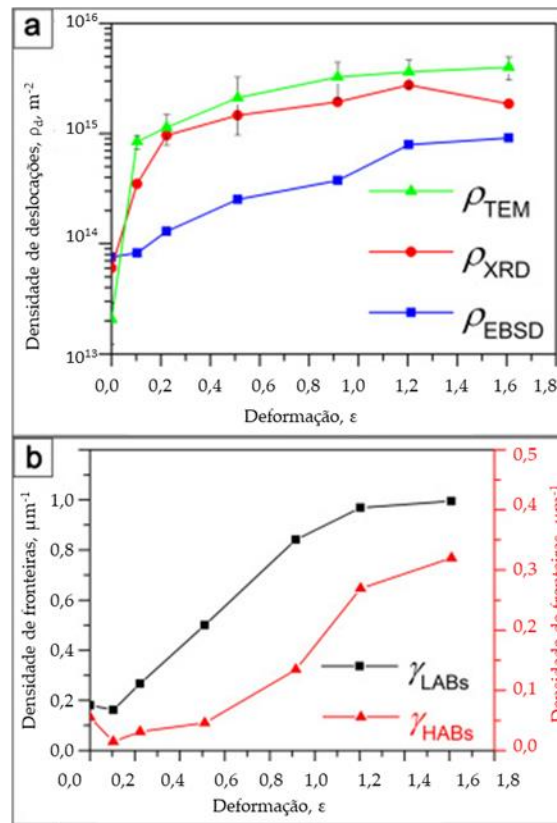


Figura 48 – Evolução (a) da densidade de deslocações, medida com recurso a diferentes técnicas de caracterização e (b) da densidade de fronteiras de grande e pequeno ângulo, com a aplicação de diferentes graus de deformação (adaptado de [156]).

Zhu *et al.* [159] abordaram a estrutura de deslocações durante a deformação por compressão do níquel policristalino, distinguindo dois tipos de deslocações: deslocações geometricamente necessárias (GNDs) e as *statistically stored dislocations* (SSDs). Os autores obtiveram um valor estimado de GNDs através da análise de EBSD, tendo calculado a densidade total de deslocações e, posteriormente, a densidade estimada de SSDs, por diferença das anteriores. Na Figura 49 estes valores são apresentados em função da deformação aplicada, vendo-se que, para deformações de aproximadamente 0,05, os valores estimados das densidades de GNDs e de deslocações totais são relativamente próximos, afastando-se com o aumento da deformação. Esta observação mostra que as GNDs são as principais contribuintes para a resistência do metal à deformação nos seus estágios iniciais, localizando-se especialmente nas fronteiras de grão e junções triplas, como esquematizado na etapa I da Figura 49. Com o aumento da deformação plástica, as GNDs originam sub-estruturas que dividem o grão em zonas com orientação ligeiramente diferente. Simultaneamente, também a fração de SSDs aumenta consideravelmente no interior dos grãos, contribuindo também para formação células de deslocações e, eventualmente, ultrapassando a fração de GNDs como

representado pelas etapas II e III da Figura 49, como acontece na generalidade dos metais policristalinos. A análise desta figura, mostra que a partir de valores de deformação plástica de $\approx 0,09$ a densidade das SSDs ultrapassa a das GNDs. De facto, a taxa de crescimento da densidade de SSD com a deformação é proporcionalmente à tensão, enquanto que, como previsto por Ashby, a taxa de crescimento com a deformação da densidade de GNDs se mantém constante durante a deformação. Sendo assim, durante a deformação, o valor da densidade de GNDs cresce mais lentamente do que o da densidade de SSD, cujo valor tenderá a ultrapassar os da densidade de GNDs.

A rotação da rede cristalina é principalmente devida ao movimento de deslocações e, conseqüentemente, a seleção dos sistemas de escorregamento ativos desempenha um papel crucial não só no tipo de textura obtida, mas também na sua evolução. Como foi já mencionado, as componentes de textura numa determinada amostra poderão também depender da composição química e elementos de liga adicionados à matriz ou das condições de deformação a que são submetidos. A orientação inicial das amostras tem também uma forte influência na evolução da textura do material durante a deformação, ainda que possa, ou não, expressar-se na textura final alcançada.

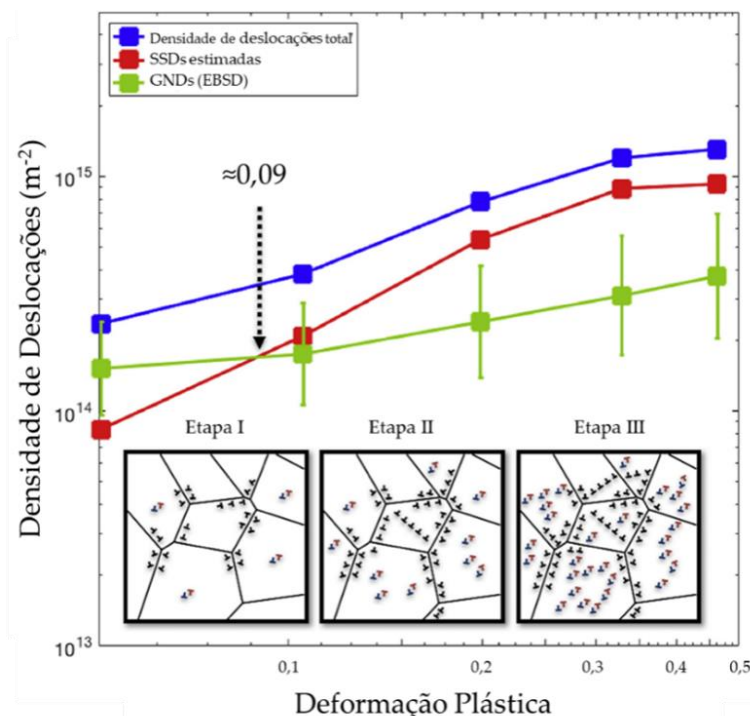


Figura 49- Densidade de deslocações totais estimada pelo modelo de Taylor (azul), densidade de GNDs estimada a partir do EBSD (verde), diferença calculada para obter a densidade estimada de SSDs (vermelho), traçadas em função da deformação aplicada. Nos diagramas esquemáticos relativos às etapas, foi assumindo que a morfologia dos grãos permaneceu inalterada, para fins ilustrativos (adaptado de [159]).

A temperatura a que a deformação é aplicada, também pode ter um papel importante na evolução de textura do material. A temperaturas mais elevadas podem ocorrer fenómenos de recuperação dinâmica, redução de tensões, ou a ativação de outros sistemas de escorregamento [152,160].

A composição química ou a adição de elementos de liga, por sua vez, poderão modificar a EFE do material e originar a formação de precipitados. O valor elevado de EFE facilita o escorregamento cruzado das deslocações, especialmente importante quando é realizada a deformação a frio do material, mas também a restauração dinâmica. A presença e características dos precipitados têm um efeito significativo no movimento das deslocações, como já abordado no presente trabalho, e conseqüentemente na evolução da textura cristalográfica do material durante a deformação [160].

Estudos relativos à deformação de metais, como aço e cobre, e à sua influência nas estruturas de deslocações e texturas formadas foram realizados por Fernandes e Schmitt [161] e Schmitt *et al.* [162]. No primeiro trabalho [161], os autores concluíram que, durante a deformação, as deslocações organizam-se em paredes de células, cujo interior contém pequena densidade de deslocações. No outro trabalho [162], os autores constataram que durante a deformação, pode ocorrer o efeito de Bauschinger, que resulta da inversão do sentido do movimento das deslocações quando há inversão de trajectória. O efeito na microestrutura de deslocações após essa inversão é o seu rearranjo (primeiro desorganiza para voltar a organizar). Este efeito pode ocorrer mesmo sem inversão de trajectória de deformação, desde que ocorra a inversão de sentido de escorregamento, como acontece para certas situações de alteração de trajectória de deformação. Além da inversão, os sistemas de escorregamento activos podem alterar-se quando há mudança de trajectória, o que também conduz ao rearranjo da microestrutura de deslocações no início da nova trajectória (primeiro desorganiza para voltar a organizar, em concordância com a nova trajectória). Estes efeitos já foram observados em diversos metais policristalinos, inclusivamente em MMNCs reforçados por CNTs [163-165], apesar de existirem poucos trabalhos sobre este assunto.

CAPÍTULO 5.
MÉTODOS DE PRODUÇÃO E
PROCESSO DE DEFORMAÇÃO DOS
NANOCOMPÓSITOS

5.1 MÉTODOS DE PRODUÇÃO UTILIZADOS

Neste trabalho, o método geral de produção dos nanocompósitos (Figura 50) foi semelhante para todos eles, com algumas diferenças em certas condições como a temperatura de sinterização aplicada, que depende da matriz metálica.

A estrutura base da produção é constituída por uma etapa em que a dispersão e mistura dos pós ocorrem simultaneamente. Para tal foram usadas duas variações: (1) ultrassonicação dos CNTs simultaneamente com os pós metálicos e (2) ultrassonicação dos CNTs isolados seguida de moagem de bolas dos CNTs com os pós metálicos. Após dispersão/mistura, segue-se o processo de filtragem e secagem dos pós que ocorre nas mesmas condições, independentemente do procedimento aplicado. A mistura de pós metálicos e CNTs dispersos foi compactada a frio, sem recurso a nenhum tipo de ligante, formando-se um compacto em verde muito poroso e frágil. Finalmente, para a densificação destes compactos na obtenção das amostras finais, foi usado um forno horizontal com uma atmosfera em vácuo para realizar a sinterização. Referida esta sequência global da produção de nanocompósitos e amostras sem reforço, cada etapa será explanada com maior detalhe nas secções seguintes.

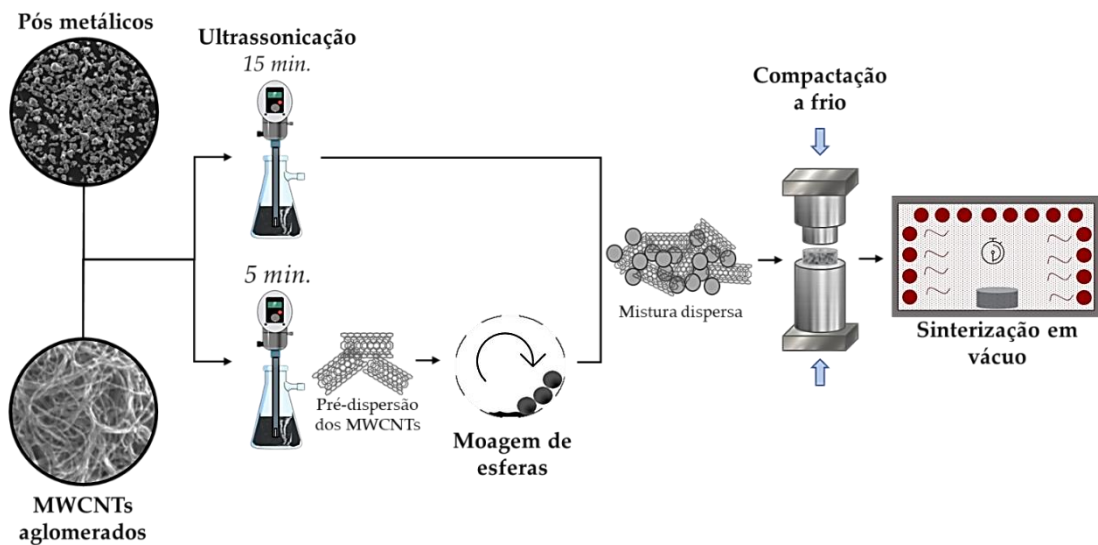


Figura 50 – Representação esquemática do método de produção aplicado, com as referidas variações na etapa de dispersão/mistura.

5.1.1 DISPERSÃO POR ULTRASSONICAÇÃO

O processo de ultrassonicação (US) foi aplicado como método único de dispersão/mistura de pós e também como forma de pré-dispersão dos CNTs, seguido do processo de moagem de bolas. Em ambos os casos, as condições e

equipamentos foram mantidos constantes à exceção das etapas finais (filtragem do isopropanol, que apenas ocorre quando a US é o único método de dispersão/mistura usado) e da duração do processo de US, 15 minutos e 5 minutos, para a dispersão e mistura dos pós e para a pré-dispersão dos CNTs, respetivamente. Estas condições foram otimizadas em trabalhos anteriores, tendo-se mostrado eficientes na produção deste tipo de nanocompósitos [86,93,166,167].

O procedimento de ultrassonicação tem início na adição dos pós a dispersar e misturar (CNTs isolados ou CNTs com pós metálicos) com o isopropanol (C_3H_8O), sendo este meio de dispersão importante para garantir não só a eficácia do método, mas também para auxiliar à quebra de ligações entre os aglomerados de CNTs e simultaneamente, evitar o sobreaquecimento da mistura.

Para a ultrassonicação é acoplado um elemento de dispersão S25 D-10G-KS (IKA Works GmbH & Co. KG, Staufen, Alemanha) a um equipamento de US, neste caso um IKA T25 digital UltraTurrax (IKA Works GmbH & Co. KG, Staufen, Alemanha). O elemento de dispersão é mergulhado no isopropanol com os pós, e o equipamento é ativado e configurado para 340 Hz (20 400 rpm) durante o tempo pré-definido (neste caso, 5 ou 15 minutos). O equipamento usado nesta etapa mostra-se na Figura 51 (a) enquanto que na Figura 51 (b) pode ser observado com maior detalhe o processo de mistura/dispersão por ultrassonicação a decorrer.

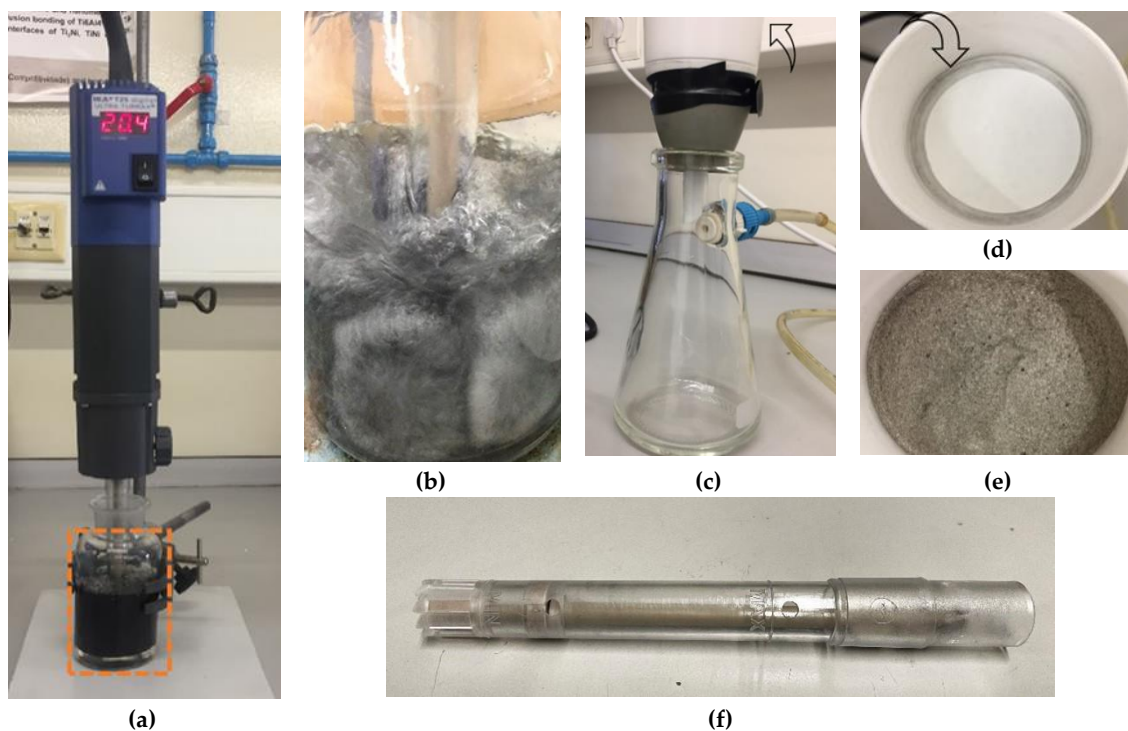


Figura 51 – Imagens representativas das várias etapas do processo de US: **(a)** Processo de mistura e dispersão a decorrer, **(b)** ampliação representativa do processo de US, **(c)** equipamento usado na filtragem do isopropanol, **(d)** filtro de papel onde ocorre a separação dos pós, **(e)** pós filtrados previamente à secagem, **(f)** elemento de dispersão.

Terminado o período de ultrassonicação, os pós dispersos são filtrados, com o objetivo de extrair o isopropanol. Para tal, foram usados filtros de fibra de vidro Filtres RS FV340 (Les Filtres Durieux, Auxilab, Navarra, Espanha) onde ficarão os pós, num funil por onde se separa o isopropanol, sendo uma representação deste processo mostrada na Figura 51 (c, d, e). Apesar da filtragem do isopropanol, é ainda necessária uma secagem dos pós dispersos. Desse modo, ainda no filtro, os pós são secos numa estufa, com uma temperatura de aproximadamente 50 °C até que a secagem esteja completa. Terminado o processo de dispersão e mistura por ultrassonicação, a mistura após secagem foi compactada a frio.

No caso deste processo ser conduzido com o objetivo de pré-dispersão de CNTs, estes não passam pelo processo de filtragem nem secagem, uma vez que o isopropanol será usado para o método de moagem de bolas que se segue à pré-dispersão, como será explicado com maior detalhe na secção seguinte.

5.1.2 DISPERSÃO COM MOAGEM POR MOINHO DE BOLAS

Um outro método utilizado para dispersão e mistura de pós metálicos e de reforço foi a moagem por moinho de bolas. Para tal, como já referido, foi realizada uma pré-dispersão dos CNTs por ultrassonicação durante 5 minutos, nas mesmas condições apresentadas na secção 5.1.1. Contudo, o isopropanol usado no processo não foi filtrado nesta etapa; em vez disso, a suspensão de CNTs foi transferida para o moinho de bolas (apresentado na Figura 52 (a)) onde os pós metálicos foram adicionados à suspensão. Importa mencionar que foi usado um recipiente e bolas de aço inoxidável (diâmetro médio das bolas $\approx 9,98 \pm 0,02$ mm).

O processo decorreu num equipamento (Figura 52 (b)) *Retsch - Centrifugal Ball Mill S 100* (Retsch GmbH, Haan, Alemanha), com uma velocidade aplicada de 150 rpm em sentido alternado e com durações variáveis (de 60 a 360 minutos) e uma relação (em massa) bolas/pó (BPR) de 20:1. Terminada a mistura, a solução dispersa de CNTs e pós metálicos foi finalmente filtrada e seca nas mesmas condições que as referidas na secção anterior, mostrando-se um resultado exemplificativo na Figura 52 (c).

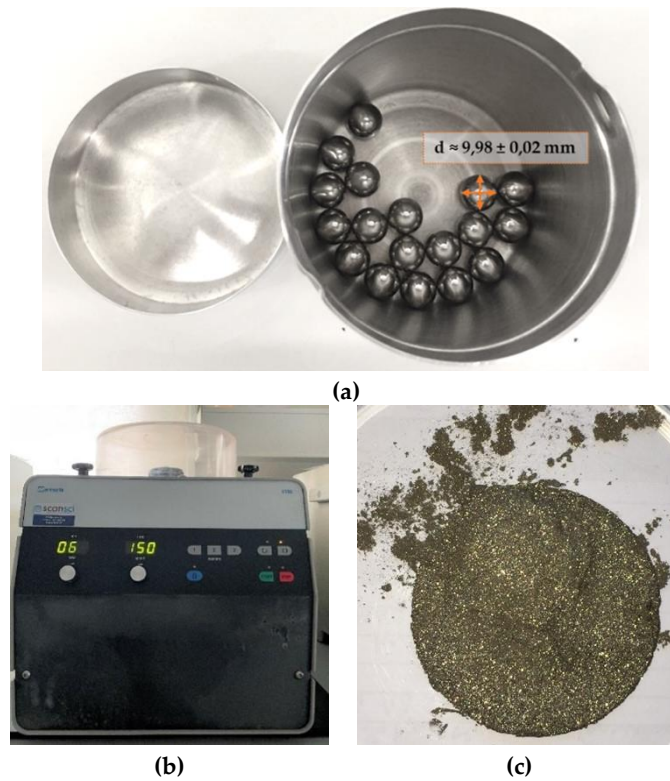


Figura 52 –Imagens representativas das várias etapas da moagem de bolas (a) moinho de bolas, (b) moinho de centrífugo, (c) mistura de pós filtrada e seca após moagem por bolas.

5.1.3 COMPACTAÇÃO A FRIO

O processo de compactação a frio consiste na aplicação da pressão suficiente para agregar as misturas de pós dispersos em geometrias simples. As geometrias usadas no presente trabalho foram cilindros de 6 e 10 mm de diâmetro, com espessura de aproximadamente 1,2 – 1,5 mm, através do uso de moldes metálicos, apresentados na Figura 53 (a, b), assim como provetes de tração com a geometria descrita num trabalho anterior de Simões *et al.* [167]. A pressão é aplicada sem recurso a temperatura e com uma prensa hidráulica manual Mestra modelo 030350 (Talleres Mestraitua, S.L., Biscaia, Espanha) ilustrada na Figura 53 (c). As misturas de pós são inseridas na cavidade moldante, sendo o molde fechado e colocado na prensa, onde a pressão é aplicada manualmente e mantida constante durante cerca de um minuto, no fim do qual a pressão é lentamente aliviada e a amostra é removida do molde. Uma vez que após esta etapa as amostras obtidas apresentam elevada porosidade e baixa resistência, é necessária a sinterização, que será abordada na secção seguinte.

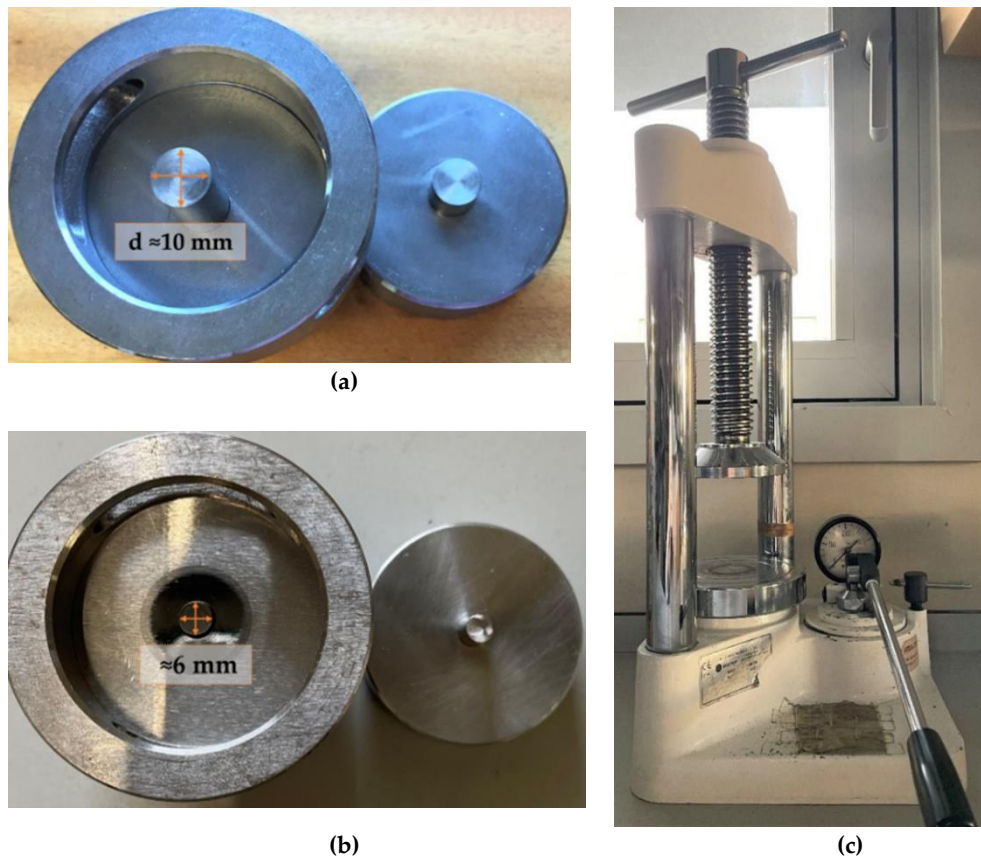


Figura 53 – (a, b) Imagens dos vários moldes e (c) do equipamento usado no processo de compactação a frio.

5.1.4 SINTERIZAÇÃO

Para obter a densificação das amostras é necessário realizar a sua sinterização. Para tal, foi usado um forno tubular horizontal, com atmosfera de vácuo ($\approx 10^{-6}$ mbar) para evitar a oxidação. O forno, da marca Termolab (Termolab-Fornos Eléctricos Lda., Águeda, Portugal), apresenta-se na Figura 54 (a, b), assim como todo o mecanismo de vácuo primário e secundário, constituído por uma bomba Alcatel Pascal 2005 SD (Pfeiffer Vacuum GmbH, Aßlar, Alemanha) e uma bomba turbomolecular Turbovac 250i (Leybold GmbH, Colónia, Alemanha). As amostras são distribuídas num cadinho de alumina, como exemplificado na Figura 54 (c), em forma de barca ou de placa, e colocadas no centro do forno. A temperatura e tempo do tratamento foram adequados a cada matriz metálica, embora a taxa de aquecimento e de arrefecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ se tenha mantido a mesma na generalidade das amostras. Terminado o processo, as amostras foram retiradas cuidadosamente, não exibindo a presença de óxido visível nem a existência de algum defeito que pudesse ter ocorrido durante o processo; um exemplo é apresentado na Figura 54 (d).

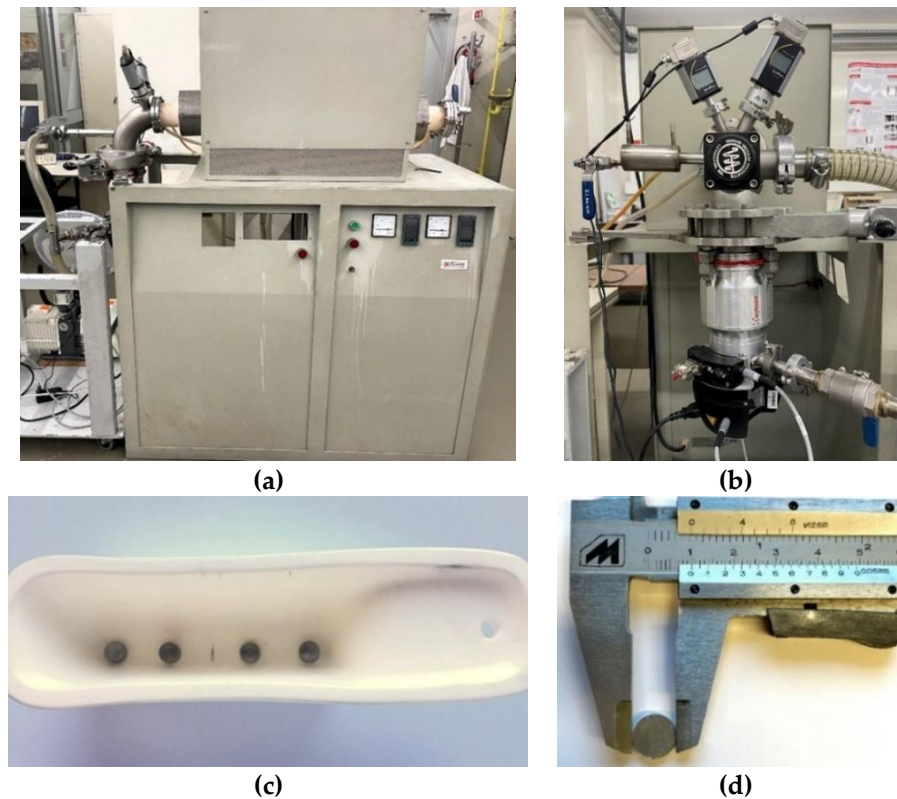


Figura 54 – (a, b) Forno horizontal de vácuo usado no processo de sinterização, (c) exemplo de distribuição de amostras no cadinho de alumina e (d) amostra após sinterização.

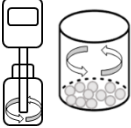

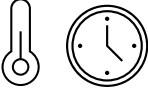
5.1.5 CONDIÇÕES ESPECÍFICAS DE PRODUÇÃO

Apesar da generalidade das condições de produção serem semelhantes para todos nanocompósitos e amostras sem reforço, o uso de diferentes matrizes metálicas requer, naturalmente, diferentes condições específicas. Uma vez que cada matriz apresenta propriedades físicas e mecânicas distintas, detalhes como a temperatura de sinterização ou pressão de compactação foram devidamente ajustadas e estão apresentadas, resumidamente, na

Tabela 2.

A determinação de cada um destes parâmetros foi baseada na combinação de vários métodos, em trabalhos anteriores, na bibliografia e no processo empírico de tentativa-erro.

Tabela 2 – Resumo das condições específicas de produção dos compósitos e diferentes matrizes metálicas.

Matriz Metálica	Dispersão/Mistura 	Compactação 	Sinterização 
Alumínio	Ultrassonicação 15 min.	≈300 MPa	640 °C 90 e 120 min.
	Moagem de bolas 360 min.		
Cobre	Ultrassonicação 15 min.	≈900 MPa	950 °C 120 min.
Níquel	Ultrassonicação 15 min.	≈900 MPa	950 °C 120 min.
	Moagem de bolas 60, 180 e 300 min.		

5.2 PROCESSO DE DEFORMAÇÃO

Para alcançar o objetivo de estudar o comportamento à deformação destes nanocompósitos e qual a influência dos CNTs, as amostras foram laminadas a frio segundo a representação esquemática da Figura 55 (a). Este método foi selecionado pela sua simplicidade e pela vantagem de permitir obter facilmente amostras com diferentes valores de deformação. Para a seleção dos valores de redução de espessura, e conseqüentemente a deformação, investigou-se a aplicação de uma redução por laminagem entre 10% e 80%, como ilustrado juntamente com os valores de deformação (ϵ) na Tabela 3. Sendo posteriormente selecionadas para uma análise mais detalhada as deformações cuja microestrutura revelou diferenças mais significativas relativamente à matriz (maioritariamente as deformações de 0,11, 0,36, 0,69 e 1,61).

A laminagem decorreu progressivamente (até 5 passes) e à temperatura ambiente, com recurso a um laminador duo não reversível visível na Figura 55 (b), com uma velocidade reduzida (10 rpm). Após o processo obtiveram-se as amostras, como exemplificado na Figura 55 (c), em que a secção transversal paralela à direção de laminagem (representado pelo número 1 na Figura 55 (d)) foi

caracterizada e cujos resultados são apresentados e discutidos em secções seguintes do presente trabalho.

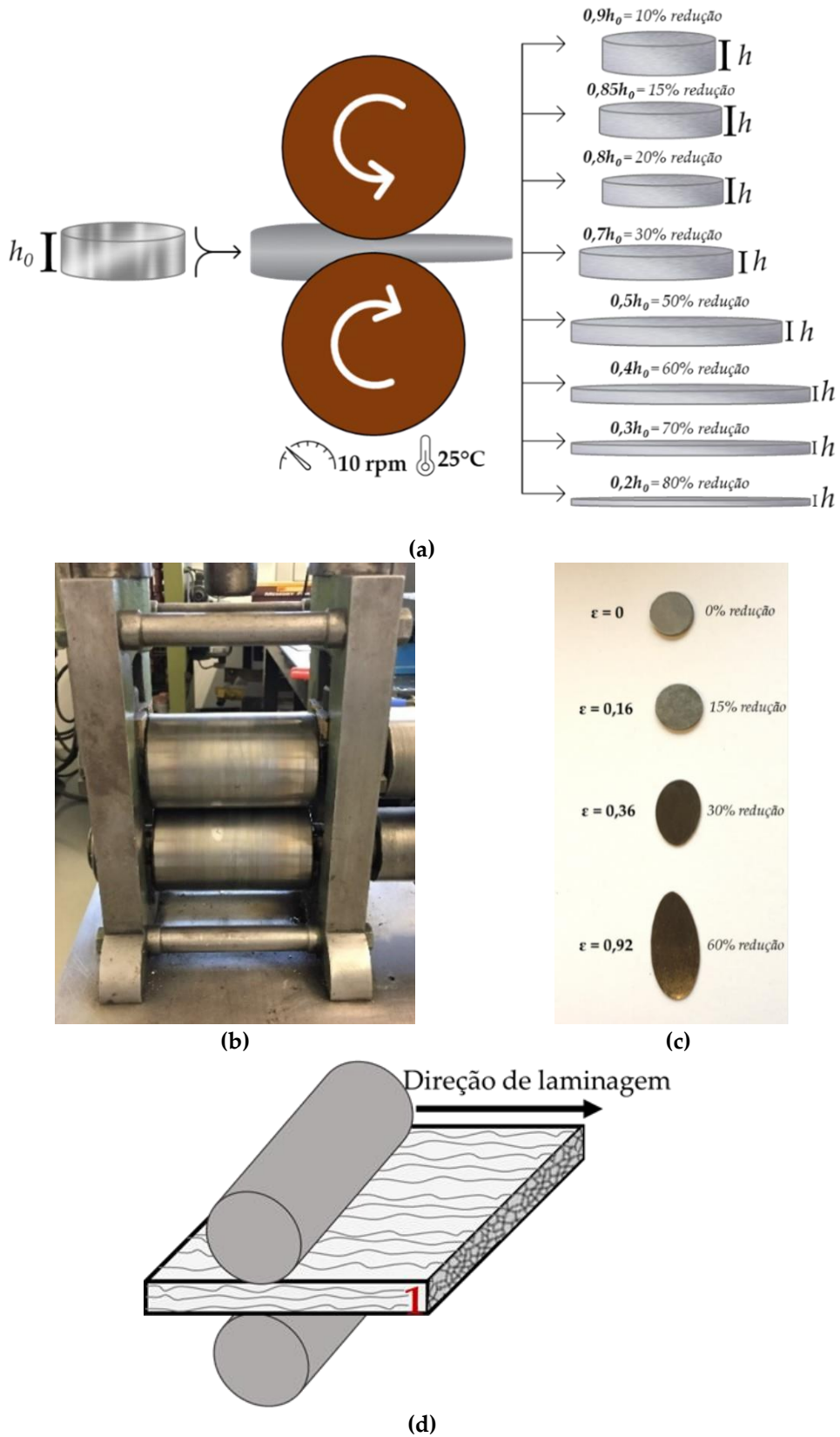


Figura 55 – (a) Representação esquemática do processo de laminagem, (b) laminador usado no processo de deformação, (c) exemplo ilustrativo de amostras após laminagem e (d) esquema ilustrativo da secção analisada representada por (1).

Tabela 3 – Relação entre a redução da espessura por laminagem a frio e a deformação aplicada.

Redução de espessura por laminagem (%)	10%	15%	20%	25%	30%	40%	50%	60%	70%	80%
Deformação (ϵ)	$\approx 0,11$	$\approx 0,16$	$\approx 0,22$	$\approx 0,29$	$\approx 0,36$	$\approx 0,51$	$\approx 0,69$	$\approx 0,92$	$\approx 1,20$	$\approx 1,61$
$\epsilon = \ln\left(\frac{h_0}{h}\right)$										

5.3 CARACTERIZAÇÃO

A caracterização inicial de todas as amostras foi iniciada pela sua observação por microscopia ótica, com um microscópio Leica DM 4000 M com câmara Leica DFC 420 (Leica Microsystems, Wetzlar, Alemanha), apoiado pelo software Leica Application Suite (LAS) na versão 4.13.0 (Leica Microsystems, Wetzlar, Alemanha). Este software permite não apenas a aquisição de imagens, mas também a quantificação e caracterização de alguns dados, como a circularidade de partículas de pó. Por definição do software usado, a medição de circularidade (R) é calculada de acordo com a equação 3 e assume o valor 1 quando as partículas apresentam a forma de um círculo perfeito. Nesta equação, o a representa a área da partícula e o P o seu perímetro.

$$R = \frac{4\pi \cdot a}{P^2} \quad |Eq. 3$$

Para uma caracterização mais detalhada, as amostras foram observadas por MEV com um microscópio FEI QUANTA 400 FEG SEM (FEI, Thermo Fisher Scientific, Hillsboro, OR, EUA), que permitiu a visualização dos aglomerados de CNTs e da morfologia dos pós usados, por exemplo. Contudo, a maioria da caracterização foi realizada a partir de EBSD, cujos dados foram recolhidos com um detetor EDAX-TSL OIM EBSD (EDAX Inc. (Ametek), Mahwah, NJ, EUA), com um *step size* entre 0,2 e 0,03 μm e tratados com dois softwares diferentes: TSL OIM Analysis 5 e ATEX versão 3.27 [168]. Esta técnica foi aplicada não só na análise de amostras sinterizadas e compactadas, mas também na observação da microestrutura de partículas de pós metálicos onde foram recolhidos dados de aproximadamente três partículas por cada matriz metálica. Quando usado o software TSL OIM Analysis 5, foi aplicada uma rotina de limpeza dos mapas, no

sentido de evitar a indexação errada de pontos, onde é determinado o ângulo de separação de grãos de 15° e um número mínimo de 2 pontos para definir cada grão. Importa mencionar que a preparação das amostras para análise por EBSD se iniciou com a montagem das amostras em resina epóxi (inclusivamente dos pós dispersos) de modo a facilitar o seu polimento. O polimento seguiu um processo metalográfico clássico de desbaste com lixas de carboneto de silício e acabamento (com recurso a suspensões de diamante com granulometrias de 6 e 1 μm), adaptado a cada matriz metálica. Em todas as amostras, após acabamento, foi ainda usada a sílica coloidal de 0,06 μm durante a duração necessária para a remoção da deformação provocada no processo metalográfico.

Foram ainda realizadas medições de tamanho de grão, a partir de mapas elaborados por EBSD, com auxílio do software Image J (versão 1.51, Wayne Rasban, National Institutes of Health, Bethesda MD, EUA) a partir da medição de 100 a 150 grãos usados no estudo da distribuição de tamanho de grão. A medição da distribuição e tamanho médio de partículas de pó foi realizada do mesmo modo, mas baseando-se em imagens de MO. Para a medição de tamanho de partícula assim como a medição dos percentis D_{10} , D_{50} (mediana) e D_{90} foi usada a técnica de dispersão dinâmica de luz (DLS), com os pós em suspensão de etanol, no equipamento Laser Coulter LS230 (Beckman Coulter, Inc., Brea, CA, EUA). Por definição, os parâmetros D_{10} , D_{50} e D_{90} indicam a dimensão abaixo da qual se encontram 10%, 50% ou 90% das partículas medidas.

A formação de partículas da segunda fase foi analisada por difração de raios-X (DRX), com o instrumento MPD Panalytical X'Pert Pro (Malvern Panalytical Ltd., Malvern, Reino Unido), $\text{CuK}\alpha$ radiação, e padrões de difração recolhidos de 20° a 90° (2θ), numa geometria θ - 2θ Bragg-Brentano.

As amostras foram ainda analisadas com recurso a MET, num FEI Tecnai G2 (FEI, Thermo Fisher Scientific, Hillsboro, OR, EUA). A sua preparação para esta observação baseou-se, num modo simplificado, no desbaste e polimento de ambas as faces das amostras, até a obtenção de amostras finas (com espessuras até 100 μm). Atingida esta espessura as amostras foram cortadas de modo a obter discos com 3 mm de diâmetro, sendo este o diâmetro do porta-amostras, e a sua espessura foi reduzida até que apresentasse zonas transparentes à passagem dos eletrões. Para tal, foi usado um equipamento de polimento eletrolítico com jato duplo Struers Tenupol-3 (Struers, Ballerup, Copenhaga, Dinamarca) e uma solução de ácido perclórico e etanol numa relação de 1:4 (no caso do níquel), mantidas a frio, com a aplicação de uma tensão ≈ 20 V, fotossensibilidade de 9-10 e *flowrate* de ≈ 2 .

Para o alumínio a solução usada como eletrolito era constituída por 25 vol.% de ácido nítrico (HNO_3) e 75% de metanol (CH_3OH).

Para um estudo mais aprofundado das amostras a técnica de HRTEM foi extremamente útil, por exemplo na observação da interface CNT-matriz metálica, das partículas de segunda fase, e até da presença de deslocções. Para tal, foram usados HRTEM de equipamento JEOL JEM 2010F (JEOL, Ltd., Tóquio, Japão). Importa mencionar que as amostras analisadas por esta técnica foram preparadas com um feixe de iões focalizado (FIB) num equipamento FEI FIB200 (FEI, Thermo Fisher Scientific, Hillsboro, OR, EUA).

A caracterização mecânica foi conduzida através de ensaios de microdureza e de tração. Os ensaios de microdureza Vickers, foram executados com um Durómetro Duramin-1 (Duramin-1; Struers A/S, Ballerup, Dinamarca) tendo-se efectuado cerca de 12-20 indentações por amostra com uma carga de 98 mN (HV 0,01) para uma análise mais localizada e 1,961 N (HV 0,2) para valores mais globais, ainda que se mantenha na gama das microdurezas. Para a análise da evolução de microdureza das amostras foram principalmente usados os seus valores médios considerando como valor de erro o desvio padrão. Devido à elevada pressão de compactação necessária para as amostras de Cu e Ni, os ensaios de tração foram apenas possíveis de realizar nas amostras de alumínio e nanocompósitos de matriz de alumínio. Neste caso, foram produzidos provetes de tração normalizados com pequenas dimensões cujos ensaios foram realizados com uma velocidade de 0,2 mm/min, num equipamento Schimadzu (Schimadzu Corporation, Quioto, Japão).

CAPÍTULO 6.

MATERIAIS USADOS NA PRODUÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

6.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS INICIAIS

Previamente à produção dos nanocompósitos, todos os materiais, neste caso os pós metálicos e os CNTs, foram caracterizados em detalhe, uma vez que a condição inicial pode influenciar o resultado final.

A caracterização dos nanotubos de carbono foi realizada por MEV, MET e HRTEM a fim de conhecer a sua estrutura e morfologia. A respetiva preparação é bastante simples, pois tratando-se de um material nanométrico à base de carbono, é suficiente a sua adesão a uma fita de carbono, para MEV, e a sua inserção numa grelha adequada para a observação por MET e HRTEM, como esquematizado na Figura 56. Nestes dois últimos casos, os CNTs foram dispersos por ultrassons em isopropanol, de modo a diminuir a dimensão dos aglomerados, sendo recolhidos posteriormente numa grelha de MET de 3 mm de diâmetro revestida por um filme contínuo de carbono.

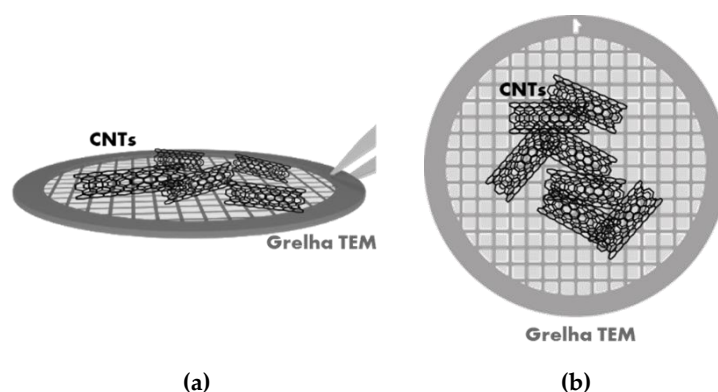


Figura 56 – (a, b) Esquemas ilustrativos da colocação de CNTs na grelha para observação por MET.

Os pós metálicos usados na produção da matriz dos nanocompósitos foram caracterizados com recurso a diferentes técnicas: OM, MEV e dispersão dinâmica de luz (DLS). Na caracterização preliminar por OM, os pós foram montados a frio em resina, ao que se seguiu uma preparação metalográfica clássica para cada um dos metais, como exemplificado na Figura 57. Importa realçar que a análise por MO não se limitou à obtenção de imagens, mas também ao seu tratamento e quantificação através do Software Leica LAS, que permitiu o estudo da dimensão e distribuição de tamanhos das partículas assim como da sua circularidade. Por sua vez, a técnica de DLS analisa as partículas integrais e em suspensão (neste caso de etanol), enquanto que o software de análise de imagem realiza as medições a partir de pós preparados metalograficamente, podendo estar a ser analisada uma qualquer secção transversal, pelo que os resultados podem variar entre si. Por

outro lado, em ambas as técnicas de caracterização, a existência de possíveis aglomerados pode também representar uma fonte de erro de medição a que é necessário estar atento.

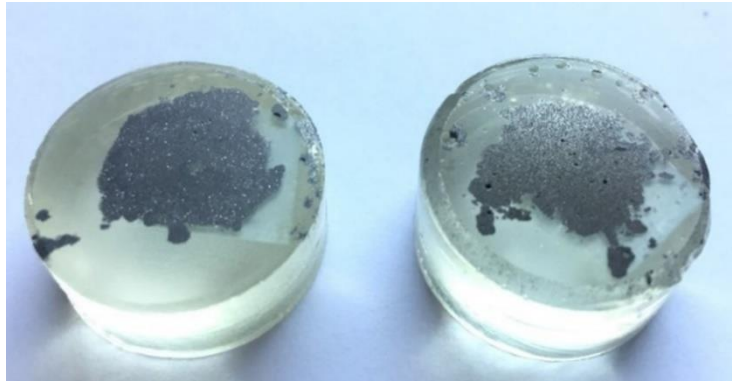


Figura 57 – Imagens das amostras dos pós metálicos após montagem e preparação metalográfica.

6.2 NANOTUBOS DE CARBONO

Os nanotubos de carbono usados neste trabalho são do tipo multi-camada, fornecidos pela empresa Fibermax (Fibermax Nanocomposites Ltd., Londres). Uma primeira análise, mais global, foi realizada por MEV, com recurso ao contraste de elétrons secundários, como se mostra na Figura 58. Nesta imagem, devido ao seu elevado fator de forma, os CNTs encontram-se em grandes aglomerados.

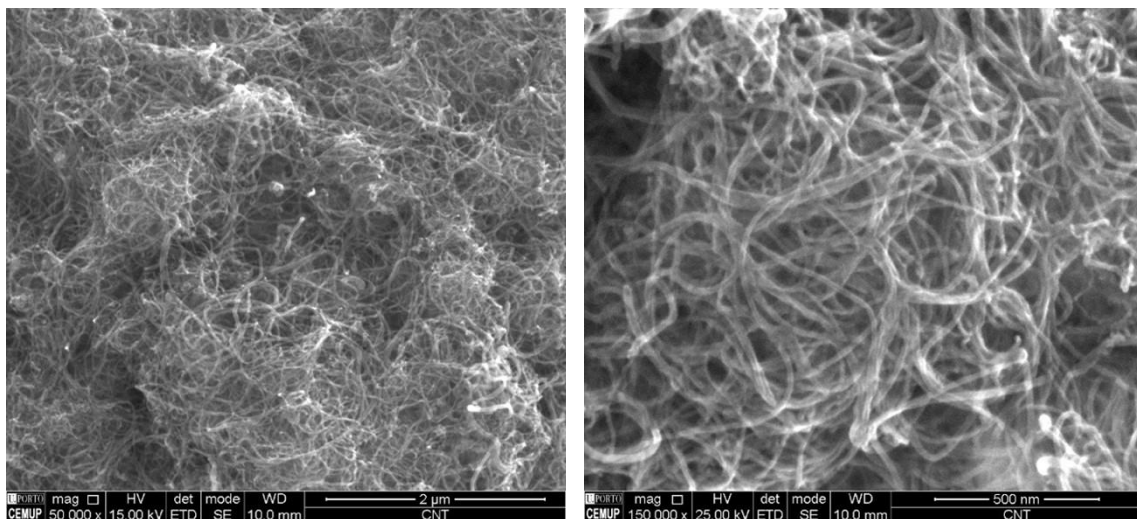


Figura 58 – Imagens de MEV dos aglomerados de nanotubos de carbono no seu estado inicial.

No sentido de caracterizar com maior detalhe os CNTs recebidos, nomeadamente a sua estrutura e morfologia, foram usadas as técnicas de MET e HRTEM, como pode ser visto na Figura 59. Desta forma foi possível a medição de

vários parâmetros estruturais, representados na Tabela 4, como diâmetros médios e número de camadas. Das várias características apresentadas, importa salientar o espaçamento entre camadas, uma vez que estas medições são frequentemente associadas à sua quiralidade [169-172].

Esta caracterização é de extrema importância uma vez que a estrutura dos CNTs podem ter uma elevada influência nas propriedades finais dos nanocompósitos produzidos [173-175].

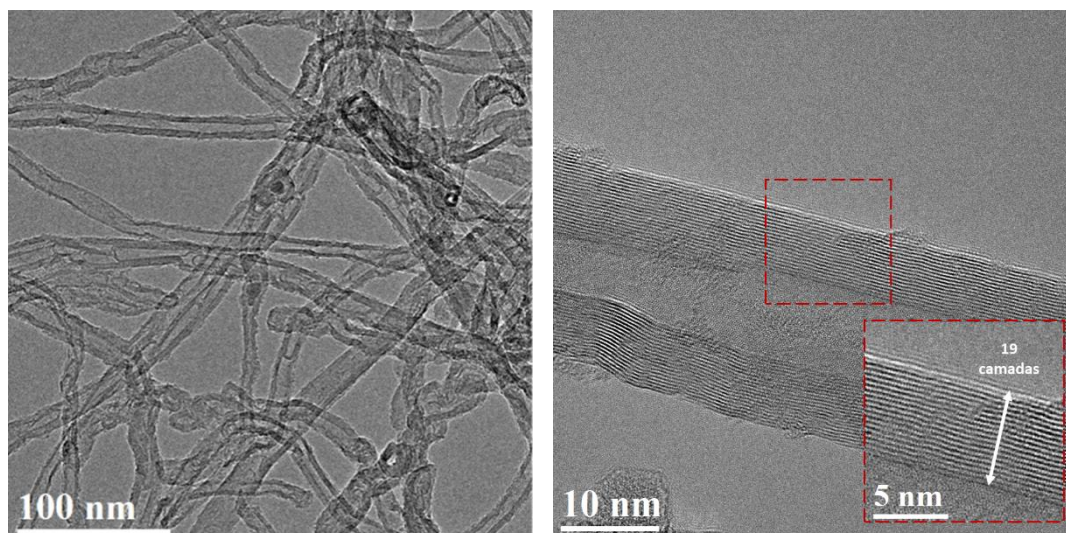


Figura 59 – Imagens de MET (à esquerda) e HRTEM (à direita) dos CNTs Fibermax como recebidos mostrando a sua morfologia e estrutura.

Tabela 4 – Características estruturais dos CNTs Fibermax.

Características dos MWCNTs Fibermax

Número médio de camadas	17 ± 6
Espaçamento entre camadas (nm)	0,335 – 0,342
Diâmetro externo médio (nm)	$18,7 \pm 6,5$
Diâmetro interno médio (nm)	$5,0 \pm 1,0$
Comprimento (μm)	1 - 25

Durante a análise dos CNTs por MET e HRTEM, foram pontualmente observadas partículas nanométricas no interior dos nanotubos. Um estudo mais aprofundado com recurso à transformada de Fourier e aos padrões de difração, permitiu concluir que se tratavam na verdade de nanopartículas de Ni. Este tipo de partículas, ou por vezes até de Ni_3C , foi já observado por outros autores nos nanotubos de carbono de parede simples ou múltipla, quando produzidos por

deposição química em fase de vapor (CVD), que usa catalisadores à base de níquel [176-179].

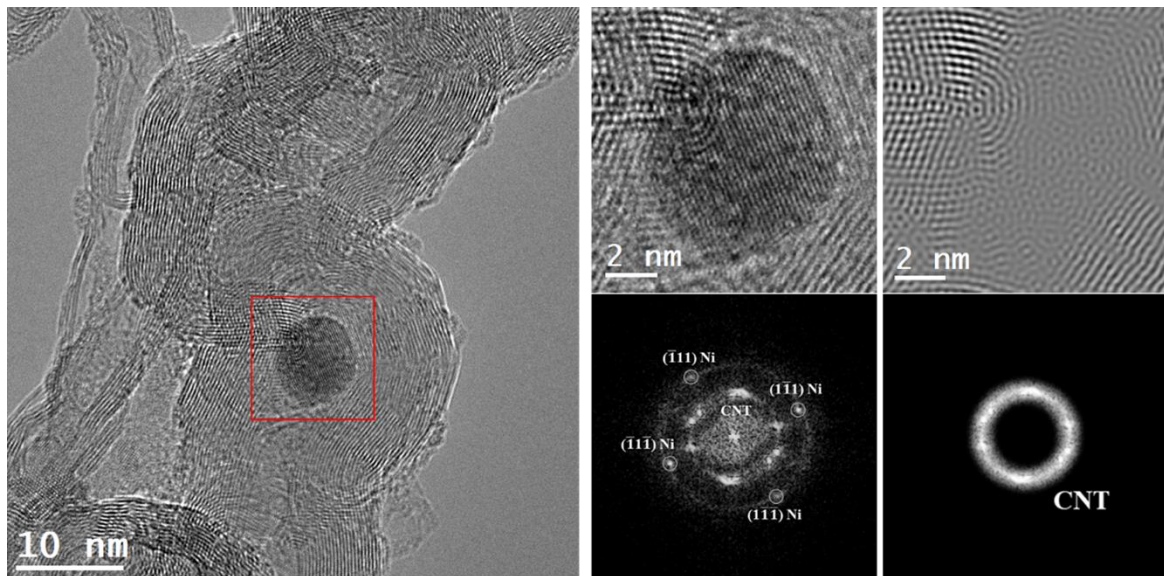


Figura 60 – Imagens de HRTEM e transformada de Fourier (FFT) que confirmam a presença de partículas de Ni no interior dos CNTs Fibermax quando recebidos.

6.3 PÓS DE NÍQUEL

Os nanocompósitos de matriz de níquel foram produzidos a partir de pós com uma pureza de superior a 99,5%, fornecidos pela empresa Goodfellow (Goodfellow Cambridge Ltd., Huntingdon, Reino Unido).

Sendo os pós uma parte crucial no sucesso da produção de nanocompósitos por pulverometalurgia, a sua caracterização pormenorizada é indispensável. Deste modo, os pós metálicos foram numa fase inicial observados por MO, cujos resultados se encontram ilustrados na Figura 61 (a, b). Nesta análise, é possível verificar que os pós não aparentam apresentar porosidade interna nem fraturas ou qualquer tipo de defeito estrutural.

Para observação da superfície foi usado o MEV com recurso ao detetor de elétrons secundários, mostrando-se resultados na Figura 61 (c, d). A partir desta técnica é possível a observação detalhada da morfologia e da qualidade superficial das partículas. Estas, ainda que não sejam totalmente esféricas, apresentam uma morfologia arredondada com a presença ocasional de partículas ligeiramente alongadas.

Também a dimensão dos pós e a sua distribuição são de extrema importância em pulverometalurgia. Por esse motivo, uma caracterização detalhada foi realizada com recurso a software de análise de imagem e também por DLS,

tendo-se obtido os resultados que se mostram na Figura 62. Este software assume o valor da circularidade igual a 1, no caso de um círculo perfeito, e valores crescentes à medida que a geometria se afasta da circular. Assim, como é visível na Figura 61, a maioria das partículas de níquel apresenta uma morfologia próxima da circular. Também é claro através das dimensões do pó que a dimensão do comprimento e da largura do mesmo é próximo.

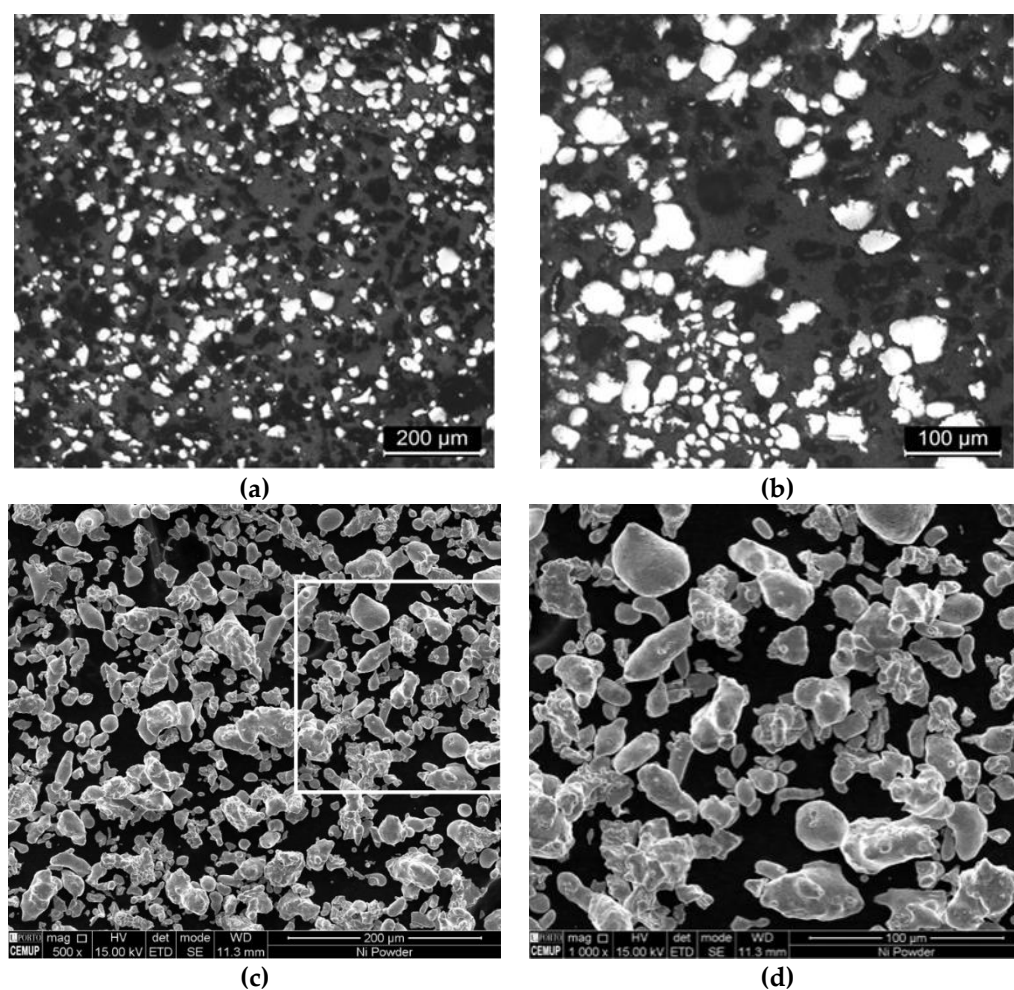


Figura 61 – Imagens dos pós de níquel como recebidos obtidas através de (a, b) MO e (c,d) MEV. Sendo (b) e (d) secções com maior ampliação.

Relativamente à dimensão das partículas e distribuição dos tamanhos, é importante notar que a maioria das partículas (90%) apresenta uma dimensão até $61,54 \mu\text{m}$, sendo o seu valor de D_{50} aproximadamente $34,48 \mu\text{m}$ e o valor médio da medição de partículas $36,65 \mu\text{m}$, valor que é próximo do D_{50} ; estes valores foram obtidos através da técnica de DLS. Nos dois gráficos da Figura 62 (b) e (c), a distribuição do tamanho das partículas de pós de níquel segue aproximadamente a mesma distribuição, embora as medições apresentem alguma variação; a técnica de MO na medição de tamanhos de partícula é mais imprecisa e baseia-se em

menor número de partículas, por isso foram consideradas as medições realizadas por DLS.

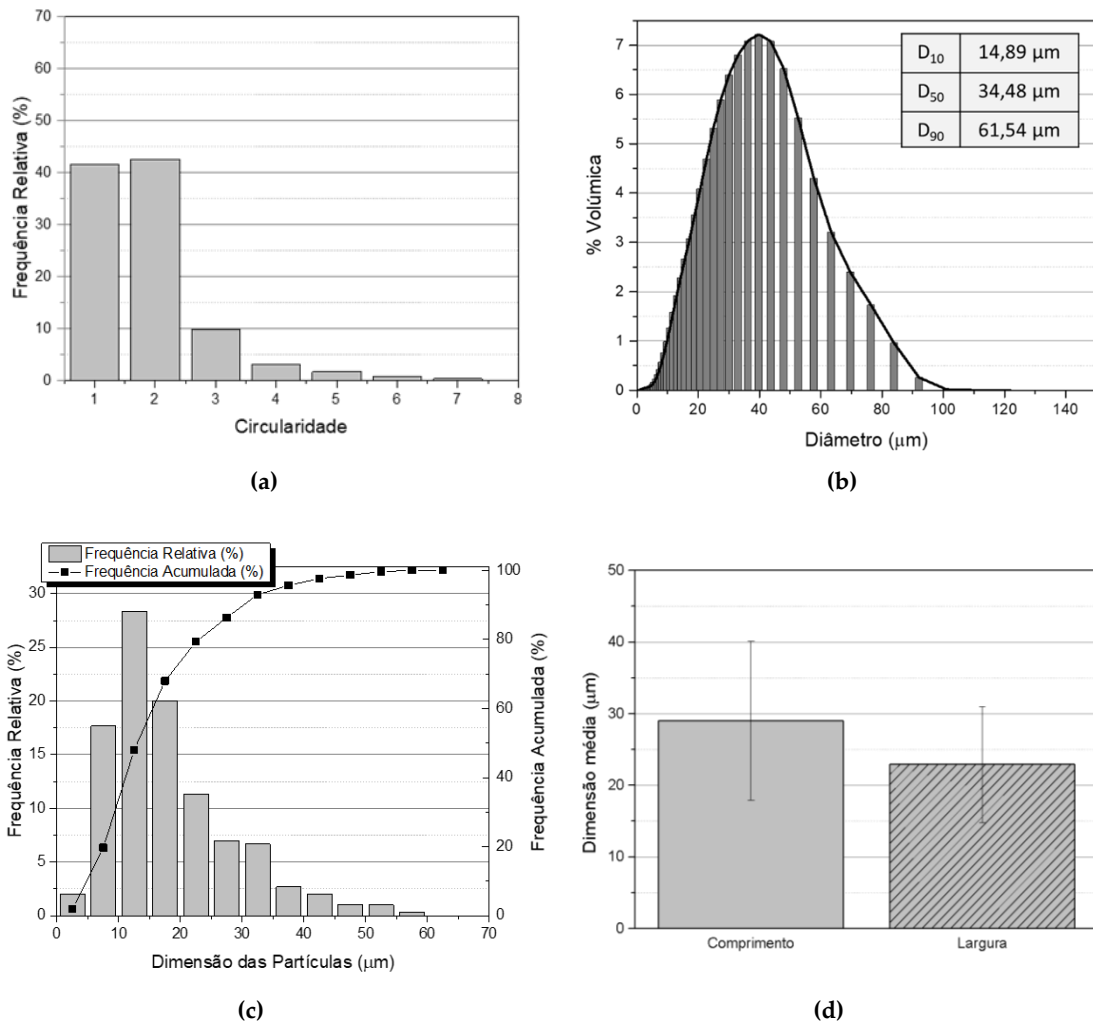


Figura 62 - Gráficos referentes à morfologia dos pós de níquel recebidos: (a) Circularidade das partículas, (b,c) Distribuição da dimensão das partículas por (b) DLS e (c) MO e (d) Dimensão média das partículas.

A microestrutura das partículas de pós de Ni recebidos foi também caracterizada com recurso a análise de EBSD. A Figura 63 mostra a imagem MEV dos mapas de orientação de grão e desorientação média de Kernel (KAM), sobrepostos com qualidade de imagem (IQ), assim como, a delimitação de fronteiras de grão identificadas por diferentes cores (fronteiras de grande e pequeno ângulo, e maclas), de uma partícula de pó de Ni exemplificativa. Estas partículas são compostas por vários grãos com uma granulometria média de $6,9 \pm 4,0 \mu\text{m}$, e não apresentam uma orientação cristalográfica preferencial. Com base nos resultados dos mapas KAM, é possível detetar, na superfície da partícula, grandes desorientações associadas a uma grande densidade de fronteiras de pequeno ângulo (LAGB), tal como observado no mapa da Figura 63 (c). Esta

desorientação pode resultar de deformação plástica que possivelmente ocorreu durante a sua produção e que tem um efeito significativo na microestrutura, especialmente na região limite das partículas.

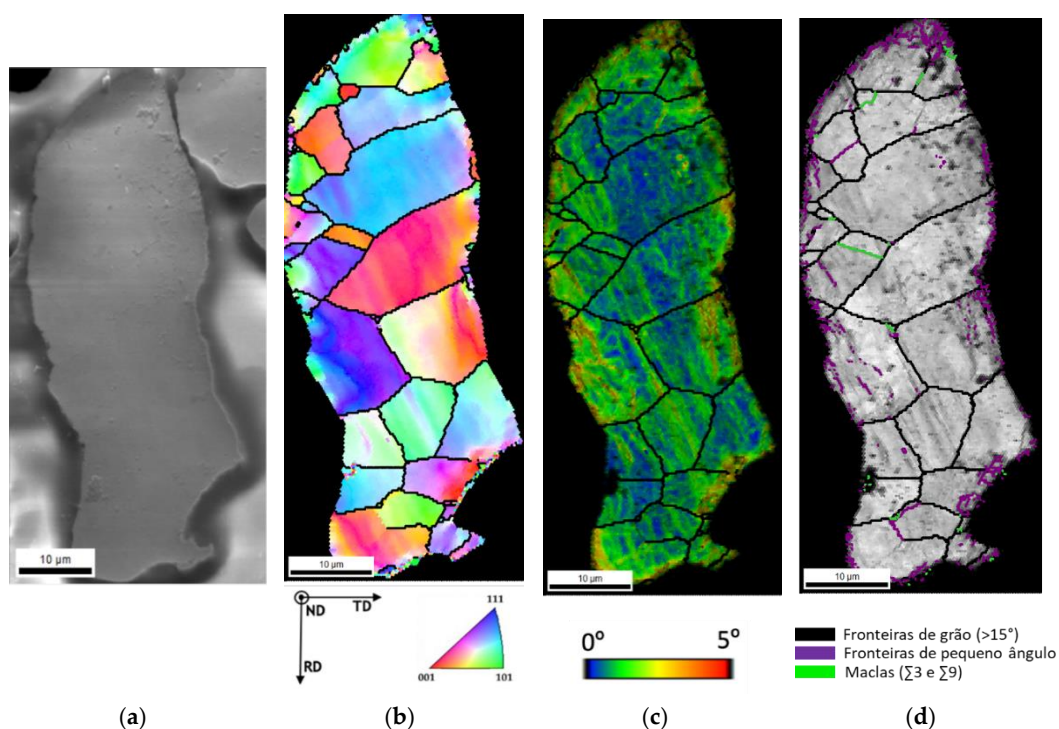


Figura 63 - Partícula de pó de Ni como recebida: (a) imagem MEV, (b) mapa de de orientação de grão, (c) mapa de KAM sobreposto com mapa de qualidade de imagem (IQ), (d) mapa de IQ com fronteiras de grande (>15°) e pequeno ângulo (<15°) assim como maclas.

6.4 PÓS DE ALUMÍNIO

Os pós de alumínio do presente trabalho apresentam uma pureza de 99,9% e foram fornecidos pela empresa Goodfellow (Goodfellow Cambridge Ltd., Huntingdon, Reino Unido).

Para uma análise preliminar os pós foram observados por MO, após montagem a frio em resina e preparação metalográfica convencional de alumínio, com os resultados apresentados na Figura 64 (a,b), e para uma análise mais detalhada, os pós foram observados por MEV, com as imagens obtidas na Figura 64 (c, d).

A microscopia ótica permitiu um estudo geral e preliminar dos pós e da sua morfologia. Contrariamente ao que foi observado para os pós de Ni, neste caso havia a presença muito pontual de pequenos poros em algumas das partículas de pó. Contudo, dada a sua dimensão e escassez, não foi comprovado que estes influenciassem o processo de produção dos nanocompósitos. Analogamente aos pós de Ni, os pós de alumínio não apresentavam rugosidade, aparentando ser

formados por vários grãos e a sua morfologia, ainda que não seja totalmente esférica, apresenta na sua generalidade uma forma arredondada.

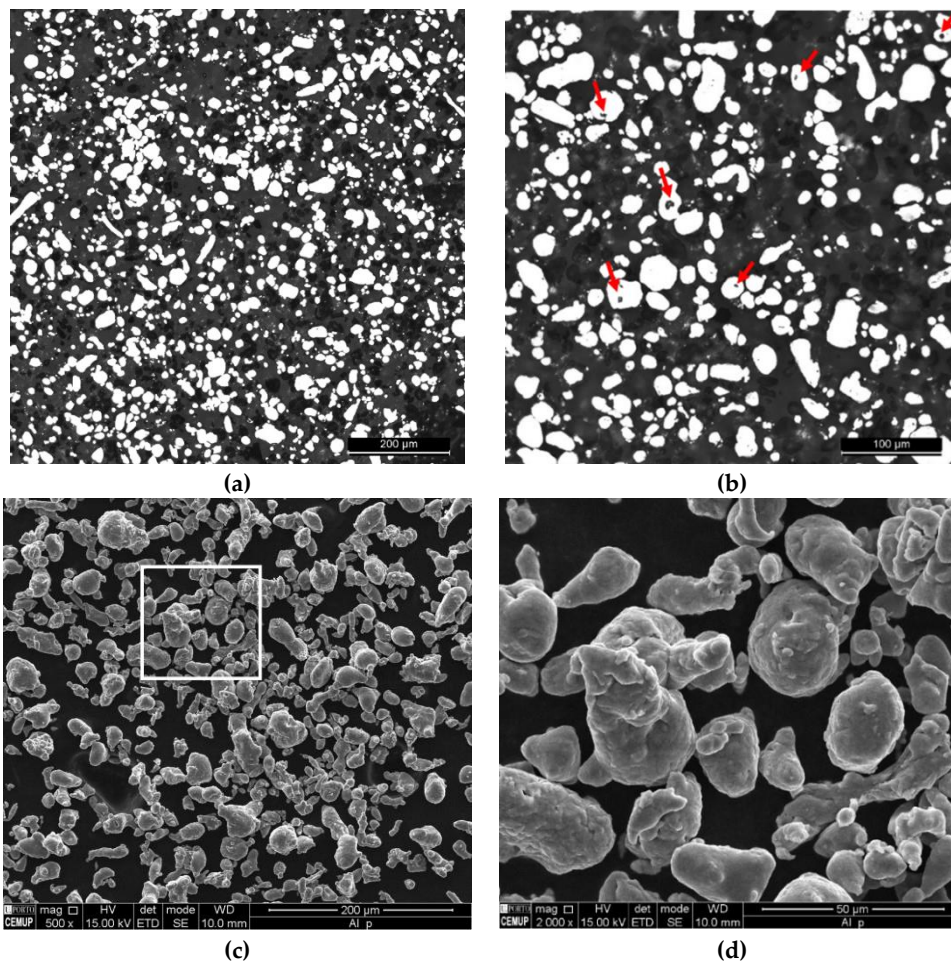


Figura 64 – Imagens obtidas por (a,b) MO e (c, d) MEV, dos pós de alumínio como recebidos. Sendo (b) e (d) secções com maior ampliação.

À semelhança do que foi realizado nos pós de Ni, também a forma dos pós de alumínio, o seu tamanho e distribuição foi estudada em maior detalhe através de softwares de análise de imagens obtidas por MO pela técnica de DLS sendo os seus resultados apresentados na Figura 65. A circularidade destes pós mais uma vez confirma o observado através de microscopia, revelando que aproximadamente 50% das partículas analisadas apresentam uma circularidade próxima de 1 e as restantes apresentam valores de aproximadamente 2. Ou seja, estes pós revelaram-se ligeiramente mais circulares do que os pós de Ni, com pequena diferença que está incluída no erro. Também é claro através das dimensões do pó que a dimensão do comprimento e da largura do mesmo é próximo.

Também relativamente às dimensões das partículas de pós e à sua distribuição, os pós de alumínio apresentam algumas semelhanças aos de níquel.

O valor médio obtido por DLS da dimensão de partículas destes pós foi de 36,41 μm , com um valor de D_{50} de 32,20 μm , sendo resultados bastante próximos daqueles obtidos para os pós de Ni. Existe, contudo, uma pequena diferença, quando analisamos os valores de D_{10} e D_{90} de ambos os pós, pois para o alumínio, o valor de D_{10} é ligeiramente menor (13,41 μm para 14,89 μm para o Ni) enquanto que o D_{90} é ligeiramente superior (66,35 μm para 61,54 μm nos pós de Ni), contudo estas diferenças não são significativas. Esta constatação demonstra que existe uma variação superior de dimensões nos pós do Al do que nos de Ni. Este facto pode também ser apreendido a partir da largura superior de ambas as curvas referentes à distribuição de tamanhos das partículas do alumínio (Figura 65 (b) e (c)) comparativamente com as do níquel (Figura 62 (b) e (c)).

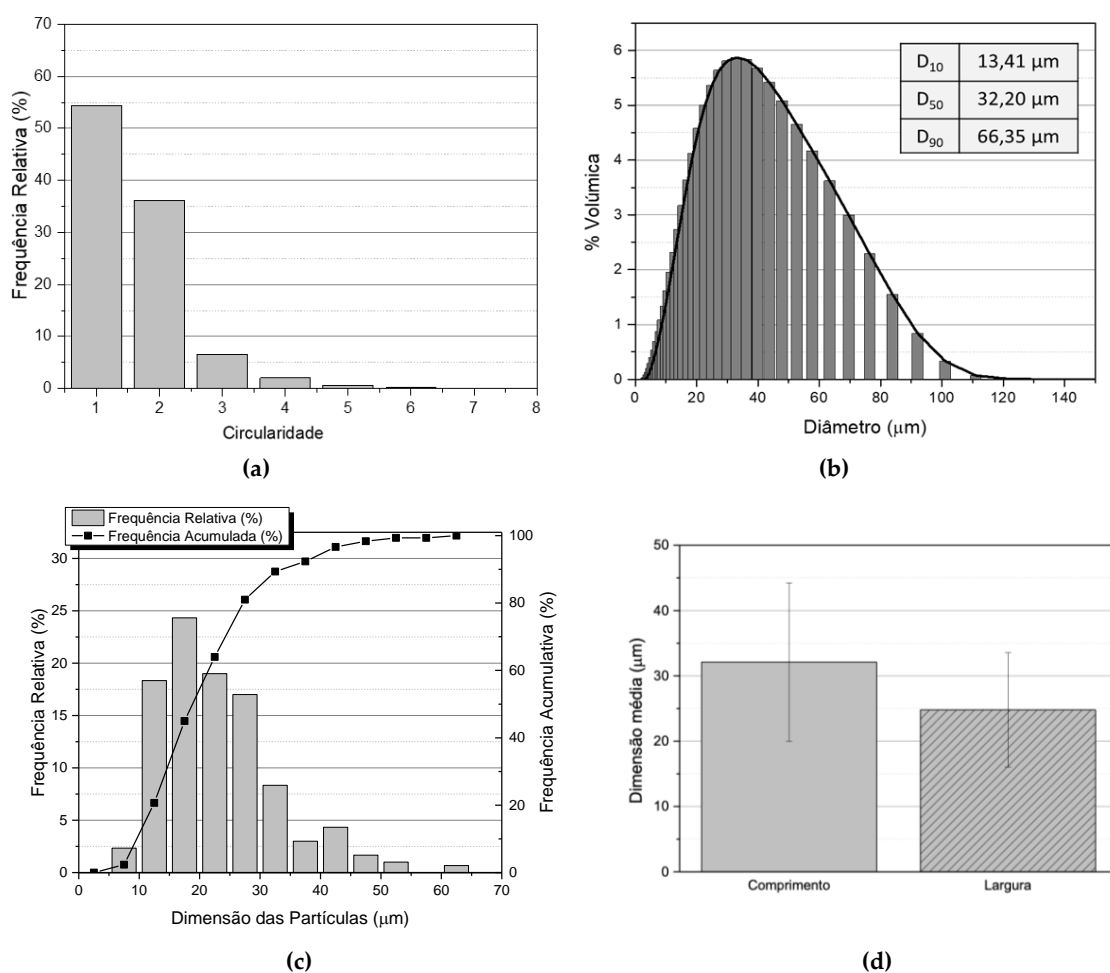


Figura 65 – Gráficos referentes à morfologia dos pós de alumínio recebidos: (a) Circularidade das partículas, (b,c) Distribuição da dimensão das partículas por (b) DLS e (c) MO e (d) Dimensão média das partículas.

Na Figura 66 é possível ver a microestrutura de uma partícula, a título exemplificativo, dos pós de alumínio como recebidos, obtida por EBSD. Apesar da diferença morfológica evidente entre esta partícula (quase esférica) e a de níquel

mostrada na Figura 63, as partículas de Al são também constituídas por vários grãos distintos, à semelhança do que foi observado na análise dos pós de Ni. Além disso, também as partículas de Al apresentam alguma deformação, proveniente provavelmente da sua produção e transporte. Contudo, apesar de parecer existir algum gradiente de deformação do exterior para o interior da partícula, esta diferença não é tão evidente como o observado na secção anterior para os pós de Ni.

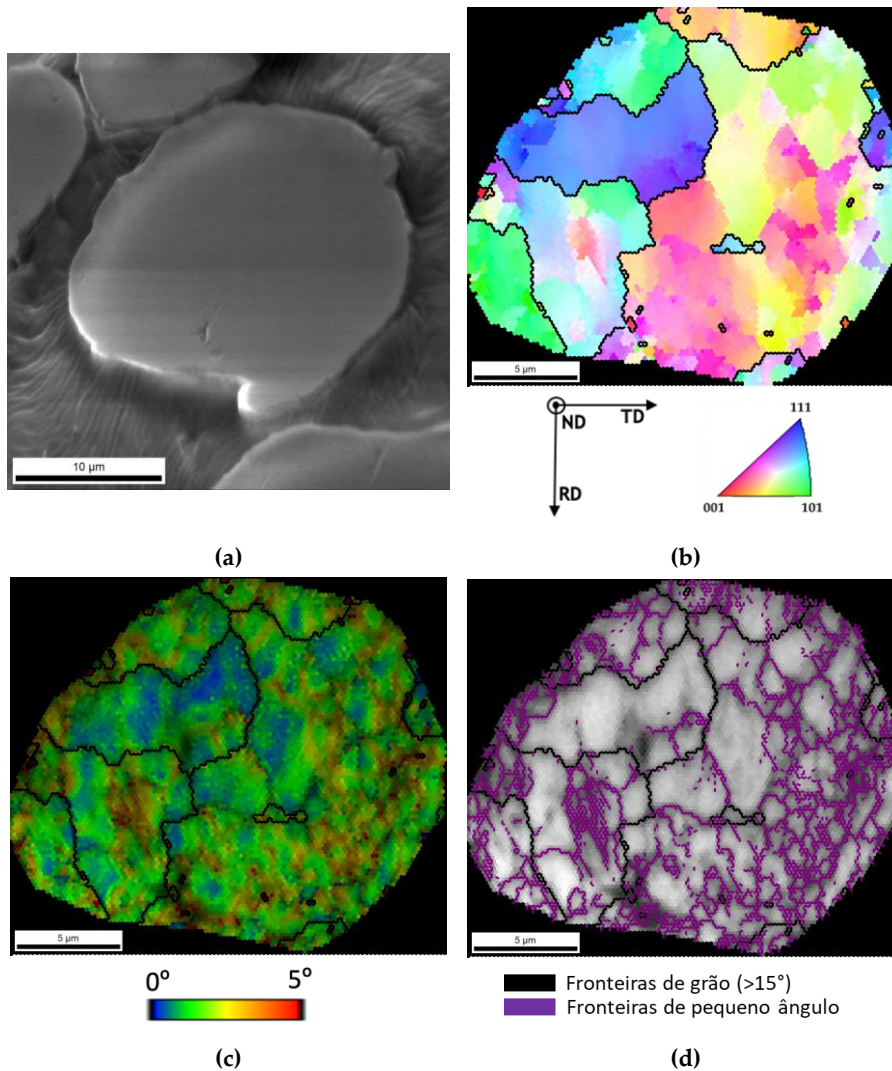


Figura 66 - Partícula de pó de Al como recebido: (a) imagem MEV, (b) mapa de orientação de grão, (c) mapa de KAM sobreposto com mapa de qualidade de imagem (IQ), (d) mapa de IQ com fronteiras de grande (>15°) e pequeno ângulo (<15°).

6.5 PÓS DE COBRE

À semelhança do que foi apresentado nas secções anteriores referentes aos pós de níquel e de alumínio, os pós de cobre foram inicialmente analisados por

MO e por MEV, para uma análise preliminar da sua estrutura, do seu interior e da sua morfologia, como se mostra na Figura 67.

Os pós de cobre usados neste trabalho foram fornecidos pela Merck KGaA (Merck KGaA, Darmstadt, Alemanha) com a informação de granulometria máxima de 63 μm .

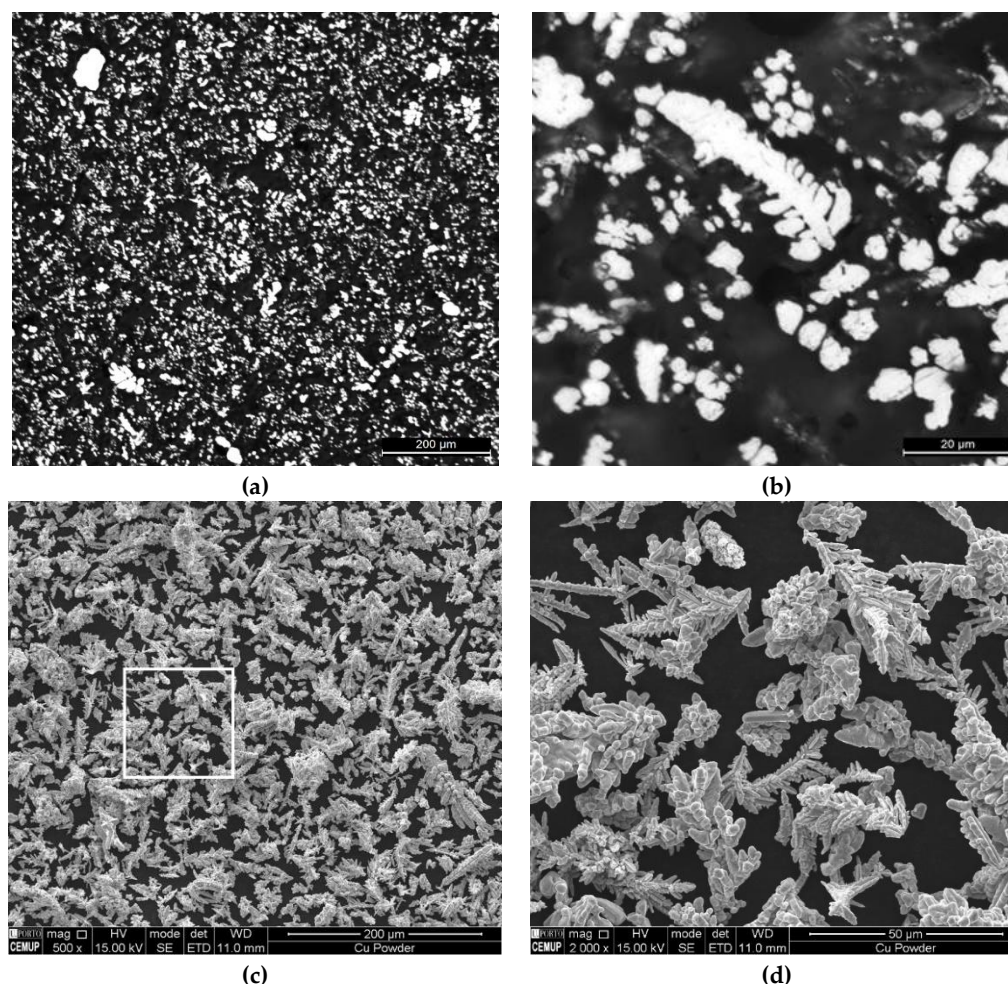


Figura 67 – Imagens dos pós de Cu recebidos, resultantes da análise por (a,b) MO e (c,d) MEV. Sendo (b) e (d) secções com maior ampliação.

A Figura 67 mostra diferença visivelmente notória entre estes pós e os pós de Ni ou Al, analisados nas secções anteriores. Na análise de MO das partículas de pó não foram observados poros internos, embora exista uma elevada disparidade de tamanho das partículas. As imagens MEV mostram que estes pós apresentam uma morfologia dendrítica. Importa mencionar, que nas imagens de MO, é possível que algumas destas partículas de pós estejam a ser observadas numa qualquer secção transversal (ver Figura 67 (b)). Este dado poderá explicar a grande dispersão das dimensões dos pós (Figura 68) quando visualizados por MO, o que certamente induz erros de análise.

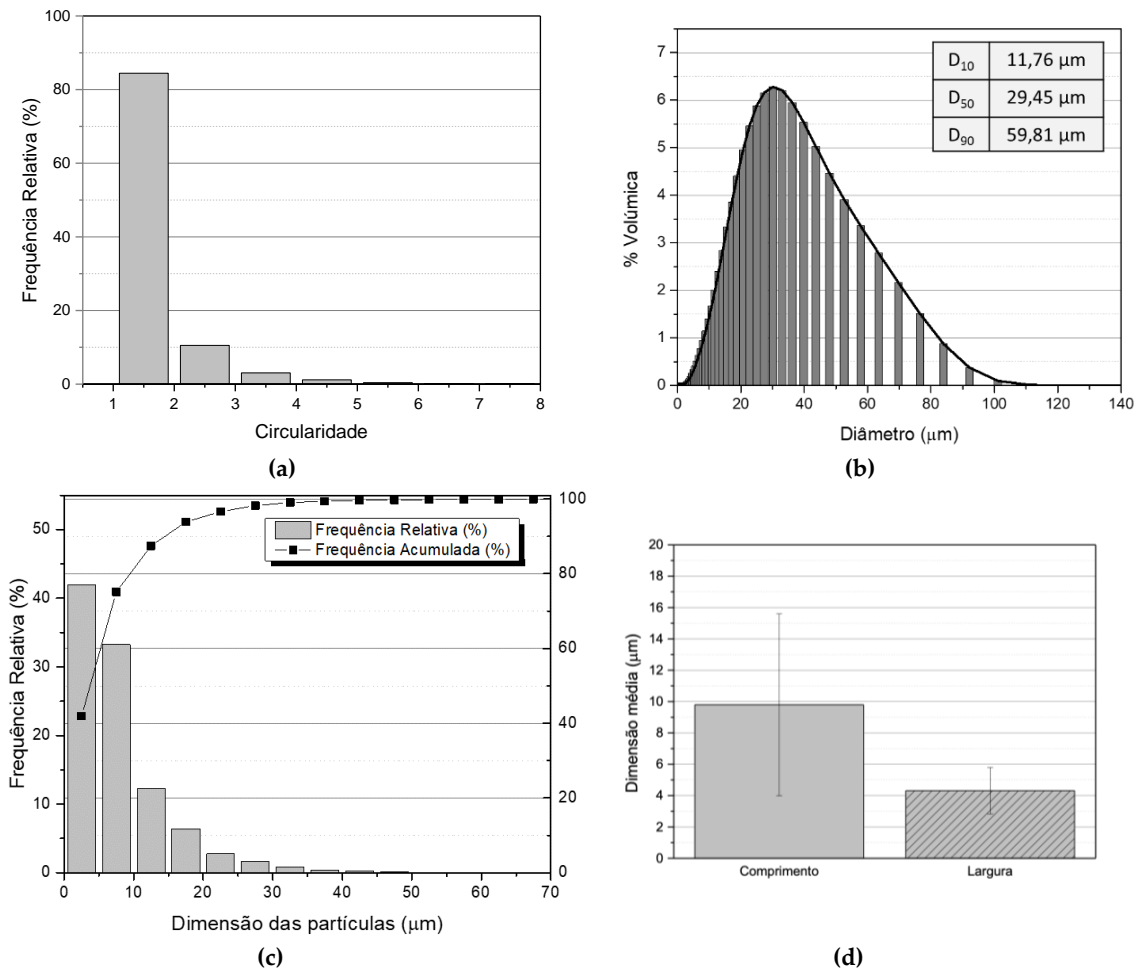


Figura 68 - Gráficos referentes à morfologia dos pós de cobre recebidos: **(a)** Circularidade das partículas, **(b,c)** Distribuição da dimensão das partículas por **(b)** DLS e **(c)** MO e **(d)** Dimensão média das partículas

A análise dimensional das partículas é bastante importante e, no caso do cobre, foi realizada do mesmo modo que mencionado nas secções anteriores, mesmo tendo estes pós uma geometria bastante diferente. A circularidade revela que a maioria das amostras apresenta um valor superior a 1 (aproximadamente 1.5), com partículas de circularidade superior. Mais uma vez, é crucial salientar que este valor, provindo do software de análise das imagens de MO, apresenta um elevado erro uma vez que esta secção apresentava partículas cortadas devido à preparação efetuada. Ao contrário do observado nos pós de Ni e Al, observa-se uma diferença significativa entre as dimensões do comprimento e da largura do o que significa que este apresenta-se mais alongado.

A análise por DLS revelou que, apesar da forma bastante uniforme, estes pós apresentam valores de D₁₀, D₅₀ e D₉₀ um pouco menores do que os de Ni e Al. A diferença entre os valores de D₁₀ e D₉₀ dos pós de Cu é de $\approx 48 \mu\text{m}$, sendo equivalente à do Ni ($\approx 48 \mu\text{m}$) e um pouco inferior à do Al ($\approx 53 \mu\text{m}$), o que significa

que apesar de alguns desvios nas dimensões, a sua variação nos vários pós é aproximada.

A microestrutura de uma partícula dos pós de cobre, a título exemplificativo, foi analisada por EBSD cujo resultado é mostrado na Figura 69. À semelhança dos pós de Ni e Al mostradas nos capítulos anteriores, também neste caso existem vários grãos distintos e com a presença de algumas maclas, como visto também na análise dos pós de Ni. Relativamente à deformação presente nos pós, também estes apresentam alguma deformação localizada especial na região limite da partícula, mas também no seu interior. Apesar das semelhanças com os restantes pós (Ni e Al), nestas partículas é visível alguma disparidade de tamanho de grão, com a presença de grãos de tamanho bastante inferior a outros.

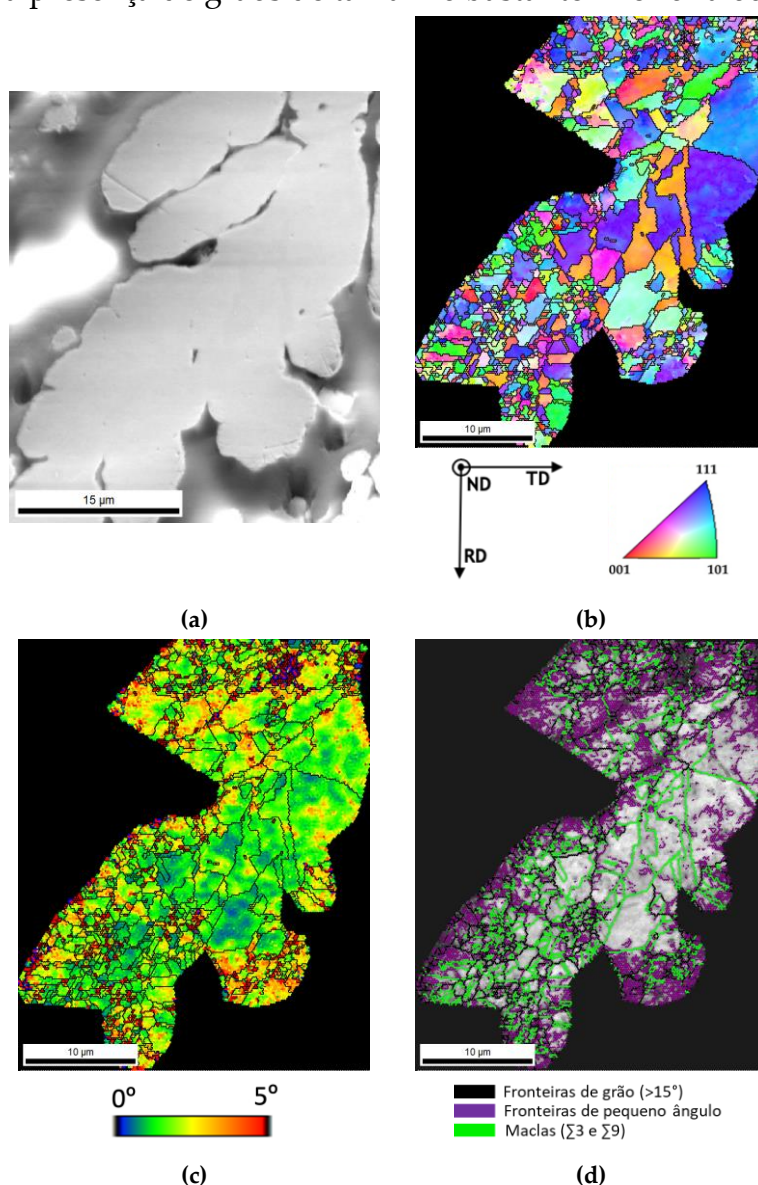


Figura 69 - Partícula de pó de Cu como recebido: (a) imagem MEV, (b) mapa de orientação de grão, (c) mapa de KAM sobreposto com mapa de qualidade de imagem (IQ), (d) mapa de IQ com fronteiras de grande e pequeno ângulo e maclas.

6.6 EFEITO DO REFORÇO NAS ETAPAS DE PRODUÇÃO

Como o processo de pulverometalurgia envolve várias etapas (mistura e dispersão, compactação e sinterização), a microestrutura final é claramente influenciada pelas transformações que ocorrem ao longo de todo o processo. Além disso, a presença do reforço pode influenciar estas transformações. O objetivo da presente secção é o estudo desta eventual influência e da sua extensão, nas primeiras etapas do processo de produção de compósitos.

A Figura 70 mostra as imagens de MO dos pós após ultrassonicação, bem como a tamanho das partículas e as distribuições de circularidade, com e sem CNTs. As distribuições de dimensão das partículas de pós de Ni e Ni/CNTs, revelaram um valor de D_{50} de 33 e 30 μm , com um valor máximo de 110 e 104 μm , respetivamente. Estes valores indicam que ocorreu um aumento significativo na dimensão das partículas em comparação com os pós de Ni recebidos (Secção 5.4). Este aumento pode ser associado à aglomeração de partículas ocorrida durante o processo de dispersão e mistura.

Outro aspeto importante a destacar é que esta possível aglomeração levou a uma melhoria da circularidade do pó. Ambos os pós, Ni e Ni/CNTs mostram, após ultrassonicação, uma percentagem superior de partículas circulares ou quase circulares (Figura 70 (e) e (f)), em comparação com os pós recebidos (Figura 62 (a) – Secção 6.3).

Para uma caracterização mais detalhada do que acontece na microestrutura das partículas de pó durante o processo, foi usada a técnica de EBSD para a avaliação dos pós após ultrassonicação. A Figura 71 mostra os mapas de orientação de grão, KAM e diferentes fronteiras presentes na microestrutura de uma partícula de Ni após este processo. A partir destes resultados, fica evidente que o processo induz uma mudança significativa na microestrutura do pó, reduzindo o seu tamanho de grão. Contudo, não foi observada a formação de qualquer orientação cristalográfica preferencial, indicando que o processo não levou à formação de textura.

Em contraste com o que foi observado nas partículas de Ni recebidas, os pós submetidos ao processo de ultrassonicação apresentam uma elevada densidade de fronteiras de pequeno ângulo, como pode ser confirmado pelo mapa da Figura 71 (d). O aumento desta densidade está seguramente associado à deformação plástica que ocorre durante a ultrassonicação, promovendo o rearranjo de deslocações com a formação de células de deslocações. A deformação plástica aumenta a densidade de deslocações nas paredes das células, desenvolvendo assim a desorientação

entre células adjacentes, o que conduz à formação de fronteiras de pequeno ângulo.

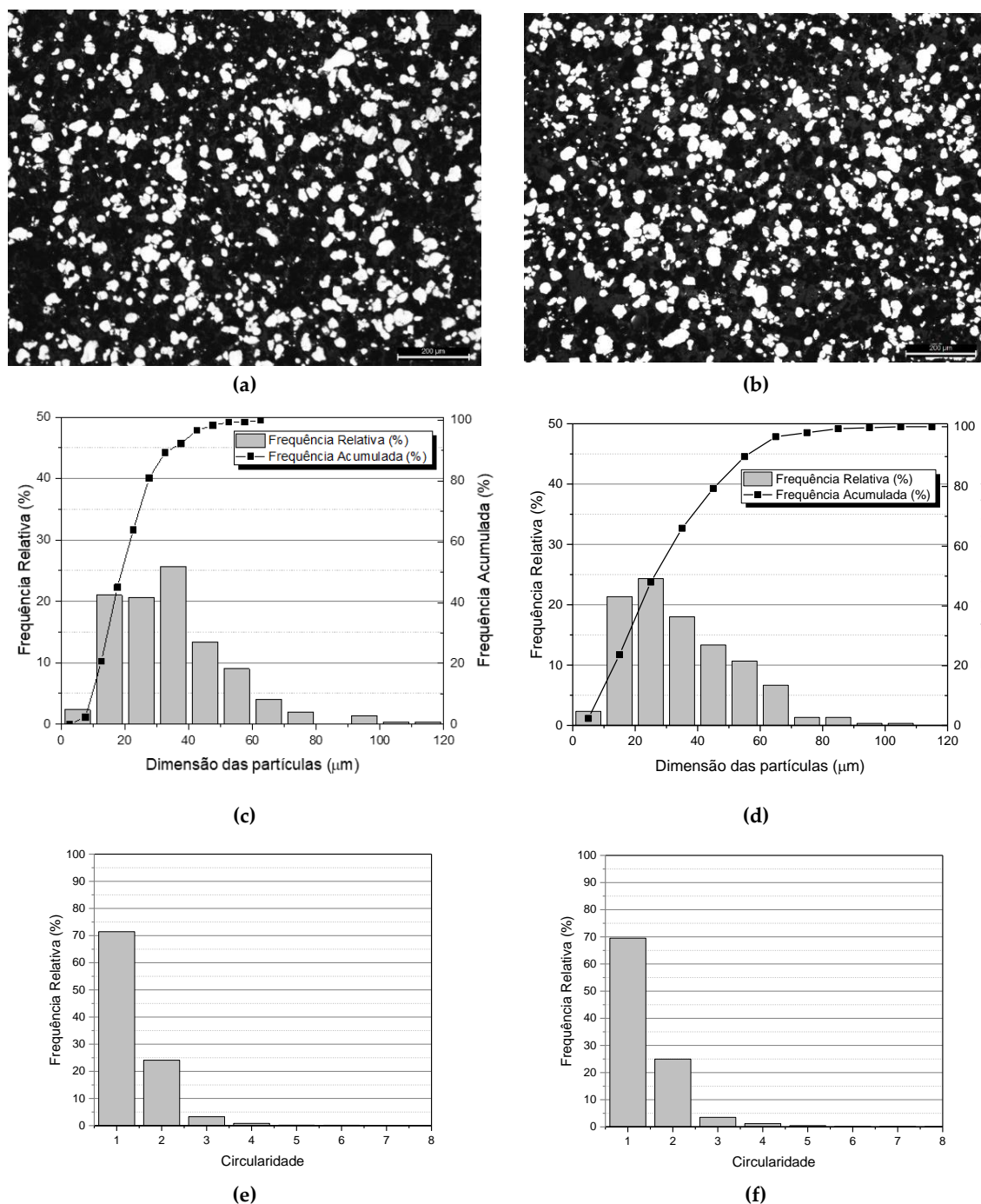


Figura 70 – Análise dos pós após ultrassonicação: **(a,b)** Imagem de MO, **(c,d)** distribuição da dimensão das partículas e **(e, f)** distribuição da circularidade, pós de Ni **(a, c, e)** e de Ni/CNTs **(b, d, f)**.

A região da partícula de níquel marcada na Figura 71 (a) foi observada com maior detalhe através de mapas de orientação de grão, KAM e tipos de fronteiras (Figura 71 (b-d)). Estes resultados mostram que o efeito da ultrassonicação na formação de novos grãos é mais pronunciado na região limite das partículas de pó.

Importa ainda sublinhar que a deformação não é a mesma em todas as partículas, uma vez que as partículas mais pequenas e redondas sofrem menor deformação, como foi observado na análise EBSD dessas partículas.

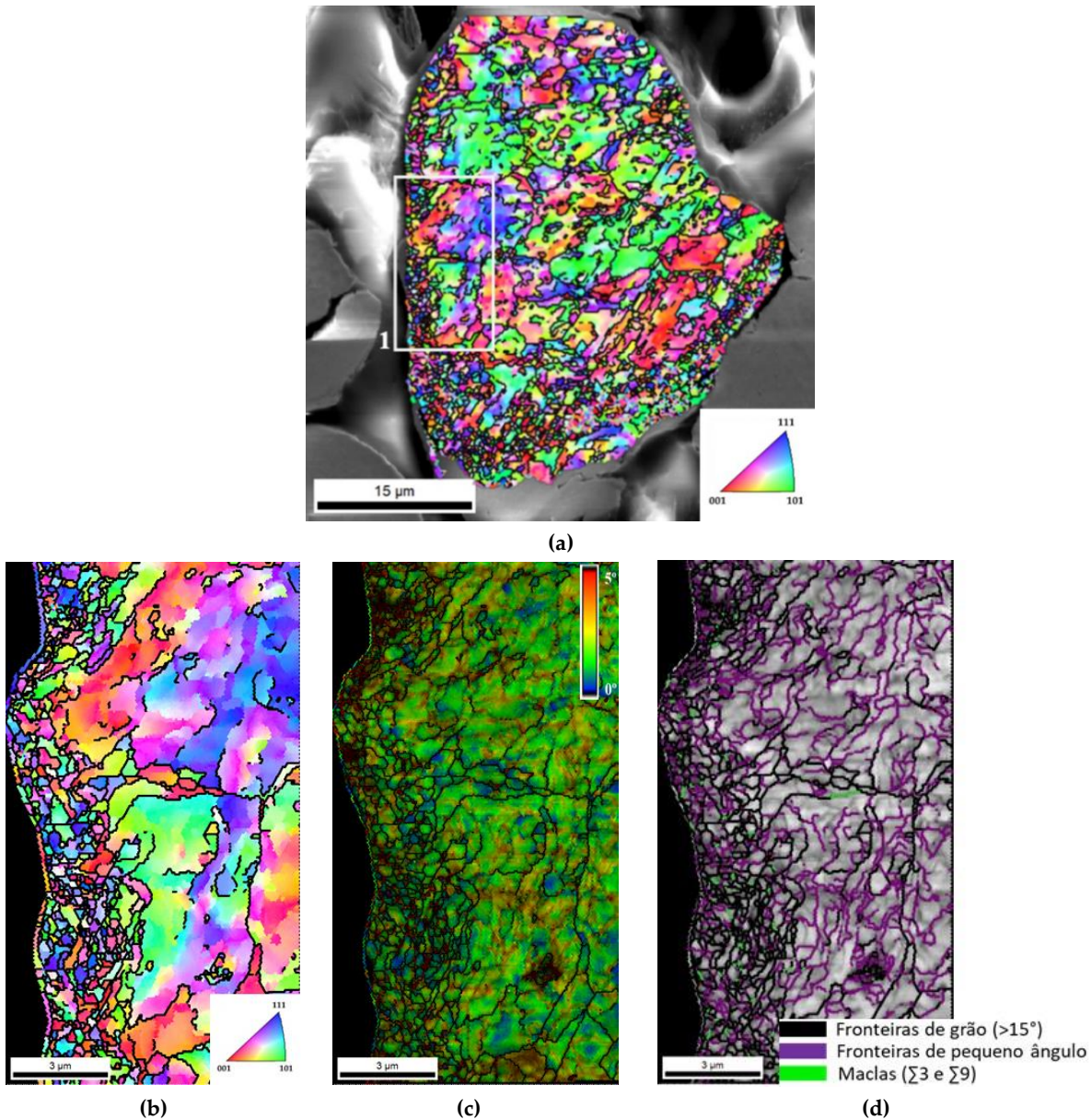


Figura 71 - (a) Imagem de MEV de amostra de níquel com mapa de de orientação de grão sobreposto, (b,c,d) mapa de orientação de grão, KAM sobreposto no mapa de IQ, e mapa de IQ com as diferentes fronteiras de grande (>15°) e pequeno ângulo (<15°) delineadas, respetivamente; referentes à Região 1 marcada em (a).

As imagens MEV e os mapas de orientação de grão da Figura 72 mostram exemplos de partículas de Ni e Ni/CNTs após compactação. Não foram visíveis modificações significativas na microestrutura dos pós durante o processo de compactação, quando comparada com a microestrutura das partículas após a dispersão e mistura (Figura 71).

Além disso, não são visíveis diferenças notáveis entre os mapas de orientação de grão de Ni e Ni/CNTs, o que sugere que o material de reforço não influenciou significativamente a evolução microestrutural durante esta fase de produção. Contudo, após sinterização, as microestruturas das amostras com e sem CNTs mostram claramente a existência de diferenças significativas que serão abordadas em maior detalhe na secção 7.1.

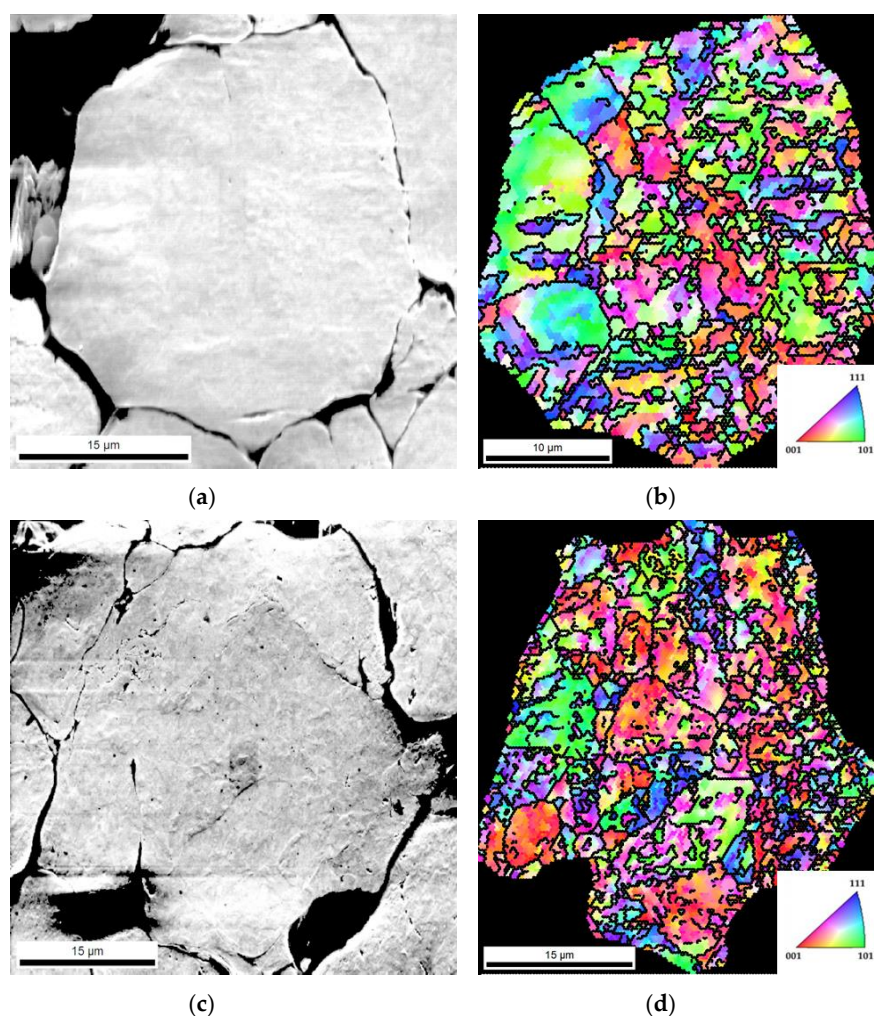


Figura 72 - Mapas MEV e de orientação de grão de (a, b) Ni e (c, d) Ni/CNTs após compactação a frio.

Esta análise foi complementada pelo estudo da influência do processo e duração da técnica de moagem de bolas nos pós metálicos, que é tradicionalmente mais invasiva do que a ultrassonicação. Na descrição que se segue, o Ni é usado como exemplo.

A influência do tempo de moagem de bolas no tamanho e circularidade dos pós foi examinada, numa fase inicial, por MO. Dado que, a presença de CNTs não influencia a morfologia dos pós de Ni, usou-se a mistura de pós Ni/CNTs como base para o estudo.

Na Figura 73 são apresentadas imagens de MO, valores de D_{50} , distribuição da circularidade e das dimensões das partículas de pós de Ni/CNTs, referentes às diferentes durações do processo de dispersão/mistura por moagem de bolas. O efeito do tempo de moagem por bolas na morfologia das partículas é bastante nítido. À medida que o tempo de moagem de bolas aumenta, as partículas tornam-se mais alongadas, sendo isto especialmente evidente na amostra sujeita a moagem durante 300 min. Esta observação foi confirmada através da distribuição dos valores de circularidade apresentados nos gráficos do lado esquerdo da Figura 73. A percentagem de partículas redondas diminuiu de 67% para 37% com o aumento do tempo de moagem de bolas de 60 para 300 min.

O valor de D_{50} é semelhante para as três misturas. Contudo, foram observadas pequenas alterações na distribuição do tamanho do pó, ou seja, com o aumento do tempo de moagem de 60 para 180 min, ocorreu uma ligeira diminuição de D_{50} , cujo valor aumentou novamente quando o processo decorreu durante 300 min. Foi relatada uma tendência idêntica por Bundy *et al.* [98], que investigaram as misturas de Ni/CNTs submetidas ao processo de moagem de bolas de alta velocidade em metanol, com BPR de 5:1 e à velocidade de 1750 rpm. Os resultados obtidos por estes autores, para tempos de moagem entre 90 e 360 min, apresentaram um valor de D_{50} na gama dos $\approx 20-25 \mu\text{m}$, quando foram usados MWCNTs mais longos (10 a $30 \mu\text{m}$ de comprimento), e um valor de D_{50} de $\approx 13-23 \mu\text{m}$ quando os autores usaram MWCNTs mais curtos (0,2 a $5,0 \mu\text{m}$ de comprimento). Para as misturas com os CNTs mais curtos, observou-se uma diminuição do valor de D_{50} quando o tempo de moagem aumentou de 90 para 270 min e ocorreu um aumento no valor de D_{50} para tempos de moagem mais elevados. Os autores atribuem este efeito à fratura inicial das partículas, que se traduz na redução do seu tamanho, para tempos de mistura/dispersão de 270 min, enquanto que quando são aplicadas moagens mais prolongadas ocorre a sua soldadura devido ao aumento da área superficial das partículas, promovendo o aumento da dimensão das partículas.

Para uma observação mais detalhada da morfologia do pó, foi utilizado MEV. A Figura 74 apresenta as imagens dos pós de Ni e Ni/CNTs como recebidos e após moagem de bolas durante 60 minutos. Como já foi constatado na análise de MO, existe uma diferença significativa entre a morfologia dos pós antes e após moagem de bolas. Devido ao processo de moagem de bolas, as partículas tornaram-se alongadas, finas e pouco arredondadas. Além disso, no detalhe da Figura 74 (b), é visível a presença de CNTs integrados dentro das partículas de Ni.

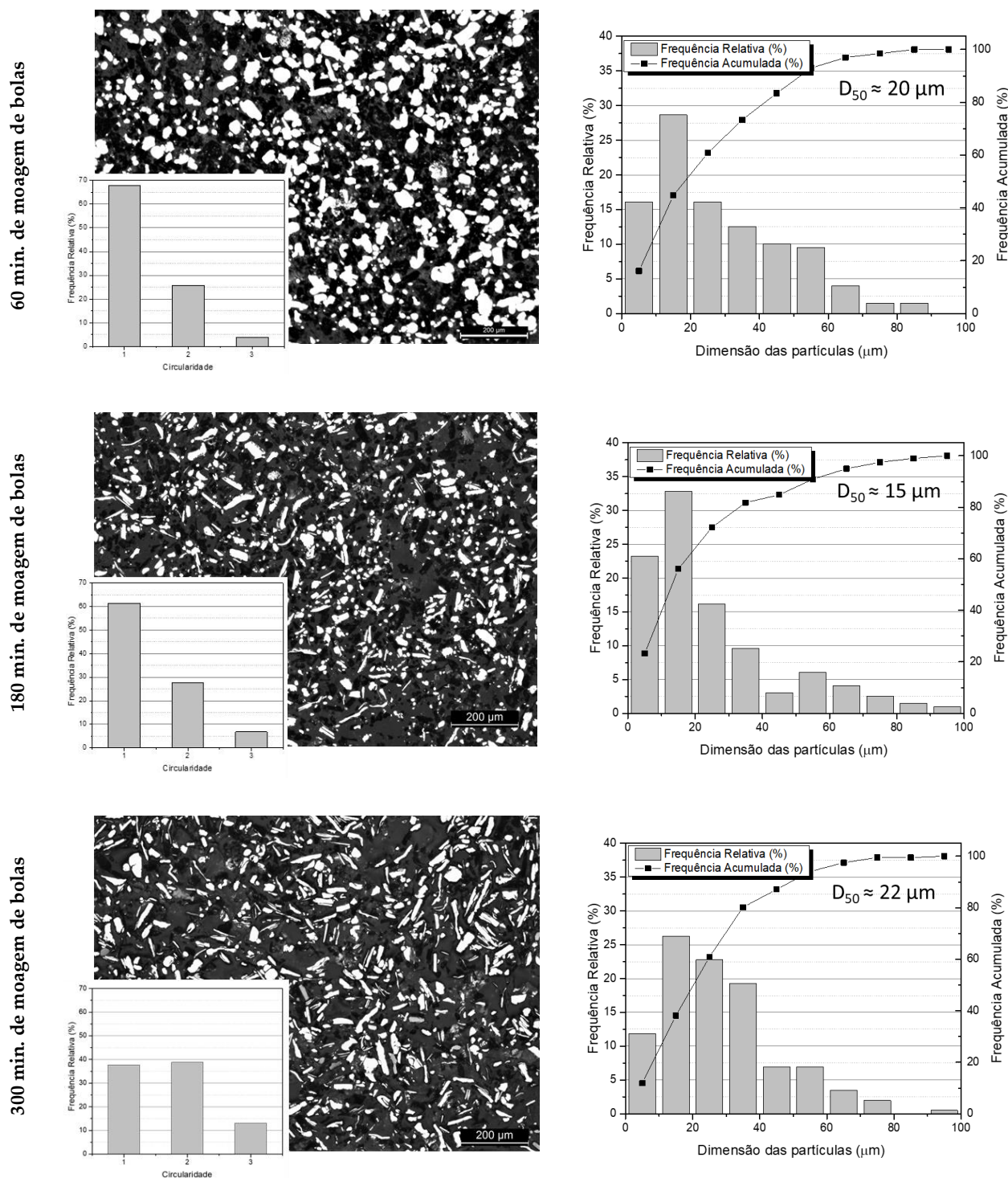


Figura 73 - Imagens de MO, com gráficos de circularidade (à esquerda), e distribuição de tamanho granulométrico (à direita) de pós de Ni/CNTs misturados por moagem de bolas durante 60, 180 e 300 min.

Além de alterar a morfologia dos pós de Ni, o aumento do tempo de moagem de bolas também afetou a estrutura dos CNTs, que ficaram mais curtos e dispersos nas partículas de Ni. Alguns estudos [90,180] relatam deformação, união e fragmentação de partículas de pó metálico durante o processo de moagem de

bolas, assim como alterações morfológicas e danos na estrutura dos CNTs. Tucho *et al.* [180] investigaram a influência deste método nos danos dos CNTs, tendo observado que este método conduziu à transformação dos CNTs iniciais em nanotubos curtos e abertos; este efeito deve-se à elevada energia gerada localmente pelas colisões entre as bolas e os pós. Os autores reduziram os danos dos CNTs por adição de um meio líquido durante a moagem de bolas. No presente trabalho utilizou-se o isopropanol no sentido de reduzir o número e o tamanho dos aglomerados de CNTs reduzindo, simultaneamente, a formação de danos na sua estrutura.

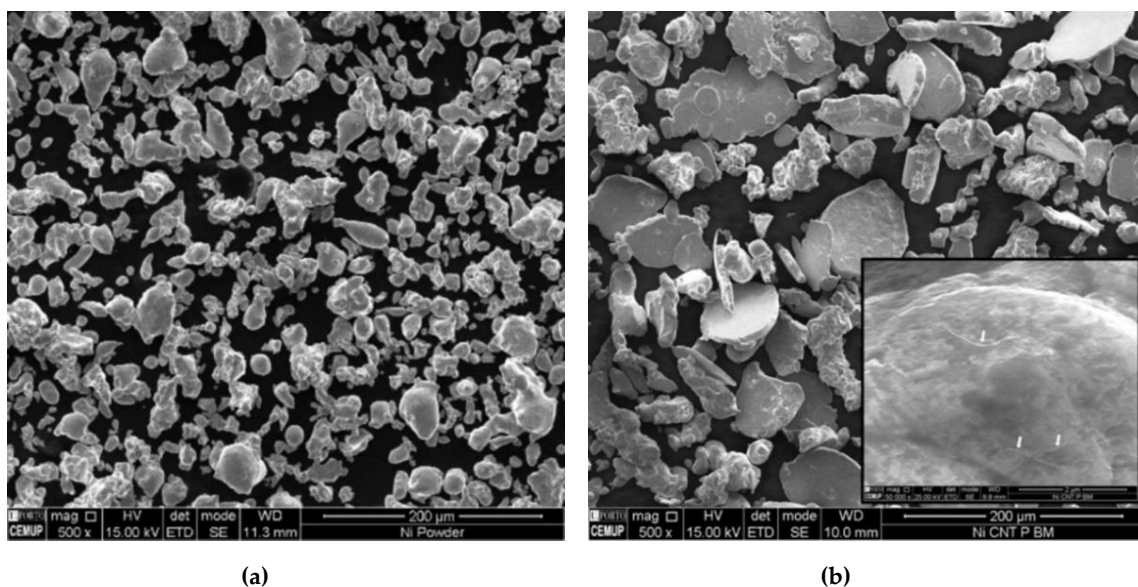


Figura 74 - Imagens de MEV de (a) pós de Ni como recebidos, (b) mistura de Ni/CNTs por moagem de bolas durante 60 min, mostrando um detalhe de uma partícula de Ni com CNTs dispersos no seu interior.

A Figura 75 apresenta o estudo da morfologia, distribuição de tamanhos e valor de D_{50} dos pós de alumínio e da sua mistura com os CNTs através do processo de ultrassonicação. Neste caso, a presença de CNTs parece ter tido uma ligeira influência na circularidade e na distribuição dos tamanhos dos pós e não foi observado qualquer efeito nas amostras produzidas com estes pós, tendo apenas ocorrido alterações pouco significativas. Por outro lado, apesar da introdução de CNTs não ter consequência significativa, relativamente aos pós de alumínio como recebidos (Secção 6.4), pudemos constatar que o processo de ultrassonicação teve consequências na morfologia dos pós, nomeadamente reduzindo ligeiramente a sua circularidade e o valor de D_{50} . Provavelmente, estas alterações foram resultado das colisões entre os pós metálicos, que ocorrem durante o processo de mistura.

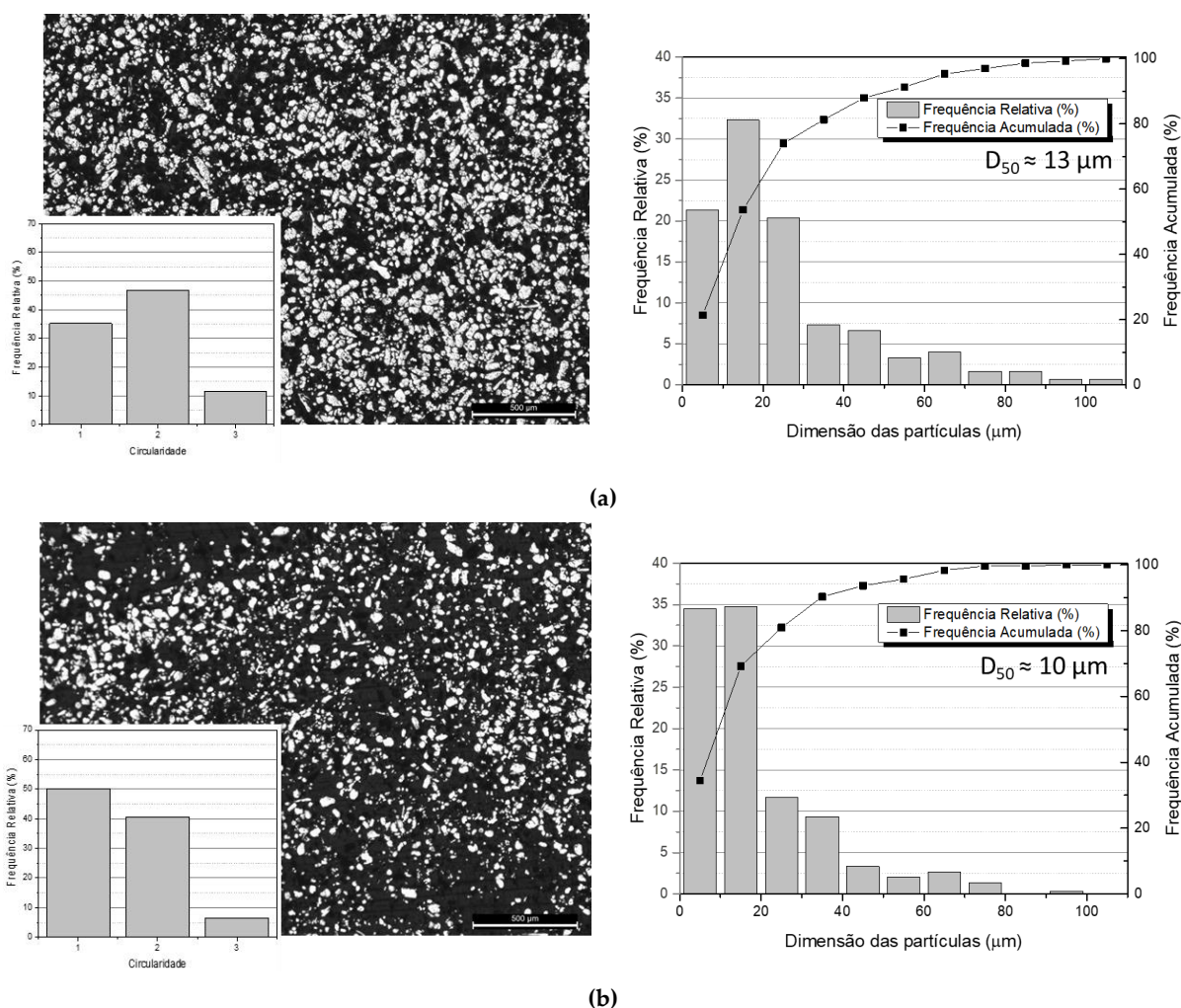


Figura 75 - Imagens de MO, com gráficos de circularidade (à esquerda), e distribuição de tamanho granulométrico (à direita) de pós de (a) Al e (b) Al/CNTs misturados/dispersos por ultrassonicação.

No caso da moagem de bolas, assim como aconteceu com os pós de níquel, este processo mostrou-se claramente crítico na alteração da morfologia e dimensão dos pós de alumínio, como pode ser comprovado na Figura 76.

As imagens de MO evidenciam que as partículas, inicialmente arredondadas, se transformaram em partículas significativamente alongados. Contudo, este facto não é expresso pelos gráficos de circularidade, onde surge ainda uma porção significativa de partículas próximas da circularidade. A possível explicação para esta diferença encontra-se nos gráficos de distribuição das dimensões dos pós e da medição, ainda que aproximada, de D_{50} . A partir da combinação entre estas duas análises, podemos constatar que ocorreu uma diminuição significativa do valor de D_{50} entre as partículas submetidas a moagem de bolas e os pós de alumínio fornecidos (secção 7.4), ou seja, as partículas de alumínio, deformaram-se significativamente durante o processo, tornando-se placas. Além disso, ocorreu também a sua fratura e divisão em partículas de menor

dimensão, o que pode inclusivamente ter sido potenciado pela elevada deformação de algumas partículas, ou seja o seu encruamento, provocando o aumento de fragilidade; contudo, trata-se apenas de uma hipótese que necessitaria de um estudo mais aprofundado. Por sua vez, estas partículas de menor dimensão, apresentam uma morfologia mais próxima da circular, influenciando os valores de circularidade obtidos através da análise de software de imagem.

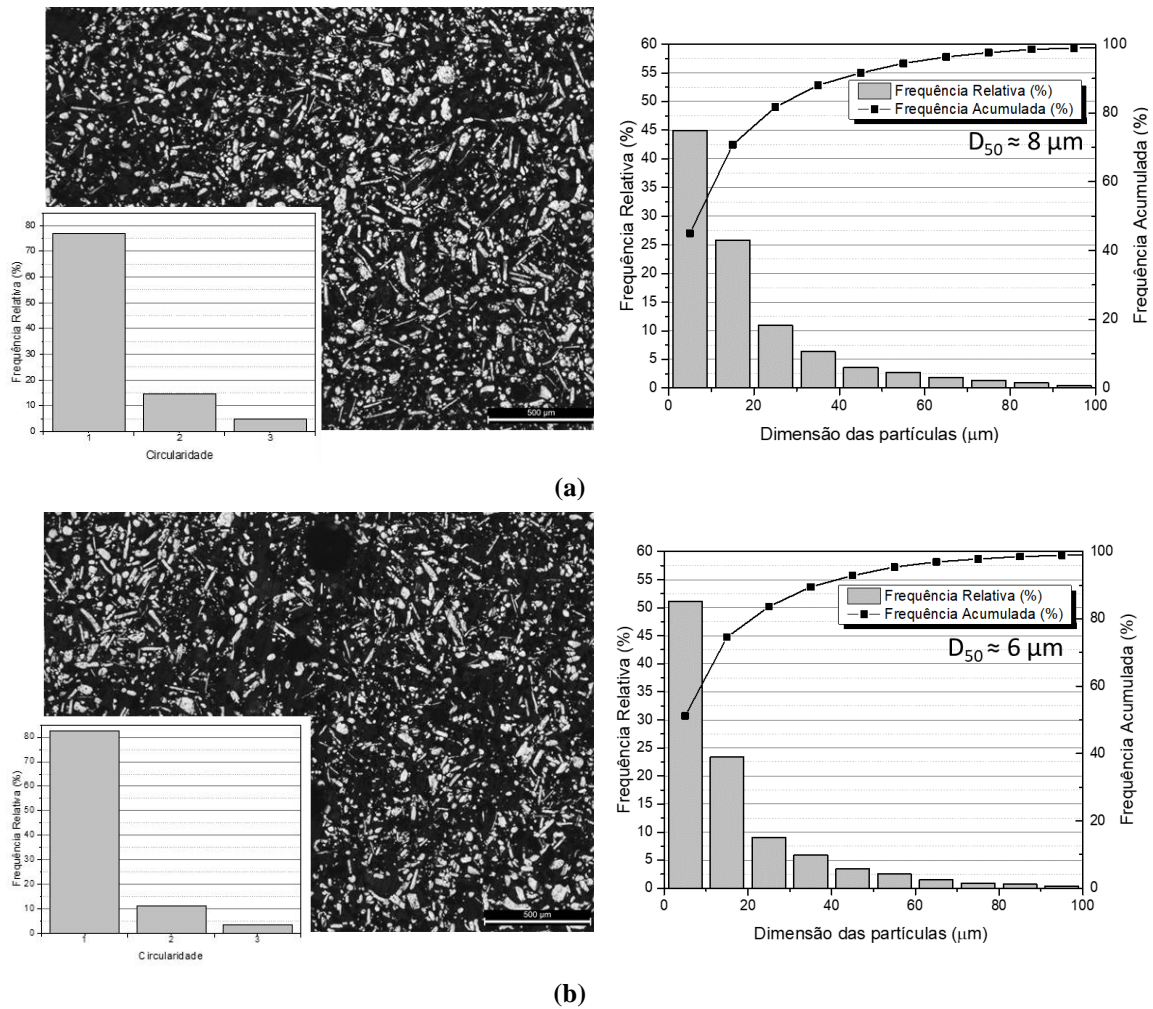


Figura 76 - Imagens de MO, com gráficos de circularidade (gráficos à esquerda), e distribuição de tamanho granulométrico (gráficos à direita) de pós de (a) Al e (b) Al/CNTs misturados por moagem de bolas.

No sentido de possibilitar uma análise mais detalhada sobre o efeito dos processos de mistura/dispersão na microestrutura das misturas de pós, a Figura 77 apresenta imagens obtidas em MEV onde são evidentes as diferenças na morfologia dos pós processados por cada um dos dois métodos. De um modo geral, as partículas das misturas/dispersas por ultrassonicação, apesar de não serem totalmente esféricas e terem sofrido alguma deformação, são bastante mais arredondadas do que as dispersas por moagem de bolas, em que os pós se apresentam em partículas alongadas e achatadas, formando uma espécie de placas.

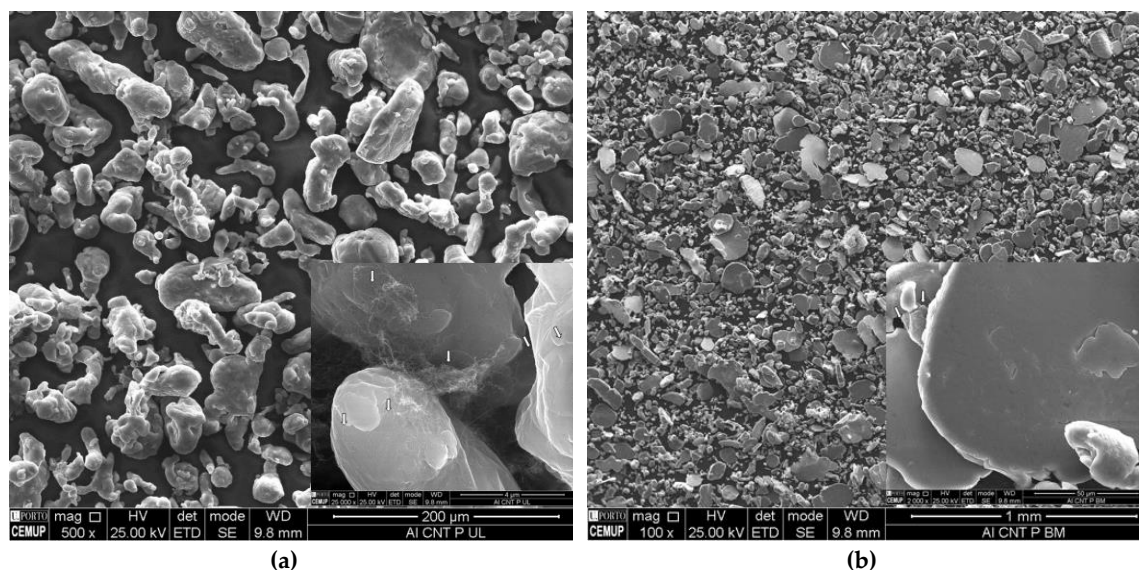


Figura 77 – Imagens obtidas por MEV com o detetor de elétrons secundários, mostrando os pós de Al/CNTs após (a) ultrassonicação e (b) moagem de bolas. As setas a branco apontam para aglomerados de CNTs e CNTs impregnados nas partículas metálicas.

Por fim, foram analisados os pós de cobre e a sua mistura com CNTs processados por ultrassonicação, tendo sido este o único método usado a produção destes compósitos. Mais uma vez, à semelhança de casos anteriores, a presença de CNTs não parece interferir significativamente na forma e dimensão dos pós de cobre após ultrassonicação. Também a sua circularidade parece manter-se aproximadamente constante comparativamente com os pós iniciais (Secção 6.5); importa lembrar que estes valores de circularidade estarão a ser afetados pelo erro do método de medição e pela forma dendrítica dos pós, podendo estar a ser medida frequentemente a circularidade das ramificações das dendrites que se reflete em valores pouco precisos. Porém, como foi usado exatamente o mesmo método de análise de circularidade dos pós, como recebidos e após ultrassonicação, os resultados podem ser comparados e, neste contexto, mais uma vez não foi visualizada uma diferença significativa. Comparando o valor de D_{50} dos pós misturados/dispersos com o obtido por análise de imagem de MO dos pós recebidos (Figura 68 (c)), o seu valor parece não ter sido significativamente influenciado pelo processo de ultrassonicação, como podemos observar pelos gráficos de distribuição de dimensão das partículas presentes na Figura 78.

Desta forma foi possível concluir que, de um modo geral, a presença de CNTs na mistura dos pós não se revela um fator que influencie significativamente a sua microestrutura, morfologia ou distribuição de dimensão. Por outro lado, ambos os processos de mistura/dispersão utilizados influenciam a estrutura das

partículas de pós metálicos, especialmente o processo de moagem de bolas provoca deformação considerável.

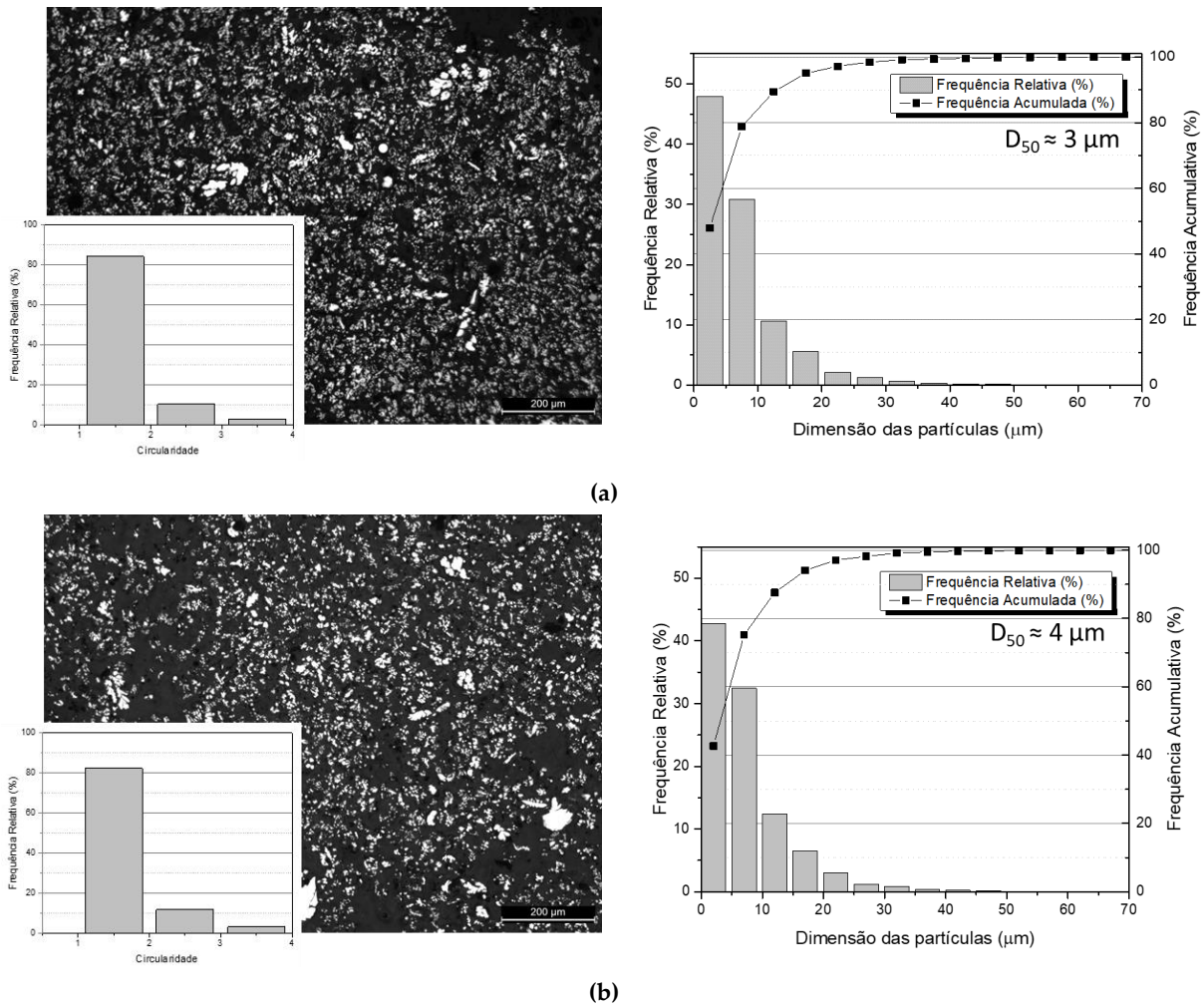


Figura 78 - Imagens de MO, com gráficos de circularidade (à esquerda), e distribuição de tamanho granulométrico (à direita) de pós de (a) Cu e (b) Cu/CNTs misturados/dispersos por ultrassonicação.

CAPÍTULO 7.

MECANISMOS DE REFORÇO EM NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ METÁLICA

A adição de nanotubos de carbono nas matrizes de alumínio, níquel e cobre mostrou-se eficaz na melhoria das propriedades mecânicas dos nanocompósitos. Na Figura 79 pode observar-se o gráfico do aumento da dureza (HV 0,01) após ultrassonicação para as três matrizes estudadas. Em todos os casos, a adição de 1,00 %vol. de CNTs promove um aumento da dureza nos nanocompósitos, o qual é mais visível na matriz de níquel. O aumento de dureza deve-se à contribuição dos diferentes mecanismos de reforço que foram identificados com recurso à caracterização microestrutural dos nanocompósitos. Nas seguintes seções serão descritas as caracterizações que permitiram a identificação dos diferentes mecanismos de reforço nos nanocompósitos produzidos.

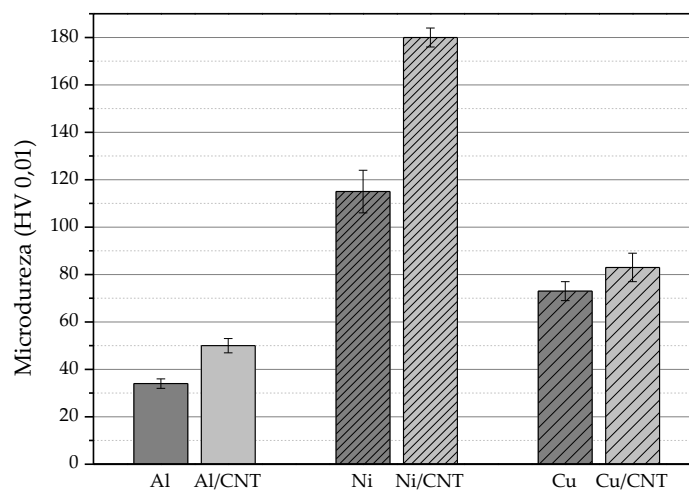


Figura 79 Valores de microdureza (HV 0,01) das amostras de Al, Ni e Cu, com e sem reforço (1,00 %vol.) após ultrassonicação.

7.1 MATRIZ DE NÍQUEL

No estudo dos mecanismos de reforço dos nanocompósitos de matriz de níquel, as amostras de Ni e Ni/CNTs foram produzidas nas mesmas condições, para efeitos de comparação, incluindo os processos de dispersão e mistura: ultrassonicação (US) e moagem de bolas (BM) durante diferentes períodos de tempo (60, 180, e 300 min). Estes métodos e tempos de dispersão foram utilizados com o intuito de procurar uma dispersão uniforme do reforço, que é essencial para o aumento das propriedades mecânicas finais do nanocompósito.

A Figura 80, mostra os valores de dureza (HV 0,2) assim como a percentagem de poros e aglomerados de CNTs (medidos simultaneamente, uma vez que são indistinguíveis por MO) para as amostras produzidas utilizando os diferentes procedimentos de dispersão e mistura, com e sem reforço. Com exceção das amostras produzidas por moagem de bolas durante 60 minutos, todos os

nanocompósitos revelaram um aumento de dureza comparativamente com o níquel. Uma possível explicação dos resultados das amostras produzidas por moagem de bolas durante 60 minutos, é que esta duração possa ter sido insuficiente para que fosse alcançada uma dispersão eficaz dos CNTs, resultando na fraca dispersão do reforço. Os nanocompósitos produzidos por ultrassonicação e moagem de bolas durante 180 minutos, apresentaram o aumento de dureza mais significativo, revelando-se como as melhores condições para a produção destes compósitos.

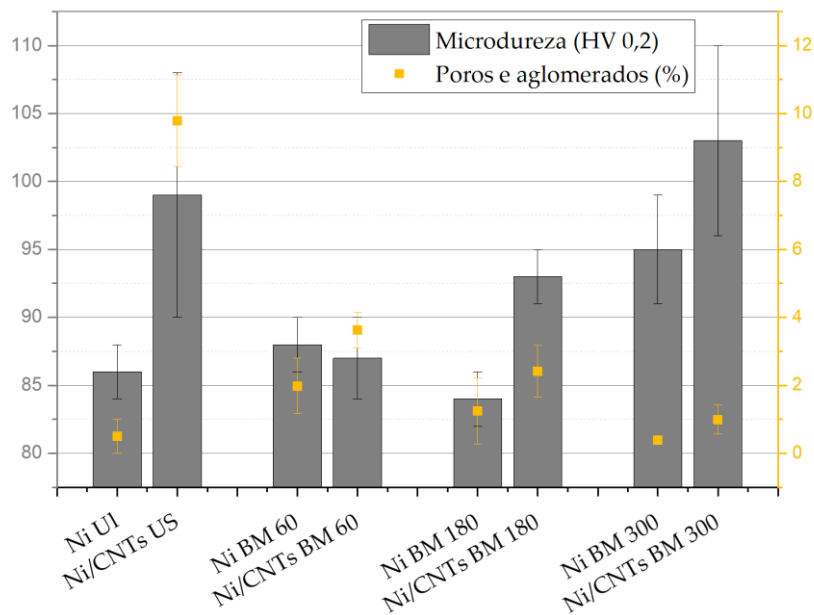


Figura 80 - Dureza média (HV 0,2) e fração de poros e aglomerados de CNTs para as amostras produzidas com diferentes processos de dispersão/mistura: ultrassons (US) e moagem de bolas (BM) durante 60, 180, e 300 min.

A dispersão dos CNTs pode ser também avaliada pela fração de poros e aglomerados presentes nas amostras. As amostras produzidas por pulverometalurgia são caracterizadas por alguma percentagem de porosidade, e é importante salientar que nos nanocompósitos não é possível determinar se todos os poros estão preenchidos por CNTs. Na imagem de MEV da Figura 81, pode observar-se um detalhe de aglomerados de CNTs a preencherem poros nas amostras de um nanocompósito.

As amostras produzidas com recurso à técnica de ultrassonicação, apresentam uma porosidade mais significativa. A porosidade mais diminuta foi observada nos nanocompósitos produzidos por moagem de bolas, para tempos superiores a 60 minutos.

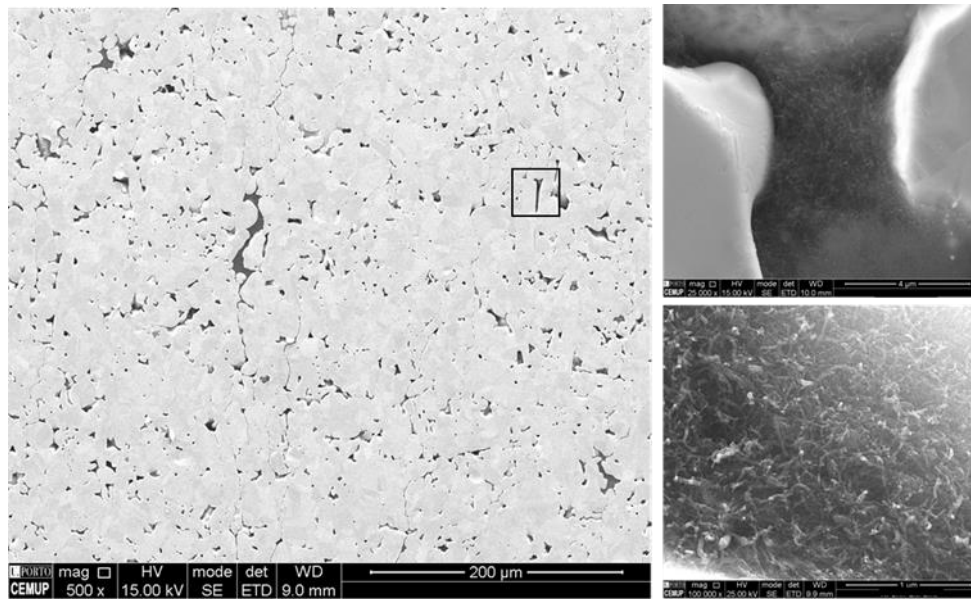


Figura 81 - Imagem de MEV exemplificativa da existência de aglomerados de CNTs no interior dos poros. Neste caso, a figura apresenta a amostra de Ni/CNTs após sinterização produzida através de moagem de bolas durante 60 minutos.

No entanto, é de notar que, embora com a moagem de bolas durante 60 minutos se obtenham nanocompósitos com menor porosidade, os resultados revelam que a dureza diminui ou fica aquém do esperado. De facto, a diminuição da fração de poros e aglomerados deveria conduzir a dureza superior, mas este efeito não foi observado. Este resultado pode estar relacionado com os danos sofridos pelos CNTs durante o processo de produção dos nanocompósitos. A quantidade de defeitos pode ser analisada por espectroscopia de Raman através da relação entre as intensidades das bandas características D e G. Um modo de analisar os danos dos CNTs é através da razão entre a intensidade das gamas D/G (ID/IG), que avalia a qualidade dos nanotubos de carbono. Nesse sentido, os resultados da espectroscopia Raman revelaram que os nanocompósitos produzidos por moagem apresentam um aumento significativo da relação entre a intensidade da banda D (ID) e a intensidade da banda G (IG) (de ID/IG igual a 1,03 para os produzidos por ultrassonicação para 1,58 para os nanocompósitos produzidos por moagem de bolas) [9]. Assim, podemos admitir que a moagem de bolas provoca danos significativos na estrutura dos CNTs, reduzindo o seu potencial de reforço, o que tem consequência nas propriedades mecânicas do compósito.

O aumento da dureza para os nanocompósitos com melhor dispersão poderá estar associado à combinação de diferentes mecanismos que atuarão em simultâneo. De modo a identificar esses mecanismos, diferentes tipos de caracterização foram realizados. A observação das superfícies de fratura após

ensaios de tração dos nanocompósitos, apresentadas na Figura 82, permitiu identificar o mecanismo de transferência de carga.

As imagens MEV dos nanocompósitos produzidos com as melhores condições de dispersão, ultrassonicação e moagem de bolas durante 180 min. (Figura 82 (c e d)), apresentam, como apontado pelas setas, alguns CNTs alongados e fraturados. Isto pode ser uma indicação que o mecanismo de transferência de carga é um dos mecanismos de reforço presentes neste tipo de nanocompósitos. As mesmas observações em MEV foram realizadas por Wang *et al.* [117], Xie *et al.* [109] e Wen *et al.* [116] em nanocompósitos de matriz metálica reforçados com CNTs.

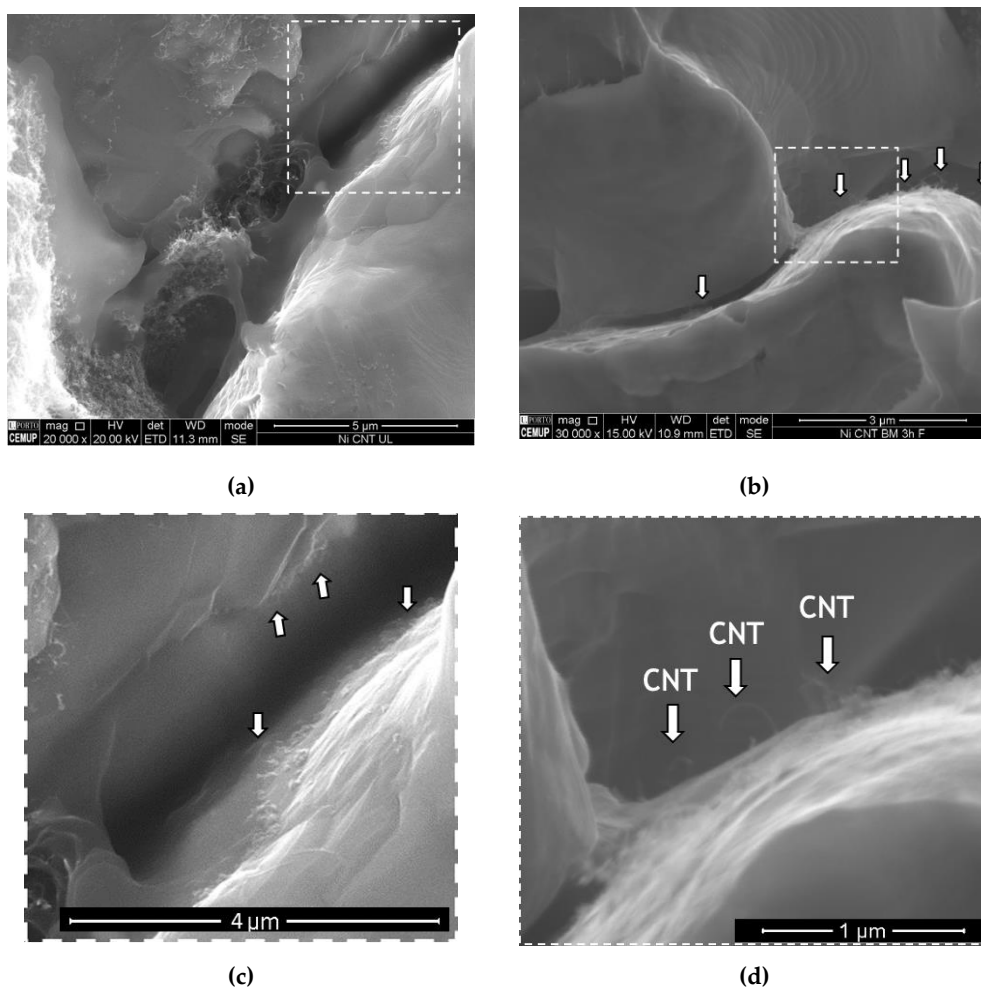


Figura 82 - Imagens de MEV da superfície da fratura dos nanocompósitos Ni/CNTs produzidos por (a,c) ultrassonicação e (b,d) moagem de bolas durante 180 min.

Apesar do mecanismo de transferência de carga ser frequentemente referido como mecanismo com a contribuição mais significativa no reforço dos MMNCs pelos CNTs [106,120,181,182], existem outros mecanismos que estão simultaneamente presentes e que desempenham papel relevante no aumento das propriedades mecânicas. Algumas alterações microestruturais induzidas pelo

reforço, como tamanho e orientação dos grãos, a existência de textura, e a presença de partículas de segunda fase, podem também influenciar e contribuir para o reforço dos nanocompósitos [133,183,184].

Neste sentido, efeito do reforço no tamanho de grão durante a sinterização foi avaliado no sentido de investigar a sua influência no aumento das propriedades mecânicas finais do nanocompósito. Na Figura 83, podem observar-se os mapas de tamanho de grão obtidos por EBSD e a distribuição de tamanho de grão dos nanocompósitos produzidos por ultrassonicação e por moagem de bolas durante 180 minutos. Com base nestes resultados, é claro que os nanocompósitos são caracterizados por grãos ligeiramente mais pequenos do que as amostras de Ni produzidas nas mesmas condições, principalmente perto dos aglomerados de CNTs.

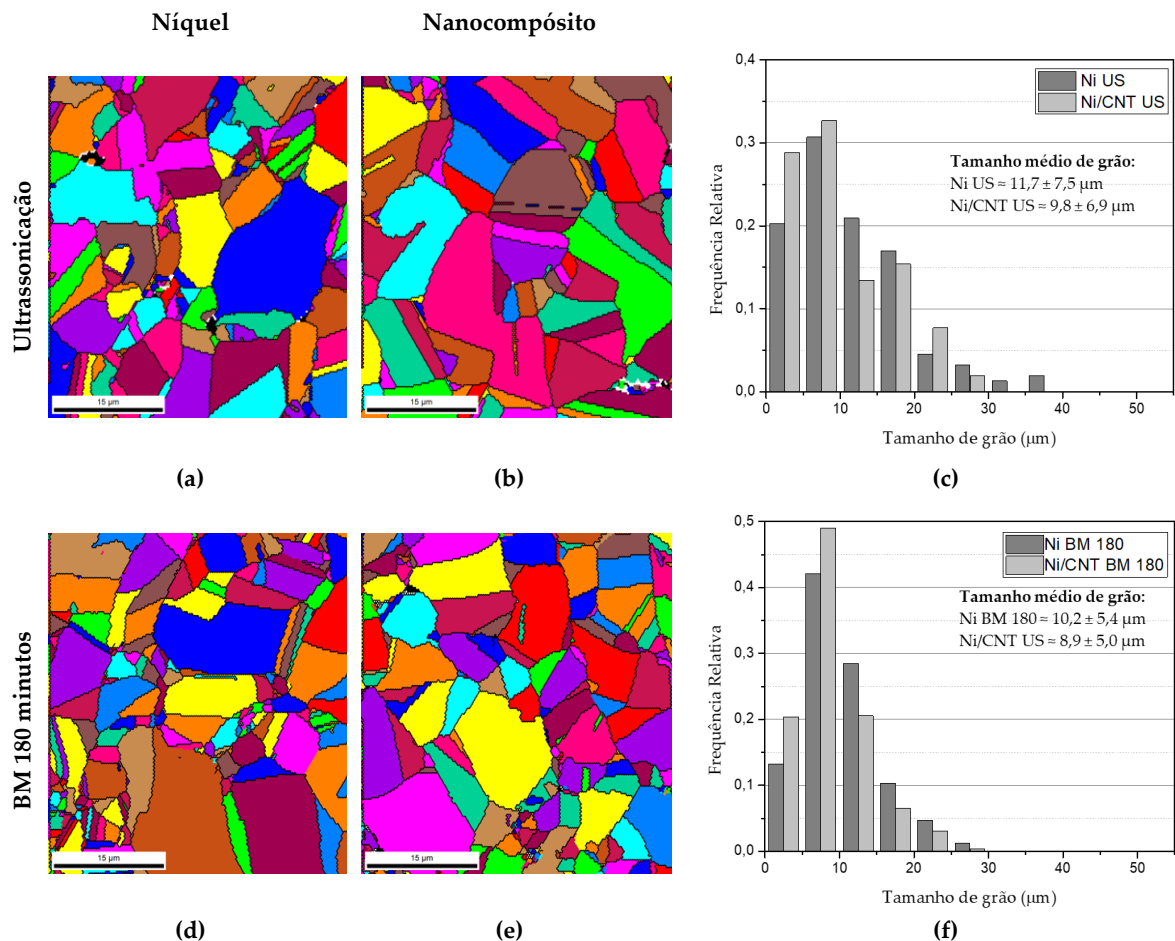


Figura 83 – Mapas de tamanho de grão e distribuição de tamanho (medido manualmente a partir de vários mapas de grão) nas amostras de (a, d) Ni e (b, e) Ni/CNTs produzidos por (a, b, c) ultrassonicação e (d, e, f) moagem de bolas durante 180 min.

No entanto, a média de tamanho de grão é muito próxima ou igual e por isso não se pode atribuir o aumento das propriedades do nanocompósito a esta diferença. Estes resultados não são concordantes com o trabalho de Suárez *et al.*

[129] que observou um efeito significativo da presença dos CNTs na inibição do crescimento de grão da matriz de Ni durante a sinterização. Esta disparidade de resultados poderá ser atribuída à grande diferença entre as condições de processamento, tamanho inicial do pó de níquel e fração de CNTs utilizada.

A orientação cristalográfica é outro aspeto a ter em consideração uma vez que há autores a referir que os CNTs poderão afetar a rotação dos grãos durante a deformação plástica provocada pelo processo de fabrico dos nanocompósitos [129]. Nesse sentido, a Figura 84 mostra os mapas de orientação de grão, as figuras de pólos (PFs) e figuras de pólos inversas (IPFs), de amostras produzidas por moagem de bolas, que revelam a influência da presença dos CNTs na orientação cristalográfica da matriz. Os nanocompósitos exibem orientações cristalográficas distintas do níquel sem reforço, nomeadamente, no que diz respeito aos planos mais frequentemente paralelos à superfície da amostra (ou seja, perpendiculares à direção (DN), que são, respetivamente, os planos (101) e (212).

A alteração da orientação cristalográfica dos grãos foi também observada nos nanocompósitos de Ni produzidos por ultrassonicação. Além disso, nestes nanocompósitos, os grãos mais próximos dos aglomerados de CNTs parecem revelar maior desorientação interna e uma orientação cristalográfica diferente dos restantes, como se exemplifica na Figura 84 (e,f). Assim sendo, os resultados mostram que a introdução dos CNTs na matriz de Ni pode influenciar a rotação dos grãos durante a sinterização, resultando numa orientação cristalográfica diferente perto dos aglomerados de CNTs. Esta alteração de orientação cristalográfica poderá também afetar as propriedades mecânicas e/ou o comportamento à deformação dos nanocompósitos.

Outro fator importante a considerar é a presença de segunda fase na matriz. A presença de CNTs pode levar à formação de partículas de segunda fase que, por sua vez, podem contribuir para o aumento das propriedades mecânicas da matriz sendo por isso caracterizado como um mecanismo de reforço. Para identificar a presença de segunda fase, foram realizadas análises de DRX, cujo difratogramas das amostras de Ni e Ni/CNTs estão apresentados na Figura 85. Estes difratogramas mostram que a única diferença entre as amostras é a presença de um pico de carbono correspondente ao plano (002) dos CNTs, confirmando a sua presença nos nanocompósitos. A existência de partículas de segunda fase, neste caso de Ni₃C, não foi detetada através desta técnica de caracterização. Este resultado pode significar que esta fase não se formou, ou que, caso se tenha formado, foi numa quantidade muito reduzida e provavelmente à escala nanométrica. A análise cuidadosa das imagens de HRTEM conduziram a uma

investigação mais detalhada desta possível formação. A Figura 86 revela que, na verdade, podem ser identificadas partículas de Ni_3C nos nanocompósitos, nanométricas, e bastante localizadas na amostra, geralmente associadas à interface entre a matriz e o reforço.

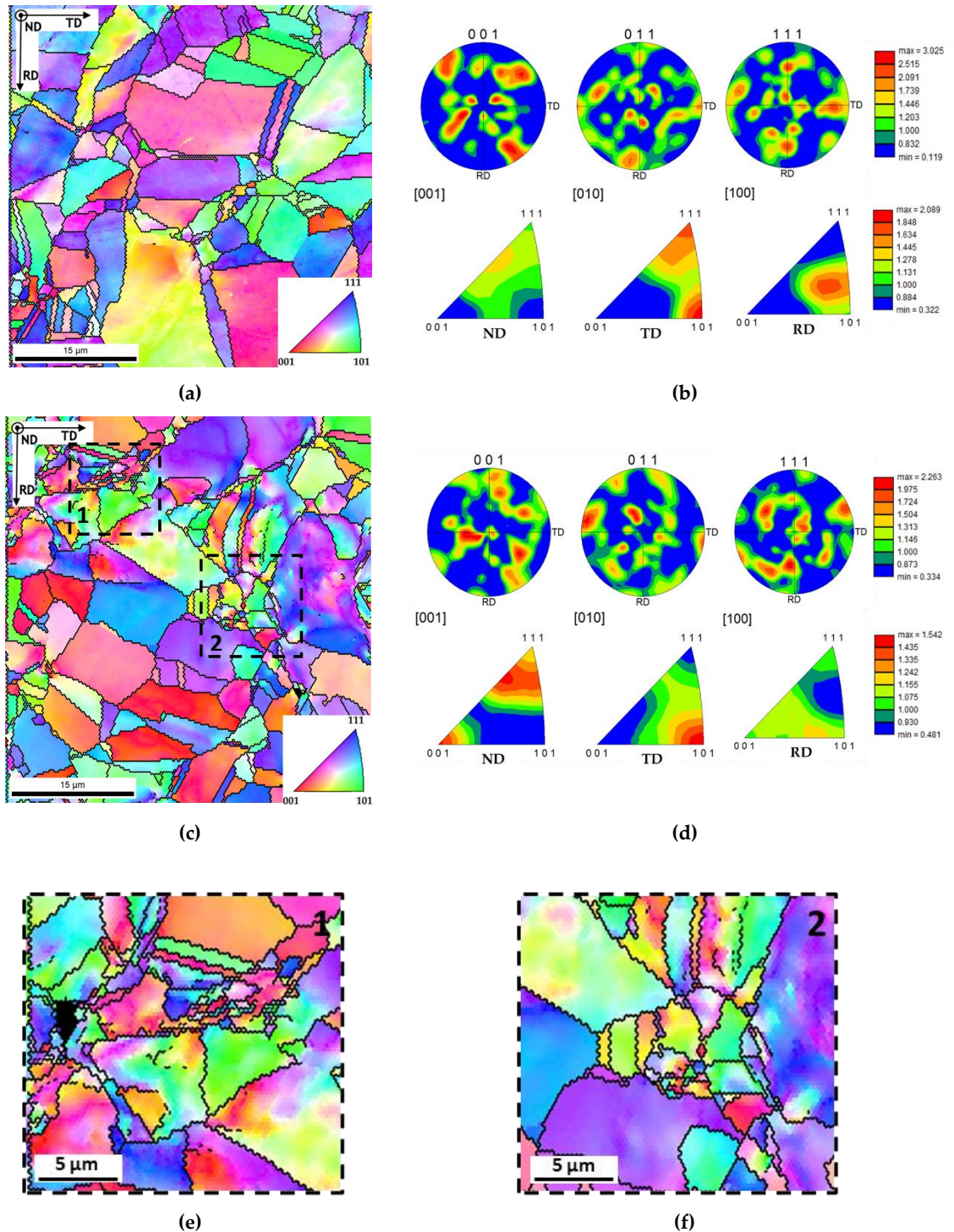


Figura 84 - Mapas de orientação de grão , PF e IPF das amostras produzidas por moagem de bolas durante 180 min: (a,b) Ni; (c,d) Ni/CNTs; e (e,f) elevada ampliação das regiões marcadas como 1 e 2, respectivamente, em (c).

Apesar da reação entre o Ni e o carbono (aqui em forma de CNTs) com formação de Ni_3C ser improvável dada a variação positiva da energia livre de Gibbs para esta reação [78], como já mencionado na secção 3.3, a existência destas partículas pode estar associada à deformação que ocorreu durante as primeiras etapas do processamento que provocaram defeitos na estrutura dos CNTs, ou com a possível presença de partículas de Ni no interior dos nanotubos de carbono, como observado na Figura 60 (Secção 6.2). Apesar de improvável, a formação desta segunda fase é reportada por outros autores como Hwang *et al.* [85], que atribuíram a sua formação às condições de processamento e aos defeitos presentes na estrutura dos CNTs.

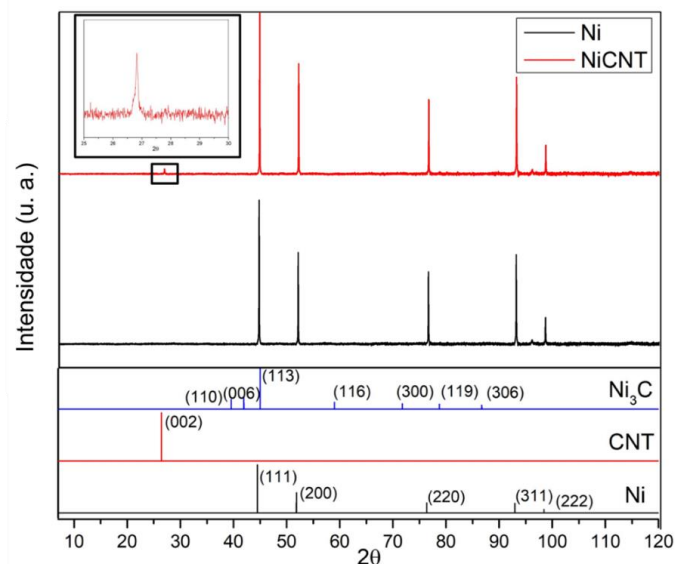


Figura 85 – Difractogramas de raios X das amostras de Ni e Ni/CNTs com os picos correspondentes ao Ni, aos CNTs, e à segunda fase Ni_3C .

Mesmo em quantidades muito pequenas, a presença de Ni_3C , pode contribuir de várias formas para o reforço dos nanocompósitos. Pode melhorar a ligação entre os CNTs e a matriz, potenciando o processo de transferência de carga da matriz para o reforço, assim como pode representar um obstáculo para o movimento das deslocações e das fronteiras de grão. Todavia, a sua contribuição será muito reduzida devido à sua pequena quantidade.

O aumento da densidade de deslocações devido à presença de CNTs na matriz metálica também pode contribuir para o aumento da dureza nos nanocompósitos. No processo de produção, observa-se um aumento da densidade de deslocações durante as primeiras etapas, como mencionado na secção 6.6. No entanto, durante a sinterização, ocorre o processo de restauração, ou seja, reorganização e aniquilação de deslocações.

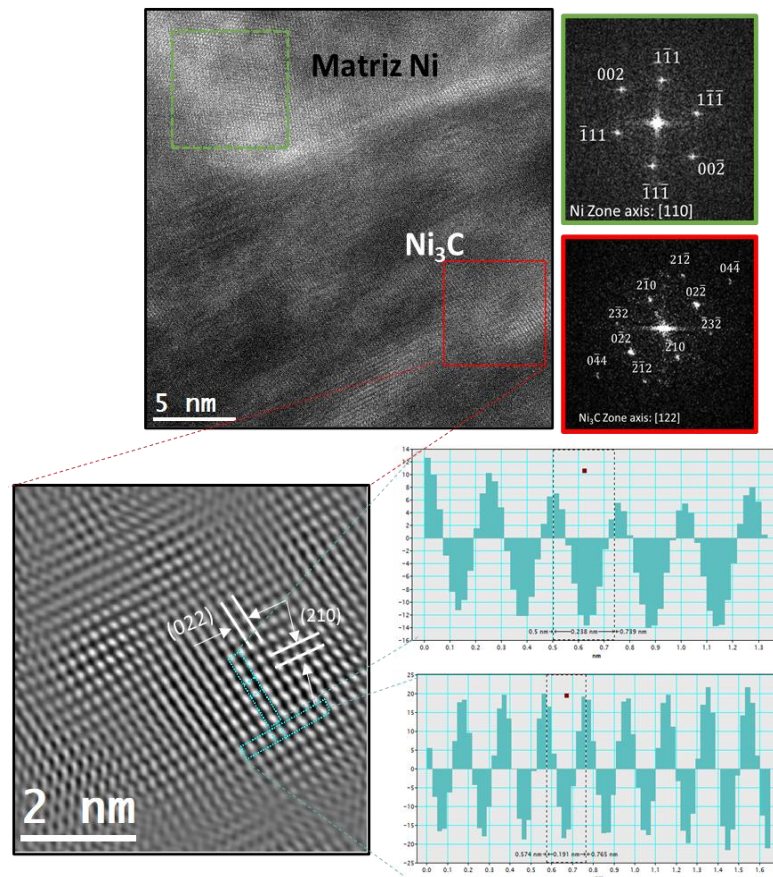


Figura 86 - Imagem HRTEM do nanocompósito Ni/CNTs e imagens FFT das regiões assinaladas, indicando a presença de partículas de segunda fase indexadas como Ni₃C.

A Figura 87 apresenta imagens MEV e mapas de IQ, com fronteiras de grande e pequeno ângulo, e mapas da densidade estimada de GNDs nas amostras de Ni e Ni/CNTs após compactação e após sinterização. As amostras compactadas revelaram uma elevada densidade de deslocações, principalmente na região limite das partículas de pós de Ni compactadas (como visível na Figura 87 (e)) e em grãos mais deformados. Como já mencionado, a presença de CNTs nesta etapa de processamento não influencia a microestrutura. Após a sinterização, é esperada uma diminuição da densidade de deslocações devida à ocorrência da recuperação e eventual recristalização com a aplicação de temperatura. Tanto nos nanocompósitos como na matriz de níquel, estimou-se uma densidade de deslocações próxima ($2,1 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ nos nanocompósitos e $1,5 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ para a matriz de Ni). Tanto a presença de CNTs como de partículas de segunda fase (ainda que numa quantidade diminuta) podem afetar a multiplicação de deslocações, interagindo com o seu movimento e, conseqüentemente, influenciar a densidade de deslocações presentes nos nanocompósitos. De facto, os nanocompósitos revelam maior densidade de deslocações perto dos aglomerados de CNTs. Fica claro com a observação destas imagens o efeito do reforço na cinética de restauração da estrutura durante a sinterização.

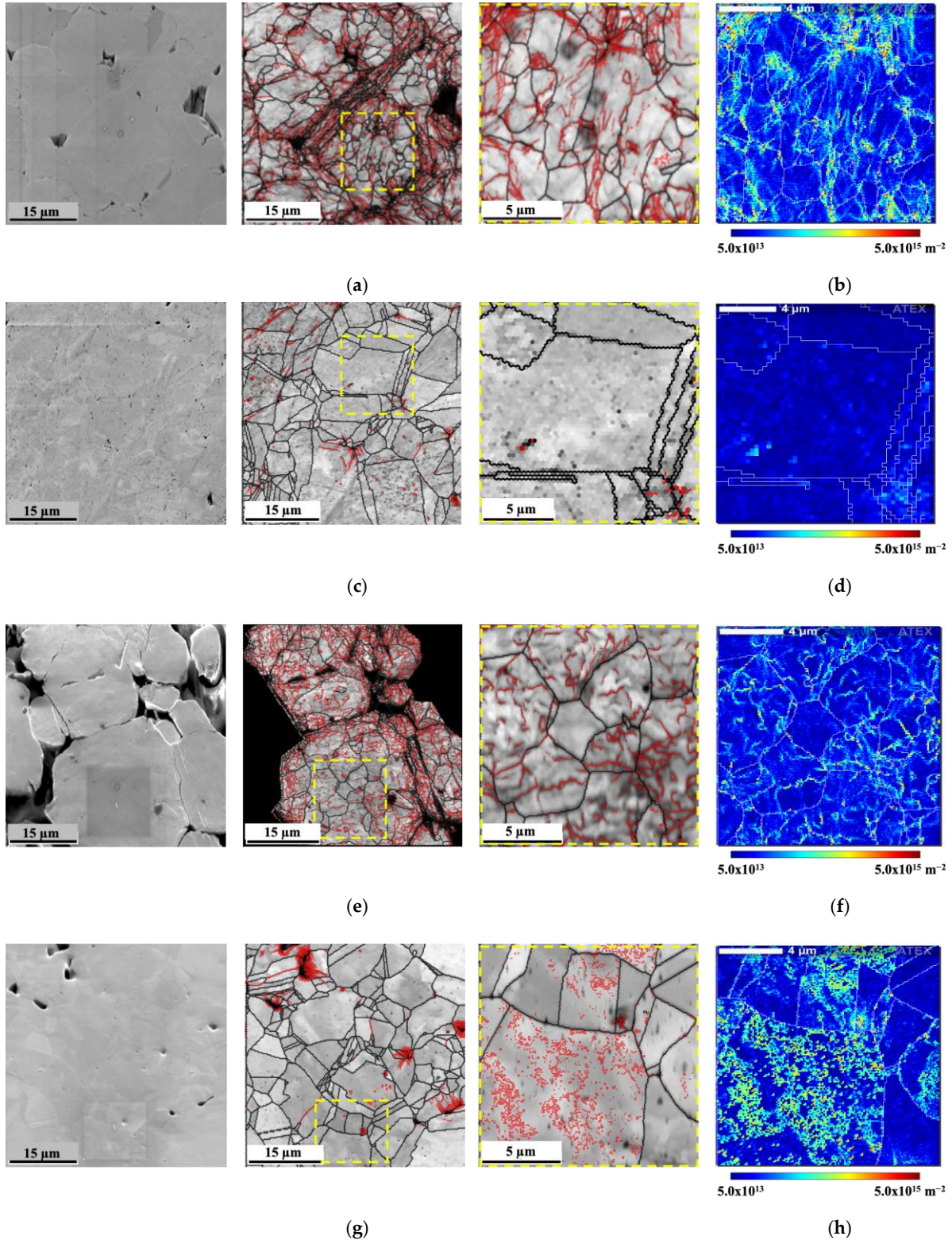


Figura 87 – Da esquerda para a direita: imagens MEV e mapas de IQ (com menor e maior ampliação), com fronteiras de grande e pequeno ângulo (delineadas a preto e vermelho, respectivamente), e mapas da densidade estimada de deslocações geometricamente necessárias (GNDs) para **(a,b)** Ni compactado, **(c,d)** Ni sinterizado, **(e,f)** Ni/CNTs compactado, e **(g,h)** amostras sinterizadas de Ni/CNTs, produzidas por ultrassonicação.

A Figura 88 mostra os mapas de orientação de grão, KAM, e IQ para o níquel e os seus nanocompósitos, produzidos por ultrassonicação. O recurso a grandes ampliações tornou visível que os nanocompósitos produzidos por esta técnica apresentam grande densidade de fronteiras de pequeno ângulo associadas a grandes desorientações de grãos. Os mapas KAM e IQ provaram também que os grãos aparentemente sem poros nem aglomerados de CNTs são os que apresentam mais elevada densidade de fronteiras de pequeno ângulo, assim como, o maior valor de desorientação entre grãos.

Na Figura 89 apresentam-se imagens de MET e HRTEM dos nanocompósitos produzidos por ultrassonicação, revelando a presença de deslocações e células de deslocações. As análises de MET mostraram ainda que os nanocompósitos são caracterizados pela presença de uma elevada densidade de deslocações, sendo neste aspeto bastante diferente do níquel sem reforço produzido nas mesmas condições [185]. As imagens de HRTEM revelaram com detalhe que existe uma elevada densidade de deslocações em torno dos CNTs incorporados na matriz de Ni.

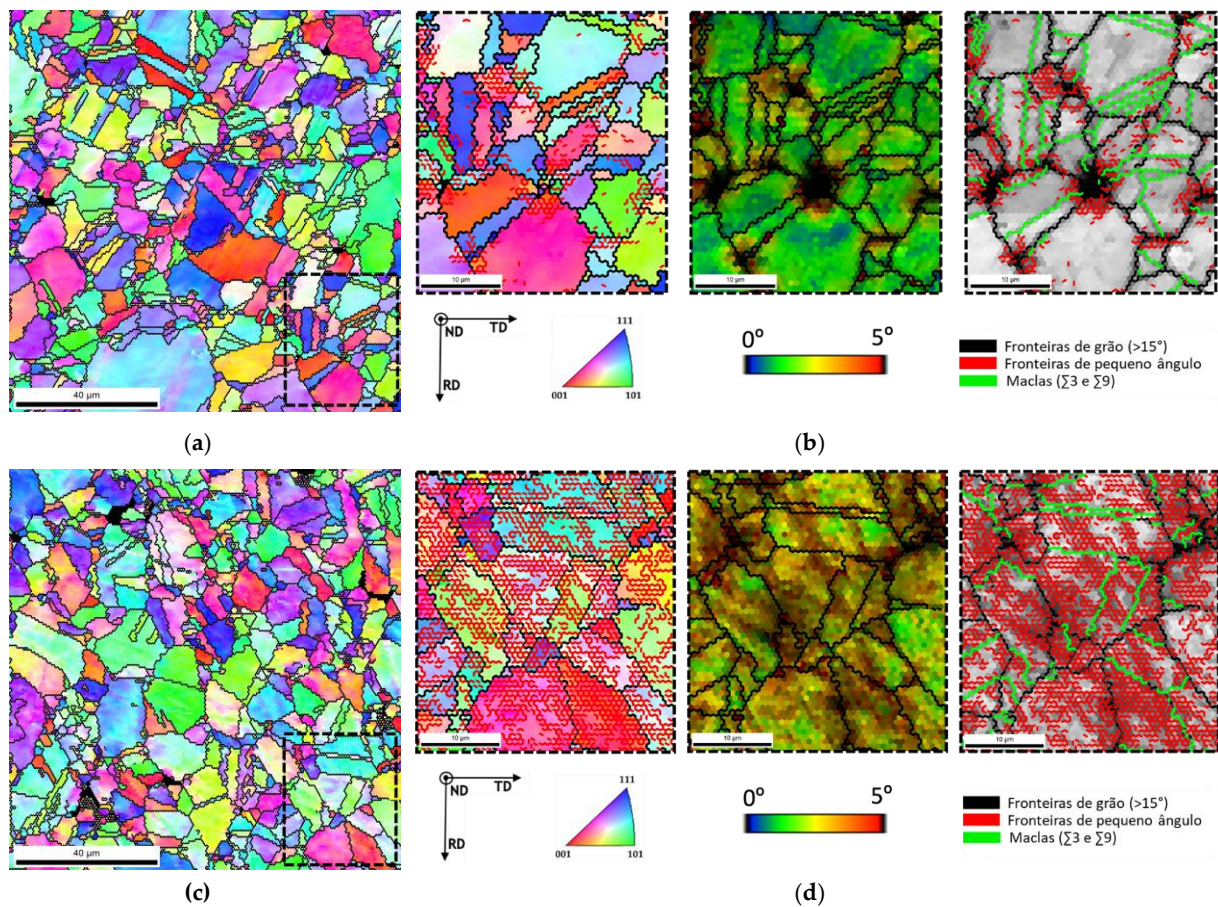


Figura 88– Mapas de de orientação de grão de (a) Ni e (c) Ni/CNTs produzidos por ultrassonicação. Mapas de orientação de grão , KAM, e IQ com fronteiras de grande e pequeno ângulo delimitadas, das áreas (b) marcada em (a) e (d) marcada em (c).

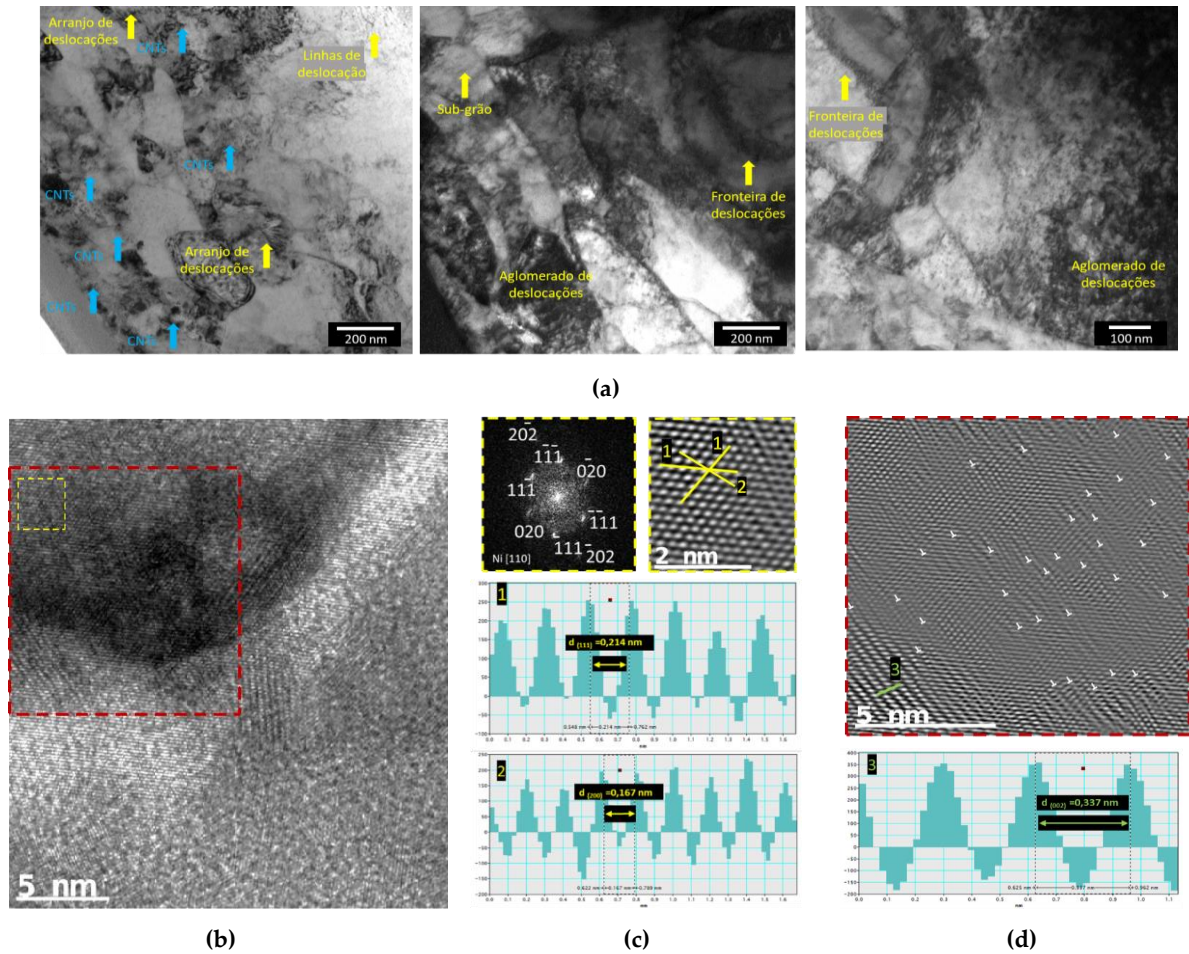


Figura 89- (a) imagens de MET revelando a presença de deslocações e CNTs incorporados na matriz, (b) imagem HRTEM do nanocompósito numa região próxima de um CNT, (c) FFT, imagens de FFT invertida e distâncias interplanares do perfil das linhas 1 e 2, (d) FFT invertida da região assinalada com o retângulo vermelho apresentando as deslocações em torno do CNT e a distância interplanar do perfil da linha 3.

Assim, nesta secção foram identificados os mecanismos de reforço presentes nos nanocompósitos de matriz de níquel reforçados com CNTs. O reforço da matriz de Ni com a introdução dos CNTs foi confirmado pelo aumento da dureza para todas as condições de produção. Contudo, para o reforço efetivo da matriz, é crucial que a dispersão dos CNTs seja eficiente e que estes mantenham a sua estrutura sem danos significativos. Os mecanismos de reforço identificados foram a transferência de carga, endurecimento por partículas de segunda fase e pelo aumento da densidade de deslocações.

7.2 MATRIZ DE ALUMÍNIO

Como já foi referido, o reforço efetivo só é alcançado com a produção de nanocompósitos com boa dispersão dos CNTs. A Figura 90 mostra as imagens de

MO do nanocompósito Al/CNTs produzido por ultrassonicação ou pela sua combinação com moagem de bolas, como técnicas de dispersão/mistura. Para a produção deste nanocompósito foram usados CNTs com e sem funcionalização química (caracterizados em trabalhos anteriores [173]), e durante diferentes tempos de sinterização (90 e 120 minutos). Todos os nanocompósitos apresentam uma microestrutura constituída por grãos de alumínio equiaxiais com poros e aglomerados de CNTs, que não são distinguíveis por MO (a preto na figura), localizados principalmente nas fronteiras de grão. A Figura 91 apresenta imagens de MEV com maior detalhe do nanocompósito produzido por ultrassonicação, que permitem confirmar a presença de CNTs nas fronteiras de grão e no interior dos poros do nanocompósito.

As técnicas de dispersão/mistura, o tempo de sinterização, e o uso de CNTs funcionalizados influenciam significativamente a dispersão dos CNTs. Os nanocompósitos produzidos por moagem de bolas e por ultrassonicação com recurso a CNTs funcionalizados apresentam uma menor percentagem (2,68 e 3,05%, respetivamente) de poros e aglomerados de CNTs. Este resultado pode ser uma indicação de uma dispersão mais uniforme. Os nanocompósitos produzidos por ultrassonicação reforçados por CNTs sem funcionalização revelaram uma percentagem de poros e aglomerados de CNTs de 5,95% com um tamanho máximo de 78 μm [86]. Além disso, o aumento do tempo de sinterização promove a diminuição da percentagem e do tamanho máximo dos poros e aglomerados de CNTs para 4,49% e 61,4 μm , respetivamente.

A Figura 92 permite perceber a influência dos processos de dispersão/mistura, tempo de sinterização e eventual funcionalização dos CNTs nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos. A figura mostra que existe um aumento da dureza e da resistência à rotura em tração acompanhadas pela diminuição do alongamento em tração dos nanocompósitos relativamente às propriedades das matrizes de alumínio produzidas nas mesmas condições.

Todos os nanocompósitos Al/CNTs revelaram um valor superior de dureza e resistência à rotura em tração, comparativamente com as amostras de Al produzidas nas mesmas condições, corroborando o efeito de reforço resultante da introdução de CNTs na matriz metálica. Adicionalmente, estes resultados permitem confirmar a qualidade da dispersão dos CNTs e, conseqüentemente, a eficiência dos métodos de dispersão/mistura usados.

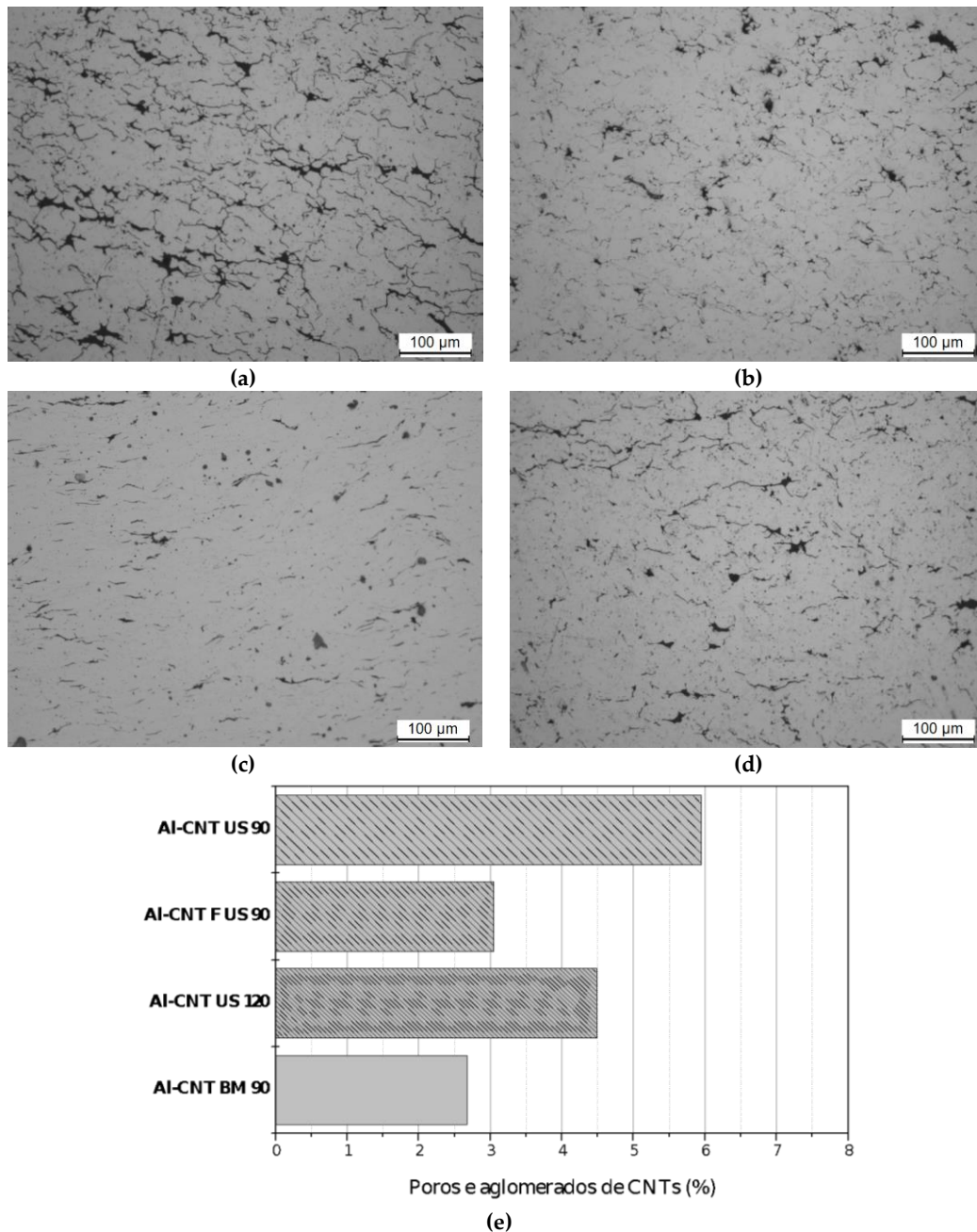


Figura 90– Imagens de MO referentes aos nanocompósitos Al/CNTs produzidos com (a, b, c) CNTs sem funcionalização por (a) ultrassonicação e sinterizados durante 90 minutos (Al/CNTs US 90), (b) ultrassonicação e sinterizados durante 120 minutos (Al/CNTs US 120), (c) moagem de bolas e sinterizados durante 90 minutos (Al/CNTs BM 90), (d) produzidos com CNTs funcionalizados por ultrassonicação durante 90 minutos e (e) gráfico da percentagem de poros e aglomerados de CNTs dos nanocompósitos referidos. A letra F refere-se a nanocompósitos produzidos com CNTs funcionalizados.

Ainda que apresentem maior percentagem de aglomerados, os nanocompósitos produzidos por ultrassonicação apresentam um aumento de dureza (de 34 para 50 HV0,01) e de resistência de rotura em tração muito significativo, de 66 para 196 MPa (com alongamentos de 28% e 3,4%, respetivamente), com 90 min de sinterização, e de 72 para 257 MPa (com alongamentos de 29% e 3,5% respetivamente), com 120 min de sinterização. Assim,

estas aparentam ser as condições mais favoráveis para a produção destes nanocompósitos, apesar da redução de alongamento.

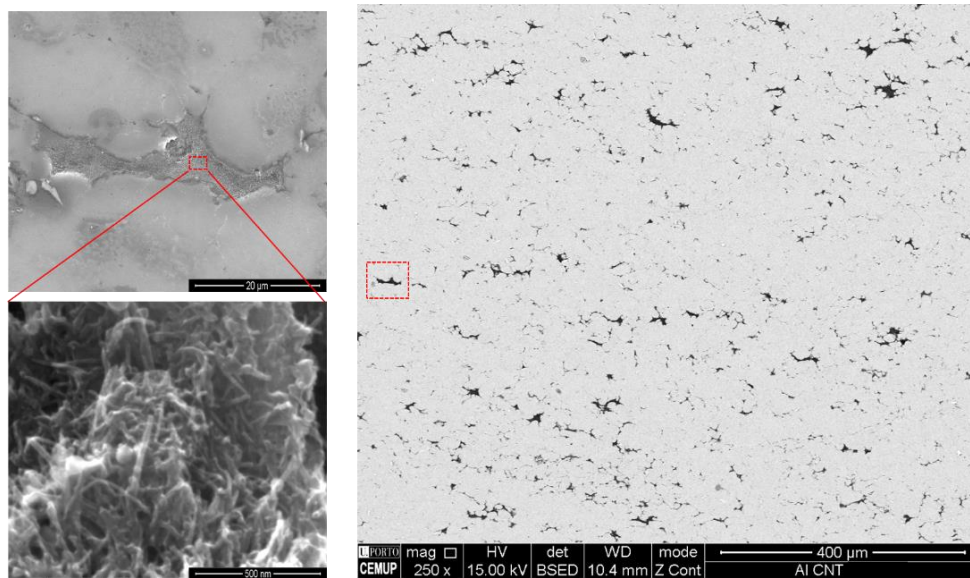


Figura 91 - Imagens de MEV dos nanocompósitos de Al/CNTs produzidos por ultrassonicação e sinterizados durante 120 minutos.

Apesar do uso de CNTs funcionalizados ser benéfico para a sua dispersão na matriz, os danos estruturais causados pelo tratamento de funcionalização afetam o seu potencial de reforço. O aumento das propriedades mecânicas com o uso destes CNTs não foi tão significativo quanto seria de esperar, sendo de 34 para 42 HV_{0,01} na microdureza, e de 66 para 143 MPa na resistência à rotura em tração. Este aumento foi também observado para os nanocompósitos de Ni/CNTs (funcionalizados) em trabalhos anteriores de Carneiro *et al.* [173] e também no trabalho de Xu *et al.* [133]. Assim, foi possível aferir que o tratamento de funcionalização dos CNTs e o processo de moagem de bolas promove a formação de defeitos estruturais, que afetam as propriedades mecânicas dos nanocompósitos de Ni e de Al.

Os nanocompósitos produzidos por moagem de bolas também apresentam aumento nas suas propriedades mecânicas, especialmente a resistência à rotura em tração (de 87 para 216 MPa), em detrimento do alongamento (de 9,7% de alongamento para 4,3%). A caracterização microestrutural revelou uma dispersão de CNTs mais uniforme, apresentando aglomerados de menor dimensão, comparativamente aos produzidos por ultrassonicação e, conseqüentemente, poderia esperar-se um aumento mais significativo das propriedades mecânicas destas amostras. Este resultado poderá ser explicado pela presença de danos estruturais dos CNTs durante o processo de moagem de bolas, comprovado pelas análises de espectroscopia de Raman e HRTEM realizadas em trabalhos anteriores de Simões *et al.* [93], reduzindo o seu potencial de reforço. Ou seja, a eficácia do

reforço dos nanocompósitos não depende apenas da dispersão uniforme dos CNTs e da sua ligação à matriz, mas também da estrutura de CNTs que deverá ser preservada sem danos significativos.

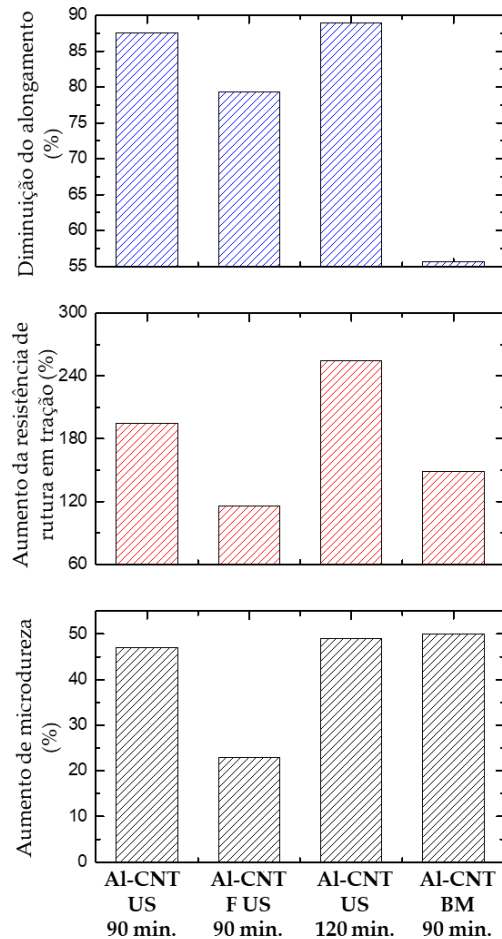


Figura 92 – Diminuição do alongamento à rotura (%), aumento percentual da resistência de rotura em tração e da microdureza (HV 0,01), relativamente às propriedades das matrizes de Al produzidas nas mesmas condições.

Deste modo, dado que os nanocompósitos de Al/CNTs produzidos com recurso à moagem de bolas ou a adição de CNTs funcionalizados revelaram ficar aquém das expectativas do seu potencial, a presente secção centra-se maioritariamente no estudo dos mecanismos de reforço presentes em amostras produzidas por ultrassonicação. As superfícies de fratura das amostras de Al/CNTs foram analisadas em MEV com o objetivo de investigar a ocorrência do mecanismo de transferência de carga. Esta análise revelou CNTs fraturados e arrancados dos nanocompósitos. A Figura 93 mostra imagens de MEV ilustrativas da fratura das amostras produzidas por ultrassonicação.

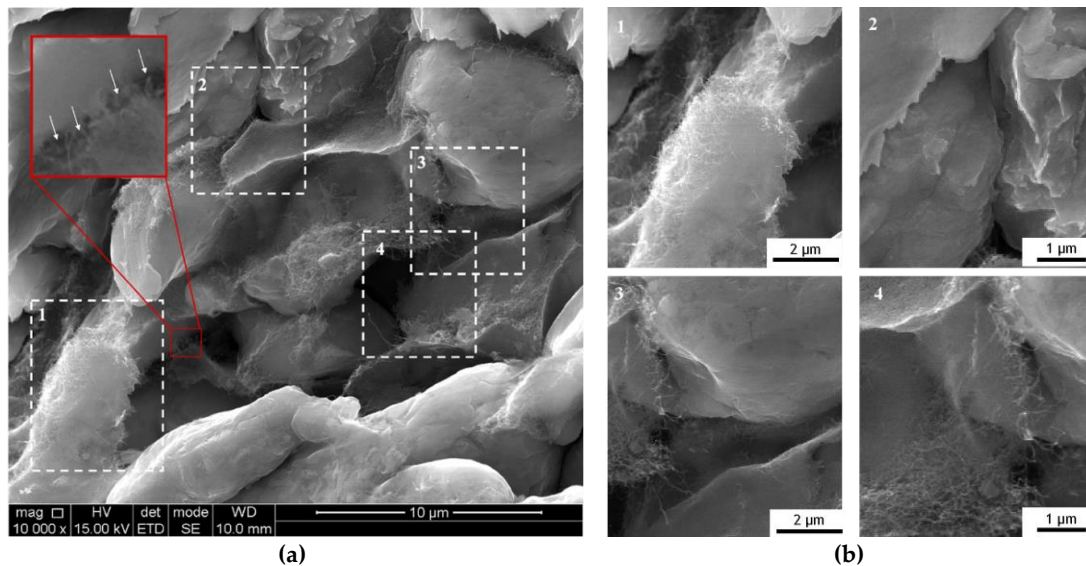


Figura 93- Imagens de MEV da superfície de fratura de nanocompósitos Al/CNTs produzidos com ultrassonicação: **(a)** menor ampliação e **(b)** maior ampliação das regiões marcadas em (a) onde podem ser observados CNTs arrancados e fraturados.

As imagens de MEV com grande ampliação permitiram a identificação dos CNTs fraturados e alongados, tendo estas observações provado que um dos mecanismos de reforço é, de facto, a transferência de carga. Este resultado vai de encontro ao observado para o Ni/CNTs e também reportado por outros autores não só para o níquel mas também para o alumínio [105,106,111,118,186].

Além da transferência de carga, foram investigadas outras alterações microestruturais induzidas pela introdução do reforço, tais como o tamanho e orientação dos grãos, a densidade de deslocações e a formação de partículas de segunda fase, que podem também contribuir para o aumento das propriedades mecânicas destes nanocompósitos [133,145]. Algumas destas características são estudadas com recurso a EBSD através de mapas específicos, como mapas de orientação de grão, de IQ sobreposto com as fronteiras de grande e pequeno ângulo, de GOS, e de figuras de pólos (PF). Estes mapas e figuras dizem respeito às amostras produzidas por ultrassonicação e estão apresentados na Figura 94.

A Figura 94 revela que a matriz e o nanocompósito produzidos por ultrassonicação apresentam tamanhos de grão médios ($13,05 \pm 7,4 \mu\text{m}$ e $11,45 \pm 6,5 \mu\text{m}$ para a matriz e os nanocompósitos, respetivamente), densidades de fronteiras de pequeno ângulo semelhantes. No entanto, a introdução dos CNTs promoveu uma alteração na orientação cristalina da matriz, como observado nos nanocompósitos Ni/CNTs. Os mapas GOS mostram que a principal diferença entre estas amostras é a quantidade de grãos deformados, representados pela cor vermelha nos mapas GOS (Figura 94 (c, f)). Estes resultados mostram que os CNTs afetam a extensão em que ocorrem os processos de recuperação da matriz de Al durante a sinterização, que conseqüentemente, terá influência na quantidade de grãos deformados. Apesar das diferenças serem visíveis, não são tão evidentes

como, por exemplo, no caso observado para a matriz de níquel. Isto ocorre uma vez que a temperatura de sinterização, tanto do Al como do nanocompósito, é relativamente próxima da temperatura de fusão o que favorece a recuperação da microestrutura, mesmo com a presença de CNTs, tornando o seu efeito menos evidente.

Para investigar em maior detalhe o efeito dos CNTs nos processos de recuperação e recristalização, foi realizado um tratamento térmico a 480 °C durante 90 min em vácuo, nas amostras com e sem reforço. A Figura 95 mostra o tamanho do grão, mapas GOS e GAM para Al e Al/CNTs produzidos com ultrassonicação, sinterizadas durante 90 min e tratadas termicamente. Com base nestes resultados, é possível confirmar o efeito dos CNTs mais claramente.

Os nanocompósitos revelam uma desorientação local ligeiramente superior às amostras de Al produzidas nas mesmas condições, realçando que existe de facto algum efeito dos CNTs sobre o movimento e aniquilação das deslocações durante a sinterização. Contudo, o impacto não é tão significativo como o observado anteriormente para os nanocompósitos de Ni/CNTs [9]. A Figura 96, através do recurso a ampliações mais elevadas, mostra claramente uma ligeira diferença entre as amostras. Nesta figura estão apresentados os mapas de orientação de grão e IQ com as fronteiras de grande e pequeno ângulo, assim como mapas da densidade estimada de GNDs, para as amostras Al e Al/CNTs produzidas por ultrassonicação. Para o nanocompósito Al/CNTs, foi observada uma densidade de fronteiras de pequeno ângulo muito aproximada à que foi observada para o alumínio, com uma densidade estimada de deslocações também muito semelhante, ($4,99 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ e $5,39 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$, respetivamente) ou seja, este efeito não foi muito significativo nos nanocompósitos de alumínio. O aumento da densidade de deslocações dos nanocompósitos relativamente ao alumínio, mencionada na bibliografia foi atribuído ao ancoramento das deslocações pelos CNTs, como mencionado por Chen *et al.* [145], ou mesmo ao impacto da diferença de coeficiente expansão térmico presente nos nanocompósitos [144], ainda que este efeito não tenha sido muito evidente neste trabalho.

As imagens de MET e HRTEM foram também importantes na caracterização mais detalhada da microestrutura dos nanocompósitos. A Figura 97 apresenta imagens de Al e Al/CNTs produzidas por ultrassonicação e tratadas termicamente. Para os nanocompósitos, existe uma maior densidade de deslocações, confirmando que a introdução de CNTs na matriz de Al afeta o seu movimento e rearranjo durante a sinterização. Nas amostras de Al, por outro lado, a microestrutura apresenta grãos equiaxiais com uma densidade de deslocações visivelmente inferior. Ainda que seja observada por MEV a existência de aglomerados localizados especialmente nos poros dos nanocompósitos, os CNTs encontram-se

também incorporados na matriz. Estes CNTs fortemente ligados à matriz metálica são essenciais para o efeito de reforço.

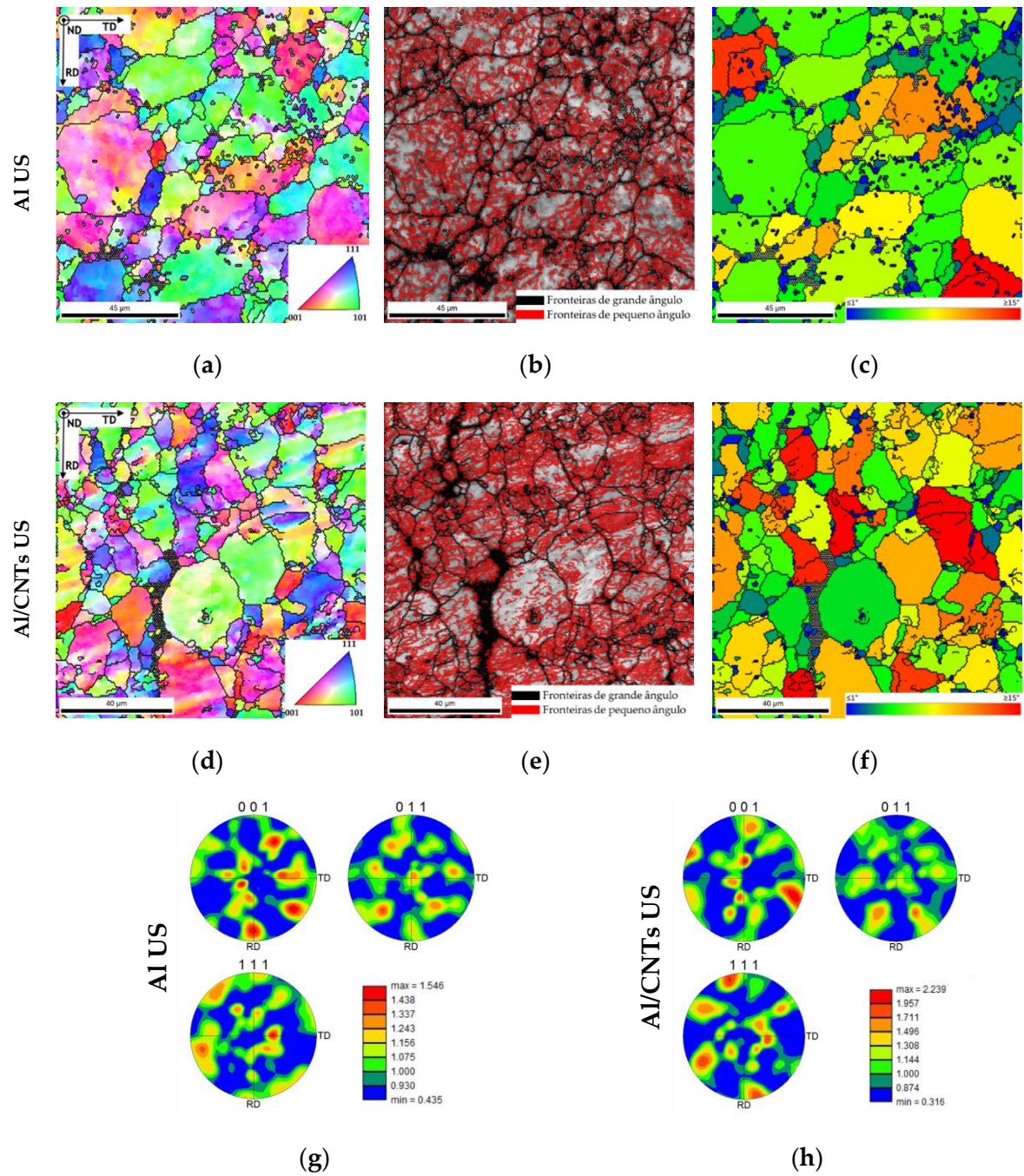


Figura 94– Análise das amostras de (a-c,g) Al e (d-f,h) Al/CNTs produzidas por ultrassonicação. Mapas de (a, b) orientação de grão, (b, e) IQ com fronteiras de grande e pequeno ângulo, (c, f) GOS, e (g, h) PF das amostras.

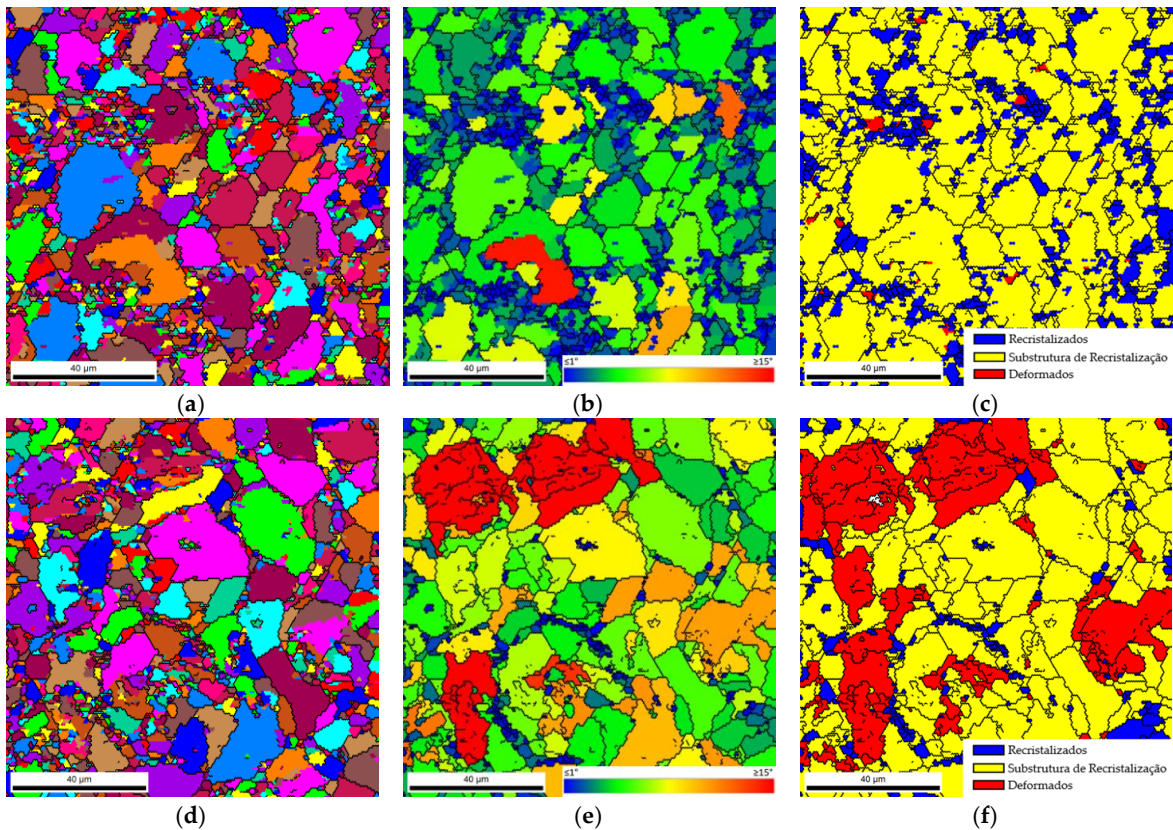


Figura 95– Mapas de (a, d) tamanho de grão, (b, e) GOS e (c, f) GAM das amostras de (a-c) Al e (d-f) Al/CNTs, produzidas com ultrassonicação, sinterizadas durante 90 min. e tratadas termicamente a 480 °C também por 90 min.

A aplicação do nanocompósito em questão pode ser comprometida se, durante a sua utilização em serviço, ocorrer uma reação que desintegre ou danifique o reforço devido à temperatura atingida. Neste sentido, as observações em MET e HRTEM foram conduzidas também para avaliar a reação e a estrutura dos CNTs. Foi possível atestar que o tratamento térmico dos nanocompósitos a 480 °C parece não ter afetado significativamente a formação de partículas de Al_4C_3 nem danificou os CNTs, como mostra a Figura 98 (e, f). À semelhança do que foi observado nos nanocompósitos sem tratamento térmico, também neste caso as partículas de Al_4C_3 estão especialmente localizadas em regiões próximas dos CNTs. Assim, foi possível concluir que o tratamento térmico não influencia significativamente a reação entre os CNTs e a matriz.

A análise por MET revela também a presença da fase Al_4C_3 , como exemplificado na Figura 98, onde é possível ver a presença destas partículas especialmente na região próxima dos CNTs. Importa mencionar que mesmo em quantidades diminuídas, estas partículas podem contribuir para o efeito de reforço observado nos nanocompósitos, melhorando a ligação entre os CNTs e a matriz [111,134,137,187]. Além disso, podem ainda atuar como obstáculos ao movimento das deslocações [133,187] e das fronteiras de grão [133], e conseqüentemente, impedindo o crescimento do grão. A formação desta partícula de segunda fase em

nanocompósitos Al/CNTs foi também observada noutros trabalhos [93,111,137,167]. É de salientar que Yu *et al.* [134] constataram, com recurso a HRTEM, a formação de uma fase Al_4C_3 intrinsecamente associada à extremidade aberta de um CNT, num nanocompósito com uma matriz de uma liga de Al-Mg.

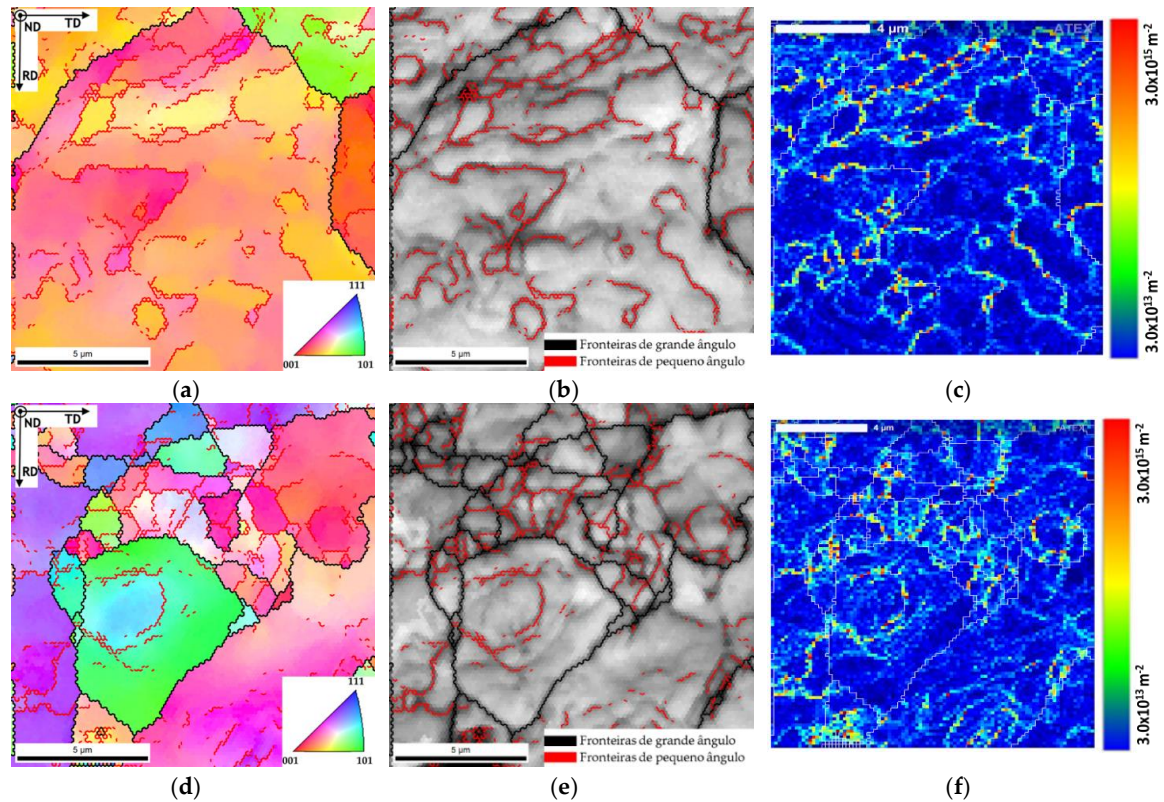


Figura 96– Mapas de (a, d) de orientação de grão, (b, e) IQ com fronteiras de grande (preto) e pequeno ângulo (vermelho), e (c, f) densidade de GNDs estimadas, representativas das amostras de (a-c) Al e (d-f) Al/CNTs, produzidas por ultrassonicação e sinterizadas durante 90 min.

Estes carbonetos de alumínio são formados pela reação química total ou parcial entre os CNTs e a matriz, como esquematicamente ilustrado na Figura 99. A reação parcial resulta em partículas interfaciais de Al_4C_3 entre a matriz e o reforço, o que fortalece a sua ligação e contribui para a eficácia da transferência de carga. Por outro lado, quando esta reação é total, ou seja, ocorre a transformação total dos CNTs em partículas individuais de Al_4C_3 , estas poderão reforçar o nanocompósito através do efeito de obstáculo às deslocações, impedindo o seu rearranjo, e às fronteiras, evitando o crescimento dos grãos.

Existem alguns trabalhos de investigação que avaliaram detalhadamente o efeito da formação Al_4C_3 na melhoria do mecanismo de transferência de carga. Kwon *et al.* [142] observaram partículas de Al_4C_3 com diferentes geometrias em nanocompósitos Al/CNTs com 1,00 %vol de reforço dependendo da zona do CNT com que reage (extremidade ou superfície do CNT). Os autores mencionaram ainda que estes carbonetos desempenham um papel importante na transferência

de carga da matriz para o reforço, melhorando consideravelmente a ligação os dois, o que permitiu que os CNTs alongassem e evitassem eficazmente a fratura em vez de ser imediatamente arrancados da matriz. Esta afirmação baseou-se nas superfícies de fratura observadas após ensaios de tração revelaram a existência de CNTs alongados, constituindo pontes entre dois pontos da fratura e ainda alguns CNTs fraturados, sem que se observasse qualquer CNT arrancado. Este comportamento demonstrado pelos CNTs é consequência da sua forte ligação à matriz metálica.

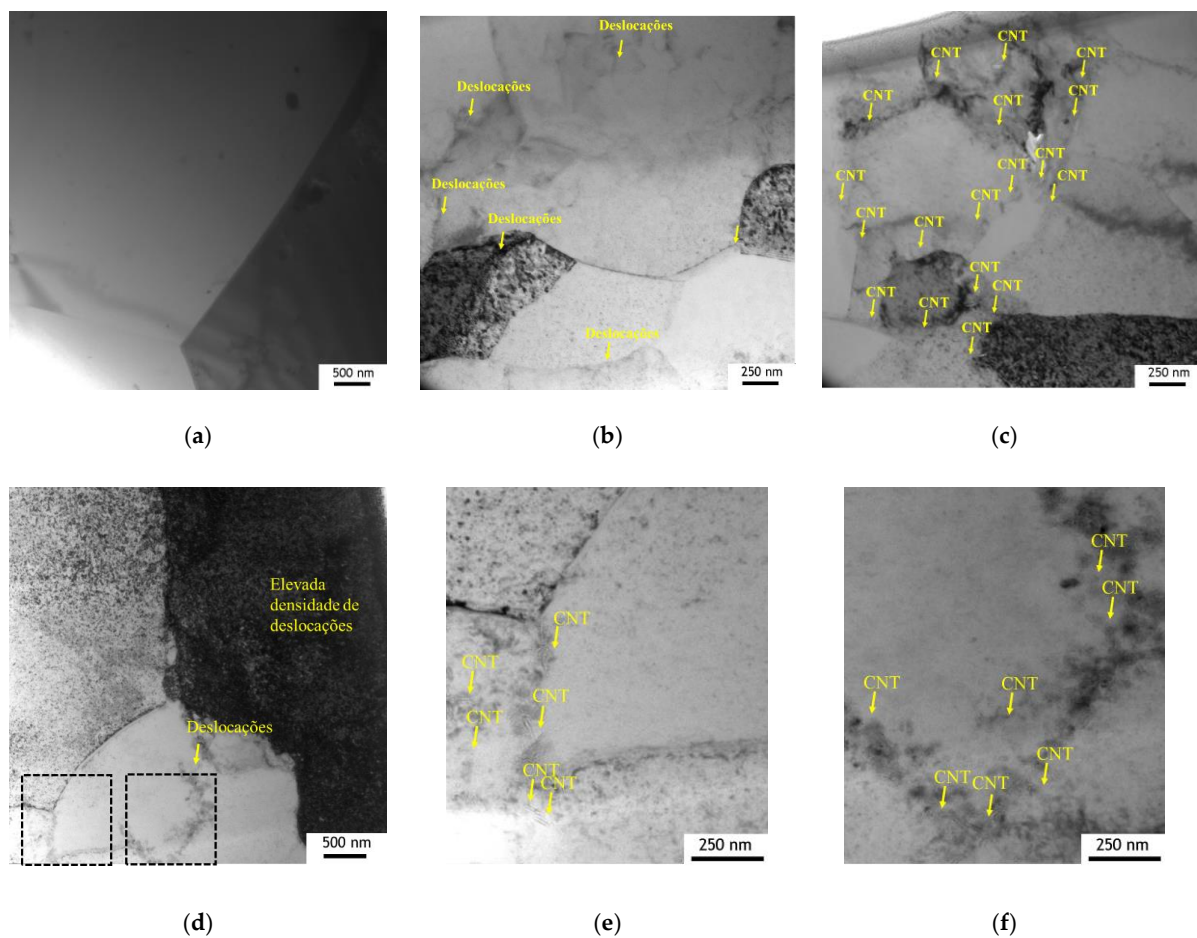


Figura 97 – Imagens obtidas por MET das amostras de (a) Al e (b,c) Al/CNTs, produzido por ultrassonicação sinterizados durante 90 min e dos (d-f) Al/CNTs tratados termicamente, com (d) baixa ampliação e (e,f) alta ampliação das regiões marcadas em (d).

Zhou *et al.* [140] também estudaram a formação das partículas de Al_4C_3 e a sua relação com a presença de CNTs na matriz. Ou seja, foram observadas relações de orientação entre o alumínio e os CNTs, reforçando que os CNTs reagem com a matriz e formam carbonetos que por sua vez contribuem para a otimização do mecanismo de transferência de carga.

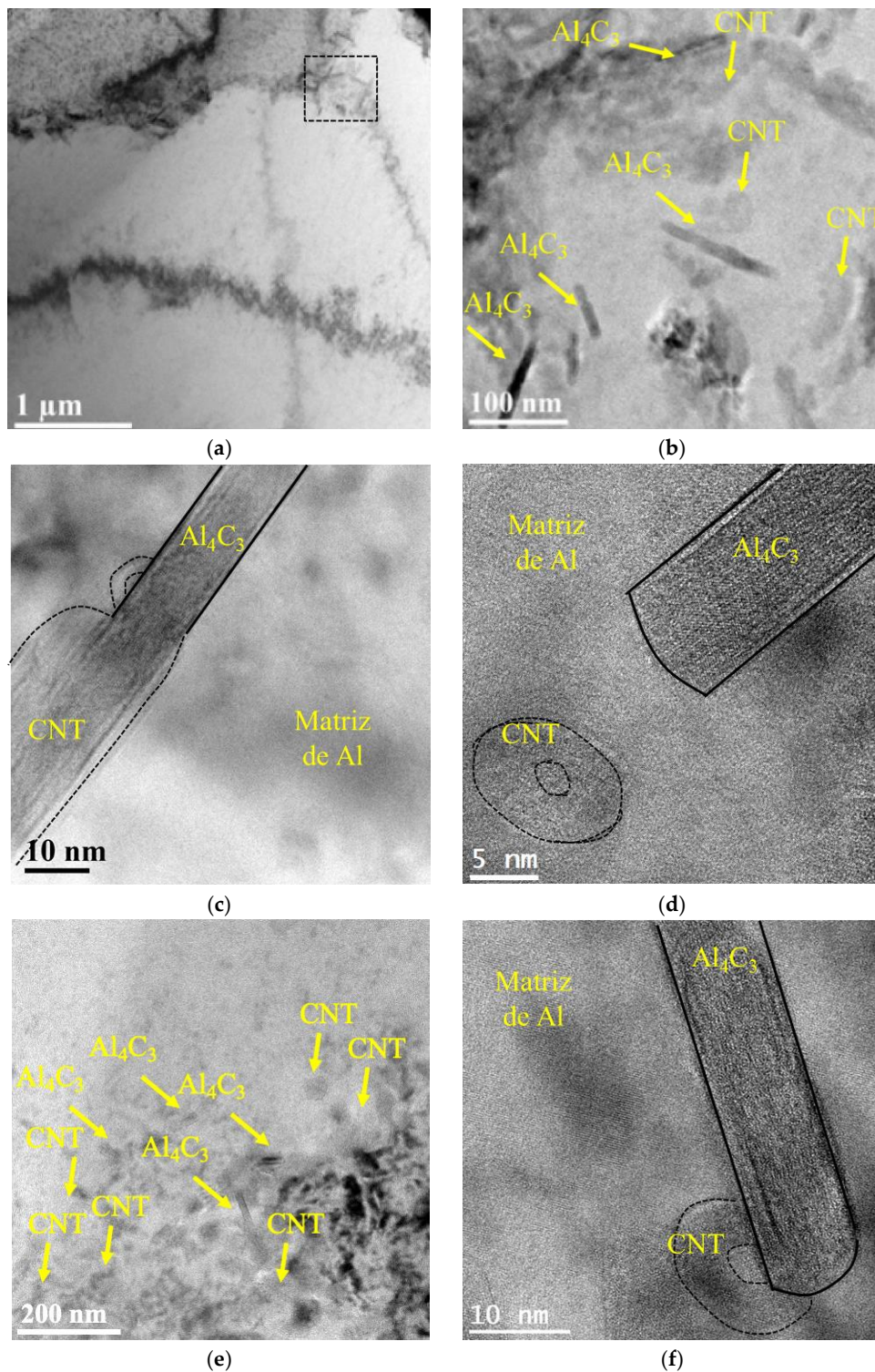


Figura 98– Imagens MET dos nanocompósitos de Al/CNTs produzidos por ultrassonicação durante 90 min, revelando (a,b) a presença de Al_4C_3 ; (b) ampliação da zona marcada em (a); (c) transformação parcial de partículas de Al_4C_3 e CNTs, (d) transformação total de uma partícula de Al_4C_3 , (e,f) Al/CNTs tratado termicamente demonstrando a presença de Al_4C_3 e CNTs (e) MET, (f) HRTEM.

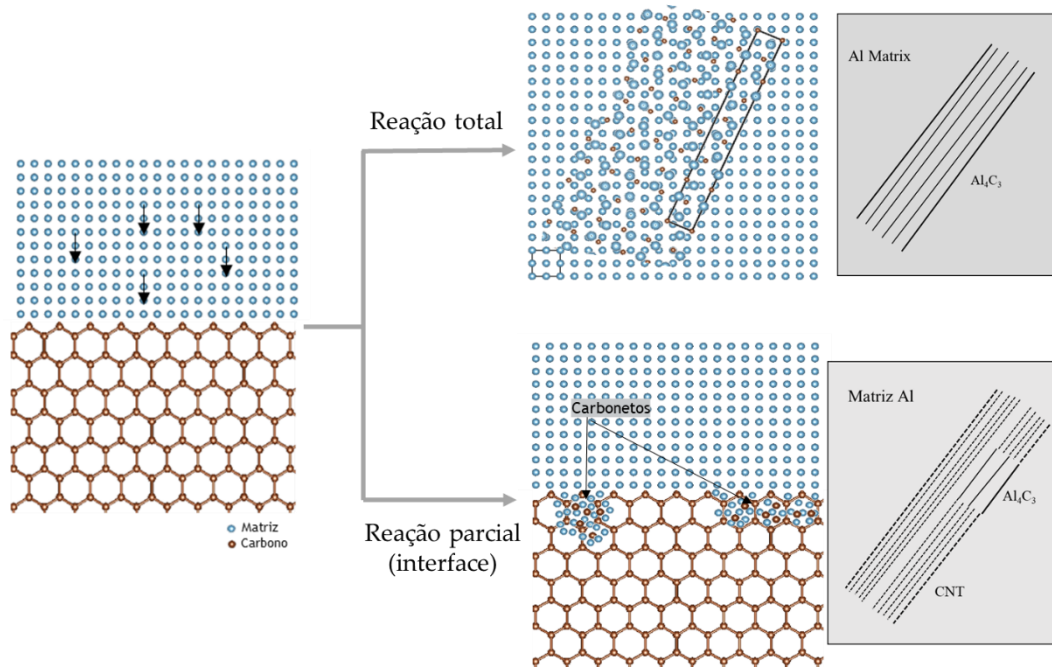


Figura 99– Representação esquemática das diferentes possíveis reações entre CNTs e a matriz de Al na formação de Al₄C₃.

O aumento da densidade de deslocações junto aos CNTs e às partículas de Al₄C₃ pode também contribuir para o reforço dos nanocompósitos. Os nanocompósitos produzidos por pulverometalurgia apresentam um aumento de deslocações durante as diferentes etapas de produção causadas pela deformação que ocorre em cada etapa do processo, especialmente na mistura e dispersão [7]. Foi já demonstrado em secções anteriores e em trabalhos publicados [7,9,173,185] que a presença de CNTs influencia claramente os processos de recuperação, recristalização e crescimento de grão que ocorrem durante a sinterização dos nanocompósitos de Ni/CNTs.

Na

Figura 100 – Imagem de HRTEM com FFT inversa mostrando o Al₄C₃, CNT integrado na matriz e a presença de deslocações em seu redor. é possível ver imagens obtidas por HRTEM e as FFTs inversas de três áreas diferentes dos nanocompósitos produzidos por ultrassonicação: um CNT, uma partícula de Al₄C₃ e uma região da matriz com presença de deslocações em torno da partícula de segunda fase. Pode observar-se que existe uma grande concentração de deslocações junto ao CNT e à partícula de Al₄C₃.

A caracterização microestrutural revelou que nos nanocompósitos de matriz de alumínio, a transferência de carga, o endurecimento por segunda fase e o aumento da densidade de deslocações são os mecanismos de reforço que contribuem para o aumento das propriedades mecânicas. No entanto, é de realçar que o tipo de matriz tem um efeito significativo na contribuição dos mecanismos.

Por exemplo, observou-se que a extensão da formação de partículas de segunda fase no Al/CNTs é maior do que no Ni/CNTs, logo o endurecimento por segunda fase será mais significativo nesta matriz. Isto poderá estar relacionado com o facto de ser mais favorável a formação do carboneto Al_4C_3 do que de Ni_3C . Outro aspeto a referir diz respeito ao aumento da densidade de deslocações que foi mais evidente na matriz de Ni do que de Al devido à presença de CNTs. Isto é certamente devido à utilização de uma temperatura de sinterização mais próxima da temperatura de fusão no caso do Al o que promove uma maior mobilidade das deslocações. Com base nos resultados, pode concluir-se que a contribuição dos diferentes mecanismos de reforço é afetada pelas propriedades das matrizes metálicas e pelas condições dos processos de fabrico.

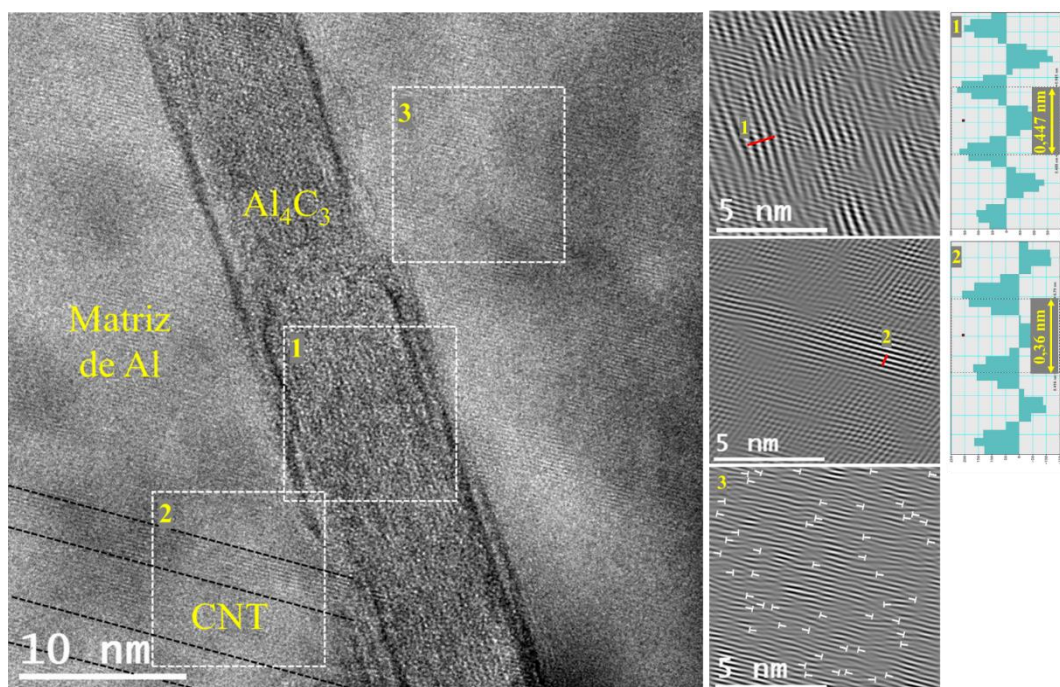


Figura 100 – Imagem de HRTEM com FFT inversa mostrando o Al_4C_3 , CNT integrado na matriz e a presença de deslocações em seu redor.

7.3 MATRIZ DE COBRE

Os mecanismos de reforço na matriz de cobre com CNTs também foram investigados neste trabalho. Os nanocompósitos foram produzidos por ultrassonicação com diferentes frações volúmicas de reforço. Na Figura 101 pode observar-se a influência da fração volúmica na dureza do nanocompósito.

Estes resultados mostram que 1,00 % vol. é a fração de reforço para o qual ocorre o aumento de dureza no nanocompósito, como também foi observado para o Ni/CNTs e Al/CNTs. Isto poderá ser explicado porque as condições de processamento, especialmente a dispersão, são semelhantes.

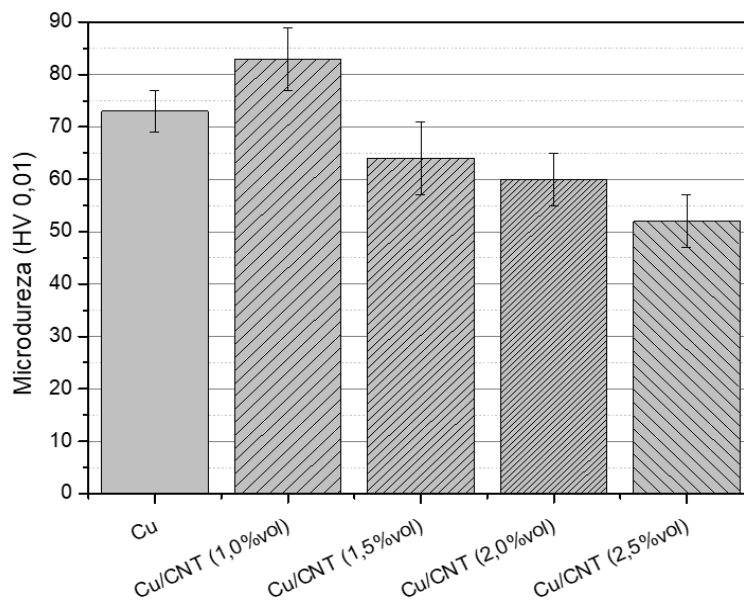


Figura 101 – Influência do teor de reforço na microdureza dos nanocompósitos Cu/CNTs.

Na Figura 102 (a) apresenta-se a evolução da percentagem de poros e aglomerados de CNTs com a fração volúmica de reforço. Como observado para o Ni/CNTs e Al/CNTs, os CNTs concentram-se nas fronteiras de grãos, como se pode observar na imagem de MEV da Figura 102 (b), embora não se possa assegurar que todos os poros da amostra estão preenchidos com CNTs. A determinação de poros e aglomerados de CNTs para as amostras de nanocompósitos permitiu constatar que a sua percentagem aumenta com o aumento da fração volúmica do reforço. Isto significa que a uniformidade de dispersão começa a ser difícil de obter com o aumento da quantidade de reforço, já que aparece uma maior quantidade de poros e aglomerados de CNTs na microestrutura.

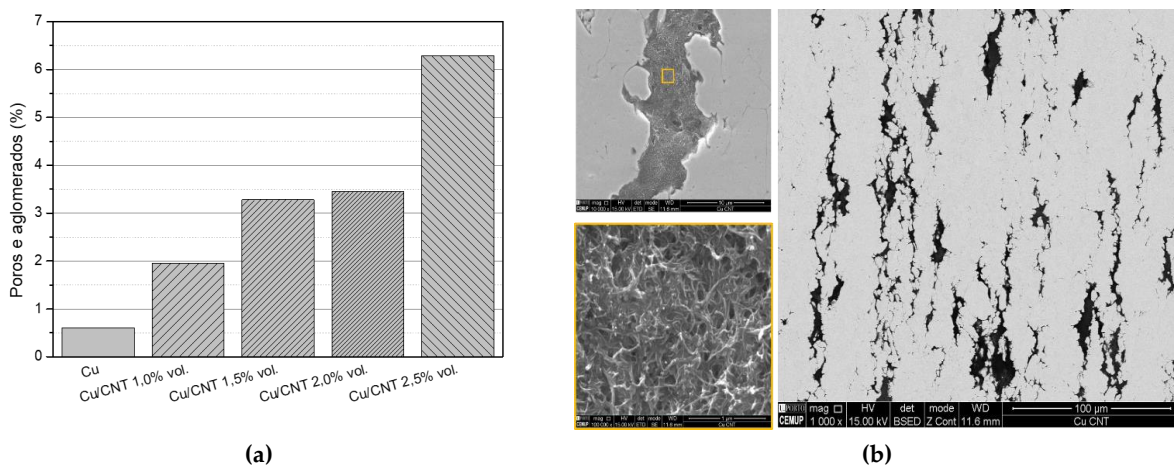


Figura 102 – Evolução da percentagem dos poros e aglomerados com o teor de reforço dos nanocompósitos Cu/CNTs e imagem de MEV do nanocompósito.

A identificação do mecanismo de transferência de carga foi realizada observando a superfície de fratura por MEV, como nos exemplos das imagens da Figura 103. Foram observados CNTs fraturados e alongados dos nanocompósitos. Assim, pode concluir-se que um dos mecanismos responsáveis pela diferença de dureza entre a matriz de cobre e o nanocompósito pode ser atribuído à transferência de carga.

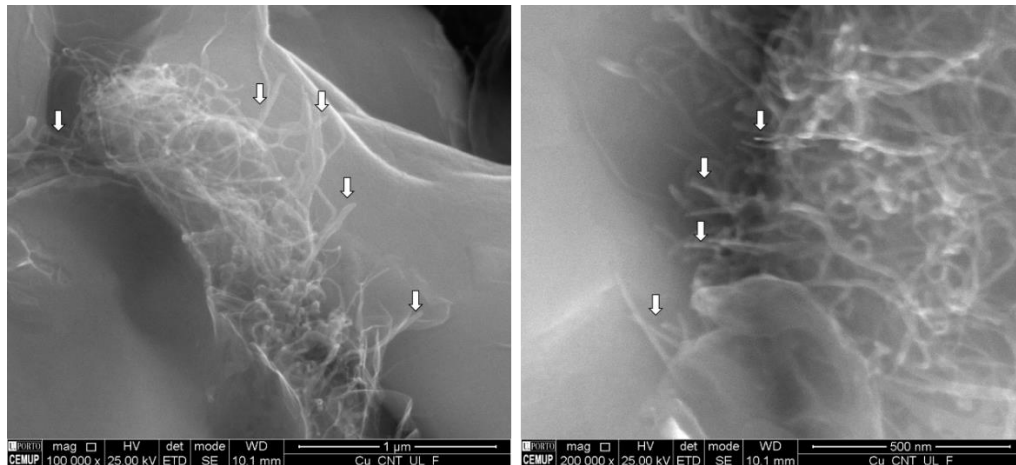


Figura 103 – Imagens obtidas por MEV da superfície da fratura de nanocompósitos Cu/CNTs produzidos com ultrassonicação, onde as setas apontam para CNTs alongados.

O efeito do reforço no tamanho de grão da microestrutura do nanocompósito durante a sinterização foi investigado através de mapas de tamanho de grão de EBSD. Na Figura 104 mostram-se esses mapas e a distribuição de tamanho de grão. Com base nestes resultados, é nítido que as amostras, com ou sem CNTs, apresentam um tamanho médio de grão semelhante, mostrando que a adição de CNTs não tem um efeito significativo no tamanho de grão.

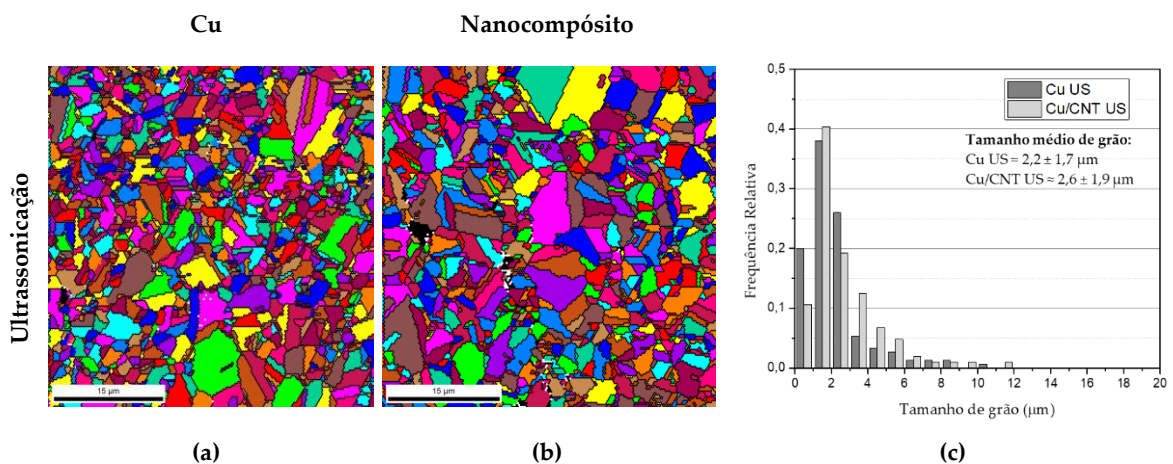


Figura 104 – (a, b) Mapas de tamanho de grão das amostras de Cu e Cu/CNTs e (c) distribuição de tamanho de grão.

A orientação cristalográfica da matriz foi avaliada através de mapas de orientação de grão, as PFs e IPFs que estão apresentados na Figura 105. Estes resultados revelam que a orientação cristalográfica da matriz não é significativamente afetada pela adição de CNTs, no entanto existem pequenas diferenças na orientação das amostras.

Fica assim claro que a adição dos CNTs não afeta nem o tamanho do grão nem altera significativamente a orientação cristalográfica da matriz de cobre. Isto significa que o aumento das propriedades mecânicas com a adição de 1,00 %vol de CNTs, não poderá ser atribuído a estas alterações microestruturais e cristalográficas.

O aumento da densidade de deslocações é um dos mecanismos que contribui para o reforço da matriz de cobre. De modo a avaliar se a adição dos CNTs promove este aumento na matriz de cobre, foram realizadas análises de EBSD apresentadas na Figura 106.

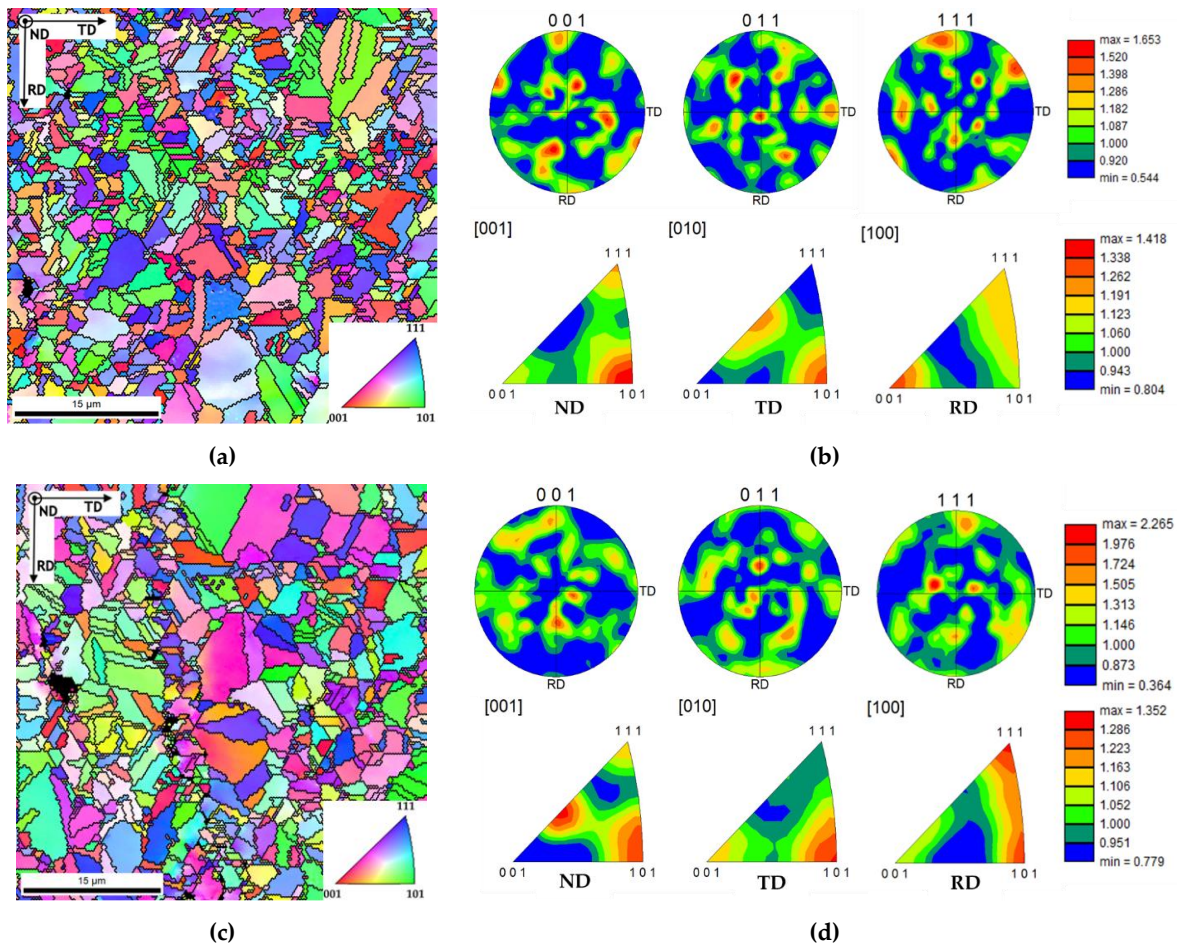


Figura 105 – (a, c) Mapas de orientação de grão (b, d) IPF e PF das amostras de Cu e Cu/CNTs.

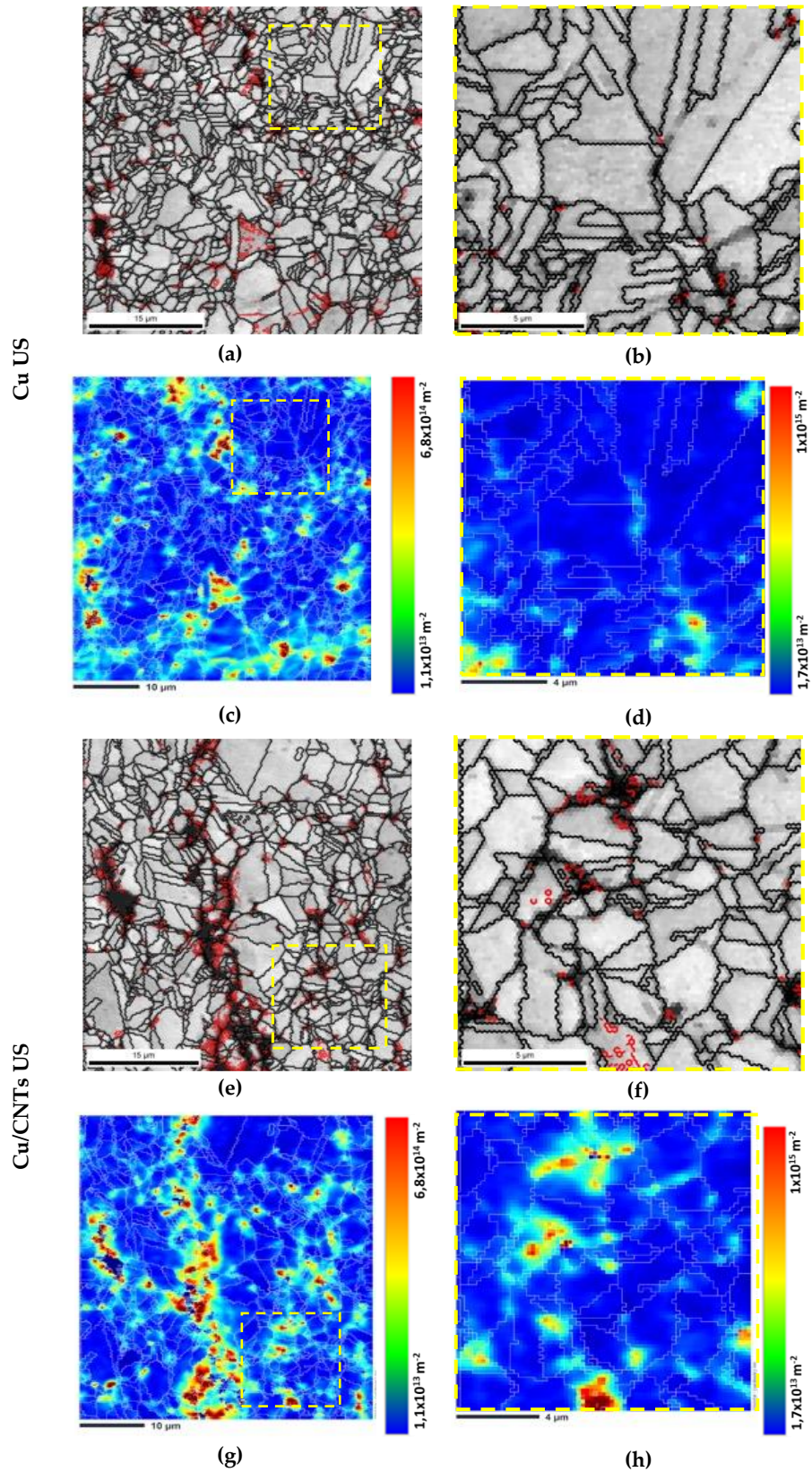


Figura 106 – Amostras de (a-d) Cu e (e-h) Cu/CNTs (1.00 %vol.) produzidas por US analisadas através de (a, b, e, f) mapas de IQ com fronteiras de grande (preto) e pequeno ângulo (vermelho) e (c, d, g, h) mapas de densidade estimada de GNDs.

A Figura 106 mostra os mapas de IQ com as fronteiras de grande e pequeno ângulo, assim como mapas da densidade estimada de GNDs, para as amostras de Cu e Cu/CNTs produzidas por ultrassonicação. Fica claro que a adição de CNTs não promove um aumento significativo da densidade de deslocações na matriz de cobre ($1,8 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ e $1,9 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ são as densidades de deslocações estimadas para Cu e Cu/CNTs, respetivamente). Ocorre apenas um aumento da densidade de deslocações perto dos aglomerados de CNTs, como se deduz das imagens mais ampliadas na Figura 106. No entanto, é possível detetar algumas regiões no interior dos grãos com deslocações. Isso estará relacionado com a presença de CNTs no interior desses grãos.

A caracterização microestrutural revelou que nos nanocompósitos de matriz de cobre, a transferência de carga é o mecanismo identificado. Ao contrário dos nanocompósitos de Al/CNT e Ni/CNT, o aumento da densidade de deslocações e a presença de segunda fase não são mecanismos presentes e responsáveis pelo aumento da dureza da matriz de cobre.

7.4 COMPARAÇÃO ENTRE NANOCOMPÓSITOS

O presente capítulo mostra diferenças evidentes entre os mecanismos de reforço ativos nos nanocompósitos produzidos com as diferentes matrizes, para a mesma adição de CNTs. Estas diferenças são resultantes das propriedades intrínsecas ao próprio metal, bem como da sua interação com o reforço.

Em todos os nanocompósitos foi observado o efeito de reforço com aumento da microdureza, ainda que o reforço seja mais significativo nas matrizes de níquel e alumínio, com aumentos de microdureza (HV 0,01) de $\approx 50\%$ e 47% respetivamente, enquanto os nanocompósitos de cobre revelaram um aumento de cerca de 14% de microdureza (HV 0,01) com a adição da mesma quantidade de CNTs ($1,00\%$ vol.) e produzidos com o mesmo método de dispersão (ultrassonicação).

Relativamente aos mecanismos de reforço nos nanocompósitos de matriz de níquel (Secção 7.1) foi observada a transferência de carga, pela análise dos CNTs na superfície da fratura. Este mecanismo poderá ter beneficiado da presença de partículas nanométricas de Ni_3C , apesar de poucas se terem formado. A presença destas partículas nanométricas de segunda fase, ainda que em pouca quantidade, foi outro dos mecanismos de endurecimento observados nestes nanocompósitos. Contudo, o mecanismo que parece ter maior contribuição no reforço dos nanocompósitos de matriz de níquel, junto com a transferência de carga, é o aumento de densidade de deslocações, já que, após sinterização se observou uma

densidade significativamente superior de deslocações no nanocompósito relativamente à matriz. Este efeito indica que a presença de CNTs atua como obstáculo à movimentação das fronteiras de grão, e atrasa os processos de recuperação durante a sinterização.

No caso dos nanocompósitos de alumínio, apresentados na Secção 7.2, foram observadas algumas diferenças relativamente aos de níquel. O mecanismo de transferência de carga foi observado, em concordância com o níquel, pela análise dos CNTs alongados na superfície de fratura. Além disso, os nanocompósitos de alumínio demonstraram aumentos de $\approx 197\%$ e $\approx 257\%$ de resistência à rotura em tração, quando produzidos por ultrassonicação, dependendo do tempo de sinterização (90 e 120 minutos, respetivamente) e $\approx 149\%$ quando produzidos por moagem de bolas, comparativamente ao alumínio nas mesmas condições. Estes resultados revelam que a existência de CNTs alongados está associada ao seu efeito de reforço, pois atuam como ponte entre pontos de rotura do alumínio, evitando assim a propagação de fissuras. À semelhança do níquel, este efeito poderá ter sido potenciado pela presença de partículas de segunda fase (Al_4C_3) resultantes da reação da matriz com os CNTs. Contudo, existe uma diferença, já que neste caso estas partículas aparecem em quantidades significativamente superiores ao Ni_3C no níquel, e podem ser facilmente observadas na interface entre os CNTs e o alumínio, fortalecendo a sua ligação. Estas partículas contribuem ainda para o reforço por segunda fase, já que se encontram não só associadas aos CNTs, mas também dispersas pela matriz. Contrariamente ao que se observou no níquel, o aumento da densidade de deslocações não foi tão evidente nos nanocompósitos de alumínio, onde não ocorreu um aumento significativo de densidade de deslocações observadas por EBSD entre a matriz e o nanocompósito após sinterização. Contudo, uma análise mais detalhada recorrendo a MET mostrou que, independentemente do tempo de sinterização, existem mais deslocações nos nanocompósitos de alumínio produzidos por ultrassonicação, relativamente ao alumínio. Isto revela que, apesar de ocorrer em menor extensão do que no níquel, também no alumínio existe alguma influência dos CNTs no movimento e organização das deslocações durante a sinterização. Nestes nanocompósitos, os mecanismos que parecem contribuir mais para o reforço são a transferência de carga e o endurecimento por segunda fase.

Por fim, os nanocompósitos produzidos com matriz de cobre, são apresentados na Secção 7.3. Também neste material, à semelhança do alumínio e do níquel, foram observados CNTs alongados na superfície de fratura indiciando

que a transferência de carga da matriz para o reforço ocorreu. Contudo, contrariamente ao observado nos outros nanocompósitos, os restantes mecanismos de reforço não foram claramente observados no caso da matriz de cobre. Não ocorreu um aumento visível de densidade de deslocações na microestrutura com a adição de CNTs. Devido à baixa afinidade entre o carbono e o cobre, a formação de partículas de segunda fase sem a presença de elementos de liga é altamente improvável e não foi, de facto, observada.

Já o endurecimento por tamanho de grão, após sinterização, não foi observado nos nanocompósitos estudados (com matriz de níquel, cobre e alumínio), o que indica que, à temperatura de sinterização, os CNTs não atuaram significativamente como obstáculo às fronteiras de grão e, conseqüentemente, ao crescimento de grão. Por esse motivo, o principal e único mecanismo de reforço observado para os nanocompósitos de cobre foi a transferência de carga, o que poderá explicar o facto de ter sido o material com menor aumento de microdureza com a adição de CNTs.

De um modo geral, foi possível constatar diferenças muito claras entre as matrizes, evidenciando que cada nanocompósito deve ser estudado individualmente quando se procura entender e identificar os mecanismos de reforço que nele atuam simultaneamente e que dificilmente são estudados separadamente.

CAPÍTULO 8.
ESTUDO DOS PROCESSOS DE
DEFORMAÇÃO

É conhecido e vastamente estudado que a combinação de algumas características intrínsecas do material, como a sua estrutura cristalina ou energia de falha de empilhamento, e o tipo de sollicitação, determinam os processos físicos que ocorrem na sua rede cristalina e, conseqüentemente, a sua microestrutura. Contudo, a influência da presença de CNTs no modo e extensão destes processos está ainda escassamente explorada na bibliografia. O conhecimento detalhado dos processos de deformação presentes nestes nanocompósitos e o papel dos CNTs, através, por exemplo, da sua interação com as deslocções, pode ser extremamente útil para aprimorar o seu comportamento em serviço. Por esse motivo, este capítulo terá como objetivo a apresentação e discussão dos resultados do efeito do reforço nas matrizes de níquel, alumínio e cobre, deformados por laminagem até diferentes valores de deformação. Uma vez que o processo de ultrassonicação mostrou ser eficaz na dispersão dos CNTs, as amostras foram todas processadas com este método de dispersão.

Na Figura 107 estão apresentados os mapas com os diferentes tipos de fronteiras e a distribuição da desorientação dos grãos referentes às amostras de Ni e Ni/CNTs previamente à sua deformação. As várias fronteiras estão a cores, estando fronteiras de grande ângulo (HAGBs) delineadas a preto, $\Sigma 3$ a vermelho, as restantes CSL marcadas a verde e as fronteiras de pequeno ângulo (LAGBs) a roxo. A fração das CSL nas amostras de Ni, principalmente as maclas $\Sigma 3$, é superior aos valores apresentados pelos nanocompósitos. Por outro lado, a fração de LAGBs é mais elevada nos nanocompósitos, comparativamente ao Ni sem reforço. Esta fração de LAGBs está relacionada com a maior densidade de deslocções observada para os nanocompósitos, como foi anteriormente referido.

Nos gráficos de distribuição de desorientação da Figura 107, a linha azul corresponde à desorientação calculada relativamente a pontos vizinhos e a linha verde relativamente a um ponto aleatório na área de análise da amostra. A distribuição representada pela linha verde, também conhecida por distribuição de Mackenzie [188], é por definição, a distribuição teórica da desorientação entre grãos que um policristal supondo uma orientação aleatória [188,189]. Estes gráficos de distribuição da desorientação entre grãos foram já usados por vários autores no estudo da deformação de materiais metálicos [155,190-192]. Assim, é visível que o nanocompósito Ni/CNTs apresenta ângulos de desorientação média (θ_{Avg}) entre fronteiras menores do que a amostra de Ni, devido à sua elevada fração de LAGBs.

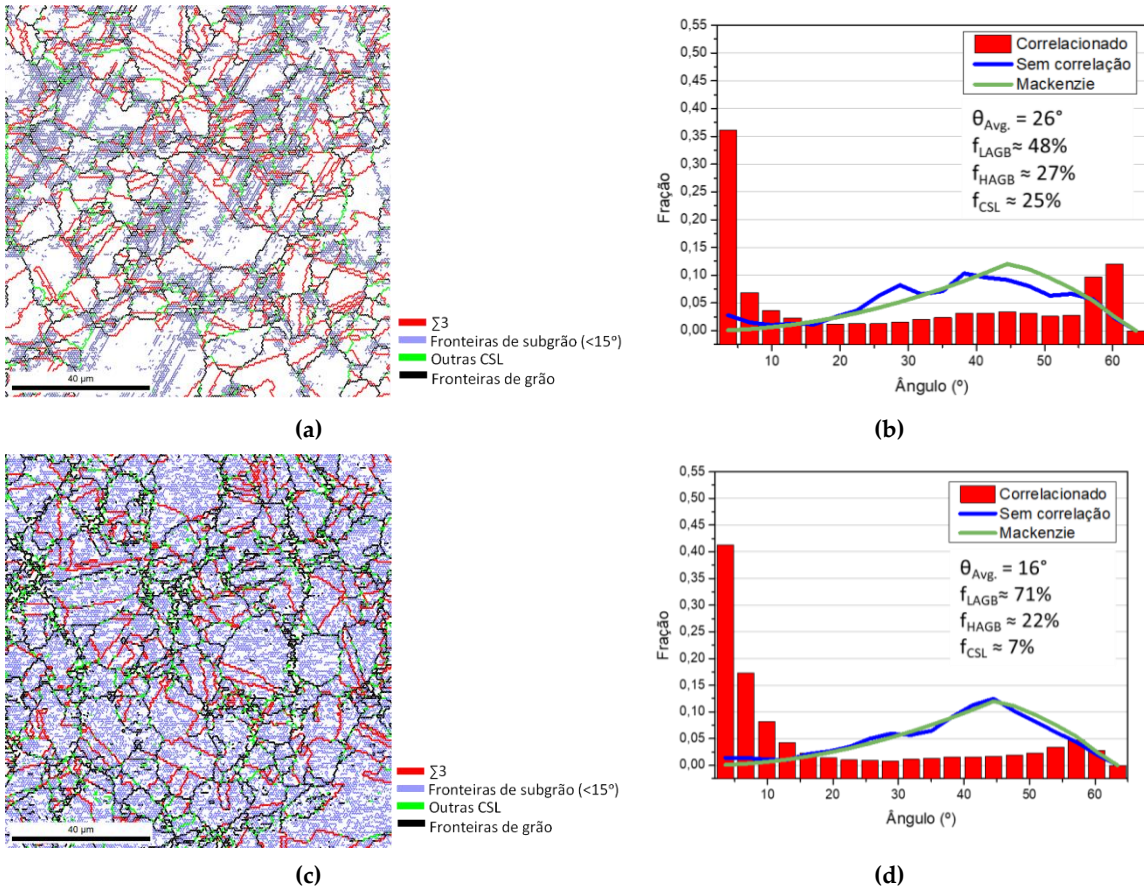


Figura 107– (a,c) Mapas com diferentes fronteiras de grão e (b,d) distribuição do ângulo de desorientação entre grãos, nas amostras (a,b) Ni US e (c,d) Ni/CNTs US.

Para o Al e Al/CNTs e o Cu e Cu/CNTs, para as amostras iniciais, não foram observadas diferenças significativas relativamente a esta análise. Na Figura 108 podem observar-se os mapas com os diferentes tipos de fronteiras para estas amostras.

A mesma análise foi realizada para todas as amostras laminadas com deformações de 0,11, 0,36 e 0,69. A Figura 109 mostra os mapas com os diferentes tipos de fronteiras e a distribuição da desorientação dos grãos referentes às amostras de Ni e Ni/CNTs sujeitas a laminagem. Para uma deformação de 0,11, tanto o Ni como os nanocompósitos mostram um aumento da fração de CSL e das HAGBs acompanhadas por uma diminuição na fração de LAGBs. No entanto, esta diferença é notoriamente mais significativa para os nanocompósitos. Para deformações superiores, a microestrutura de Ni é caracterizada por uma fração elevada de LAGBs, menor ângulo de desorientação médio, grãos mais alongados onde são observadas ainda algumas maclas. Para os nanocompósitos, observam-se bastantes diferenças em relação à condição após sinterização, tendo a deformação causado algumas alterações microestruturais. No nanocompósito, para a deformação de 0,36, embora a fração de LAGBs seja superior à observada

para 0,11, é semelhante à da amostra inicial. Além disso, em comparação com o Ni, os grãos do nanocompósito aparentam ter uma morfologia mais próxima da equiaxial. Relativamente à amostra sujeita a deformação de 0,69, as amostras de Ni e Ni/CNTs são bastante semelhantes. Resultados semelhantes foram observados para as amostras Al e Al/CNTs (Figura 110). No caso da matriz de cobre, para todas as deformações é observado uma fração elevada de LAGBs, menor ângulo de desorientação médio e grãos mais alongados, como se pode observar na Figura 111. A desorientação média diminui com a deformação uma vez que se formam as LAGBs, ou seja, existe a formação de fronteiras com menor desorientação, o que, conseqüentemente, provoca a diminuição dos valores de desorientação média na amostra, como pode ser visto na linha azul dos gráficos da figura. No trabalho de Ciemiorek *et al.* [192] foi observada, após deformação, a diminuição da fração de HAGBs (acompanhando por um aumento de LAGBs), que conduziu ao crescimento da fração de fronteiras com valores de ângulos de desorientação mais baixos, ou seja, à diminuição de desorientação média, indo de acordo ao que foi observado no presente trabalho.

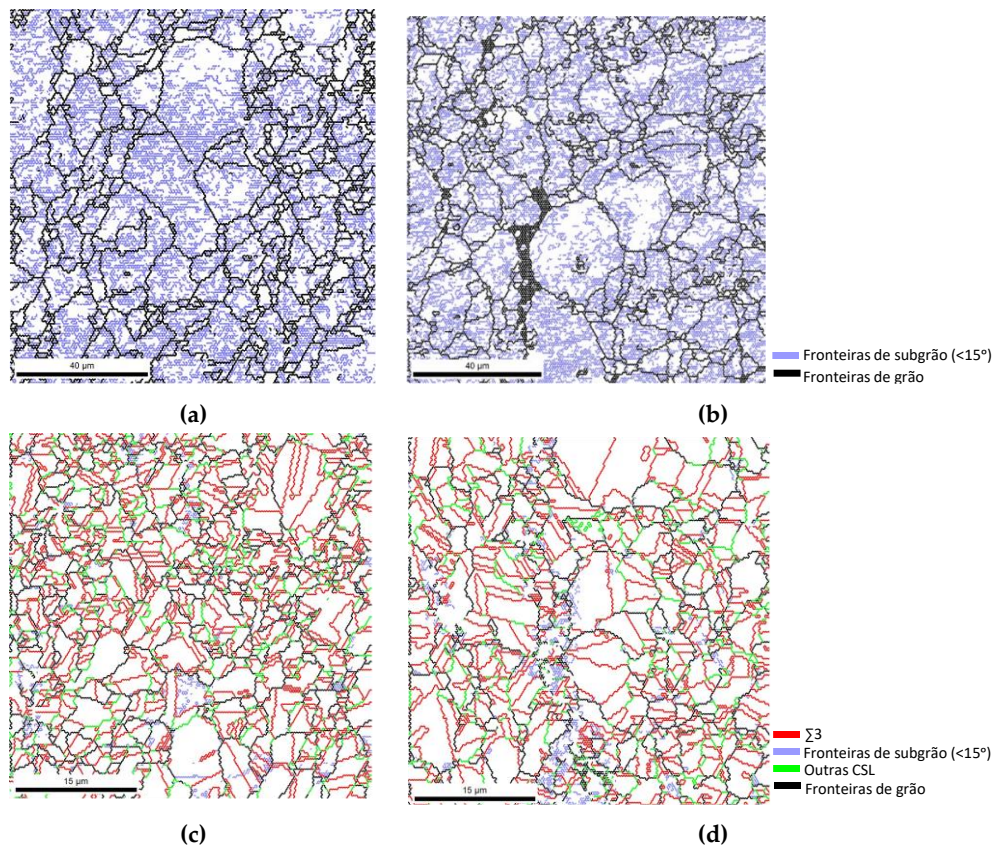


Figura 108- (a-d) Mapas com diferentes fronteiras de grão da amostras de (a) Al US, (b) Al/CNTs US, (c) Cu US e (d) Cu/CNTs US.

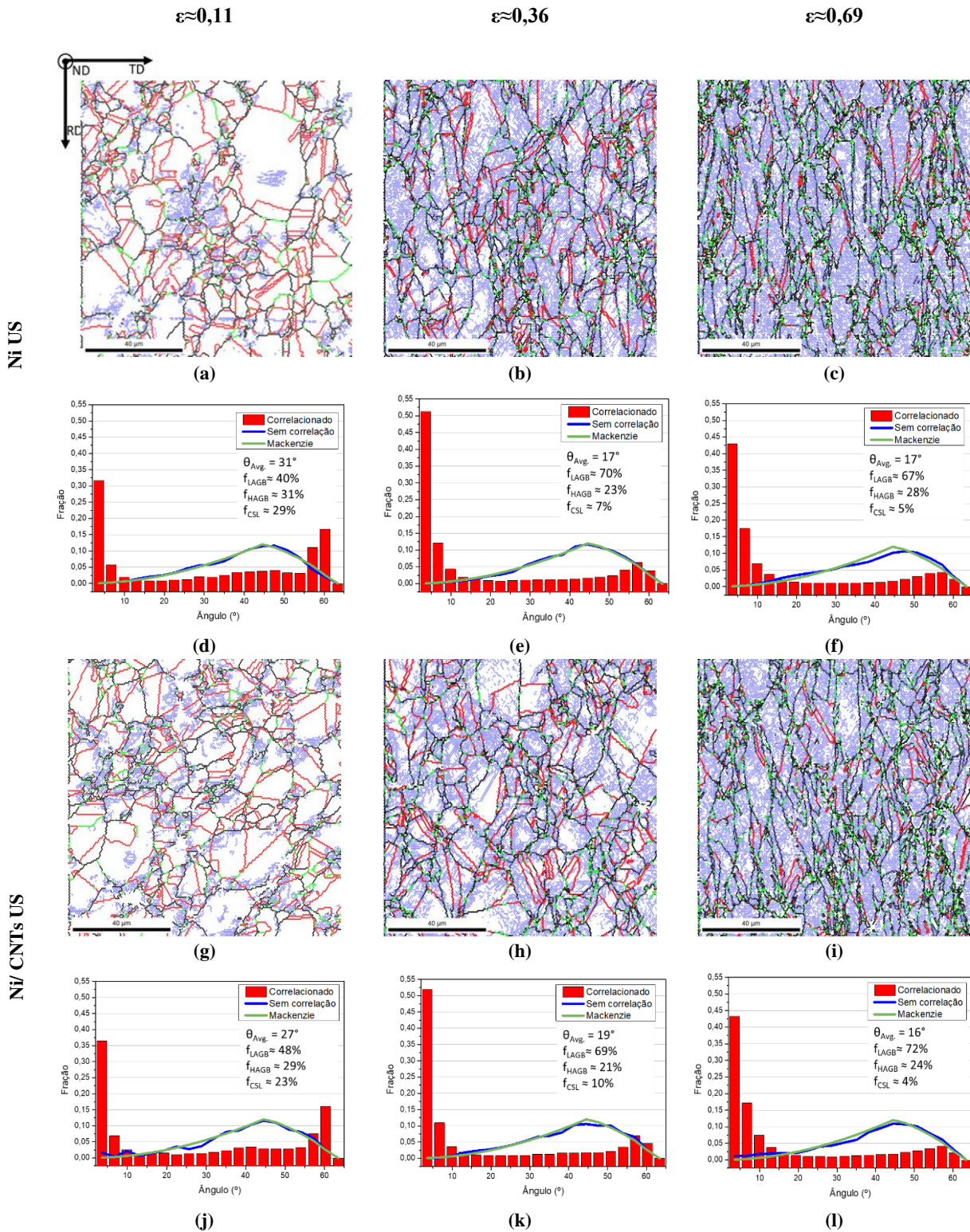


Figura 109 - (a, b, c, g, h, i) Mapas com diferentes fronteiras de grão e (d, e, f, j, k, l) distribuição do ângulo de desorientação de grãos, nas amostras (a-f) Ni US e (g-l) Ni/CNTs US com deformações de (a, b, g, j) 0,11, (b, e, h, k) 0,36 e (c, f, i, l) 0,69. As diferentes fronteiras de grão apresentadas são as de grande (a preto) e pequeno ângulo (a roxo), assim como as $\Sigma 3$ (a vermelho) e as restantes CSL (a verde). Nos gráficos, a linha azul corresponde à distribuição do ângulo de desorientação e a linha verde à distribuição de Mackenzie.

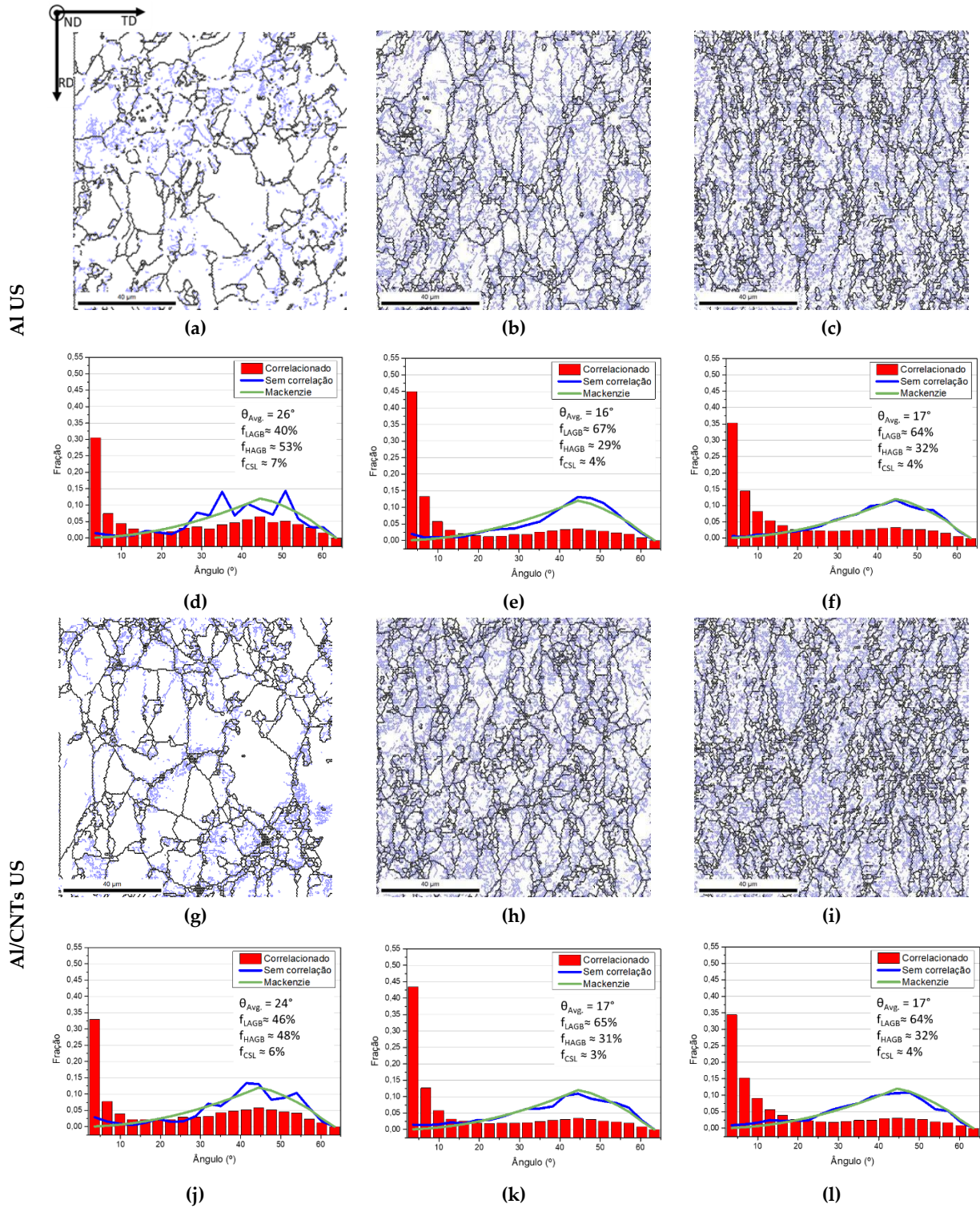


Figura 110 - (a, b, c, g, h, i) Mapas com diferentes fronteiras de grão e (d, e, f, j, k, l) gráficos do distribuição do ângulo de desorientação de grãos, nas amostras (a-f) Al US e (g-l) Al/CNTs US com deformações de (a, b, g, j) 0,11, (b, e, h, k) 0,36 e (c, f, i, l) 0,69. As diferentes fronteiras de grão apresentadas são as de grande (a preto) e pequeno ângulo (a roxo), assim como as $\Sigma 3$ (a vermelho) e as restantes CSL (a verde). Nos gráficos, a linha azul corresponde à distribuição de desorientação e a linha verde à distribuição de Mackenzie.

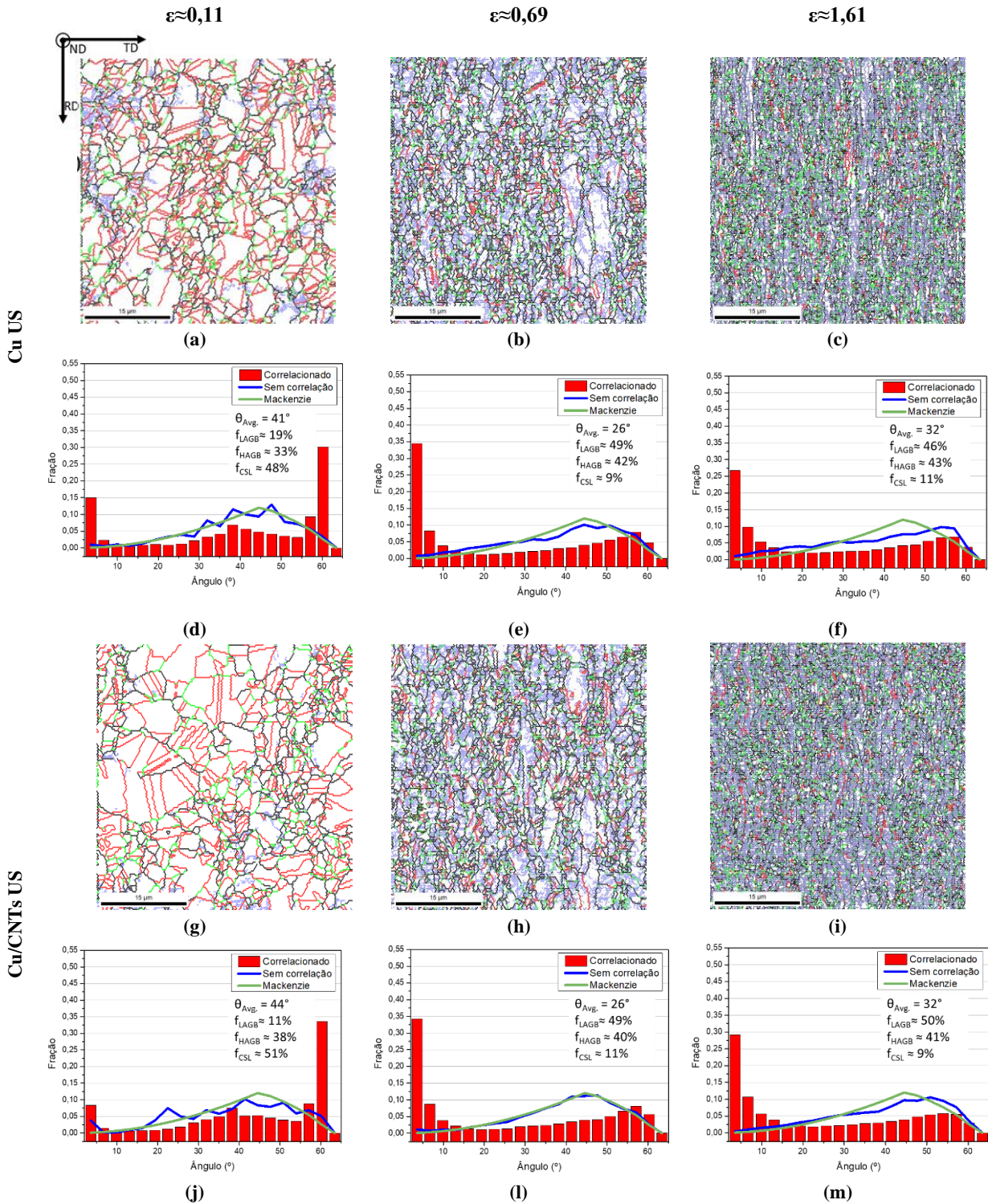


Figura 111- (a-c; g-i) Mapas com diferentes fronteiras de grão e (d-f;j-m) distribuição do ângulo de desorientação de grãos, nas amostras (a-f) Cu US e (j-m) Cu/CNTs US com deformações de 0,11, 0,69 e 1,61. As diferentes fronteiras de grão apresentadas são as de grande (a preto) e pequeno ângulo (a roxo), assim como as $\Sigma 3$ (a vermelho) e as restantes CSL (a verde). Nos gráficos, a linha azul corresponde à distribuição de desorientação e linha verde à distribuição de Mackenzie.

A Figura 112 mostra os mapas de tamanho de grão das amostras de Ni e de Ni/CNTs, laminadas a frio com deformações de 0,36 e 0,69. Esta figura mostra que os grão ficam alongados na direção de laminação com o decorrer do processo de

deformação, sendo os mesmos resultados observados para a matriz de Al e Cu. Contudo, importa salientar que existiu uma diferença evidente entre os nanocompósitos e respectivas matrizes, já que todos os nanocompósitos apresentavam um comportamento mais frágil durante a laminagem, com um menor alongamento e a formação de fissuras para a mesma deformação que as respectivas matrizes. Isto pode ser explicado pelo facto de os nanocompósitos apresentarem maior resistência mecânica e se apresentarem mais encruados para a mesma deformação.

A distribuição dos tipos de fronteiras apresentada Figura 113 mostra que, para deformações menores, o LAGBs diminui tanto no Ni como no Ni/CNTs, e observa-se um aumento de CSL e HAGBs. Para os nanocompósitos, esta alteração é mais evidente. Com deformações superiores a 0,36, os valores são muito semelhantes para ambas as amostras.

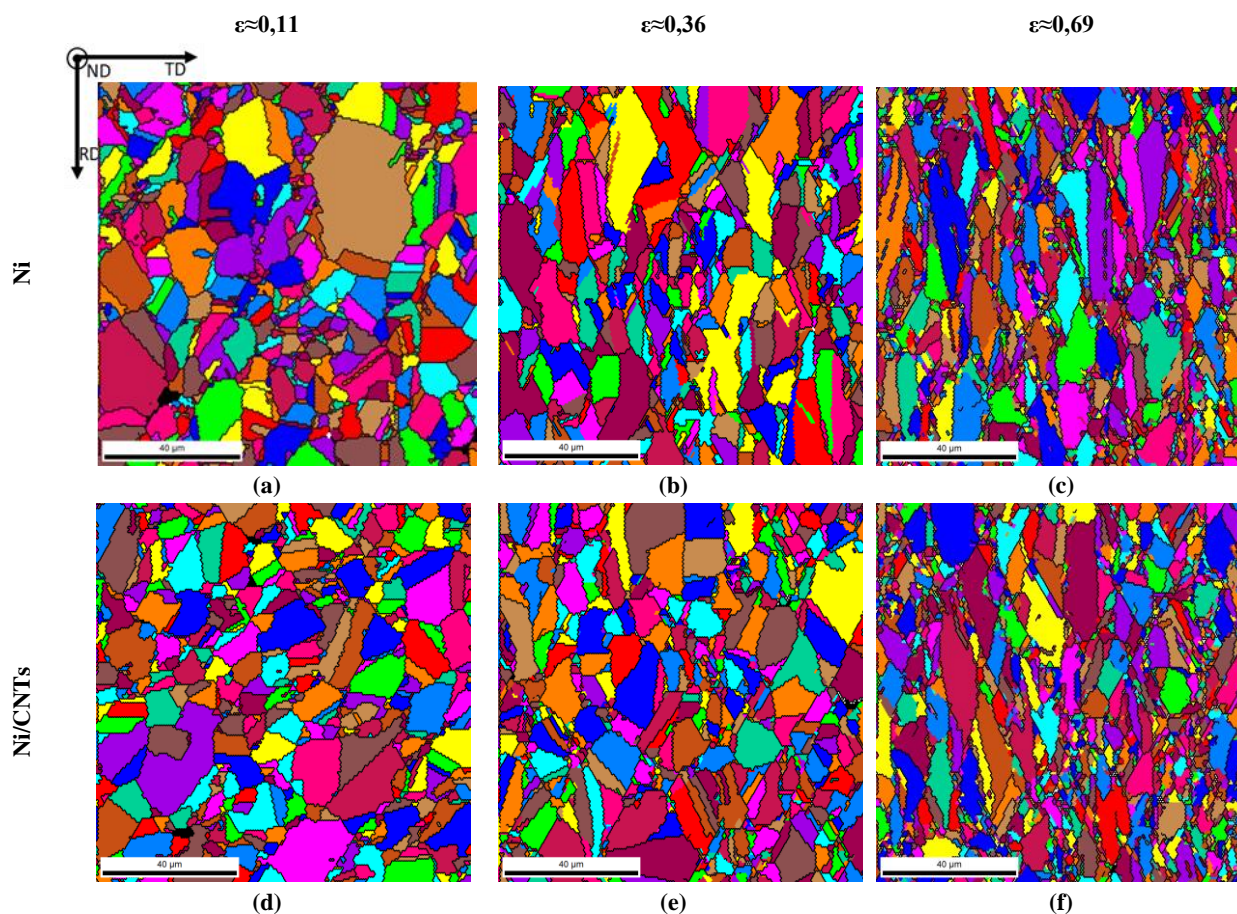


Figura 112– (a, b, c, d) Mapas de tamanho de grão das amostras de Ni e Ni/CNTs deformadas com taxas de 0,36 (redução de 30% por laminagem) e 0,69 (redução de 50% por laminagem).

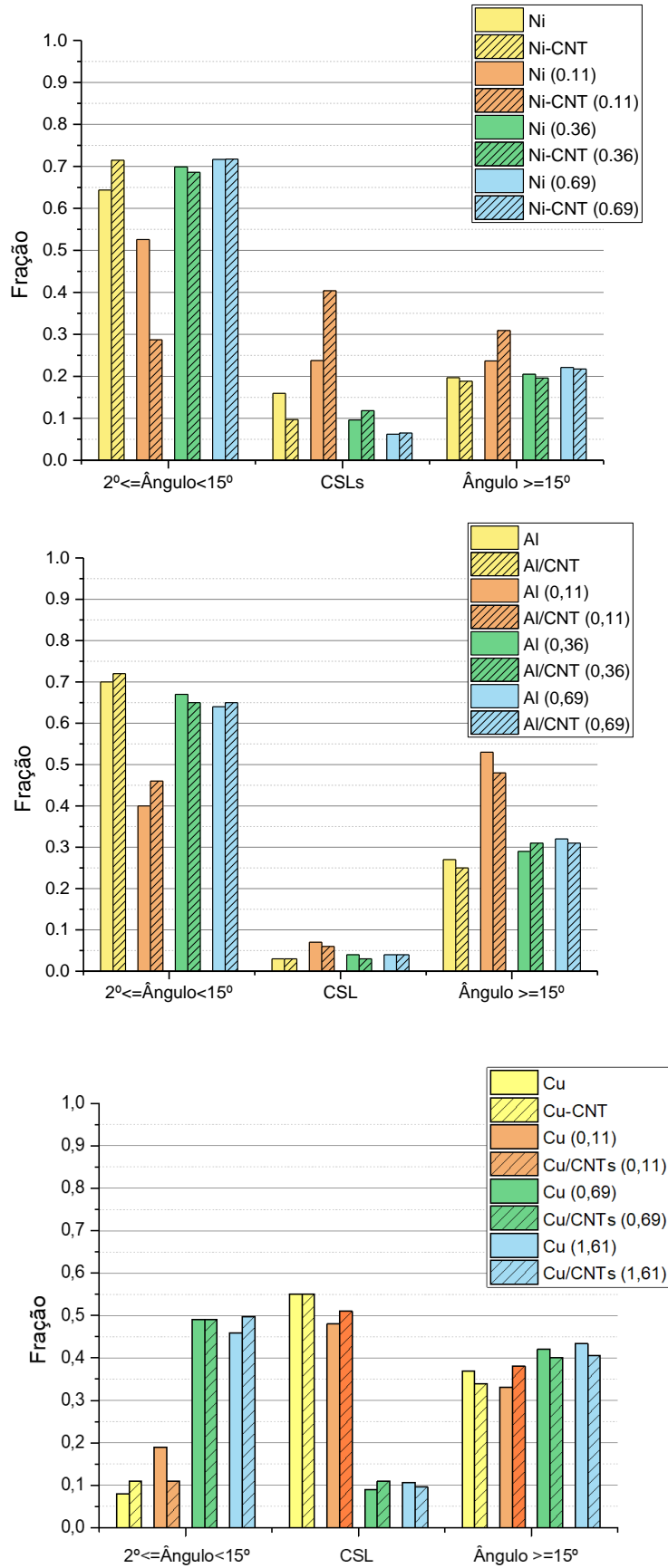


Figura 113 - Distribuição do carácter das fronteiras de grão (LAGBs, HAGBs e CSLs) das amostras como produzidas e laminadas até frio diferentes deformações.

Na Figura 114 mostra-se a evolução da dureza com a taxa de deformação. Há um claro aumento da dureza, com exceção dos nanocompósitos laminados a pequenas deformações. Neste caso, ocorre diminuição de dureza para deformações mais pequenas. Alguns autores já observaram este efeito e constataram que a presença dos CNTs na matriz poderá ter uma influência significativa [141,163,165]. Como se mostrará pela análise de EBSD apresentada mais à frente neste capítulo, a elevada densidade de deslocações observada na microestrutura do nanocompósito diminui no início da deformação em laminagem e isso pode contribuir para a diminuição da dureza das amostras. Além disso, para deformações mais elevadas observa-se que a dureza é mais baixa no nanocompósito do que na matriz de níquel.

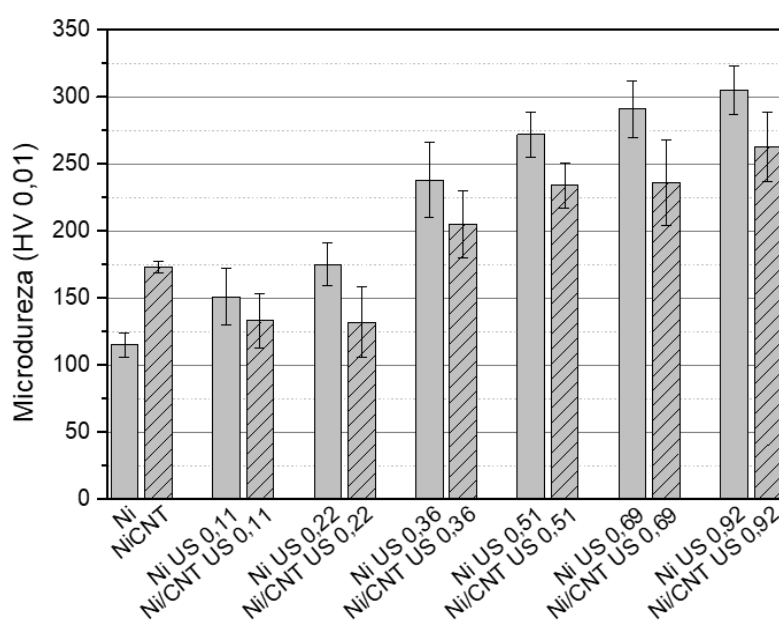


Figura 114 –Evolução dos valores de microdureza das amostras Ni e Ni/CNTs com a deformação.

Os resultados da matriz de Al (Figura 115) são semelhantes aos observados para a matriz de Ni. Para a deformação mais pequena ($\epsilon = 0,11$) observa-se uma diminuição de dureza dos nanocompósitos que poderá ser explicada devido à alteração microestrutural observada para essa deformação, ou seja, ao rearranjo com aniquilação de deslocações que conduziu à diminuição da sua densidade. Para deformação superiores, os valores de dureza são semelhantes para o Al e o Al/CNTs. O facto de não se detetarem diferenças significativas na dureza entre estas amostras poderá estar relacionada com o facto de ambas apresentarem frações de LAGB muito semelhantes, a que devem corresponder densidades de deslocações próximas.

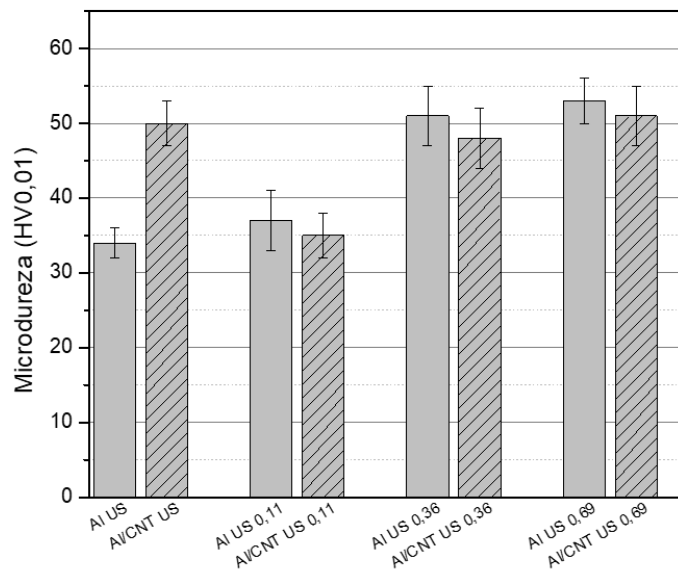


Figura 115 - Evolução dos valores de microdureza das amostras de Al e de Al/CNTs com a deformação aplicada.

No cobre não foi observada a diminuição de dureza para pequenas deformações, como se mostra na Figura 116. De facto, a dureza revela valores crescentes com o aumento da deformação confirmando os resultados da caracterização microestrutural, onde se observou um aumento da densidade de deslocações. Relativamente à diferença entre os valores do Cu e Cu/CNTs, para as maiores deformações, os nanocompósitos apresentam valores inferiores do que a matriz de cobre como foi observado para o Ni e Al.

Com o objetivo de tentar compreender os resultados de dureza e relacionar com a microestrutura, análises com mais detalhe foram realizadas tendo em consideração a densidade de deslocações e a evolução da textura. A Figura 117 mostra mapas de densidade de deslocações (GNDs) estimadas e a Figura 118 o seu valor médio para as amostras de Ni e Ni/CNTs sinterizadas e após laminagem a frio. Quando sujeitas a deformações de 0,11, observa-se a diminuição da densidade de deslocações na microestrutura das amostras. Estes resultados sugerem que ocorreu reorganização e aniquilação das deslocações existentes para ambas as amostras. No entanto, observa-se uma diminuição mais evidente para os nanocompósitos o que sugere que este comportamento foi mais significativo. Este comportamento pode ser justificado com o efeito de Bauschinger. Para deformações superiores, a densidade de deslocações aumenta de modo idêntico. A estabilização da densidade das GNDs para deformações mais elevadas é a esperada, uma vez que, tal como previsto pelo modelo de Ashby ocorre um crescimento muito pequeno de GNDs com o aumento da deformação [159].

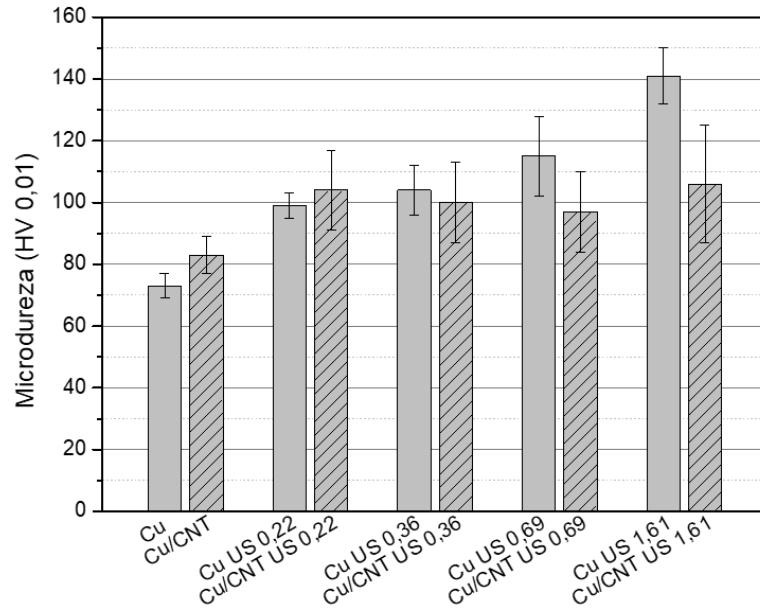


Figura 116 - Evolução dos valores de microdureza das amostras Cu e Cu/CNTs com a deformação aplicada.

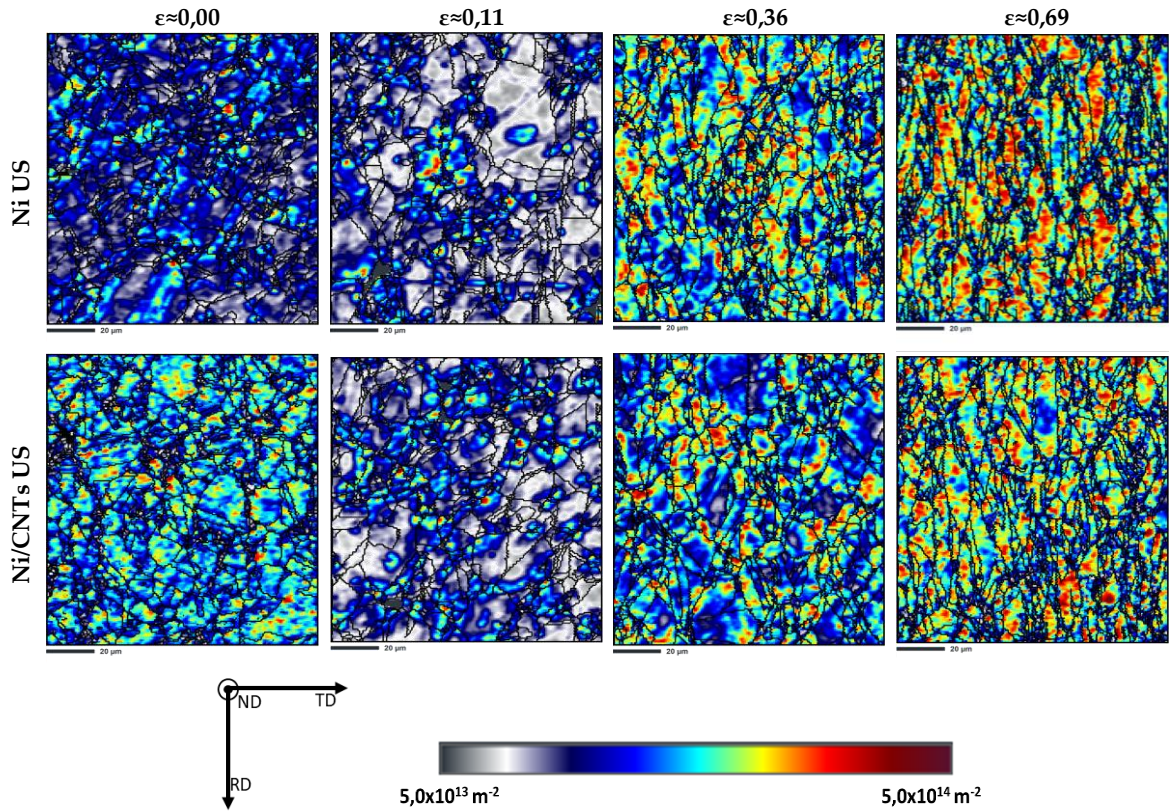


Figura 117- Mapas de densidade estimada de GNDs das amostras de Ni e Ni/CNTs US, como sinterizadas e laminadas a frio.

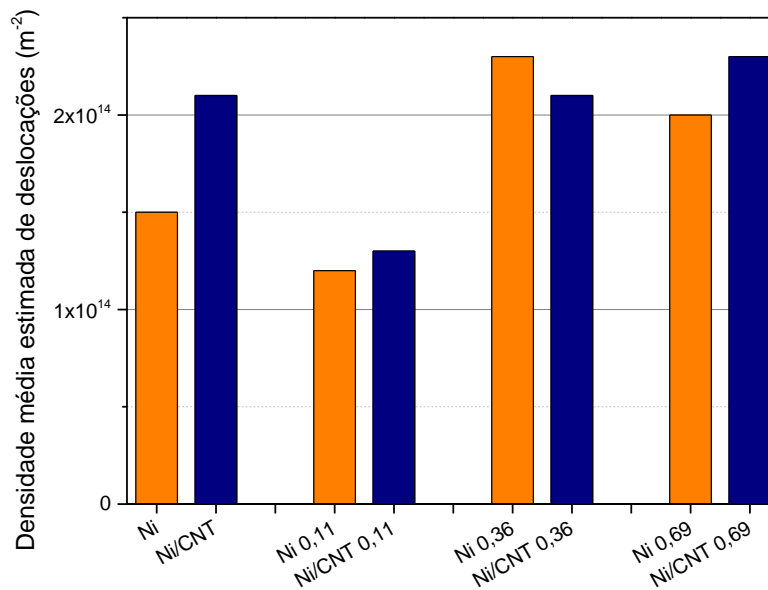


Figura 118 – Distribuição da densidade média estimada de GNDs obtidas por EBSD das amostras de Ni e Ni/CNTs.

A Figura 119 e a Figura 120 representam os mapas de GNDs estimadas e um gráfico com a sua distribuição para as amostras de Al e de Al/CNTs sinterizadas e após laminagem a frio. Estas imagens mostram as GNDs localizadas principalmente nas fronteiras de grão, assim como observado para as amostras de Ni e Ni/CNTs, indicando a diminuição da densidade de deslocações durante a deformação até $\epsilon = 0,11$. Os valores médios da densidade de deslocações estimadas são de $1,6 \times 10^{14}$ para $9,3 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$ na amostra Al e de $2,0 \times 10^{14}$ para $1,2 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ nos nanocompósitos, para esta deformação. Esta diminuição pode também ser atribuição ao efeito de Bauschinger. Para a deformação de 0,36, a densidade de deslocações no interior dos grãos aumenta. Esta evolução, embora aconteça em ambas as amostras, é mais evidente na matriz sem reforço. Nas amostras, Al e nanocompósitos, sujeitas a uma deformação de 0,69, a densidade de deslocações parece atingir a estagnação, à semelhança, do que foi observado para a matriz de Ni.

A Figura 121 representa os mapas das GNDs estimadas das amostras Cu e Cu/CNTs após sinterização e após laminagem a frio. Com o aumento da deformação, observa-se o aumento da densidade de deslocações, como se mostra na distribuição da Figura 122.

Em todas as matrizes foi contudo observada que a evolução da densidade de deslocações com o aumento de deformação segue a mesma evolução observada para a dureza.

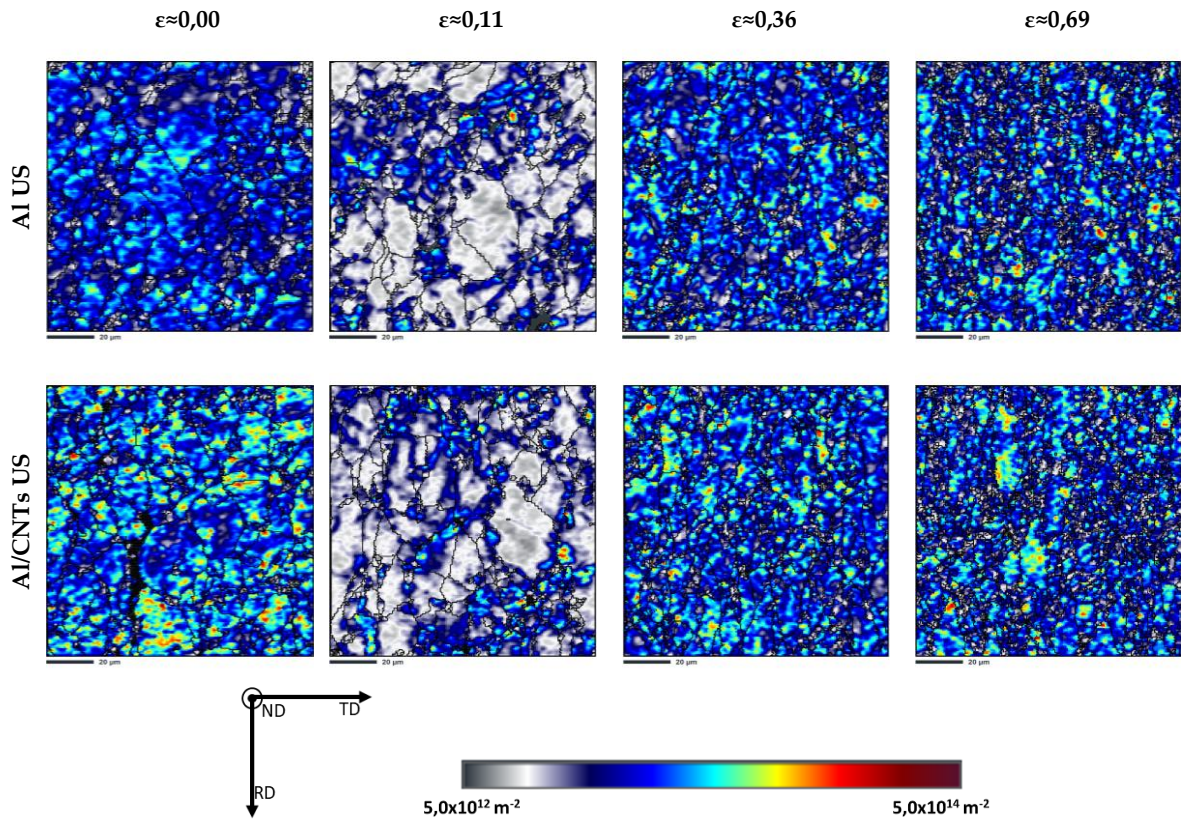


Figura 119- Mapas de densidade aproximada de GNDs das amostras de Al e Al/CNTs US, como sinterizadas e laminadas a frio.

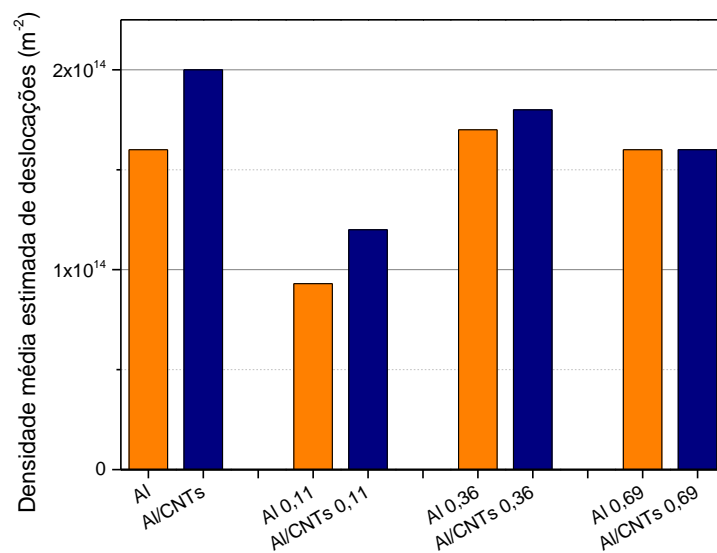


Figura 120 - Distribuição da densidade de GNDs média estimada obtidas por EBSD das amostras de Al e Al/CNTs.

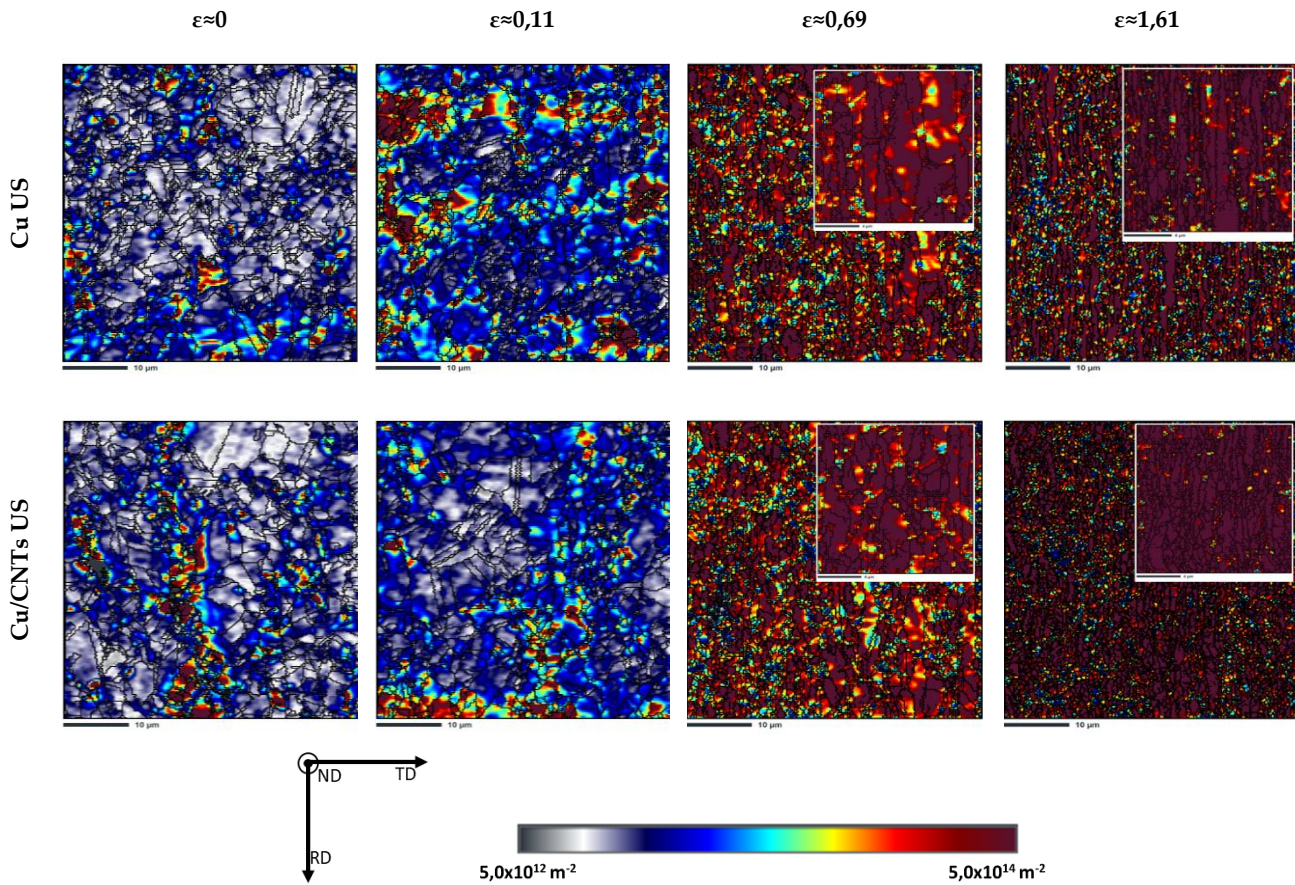


Figura 121- Mapas de densidade estimada de GNDs das amostras de Cu e Cu/CNTs US, como sinterizadas e laminadas a frio.

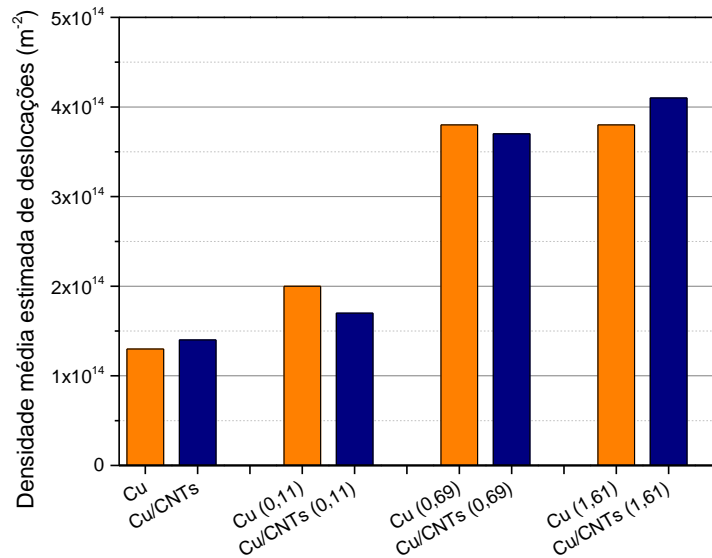


Figura 122 - Distribuição da densidade média estimada de GNDs obtidas por EBSD das amostras de Cu e Cu/CNTs.

Para a evolução da textura, a orientação inicial e a composição química são parâmetros importantes. Nas amostras em estudo, a orientação inicial como referido para os nanocompósitos de Ni/CNT e Al/CNT são diferentes, como

mencionado, e apesar da composição química das matrizes ser a mesma, os nanocompósitos apresentam CNTs e no caso do Ni/CNT poucas partículas de Ni₃C e no caso do Al/CNT, partículas de Al₄C₃. Neste contexto, a evolução da textura é crucial para avaliar a evolução da dureza com o aumento da deformação da laminagem. No sentido de perceber as diferenças nos valores de durezas dos nanocompósitos relativamente à matriz com o aumento da deformação e para deformações mais elevadas, a evolução da textura foi investigada através da análise de EBSD. As ODFs de Ni e Ni/CNTs para três valores de deformação (0,11, 0,36 e 0,69) estão apresentadas na Figura 123, para os ângulos de Euler $\varphi_2 = 0^\circ, 45^\circ$ e 65° ; os pontos de maior intensidade foram indexados de acordo com o trabalho de Bunge [193] (os pontos indexados de maior intensidade podem ser consultadas no Anexo A, Figura A. 1, Figura A. 2 e Figura A. 3) e as projeções do espaço de Euler apresentadas na Figura A. 4 do Anexo B. Na Figura 123 é também possível observar as PF referentes aos planos {111}. Para a deformação 0,11, as duas amostras são caracterizadas por uma orientação cristalográfica aleatória. No entanto, torna-se possível determinar algumas orientações com intensidade mais elevada. Para a matriz de Ni, a maior intensidade é evidente para os componentes de textura ideal como *Cube* e *Brass*, enquanto para o nanocompósito, o componente *Cube* possui uma fração de maior intensidade. Com o aumento da deformação para 0,36, a matriz de Ni desenvolveu componentes de textura compostos principalmente de *Copper* e *Goss* e começa-se a observar também outras texturas ideais de corte como *bb*, *A1* e *C* enquanto o nanocompósito exibiu principalmente as componentes de textura, *Copper* e *Taylor*. Para uma maior deformação (0,69), as figuras de pólos {111} mostraram componentes de textura dominantes. Nesta condição, estas figuras são semelhantes para as duas amostras. As componentes de textura que apresentam maior intensidade são o *Goss*, *Copper* e *Taylor* para ambas as amostras sendo *A* e *C* mais significativos para matriz de Ni e *Cube* para nanocompósitos. A amostra de Ni revela que a partir de 0,36, além dos componentes de textura de laminagem, também os componentes de textura de corte que são mais evidentes para 0,61. Alguns autores [160,194] revelam que para amostras laminadas a frio, é possível o desenvolvimento de textura de corte para processos de laminagem não homogênea devido à geometria de deformação e atrito entre os rolos e a amostra. As principais texturas de corte observadas em metais FCC consistem principalmente de orientações {001}<110>, {111}<112> e {111}<110>, que estão de acordo as observadas neste estudo. As diferenças na evolução da textura observadas entre a matriz de Ni e o nanocompositos podem

estar contribuir para as disparidades entre os valores de dureza com o aumento da deformação.

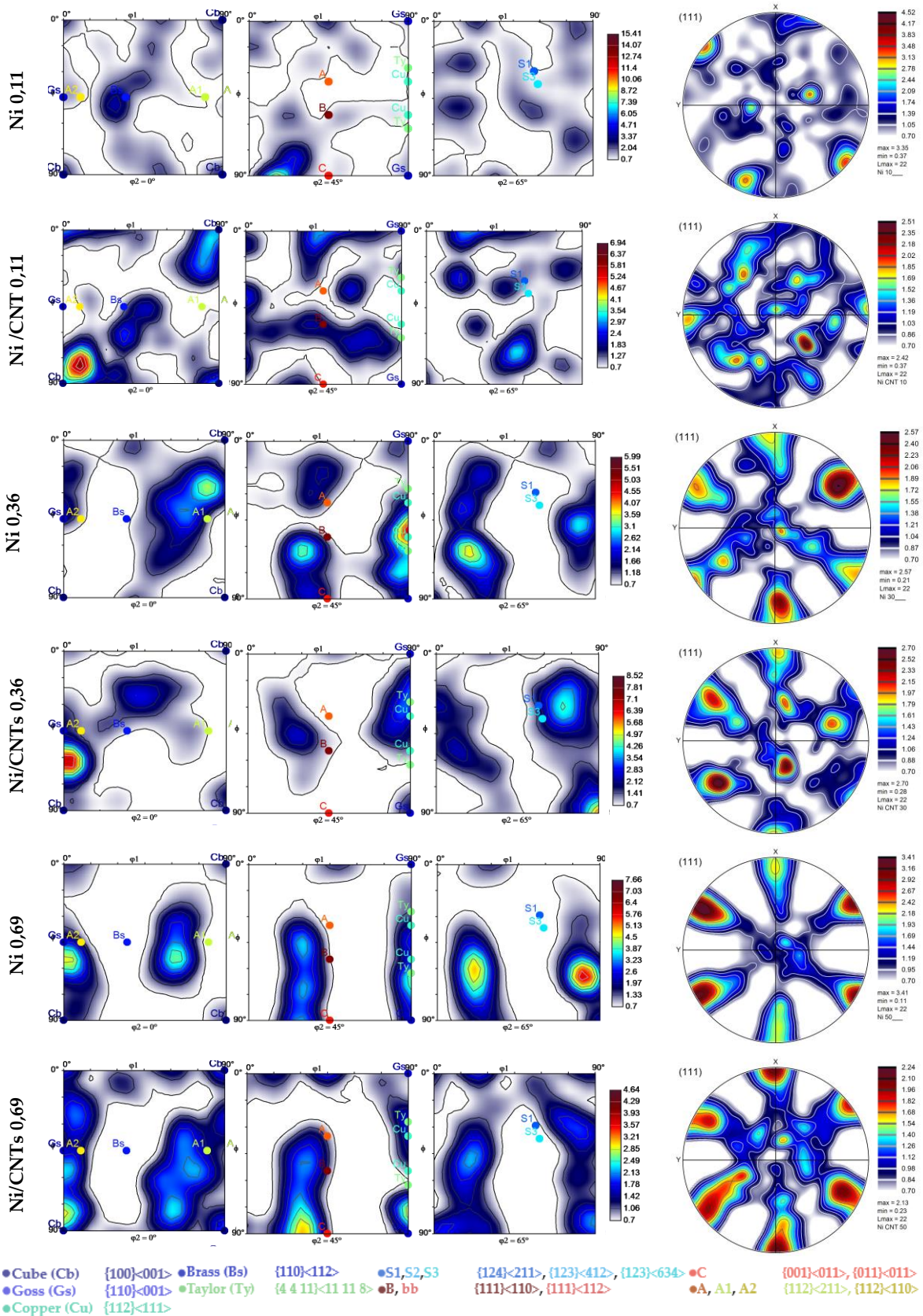


Figura 123- ODFs e PFs da secção (111) com as principais componentes de textura assinaladas, das amostras de Ni e Ni/CNTs deformadas com taxas de 0,11, 0,36 e 0,69.

A Figura 124 apresenta as principais ODFs e as PF, referentes ao plano (111), de Al e Al/CNTs.

A amostra Al deformada com $\epsilon=0,11$ apresenta como componente preferencial ideal o *Cube* e também o $\{111\}\langle 1\bar{1}0\rangle$ enquanto o nanocompósito apresenta o *Brass* e $\{231\}\langle 1\bar{1}1\rangle$ e $\{121\}\langle 1\bar{1}1\rangle$. Com o aumento da deformação para 0,36, aparece a componente *Copper* e *Taylor* como componentes de maior fração na amostra de Al, enquanto que o nanocompósito apresenta maioritariamente *Goss*, *A1* e $\{121\}\langle 1\bar{1}1\rangle$. Nas amostras deformadas com 0,69, as principais componentes de textura do Al *Copper* e *Taylor* diminuíram a fração e começou a aparecer os componentes de corte *A* e *B*. No respetivo nanocompósito, o principal componente observado foi *Goss* e *Brass*, com alguma intensidade nos componentes de corte *A2*, *A* e *C*. Contudo, podemos ver pela intensidade máxima de todas as PF que neste caso não se formam texturas intensas nas amostras e a diferença entre as PF não é visualmente tão evidente como no caso do níquel.

A Figura 125 apresenta as ODFs e a sua evolução durante a deformação do Cu e Cu/CNTs. No cobre, não se observou grandes alterações na orientação cristalográfica da matriz e do nanocompósito. A amostra de Cu deformada com $\epsilon=0,11$ apresenta uma orientação aleatória e nenhum componente apresenta destaque enquanto que o Cu/CNTs, com a mesma deformação apresenta destaque nos componentes *Goss*, *Brass*, *A2*, *Ab* e *B*. Para as amostras com 0,69 de deformação, as principais componentes são *Copper*, *Goss* e *Taylor* para o cobre, enquanto que o nanocompósito o componente com maior intensidade é o *Goss* seguido do *Copper*. Contudo, no cobre com 1,61 de deformação forma-se uma textura, com *Goss* e *A2* como componentes principais. *Goss* é um dos componentes característicos de laminagem nas estruturas CFC, podendo assumir-se que esta textura é proveniente da deformação por laminagem. Por outro lado, o nanocompósito, além dos componentes *Copper*, *Goss* e *Brass*. Além disso não apresenta uma PF com a mesma intensidade máxima que o cobre, indicando que apresenta uma textura menos intensa do que o cobre nas mesmas condições. À semelhança do que foi observado para o níquel, também no cobre são visíveis diferenças entre as PF das amostras de Cu e Cu/CNTs com maior deformação, em que o cobre mostra uma textura mais acentuada do que o seu nanocompósito.

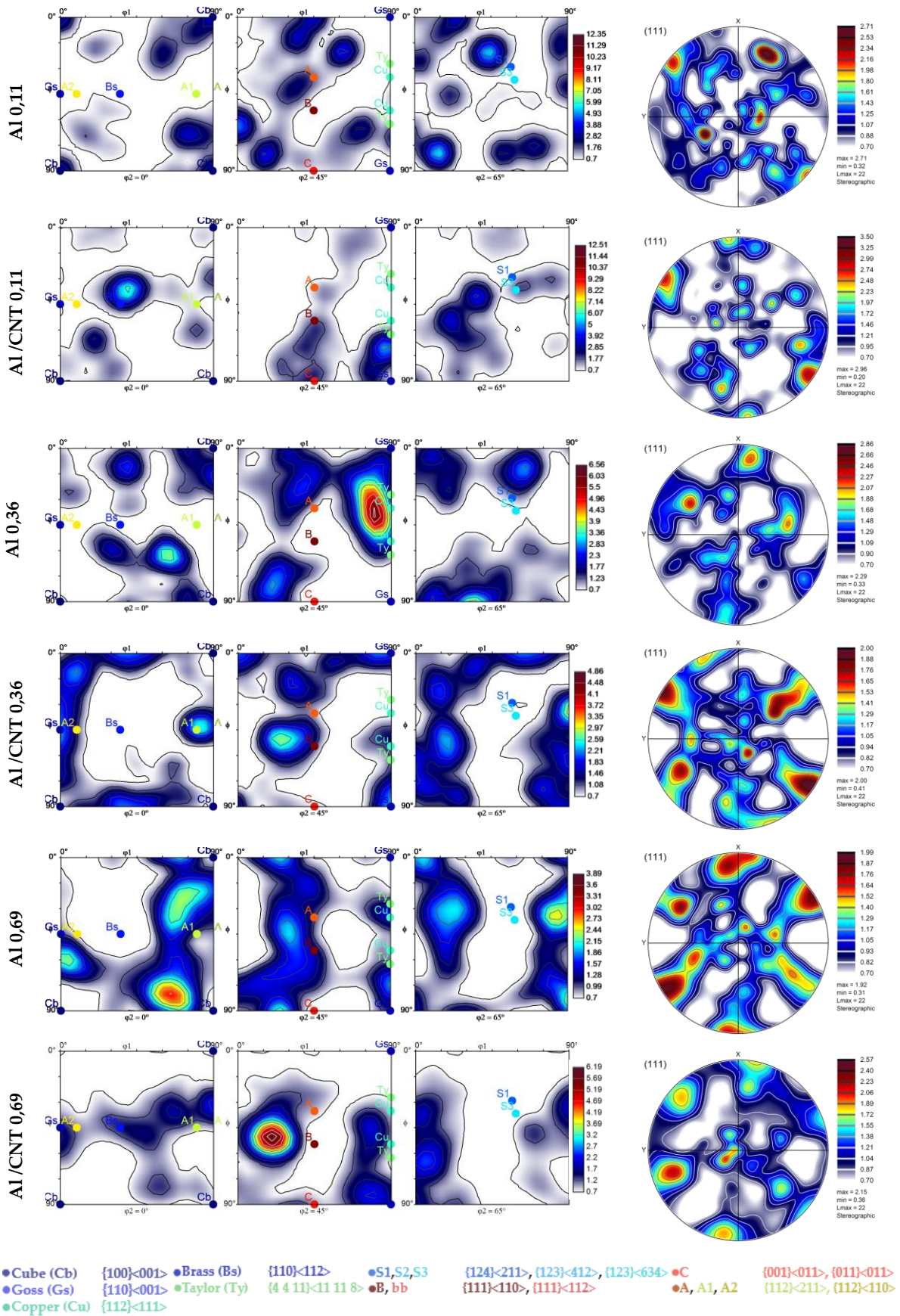


Figura 124 - ODFs e PFs da secção (111) com as principais componentes de textura assinaladas, das amostras de Al e Al/CNTs deformadas com taxas de 0,11, 0,36 e 0,69.

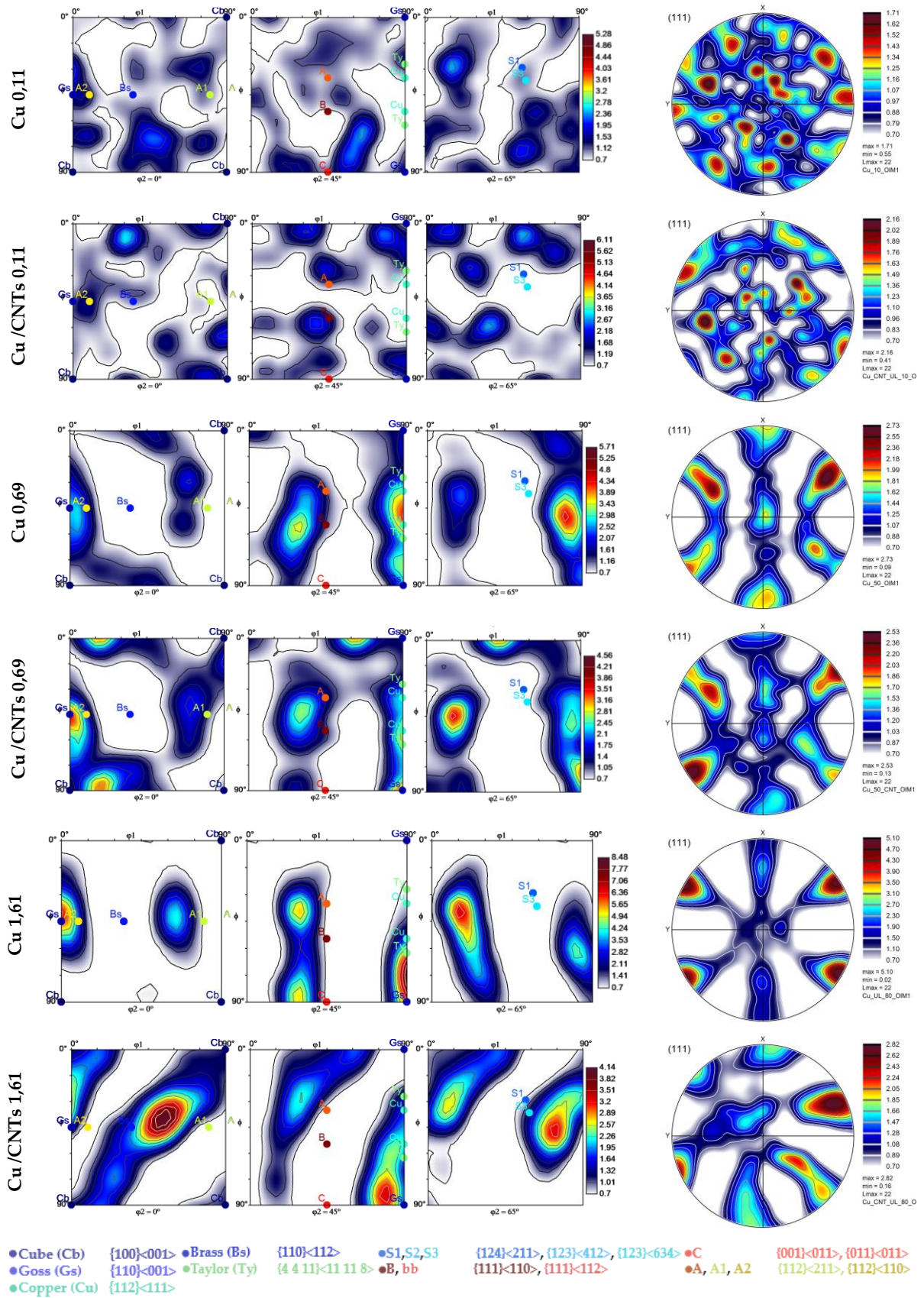


Figura 125- ODFs e PFs da secção (111) com as principais componentes de textura assinaladas, das amostras de Cu e Cu/CNTs com deformações de 0,11, 0,69 e 1,61.

CAPÍTULO 9.

CONCLUSÕES

No presente trabalho, os mecanismos de reforço presentes em nanocompósitos de matriz metálica - alumínio, níquel e cobre - reforçados por CNTs foram estudados em detalhe. Além disso, foi investigado o comportamento à deformação destes nanocompósitos. Nesse sentido, os principais objetivos definidos inicialmente foram atingidos.

Para alcançar estes objetivos, os nanocompósitos reforçados por CNTs foram produzidos por pulverometalurgia, com recurso à dispersão e mistura dos pós por ultrassonicação e à combinação da ultrassonicação com a moagem de bolas. Este último procedimento, recorrendo à combinação de técnicas de dispersão, mostrou ter algumas limitações na dispersão de CNTs. A ultrassonicação, por outro lado, revelou-se um procedimento eficaz, conduzindo a um compromisso equilibrado entre a dispersão dos aglomerados e os danos provocados na estrutura dos CNTs. Importa ainda salientar que é necessário utilizar condições específicas, adequadas a cada matriz metálica.

Os mecanismos de reforço avaliados foram a transferência de carga da matriz para o reforço, o endurecimento por tamanho de grão, o endurecimento pelo aumento de densidade de deslocações e o endurecimento por partículas de segunda fase. Cada um destes mecanismos foi analisado após sinterização dos vários nanocompósitos produzidos (Ni/CNTs, Al/CNTs e Cu/CNTs), através da combinação de várias técnicas avançadas de caracterização, nomeadamente microscopia ótica e eletrónica (de varrimento e transmissão) com foco na difração de elétrons retrodifundidos. Foi possível constatar que vários mecanismos atuam simultaneamente nos diferentes nanocompósitos estudados. Para avaliar o efeito de reforço nos nanocompósitos foram ainda realizados ensaios de microdureza, que revelaram o reforço de todas as matrizes, quando adicionados 1,00 %vol. de CNTs.

Nos nanocompósitos de matriz de níquel, os mecanismos de reforço mais relevantes foram a transferência de carga e o aumento de deslocações. Contudo, observaram-se também partículas de segunda fase (Ni_3C) que poderão ter contribuído para o reforço destes nanocompósitos, apesar de se apresentarem em pequeno número. Nos nanocompósitos de alumínio, os principais mecanismos de reforço foram a transferência de carga e o endurecimento por partículas de segunda fase (Al_4C_3), enquanto que os restantes não foram observados. Por fim, nos nanocompósitos de cobre, o principal mecanismo de reforço observado é a transferência de carga da matriz para o reforço, o que também evita a propagação de fissuras.

No estudo do comportamento à deformação, os nanocompósitos foram laminados a frio até deformações de 0,11 a 1,61. Estas amostras foram caracterizadas com recurso à microscopia eletrónica de varrimento com difração de elétrons retrodifundidos, que permite obter informação crucial sobre a microestrutura de deformação e textura das amostras.

Foi possível concluir que a evolução da microestrutura das amostras durante a deformação por laminagem depende do seu estado inicial. Uma vez que os CNTs influenciam a microestrutura após sinterização, afetam, conseqüentemente, o seu comportamento à deformação. Nos nanocompósitos de níquel e de alumínio, devido à presença de uma elevada densidade de deslocações após sinterização, a laminagem subsequente até à deformação de 0,11 conduz à reorganização e aniquilação de deslocações, atribuídas ao efeito de Bauschinger. Para deformações superiores, a densidade de deslocações aumenta gradualmente até atingir um ponto crítico a partir do qual esta densidade se mantém sensivelmente estável. Nos nanocompósitos de cobre, como não se observou uma densidade significativa de deslocações após sinterização, a deformação por laminagem conduziu ao aumento desta densidade. A deformação influenciou ainda a orientação cristalográfica das amostras, tendo-se observado algumas diferenças entre os nanocompósitos e os respectivos metais. Este efeito, revelado pela análise da textura das amostras, terá certamente influência nas propriedades mecânicas. A evolução da textura é afetada pela orientação cristalográfica inicial e uma vez que o reforço tem um efeito neste parâmetro durante a sinterização dos nanocompósitos, o comportamento à deformação é diferente.

BIBLIOGRAFIA

1. Kearney, A.L. Properties of cast aluminum alloys. In *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special- Purpose Materials*, ASM International: 1990; Vol. 2, pp. 152-177, doi: [10.31399/asm.hb.v02.9781627081627](https://doi.org/10.31399/asm.hb.v02.9781627081627).
2. Baradarani, B.; Raiszadeh, R. Precipitation hardening of cast Zr-containing A356 aluminium alloy. *Materials & Design* **2011**, *32*, 935-940, doi:[10.1016/j.matdes.2010.08.006](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.08.006).
3. Clyne, T.W.; Withers, P.J. *An Introduction to Metal Matrix Composites*; Cambridge University Press: 1995, doi: [10.1017/CBO9780511623080](https://doi.org/10.1017/CBO9780511623080).
4. Ye, H.Z.; Liu, X.Y. Review of recent studies in magnesium matrix composites. *Journal of Materials Science* **2004**, *39*, 6153-6171, doi:[10.1023/b:jmsc.0000043583.47148.31](https://doi.org/10.1023/b:jmsc.0000043583.47148.31).
5. Fridlyander, J. *Metal Matrix Composites*; Springer Netherlands: 1995; Vol. 3, ISBN 9401045526.
6. Carneiro, Í.; Simões, S. Strengthening Mechanisms in Carbon Nanotubes Reinforced Metal Matrix Composites: A Review. *Metals* **2021**, *11*, doi: [10.3390/met11101613](https://doi.org/10.3390/met11101613).
7. Carneiro, Í.; Viana, F.; Vieira, F.M.; Fernandes, V.J.; Simões, S. EBSD Analysis of Metal Matrix Nanocomposite Microstructure Produced by Powder Metallurgy. *Nanomaterials* **2019**, *9*, doi:[10.3390/nano9060878](https://doi.org/10.3390/nano9060878).
8. Carneiro, Í.; Viana, F.; Vieira, M.F.; Valdemar Fernandes, J.; Simões, S. Characterization of Ni–CNTs Nanocomposites Produced by Ball-Milling. *Metals* **2020**, *10*, 2, doi:[10.3390/met10010002](https://doi.org/10.3390/met10010002).
9. Carneiro, Í.; Fernandes, J.V.; Simões, S. Investigation on the Strengthening Mechanisms of Nickel Matrix Nanocomposites. *Nanomaterials* **2021**, *11*, 1426, doi:[10.3390/nano11061426](https://doi.org/10.3390/nano11061426).
10. Carneiro, Í.; Fernandes, J.V.; Simões, S. Strengthening Mechanisms of Aluminum Matrix Nanocomposites Reinforced with CNTs Produced by Powder Metallurgy. *Metals* **2021**, *11*, doi: [10.3390/met11111711](https://doi.org/10.3390/met11111711)
11. Xu, C.L.; Wei, B.Q.; Ma, R.Z.; Liang, J.; Ma, X.K.; Wu, D.H. Fabrication of aluminum–carbon nanotube composites and their electrical properties. *Carbon* **1999**, *37*, 855-858, doi: [10.1016/S0008-6223\(98\)00285-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00285-1).
12. Zhong, R.; Cong, H.; Hou, P. Fabrication of nano-Al based composites reinforced by single-walled carbon nanotubes. *Carbon* **2003**, *41*, 848-851, doi: [10.1016/S0008-6223\(02\)00427-X](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00427-X).
13. Laha, T.; Agarwal, A.; McKechnie, T.; Seal, S. Synthesis and characterization of plasma spray formed carbon nanotube reinforced aluminum composite. *Materials Science and Engineering: A* **2004**, *381*, 249-258, doi: [10.1016/j.msea.2004.04.014](https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.04.014).
14. Noguchi, T.; Magario, A.; Fukazawa, S.; Shimizu, S.; Beppu, J.; Seki, M. Carbon nanotube/aluminium composites with uniform dispersion. *Materials Transactions* **2004**, *45*, 602-604, doi:[10.2320/matertrans.45.602](https://doi.org/10.2320/matertrans.45.602).
15. He, C.; Zhao, N.; Shi, C.; Du, X.; Li, J.; Li, H.; Cui, Q. An approach to obtaining homogeneously dispersed carbon nanotubes in Al powders for preparing

- reinforced Al-matrix composites. *Advanced Materials* **2007**, *19*, 1128-1132, doi:[10.1002/adma.200601381](https://doi.org/10.1002/adma.200601381).
16. Chunfeng, D.; Zhang, X.; Yanxia, M.; Dezun, W. Fabrication of aluminum matrix composite reinforced with carbon nanotubes. *Rare Metals* **2007**, *26*, 450-455, doi:[10.1016/S1001-0521\(07\)60244-7](https://doi.org/10.1016/S1001-0521(07)60244-7).
 17. Zhou, S.-m.; Zhang, X.-b.; Ding, Z.-p.; Min, C.-y.; Xu, G.-l.; Zhu, W.-m. Fabrication and tribological properties of carbon nanotubes reinforced Al composites prepared by pressureless infiltration technique. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2007**, *38*, 301-306, doi:[10.1016/j.compositesa.2006.04.004](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2006.04.004).
 18. Deng, C.; Zhang, X.; Wang, D.; Lin, Q.; Li, A. Preparation and characterization of carbon nanotubes/aluminum matrix composites. *Materials letters* **2007**, *61*, 1725-1728, doi:[10.1016/j.matlet.2006.07.119](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.07.119).
 19. Deng, C.F.; Wang, D.Z.; Zhang, X.X.; Li, A.B. Processing and properties of carbon nanotubes reinforced aluminum composites. *Materials Science and Engineering: A* **2007**, *444*, 138-145, doi:[10.1016/j.msea.2006.08.057](https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.08.057).
 20. Esawi, A.M.K.; El Borady, M.A. Carbon nanotube-reinforced aluminium strips. *Composites Science and Technology* **2008**, *68*, 486-492, doi:[10.1016/j.compscitech.2007.06.030](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.06.030).
 21. Choi, H.J.; Kwon, G.B.; Lee, G.Y.; Bae, D.H. Reinforcement with carbon nanotubes in aluminum matrix composites. *Scripta Materialia* **2008**, *59*, 360-363, doi: [10.1016/j.scriptamat.2008.04.006](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.04.006).
 22. Tokunaga, T.; Kaneko, K.; Horita, Z. Production of aluminum-matrix carbon nanotube composite using high pressure torsion. *Materials Science and Engineering: A* **2008**, *490*, 300-304, doi: [10.1016/j.msea.2008.02.022](https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.02.022).
 23. Lim, D.K.; Shibayanagi, T.; Gerlich, A.P. Synthesis of multi-walled CNT reinforced aluminium alloy composite via friction stir processing. *Materials Science and Engineering: A* **2009**, *507*, 194-199, doi: [10.1016/j.msea.2008.11.067](https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.11.067).
 24. Kim, K.T.; Lee, K.H.; Cha, S.I.; Mo, C.-B.; Hong, S.H. Characterization of Carbon Nanotubes/Cu Nanocomposites Processed by Using Nano-sized Cu Powders. *MRS Proceedings* **2004**, *821*, P3.25, doi:[10.1557/PROC-821-P3.25](https://doi.org/10.1557/PROC-821-P3.25).
 25. Kim, K.T.; Cha, S.I.; Hong, S.H.; Hong, S.H. Microstructures and tensile behavior of carbon nanotube reinforced Cu matrix nanocomposites. *Materials Science and Engineering: A* **2006**, *430*, 27-33, doi:[10.1016/j.msea.2006.04.085](https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.04.085).
 26. Li, Y.-H.; Houston, W.; Zhao, Y.; Zhu, Y.Q. Cu/single-walled carbon nanotube laminate composites fabricated by cold rolling and annealing. *Nanotechnology* **2007**, *18*, 205607, doi: [10.1088/0957-4484/18/20/205607](https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/20/205607).
 27. Kim, K.T.; Cha, S.I.; Hong, S.H. Hardness and wear resistance of carbon nanotube reinforced Cu matrix nanocomposites. *Materials Science and Engineering: A* **2007**, *449*, 46-50, doi:[10.1016/j.msea.2006.02.310](https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.02.310).
 28. Yang, Y.; Wang, Y.; Ren, Y.; He, C.; Deng, J.; Nan, J.; Chen, J.; Zuo, L. Single-walled carbon nanotube-reinforced copper composite coatings prepared by

-
- electrodeposition under ultrasonic field. *Materials Letters* **2008**, *62*, 47-50, doi:[10.1016/j.matlet.2007.04.086](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.04.086).
29. Kim, H.N.; Chang, S.N.; Kim, D.K. Enhanced microhardness of nanocrystalline carbon nanotube-reinforced Cu composite using planar shock-wave compaction. *Scripta Materialia* **2009**, *61*, 871-874, doi:[10.1016/j.scriptamat.2009.07.017](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.07.017).
 30. Li, H.; Misra, A.; Horita, Z.; Koch, C.C.; Mara, N.A.; Dickerson, P.O.; Zhu, Y. Strong and ductile nanostructured Cu-carbon nanotube composite. *Applied Physics Letters* **2009**, *95*, 071907, doi:[10.1063/1.3211921](https://doi.org/10.1063/1.3211921).
 31. Chen, X.-h.; Zhang, G.; Chen, C.-s.; Zhou, L.; Li, S.; Li, X. Carbon nanotube composite deposits with high hardness and high wear resistance. *Advanced Engineering Materials* **2003**, *5*, 514-518, doi:[10.1002/adem.200300348](https://doi.org/10.1002/adem.200300348).
 32. Chen, W.; Tu, J.; Xu, Z.; Chen, W.; Zhang, X.; Cheng, D. Tribological properties of Ni-P-multi-walled carbon nanotubes electroless composite coating. *Materials Letters* **2003**, *57*, 1256-1260, doi:[10.1016/S0167-577X\(02\)00968-0](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00968-0).
 33. Wang, L.Y.; Tu, J.; Chen, W.; Wang, Y.; Liu, X.; Olk, C.; Cheng, D.; Zhang, X. Friction and wear behavior of electroless Ni-based CNT composite coatings. *Wear* **2003**, *254*, 1289-1293, doi:[10.1016/S0043-1648\(03\)00171-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(03)00171-6).
 34. Yang, Z.; Xu, H.; Li, M.-K.; Shi, Y.-L.; Huang, Y.; Li, H.-L. Preparation and properties of Ni/P/single-walled carbon nanotubes composite coatings by means of electroless plating. *Thin solid films* **2004**, *466*, 86-91, doi:[10.1016/j.tsf.2004.02.016](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.02.016).
 35. Shen, G.-R.; Cheng, Y.-T.; Tsai, L.-N. Synthesis and characterization of Ni-P-CNT's nanocomposite film for MEMS applications. *IEEE Transactions on Nanotechnology* **2005**, *4*, 539-547, doi:[10.1109/TNANO.2005.851397](https://doi.org/10.1109/TNANO.2005.851397).
 36. Yang, Z.; Xu, H.; Shi, Y.-L.; Li, M.-K.; Huang, Y.; Li, H.-L. The fabrication and corrosion behavior of electroless Ni-P-carbon nanotube composite coatings. *Materials Research Bulletin* **2005**, *40*, 1001-1009, doi:[10.1016/j.materresbull.2005.02.015](https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.02.015).
 37. Chen, C.-s.; Chen, X.-h.; Li, W.-h.; Xu, L.-s.; Yi, B. Effect of multi-walled carbon nanotubes as reinforced fibres on tribological behaviour of Ni-P electroless coatings. *Diamond and related materials* **2006**, *15*, 151-156, doi:[10.1016/j.diamond.2005.09.004](https://doi.org/10.1016/j.diamond.2005.09.004).
 38. Sun, Y.; Sun, J.; Liu, M.; Chen, Q. Mechanical strength of carbon nanotube-nickel nanocomposites. *Nanotechnology* **2007**, *18*, 505704, doi:[10.1088/0957-4484/18/50/505704](https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/50/505704).
 39. Dai, P.-Q.; Xu, W.-C.; Huang, Q.-Y. Mechanical properties and microstructure of nanocrystalline nickel-carbon nanotube composites produced by electrodeposition. *Materials Science and Engineering: A* **2008**, *483*, 172-174, doi:[10.1016/j.msea.2006.09.152](https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.09.152).
 40. Dong, S.; Tu, J.; Zhang, X. An investigation of the sliding wear behavior of Cu-matrix composite reinforced by carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering: A* **2001**, *313*, 83-87, doi:[10.1016/S0921-5093\(01\)00963-7](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)00963-7).

41. Tu, J.P.; Yang, Y.Z.; Wang, L.Y.; Ma, X.C.; Zhang, X.B. Tribological properties of carbon-nanotube-reinforced copper composites. *Tribology Letters* **2001**, *10*, 225-228, doi:[10.1023/A:1016662114589](https://doi.org/10.1023/A:1016662114589).
42. Goh, C.; Wei, J.; Lee, L.; Gupta, M. Simultaneous enhancement in strength and ductility by reinforcing magnesium with carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering: A* **2006**, *423*, 153-156, doi:[10.1016/j.msea.2005.10.071](https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.10.071).
43. Goh, C.; Wei, J.; Lee, L.; Gupta, M. Development of novel carbon nanotube reinforced magnesium nanocomposites using the powder metallurgy technique. *Nanotechnology* **2005**, *17*, 7, doi:[10.1088/0957-4484/17/1/002](https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/1/002).
44. Kondoh, K.; Threrujirapapong, T.; Imai, H.; Umeda, J.; Fugetsu, B. Characteristics of powder metallurgy pure titanium matrix composite reinforced with multi-wall carbon nanotubes. *Composites Science and Technology* **2009**, *69*, 1077-1081, doi:[10.1016/j.compscitech.2009.01.026](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.01.026).
45. Xue, F.; Jiehe, S.; Yan, F.; Wei, C. Preparation and elevated temperature compressive properties of multi-walled carbon nanotube reinforced Ti composites. *Materials Science and Engineering: A* **2010**, *527*, 1586-1589, doi:[10.1016/j.msea.2009.12.003](https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.12.003).
46. Li, S.; Sun, B.; Imai, H.; Mimoto, T.; Kondoh, K. Powder metallurgy titanium metal matrix composites reinforced with carbon nanotubes and graphite. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2013**, *48*, 57-66, doi:[10.1016/j.compositesa.2012.12.005](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2012.12.005).
47. Munir, K.S.; Zheng, Y.; Zhang, D.; Lin, J.; Li, Y.; Wen, C. Improving the strengthening efficiency of carbon nanotubes in titanium metal matrix composites. *Materials Science and Engineering: A* **2017**, *696*, 10-25, doi:[10.1016/j.msea.2017.04.026](https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.04.026).
48. Cha, S.I.; Kim, K.T.; Arshad, S.N.; Mo, C.B.; Hong, S.H. Extraordinary strengthening effect of carbon nanotubes in metal-matrix nanocomposites processed by molecular-level mixing. *Advanced Materials* **2005**, *17*, 1377-1381, doi:[10.1002/adma.200401933](https://doi.org/10.1002/adma.200401933).
49. Kim, K.T.; Cha, S.I.; Gemming, T.; Eckert, J.; Hong, S.H. The role of interfacial oxygen atoms in the enhanced mechanical properties of carbon-nanotube-reinforced metal matrix nanocomposites. *Small* **2008**, *4*, 1936-1940, doi:[10.1002/smll.200701223](https://doi.org/10.1002/smll.200701223).
50. Li, H.; Misra, A.; Zhu, Y.; Horita, Z.; Koch, C.C.; Holesinger, T.G. Processing and characterization of nanostructured Cu-carbon nanotube composites. *Materials Science and Engineering: A* **2009**, *523*, 60-64, doi:[10.1016/j.msea.2009.05.031](https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.05.031).
51. Harris, P.J. Carbon nanotube composites. *International materials reviews* **2004**, *49*, 31-43, doi:[10.1179/095066004225010505](https://doi.org/10.1179/095066004225010505).
52. Kwon, H.; Estili, M.; Takagi, K.; Miyazaki, T.; Kawasaki, A. Combination of hot extrusion and spark plasma sintering for producing carbon nanotube reinforced aluminum matrix composites. *Carbon* **2009**, *47*, 570-577, doi:[10.1016/j.carbon.2008.10.041](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.10.041).

-
53. Choi, H.; Shin, J.; Min, B.; Park, J.; Bae, D. Reinforcing effects of carbon nanotubes in structural aluminum matrix nanocomposites. *Journal of Materials Research* **2009**, *24*, 2610-2616, doi:[10.1557/jmr.2009.0318](https://doi.org/10.1557/jmr.2009.0318).
 54. Pérez-Bustamante, R.; Gómez-Esparza, C.; Estrada-Guel, I.; Miki-Yoshida, M.; Licea-Jiménez, L.; Pérez-García, S.; Martínez-Sánchez, R. Microstructural and mechanical characterization of Al–MWCNT composites produced by mechanical milling. *Materials Science and Engineering: A* **2009**, *502*, 159-163, doi:[10.1016/j.msea.2008.10.047](https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.10.047).
 55. He, C.; Zhao, N.; Shi, C.; Song, S. Mechanical properties and microstructures of carbon nanotube-reinforced Al matrix composite fabricated by in situ chemical vapor deposition. *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, *487*, 258-262, doi:[10.1016/j.jallcom.2009.07.099](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.07.099).
 56. Sridhar, I.; Narayanan, K.R. Processing and characterization of MWCNT reinforced aluminum matrix composites. *Journal of materials science* **2009**, *44*, 1750-1756, doi:[10.1007/s10853-009-3290-5](https://doi.org/10.1007/s10853-009-3290-5).
 57. Esawi, A.M.; Morsi, K.; Sayed, A.; Gawad, A.A.; Borah, P. Fabrication and properties of dispersed carbon nanotube–aluminum composites. *Materials Science and Engineering: A* **2009**, *508*, 167-173, doi:[10.1016/j.msea.2009.01.002](https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.01.002).
 58. Paramsothy, M.; Hassan, S.; Srikanth, N.; Gupta, M. Adding carbon nanotubes and integrating with AA5052 aluminium alloy core to simultaneously enhance stiffness, strength and failure strain of AZ31 magnesium alloy. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2009**, *40*, 1490-1500, doi:[10.1016/j.compositesa.2009.06.007](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.06.007).
 59. Li, Q.; Viereckl, A.; Rottmair, C.A.; Singer, R.F. Improved processing of carbon nanotube/magnesium alloy composites. *Composites Science and Technology* **2009**, *69*, 1193-1199, doi:[10.1016/j.compscitech.2009.02.020](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.02.020).
 60. Daoush, W.M.; Lim, B.K.; Mo, C.B.; Nam, D.H.; Hong, S.H. Electrical and mechanical properties of carbon nanotube reinforced copper nanocomposites fabricated by electroless deposition process. *Materials Science and Engineering: A* **2009**, *513*, 247-253, doi:[10.1016/j.msea.2009.01.073](https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.01.073).
 61. Sun, Y.; Chen, Q. Diameter dependent strength of carbon nanotube reinforced composite. *Applied Physics Letters* **2009**, *95*, 021901, doi:[10.1063/1.3168520](https://doi.org/10.1063/1.3168520).
 62. Choi, H.J.; Shin, J.H.; Min, B.H.; Bae, D.H. Deformation behavior of Al–Si alloy based nanocomposites reinforced with carbon nanotubes. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2010**, *41*, 327-329, doi:[10.1016/j.compositesa.2009.10.013](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.10.013).
 63. Yang, K.; Yang, X.; Liu, E.; Shi, C.; Ma, L.; He, C.; Li, Q.; Li, J.; Zhao, N. High strain rate dynamic compressive properties and deformation behavior of Al matrix composite foams reinforced by in-situ grown carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering: A* **2018**, *729*, 487-495, doi:[10.1016/j.msea.2017.09.011](https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.09.011).
 64. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **1991**, *354*, 56, doi:[10.1038/354056a0](https://doi.org/10.1038/354056a0).

65. Simões, S.; Viana, F.; Vieira, M.F. Carbon Nanotubes and Their Nanocomposites. In *Nanomaterials and Nanocomposites: Zero- to Three-Dimensional Materials and Their Composites*, 1 ed.; Visakh P. M., Morlanes, M.J.M., Eds. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2016; doi: [10.1002/9783527683772.ch3](https://doi.org/10.1002/9783527683772.ch3).
66. Harris, P.J.F. Structure. In *Carbon Nanotube Science: Synthesis, Properties and Applications*, Harris, P.J.F., Ed. Cambridge University Press: Cambridge, 2009; doi: [10.1017/CBO9780511609701.006](https://doi.org/10.1017/CBO9780511609701.006).
67. Das, R.; Abd Hamid, S.B.; Ali, M.; Ramakrishna, S.; Yongzhi, W. Carbon Nanotubes Characterization by X-ray Powder Diffraction – A Review. *Current Nanoscience* **2015**, *11*, doi:[10.2174/1573413710666140818210043](https://doi.org/10.2174/1573413710666140818210043).
68. Jafari Eskandari, M.; Asadabad, M.A.; Tafrihi, R.; Emamalizadeh, M. Transmission electron microscopy characterization of different nanotubes. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry* **2017**, *47*, 197-201, doi:[10.1080/15533174.2015.1137317](https://doi.org/10.1080/15533174.2015.1137317).
69. Suárez, S.; Lasserre, F.; Prat, O.; Mücklich, F. Processing and interfacial reaction evaluation in MWCNT/Ni composites. *physica status solidi (a)* **2014**, *211*, 1555-1561, doi:[10.1002/pssa.201431018](https://doi.org/10.1002/pssa.201431018).
70. Che, B.D.; Nguyen, B.Q.; Nguyen, L.-T.T.; Nguyen, H.T.; Nguyen, V.Q.; Van Le, T.; Nguyen, N.H. The impact of different multi-walled carbon nanotubes on the X-band microwave absorption of their epoxy nanocomposites. *Chemistry Central Journal* **2015**, *9*, 10, doi:[10.1186/s13065-015-0087-2](https://doi.org/10.1186/s13065-015-0087-2).
71. Goyal, R.K. Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes. In *Nanomaterials and Nanocomposites: Synthesis, Properties, Characterization Techniques, and Applications*, Goyal, R.K., Ed. CRC Press: Boca Raton, 2017; doi: [10.1201/9781315153285](https://doi.org/10.1201/9781315153285).
72. S. Dresselhaus, M.; S. Dresselhaus, G.; Saito, R.; Jorio, A. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics Reports-review Section of Physics Letters* **2005**, *409*, 47-99, doi:[10.1016/j.physrep.2004.10.006](https://doi.org/10.1016/j.physrep.2004.10.006).
73. Xu, R.; Tan, Z.; Fan, G.; Ji, G.; Li, Z.; Guo, Q.; Li, Z.; Zhang, D. Microstructure-based modeling on structure-mechanical property relationships in carbon nanotube/aluminum composites. *International Journal of Plasticity* **2019**, *120*, 278-295, doi:[10.1016/j.ijplas.2019.05.006](https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2019.05.006).
74. Tjong, S.C. Recent progress in the development and properties of novel metal matrix nanocomposites reinforced with carbon nanotubes and graphene nanosheets. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2013**, *74*, 281-350, doi:[10.1016/j.mser.2013.08.001](https://doi.org/10.1016/j.mser.2013.08.001).
75. Azarniya, A.; Safavi, M.S.; Sovizi, S.; Azarniya, A.; Chen, B.; Madaah Hosseini, H.R.; Ramakrishna, S. Metallurgical Challenges in Carbon Nanotube-Reinforced Metal Matrix Nanocomposites. *Metals* **2017**, *7*, 384, doi:[10.3390/met7100384](https://doi.org/10.3390/met7100384).
76. Bakshi, S.R.; Keshri, A.K.; Singh, V.; Seal, S.; Agarwal, A. Interface in carbon nanotube reinforced aluminum silicon composites: Thermodynamic analysis

-
- and experimental verification. *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, 481, 207-213, doi:[10.1016/j.jallcom.2009.03.055](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.03.055).
77. Malaki, M.; Xu, W.; Kasar, A.K.; Menezes, P.L.; Dieringa, H.; Varma, R.S.; Gupta, M. Advanced Metal Matrix Nanocomposites. *Metals* **2019**, 9, 330, doi:[10.3390/met9030330](https://doi.org/10.3390/met9030330).
 78. Agarwal, A.; Bakshi, S.R.; Lahiri, D. *Carbon Nanotubes: Reinforced Metal Matrix Composites*; CRC Press: 2011; doi: [10.1201/b10281](https://doi.org/10.1201/b10281).
 79. Narasimhan, K.S. Powder Characterization. In *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Buschow, K.H.J., Cahn, R.W., Flemings, M.C., Ilshner, B., Kramer, E.J., Mahajan, S., Veysière, P., Eds. Elsevier: Oxford, 2001; [10.1016/B08-043152-6/01400-5](https://doi.org/10.1016/B08-043152-6/01400-5).
 80. Hu, B. 16. Particle Image Analysis. In *ASM Handbook - Powder Metallurgy (2015)*, Samal, P.K., Newkirk, J.W., Eds. ASM International: 2015; Vol. 7. ISBN 978-1-62708-087-3.
 81. Sutton, A.T.; Kriewall, C.S.; Leu, M.C.; Newkirk, J.W. Powder characterisation techniques and effects of powder characteristics on part properties in powder-bed fusion processes. *Virtual and Physical Prototyping* **2017**, 12, 3-29, doi:[10.1080/17452759.2016.1250605](https://doi.org/10.1080/17452759.2016.1250605).
 82. Luk, S.H. 12. Bulk Properties of Powders. In *ASM Handbook: Powder Metallurgy* Samal, P.K., Newkirk, J.W., Eds. ASM International: 2015; Vol. 7. ISBN 978-1-62708-087-3.
 83. Carvalho, O.; Buciumeanu, M.; Soares, D.; Silva, F.S.; Miranda, G. Evaluation of CNT Dispersion Methodology Effect on Mechanical Properties of an AlSi Composite. *Journal of Materials Engineering and Performance* **2015**, 24, 2535-2545, doi:[10.1007/s11665-015-1510-5](https://doi.org/10.1007/s11665-015-1510-5).
 84. Yamanaka, S.; Gonda, R.; Kawasaki, A.; Sakamoto, H.; Mekuchi, Y.; Kuno, M.; Tsukada, T. Fabrication and thermal properties of carbon nanotube/nickel composite by spark plasma sintering method. *Materials transactions* **2007**, 48, 2506-2512, doi:[10.2320/matertrans.MRA2007084](https://doi.org/10.2320/matertrans.MRA2007084).
 85. Hwang, J.Y.; Lim, B.K.; Tiley, J.; Banerjee, R.; Hong, S.H. Interface analysis of ultra-high strength carbon nanotube/nickel composites processed by molecular level mixing. *Carbon* **2013**, 57, 282-287, doi:[10.1016/j.carbon.2013.01.075](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.01.075).
 86. Simões, S.; Viana, F.; Reis, M.A.L.; Vieira, M.F. Aluminum and Nickel Matrix Composites Reinforced by CNTs: Dispersion/Mixture by Ultrasonication. *Metals* **2017**, 7, 279, doi:[10.3390/met7070279](https://doi.org/10.3390/met7070279).
 87. Suárez, S.; Reinert, L.; Mücklich, F. Carbon Nanotube (CNT)-reinforced metal matrix bulk composites: Manufacturing and evaluation. In *Diamond and Carbon Composites and Nanocomposites*, Aliofkhazraei, M., Ed. 2016; doi: [10.5772/63886](https://doi.org/10.5772/63886).
 88. Munir, K.S.; Qian, M.; Li, Y.; Oldfield, D.T.; Kingshott, P.; Zhu, D.M.; Wen, C. Quantitative Analyses of MWCNT-Ti Powder Mixtures using Raman Spectroscopy: The Influence of Milling Parameters on Nanostructural Evolution. *Advanced Engineering Materials* **2015**, 17, 1660-1669, doi:[10.1002/adem.201500142](https://doi.org/10.1002/adem.201500142).

89. Esawi, A.; Morsi, K. Dispersion of carbon nanotubes (CNTs) in aluminum powder. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2007**, *38*, 646-650, doi:[10.1016/j.compositesa.2006.04.006](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2006.04.006).
90. Morsi, K.; Esawi, A. Effect of mechanical alloying time and carbon nanotube (CNT) content on the evolution of aluminum (Al)-CNT composite powders. *Journal of Materials Science* **2007**, *42*, 4954-4959, doi:[10.1007/s10853-006-0699-y](https://doi.org/10.1007/s10853-006-0699-y).
91. Esawi, A.M.K.; Morsi, K.; Sayed, A.; Taher, M.; Lanka, S. Effect of carbon nanotube (CNT) content on the mechanical properties of CNT-reinforced aluminium composites. *Composites Science and Technology* **2010**, *70*, 2237-2241, doi:[10.1016/j.compscitech.2010.05.004](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.05.004).
92. Liu, Z.Y.; Xu, S.J.; Xiao, B.L.; Xue, P.; Wang, W.G.; Ma, Z.Y. Effect of ball-milling time on mechanical properties of carbon nanotubes reinforced aluminum matrix composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2012**, *43*, 2161-2168, doi:[10.1016/j.compositesa.2012.07.026](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2012.07.026).
93. Simões, S.; Viana, F.; Reis, M.A.L.; Vieira, M.F. Microstructural Characterization of Aluminum-Carbon Nanotube Nanocomposites Produced Using Different Dispersion Methods. *Microscopy and Microanalysis* **2016**, *22*, 725-732, doi:[10.1017/S143192761600057X](https://doi.org/10.1017/S143192761600057X).
94. Choi, H.J.; Shin, J.H.; Bae, D.H. Grain size effect on the strengthening behavior of aluminum-based composites containing multi-walled carbon nanotubes. *Composites Science and Technology* **2011**, *71*, 1699-1705, doi:[10.1016/j.compscitech.2011.07.013](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.07.013).
95. Choi, H.J.; Min, B.H.; Shin, J.H.; Bae, D.H. Strengthening in nanostructured 2024 aluminum alloy and its composites containing carbon nanotubes. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2011**, *42*, 1438-1444, doi:[10.1016/j.compositesa.2011.06.008](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.06.008).
96. Kwon, H.; Bradbury, C.R.; Leparoux, M. Fabrication of Functionally Graded Carbon Nanotube-Reinforced Aluminum Matrix Composite. *Advanced Engineering Materials* **2011**, *13*, 325-329, doi:[10.1002/adem.201000251](https://doi.org/10.1002/adem.201000251).
97. Carvalho, O.; Miranda, G.; Soares, D.; Silva, F.S. Carbon nanotube dispersion in aluminum matrix composites—Quantification and influence on strength. *Mechanics of Advanced Materials and Structures* **2016**, *23*, 66-73, doi:[10.1080/15376494.2014.929766](https://doi.org/10.1080/15376494.2014.929766).
98. Bundy, V.; Chauhan, M.; Fitch, C.; Modi, P.; Morsi, K. Effect of Carbon Nanotube (CNT) Length on the Mechanical Milling of Ni-CNT Powders and Ni-CNT/Al Reactive Synthesis. *Metallurgical and Materials Transactions A* **2018**, *49*, doi:[10.1007/s11661-018-4941-4](https://doi.org/10.1007/s11661-018-4941-4).
99. Vashi, Y. Structural and Thermal Optimization of Rotor of Multi-Disc Brake of Aircraft. *International Journal of Mechanical and Production Engineering (IJMPE)* **2018**, *6*, 16-23, doi:[IJMPE-IRAJ-DOIONLINE-12513](https://doi.org/10.1007/s11661-018-4941-4).
100. Rajesh, M.; Mahesha, C.R.; Shivarudraiah; Sharm, K.V. Development of Al7075 Reinforced with Multiwalled Carbon Nanotubes for Strength Evaluation and

-
- FE Static Analysis of Idealized Brake Rotors. *Materials Science Forum* **2019**, 969, 373-379, doi:[10.4028/www.scientific.net/MSF.969.373](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.969.373).
101. Raja, P.; Ramkumar, P. Tribological Effects of Multiwall Carbon Nanotube (MWCNT) on Cu Based Hybrid Composite Brake Friction Material for Medium Duty Automotive Applications.
 102. Sundaram, R.M.; Sekiguchi, A.; Sekiya, M.; Yamada, T.; Hata, K. Copper/carbon nanotube composites: research trends and outlook. *Royal Society open science* **2018**, 5, 180814, doi: [10.1098/rsos.180814](https://doi.org/10.1098/rsos.180814).
 103. Bakshi, S.R.; Agarwal, A. An analysis of the factors affecting strengthening in carbon nanotube reinforced aluminum composites. *Carbon* **2011**, 49, 533-544, doi:[10.1016/j.carbon.2010.09.054](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.09.054).
 104. George, R.; Kashyap, K.T.; Rahul, R.; Yamdagni, S. Strengthening in carbon nanotube/aluminium (CNT/Al) composites. *Scripta Materialia* **2005**, 53, 1159-1163, doi:[10.1016/j.scriptamat.2005.07.022](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.07.022).
 105. Park, J.G.; Keum, D.H.; Lee, Y.H. Strengthening mechanisms in carbon nanotube-reinforced aluminum composites. *Carbon* **2015**, 95, 690-698, doi:[10.1016/j.carbon.2015.08.112](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.08.112).
 106. Chen, B.; Li, S.; Imai, H.; Jia, L.; Umeda, J.; Takahashi, M.; Kondoh, K. Load transfer strengthening in carbon nanotubes reinforced metal matrix composites via in-situ tensile tests. *Composites Science and Technology* **2015**, 113, 1-8, doi:[10.1016/j.compscitech.2015.03.009](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2015.03.009).
 107. Kwon, H.; Kawasaki, A. Effect of spark plasma sintering in fabricating carbon nanotube reinforced aluminum matrix composite materials. *Advances in Composite Materials for Medicine and Nanotechnology* **2011**, 15, 419, doi: [10.5772/14326](https://doi.org/10.5772/14326).
 108. Yoo, S.J.; Han, S.H.; Kim, W.J. Strength and strain hardening of aluminum matrix composites with randomly dispersed nanometer-length fragmented carbon nanotubes. *Scripta Materialia* **2013**, 68, 711-714, doi:[10.1016/j.scriptamat.2013.01.013](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.01.013).
 109. Xie, K.; Zhang, G.; Huang, H.; Zhang, J.; Liu, Z.; Cai, B. Investigation of the main strengthening mechanism of carbon nanotube reinforced aluminum composites. *Materials Science and Engineering: A* **2021**, 804, 140780, doi: [10.1016/j.msea.2021.140780](https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.140780).
 110. Wang, M.; Li, Y.; Chen, B.; Shi, D.; Umeda, J.; Kondoh, K.; Shen, J. The rate-dependent mechanical behavior of CNT-reinforced aluminum matrix composites under tensile loading. *Materials Science and Engineering: A* **2021**, 808, 140893, doi:[10.1016/j.msea.2021.140893](https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.140893).
 111. Chen, B.; Shen, J.; Ye, X.; Imai, H.; Umeda, J.; Takahashi, M.; Kondoh, K. Solid-state interfacial reaction and load transfer efficiency in carbon nanotubes (CNTs)-reinforced aluminum matrix composites. *Carbon* **2017**, 114, 198-208, doi:[10.1016/j.carbon.2016.12.013](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.12.013).

112. Nguyen, J.; Holland, T.B.; Wen, H.; Fraga, M.; Mukherjee, A.; Lavernia, E. Mechanical behavior of ultrafine-grained Ni–carbon nanotube composite. *Journal of Materials Science* **2014**, *49*, 2070-2077, doi: [10.1007/s10853-013-7897-1](https://doi.org/10.1007/s10853-013-7897-1).
113. Nai, M.H.; Wei, J.; Gupta, M. Interface tailoring to enhance mechanical properties of carbon nanotube reinforced magnesium composites. *Materials & Design* **2014**, *60*, 490-495, doi: [10.1016/j.matdes.2014.04.011](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.04.011).
114. Radhamani, A.V.; Lau, H.C.; Ramakrishna, S. CNT-reinforced metal and steel nanocomposites: A comprehensive assessment of progress and future directions. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2018**, *114*, 170-187, doi:[10.1016/j.compositesa.2018.08.010](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.08.010).
115. Tjong, S.C. Mechanical Characteristics of Carbon Nanotube–Metal Nanocomposites. In *Carbon Nanotube Reinforced Composites*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2009; doi: [10.1002/9783527626991.ch4](https://doi.org/10.1002/9783527626991.ch4)
116. Wen, T.; Fan, K.; Zhang, F. High strength and high ductility in nickel matrix nanocomposites reinforced by carbon nanotubes and onion-like-carbon hybrid reinforcements. *Journal of Alloys and Compounds* **2020**, *814*, 152303, doi: [10.1016/j.jallcom.2019.152303](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152303).
117. Wang, F.-C.; Zhang, Z.-H.; Sun, Y.-J.; Liu, Y.; Hu, Z.-Y.; Wang, H.; Korznikova, A.V.; Korznikova, E.; Liu, Z.-F.; Osamu, S. Rapid and low temperature spark plasma sintering synthesis of novel carbon nanotube reinforced titanium matrix composites. *Carbon* **2015**, *95*, 396-407, doi:[10.1016/j.carbon.2015.08.061](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.08.061).
118. Zhou, W.; Yamamoto, G.; Fan, Y.; Kwon, H.; Hashida, T.; Kawasaki, A. In-situ characterization of interfacial shear strength in multi-walled carbon nanotube reinforced aluminum matrix composites. *Carbon* **2016**, *106*, 37-47, doi:[10.1016/j.carbon.2016.05.015](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.05.015).
119. Chen, B.; Li, S.; Imai, H.; Umeda, J.; Takahashi, M.; Kondoh, K. Inter-wall bridging induced peeling of multi-walled carbon nanotubes during tensile failure in aluminum matrix composites. *Micron* **2015**, *69*, 1-5, doi:[10.1016/j.micron.2014.10.005](https://doi.org/10.1016/j.micron.2014.10.005).
120. Boesl, B.; Lahiri, D.; Behdad, S.; Agarwal, A. Direct observation of carbon nanotube induced strengthening in aluminum composite via in situ tensile tests. *Carbon* **2014**, *69*, 79-85, doi:[10.1016/j.carbon.2013.11.061](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.11.061).
121. Hull, D.; Bacon, D.J. Chapter 10 - Strength of Crystalline Solids. In *Introduction to Dislocations (Fifth Edition)*, Hull, D., Bacon, D.J., Eds. Butterworth-Heinemann: Oxford, 2011; doi: [10.1016/B978-0-08-096672-4.00010-4](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096672-4.00010-4).
122. Ashby, M.F.; Jones, D.R.H. Chapter 10 - Strengthening Methods and Plasticity of Polycrystals. In *Engineering Materials 1 (Fourth Edition)*, Ashby, M.F., Jones, D.R.H., Eds. Butterworth-Heinemann: Boston, 2012; doi:[10.1016/B978-0-08-096665-6.00010-6](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096665-6.00010-6).
123. Haidemenopoulos, G.N. Chapter 8: Strengthening mechanisms. In *Physical Metallurgy: Principles and Design*, CRC Press: Boca Raton, 2018; pp. 301 - 334, doi: [10.1201/9781315211220](https://doi.org/10.1201/9781315211220).

-
124. Fan, G.; Huang, H.; Tan, Z.; Xiong, D.; Guo, Q.; Naito, M.; Li, Z.; Zhang, D. Grain refinement and superplastic behavior of carbon nanotube reinforced aluminum alloy composite processed by cold rolling. *Materials Science and Engineering: A* **2017**, *708*, 537-543, doi:[10.1016/j.msea.2017.10.031](https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.10.031).
 125. Akbarpour, M.R.; Pouresmaeil, A. The influence of CNTs on the microstructure and strength of Al-CNT composites produced by flake powder metallurgy and hot pressing method. *Diamond and Related Materials* **2018**, *88*, 6-11, doi:[10.1016/j.diamond.2018.06.021](https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.06.021).
 126. Yoon, E.Y.; Lee, D.J.; Park, B.; Akbarpour, M.R.; Farvizi, M.; Kim, H.S. Grain refinement and tensile strength of carbon nanotube-reinforced Cu matrix nanocomposites processed by high-pressure torsion. *Metals and Materials International* **2013**, *19*, 927-932, doi:[10.1007/s12540-013-5004-4](https://doi.org/10.1007/s12540-013-5004-4).
 127. Yoo, S.; Han, S.; Kim, W. A combination of ball milling and high-ratio differential speed rolling for synthesizing carbon nanotube/copper composites. *Carbon* **2013**, *61*, 487-500, doi:[10.1016/j.carbon.2013.04.105](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.04.105).
 128. Suárez, S.; Ramos-Moore, E.; Lechthaler, B.; Mücklich, F. Grain growth analysis of multiwalled carbon nanotube-reinforced bulk Ni composites. *Carbon* **2014**, *70*, 173-178, doi:[10.1016/j.carbon.2013.12.089](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.12.089).
 129. Suárez, S.; Lasserre, F.; Mücklich, F. Mechanical properties of MWNT/Ni bulk composites: Influence of the microstructural refinement on the hardness. *Materials Science and Engineering: A* **2013**, *587*, 381-386, doi:[10.1016/j.msea.2013.08.058](https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.08.058).
 130. Patil, A.; Nartu, M.S.K.K.Y.; Ozdemir, F.; Banerjee, R.; Gupta, R.K.; Borkar, T. Strengthening effects of multi-walled carbon nanotubes reinforced nickel matrix nanocomposites. *Journal of Alloys and Compounds* **2021**, *876*, 159981, doi:[10.1016/j.jallcom.2021.159981](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159981).
 131. Nam, D.H.; Cha, S.I.; Lim, B.K.; Park, H.M.; Han, D.S.; Hong, S.H. Synergistic strengthening by load transfer mechanism and grain refinement of CNT/Al-Cu composites. *Carbon* **2012**, *50*, 2417-2423, doi:[10.1016/j.carbon.2012.01.058](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.01.058).
 132. Sharma, A.; Fujii, H.; Paul, J. Influence of reinforcement incorporation approach on mechanical and tribological properties of AA6061- CNT nanocomposite fabricated via FSP. *Journal of Manufacturing Processes* **2020**, *59*, 604-620, doi:[10.1016/j.jmapro.2020.10.016](https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2020.10.016).
 133. Xu, Z.Y.; Li, C.J.; Li, K.R.; Yi, J.H.; Tang, J.J.; Zhang, Q.X.; Liu, X.Q.; Bao, R.; Li, X. Carbon nanotube-reinforced aluminum matrix composites enhanced by grain refinement and in situ precipitation. *Journal of Materials Science* **2019**, *54*, 8655-8664, doi:[10.1007/s10853-019-03411-0](https://doi.org/10.1007/s10853-019-03411-0).
 134. Yu, Z.; Tan, Z.; Xu, R.; Ji, G.; Fan, G.; Xiong, D.-B.; Guo, Q.; Li, Z.; Zhang, D. Enhanced load transfer by designing mechanical interfacial bonding in carbon nanotube reinforced aluminum composites. *Carbon* **2019**, *146*, 155-161, doi:[10.1016/j.carbon.2019.01.108](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.01.108).
 135. Xiong, N.; Bao, R.; Yi, J.; Fang, D.; Tao, J.; Liu, Y. CNTs/Cu-Ti composites fabrication through the synergistic reinforcement of CNTs and in situ

- generated nano-TiC particles. *Journal of Alloys and Compounds* **2019**, 770, 204-213, doi:[10.1016/j.jallcom.2018.08.116](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.116).
136. Kondoh, K.; Threrujirapapong, T.; Imai, H.; Umeda, J.; Fugetsu, B. Characteristics of powder metallurgy pure titanium matrix composite reinforced with multi-wall carbon nanotubes. *Composites Science and Technology* **2009**, 69, 1077-1081, doi:[10.1016/j.compscitech.2009.01.026](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.01.026).
137. Chen, B.; Jia, L.; Li, S.; Imai, H.; Takahashi, M.; Kondoh, K. In Situ Synthesized Al₄C₃ Nanorods with Excellent Strengthening Effect in Aluminum Matrix Composites. *Advanced Engineering Materials* **2014**, 16, 972-975, doi:[10.1002/adem.201400232](https://doi.org/10.1002/adem.201400232).
138. Guo, B.; Chen, B.; Zhang, X.; Cen, X.; Wang, X.; Song, M.; Ni, S.; Yi, J.; Shen, T.; Du, Y. Exploring the size effects of Al₄C₃ on the mechanical properties and thermal behaviors of Al-based composites reinforced by SiC and carbon nanotubes. *Carbon* **2018**, 135, 224-235, doi:[10.1016/j.carbon.2018.04.048](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.04.048).
139. Fukuda, H.; Kondoh, K.; Umeda, J.; Fugetsu, B. Interfacial analysis between Mg matrix and carbon nanotubes in Mg-6 wt.% Al alloy matrix composites reinforced with carbon nanotubes. *Composites Science and Technology* **2011**, 71, 705-709, doi:[10.1016/j.compscitech.2011.01.015](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.01.015).
140. Zhou, W.; Bang, S.; Kurita, H.; Miyazaki, T.; Fan, Y.; Kawasaki, A. Interface and interfacial reactions in multi-walled carbon nanotube-reinforced aluminum matrix composites. *Carbon* **2016**, 96, 919-928, doi:[10.1016/j.carbon.2015.10.016](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.10.016).
141. Chen, M.; Fan, G.; Tan, Z.; Yuan, C.; Guo, Q.; Xiong, D.; Chen, M.; Zheng, Q.; Li, Z.; Zhang, D. Heat treatment behavior and strengthening mechanisms of CNT/6061Al composites fabricated by flake powder metallurgy. *Materials Characterization* **2019**, 153, 261-270, doi:[10.1016/j.matchar.2019.05.017](https://doi.org/10.1016/j.matchar.2019.05.017).
142. Kwon, H.; Park, D.H.; Silvain, J.F.; Kawasaki, A. Investigation of carbon nanotube reinforced aluminum matrix composite materials. *Composites Science and Technology* **2010**, 70, 546-550, doi:[10.1016/j.compscitech.2009.11.025](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.11.025).
143. Clyne, T.W.; Withers, P.J. *An Introduction to Metal Matrix Composites*; Cambridge University Press: Cambridge, 1993; doi: [10.1017/CBO9780511623080](https://doi.org/10.1017/CBO9780511623080).
144. Chen, B.; Shen, J.; Ye, X.; Jia, L.; Li, S.; Umeda, J.; Takahashi, M.; Kondoh, K. Length effect of carbon nanotubes on the strengthening mechanisms in metal matrix composites. *Acta Materialia* **2017**, 140, 317-325, doi:[10.1016/j.actamat.2017.08.048](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.08.048).
145. Chen, B.; Kondoh, K.; Li, J.S. In-situ observation of interaction between dislocations and carbon nanotubes in aluminum at elevated temperatures. *Materials Letters* **2020**, 264, 127323, doi:[10.1016/j.matlet.2020.127323](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127323).
146. So, K.P.; Liu, X.; Mori, H.; Kushima, A.; Park, J.G.; Kim, H.S.; Ogata, S.; Lee, Y.H.; Li, J. Ton-scale metal-carbon nanotube composite: The mechanism of strengthening while retaining tensile ductility. *Extreme Mechanics Letters* **2016**, 8, 245-250, doi:[10.1016/j.eml.2016.04.002](https://doi.org/10.1016/j.eml.2016.04.002).
147. Mohammed, S.M.A.K.; Chen, D.L.; Liu, Z.Y.; Ni, D.R.; Wang, Q.Z.; Xiao, B.L.; Ma, Z.Y. Deformation behavior and strengthening mechanisms in a CNT-

-
- reinforced bimodal-grained aluminum matrix nanocomposite. *Materials Science and Engineering: A* **2021**, 817, 141370, doi:[10.1016/j.msea.2021.141370](https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141370).
148. Guo, B.; Song, M.; Zhang, X.; Liu, Y.; Cen, X.; Chen, B.; Li, W. Exploiting the synergic strengthening effects of stacking faults in carbon nanotubes reinforced aluminum matrix composites for enhanced mechanical properties. *Composites Part B: Engineering* **2021**, 211, 108646, doi:[10.1016/j.compositesb.2021.108646](https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.108646).
 149. Aristizabal, K.; Katzensteiner, A.; Leoni, M.; Mücklich, F.; Suárez, S. Evolution of the lattice defects and crystalline domain size in carbon nanotube metal matrix composites processed by severe plastic deformation. *Materials Characterization* **2019**, 154, 344-352, doi:[10.1016/j.matchar.2019.06.019](https://doi.org/10.1016/j.matchar.2019.06.019).
 150. Suwas, S.; Ray, R.K. Introduction. In *Crystallographic Texture of Materials*, Springer London: London, 2014; doi: [10.1007/978-1-4471-6314-5_1](https://doi.org/10.1007/978-1-4471-6314-5_1).
 151. Campbell, J.E.; Clyne, T.W. Mechanisms of Plastic Deformation in Metals. In *Testing of the Plastic Deformation of Metals*, Campbell, J.E., Clyne, T.W., Eds. Cambridge University Press: Cambridge, 2021; doi: [10.1017/9781108943369.005](https://doi.org/10.1017/9781108943369.005).
 152. Suwas, S.; Ray, R.K. Deformation Textures. In *Crystallographic Texture of Materials*, Suwas, S., Ray, R.K., Eds. Springer London: London, 2014; doi: [10.1007/978-1-4471-6314-5_5](https://doi.org/10.1007/978-1-4471-6314-5_5).
 153. Dieter, G. Strengthening Mechanisms. In *Mechanical Metallurgy*, 3th edition ed.; McGraw-Hill Education: 1986, ISBN 978-007-016-893-0.
 154. Taylor, G.I., Plastic strain in metals. *J. Inst. Metals*, vol. 62, **1938**, 62, pp.307-324.
 155. Sun, X.; Jia, Z.; Ji, J.; Wang, Y.; Wei, B.; Yu, L. Microstructure Evolution and Texture Characteristics of Pure Nickel N6 During Cold Rolling Process. *Transactions of the Indian Institute of Metals* **2021**, 74, 1361-1371, doi:[10.1007/s12666-021-02229-2](https://doi.org/10.1007/s12666-021-02229-2).
 156. Zuiko, I.; Kaibyshev, R. Deformation structures and strengthening mechanisms in an Al-Cu alloy subjected to extensive cold rolling. *Materials Science and Engineering: A* **2017**, 702, 53-64, doi:[10.1016/j.msea.2017.07.001](https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.07.001).
 157. Haase, C.; Kühbach, M.; Barrales-Mora, L.A.; Wong, S.L.; Roters, F.; Molodov, D.A.; Gottstein, G. Recrystallization behavior of a high-manganese steel: Experiments and simulations. *Acta Materialia* **2015**, 100, 155-168, doi:[10.1016/j.actamat.2015.08.057](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.08.057).
 158. Odnobokova, M.; Belyakov, A.; Enikeev, N.; Molodov, D.A.; Kaibyshev, R. Annealing behavior of a 304L stainless steel processed by large strain cold and warm rolling. *Materials Science and Engineering: A* **2017**, 689, 370-383, doi:[10.1016/j.msea.2017.02.073](https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.02.073).
 159. Zhu, C.; Harrington, T.; Gray, G.T.; Vecchio, K.S. Dislocation-type evolution in quasi-statically compressed polycrystalline nickel. *Acta Materialia* **2018**, 155, 104-116, doi:[10.1016/j.actamat.2018.05.022](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.05.022).
 160. Li, S.; Zhao, Q.; Liu, Z.; Li, F. A Review of Texture Evolution Mechanisms During Deformation by Rolling in Aluminum Alloys. *Journal of Materials Engineering and Performance* **2018**, 27, 3350-3373, doi:[10.1007/s11665-018-3439-y](https://doi.org/10.1007/s11665-018-3439-y).

161. Fernandes, J.V.; Schmitt, J.H. Dislocation microstructures in steel during deep drawing. *Philosophical Magazine A* **1983**, *48*, 841-870, doi:[10.1080/01418618308244323](https://doi.org/10.1080/01418618308244323).
162. Schmitt, J.H.; Fernandes, J.V.; Gracio, J.J.; Vieira, M.F.; Vieira, M.F. Plastic behaviour of copper sheets during sequential tension tests. *Materials Science and Engineering: A* **1991**, *147*, 143-154, doi:[10.1016/0921-5093\(91\)90840-J](https://doi.org/10.1016/0921-5093(91)90840-J)
163. Xu, R.; Fan, G.; Tan, Z.; Ji, G.; Chen, C.; Beausir, B.; Xiong, D.-B.; Guo, Q.; Guo, C.; Li, Z., et al. Back stress in strain hardening of carbon nanotube/aluminum composites. *Materials Research Letters* **2018**, *6*, 113-120, doi:[10.1080/21663831.2017.1405371](https://doi.org/10.1080/21663831.2017.1405371).
164. Rajesh, N.; Yohan, M. Fabrication and mechanical properties of Aluminum Metal Matrix Nano Composite (AL6061/CNT). *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences* **2018**, *13*, 9061-9064.
165. Sadeghi, B.; Qi, J.; Min, X.; Cavaliere, P. Modelling of strain rate dependent dislocation behavior of CNT/Al composites based on grain interior/grain boundary affected zone (GI/GBAZ). *Materials Science and Engineering: A* **2021**, *820*, 141547, doi:[10.1016/j.msea.2021.141547](https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141547).
166. Simões, S.; Viana, F.; Reis, M.A.L.; Vieira, M.F. Influence of dispersion/mixture time on mechanical properties of Al-CNTs nanocomposites. *Composite Structures* **2015**, *126*, 114-122, doi:[10.1016/j.compstruct.2015.02.062](https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2015.02.062).
167. Simões, S.; Viana, F.; Reis, M.A.L.; Vieira, M.F. Improved dispersion of carbon nanotubes in aluminum nanocomposites. *Composite Structures* **2014**, *108*, 992-1000, doi:[10.1016/j.compstruct.2013.10.043](https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2013.10.043).
168. Beausir, B.; Funderberger, J.-J. Analysis Tools for Electron and X-ray diffraction, ATEX - software; Université de Lorraine - Metz, 2017. Available online: <http://www.atex-software.eu/> (accedido em 11 de junho de 2021).
169. Sakharova, N.A.; Pereira, A.F.G.; Antunes, J.M.; Fernandes, J.V. Mechanical Characterization of Multiwalled Carbon Nanotubes: Numerical Simulation Study. *Materials* **2020**, *13*, 4283, doi: [10.3390/ma13194283](https://doi.org/10.3390/ma13194283).
170. Huang, X.; Liang, W.; Zhang, S. Radial corrugations of multi-walled carbon nanotubes driven by inter-wall nonbonding interactions. *Nanoscale Res Lett* **2011**, *6*, 53, doi:[10.1007/s11671-010-9801-0](https://doi.org/10.1007/s11671-010-9801-0).
171. Belin, T.; Epron, F. Characterization methods of carbon nanotubes: a review. *Materials Science and Engineering: B* **2005**, *119*, 105-118, doi:[10.1016/j.mseb.2005.02.046](https://doi.org/10.1016/j.mseb.2005.02.046).
172. Burian, A.; Koloczek, J.; Dore, J.C.; Hannon, A.C.; Nagy, J.B.; Fonseca, A. Radial distribution function analysis of spatial atomic correlations in carbon nanotubes. *Diamond and Related Materials* **2004**, *13*, 1261-1265, doi:[10.1016/j.diamond.2003.10.050](https://doi.org/10.1016/j.diamond.2003.10.050).
173. Carneiro, Í.; Simões, S. Effect of Morphology and Structure of MWCNTs on Metal Matrix Nanocomposites. *Materials* **2020**, *13*, 5557, doi:[10.3390/ma13235557](https://doi.org/10.3390/ma13235557).

-
174. Xiang, J.; Xie, L.; Meguid, S.A.; Pang, S.; Yi, J.; Zhang, Y.; Liang, R. An atomic-level understanding of the strengthening mechanism of aluminum matrix composites reinforced by aligned carbon nanotubes. *Computational Materials Science* **2017**, *128*, 359-372, doi:[10.1016/j.commatsci.2016.11.032](https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2016.11.032).
175. Park, D.M.; Kim, J.H.; Lee, S.J.; Yoon, G.H. Analysis of geometrical characteristics of CNT-Al composite using molecular dynamics and the modified rule of mixture (MROM). *Journal of Mechanical Science and Technology* **2018**, *32*, 5845-5853, doi:[10.1007/s12206-018-1133-5](https://doi.org/10.1007/s12206-018-1133-5).
176. Lin, M.; Ying Tan, J.P.; Boothroyd, C.; Loh, K.P.; Tok, E.S.; Foo, Y.-L. Direct Observation of Single-Walled Carbon Nanotube Growth at the Atomistic Scale. *Nano Letters* **2006**, *6*, 449-452, doi:[10.1021/nl052356k](https://doi.org/10.1021/nl052356k).
177. Ducati, C.; Alexandrou, I.; Chhowalla, M.; Robertson, J.; Amaratunga, G.A.J. The role of the catalytic particle in the growth of carbon nanotubes by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics* **2004**, *95*, 6387-6391, doi:[10.1063/1.1728293](https://doi.org/10.1063/1.1728293).
178. Lin, J.; Yang, Y.; Zhang, H.; Lin, Q.; Zhu, B. Synthesis and characterization of in-situ CNTs reinforced TiB₂-based composite by CVD using Ni catalysts. *Ceramics International* **2018**, *44*, 2042-2047, doi:[10.1016/j.ceramint.2017.10.149](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.149).
179. Nozaki, T.; Kimura, Y.; Okazaki, K. Carbon nanotubes deposition in glow barrier discharge enhanced catalytic CVD. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2002**, *35*, 2779-2784, doi:[10.1088/0022-3727/35/21/314](https://doi.org/10.1088/0022-3727/35/21/314).
180. Tucho, W.M.; Mauroy, H.; Walmsley, J.C.; Deledda, S.; Holmestad, R.; Hauback, B.C. The effects of ball milling intensity on morphology of multiwall carbon nanotubes. *Scripta Materialia* **2010**, *63*, 637-640, doi:[10.1016/j.scriptamat.2010.05.039](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.05.039).
181. Chen, M.; Fan, G.; Tan, Z.; Yuan, C.; Xiong, D.; Guo, Q.; Su, Y.; Naito, M.; Li, Z. Tailoring and characterization of carbon nanotube dispersity in CNT/6061Al composites. *Materials Science and Engineering: A* **2019**, *757*, 172-181, doi:[10.1016/j.msea.2019.04.093](https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.04.093).
182. Chen, X.; Tao, J.; Yi, J.; Liu, Y.; Bao, R.; Li, C.; Tan, S.; You, X. Enhancing the strength of carbon nanotubes reinforced copper matrix composites by optimizing the interface structure and dispersion uniformity. *Diamond and Related Materials* **2018**, *88*, 74-84, doi:[10.1016/j.diamond.2018.06.026](https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.06.026).
183. Saikrishna, N.; Reddy, G.P.K.; Munirathinam, B.; Dumpala, R.; Jagannatham, M.; Sunil, B.R. An investigation on the hardness and corrosion behavior of MWCNT/Mg composites and grain refined Mg. *Journal of Magnesium and Alloys* **2018**, *6*, 83-89, doi:[10.1016/j.jma.2017.12.003](https://doi.org/10.1016/j.jma.2017.12.003).
184. Singh, L.K.; Bhadauria, A.; Laha, T. Al-MWCNT nanocomposite synthesized via spark plasma sintering: effect of powder milling and reinforcement addition on sintering kinetics and mechanical properties. *Journal of Materials Research and Technology* **2019**, *8*, 503-512, doi:[10.1016/j.jmrt.2018.03.005](https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.03.005).
185. Simões, S.; Carneiro, Í.; Viana, F.; Reis, M.A.L.; Vieira, M.F. Microstructural Characterization of Carbon Nanotubes (CNTs)-Reinforced Nickel Matrix

- Nanocomposites. *Microscopy and Microanalysis* **2019**, 25, 180-186, doi:[10.1017/S1431927618015064](https://doi.org/10.1017/S1431927618015064).
186. Zhang, X.; Li, S.; Pan, B.; Pan, D.; Zhou, S.; Yang, S.; Jia, L.; Kondoh, K. A novel strengthening effect of in-situ nano Al₂O₃w on CNTs reinforced aluminum matrix nanocomposites and the matched strengthening mechanisms. *Journal of Alloys and Compounds* **2018**, 764, 279-288, doi:[10.1016/j.jallcom.2018.06.006](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.006).
187. Zhou, W.; Yamaguchi, T.; Kikuchi, K.; Nomura, N.; Kawasaki, A. Effectively enhanced load transfer by interfacial reactions in multi-walled carbon nanotube reinforced Al matrix composites. *Acta Materialia* **2017**, 125, 369-376, doi:[10.1016/j.actamat.2016.12.022](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.12.022).
188. Mackenzie, J.K. Second Paper on Statistics Associated with the Random Disorientation of Cubes. *Biometrika* **1958**, 45, 229-240, doi:10.2307/2333059.
189. Mason, J.K.; Schuh, C.A. The generalized Mackenzie distribution: Disorientation angle distributions for arbitrary textures. *Acta Materialia* **2009**, 57, 4186-4197, doi:[10.1016/j.actamat.2009.05.016](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.05.016).
190. Vu, V.Q.; Toth, L.S.; Beygelzimer, Y.; Zhao, Y. Microstructure, Texture and Mechanical Properties in Aluminum Produced by Friction-Assisted Lateral Extrusion. *Materials* **2021**, 14, 2465, doi: [10.3390/ma14092465](https://doi.org/10.3390/ma14092465).
191. Tóth, L.S.; Beausir, B.; Gu, C.F.; Estrin, Y.; Scheerbaum, N.; Davies, C.H.J. Effect of grain refinement by severe plastic deformation on the next-neighbor misorientation distribution. *Acta Materialia* **2010**, 58, 6706-6716, doi:[10.1016/j.actamat.2010.08.036](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.08.036).
192. Ciemiorek, M.; Chromiński, W.; Jasiński, C.; Lewandowska, M. Microstructural changes and formability of Al–Mg ultrafine-grained aluminum plates processed by multi-turn ECAP and upsetting. *Materials Science and Engineering: A* **2022**, 831, 142202, doi:[10.1016/j.msea.2021.142202](https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.142202).
193. Bunge, H.J. 2 - Orientation of Individual Crystallites. In *Texture Analysis in Materials Science*, Bunge, H.J., Ed. Butterworth-Heinemann: 1982; doi: [10.1016/B978-0-408-10642-9.50007-6](https://doi.org/10.1016/B978-0-408-10642-9.50007-6).
194. Jeong, H.T.; Park, S.D.; Ha, T.K. Evolution of shear texture according to shear strain ratio in rolled FCC metal sheets. *Metals and Materials International* **2006**, 12, 21-26, doi:[10.1007/BF03027518](https://doi.org/10.1007/BF03027518).

ANEXOS

ANEXO A

Nas figuras Figura A. 1, Figura A. 2 e Figura A. 3 estão representadas as secções das ODFs com os pontos de maior intensidade devidamente indexados, referentes às amostras (com e sem reforço) laminadas.

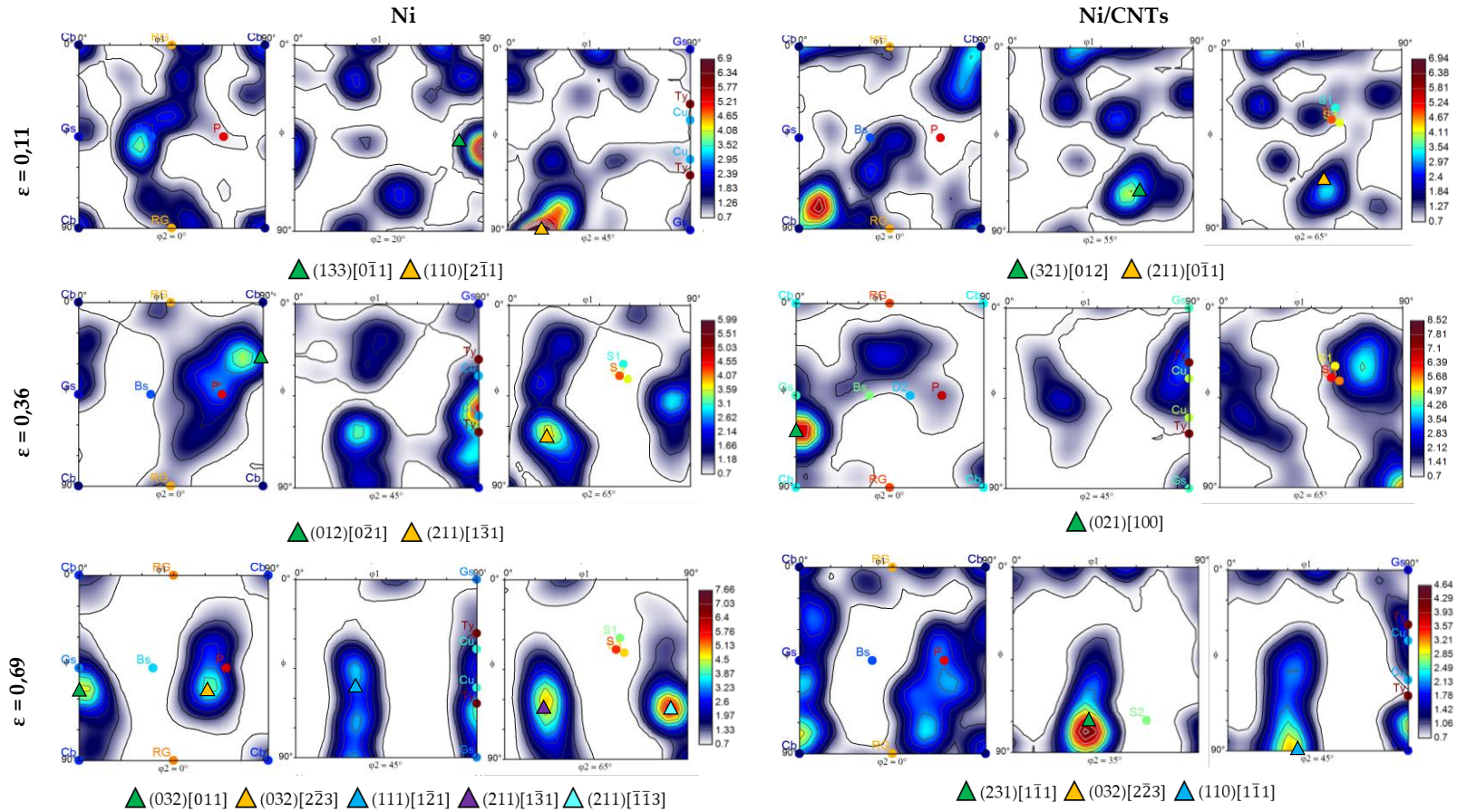


Figura A. 1 – Secções das ODFs das amostras de Ni e Ni/CNTs deformadas com taxas de 0,11, 0,36 e 0,69, com os pontos de maior intensidade devidamente indexados.

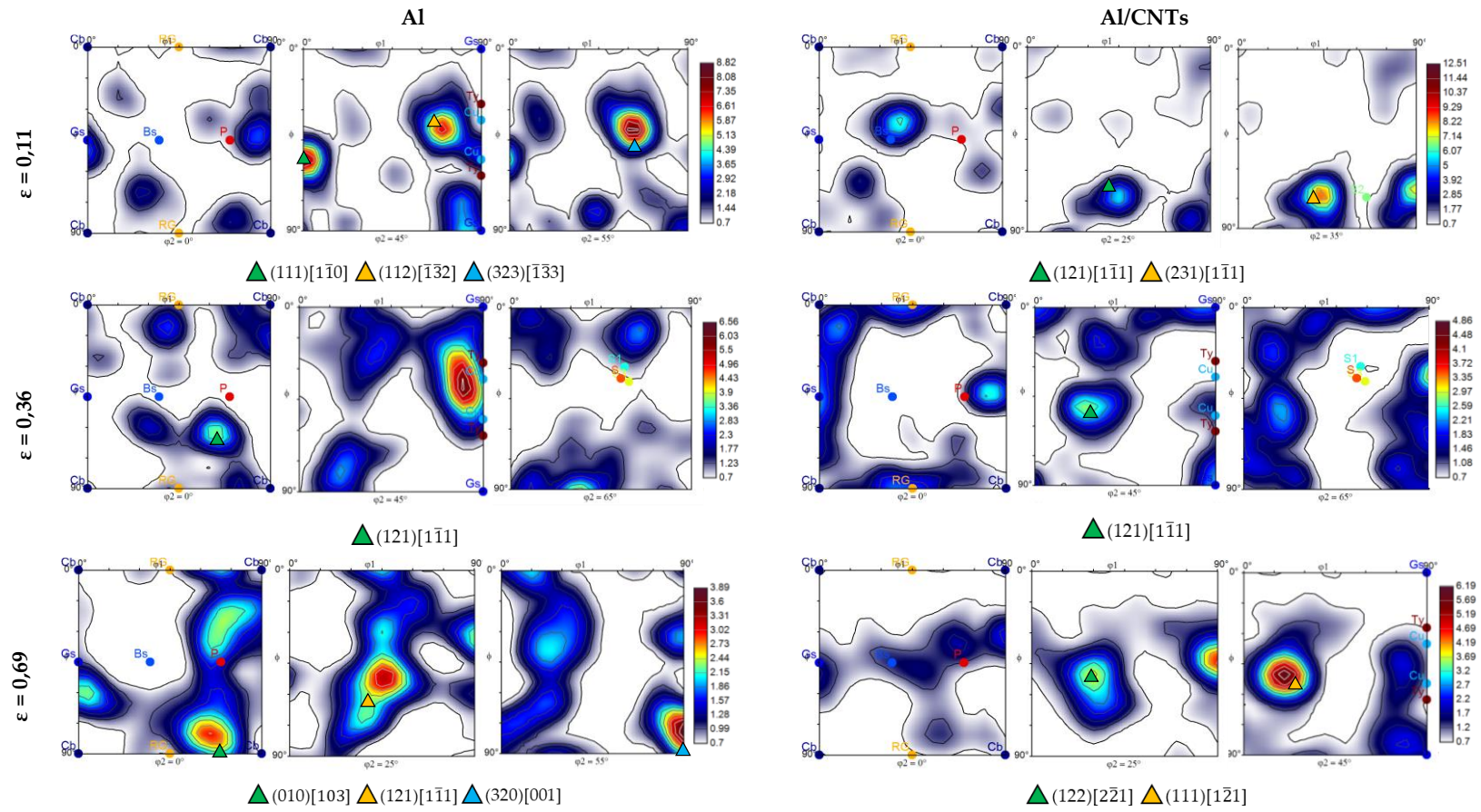


Figura A. 2 - Seções das ODFs das amostras de Al e Al/CNTs deformadas com taxas de 0,11, 0,36 e 0,69, com os pontos de maior intensidade devidamente indexados.

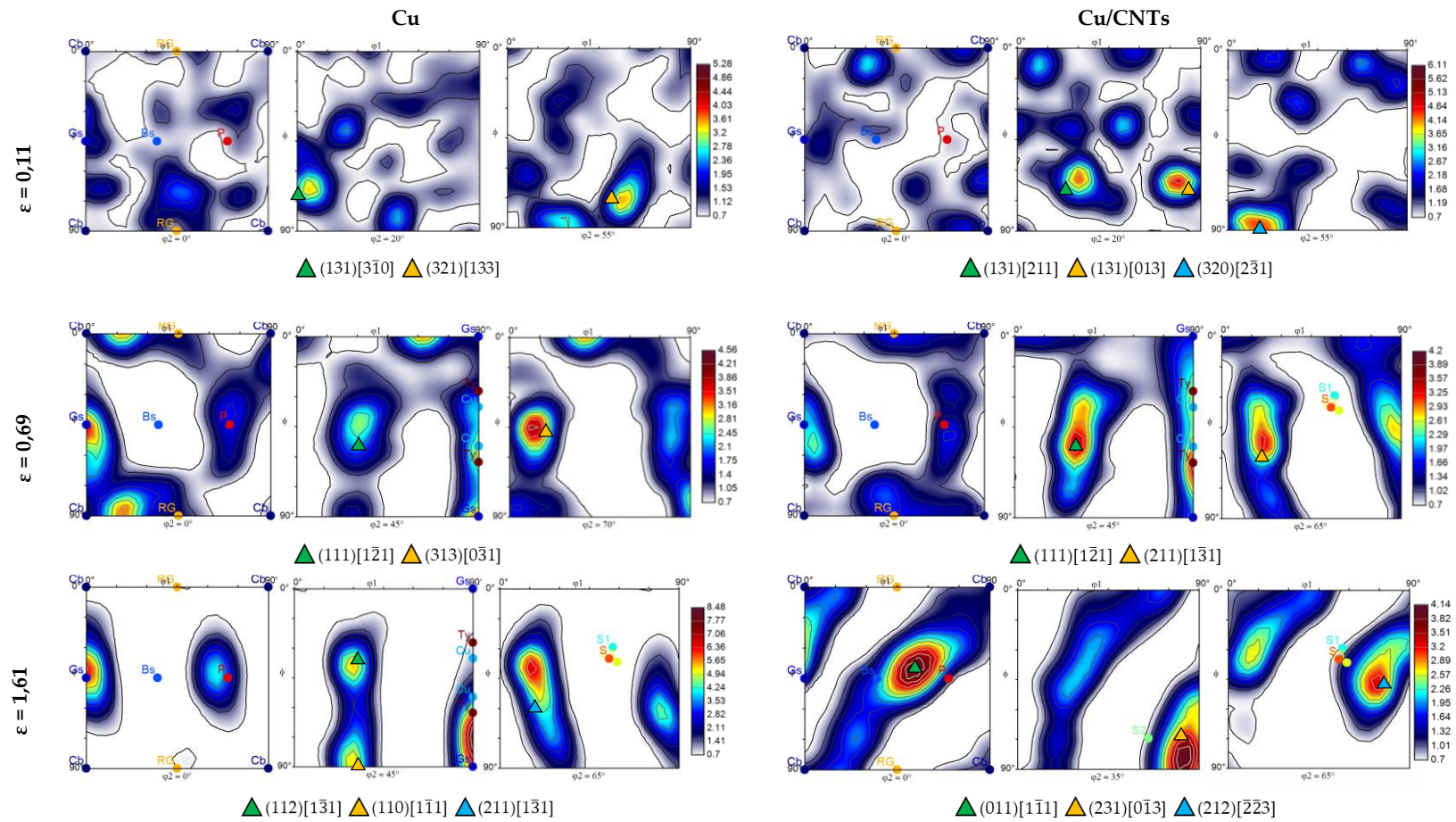


Figura A. 3 - Seções das ODFs das amostras de Cu e Cu/CNTs deformadas com taxas de 0,11, 0,36 e 0,69, com os pontos de maior intensidade devidamente indexados.

ANEXO B

A Figura A.4 apresenta as orientações de pequeno índice no espaço de Euler (ϕ_1, ϕ, ϕ_2) para secções com os ângulos ϕ_2 constantes de 0° a 90° .

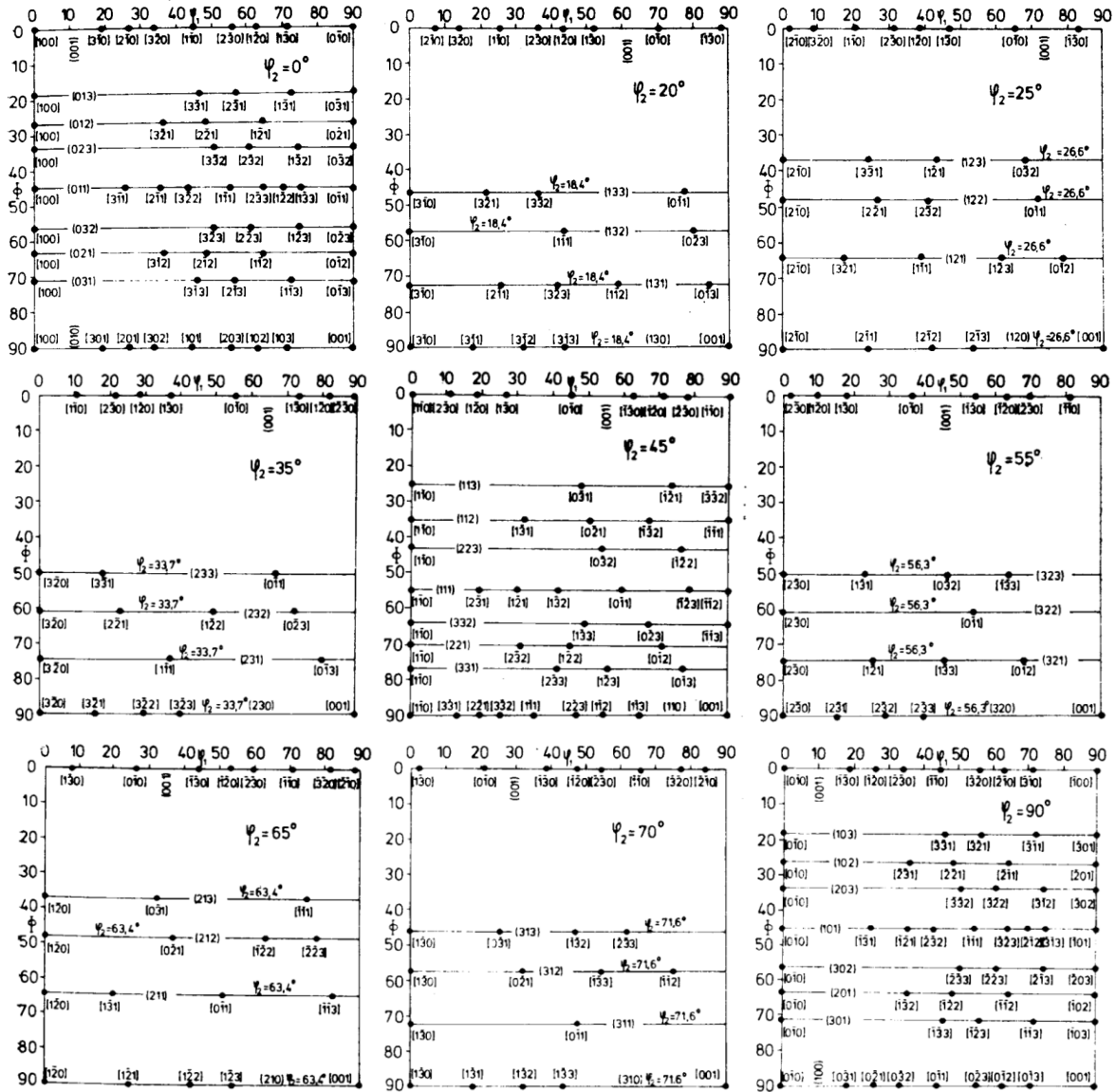


Figura A. 4 - Secções constantes do espaço de Euler $\phi_2=0^\circ, 20^\circ, 25^\circ, 35^\circ, 45^\circ, 55^\circ, 65^\circ, 70^\circ$ e 90° [193].