



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

HERONILTON MENDES DE LIRA

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS NANOESTRUTURADOS AA7075 - SiC
AA7075 - TiN E AA 7075 - ZnO ATRAVÉS DE TÉCNICAS DE MOAGEM DE ALTA
ENERGIA E EXTRUSÃO A QUENTE

RECIFE, JULHO DE 2016

HERONILTON MENDES DE LIRA

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS NANOESTRUTURADOS AA 7075 - SiC
AA7075 - TiN E AA 7075 - ZnO ATRAVÉS DE TÉCNICAS DE MOAGEM DE ALTA
ENERGIA E EXTRUSÃO A QUENTE

TESE APRESENTADA COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DE
GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA

ORIENTADOR: PROF. DR. OSCAR OLÍMPIO DE ARAÚJO FILHO
COORIENTADOR: PROF. DR. SEVERINO LEOPOLDINO URTIGA FILHO

RECIFE, JULHO DE 2016

Catálogo na fonte
Bibliotecária Valdicéa Alves, CRB-4 / 1260

- L768d Lira, Heronilton Mendes de.
Desenvolvimento de compósitos nanoestruturados AA7075-Sic AA7075-Tin e AA7075-ZnO através de técnicas de moagem de alta energia e extrusão a quente / Heronilton Mendes de Lira - Recife: O Autor, 2016.
136folhas, Il.; Tab.; Eq.; Sigl. e Simb.
- Orientador: Prof. Dr. Oscar Olímpio de Araújo Filho.
Coorientador: Prof. Dr Severino Leopoldino Urtiga Filho.
- Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Curso de pós-graduação em Engenharia Mecânica, 2016.
Inclui Referências.
1. Engenharia Mecânica. 2. Compósitos Nanoestruturados de AA 7075. Moagem de Alta Energia. 4. Ensaio de Desgaste Pino sobre Disco. 5. Dureza. I. Araújo Filho. Oscar Olímpio de (Orientador). II. Urtiga Filho, Severino Leopoldin. (Coorientador). III. Título.

UFPE

621 CDD (22. ed.)

BCTG/2016-209

1º de julho de 2016.

“DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS NANOESTRUTURADOS AA 7075 – SiC, AA 7075 – TiN E AA 7075 – ZnO ATRAVÉS DE TÉCNICAS DE MOAGEM DE ALTA ENERGIA E EXTRUSÃO A QUENTE”

HERONILTON MENDES DE LIRA

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA

ARÉA DE CONCENTRAÇÃO: ENGENHARIA DE MATERIAIS E FABRICAÇÃO

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA /CTG/EEP/UFPE

Prof. Dr. OSCAR OLÍMPIO DE ARAÚJO FILHO
ORIENTADOR / PRESIDENTE

Prof. Dr. SEVERINO LEOPOLDINO URTIGA FILHO
COORIENTADOR

Prof. Dr. JORGE RECARTE HENRÍQUEZ GUERREIRO
COORDENADOR DO PROGRAMA

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. OSCAR OLÍMPIO DE ARAÚJO FILHO (UFPE)

Prof. Dr. SEVERINO LEOPOLDINO URTIGA FILHO (UFPE)

Prof. Dr. CEZAR HENRIQUE GONZALEZ (UFPE)

Prof. Dr. KLEBER GONÇALVES BEZERRA ALVES (UFPE)

Prof. Dr. MAURÍCIO DAVID MARTINS DAS NEVES (IPEN)

Prof. Dr. PABLO BATISTA GUIMARÃES (IFPE)

*A todos os amigos que fiz ao longo
deste projeto, pois sem eles eu não
teria conseguido.*

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia Mecânica (PPGEM), ao Departamento de Engenharia Mecânica (DEMEC), e ao Laboratório de Materiais Compósitos e Integridade Estrutural (COMPOLAB), pela oportunidade de desenvolvimento deste trabalho e pela infraestrutura oferecida.

Em especial ao Prof. Dr. Oscar Olímpio de Araújo Filho, meu orientador, e ao Prof. Dr. Severino Leopoldino Urtiga Filho, coorientador deste trabalho, pela credibilidade a mim delegada, honestidade nas suas orientações e pela grande capacidade de transmitir conhecimento.

Ao Prof. Dr. Cezar Henrique Gonzalez, Prof. Dr. Ricardo Arthur Sanguinetti Ferreira, Prof. Dr. Thiago Leite Rolim e ao Prof. Dr. Flávio José da Silva, do Departamento de Engenharia Mecânica e ao Prof. Dr. Arnaldo Manoel Pereira Carneiro e Prof. Dr. Tiago Anselmo C. Pire do Departamento de Engenharia Civil da UFPE que me permitiram usar seus laboratórios, sem os quais não haveria a conclusão desta obra.

Aos demais professores do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPE, pelos excelentes ensinamentos prestados durante as disciplinas.

À Companhia Hidro Elétrica do São Francisco (CHESF), a Divisão de Garantia da Qualidade de Materiais (DEQM) e a Valmir Pinheiro Costa, por disponibilizar todo o tempo necessário e permitir a realização deste trabalho, pelo qual eu sou muito grato.

Ao projeto “Strengthen International Research Collaborations on the Development of Functional Surfaces” (Fortalecimento, Pesquisa e Colaborações Internacional para o Desenvolvimento de Superfícies Funcionais) entre a União Europeia (representado pelo Centro Tecnológico Aimen - Asociación de Investigación Metalúrgica del Noroeste – Espanha e HGZ - Helmholtz-Zentrum Geesthacht GmbH – Alemanha), Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) – Brasil e Corporación Mexicana de Investigación en Materiales S/A (Cominsa) - México (acordo nº 295254).

Em especial a Dra. Pilar Rey Rodriguez e a Dra. Sylvia Andrea Cruz Torres, pesquisadoras do Aimen da qual toda a base e suporte para o entendimento desta pesquisa me foi apresentado, uma lição na qual levarei para toda a vida.

A Dra. Ivanilda Ramos de Oliveira, ao Msc. em Engenharia Mecânica Everton Rodrigues de Araújo, além de todos alunos de iniciação científica do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPE que participaram deste trabalho através do apoio dado durante a execução dos experimentos;

Aos demais alunos e amigos do Doutorado em Engenharia Mecânica da UFPE, pelo relacionamento, incentivo e amizade durante os estudos, pois me forneceram muita confiança no valor próprio, contribuindo de forma direta e indireta para a conclusão do doutorado.

A Lubrifilm pela doação do nitreto de boro spray para o desenvolvimento dos ensaios de extrusão.

RESUMO

O desenvolvimento de compósitos a base da liga de alumínio AA 7075 com reforço nanoparticulado de 2% SiC, 2% TiN e 2% ZnO foi realizado através da moagem de alta energia em banho de álcool e extrusão a quente. Neste estudo, os pós recebidos e processados foram analisados por difração de raios X (DRX), difração de laser (DL), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria por energia dispersiva de raios X (EDS). Após a extrusão, as amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica por varredura (MEV), espectrometria por energia dispersiva de raios X (EDS), dureza vickers e pelo ensaio de desgaste por abrasão via pino sobre disco. Os pós compósitos produzidos apresentaram os reforços incorporados a matriz e sem alterar significativamente o tamanho do cristalito, distribuição ou morfologia das partículas. As extrusões apresentaram grãos heterogêneos achatados e deformados na direção do processo. Os principais fatores que influenciaram os resultados das amostras após extrusão foram o tamanho do cristalito e a microestrutura obtida devido a natureza do reforço usado. Materiais de menores tamanhos de cristalito e de estrutura mais homogênea resultaram em materiais mais resistentes a dureza e conseqüentemente ao desgaste. O melhor resultado foi encontrado para o compósito AA 7075-2% TiN.

Palavras-Chave: Compósitos nanoestruturados de AA 7075. Moagem de alta energia. Extrusão. Dureza. Ensaio de desgaste pino sobre disco.

ABSTRACT

The development of composites aluminum alloy AA 7075 reinforced with 2% SiC, 2% TiN and 2% ZnO nanoparticulates was performed by High Energy Ball Milling in a bath of alcohol and hot extrusion. In this work, the powders received and processed were analyzed by X ray diffraction (XRD), laser diffraction (LD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X rays spectrometry (EDS). After extrusion, the samples were characterized by X rays diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X rays spectrometry (EDS), vickers hardness and the test abrasive wear via pin on disc. The composites powders showed the reinforcements incorporated into the matrix and no change of crystallite size, particle size distribution or morphology. The extrusions presented heterogeneous grains deformed and flattened in the direction of process. The main factors that influenced the results of specimens after extrusion were the crystallite size and the microstructure obtained due to the nature of reinforcement used. Materials of smaller crystallite sizes and homogeneous structure resulted in stronger materials to the hardness and abrasive wear. The best result was found for the composite AA 7075-2%TiN.

KEYWORDS: Nanostructured composite AA 7075. High energy ball milling. Extrusion. Hardness. Test pin on disc.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Dimensões da fase reforço no material compósito	11
Figura 2	Esquema do mecanismo para a fabricação de compósitos por compocasting	13
Figura 3	Esquema do mecanismo para a fabricação de compósitos por squeeze - casting	14
Figura 4	Esquema do processo de infiltração por vácuo	14
Figura 5	Esquema do processo de conformação por spray	15
Figura 6	Esquema das etapas básicas de produção via MP	17
Figura 7	Formação de pó compósito após moagem de alta energia	18
Figura 8	Evolução de uma partícula durante o processo de moagem	19
Figura 9	Esquema de colisão entre esfera como evento de transferência de energia	21
Figura 10	Refinamento do cristalito em função do tempo de moagem e diminuição do BPR	23
Figura 11	Comparação relativa dos tamanhos de partícula, grão e cristalito	26
Figura 12	Representação do mecanismo de refinamento do cristal	27
Figura 13	Influência na largura do pico de difração de raios X para o caso: a) ideal b) somente instrumento c) instrumento + tamanho do cristalito d) instrumento + tamanho do cristalito + microdeformação	31
Figura 14	Esquema da sinterização por processo convencional de pós de alumínio mostrando a formação de alumina Al_2O_3 que fragiliza o compactado	33
Figura 15	Processo de extrusão	34
Figura 16	Processo de extrusão direta	35
Figura 17	Carga x deslocamento no processo de extrusão direta	36
Figura 18	Processo de extrusão indireta	37
Figura 19	Carga x deslocamento no processo de extrusão indireta	37
Figura 20	Esquema de quatro diferentes tipos de fluxo em extrusão	38
Figura 21	Constante de extrusão x temperatura para diversos materiais	39

Figura 22	Métodos de extrusão dos pós: I – grosseiro, II- fácil compactação, III - encapsulado	43
Figura 23	Penetrador e impressão vickers	45
Figura 24	Representação esquemática do dispositivo pino disco	46
Figura 25	Esquema de desenvolvimento dos trabalhos	47
Figura 26	Fluxo geral do processo	48
Figura 27	Moinho atritor utilizado na moagem a temperatura ambiente (25°)	50
Figura 28	Esquema de moagem com álcool	50
Figura 29	Conjunto de equipamentos para moagem em baixa temperatura ou criogênica	51
Figura 30	Esquema de moagem em baixa temperatura ou criogênica	52
Figura 31	Foto do conjunto para compactação e extrusão dos compósitos	54
Figura 32	Detalhes internos do conjunto para compactação e extrusão dos compósitos	55
Figura 33	Foto da prensa da UFPE utilizada para a compactação	56
Figura 34	Foto detalhe do compactado verde pronto para extrusão e disco cego de compactação	56
Figura 35	Imagem do processo de extrusão	57
Figura 36	Imagem da matriz de extrusão e uma amostra extrudada	57
Figura 37	Abrasômetro UFPE	60
Figura 38	MEV do AA 1100 como recebido	61
Figura 39	Distribuição do tamanho de partícula do AA 1100 como recebido	62
Figura 40	Difratograma do AA 1100 como recebido	62
Figura 41	Tamanho médio do cristalito e partícula em função do tempo de moagem	63
Figura 42	Distribuição do tamanho de partícula em função do tempo de moagem	64
Figura 43	Microestrutura do AA 1100 – 500x (900 RPM- BPR 20:1): a) como recebido b)120 min c)240 min d)480 min	65
Figura 44	Difratogramas do AA1100 em função do tempo de moagem	65
Figura 45	Tamanho médio do cristalito e partícula em função da rotação	67

Figura 46	Distribuição do tamanho da partícula em função da rotação	67
Figura 47	Microestrutura do AA 1100 – 500x (480 min – BRP 20:1): a) como recebido b)180 RPM c)600 RPM d)900 RPM	68
Figura 48	Difratogramas AA 1100 em função da velocidade de rotação	69
Figura 49	Tamanho médio do cristalito e partícula em função do BPR	70
Figura 50	Distribuição do tamanho da partícula em função do BPR	70
Figura 51	Microestrutura do AA 1100 processado a 480min – 900RPM – 60:1 (300x – Condição mais energética)	71
Figura 52	Difratogramas AA 1100 em função do BPR	71
Figura 53	Distribuição do tamanho de partícula usando o álcool a -75°C e -180°C	73
Figura 54	Microscopia do AA 1100 a 240min (500x) – 600RPM – 20:1 – -180°C	73
Figura 55	Distribuição do tamanho de partícula (480 min – 180 RPM – 20:1)	75
Figura 56	Morfologia da partícula moída (480 min – 180 RPM – 20:1) – 500x: a)25°C com álcool b) – 180°C sem álcool	75
Figura 57	Distribuição do tamanho de partícula de amostras com e sem estearato de zinco	77
Figura 58	Morfologia das partículas AA 1100 (480 min – 900 RPM – 20:1 – 25°C) – 500x: a) com estearato de zinco b) sem estearato de zinco	77
Figura 59	AA 1100 em ignição (240 min – 900 RPM – 20:1 – 25°C) – Sem estearato de zinco e pouco álcool	78
Figura 60	MEV do AA 7075 como recebido	79
Figura 61	Distribuição do tamanho de partícula do AA 7075 como recebido	79
Figura 62	Difratograma do AA 7075 como recebido	80
Figura 63	Variação com o tempo do tamanho de cristalito: AA 1100 x AA 7075	81
Figura 64	Microdeformação para o AA 1100 x AA 7075 em função do tempo de moagem	82
Figura 65	Variação com o tempo do tamanho de partícula para AA 7075	82
Figura 66	MEV – moagem em banho de álcool – 500x (480 min – 900 RPM – 20:1): a) AA 1100 b) AA 7075	83
Figura 67	Distribuição do tamanho de partícula para o AA 7075 processado	84

	(480 min – 900 RPM – 20:1)	
Figura 68	Morfologia da partícula do AA 7075 processado (500x e 8000x): a) processado sem reforço b) reforço de 2% de SiC c) reforço de 2% de TiN d) reforço de 2% de ZnO – As setas indicam a presença de Al ₂ O ₃	85
Figura 69	EDS medido na área 1 do pó de AA 7075: a) como recebido b) processado sem reforço c) reforço de 2%SiC d) reforço de 2%TiN e) reforço de 2%ZnO	86
Figura 70	Comparação dos difratogramas das amostras moídas no banho de álcool x AA 7075 recebido	89
Figura 71	Diagrama da força aplicada x avanço do pistão das extrusões	90
Figura 72	Comparação dos difratogramas das amostras extrudadas	91
Figura 73	Microestrutura (2000X): a) AA 7075 como recebido transversal b)AA 7075 como recebido longitudinal c) AA 7075 processado transversal d) AA 7075 processado longitudinal e) AA 7075 + 2%SiC transversal f) AA 7075 + 2% SiC longitudinal g) AA 7075 + 2% TiN transversal h) AA 7075 + 2% TiN longitudinal i) AA 7075 + 2% ZnO transversal j) AA 7075 + 2% ZnO longitudinal	92
Figura 74	EDS medido na área 1 das extrusões: a) AA 7075 como recebido b)AA 7075 processado e sem reforço c) AA7075 + 2%SiC d) AA 7075 + 2%TiN e) AA7075 + 2%ZnO	94
Figura 75	Dureza vickers das amostras extrudadas	97
Figura 76	Perda de massa das amostras extrudadas	98
Figura 77	Superfícies de desgaste após ensaio pino sobre disco – ampliação 60x: a)como recebido b)processado sem reforço c)reforço de 2% de SiC d)reforço de 2% de TiN e)reforço de 2% de ZnO	99

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	Energia cinética de impacto das esferas	21
Equação 2	Hall – Petch	28
Equação 3	Equação de Orawan	29
Equação 4	Concentração do átomo soluto na matriz	39
Equação 5	Relação entre tamanho mínimo do cristalito e temperatura de fusão	30
Equação 6	Tamanho do cristalito por Scherrer	31
Equação 7	Microdeformação encontrada na moagem	32
Equação 8	Contribuição total da largura a meia altura do pico de raios X	32
Equação 9	Contribuição do tamanho do cristalito e da microdeformação a largura do pico	32
Equação 10	Equação de Williamson - Hall	32
Equação 11	Equação de reta para obtenção do gráfico de Williamson - Hall	32
Equação 12	Cálculo da Força de extrusão	39
Equação 13	Velocidade de extrusão em função da pressão	41
Equação 14	Pressão da extrusão em função da temperatura	41
Equação 15	Cálculo da dureza vickers	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Propriedades do Alumínio	03
Tabela 2	Especificação dos tratamentos térmicos das ligas de alumínio	06
Tabela 3	Aplicações das ligas de alumínio trabalháveis	06
Tabela 4	Propriedades do SiC	08
Tabela 5	Equipamentos utilizados na moagem de alta energia	20
Tabela 6	Lubrificantes para extrusão em função da temperatura	40
Tabela 7	Faixas de temperaturas de extrusão para alguns materiais	41
Tabela 8	Composição química do AA 1100 como recebido	49
Tabela 9	Composição química do AA 7075 como recebido	53
Tabela 10	Valores do tamanho de cristalito e partícula do AA 1100 em função do tempo de moagem (25°C, 900rpm, BPR 20:1)	63
Tabela 11	Valores do tamanho de cristalito e partícula do AA 1100 em função da rotação (25°C, 480min, BPR 20:1)	66
Tabela 12	Valores do tamanho de cristalito e partícula do AA 1100 em função do BPR (25°C, 480min, 900rpm)	69
Tabela 13	Valores do tamanho de cristalito e partícula à temperatura negativas com álcool em diversos tempos de moagem (600rpm, BPR 20:1)	72
Tabela 14	Valores do tamanho de cristalito e partícula para as amostras preparadas por <i>cryomilling</i> sem álcool x temperatura ambiente (BPR 20:1)	74
Tabela 15	Valores do tamanho de cristalito e partícula para as amostras preparadas sem e com a adição do estearato de zinco nas mesmas condições de processamento	76
Tabela 16	Valores do tamanho de cristalito e partícula medidos na moagem do AA 1100 x AA 7075 em função do tempo de moagem	81
Tabela 17	Valores do tamanho de cristalito e partícula na moagem do AA 7075 em função do reforço (25°C, 480 min, 900rpm, BPR 20:1)	84
Tabela 18	Tamanho do cristalito das amostras ensaiadas após extrusão	92
Tabela 19	Dureza vickers das amostras ensaiadas após extrusão	97
Tabela 20	Perda de massa e taxa de desgaste das amostras ensaiadas	98

LISTA DE SIGLAS E SIMBOLOS

ABAL	Associação Brasileira de Alumínio
ACP	Agente Controlador do Processo
ASM	American Society for Metals
ASTM	American Society for Testing and Materials
BPR	Relação entre a Massa das Esferas e Massa do Pó Usadas na Moagem
BN	Nitreto de Boro
CCC	Estrutura Cúbica de Corpo Centrado
CFC	Estrutura Cúbica de Face Centrada
CMC	Compósito de Matriz Cerâmica
CMM	Compósito de Matriz Metálica
CMP	Compósito de Matriz Polimérica
DL	Difração de Laser
DRX	Difração de Raios X
EDS	Espectrometria por Energia Dispersiva de Raios X
HC	Dureza Rockwell C
HIP	Compactação por Pressão Isostática a Quente
HV	Dureza Vickers
INCO	International Nickel Company
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MP	Metalurgia do Pó
N _{2(l)}	Nitrogênio Líquido
SiC	Carboneto de Silício
TiN	Nitreto de Titânio
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
ZnO	Óxido de Zinco
β	Valor da Largura a Meia Altura do Pico de Difração de Raios X
β_i	Valor da Contribuição do Erro do Instrumento para a Medida da Largura a Meia Altura do Pico de Difração de Raios X
β_c	Valor da Contribuição do Tamanho do Cristal para a Medida da Largura a Meia Altura do Pico de Difração de Raios X
β_m	Valor da Contribuição da Deformação para a Medida da Largura a Meia Altura do Pico de Difração de Raios X

ε	Microdeformação Medida a meia Altura do Pico
L	Medida do Tamanho Médio do Cristalito
λ	Comprimento de Ondas dos Raios X
θ	Ângulo de Bragg
σ_y	Limite de Escoamento do Material
σ_0	Tensão Exigida para Movimentar as Discordâncias Livres
σ_{ss}	Concentração de Átomos do Soluto Distribuído na Matriz
σ_{or}	Reforço por Dispersão no Alumínio para Partículas Maiores que 3nm

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	01
2	OBJETIVO	02
2.1	Objetivos Gerais	02
2.2	Objetivos Específicos	02
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	03
3.1	Alumínio e suas ligas	03
3.2	Cerâmicas SiC, TiN e ZnO	07
3.3	Materiais compósitos	09
3.3.1	Compósitos de matriz metálica de alumínio	12
3.4	Metalurgia do pó e a produção de compósitos nanoestruturados	17
3.5	Moagem de alta energia	18
3.5.1	Princípios da moagem de alta energia	20
3.6	Moagem em temperaturas criogênicas (<i>Cryomilling</i>)	24
3.7	Moagem de materiais nanocristalinos	25
3.8	Mecanismos de reforço dos materiais nanocristalinos	27
3.9	Mínimo tamanho do cristalito obtido por moagem	29
3.10	Difração de raios X na medição do tamanho do cristalito e na microdeformação de materiais nanocristalinos	30
3.11	Consolidação dos compósitos de alumínio	33
3.12	Processo de extrusão	34
3.13	Métodos de extrusão dos pós	42
3.14	Ensaio de dureza vickers	44
3.15	Ensaio de desgaste pino sobre disco	45
4.	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	47
4.1	Fase 1: Obtenção dos melhores parâmetros de moagem em banho de álcool	49
4.1.1	Materiais utilizados	49
4.1.2	Equipamentos e processamento	49
4.2	Fase 2: Obtenção dos compósitos da matriz AA 7075	53
4.2.1	Materiais utilizados	53
4.2.2	Equipamentos e processamento	53
4.3	Fase 3: Compactação e extrusão dos compósitos	54

4.3.1	Materiais utilizados	54
4.3.2	Equipamentos e processamento	54
4.4	Caracterização das amostras	58
4.4.1	Difração de laser	58
4.4.2	Difração de raios X	58
4.4.3	Microestrutura das amostras	58
4.4.4	Dureza	59
4.4.5	Ensaio de desgaste pino sobre disco	59
5	RESULTADOS E DISCUSÃO	61
5.1	Resultados obtidos da fase 1 do experimento	61
5.1.1	AA 1100 como recebido	61
5.1.2	Varição do tempo de moagem	63
5.1.3	Varição da velocidade de rotação	66
5.1.4	Varição do BPR	69
5.1.5	Varição da temperatura para a moagem em banho de álcool (-75°C e -180°C)	72
5.1.6	Comparação do processo “cryomilling” (-180°C, sem álcool) com a moagem em banho de álcool a temperatura ambiente (25°C)	74
5.1.7	Influência do estearato de zinco	76
5.1.8	Parâmetros de processo escolhido	78
5.2	Resultados e discussões da fase 2 do experimento	78
5.2.1	AA 7075 como recebido	78
5.2.2	Varição do AA 7075 em função do tempo de moagem	80
5.2.3	Influência do tipo de reforço	83
5.3	Resultados e discussões da fase 3 do experimento	89
5.3.1	Compactação do tarugo poroso	90
5.3.2	Caracterização microestrutural	90
5.3.3	Dureza vickers e ensaio de desgaste pino sobre disco	97
6	CONCLUSÕES	101
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	103
8	DISSEMINAÇÃO DE RESULTADOS	104
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105

1. INTRODUÇÃO

Materiais nanoestruturados têm atraído o interesse científico em função de sua combinação única de propriedades físicas e mecânicas, que são superiores aos materiais convencionais (Sun *et al.*, 2006). As melhorias observadas nas respostas mecânicas sobre os materiais convencionais são em geral, atribuída a vários mecanismos, incluindo: refinamento microestrutural, reforço por solução sólida, presença de estruturas em estado de não equilíbrio, entre outros (Zhang *et al.*, 2010).

A rota da metalurgia do pó via moagem de alta energia ou *cryomilling* são as principais técnicas para a fabricação de metais leves nanoestruturados (Park *et al.*, 2004). Para Suryanarayana (2001), a moagem de alta energia é uma técnica de processamento de pó que envolve repetitivas soldagens e fraturas das partículas em um moinho de bolas de alta energia, enquanto o *cryomilling*, como o próprio nome descreve, é a moagem com esferas realizada num banho líquido de nitrogênio N₂(l), a temperaturas criogênicas. Comparações são feitas entre as técnicas e aplicações potenciais são discutidas de acordo com os recentes avanços nestes processos (Maisano, 2006). Os efeitos das diferentes condições mecânicas e temperaturas podem ser observados na eficiência de moagem.

Neste contexto, o presente trabalho versa pelo desenvolvimento de compósitos nanoestruturado de AA 707 - 2% SiC, AA 7075 - 2%TiN e AA 7075 - 2%ZnO utilizando a moagem de alta energia num banho de álcool, tendo o *cryomilling* como técnica de referência para validar a fabricação dos pós.

A influência do tempo de moagem, velocidade de rotação do moinho, relação entre a massa do pó e a massa das esferas utilizadas no processamento (BPR), temperatura, influência do agente controlador do processo (ACP) e do reforço são averiguados por difração de raios X (DRX), difração de laser (DL) microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria por energia dispersiva de raios X (EDS) nos pós desenvolvidos.

Além disso, também são verificados os resultados obtidos após extrusão a quente dos pós, por caracterização microestrutural e mecânicas das amostra, por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria por energia dispersiva de raios X (EDS) , difração de raios X (DRX), dureza vickers e desgaste por abrasão via pino sobre disco.

O principal diferencial atribuído a pesquisa é a obtenção de compósitos produzidos a um baixo percentual de reforço com atributos de dureza e desgaste superiores à liga AA7075 muito usada na indústria aeronáutica.

2. OBJETIVOS:

2.1 - Objetivo geral

- ✓ Obter compósitos nanoestruturados AA 7075-2%SiC, AA 7075-2%TiN, AA 7075-2%ZnO, via moagem de alta energia em banho de álcool e extrusão a quente para comparar os resultados de dureza e desgaste abrasivo com os da liga AA 7075 como recebida.

2.2 - Objetivos específicos

- ✓ Determinar as melhores condições do processo moagem por meio do estabelecimento dos parâmetros ideais de tempo de moagem, rotação do moinho, relação entre massa do pó e massa das esferas (BPR), temperatura de moagem, adição ou não do agente controlador do processo (ACP) de forma a proporcionar uma boa relação custo benefício;
- ✓ Confrontar os resultados obtidos por moagem de alta energia num banho de álcool com aqueles obtidos num banho de nitrogênio líquido (*cryomilling*);
- ✓ Caracterizar os pós obtidos em termos de tamanho de partícula, tamanho de cristalito, forma, composição e evolução morfológica;
- ✓ Verificar a incorporação da fase reforço na matriz metálica após a moagem;
- ✓ Caracterizar as amostras obtidas após extrusão a quente por meio de sua microestrutura, microanálise por EDS, tamanho de cristalito, dureza e desgaste abrasivo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 - Alumínio e suas ligas

Segundo a Associação Brasileira de Alumínio – ABAL (2014), o alumínio e suas ligas constituem um dos grupos de materiais metálicos mais versáteis, econômicos e atrativos para uma vasta série de aplicações. Sua utilização como metal somente é menor que a do aço. As principais propriedades do alumínio puro podem ser resumidas na tabela 1:

Tabela 1. Propriedades do Alumínio. Fonte ABAL (2014)

<i>Propriedades</i>	<i>Valores de Referência</i>
Ponto de fusão	660°C
Peso específico	2,7g/cm ³
Condutividade elétrica	62% IACS
Condutividade térmica a 25°C	0,53 Cal/cm.°C
Módulo de elasticidade	70.000 MPa
Limite de Resistência a Tração	48 MPa.
Dureza	17 a 20 HB

Hatch (2005), explica que a bauxita, o minério base da fabricação do alumínio é transformado primeiramente em óxido de alumínio (Al₂O₃), para em seguida, pelo processo de eletrólise, ser reduzido ao alumínio metálico a partir da reação $2 \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 4 \text{Al} + 3\text{CO}_2$. O metal obtido tem aproximadamente 99,7% de pureza e passa por adição de elementos de liga devido sua baixa dureza e resistência mecânica.

Para Callister Jr. e Rethwisch (2012), as ligas de alumínio são altamente dúcteis, e por possuir uma estrutura cúbica de face centrada (CFC), essa ductilidade é mantida em extrema baixa temperatura. Além disso, as ligas apresentam características diferentes daquelas apresentadas pelos seus metais constituintes, tais como dureza, condutividade, entre outras; e as suas propriedades dependem fundamentalmente da composição, da microestrutura, do tratamento térmico ou mecânico.

Ainda segundo a ABAL (2014), as ligas de alumínio podem ser classificadas em trabalháveis ou fundidas. As trabalháveis são aquelas que adquirem suas propriedades mecânicas a partir de uma variação de algum processo mecânico com aquecimento ou

resfriamento. As ligas fundidas são aquelas que adquirem suas características a partir do processo de fundição (em alguns casos com tratamento térmico associado).

Para ambos os tipos, em função dos elementos que possui, as ligas de alumínio podem ser subdivididas em grupos, designados por um número de quatro dígitos, na qual o primeiro dígito muda conforme o elemento de liga principal (Hatch, 2005):

Série 1XXX – Ligas com no mínimo 99% de alumínio, frequentemente utilizadas em condutores elétricos, utensílios domésticos e aplicação que exigem alta capacidade de conformação sem requisitos de alta resistência mecânica;

Série 2XXX – O elemento principal da liga é o cobre (Cu) e eventualmente o magnésio (Mg), com larga aplicação na indústria aeronáutica. São ligas tratáveis termicamente e endurecíveis por precipitação coerente. Os precipitados coerentes apresentam uma semelhança com a estrutura cristalina da matriz, cuja diferença entre os parâmetros de reticulado da matriz e do precipitado não ultrapassam a 15% com um elevado efeito de restrição ao movimento de discordância e conseqüente alto grau de endurecimento (Moreira, 2015);

Série 3XXX – Ligas de alumínio - manganês (Al – Mn), com média resistência mecânica e boa ductilidade. Utilizadas na fabricação de latas de alumínio, telhas e revestimentos, etc.;

Série 4XXX – Ligas de alumínio – silício (Al – Si), com propriedades mecânicas semelhantes às da série 3XXX;

Série 5XXX – O principal elemento de liga é o magnésio (Mg), que causa um aumento significativo das propriedades mecânicas do alumínio. Essas ligas atingem 400 MPa de limite de resistência a tração e são utilizadas onde a resistência mecânica é requisito de aplicação;

Série 6XXX – Ligas com magnésio e silício, largamente utilizado quando o processamento envolvido é a extrusão. São ligas tratáveis termicamente e endurecidas por precipitação;

Série 7XXX – Possuem adição de zinco, magnésio e cobre, sendo utilizadas em aplicações onde são exigidas altíssimas propriedades mecânicas. Atingem limite de resistência a tração acima de 500 MPa, são tratáveis termicamente e endurecidas por precipitação. A liga 7075, por exemplo, apresenta resistência típica maior do que muito aços doces, da ordem de 570 MPa, e normalmente são utilizadas quando o fator resistência / peso é relevante. Constitui uma liga tratável termicamente, de moderada resistência a corrosão e boa conformabilidade.

Série 8XXX – São ligas com adição de silício, ferro e manganês, e não se encaixam nas séries anteriores. São muito utilizadas na produção de folhas.

Série 9XXX – Reservada para uso futuro.

O segundo dígito está relacionado com as modificações feitas à liga, em que no estado original tem este dígito igual a zero, e as que sofrem modificações são numeradas de 1 a 9. Os últimos dois dígitos da série lxxx estão relacionados com a pureza da liga, por exemplo, a liga 1145 tem uma pureza de 99,45% enquanto a 1200 tem uma pureza de 99%. Para as outras ligas estes dígitos têm pouco significado e serve para identificar as diferentes ligas de alumínio na série. Para as ligas fundidas, um ponto decimal é posicionado entre os dois últimos dígitos (Hatch, 2005).

Após esses dígitos, existe um hífen com uma letra e às vezes, um número com um a três dígitos, que indica o tratamento mecânico e / ou térmico ao qual a liga foi submetida. As letras F, H e O representam respectivamente, os estados de como fabricado, encruado e recozido após a fabricação. A liga classificação 5083-O, refere – se a liga 5083 no estado recozido (Callister Jr; Rethwich, 2012).

Conforme NBR 6835 (2000), a classificação das ligas de alumínio encruadas (letra H) é mais comumente seguida por dois dígitos. O primeiro dígito está relacionado ao tipo de tratamento que as ligas sofrem (H1x – Deformação a frio; H2x – Deformação a frio e recozimento parcial; H3x – Deformação a frio e estabilização). O segundo dígito está relacionado à diminuição de espessura pela deformação recebida com consequente endurecimento do material.

Assim, a referência H18 corresponde a uma diminuição de 75% da secção transversal e material completamente endurecido, H16 é uma liga que possui endurecimento equivalente a três quartos desse valor de tensão, H14 e H12 respectivamente a metade e a um quarto desse valor de tensão. Além disso, H19 indica um endurecimento superior ao proporcionado pelo H18 (NBR 6835, 2000).

Outra observação é que o uso do terceiro dígito na classificação H indica que a liga foi deformada menos que o necessário para se obter as condições específicas do tratamento referenciado pelos dois dígitos na mesma liga. Por exemplo, a liga H111 foi menos deformada que a liga H11(NBR 6835, 2000).

As ligas tratáveis termicamente são classificadas pela letra T seguida por um ou mais dígitos cuja designação do primeiro dígito está detalhada na tabela 2 ou W quando se referem a ligas que sofrem envelhecimento espontâneo (NBR 6835, 2000).

Tabela 2. Especificação dos tratamentos térmicos das ligas de alumínio. Fonte NBR 6835 (2000)

<i>Tipo</i>	<i>Especificação do 1º dígito</i>
T1	Solubilização parcial e envelhecimento natural
T2	Recozimento
T3	Solubilização total e deformação a frio
T4	Solubilização total e envelhecimento natural
T5	Apenas envelhecimento artificial
T6	Solubilização total e envelhecimento artificial
T7	Solubilização e estabilização
T8	Solubilização, deformação a frio e envelhecimento artificial
T9	Solubilização, envelhecimento artificial e deformação a frio

O segundo ou mais dígito da classificação T pode estar relacionado com a diminuição da espessura por deformação plástica (a liga T85 significa a mesma que foi deformada a frio em 5%); com o tipo de alívio de tensões (a liga Tx51 se refere ao alívio de tensões por tração, Tx52 se refere ao alívio de tensões por compressão, Tx53 se refere ao alívio de tensões por tratamento térmico); ou ainda se refere a tratamentos térmicos realizados pelo operador.

Na tabela 3 são apresentadas as possíveis aplicações das principais ligas trabalháveis de alumínio (ABAL, 2014):

Tabela 3. Aplicações das ligas de alumínio trabalháveis. Fonte ABAL (2014)

<i>Ligas</i>	<i>Aplicações</i>
1050 1100	Equipamentos para indústrias alimentícias, químicas, bebidas, trocadores de calor ou utensílios domésticos.
1350	Barramentos elétricos, peças ou equipamentos que necessitem de alta condutibilidade elétrica.
2017 2024 2117 2219	Peças usinadas e forjadas, indústria aeronáutica, transporte, máquinas e equipamentos.
3003	Carrocerias de ônibus e de furgões, equipamentos rodoviários e veículos em geral, reboques, vagões, utensílios domésticos, equipamentos para indústria química e alimentícia, telhas, cumeeiras, rufos, calhas, forros, construção civil e fachadas.
4043 4047	Soldagem das ligas das séries 1XXX, 3XXX e 6XXX.
5005 5052 5056	Carrocerias de ônibus e de furgões, equipamentos rodoviários e veículos em geral, estruturas solicitadas, reboques, elementos estruturais, utensílios domésticos, equipamentos para indústria química e alimentícia, telhas, cumeeiras, rufos, calhas, forros, construção civil, fachadas e embarcações.
6053 6061 6063 6351	Carrocerias de ônibus e de furgões, equipamentos rodoviários e veículos em geral, estruturas solicitadas, reboques, vagões ferroviários, elementos estruturais, utensílios domésticos, equipamentos para indústria química e alimentícia, telhas, cumeeiras, rufos, calhas, forros, construção civil, fachadas e embarcações.
7075 7178	Peças sujeitas aos mais elevados esforços mecânicos em indústria aeronáutica, militar, máquinas e equipamentos, moldes para injeção de plástico e estruturas.

Quanto aos efeitos dos principais elementos de liga no alumínio, os mesmos podem ser assim resumidos (Bradaschia, 1998):

Cobre (Cu) – Proporciona um aumento progressivo da resistência e da dureza até a adição de 12%. Este elemento confere a liga boas propriedades mecânicas a temperaturas elevadas, porém diminui a resistência a corrosão;

Manganês (Mn) – Aumenta o limite de resistência por solução sólida;

Silício (Si) – Teores crescente de silício, até o ponto do eutético, aumentam a fluidez e a resistência mecânica da liga e diminuem a fragilidade a quente e a contração do material;

Magnésio (Mg) – proporciona o aumento do limite de resistência e dureza, além do aumento na resistência à corrosão e excelente usinabilidade. A liga obtida possui boa resistência ao impacto.

Zinco (Zn) – Confere ao alumínio excelente limite de resistência e ductilidade à temperatura ambiente, por outro lado aumenta a susceptibilidade à corrosão sob tensão.

O zinco é o principal elemento de liga do AA 7075, cuja contribuição é a formação de precipitações sólidas de $MgZn_2$ que inibem o movimento das discordâncias e fortalece a liga. Além disso, este elemento apresenta um alto valor de densidade ($7,14 \text{ g/cm}^3$) que tem repercussões sobre a própria densidade do AA 7075, bem como na sua deformação (Lara *et al.*, 2011).

3.2 – Cerâmicas SiC, TiN e ZnO

Cerâmicas são materiais constituídos por elementos metálicos e não metálicos, frequentemente formadas por óxidos, nitretos e carbonetos. Como exemplo de cerâmicas mais comuns pode - se incluir o Óxido de Alumínio (Al_2O_3), o Nitreto de Silício (Si_3N_4), o Carboneto de Silício (SiC), e alguns compostos minerais como, a porcelana, o cimento e a argila. Quanto às suas características, em função das ligações atômicas, que variam de puramente iônicas a totalmente covalentes, os materiais cerâmicos são relativamente resistentes, duros, de comportamento frágil, apresentando baixa condutividade elétrica e alta resistência a temperatura, além de poderem ser transparentes, opacos ou translúcido, sendo que alguns óxidos podem apresentar comportamento magnético (Calister Jr; Rethwich, 2012).

O Carboneto de Silício (SiC) pode ser obtido a partir de partículas do dióxido de silício (SiO_2) aquecido em excesso de carbono. O SiC puro é incolor, porém comercialmente,

apresenta coloração que varia de marrom a preta e um brilho causado pela passivação do SiO₂, em função dos resultados dos produtos da impureza do ferro, quando da sua fabricação.

Além disso, o SiC é quimicamente inerte, apresenta baixo coeficiente de expansão térmica, sendo amplamente utilizado em aplicações que exigem alta resistência, como nos freios ou embreagens de um automóvel, abrasivos, e outros componentes (Zhong *et al.*, 2010).

As principais propriedades mecânicas e físicas do SiC são apresentadas na tabela 4:

Tabela 4. Propriedades do SiC. Fonte Yorushima (1994)

<i>Propriedades</i>	<i>Valores de Referência</i>
Ponto de fusão	2815°C
Peso específico	3,22 g/cm ³
Condutividade Expansão linear	5,2 * 10 ⁻⁶ °C ⁻¹
Condutividade térmica a 25°C	100 W/m.°K
Módulo de elasticidade	410.000 MPa
Limite de Resistência a Tração	3500 MPa.
Dureza	2500 HK

O nitreto de titânio (TiN) é um material extremamente duro, de cor dourada e estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), muitas vezes utilizado como revestimento de aços e ligas de alumínio e titânio para melhorar as propriedades desses substratos (Hugh, 1996).

Aplica-se comumente ao uso de revestimento de ferramentas para máquinas, melhorando a sua vida útil por um fator de três ou mais vezes. Sua aplicação também abrange a produção de eletrodos, turbinas e motores a jato e válvulas cardíacas, por apresentar biocompatibilidade com o corpo humano (Kola *et al.*, 1996).

Dentre as principais características do TiN pode-se afirmar que o mesmo é quimicamente estável a temperatura ambiente e susceptível a corrosão a 800°C. Este composto possui elevado ponto de fusão (2930°C) e peso específico de 5,22 g/cm³, maior que o encontrado no SiC, além da alta resistência a corrosão e ao desgaste e baixo coeficiente de atrito (Yang *et al.*, 2003).

O óxido de zinco puro (ZnO), por sua vez, é uma cerâmica de cor branca, insolúvel em água, produto da corrosão do zinco pelo oxigênio da atmosfera ($2 \text{Zn}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} = 2 \text{ZnO}_{(s)}$), geralmente é utilizado para se explorar a reação do óxido como precursor de outros compostos de zinco na forma de aditivo de outros materiais (borracha, vidros, cimentos, e

outros), além de revestimento anticorrosivos. O óxido de zinco possui também o ponto de fusão mais baixo entre as cerâmicas citadas (1975°C), a mais alta densidade (5,6 g/cm³), além de alto índice de refração e condutividade térmica, boas propriedades bacterianas e de proteção dos raios de ultravioleta (Hernandezbattez *et al.*, 2008).

Dentre suas características, chama a atenção ao fato que quando em contato com o pó de alumínio não compactado, desde que em aquecimento, pode causar incêndio ou explosão (International Occupational Safety and Health Information Center, 2015).

3.3 – Materiais compósitos

Compósito se refere a um sistema formado por uma fase descontínua (reforço) distribuída numa fase contínua (matriz), e que deriva suas características distintas a partir das propriedades e morfologia de seus constituintes, bem como daquela entre as interfaces matriz e reforço (Levy Neto, 2006).

Esses materiais são obtidos por uma mistura de fases, que possibilita a sua produção em diversas frações volumétricas, forma ou tamanho, com diferentes arranjos espaciais. Esta flexibilidade microestrutural permite projetar materiais com propriedades desejadas e únicas, lançando-se mão da conjugação das propriedades dos materiais que o compõem (Clayne; Withers, 1995).

Portanto, esses materiais constituem de uma classe abrangente desde polímeros reforçados com fibra, concretos estruturais, além das matrizes metálica ou cerâmica que incorporam outros materiais (Miracle, 2005).

Segundo Pakdel *et al.* (2007), os compósitos apresentam basicamente três regiões distintas:

- ✓ **A matriz**, podendo ser a fase mais abundante responsável por dar forma ao compósito, reter o reforço, absorver e distribuir esforços externos por toda a peça.
- ✓ **O reforço**, responsável por adicionar propriedades diversas à matriz e a interface, sendo muito importante para a funcionalidade do compósito.
- ✓ **A interface** é a região onde ocorre o mecanismo de transferência de esforços da matriz para a reforço. Ela é imprescindível à perfeita consolidação do compósito para que não haja propagação de trincas com conseqüente ruptura do material.

Os compósitos podem ser classificados quanto ao tipo de matriz e quanto ao tipo de reforço (Fogagnolo *et al.*, 2004). Na classificação quanto ao tipo de matriz tem-se:

- ✓ **Compósitos de matriz metálica (CMM)** - São compósitos onde a fase matriz é um metal dúctil. Estes materiais podem ser utilizados em altas temperaturas de serviço se comparados aos compósitos de matriz polimérica. As matrizes metálicas fornecem principalmente condutividade térmica e elétrica, resistências a ambientes abrasivos, ductilidade e baixa densidade, enquanto o reforço aumenta o módulo de elasticidade, o limite de escoamento, a resistência mecânica, o desgaste e a fadiga (Torrabal, 2003).

O principal fator que motivou o desenvolvimento desses materiais foi a necessidade de aumentar a eficiência da relação propriedade mecânica / peso. A maioria dos compósitos de matriz metálica tem sido aplicado principalmente na indústria aeroespacial e automobilística (Miracle, 2005).

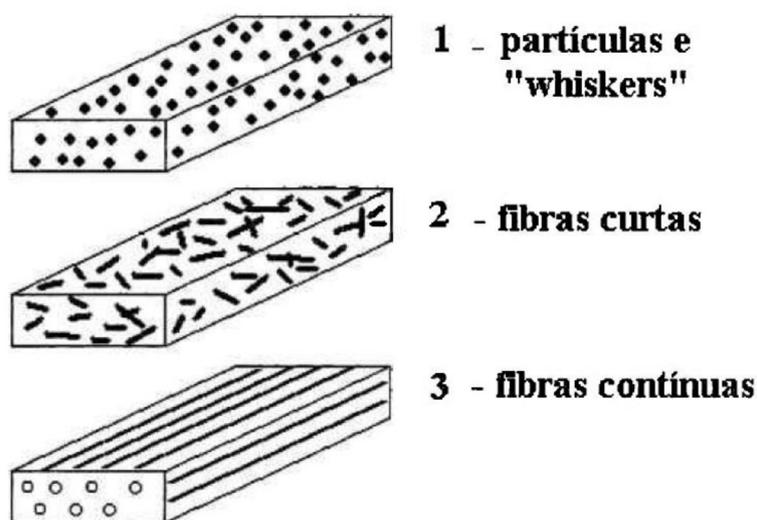
Para Chung e Zweben (2000), o alumínio se destaca como matriz nos CMM, pois possui baixa densidade e uma boa rigidez. O Alumínio é frequentemente reforçado com particulados cerâmicos (SiC, Al₂O₃, TiO₂, TiC e outros), sendo este tipo de reforço, responsável por alcançar valores de propriedades mecânicas comparáveis àqueles encontrados em materiais com aplicações de responsabilidades em engenharia (Böhm *et al.*, 2002).

- ✓ **Compósitos de matriz cerâmica (CMC)** – Nos compósitos de matriz cerâmica as propriedades são melhoradas através das interações entre a interface da matriz e do reforço. Todos os mecanismos são resultados da interferência das fibras de reforço com as trincas que se propagam na matriz (Smith; Hashemi, 2012). Portanto, pode-se aumentar a tenacidade a fratura desses compósitos por meio de três mecanismo: deflexão da trinca, que ao mudar sua direção, encontra um percurso sinuoso que requer um maior nível de tensão para continuar o processo; pela formação de pontes que ligam as duas faces da trinca; e pela extração das fibras, que ao serem removidas da matriz absorvem energia e requer um maior nível de tensão para que a trinca se propague. A fabricação desses materiais é ideal na melhoria das propriedades de fratura, pois as cerâmicas estão sujeitas as fraturas frágeis devido aos altos valores de dureza apresentados (Mortense; Llorca, 2010).

- ✓ **Compósitos de matriz polimérica (CMP)** – A matriz é formada por um polímero, sendo o compósito de mais baixa densidade e mais de fácil processamento. Este grupo apresenta uma boa resistência mecânica em função do tipo de reforço utilizado (Moro; Auras, 2007). As resinas de poliéster insaturado, aplicados em barcos, painéis de automóveis, dentre outros e as resinas epoxídicas, mais caras e aplicadas em compósitos de fibra de carbono, aramido e carbono são as resinas mais utilizadas como matrizes. As fibras de aramido e carbono apresentam baixa densidade e alta resistência mecânica sendo muito utilizada na indústria aeronáutica (Smith; Hashemi, 2012).

Quanto ao reforço, os compósitos são classificados em função das dimensões do mesmo (figura 1), podendo ser em forma de partículas, whiskers, de fibras curtas ou de fibras contínuas (Mortense; Llorca, 2010).

Figura 1. Dimensões da fase reforço no material compósito (Mortense; Llorca, 2010)



Reforços em formas de partículas se caracterizam por dimensões aproximadamente iguais em todas as direções, podendo ser esféricas, cúbicas, ou de qualquer outra morfologia regular ou irregular, mas que permitem a produção de um material compósito com maior isotropia. Além disso, esse tipo de reforço é o de mais baixo custo para a fabricação dos compósitos de matriz metálica, pois é tradicionalmente usado como matéria prima na indústria de abrasivos (Hunt; Rodjom, 1992).

Os reforços particulados podem ser subdivididos em partículas grandes e em partículas dispersas, o que influencia diretamente o mecanismo de reforço ou de aumento de resistência. Em geral, as partículas apresentam diâmetros médios da ordem 0,02 a 50 μm e possuem mecanismos de aumento resistência semelhante ao processo de endurecimento por precipitação. Neste caso, a matriz suporta a maior parte da carga, enquanto as partículas de reforço evitam ou dificultam a movimentação das discordâncias (Shackelford, 2008).

Já os reforços em forma whiskers apresentam dimensões da ordem de 0,1 μm a 0,5 μm , enquanto os de fibras curtas e contínuas são respectivamente na ordem de 10 μm e entre 3 μm a 200 μm (Mourisco, 1995).

Os materiais reforçados por fibras são os que apresentam os mais elevados aumentos na resistência mecânica, porém levam a formação de uma estrutura altamente anisotrópica. Somente na direção de alinhamento das fibras se obtém o aumento da resistência, enquanto na direção perpendicular às fibras pode se obter até uma redução da resistência anteriormente encontrada (Bonolo *et al.*, 2005).

Os compósitos de fibras longas são classificados como do tipo contínuo, enquanto os de fibras curtas são classificados como do tipo descontínuo, sendo a rigidez e a resistência mecânica melhoradas para o tipo contínuo (Miracle; Donaldson, 2001).

As frações volumétricas utilizadas para os reforços dependem do tipo de processo que se está utilizando para a produção do compósito e das propriedades mecânicas que se deseja obter (Mourisco, 1995).

3.3.1 – Compósitos de matriz metálica de alumínio

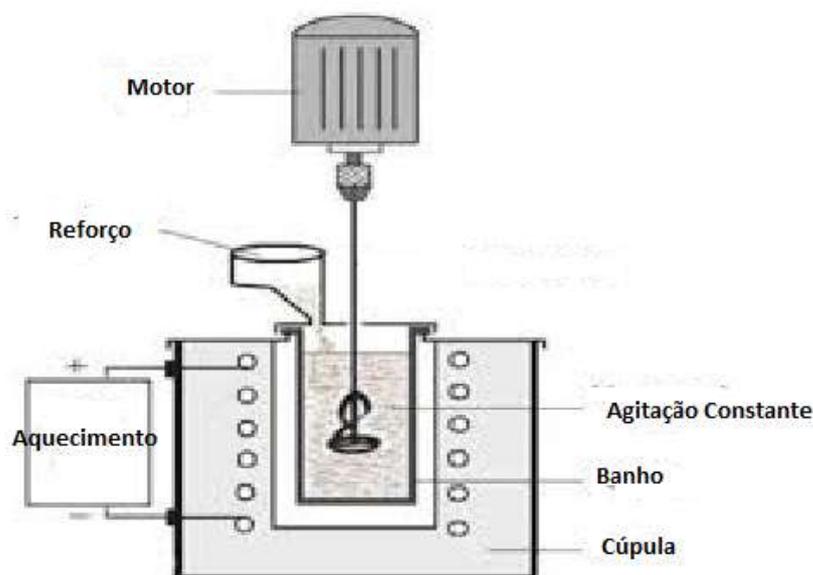
Em todos os processos de obtenção dos compósitos existe um conjunto de limitações quanto a sua capacidade de produção, tamanho e forma geométrica das peças produzidas, homogeneidade, qualidade estrutural e custo. Esses fatores influenciam diretamente na forma do processo produtivo. Assim, a fabricação dos compósitos de matriz metálica de alumínio pode ser dividida basicamente por duas rotas de fabricação distintas: pela via de metal líquido (fundição) ou via metalurgia do pó seguido de extrusão, forjamento ou outros processos termomecânicos (Cornie *et al.*, 1989).

No processo via metal líquido, a matriz se apresenta no estado líquido, sendo aplicado a maioria dos materiais com médio ponto de fusão. Envolve as técnicas de suspensão do reforço em metais líquidos sob agitação, seguido de solidificação, conhecido por Fundição

Convencional ou “Compocasting”, Infiltração sob Pressão, Infiltração por Vácuo e Conformação por “Spray”, chamado de processo “Osprey”, dentre outras (Cayron, 2000).

- ✓ **Fundição convencional (Compocasting):** O objetivo do processo é evitar a formação de aglomerados através da agitação constante do reforço dentro do banho, inclusive durante a solidificação (Millière; Suery, 1988), vide figura 2. Devido ao problema da homogeneidade e distribuição das partículas, o reforço é limitado a uma fração volumétrica de 15% e a tamanhos de partículas de até $15\mu\text{m}$ (Humphreys *et al.*, 1991). Este método apresenta alguns inconvenientes, tais como não se produzir grandes lingotes devido as segregações, além de uma fração volumétrica que pode aumentar a viscosidade do material e dificultar o vazamento (Millière; Suery, 1988).

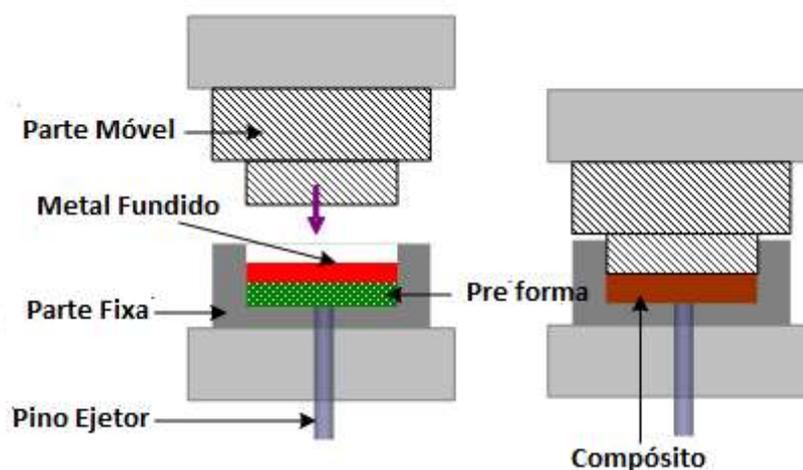
Figura 2. Esquema do mecanismo para a fabricação de compósitos por compocasting (Adaptado de Pasare *et al.*, 2015)



- ✓ **Infiltração sobre pressão:** Consiste na matriz metálica em estado líquido envolver por infiltração, um reforço de fibras ou partículas em uma pré-forma, através da aplicação de pressão. Quanto maior a fração volumétrica desejada do reforço, menor o tamanho das cavidades na pré forma e maior a dificuldade de infiltração (Mortense *et al.*, 1988). Os processos de infiltração por pressão mais utilizados são o “squeeze casting” e por pressão aplicada diretamente ao banho. No

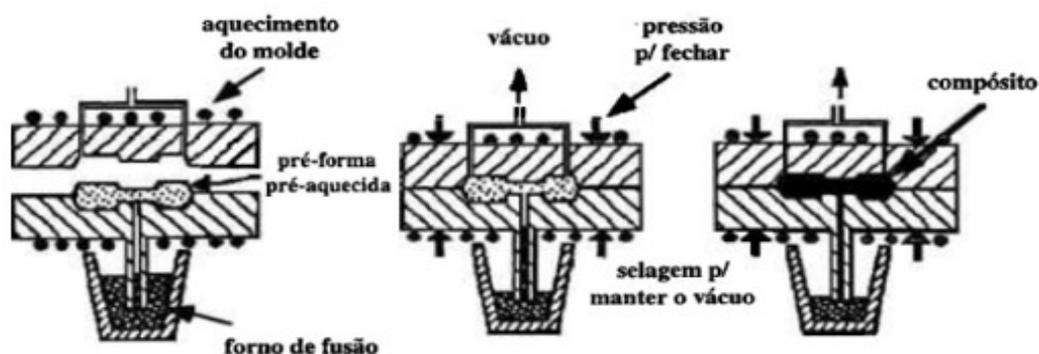
“squeeze casting” (figura 3) uma pré forma cerâmica pré aquecida é colocada numa ferramenta semelhante àquela utilizada em forjamentos, e o metal líquido que deseja infiltrar é vazado nesta cavidade, para em seguida ser aplicadas altas pressões que faz com que o metal penetre na pré forma (Humphreys *et al.*, 1991).

Figura 3. Esquema do mecanismo para a fabricação de compósitos por squeeze - casting (Adaptado de Kopeliovich, 2012)



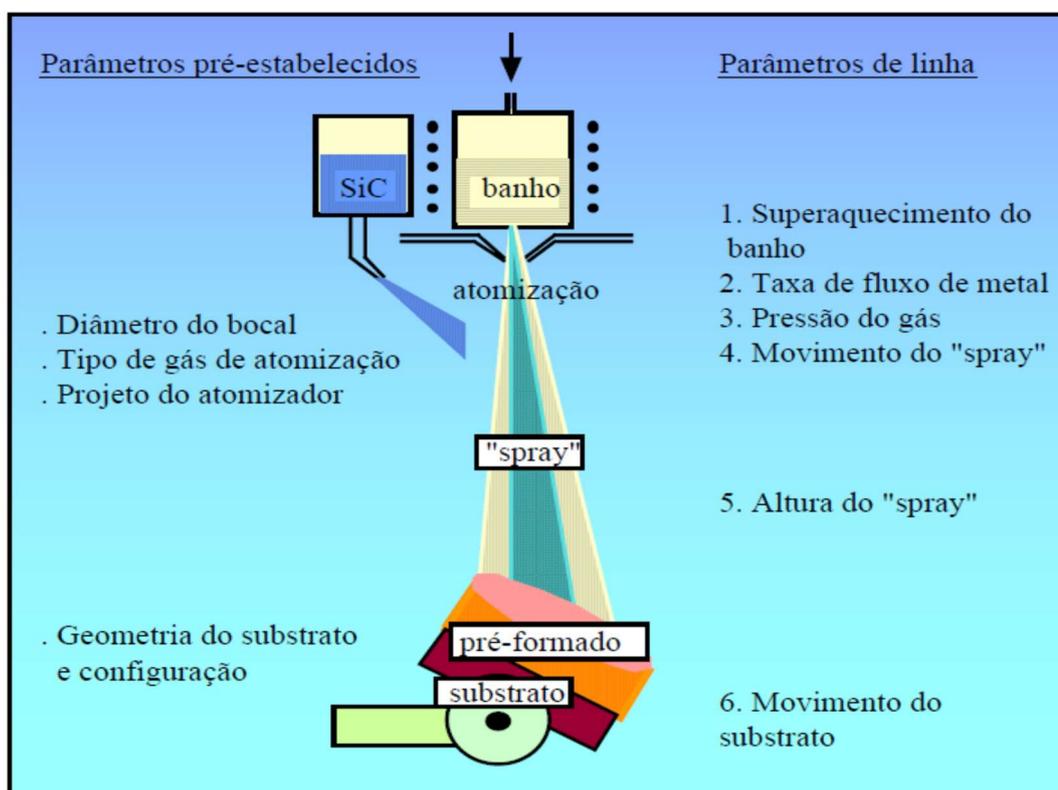
- ✓ **Infiltração por vácuo:** Aplicado quando se tem fibras grossas (140 μ m de diâmetro) e espaço entre fibras suficiente para se criar uma diferença de aproximadamente 1 atm de pressão para que o metal penetre nas fibras (figura 4). Devido as baixas pressões aplicadas, pode apresentar regiões não infiltradas, mesmos em materiais de boa molhabilidade (Cornier *et al.*, 1989).

Figura 4. Esquema do processo de infiltração por vácuo (Mourisco, 1995)



- ✓ **Conformação por “spray” (Processo Ospray):** Neste processo a matriz fundida é pulverizada juntamente com o reforço sobre um substrato de maneira semelhante ao processo de atomização, diferenciando-se pelas partículas de reforço serem adicionadas na saída do material. O metal atomizado é rapidamente solidificado o que proporciona uma microestrutura fina e diminui a possibilidade de reação química extensiva a matriz do reforço (figura 5). É um processo de alta produtividade utilizado para se fabricar peças e materiais na forma semi acabada “Net Near Shape” de geometria simples e densidade mais próxima possível da teórica em função da maximização da taxa de resfriamento.

Figura 5. Esquema do processo de conformação por spray (Adaptado de Araújo, 2011)



No processo via a rota da metalurgia do pó (MP), o compósito é fabricado através da mistura de pós da matriz e do reforço no estado sólido, seguido de compactação, aquecimento do compactado, de modo a produzir ligação entre as partículas (Sinterização), e quando necessário, operações de acabamento são aplicadas ao material (Chiaverini, 1992).

Os pós utilizados na fabricação dos compósitos são obtidos por diversas técnicas, na qual podemos citar (Moro; Auras, 2007):

- ✓ **A atomização** - Consiste basicamente em fundir um metal e fazê-lo escoar sob a forma de fio, para depois pulverizar esse fio através de um fluxo de gás que produz partículas finíssimas e incandescentes que por gravidade se deposita num fundo de uma câmara de contenção;
- ✓ **“Cold stream”** – O pó grosseiro é conduzido por uma tubulação de fluxo de gás a alta pressão até atingir uma câmara de vácuo, e com a expansão do gás e queda brusca de temperatura, o pó é arremessado contra um obstáculo e partículas menores são produzidas.
- ✓ **Redução química de compostos particulados** – realizada através de agentes redutores como o carbono, hidrogênio ou sólidos, sendo bastante utilizado na redução do ferro;
- ✓ **Outros processos** – Deposição eletroquímica, pulverização (trituração), esmerilhamento, condensação de vapor de metal, precipitação de soluções.

A mistura dos pós ocorre em conjunto com os ligantes, lubrificantes e agentes controladores de processo, podendo ser realizada em atmosfera protegida para evitar a oxidação, ao ar livre ou na presença de líquidos (Gleiter, 2000).

A compactação tem o objetivo de dar forma ao pó e conferir resistência mecânica ao manuseio, proporcionando o contato necessário entre as partículas para que a sinterização seja efetuada de uma forma mais eficiente (ASM Handbook, 1998). Esta etapa pode ser classificada através da compressão em matrizes rígidas (compressão em única direção, compressão seguida por extrusão e moldagem por injeção), compressão isostática a quente ou a frio (quando a pressão é aplicada de forma igual em todas as direções), e compactação por laminação (Chiaverine, 1992).

A sinterização é a etapa mais complexa da via de fabricação por metalurgia do pó, pois é influenciada por diversos parâmetros ou sistemas (Gomes, 1995). A sinterização pode ocorrer na fase sólida quando a difusão altera o equilíbrio entre a energia de superfície das partículas e a energia do contorno de grão. Quando da fase líquida transiente, o líquido formado durante o aquecimento desaparece por interdifusão, enquanto que na fase líquida, propriamente dita, a sinterização pode ocorrer durante em todo o tempo em que o material está na temperatura adequada (Costa, 2004). A figura 6 apresenta as etapas básicas de produção via MP:

Figura 6. Esquema das etapas básica de produção via MP



A rota da metalurgia do pó é econômica, rápida e permite a produção em grande escala. Os produtos obtidos podem apresentar alto desempenho, uma distribuição homogênea do reforço na matriz e excelente controle microestrutural. Oferece também grande flexibilidade em termos de tamanho e fração de partículas de reforços cerâmicos (Gomes, 1995).

3.4 – Metalurgia do pó e a produção de compósitos nanoestruturados

Segundo o grupo setorial MP (2009), dentre as principais razões de aplicação da metalurgia do pó estão o elevado aproveitamento da matéria prima, baixa energia de transformação, fabricação de peças complexas e próximas da final, ótimo acabamento superficial e tolerância, propriedades mecânicas adequadas à aplicação, controle de porosidade, combinação de elementos químicos e fabricação de materiais especiais.

A decisão de se utilizar a técnica da metalurgia do pó passa por duas condições básicas (Grupo setorial MP, 2009):

- ✓ A metalurgia do pó é o único processo tecnicamente viável para a fabricação de um determinado produto ou material, isto é, não podemos optar por outro processo.

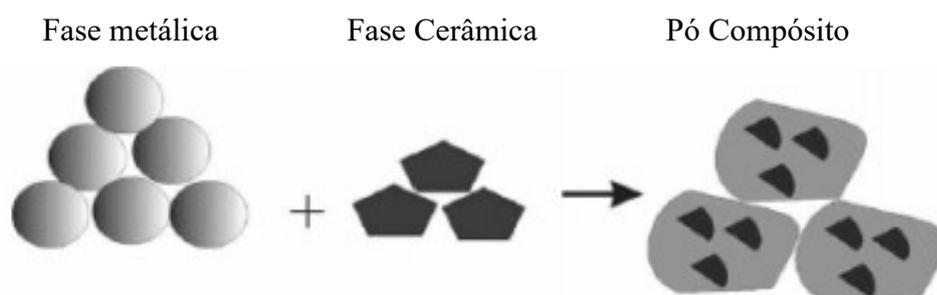
- ✓ A metalurgia do pó é uma opção. Neste caso é considerado o tamanho da peça, formato, tolerâncias geométricas, composição do material, aplicação, propriedades mecânicas, e tamanho do lote.

Portanto, a produção dos compósitos nanoestruturados (menores ou iguais 100nm) passa por essa rota de fabricação, pois combinações de materiais com esta base microestrutural não são de fácil produção por processos convencionais. As propriedades mecânicas são dimensionadas de acordo com a aplicação e das combinações dos elementos químicos (Ângelo; Subramaniam, 2008).

Em geral uma cerâmica, como fase reforço, é adicionada a fase matriz (material metálico), via moagem de alta energia, para um significativo aumento do ponto de fusão, propriedades mecânicas e /ou resistência química (Kang, 2010).

Para (Zhang, 2004), no início da moagem a fase metálica é deformada, encruada e fraturada, enquanto a fase cerâmica é principalmente fraturada e incorporada a fase metálica, que continua deformando, encruando e fraturando até o ponto que a tensão de fratura é maior ou igual a tensão causada pelas colisões. A figura 7 apresenta o esquema de formação de pó após a moagem de alta energia.

Figura 7. Formação de pó compósito após moagem de alta energia (Zhang, 2004)



3.5 – Moagem de alta energia

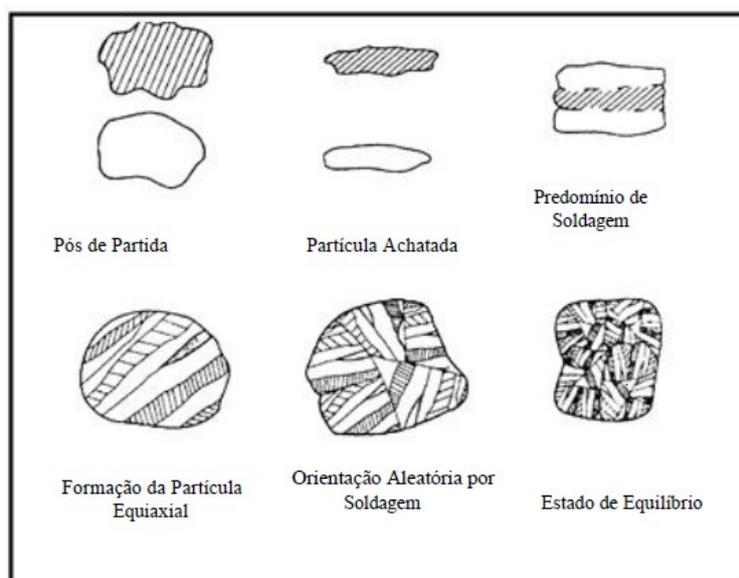
Segundo, Gilman e Benjamim (1983), a moagem de alta energia consiste de uma técnica de produção com controle microestrutural através de repetidas soldagens e fraturas de uma mistura de partículas de pós que fazem uso de bolas com alta carga energética. Inicialmente as taxas de soldagens e fraturas estão em equilíbrio. Posteriormente os efeitos de soldagens são superados pelas fraturas e os pós reduzidos a tamanhos de partículas menores.

Quando a moagem é de baixa energia este processo também ocorre, mas é inibido quando da utilização de líquidos.

O processo foi desenvolvido em 1966 pela empresa INCO (Internacional Nickel Company), como parte de um programa para a produção de uma superliga a ser aplicada em turbinas a gás. Esse material combinava uma dispersão de óxidos numa liga de níquel (El-Eskandarany, 2001).

Para Mautice e Courtney (1995), a evolução das partículas de pó durante o processo de moagem de alta energia envolve cinco fases: inicialmente as partículas se achatam como resultado da deformação plástica. Posteriormente prevalece o estágio de soldagem a frio. Em seguida, segue a formação de partículas equiaxiais. Na etapa seguinte, as linhas de soldagem tomam uma orientação aleatória e um estado de estabilidade. Por fim, o equilíbrio entre a fratura e a soldagem a frio é estabelecido proporcionando um refinamento microestrutural contínuo, como mostrado na figura 8.

Figura 8. Evolução de uma partícula durante o processo de moagem (Mautice; Courtney, 1995)



O processo necessita de pelo menos um metal bastante dúctil e de outros componentes que podem ser metais duros, materiais compósitos, cerâmicas, ou ainda não metálicos (Benjamim; Bomford, 1981).

3.5.1 – Princípios da moagem de alta energia

Segundo (El-Eskandarany, 2001), o processo de moagem por alta energia pode ser afetado por diversos fatores que possuem papéis importantes na fabricação de materiais homogêneos. É bem conhecido que as propriedades dos pós processados como produto final, tais como, a distribuição do tamanho de partículas, o grau de desordem ou amorfização, e a estequiometria final, depende desses parâmetros.

Para Suryanarayana (2001), as contribuições dos parâmetros de moagem podem ser assim resumidas:

✓ Tipos de moinho:

Eles fornecem a capacidade, velocidade de operação, eficiência da moagem e arranjos adicionais ao processo como refrigeração, aquecimento, etc. Dependendo do tipo, quantidade e constituição do pó a ser processado, um moinho adequado deve ser escolhido. O material de construção do moinho, por exemplo, pode contaminar o pó devido ao impacto da moagem nas paredes interiores do recipiente (Suryanarayana, 2001).

Para a moagem de alta energia, diferentes tipos de moinhos foram utilizados, os principais deles são comparados na tabela 5 (Zoz *et al.*, 2000).

Tabela 5. Tipos de moinhos utilizados na moagem de alta energia (Zoz *et al.*, 2000)

Tipo de Moinho	Spex	Simoloyer	Planetário	Atritor	Tambor
Relação da energia de impacto	10	8	5	4	1
Atrito no processo	Baixo	Baixo	Médio	Médio - Alto	Alto
Relação de colisão	Alto	Alto	Médio	Médio - Baixo	Baixo
Processamento cinético	Muito Rápido	Rápido	Médio	Médio	Devagar
Influência da gravidade	Pouca	Muito Pouca	Pouca	Difícil	Necessária
Diâmetro máximo (m)	0,08	0,9	0,2	1	3
Volume máximo Total (l)	0,2	400	8	1.000	20.000
Velocidade relativa máxima (m/s)	19	14	5	4,5 -5,1	X - 5
Carga produzida (Kg)	0,2	250	2	250	12.000
Contaminação	Baixa	Baixa - Alta	Baixa	Baixa - Alta	Baixa
Vácuo	Possível	-10 ⁻⁴ hPa	Possível	Pobre	Pobre
Temperatura de Controle	Muito difícil	Possível	Difícil	Possível	Possível
Custo de Investimento	Baixo	Muito Alto	Baixo	Alto	Baixo
Custo de Operação	Muito Alto	Alto	Baixo	Alto	Muito Baixo



✓ **Velocidade de moagem (energia cinética imposta às esferas):**

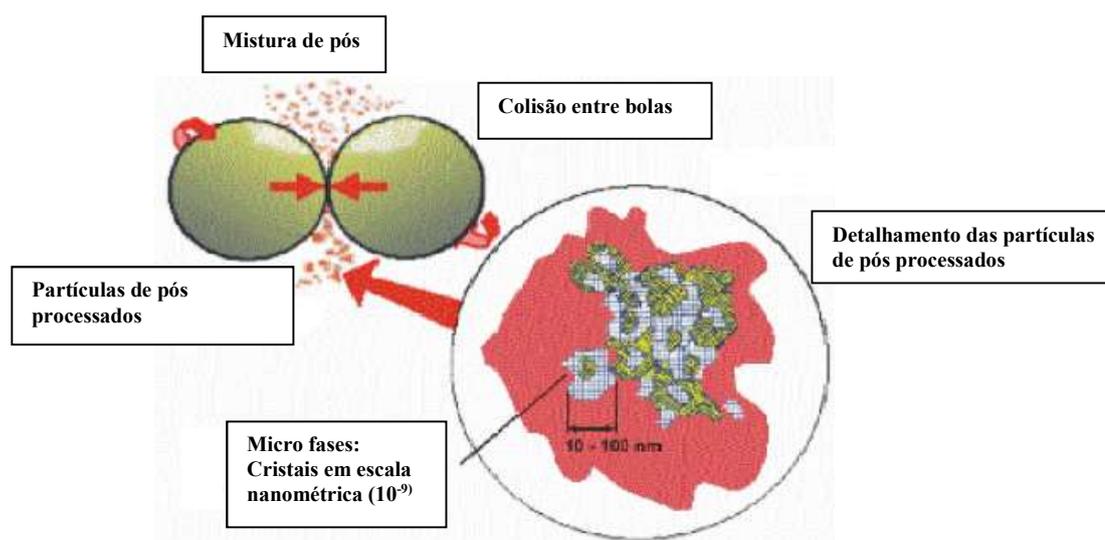
Quanto maior a velocidade de moagem maior é a energia entregue ao pó. Acima de uma velocidade crítica, as esferas se fixam na parede do moinho e deixam de produzir uma máxima energia de colisão. Além disso, velocidade acima da crítica pode proporcionar aumento na temperatura de moagem, decompor soluções sólidas supersaturadas ou outras fases metaestáveis ou ainda promover a contaminação do pó (Suryanarayana, 2001).

Para Zoz *et al.* (2000), a colisão das esferas no meio da moagem é o principal evento de transferência energética. Assim, a moagem de alta energia é regida pela energia cinética imposta as esferas, conforme esquema de colisão, ilustrado na figura 9. Como a equação da energia cinética (equação 1) depende basicamente da massa e velocidade das esferas, isto nos leva a conclusão que a velocidade de moagem é um dos fatores determinante no processo, uma vez que a mesma está elevada ao quadrado.

$$E = \frac{1}{2} m \cdot v^2 \quad (1)$$

Onde “E” é a energia cinética de impacto das esferas; “m” é a massa das esferas e “v” é velocidade imposta as esferas durante a moagem.

Figura 9. Esquema da colisão entre esfera como evento de transferência de energia (Adaptado Zoz *et al.*, 2000)



✓ **Tempo de moagem:**

É o parâmetro mais importante, sendo escolhido de modo a alcançar o estado de equilíbrio entre a fratura e a soldagem. O tempo necessário varia de acordo com o tipo de moinho, intensidade e temperatura da moagem, portanto o pó deve ser processado apenas na duração necessária e não mais (Suryanarayana, 2001).

✓ **Meio da moagem:**

Nesse parâmetro, a densidade do material das esferas deve ser suficientemente alta para criar uma força de impacto adequada sobre o pó. É sempre desejável que o material do moinho e das esferas de moagem seja o mesmo para evitar uma contaminação cruzada.

De maneira geral, um tamanho grande das esferas em associação com uma alta densidade do material é útil para transferir a moagem uma alta energia de impacto.

O meio da moagem também pode ser subdividido em seco e úmido, sendo, geralmente, a moagem por via seca a mais eficiente. Uma vantagem acerca da moagem a seco é que o pó processado não precisa ser separado do líquido. Lubrificantes secos podem ser utilizados para proporcionar o livre movimento da carga durante a moagem (Suryanarayana, 2001).

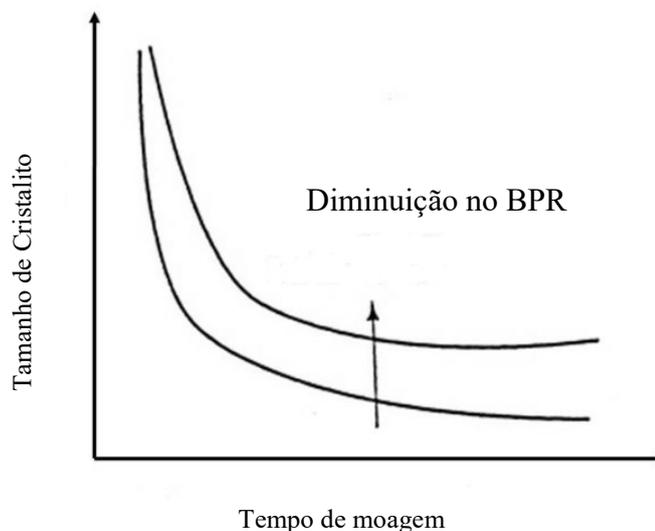
Na moagem úmida a vantagem é que o líquido captura todo o pó, impedindo-o de segregar nos cantos do moinho e não ser atingido pelas esferas de moagem. A moagem no meio úmido é muito eficiente se for usada a razão quantitativa correta entre o fluido, pó e esferas. Essa razão varia para cada material e pode ser obtida experimentalmente (Suryanarayana, 2001).

✓ **Relação entre a massa das esferas e a massa do pó:**

Um aumento na relação entre a massa das esferas utilizadas na moagem e massa do pó, do termo inglês “Ball-to-Powder Ratio” (BPR), aumenta o número de colisões e conseqüentemente mais energia é transferida as partículas e o refino dos cristais é acelerado, conforme ilustrado na figura 10. Por outro lado, um baixo BPR, pode significar em difíceis condições moagem (Suryanarayana, 2001).

Comumente uma relação de 10:1 é usada para moinhos de pequenas capacidades como o Spex, para moinhos de maiores capacidades como o Atritor, relações maiores são usadas, podendo chegar até 100:1 (Suryanarayana, 2001).

Figura 10. Refinamento do cristalito em função do tempo de moagem e diminuição do BPR (Adaptado de Suryanarayana, 2001)



✓ **Volume de ocupação do moinho:**

É necessário que haja espaço suficiente para a mistura pó e esferas se moverem livremente de modo a proporcionar o impacto adequado para deformação. Logo se a quantidade de esferas e pó é muito pequena, a taxa de produção também é pequena, porém com um aumento não haverá espaço para movimentação da carga e a energia de impacto é diminuída. Em torno de 50% do espaço do moinho é deixado vazio (Suryanarayana, 2001).

✓ **Atmosfera de processamento:**

A maior influência do tipo da atmosfera de moagem está na contaminação e /ou oxidação do pó. Gases inertes, como argônio ou hélio, são usados quando os pós possuem uma natureza reativa (Suryanarayana, 2001).

✓ **Agente de controle do processo (ACP):**

O agente de controle do processo é adicionado ao pó durante a moagem para reduzir a soldagem a frio e promover o estado de equilíbrio entre soldagem e fratura do material. Com a alta energia envolvida, a soldagem a frio e a aglomeração entre partícula são indesejadas, causando uma baixa homogeneização dos materiais (Zanatta, 2007).

Eles são na sua maioria compostos orgânicos que atuam como agentes tensoativos na superfície do pó para inibir a aglomeração das partículas e reduzir o seu tamanho de 2 a 3

ordens de magnitude. Dentre os mais importantes, destacam – se o etanol, o ácido esteárico, metanol e o ácido bórico (Canakci *et al.*, 2013).

A maioria desses compostos interagem com o pó, portanto, a natureza e quantidade dos agentes controladores do processo atuam na determinação do tamanho, forma e pureza do pó processado.

Além disso, o ACP depende diretamente das características de soldagem a frio do material e das possíveis interações relativas. Em geral, o uso dos agentes controladores de processo não é necessário para materiais frágeis.

Para os metais CFC, dentre eles as ligas de alumínio, há a necessidade do uso do ACP para prevenir a formação de aglomerados, o que muitas vezes contamina o pó com adição de outros elementos, como o carbono ou oxigênio. Por outro lado, se o objetivo é aumentar as propriedades mecânicas dos pós, a adição desses elementos pode promover a formação de partículas de óxidos desejadas ao processo (Lewandowska; Kurzydłowski, 2005).

Na prática, de 1 a 5% em peso da carga de pó total é de agente de controle do processo. Para Wang *et al.* (1988), 1% em peso da carga de pó do ACP é a quantidade ideal para o processamento.

✓ **Temperatura de processamento:**

A temperatura é um importante fator a ser considerado uma vez que o processo de difusão está presente na formação das fases de uma liga, independente do fato do produto final ser uma solução sólida, uma nanoestrutura ou uma fase amorfa.

A temperatura de processamento depende da energia cinética das esferas e de processos exotérmicos que ocorrem durante a moagem, podendo determinar a natureza do pó final obtido. Se a temperatura é alta, a mesma é associada a uma alta difusão e recristalização, porém se a temperaturas é mais baixa, esta atua diretamente na amorfização da estrutura, na redução do tamanho de grão e na redução do tempo de moagem (Suryanarayana, 2001).

Todas essas variáveis não são completamente independentes, como exemplo, um ótimo tempo de moagem pode depender da relação entre a massa do pó e a massa das esferas, da temperatura, da velocidade de moagem, etc. (Suryanarayana, 2001)

3.6– Moagem em temperaturas criogênicas (*Cryomilling*)

A moagem em temperaturas criogênicas (do termo em inglês *cryomilling*) foi originalmente desenvolvida na empresa “Exxon Research and Engineering” (Petkovic-Luton;

Vallone, 1986). Nesta técnica de abrasão mecânica, os pós são processados em uma pasta formada com moagem e um banho de nitrogênio líquido em baixas temperaturas (Zhang *et al.*, 2001).

A primeira descrição desse tipo de moagem foi para uma liga de ferro, e indicou um tempo de moagem mais curto para se obter partículas mais finas e de menor tamanho de grão recristalizado, quando comparadas às moagens em atmosfera de argônio com ou sem controle atmosférico (Luton *et al.*, 1989).

Basicamente, o processo de moagem a temperaturas criogênicas difere da moagem de alta energia por ser realizada em extrema baixa temperatura, em função do banho líquido de nitrogênio, com uma menor energia de moagem. Com exceção dessas características, o processo segue os mesmos mecanismos encontrados na moagem por alta energia (Mohamed; Xun, 2003).

Para Huang *et al.* (2010), uma vantagem ao usar um líquido criogênico é que a extrema baixa temperatura suprime a aniquilação de discordâncias resultando numa densidade maior das mesmas.

Outra vantagem é que o pó pode ser fraturado até a obtenção de nanoestruturas sem a formação de aglomerados devido às restrições a soldagens a frio entre as partículas, mesmo sem o uso de agentes controladores de processo. Além disso, reações de oxidação são suprimidas sob a atmosfera protetora de nitrogênio (Evangelista *et al.*, 2010), dessa forma é aplicada para gerar estruturas em equilíbrio nanométricos em grande escala de produção nas ligas de Al, Ni, Fe e Zn (Xun *et al.*, 2004).

O equipamento utilizado na moagem criogênica consiste de um moinho atritor modificado que permite um fluxo contínuo de nitrogênio. Além disso, termopares, sondas e válvulas podem ser utilizadas para monitorar a temperatura do moinho e o nível de nitrogênio líquido (Luton *et al.*, 1989).

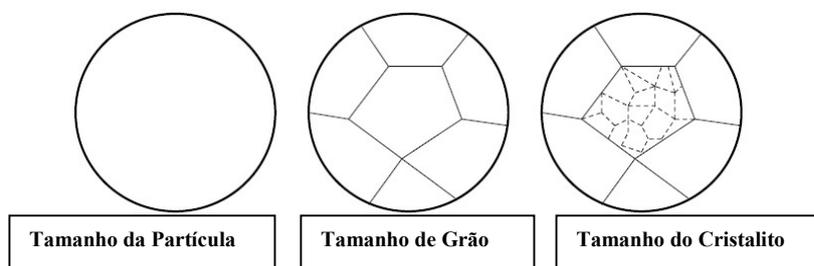
3.7 – Moagem de materiais nanocristalinos

Quando discutimos materiais nanocristalinos, isto é, materiais com subestruturas de grãos menores ou iguais a 100 nm, os termos, tamanho de partículas, tamanho de grão e tamanho de cristalito são muitas vezes utilizados de forma inadequada. O tamanho da partícula descreve a dimensão do pó usado e geralmente é visto por microscópio. Já o tamanho de grão refere – se ao tamanho microestrutura do material que possui a mesma

orientação cristalográfica, estas microestruturas possuem contornos com fronteiras de alto ângulo bem definidas e muitas vezes possuem subestruturas. O tamanho do cristalito se refere ao tamanho das subestruturas dos cristais caracterizadas por limites de baixo ângulo, sendo utilizado quando o tamanho individual das subestruturas é menor que 100nm (Cullity; Stock, 2001).

A comparação entre os tamanhos de partícula, grão e cristalito são apresentados na figura 11.

Figura 11. Comparação relativa dos tamanhos de partícula, grão e cristalito (Adaptado de Maisano, 2006)



Microscopicamente, o mecanismo de formação dos cristais e conseqüentemente o mecanismo de formação de materiais nanocristalinos por moagem de alta energia se dá através de três etapas, como proposto por Fecht (1995).

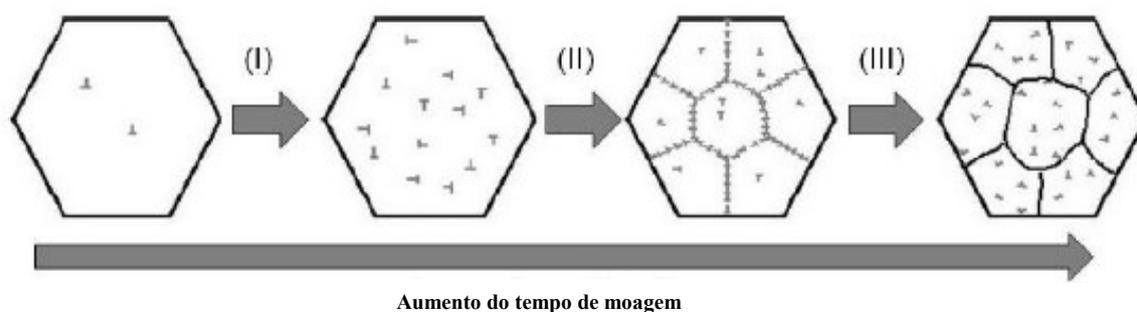
Na primeira etapa (I) a deformação plástica severa é aplicada para os pós durante a moagem, resultando em refinamento de grão. Esta deformação é localizada em bandas de cisalhamento que contém uma rede de alta densidade de discordâncias. A densidade de discordâncias é medida em função do comprimento total de discordâncias por unidade de volume. Assim a tensão a nível atômico aumenta como resultado da crescente densidade de discordâncias.

Na segunda etapa (II), devido à acumulação sucessiva de discordância na microestrutura, os grãos maiores são desintegrados em subgrãos que são separadas por fronteiras de baixo ângulo. A formação destes subgrãos é atribuída à aniquilação e recombinação de discordâncias, bem como a diminuição da tensão a nível atômico.

No estágio final (III), com o tempo de moagem aumentando, a deformação leva ainda à formação de bandas de cisalhamento adicionais e uma redução de tamanhos de subgrãos associados, bem como a reorientação final de grãos com alto ângulo de orientação.

Tendo em vista o fato de que a deformação plástica durante a moagem ser um processo repetitivo, o tempo de moagem domina a deformação total. A fim de obter uma microestrutura com tamanho de grão em nanoescala, o tempo de moagem adequado é necessário. A figura 12 ilustra o mecanismo de refinamento do cristal durante o processo de moagem Witkin e Lavernia (2006):

Figura 12. Representação do mecanismo de refinamento do cristal (Adaptado de Demétrio, 2011)



3.8 – Mecanismos de reforço dos materiais nanocristalinos

Segundo Smith e Hashemi (2012), os principais mecanismos de reforço dos materiais nanocristalinos são originados na limitação na mobilidade das discordâncias, dentre os quais podemos destacar:

- A redução no tamanho do grão (refino de grão);
- O reforço por dispersão;
- O reforço por solução sólida;

No caso da redução do diâmetro do grão há o aumento de obstáculos a movimentação das discordâncias pelo maior número limites de fronteiras entre os mesmos. Quando uma discordância atinge o limite de um grão vizinho, essa não pode se movimentar devido à diferença de orientações e direções dos planos de deslizamento (Sabirov *et al.*, 2013).

O reforço em função do tamanho do grão segue a equação de Hall – Petch até o limite de 10nm, abaixo desse valor, os mecanismos de fronteira podem desempenhar um papel

oposto apresentando desvios significativos daqueles previsto pela relação (Sevillano *et al.*, 2004).

A equação de Hall – Petch (equação 2) descreve uma relação entre o limite de escoamento de material em função do diâmetro do grão (Suryanarayana, 1998):

$$\sigma_y = \sigma_0 + Kd^{-1/2} \quad (2)$$

Onde σ_y é o limite de escoamento do material, σ_0 a tensão exigida para movimentar as discordâncias livres (relacionada a um material com tamanho de grão convencional), K uma constante, “d” o tamanho do grão.

Segundo Souza (1982), as dispersões de impurezas ou óxidos também constituem obstáculos a movimentação das discordâncias e conseqüentemente causam reforço nos materiais por necessitar de uma maior energia para a transposição dos mesmos. Ao transpor esse obstáculo, a discordância deixa ao redor dos reforços um anel de discordância que também dificultará aditivamente a passagem de outras discordâncias naquele local. Esse aumento no reforço depende, no entanto, da forma, distribuição e espaçamento das partículas na matriz, estando esses fatores inter-relacionados.

Utilizar reforços com tamanhos de partículas nanométricos produz um incremento nessas propriedades sempre que as partículas estão bem dispersas (Jong & Chin, 2007). Para Suryanarayana (2001), a moagem de alta energia é a técnica mais adequada para se conseguir uma maior e melhor dispersão do reforço.

Para baixos percentuais de reforços nanoparticulados se consegue a mesma resistência mecânica encontrada para elevados percentuais de micropartículas (Kativar, 2004; Kang *et al.*, 2004; Ma *et al.*, 1996; Ren, 2007). Além disso, é sabido que existe um valor máximo para o percentual das partículas de reforço na qual as propriedades mecânicas diminuem em função de sua aglomeração, apesar da moagem de alta energia oferecer uma boa flexibilidade do percentual volumétrico (Gomes, 1995).

Cruz *et al* (2012), variou os percentuais das partículas de reforço TiC nanométrico para a liga AA 7075 em 0,5%, 1%, 2% e 5% e encontrou os menores valores do tamanho de subestrutura de grão à 2% de reforço. Em seguida, também se pode confirmar no processo de extrusão, que para os mesmos 2% de reforço, comparando os resultados entre partícula nanométricas e micrométricas, os melhores resultados foram encontrados na escala nanométrica (Cruz *et al*, 2013).

A equação de Orawan descreve o reforço por dispersão no Al e suas ligas quando as partículas são maiores que 3 nm, sendo dado pela equação 3 (Brown *et al.*, 1971):

$$\sigma_{or} = [(0,4 \text{ MGB})/(\pi L(1-\nu)^{1/2})] \times \ln (D/B) \quad (3)$$

M é o fator de Taylor, G o módulo de cisalhamento, B o vetor de Burgers, L o espaçamento efetivo entre as partículas, “ ν ” o coeficiente de Poisson, D o diâmetro planar das partículas do precipitado.

Para Ryen (2006), o reforço por solução sólida é uma mistura homogênea simples de uma substância qualquer em uma ou mais substâncias formando uma só fase. Os átomos substitucionais do soluto, agindo por fricção nas discordâncias, provocam uma barreira para a movimentação das mesmas.

Já o reforço por solução sólida depende da concentração do átomo soluto na matriz, podendo ser relacionado pela equação 4 (Ryen *et al.*, 2006):

$$\sigma_{ss} = HC^n \quad (4)$$

σ_{ss} é a concentração de átomos do soluto homogeneamente distribuídos na matriz; C, H e “n” são constantes.

Segundo Kamikawa *et al.* (2009), durante a produção de materiais nanocristalinos, tipicamente, os mecanismos de reforço não agem de forma independente. As contribuições atuam através de superposições, sendo o reforço total estimado pelo somatório dos mesmos.

3.9 – Mínimo tamanho do cristalito obtido por moagem

Mohamed (2003), em seu estudo sobre refinamento estrutural por moagem com esferas, obteve as seguintes conclusões:

- O mínimo tamanho do cristalito encontrado em moagens é inversamente proporcional ao módulo volumétrico e a temperatura de fusão do material;
- Com o aumento do tempo de moagem, um mínimo tamanho de cristalito característico de cada material é encontrado;
- Há uma relação linear entre a distância crítica de equilíbrio de duas discordâncias e o mínimo tamanho do cristalito para materiais CFC nanocristalinos.

- Experimentos indicam que menores tamanhos de cristalito são encontrados para menores temperaturas de moagem.

Portanto, o mínimo tamanho do cristalito, está relacionado com algumas propriedades físicas do material. O mínimo tamanho de cristalito é controlado por um equilíbrio entre o endurecimento do material causado pela introdução do aumento das discordâncias e a taxa de recuperação decorrente da aniquilação ou recombinação das mesmas.

A equação 5 apresenta uma relação geral empírica entre o tamanho mínimo do cristalito e temperatura de fusão do material, proposta para os materiais CFC, CCC e HC (Mohamed, 2003):

$$d_{\min}/b = A \exp[-cT_m] \quad (5)$$

Onde “A” e “c”, são constantes, “b” é o vetor de burgers e “T_m” temperatura de fusão.

Além disso, também há uma relação entre o tamanho mínimo do cristalito e a energia de ativação de recuperação, que por sua vez pode estar relacionada à temperatura de fusão e o módulo volumétrico (Mohamed; Xun, 2003).

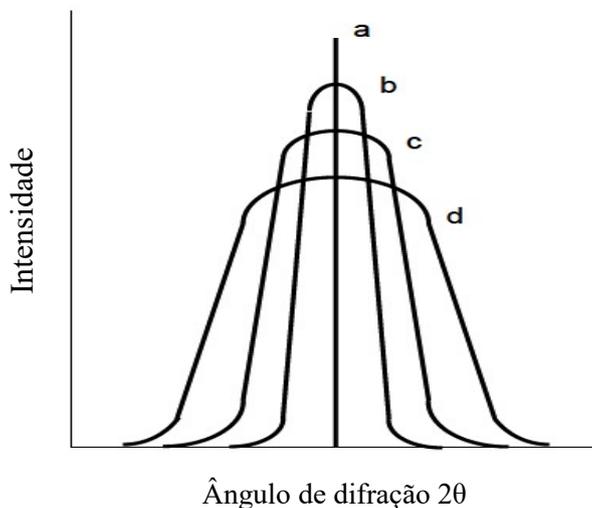
Uma consequência do anteriormente descrito é a previsão de que moagens a temperaturas mais baixas não irá reduzir sensivelmente o tamanho do cristalito em metais com menor energia de ativação como o alumínio, por exemplo (Witkin; Lavernia, 2006).

Assim segundo Mohamed (2003), o mínimo tamanho de cristalito alcançado para o alumínio puro é da ordem de 20 nm, o que é esperado em função das altas energias das falhas de empilhamento e da baixa energia de ativação de recuperação das discordâncias.

3.10 – Difração de raios X na medição do tamanho do cristalito e na microdeformação de materiais nanocristalinos

Quando um material cristalino é atingido por um feixe de raios X, os raios são refletidos pelos planos cristalográficos. A intensidade dessa reflexão é medida por um detector, resultando num pico de difração. A forma ideal desse pico é sem qualquer largura, isto é, uma linha, sendo os efeitos que influenciam o aumento de sua largura com consequente diminuição de intensidade, atribuído a três diferentes fatores: instrumento de medição, tamanho do cristalito e microdeformação (Cullity; Stock, 2001), vide figura 13.

Figura 13. Influência na largura do pico de difração de raios X para o caso: a) ideal b) somente instrumento c) instrumento + tamanho do cristalito d) instrumento + tamanho do cristalito + microdeformação (Cullity; Stock, 2001).



Os efeitos do instrumento de medição variam com cada difratômetro, contribuindo com a largura do feixe devido a imperfeições originadas por divergência do mesmo.

Descontado os efeitos do instrumento, o tamanho do cristalito e as microdeformações, em uma dada direção, podem ser calculados em função de sua contribuição a largura a meia altura do pico, sendo as microdeformações variações do parâmetro de rede (Monshi *et al.*, 2012).

O tamanho do cristalito é obtido através da fórmula de Scherrer, descrita na equação 6 (Witkin; Lavernia, 2006):

$$L = k\lambda / \beta c \cos\theta \quad (6)$$

“K” é uma constante de proporcionalidade; λ o comprimento de onda dos raios X; L o tamanho médio dos cristais; βc a contribuição do tamanho do cristal à largura a meia altura do pico do plano (111) e θ o ângulo de Bragg.

Nessa equação a constante k, depende de como a largura é determinada, bem como da forma e distribuição do cristal. O valor de 0,94 é adotado para cristais uniformes de simetria cúbica (Cullity; Stock, 2001)

A Equação de Scherrer apresenta uma precisão $\pm 10\%$ do resultado real e também pode ser usada para determinar tamanho de cristais de materiais não cúbicos, neste caso, k pode variar de 0,89 a 1,39 (Cullity; Stock, 2001).

A contribuição da microdeformação pode ser extraída da equação 7 (Monshi *et al.*, 2012):

$$\varepsilon = \beta_m / 4 \operatorname{tag}\theta \quad (7)$$

β_m é a contribuição da microdeformação a largura a meia altura do pico; θ o ângulo de Bragg e “ ε ” a microdeformação encontrada.

Assim, considerando que a largura a meia altura do pico total (β) é dada pelo somatório das contribuições do instrumento (β_i), do tamanho do cristal (β_c) e da microdeformação (β_m), pode - se concluir:

$$\beta = \beta_i + \beta_c + \beta_m \quad (8)$$

Descontado o efeito do instrumento, obtém - se:

$$\beta = \beta_c + \beta_m \quad (9)$$

Substituindo as equações (6) e (7) na equação 9, podemos concluir que a largura a meia altura do pico total pode ser calculada pela equação 10:

$$\beta = k\lambda / L \operatorname{Cos}\theta + 4\varepsilon \operatorname{tag}\theta \quad (10)$$

Ainda segundo (Monshi *et al.*, 2012), esta equação é base para a construção do gráfico de Williamson – Hall da qual podemos desacoplar os efeitos do tamanho do cristalito para determinar a microdeformação. A partir dela podemos chegar, por regressão linear, a uma equação de reta (11) dada por:

$$\beta \operatorname{Cos}\theta / \lambda = k / L + 4\varepsilon \operatorname{Sen}\theta / \lambda \quad (11)$$

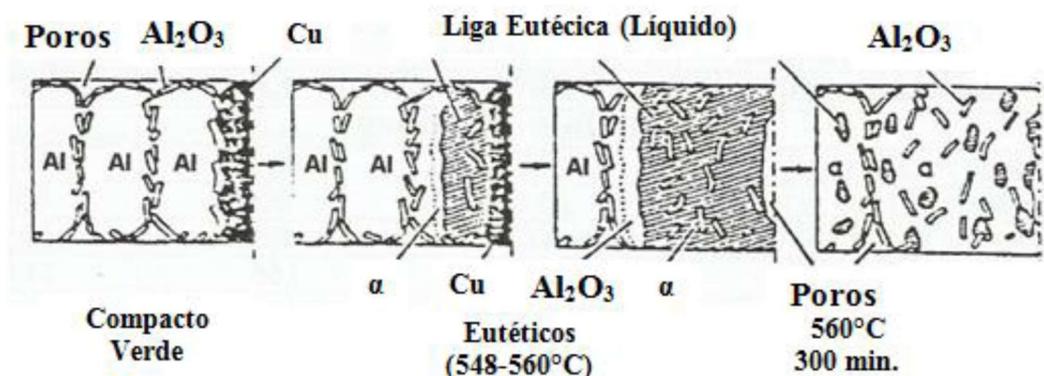
Onde, $\beta \operatorname{Cos}\theta / \lambda$ é o coeficiente angular e $\operatorname{Sen}\theta$ é o coeficiente linear da reta.

O gráfico de Williamson – Hall é construído colocando o coeficiente angular no eixo das ordenadas e o coeficiente linear no eixo das abscissas. Como os pontos experimentais não estão perfeitamente alinhados é necessário obter um fator de confiança da regressão linear dos pontos obtidos.

3.11– Consolidação dos compósitos de alumínio:

O processo tradicional de consolidação de materiais por metalurgia do pó através das etapas de mistura e homogeneização, compactação e sinterização, não apresenta resultados satisfatórios do ponto de vista de propriedades mecânicas para os compósitos, cujas matrizes são formadas por ligas de alumínio. Isso se deve ao fato a existência de uma camada de óxido sobre as partículas de alumínio, que dificulta o processo de sinterização do material. O óxido que recobre essas partículas forma uma rede semicontínua nos seus contornos que pode fragilizar o material consolidado, devido a formação de um caminho de propagação de fissuras, vide figura 14 (Neubing; Jangg, 1987).

Figura14. Esquema da sinterização por processo convencional de pós de alumínio mostrando a formação de alumina Al_2O_3 que fragiliza o compactado (Neubing; Jangg, 1987)



Outras desvantagens do processo tradicional, consiste na contaminação do sinterizado pelo lubrificante da compactação do pó, bem como a produção de materiais com densidades de 90% da teórica que dificulta a desgaseificação das partículas, além da necessidade da

aplicação de uma atmosfera de sinterização específica para evitar uma maior formação de óxidos (Mourisco, 1995).

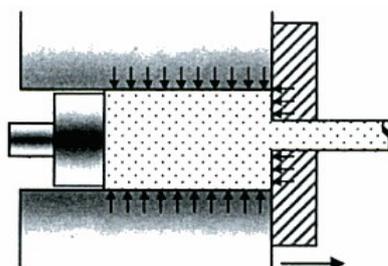
Em materiais compósitos a base de liga de alumínio reforçado por partícula, a técnica de extrusão a quente é utilizada para consolidar os materiais sem a necessidade da etapa de sinterização. Com a extrusão, ocorre o controle da orientação dos grãos, a diminuição da porosidade, presentes quando estes materiais são sinterizados, e uma melhor distribuição das partículas (Amigó *et al.*, 2000).

O processo de extrusão a quente combina compactação e deformação mecânica, sendo utilizado o método da compactação a frio de uma pré-forma, seguida da extrusão propriamente aplicada. A extrusão a quente consegue romper a camada de óxido de alumínio para dispersa - los na forma de partículas, o que já fornece um primeiro tipo de reforço para a matriz de alumínio (Brusethaug; Reiso, 1991).

3.12– Processo de extrusão

Extrusão é o processo pelo qual um material é comprimido no interior de um container por um êmbolo ou pistão e escoam através do furo de uma matriz, gerando o perfil desejado, vide figura 15. As seções transversais utilizadas, podem ser vazadas ou cheias e o comprimento final é limitado pelo volume do material extrudado, sendo, portanto, um processo semicontínuo (Ferreira, 2006).

Figura 15. Processo de extrusão (Ferreira, 2006)



Com a pressão de extrusão, a densidade do material é elevada de forma gradual e linear, até que o valor dessa pressão ultrapasse o limite de escoamento do material, e o

movimento de deslocamento do êmbolo ocorra, mas ao mesmo tempo, não se pode alcançar o limite de ruptura, para que o processo continue de forma regular (Morsi *et al.*, 2010).

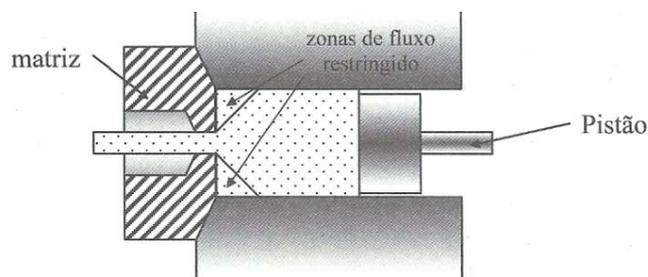
Os mais variados tipos de perfis são fabricados por essa técnica, além de tubos de seções circulares ou ovaladas, onde cada peça é extrudada individualmente. Uma das vantagens dos materiais extrudados é a redução dos custos, pois não existe a necessidade de operações posteriores, além da variedade das formas que se pode obter (Navas, 1999).

A extrusão também pode proporcionar materiais cujos requisitos de integridade estrutural e alto desempenho são necessários, como na indústria de ferramenta e aeroespacial (ASM Handbook, 1998).

Dependendo da plasticidade do material, a extrusão pode ser feita a quente ou a frio. A extrusão a quente é realizada quando se exige grandes esforços para a deformação a uma temperatura igual ou superior a metade da temperatura de fusão do material. Reduções na ordem de 20:1 são alcançadas, e para o caso do alumínio, pode – se obter reduções de até 100:1. Na extrusão a quente o desgaste da matriz é excessivo e o esfriamento do tarugo na câmara pode gerar deformações não uniformes, sendo as peças, cobertas por um filme de óxido que afeta o comportamento do fluxo do material em função do acabamento (Palmeira, 2005).

Os dois tipos básicos de extrusão são direta e indireta. No processo de extrusão direta, figura 16, o cilindro ou pistão comprime o tarugo (material) contra a matriz, e no momento que a tensão de escoamento é superada (rompimento), o material escoo através do furo gerando o perfil desejado. Na extrusão direta, o fluxo do material e o pistão possuem a mesma direção e movimento relativo para o recipiente que o contém (Ferreira, 2006).

Figura 16. Processo de extrusão direta (Ferreira, 2006)



A extrusão direta apresenta uma evolução de carga tradicionalmente separadas em três regiões distintas, (Saha, 2000):

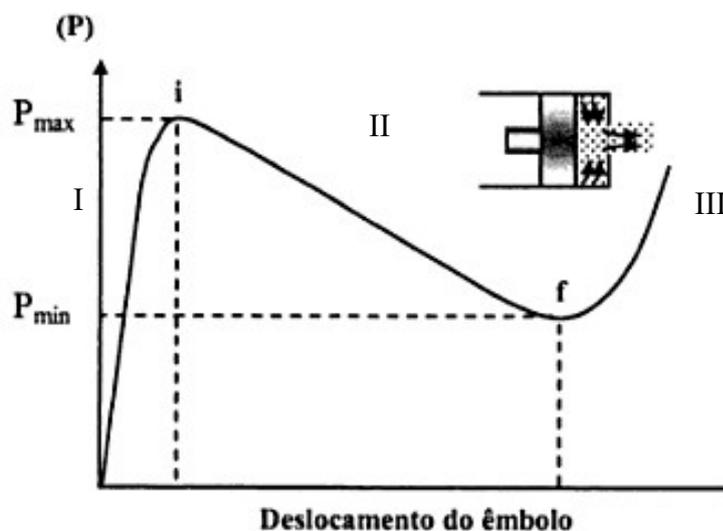
- Região I: Com o deslocamento do êmbolo, as pressões crescem rapidamente até um valor máximo (i);

- Região II: Em seguida, as pressões descresem a um valor mínimo (f), no chamado “final de curso estável da extrusão”;

- Região III: Há um novo aumento das pressões em função do material de descarte ser comprimido;

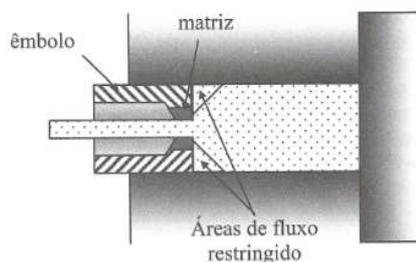
A figura 17 apresenta o esquema de carga da extrusão direta (Ferreira,2006).

Figura 17. Carga x deslocamento no processo de extrusão direta (Ferreira,2006)



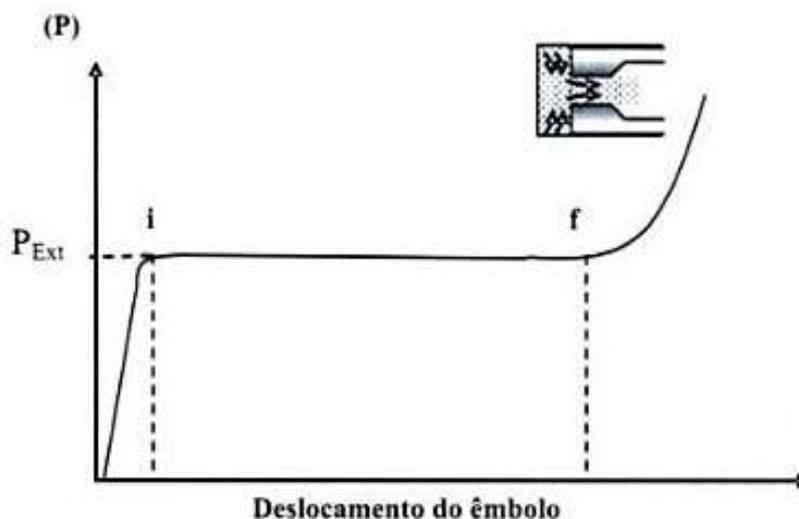
No processo de extrusão indireta (figura 18) não existe movimento relativo entre o material e o recipiente, ou entre o centro e a periferia, sendo caracterizado pelo atrito mínimo encontrado na saída da matriz (Ferreira, 2006).

Figura 18. Processo de extrusão indireta (Ferreira, 2006)



O conjunto formado por um cilindro vazado e uma matriz (com a forma do perfil desejado), penetra no material produzindo o extrudado. Em função do atrito localizado apenas na matriz, o esforço permanece constante após o rompimento (Saha, 2000). A figura 19 esquematiza as cargas envolvidas na extrusão indireta (Ferreira, 2006).

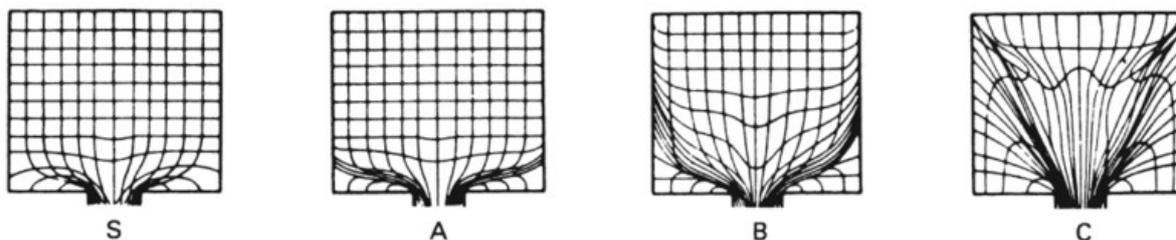
Figura 19. Carga x deslocamento no processo de extrusão indireta (Ferreira,2006)



Alguns autores ainda apresentam outras classificações, como a extrusão por impacto, usada para a fabricação de peças de pequenos comprimentos (rebites, pinos, parafusos), extrusão hidrostática, quando um fluido aplica uma pressão uniforme ao tarugo, e a extrusão lateral, quando o material é forçado através da abertura lateral de uma câmara e o eixo do cilindro e da peça tem direções diferentes.

O mecanismo de deformação plástica determina a maneira de como o material flui, sendo analisado em função da geometria de escoamento obtida e das propriedades físicas e mecânicas encontradas no material extrudado. O fluxo do material pode ser classificado em quatro diferentes tipos, indicados na figura 20 (Saha,2000):

Figura 20. Esquema de quatro diferentes tipos de fluxo em extrusão (Saha, 2000)



Numa extrusão homogênea ideal (fluxo tipo S), há a ausência do atrito entre as interfaces do material e seu recipiente, bem como entre o material e a matriz. Neste caso, as propriedades de extrusão devem ser uniformes em ambas as direções longitudinal e transversal.

Para uma extrusão de fluxo tipo A, onde apenas existe o atrito entre o fluxo do material e sua matriz, o que representa aquele encontrado na extrusão indireta, o material no centro da extrusão se move mais rápido que sua periferia, e uma zona morta de material é formada entre a matriz e o recipiente. O fluxo flui de forma diagonalmente à abertura da matriz, o que provoca uma espécie de capa de extrusão. O material extrudado apresenta propriedades menos uniformes comparadas àquelas encontradas numa extrusão homogênea.

Quando existe atrito entre o material e o seu recipiente, bem como sua matriz (fluxo tipo B), uma extensa zona morta é formada em função das tensões de cisalhamento do material. Este tipo de fluxo é o representativo do processo de extrusão direta.

Em último caso, para um extrudado com uma não homogênea distribuição de propriedade ou de temperatura, as mais severas deformações por cisalhamento e a mais extensa zona morta de material são apresentadas, conforme indicado no fluxo tipo C.

Para o alumínio, quando comparado a outros materiais, o centro do fluxo é extrudado primeiro e a periferia depois, o que provoca uma grande deformação por cisalhamento. Após as pressões de extrusão ultrapassarem as pressões de cisalhamento do material, as mesmas

ainda devem vencer as pressões de atrito atuantes no recipiente que contém o material e na matriz de extrusão, sendo influenciada pelos seguintes fatores (Saha, 2000):

- ✓ Tipo de extrusão (direta ou indireta);
- ✓ Os equipamentos utilizados: capacidade da prensa e ferramenta de extrusão, em função da liga do material;
- ✓ Lubrificação utilizada;
- ✓ Geometria envolvida: ângulo da matriz de extrusão, curso do pistão, relação de extrusão, fator de forma;
- ✓ Temperatura de extrusão do material;
- ✓ Velocidade da extrusão;

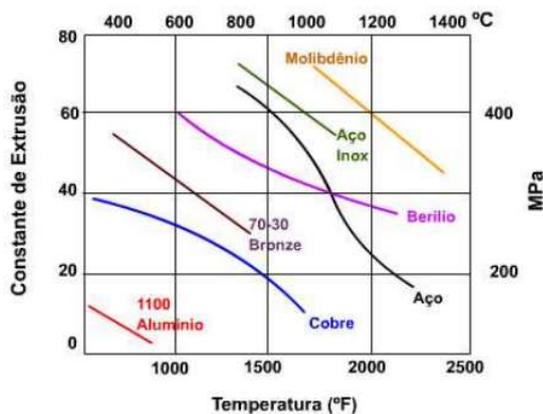
Os equipamentos utilizados são geralmente prensas hidráulicas entre 100 a 5000 ton, e uma ferramenta de extrusão, constituída de matriz, punção e suporte de aço para embutir a matriz de metal duro. O material da ferramenta deve ser de aço ligado com dureza entre 44 a 54 HC, obtida por tratamento térmico de têmpera revenido, utilizadas para trabalhos a quente e que podem atingir temperaturas superiores a 600°C (Palmeira, 2005).

A força de necessária a extrusão pode ser calculada a partir da equação 12 (Palmeira, 2005):

$$F = A_0 K \ln (A_0/A_f) \quad (12)$$

Onde F é a pressão em Kgf/mm²; A₀ a área inicial do tarugo; K a constante de extrusão em (Kgf/mm²) que pode ser encontrado no gráfico da figura 21; A_f é a área do perfil extrudado.

Figura 21. Constante de extrusão x temperatura para diversos materiais (Palmeira,2005).



Uma lubrificação adequada é de extrema importância pois minimiza os efeitos do atrito na matriz e no recipiente do fluxo. De um modo geral os lubrificantes devem ter estabilidade termoquímica, elevado ponto de fulgor, baixa resistência ao cisalhamento, e baixa tensão superficial para cobrir todo o material do processo (Ferreira, 2006). Na tabela 6 são apresentados alguns lubrificantes utilizados na extrusão.

Tabela 6. Lubrificantes para extrusão em função da temperatura (Ferreira,2006)

Lubrificantes para Extrusão	
Ambiente <math>T < 1000^{\circ}\text{C}</math>	$T > 1000^{\circ}\text{C}$
Graxas, grafites, MoS_2, mica, betonita, etc.	Vidros (micro esferas) e pós de rocha a base de feldspato

Além dos lubrificantes citados, o nitreto de boro (BN) também pode ser utilizado na extrusão por possuir excelentes propriedades de desmoldagem, lubrificação, resistência a pressão e temperatura (1000°C), condutividade térmica e isolamento elétrica (ESK Cerâmics, 2015).

O molde para a extrusão e as condições de escoamento no interior da matriz, em função da geometria envolvida, torna – se mais importante que a própria ductilidade do material, para determinar a qualidade e as propriedades obtidas no produto final. Segundo Palmeira (2005), as características mais relevantes são:

- ✓ O ângulo de entrada da matriz (120° para extrusão de materiais não ferrosos como o alumínio);
- ✓ Curso do pistão que deve ser adequado para se obter o tamanho necessário do extrudado e diminuir as forças de atrito envolvidas entre o recipiente e o fluxo do material;
- ✓ A relação de extrusão (quociente entre as áreas da seção transversal do tarugo e do produto extrudado). Quanto menor a relação de extrusão, mais fácil se torna o fluxo do material, pois a deformação plástica é baixa e o trabalho necessário a extrusão menor. Porém para o alumínio, a baixa taxa de extrusão produzirá grãos grosseiros, e para taxas menores que 10:1 não é garantido encontrar propriedades físicas e mecânicas especificadas para o material;

- ✓ Fator de forma (relação entre o perímetro da seção do produto extrudado e da área da seção transversal. Quanto maior for o valor, mais complexa é a extrusão.

As temperaturas envolvidas no processo, podem ser por fonte externa e ou pela própria deformação produzida durante a extrusão, e deve ser a mínima necessária para fornecer ao material o grau de plasticidade adequado.

Na tabela 7 são apresentadas as faixas de temperaturas mais comuns utilizadas na extrusão a quente de alguns materiais (Palmeira, 2005).

Tabela 7. Faixas de temperaturas de extrusão para alguns materiais com destaque para a liga Al-Zn-Mg-Cu (Palmeira, 2005)

<i>Metal / Liga</i>	<i>Temperatura °C</i>
Chumbo	200 - 250
Alumínio Puro	375 - 475
Alumínio Cobre	480
Alumínio - Manganês	575 - 525
Alumínio - Silício	450 - 550
Alumínio - Magnésio	535
Alumínio - Magnésio - Manganês	535
Alumínio -Magnésio - Silício	550 - 590
Alumínio - Zinco- Magnésio - Cobre	420 - 475
Cobre e suas Ligas	650 - 950
Magnésio e suas Ligas	345 - 425
Aços e suas Ligas	875 - 1300
Ligas Refratárias	975 - 2.200

A velocidade de extrusão depende em geral dos valores de pressão e temperatura. Velocidades menores são recomendadas para o alumínio, magnésio e cobre, enquanto velocidades mais altas para aços titânio e ligas refratárias. Para o caso da extrusão dos pós têm se indicado a relação entre a velocidade de extrusão (V), a pressão (P) e a temperatura (T), regida pela seguintes equações (Peres *et al.*, 2008):

$$V = aP^b \quad (13)$$

$$P = A' \exp(-\lambda T) \quad (14)$$

Onde, “a” e “b” são constantes que dependem da temperatura, A’ é uma constante da velocidade de extrusão e λ é um coeficiente com valores diferente para cada tipo de material.

Um aumento na velocidade produz um aumento na pressão de extrusão, enquanto um aumento na temperatura há uma diminuição da pressão de extrusão. Além disso, quanto mais baixa é a velocidade de extrusão, maior é o tempo para promover o fluxo de calor adequado ao processo (Saha, 2000).

Por fim, pode – se destacar uma série de defeitos de extrusão que podem ser evitados (Dieter, 1981):

- ✓ Falhas no filme lubrificante pode desenvolver superfícies trincadas, da mesma forma que estrias e óxidos;
- ✓ Para as deformações heterogêneas, quando o centro do material se move muito mais rápido que a periferia, o escoamento do material resulta em franjas internas de óxidos semelhante a um tubo, conhecido por “defeito de extrusão”;
- ✓ Na extrusão também são encontrados os trincamentos superficiais repetidos (trincamento dendríticos), que para a extrusão a quente, essa forma de trincamento é intergranular e está associada a fragilidade a quente, cuja a causa mais comum é a velocidade excessiva da extrusão.
- ✓ Para as temperaturas mais baixas, onde a fragilidade a quente não pode ocorrer, o trincamento transversal é causado pelo grimpamento momentâneo na saída da matriz com aumento repentino de pressão e arranque do material grimpado. Fendas centrais ou estrias ocorrem em operações com razões de extrusão pequenas, relacionado ao atrito na zona de deformação da matriz de extrusão.
- ✓ Dependendo das condições de deformação, pode existir variação de estrutura e propriedade no início e no fim da peça, tanto na direção transversal como na longitudinal. Normalmente são encontradas zonas de crescimento de grãos exagerados na peça extrudada a quente, podendo aparecer na superfície ou no centro.

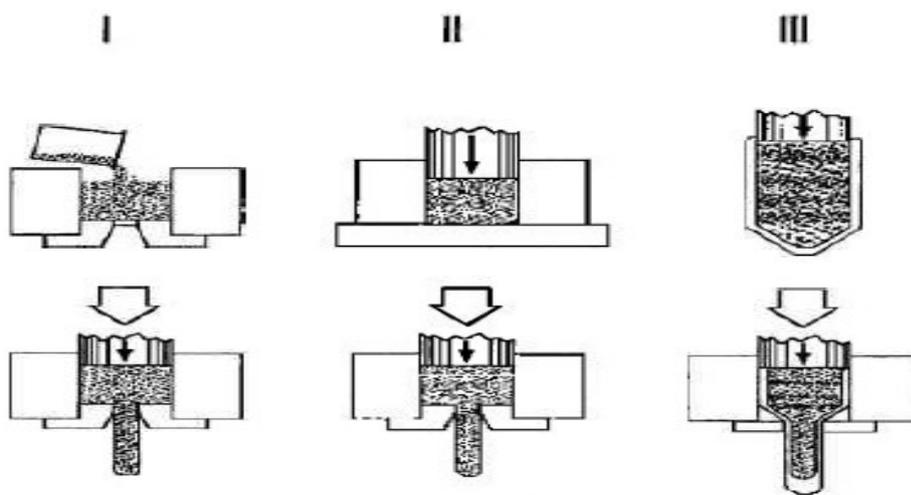
3.13 – Métodos de extrusão dos pós

Na figura 22 são ilustradas as três formas diferentes de extrudar pós metálicos (Roberts & Ferguson, 1991):

- ✓ **Pós grosseiro:** O pó é colocado a solto no recipiente de extrusão e em seguida é extrudado. Como exemplo temos o magnésio e suas ligas que possuem partícula de tamanho que variam de 70 a 450 μm ;

- ✓ **Pós de fácil compactação:** O pó é pré compactado (a frio, a quente, ou HIP) e em seguida sofre a extrusão. Para os tarugos que não possuem adequada resistência a verde, os mesmos podem ser sintetizados;
- ✓ **Pós encapsulados:** O pó é compactado entre 70 a 85% de sua densidade máxima e encapsulado para em seguida ser extrudado. Esse método evita o contato do pó e do lubrificante, isola os pós considerados tóxicos, pode ser usado em pós de difícil processamento, aumenta a facilidade de escoamento pela correta seleção do material que constitui a cápsula, diminui as tensões de cisalhamento para os materiais de baixa ductilidade, a cápsula pode estar sob vácuo e selada. Geralmente é empregado quando os elementos são reativos e precisam de proteção a vácuo.

Figura 22. Métodos de extrusão dos pós: I – grosseiro, II – fácil compactação, III – encapsulado (Adaptado Mourisco, 1995)



A extrusão da liga de alumínio em pó compactado apresenta comportamento diferente das ligas de alumínio fundida, pois as forças requeridas não são as mesmas. A maior parte dessa força é utilizada para vencer a resistência à deformação do material extrudado em função do tarugo poroso (Zhou; Duszczuk, 1989).

Assim, a pressão de extrusão apresenta três estágios de tensão: não linear, pressão de pico e estado constante. O estágio não linear corresponde a compactação do tarugo poroso, aproximando – se da densidade teórica. Em seguida a pressão sobre o tarugo possui crescimento linear, sendo semelhante a pressão do tarugo sólido, atingindo o seu valor de

pico. Por fim, ocorre uma diminuição do valor da pressão e a mesma entra em estágio estável até o término da operação (Zhou; Duszczyk, 1989).

Pesquisas recentes indicaram que a média do tamanho de grão aumenta entre 135% a 250% durante a extrusão, pois este processo altera a disposição das dispersões que marcam o limite do grão. Além disso, pós de elevado teor de elementos de ligas proporcionam a formação de precipitados que quando submetidos a consolidação térmica reduz as propriedades mecânicas e aumentam as dificuldades de tratamentos térmicos (Witkin; Lavernia, 2006).

3.14 – Ensaio de dureza vickers

A dureza é a resistência a penetração de um metal duro no outro. Os ensaios de dureza são executados em equipamentos de penetração correlacionados a deformação e resistência dos materiais. Esta propriedade é largamente utilizada para especificar e comparar materiais, bem como nos estudos de pesquisas mecânicas e metalúrgicas (Souza, 1982).

A dureza vickers (HV), consiste num ensaio de laboratório que avalia a dureza por meio de um penetrador de diamante em formato piramidal de base quadrada e ângulo de diedro de 136° entre faces opostas, por meio de cargas que podem variar de 10g a 120 kgf. O ensaio é normatizado pela ASTM E384 (2011) e calcula a razão da carga aplicada (F) pela área da superfície piramidal (A), a partir das médias das diagonais (d) impressas de um losango regular.

Para Diniz (2000), segue o desenvolvimento da fórmula da dureza vickers (HV):

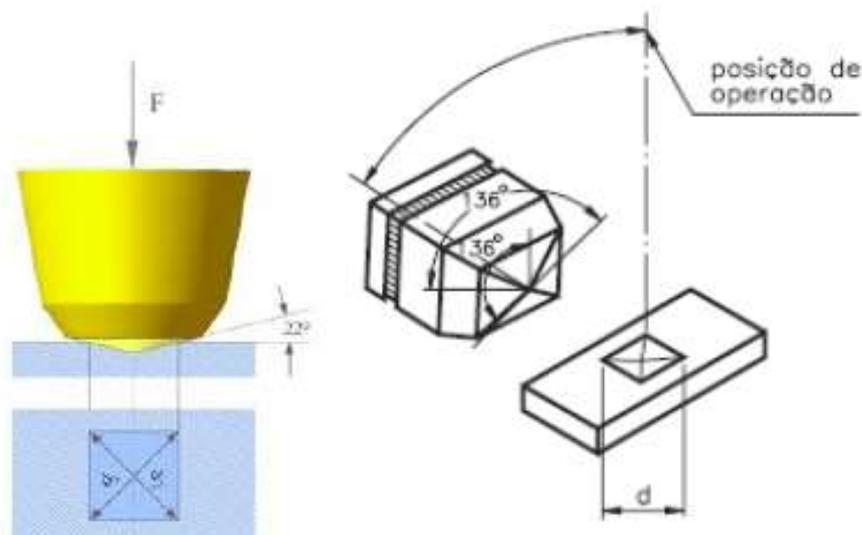
$$HV = F/A;$$

Onde, F (kgf); $A = d / 2 \cdot \text{sen} (136^\circ / 2)$; $d = (d_1 + d_2) / 2$; d_1 e d_2 são as medidas das diagonais dadas em (mm). Logo:

$$HV = (1,8544 * F) / d \tag{15}$$

A Figura 23 apresenta o esquema do penetrador e da impressão vickers:

Figura 23. Penetrador e impressão vickers (Moura, 2013).



Para os materiais compósitos, é sabido que adição de reforço cerâmico na matriz metálica provoca um aumento na dureza do material e que para maiores frações volumétricas de reforço é esperado os maiores valores de dureza (Fogagnolo, 2003). No entanto, um aumento do reforço na matriz também pode diminuir a resistência do compósito, pois existe a possibilidade do aparecimento de defeitos em função de aglomerados de partículas (Tan; Zhang, 1998). Como a presença dos aglomerados não é função da dureza, este ensaio é avaliado em conjunto a outros, como a micrografia, ensaio de desgaste e resistência a tração.

3.15 – Ensaio de desgaste pino sobre disco

Tribologia é a ciência que estuda a interação entre superfícies e seus assuntos correlacionados (Bhushan, 2002). A resistência ao desgaste é um relevante tópico na seleção de materiais nos projetos de tribologia aplicada e, conseqüentemente, ensaios de laboratório foram desenvolvidos com o objetivo de se medir essa resistência sob condições controladas. A resistência ao desgaste não é uma propriedade característica de um material, mas que dependem tanto das propriedades do material, como de outros fatores: temperatura, força do carregamento, velocidade de deslizamento, meio, etc. (Bressan; Comelli, 2007).

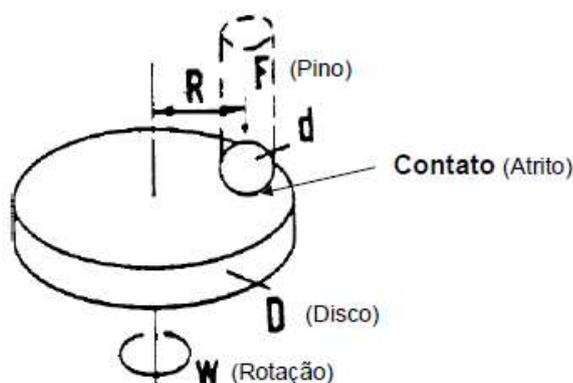
O ensaio de pino sobre disco é um dos vários tipos de ensaio de desgaste, onde duas espécies são requeridas. Consiste de um pino de raio conhecido que é posicionado

perpendicularmente em relação a um disco e pressionado contra o mesmo por meio de um braço de alavanca e um peso. Outros carregamentos também podem ser usados, como o hidráulico e o pneumático. Em geral o que se avalia é a perda de massa em função da distância percorrida. A quantidade do desgaste é determinada através de técnica metrológicas e não existe a certeza que a taxa de desgaste se comporta de maneira pré-determinada. Portanto, comparações somente podem ser feitas quando se há as mesmas condições de ensaio envolvidas na análise para diferentes amostras (Kral *et al.*, 1998).

Devido as altas taxas de desgaste no início do deslizamento, o processo se divide em dois regimes, transiente e estável. Assim a imprecisão na obtenção da taxa de desgaste pode apresentar elevados erros se considerado o regime transiente, portanto, deve - se levar em consideração apenas o regime estável no processo (Yang, 2005).

Para materiais compósitos, cujo reforço é constituído de partículas cerâmicas, o principal mecanismo de desgaste é a remoção da camada de óxido da superfície por perda de massa (Pimenta, 1996). A figura 24 apresenta um esquema do dispositivo utilizado no ensaio pino sobre disco.

Figura 24. Representação esquemática do dispositivo pino sobre disco (ASTM G99,2004).



4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste trabalho, a produção dos compósitos nanoestruturados AA 7075 - 2% SiC, AA7075 - 2%TiN e AA 7075 - 2%ZnO, através da moagem em banho de álcool e extrusão a quente foi desenvolvida em três fases:

- ✓ **Na fase 1**, houve o estudo específico do processo em banho de álcool, a partir da caracterização das amostras dos pós do AA 1100, para se determinar os parâmetros que produzissem os menores valores de tamanho de cristalito (reforço por refino de grão). A moagem criogênica (*cryomilling*) foi utilizada como técnica de referência. O tamanho de partícula, o tamanho do cristalito e a morfologia obtida foram analisadas em função do tempo de moagem, velocidade de rotação, relação entre massas das esferas e a massa do pó (BPR), temperatura e agente controlador do processo.
- ✓ **Na fase 2**, as melhores condições encontradas na fase 1 foram aplicadas para a matriz da liga AA 7075, sendo também estudado a influência do tipo de reforço cerâmico (reforço por dispersão), em função dos resultados obtidos para o tamanho de partícula, tamanho do cristalito, morfologia e microanálise por EDS dos pós. Neste ponto é finalizado o estudo da moagem em banho de álcool e os pós compósitos produzidos para a fase seguinte.
- ✓ **Na fase 3**, os compósitos nanoestruturados foram compactados em um pré-molde e extrudados a quente, produzindo-se as amostras para se avaliar as estruturas encontradas, tamanho do cristalito, microanálise por EDS, dureza e taxa de desgaste do material.

Para visualizar melhor a sequência de desenvolvimento do trabalho, a figura 25 ilustra as três fases adotadas e na figura 26 é apresentada o fluxo geral do processo:

Figura 25. Esquema de desenvolvimento dos trabalhos

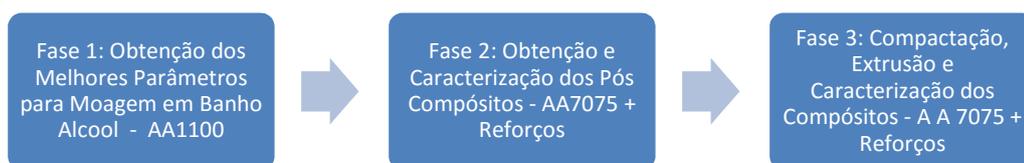
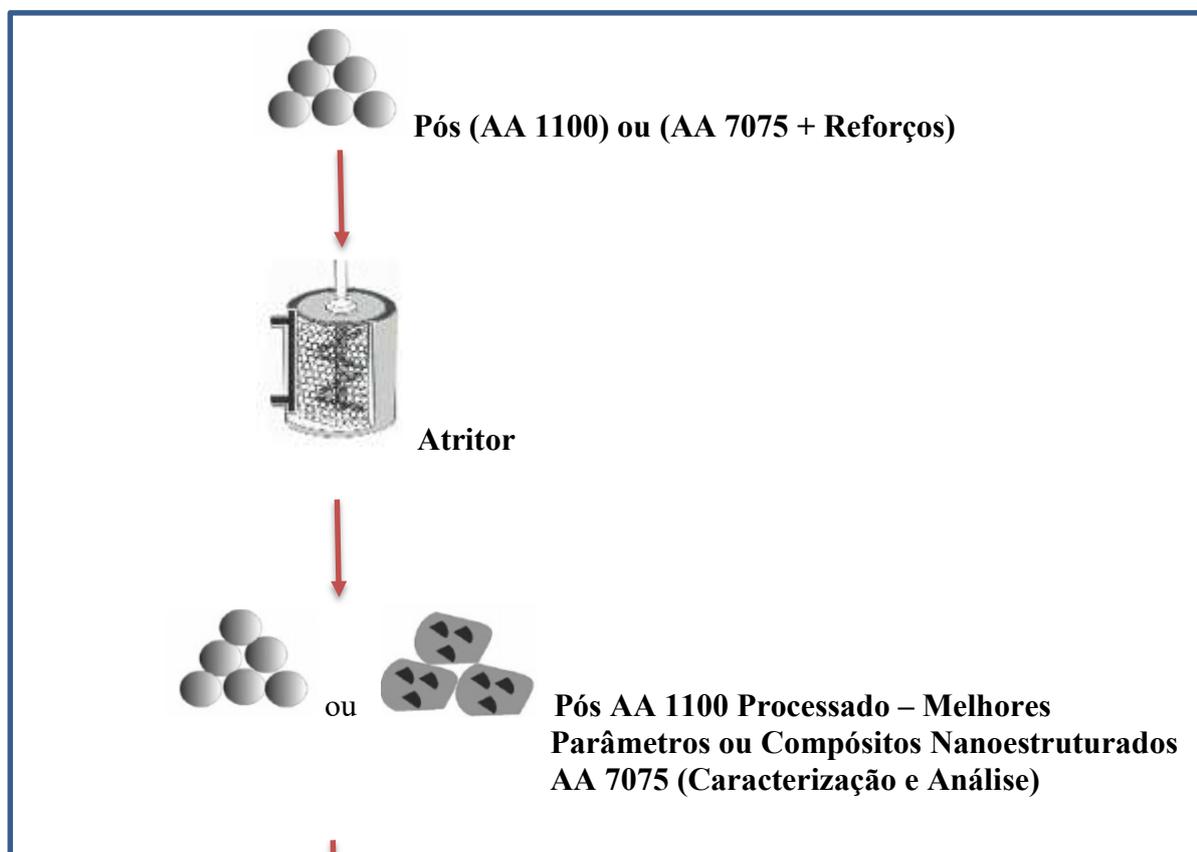
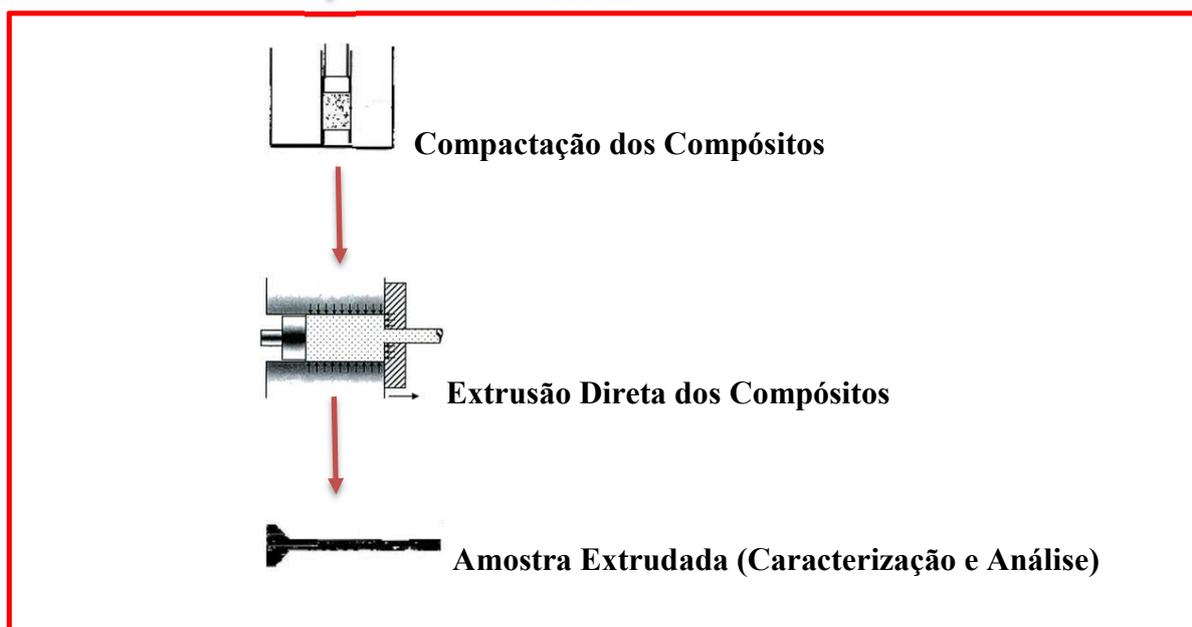


Figura 26. Fluxo geral do processo

FASES 1 e 2**FASE 3**

O percentual de 2% reforço utilizado reproduziu a porcentagem adotada por Cruz et al (2012) e Cruz et al (2013) nas suas pesquisas. Além disso, o banho de álcool simulou condições semelhantes de moagem ao processo de *cryomilling*, exceto o fato da temperatura ser a ambiente (25°C).

4.1 – Fase 1: Obtenção dos melhores parâmetros de moagem em banho de álcool

4.1.1– Materiais utilizados

Os pós de partidas são de alumínio AA1100 (99,7% de pureza), produzidos por pulverização atômica pela Alcoa Alumínio S/A, com tamanho de partícula mediano de 35µm e composição química é apresentada na tabela 8.

Tabela 8. Composição química do AA 1100

Material	% em Peso			
	Al – Min.	Si – Máx.	Fe – Máx.	Outros – Máx.
AA 1100	99,7	0,25	0,15	0,15

Estearato de zinco ($C_{36}H_{70}O_4Zn$ – 1%) da Isofer Ind. Com Ltda. foi utilizado como agente controlador do processo. Álcool isopropílico (C_3H_7OH - 99,82% de pureza) ou nitrogênio líquido compõem o banho líquido usado na moagem e atuam como meio de processamento.

4.1.2 –Equipamentos e processamentos

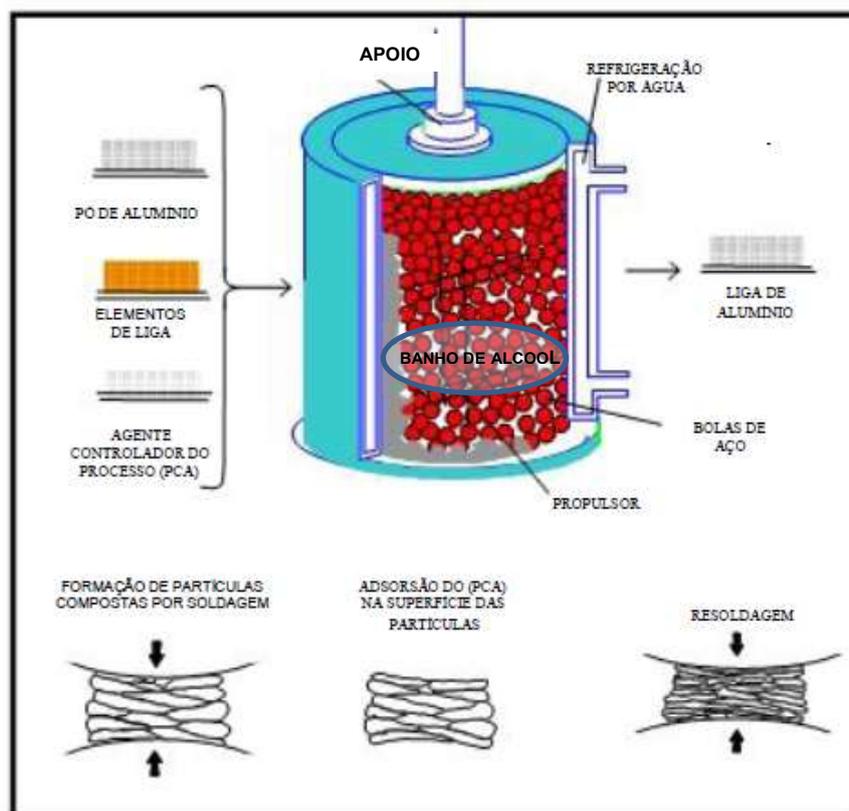
Para a moagem em banho de álcool, realizada a temperatura ambiente (25°C), foi utilizado um moinho atritor vertical de aço inox 316L (fabricação própria da UFPE - figura 27), com esferas de aço 100C6 (1% C, 1,5%Cr) de 6,4 mm de diâmetro, equipado com um termopar tipo K e um controlador de temperatura.

Figura 27. Moinho atritor utilizado na moagem a temperatura ambiente (25°C)



O movimento das esferas em conjunto com a carga dos pós foi realizado por hastes horizontais ligadas a um eixo vertical, controlado por um variador de velocidade ABB modelo Sami GS. A temperatura foi mantida através de canais refrigerado por água. O esquema de moagem é ilustrado na figura 28.

Figura 28. Esquema de moagem com álcool (Adaptado de Suryanarayana, 2001)



As amostras foram pesadas numa balança de precisão de resolução 0,01 g (Bioprecisa - BS 3000A) e após a moagem eram aquecidas a 100°C numa estufa de secagem (MD 1.1), para evaporar os resíduos do álcool.

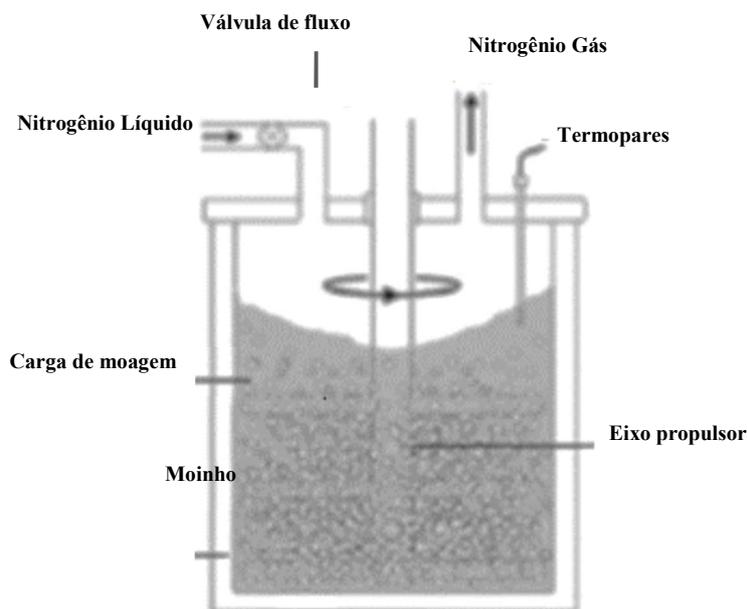
Para as amostras preparadas em baixas temperaturas (-75°C) ou em moagem criogênica (-180°C), o mesmo moinho foi usado e houve a adição de um tanque de nitrogênio líquido, mangueiras e conexões (válvulas de entrada e saída de nitrogênio no moinho, válvula de fluxo) e suprimida a refrigeração por água, bem como a etapa de secagem na estufa.

Na figura 29 é apresentada uma visão geral dos equipamentos e na figura 30 é ilustrado o esquema utilizado para moagem em baixas temperaturas ou em temperatura criogênica.

Figura 29. Conjunto de equipamentos para em baixa temperatura ou criogênica



Figura 30. Esquema da moagem em baixa temperatura ou criogênica (Adaptado de Rey, 2014)



A cada 50g de material preparado, os seguintes parâmetros foram utilizados:

- ✓ Tempo de moagem: 30, 60, 120, 240, 300 e 480 min;
- ✓ Velocidade de rotação do atritor: 180, 300, 600 e 900 rpm;
- ✓ Relação de massa entre massa esferas e do pó (BPR): 20:1, 30:1 e 60:1;
- ✓ Temperatura: 25°C, -75°C e -180°C;
- ✓ Agente controlador do processo (ACP): 1% estearato de zinco ou sem estearato de zinco;

O estudo dos parâmetros foi iniciado a temperatura ambiente (25°C), sendo variado o tempo de moagem, para valores fixos de BPR (20:1) e velocidade de rotação (900 rpm).

Em seguida foram fixados o tempo de moagem (480 min) e o BPR (20:1), para se verificar as diferentes velocidades de rotação.

O BPR foi estudado a partir dos valores fixos da rotação (900 rpm) e tempo de moagem (480min).

O passo seguinte foi a variação da temperatura (-75°C e -180°C) sob diferentes condições de tempo de moagem e rotação, para um fixo BPR de 20:1. Para as baixas temperaturas e temperaturas criogênicas dos experimentos também foi verificado o efeito do álcool no processo.

Por fim, também foi estudada a influência do estearato de zinco no processo.

4.2 – Fase 2: Obtenção dos compósitos da matriz AA 7075

4.2.1– Materiais utilizados

Os pós utilizados para a matriz dos compósitos foram da liga de alumínio AA 7075 produzido pela Aluminum Powder Corporate, com tamanho de partícula mediano de 30 μm e tamanho de cristalito 45 nm (nanocristalino), cuja especificação é apresentada na tabela 9.

Tabela 9. Composição química do AA 7075

Material	% em Peso								
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
AA 7075	máx.	máx.		máx.				máx.	
Especificado	0,4	0,5	1,2-2,0	0,3	2,1-2,9	0,18-0,28	5,1-6,1	0,2	Balanço

Os pós de reforço são do tipo nanoparticulados (tamanho de partícula menor ou igual a 100 nm). Os pós de ZnO foram produzidos pela Sigma – Aldrich Corporate e apresentam tamanho de partícula igual a 100 nm (98%). Ambos os pós de TiN e SiC, por sua vez, foram produzidos pela Iolitec GMBH e apresentam valores para o tamanho das partículas iguais a 20nm (97%) e entre 50 a 60nm, (99%) respectivamente.

Manteve-se o uso de 1% estearato de zinco como agente controlador do processo e do álcool isopropílico (99,82% de pureza) para o banho da moagem.

4.2.2 –Equipamentos e processamentos

O Esquema de moagem foi idêntico àquele da realizado na preparação das amostras à temperatura ambiente da fase 1, vide figura 28, com posterior secagem das amostras a 100°C na estufa.

Inicialmente foi verificado se as melhores condições de processamento encontradas no AA 1100 promovia para o AA 7075 respostas de caracterização semelhante a matriz anteriormente estudada, a partir da evolução do tempo de moagem. O tempo de moagem possui uma relação direta com o refino do cristalito, que por sua vez, reflete as mudanças ocorridas nas características do material em função da adição do elemento de liga. Em

seguida, estudou-se a influência do tipo de reforço para o percentual de 2%, mantendo - se o peso das amostras em 50g, para se obter os compósitos a serem utilizados na extrusão.

4.3 – Fase 3: Compactação e extrusão dos compósitos

4.3.1– Materiais utilizados:

Os compósitos nanoestruturados AA 7075 - 2% SiC, AA 7075 - 2% TiN e AA 7075 - 2%ZnO, produzidos pela fase anterior, foram aplicados.

Nitreto de boro “spray” da Lubrifilm Ltda foi utilizado como agente lubrificante da extrusão.

4.3.1– Equipamentos e processamento:

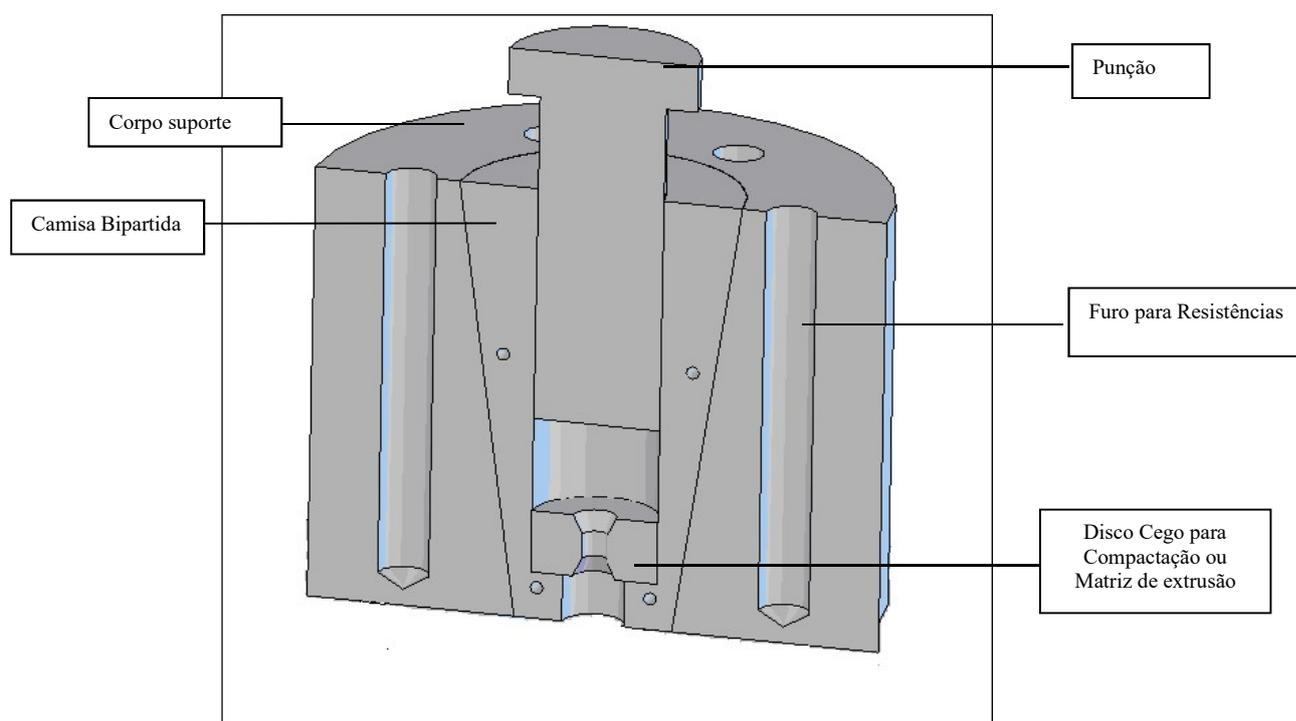
Para a compactação e extrusão direta dos compósitos foi projetado um conjunto mecânico a partir de outro já existente no Centro Tecnológico Aimen – Espanha, composto por corpo suporte com 6 furos para se colocar resistências elétricas (aço inox, tipo cartucho, 250W/220V/780°C, conectadas por cabos), camisa bipartida, punção, disco cego para compactação ou matriz para extrusão. O material utilizado foi o aço H13 temperado e revenido com dureza de 51 HC (Rocwell C). A figura 31 apresenta o conjunto utilizado.

Figura 31. Foto do conjunto para compactação e extrusão dos compósitos



O projeto deste conjunto, cujo detalhes internos são apresentados na figura 32, se deu a partir das forças necessárias a extrusão das amostras, do volume para se obter um tarugo consolidado na qual se pode verificar as propriedades mecânicas, bem como da potência elétrica utilizada no aquecimento das resistências.

Figura 32. Detalhes internos do conjunto para compactação e extrusão dos compósitos



Para a compactação foi utilizada uma prensa vertical hidráulica (figura 33 - 100 ton, 175 kgf/cm^2) de fabricação própria da UFPE, pertencente ao Laboratório de Materiais Compósitos e Integridade Estrutural (Compolab) do Departamento de Engenharia Mecânica, e um disco cego (vide figura 34) nas mesmas dimensões da matriz de extrusão.

Figura 33. Foto da prensa da UFPE utilizada para a Compactação



Os nanocompósitos foram compactados em pré formas de 40mm de diâmetro por 20mm de altura (compactado verde a ser extrudado), sem aquecimento, com carga de 35ton, durante 2 (dois) minutos. Podendo-se utilizar mais de um compactado verde para se obter o tamanho do tarugo desejado.

Figura 34. Foto detalhe do compactado verde pronto para extrusão e disco cego de compactação



O passo seguinte foi a colocação de resistências no corpo suporte e aplicação do nitreto de boro na camisa bipartida, no punção e matriz de extrusão para reduzir o atrito no processo.

Por fim, o compósito foi aquecido e extrudado a uma taxa de extrusão de 25:1 e 450°C, na prensa hidráulica Instron de 350 ton do Laboratório de Engenharia Civil da UFPE, a uma velocidade de 1mm/s, associado a tubo separador com cortes laterais para retirada de 3 amostras para cada tipo de compósito.

Termopares do tipo K e um controlador de temperatura foram utilizados para monitorar o aquecimento, enquanto uma manta de fibra de vidro e lã de vidro foram utilizadas para minimizar a troca térmica com o ambiente. Todo o processo é apresentado nas figuras 35

Figura 35. Imagem do processo de extrusão



A figura 36 apresenta a foto da matriz de extrusão e uma amostra extrudada.

Figura 36. Imagem da matriz de extrusão e uma amostra extrudada



4.4 – Caracterização das amostras

4.4.1– Difração de laser

A técnica de difração a laser foi utilizada para determinar o tamanho de partícula dos pós recebidos após a etapa de moagem, sendo realizada através do equipamento Malvern Mastersizer 2000 do Instituto de Tecnologia de Pernambuco (ITEP).

As amostras foram colocadas numa suspensão de água ou álcool e agitadas por ultrassom.

4.4.2– Difração de raios X

A difração de raios X teve o intuito de verificar o tamanho do cristalito dos pós recebidos e produzidos pela moagem e das amostras obtidas após a extrusão, bem como verificar a microdeformação dos pós de AA1100 e AA 7075 para efeito de comparação. As medições foram realizadas no Difrátômetro Shimadzu XRD - 7000 do Laboratório de Compósitos da UFPE, utilizando uma faixa de medição de 5° a 120°, para um ângulo de 2θ , e varredura com passo de 0,02 °/s, 40 kV e 20 mA.

O tamanho do cristal foi calculado pela equação de Scherrer para o pico principal do alumínio (111) para um k (constante de proporcionalidade) de 0,94 e λ (comprimento de onda dos raios X) de 0,154nm.

A microdeformação foi obtida através do gráfico de Williamson Hall construído a partir da equação 10 indicada na revisão bibliográfica. Nesta pesquisa são considerados os quatro maiores picos identificados para se obter um melhor fator de regressão linear.

4.4.3– Microestrutura das amostras

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada através do equipamento Hitachi TM 3000 do Laboratório de Análises Microestrutural do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPE, operando a 20kV com um aparelho de espectroscopia por energia dispersiva por raios X (EDS) acoplado. Num primeiro momento, verificou-se a evolução morfológica, tamanho e composição dos pós. Em um seguida, após a etapa de extrusão, as verificações forma aplicadas para estudar a microestrutura final dos compósitos.

As amostras após extrusão foram preparadas através de lixas 320, 600, 1200 e polimentos com pasta de diamante de $3\mu\text{m}$, $1\mu\text{m}$ e $0,25\mu\text{m}$, atacadas quimicamente pelo composto constituído de $32,25\% \text{H}_2\text{O} + 32,25\% \text{HNO}_3 + 32,25\% \text{HCl} + 3,25\% \text{HF}$ durante 30s.

4.4.4– Dureza

O ensaio de dureza Vickers foi realizado conforme ASTM E-384 (2011) no Microdurômetro Emcotest, modelo Durascan, do Laboratório de Compósitos da UFPE.

Fez uso de discos transversais de 8 mm, recortados das amostras extrudadas, para uma carga 50g e ampliação de 60X. Foram escolhidos 7 pontos aleatórios, entre borda e centro das amostras, sendo os dados tratados pelo critério estatístico de Dixon.

4.4.5 – Ensaio de desgaste pino sobre disco

Foram preparados 3 corpos de prova cilíndricos por tipo de compósito (3mm de diâmetro x 15 mm de comprimento) e realizados 5 ensaios por corpo de prova. Eles eram lavados em acetona agitada por ultrassom e secadas para evitar contaminação e garantir a precisão nas medições. As massas eram medidas na balança digital Shimadzu ATY 224 de precisão de 0,0001g.

Os testes foram realizados num abrasômetro tipo pino sobre disco de fabricação própria da UFPE (figura 37) e as imagens obtidas, após o ensaio, verificadas através de uma ampliação de 60X no estereomicroscópio Zeiss - Axio Zoom V16 do Laboratório de Compósitos da UFPE.

Os parâmetros do sistema utilizado eram constituídos de velocidade de avanço de 0,35mm/s, rotação do disco a 66 rpm no sentido horário, 1 ciclo de desgaste para cada troca de lixa Norton 220 de ferro K24C e peso de 4,6N aplicado. O percurso percorrido considerado foi de 35mm, para um tempo de 100s, sendo descartados os 5mm iniciais de regime transiente do ensaio de um total de 40 mm percorrido. A taxa de desgaste medida foi a relação entre a perda de massa pelo percurso acumulado.

O comparativo de desgaste foi realizado através dos resultados encontrados no AA 7075 como recebido, sendo mantida as mesmas condições de teste citada.

Figura 37. Abrasômetro UFPE



5. RESULTADOS E DISCUSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados e discussões pertinentes à pesquisa, estudados por fase, direcionando-os para o alcance dos objetivos propostos e em concordância com o descrito no Capítulo 4. A base de comparação foram os materiais como recebido.

Particularmente na fase 1, a caracterização da moagem em banho de álcool tomou como referência os resultados encontrados na moagem criogênica, antes dos parâmetros de processamento serem considerados os mais adequados a produção dos compósitos à fase 2.

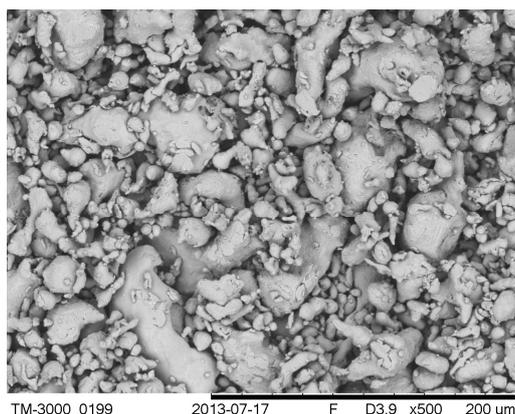
Além disso, no estudo das propriedades mecânicas de dureza e desgaste foi considerado que o processo de extrusão (fase 3) proporciona um crescimento efetivo no tamanho do cristalito. A extrusão também é a responsável pela quebra do Al_2O_3 originado na moagem, contido na superfície da partícula, e introduzido no processo como um reforço extra.

5.1– Resultados e discussão da fase 1 do experimento:

5.1.1 – AA 1100 como recebido:

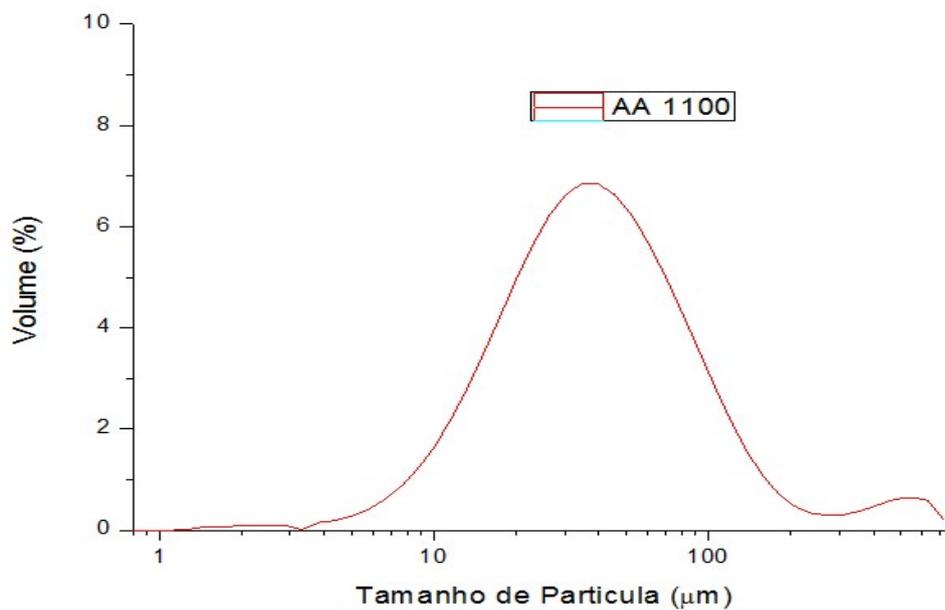
As figuras 38 a 40 apresentam respectivamente a morfologia, distribuição do tamanho de partícula e difratograma do AA 1100 como recebido.

Figura 38. MEV do AA 1100 como recebido



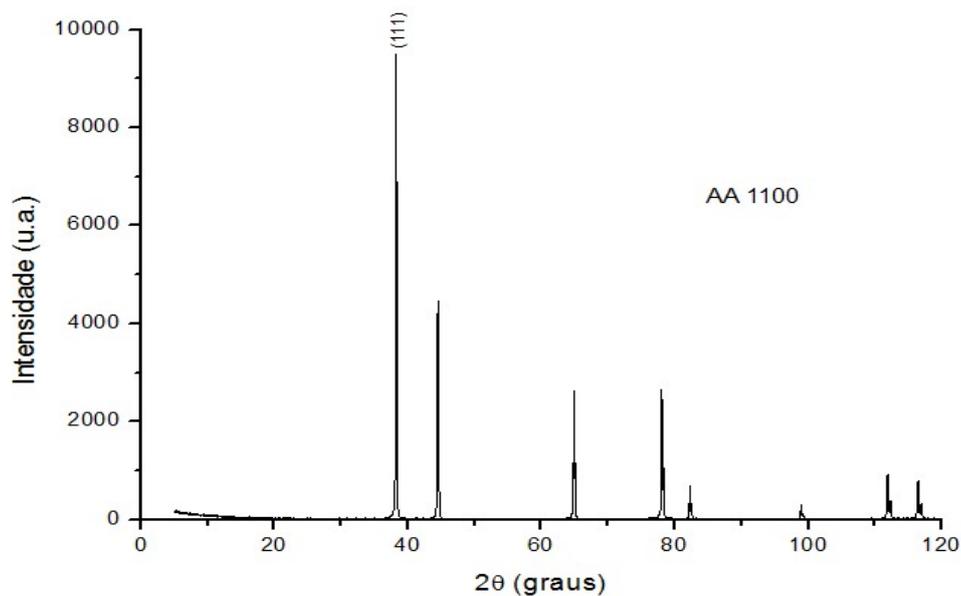
Inicialmente pode-se verificar que a liga AA 1100 possui partículas arredondadas proveniente processo de atomização a gás do pó (figura 38). Essas partículas são altamente susceptíveis a soldagem a frio devido a elevada ductilidade da liga e apresenta um tamanho mediano de $35,49\mu m$ (figura 39).

Figura 39. Distribuição do tamanho de partícula do AA 1100 como recebido



Além disso também se pode identificar na figura 39 que a distribuição de partículas apresenta dois grupos distintos, um primeiro grupo com valores próximos aos 35,49 μm e outro com valores de 550 μm .

Figura 40. Difratograma do AA 1100 como recebido



No difratograma da figura 40, pode-se determinar que o tamanho de cristalito medido é de 59,13 nm, sendo o pico característico do plano (111), usado para o cálculo de Scherrer, encontrado a 38° .

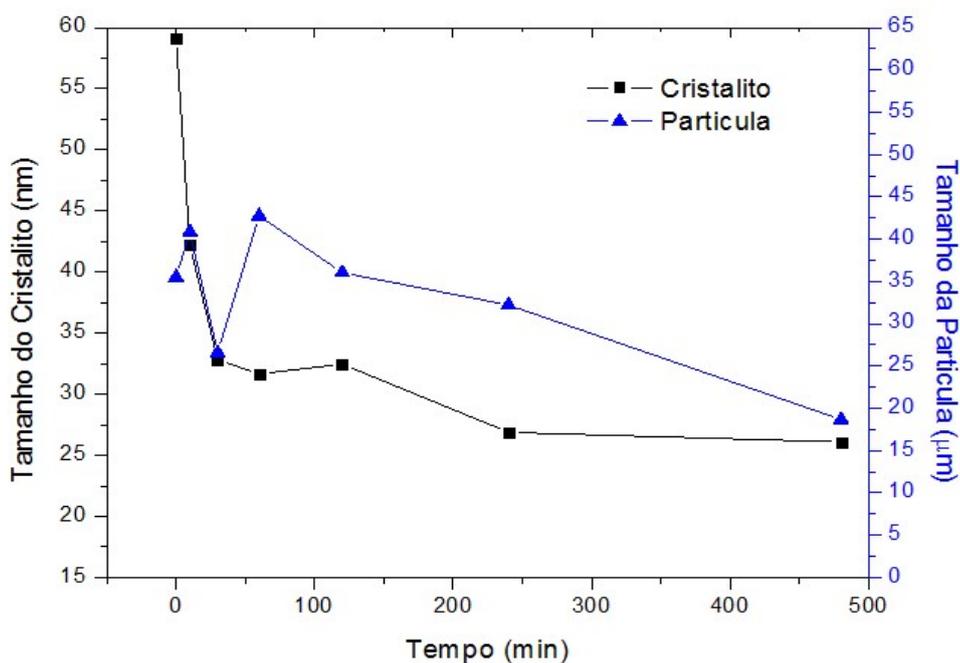
5.1.2 – Variação do tempo de moagem:

Como função da evolução do tempo de moagem, a tabela 10 e as figuras 41 a 44 apresentam os resultados do tamanho médio do cristalito e partícula, distribuição e morfologia das partículas, bem como as variações dos difratogramas encontrados.

Tabela 10. Valores do tamanho do cristalito e partícula do AA 1100 em função do tempo de moagem (25°C, 900rpm, BPR 20:1)

Tempo de Moagem [min]	Tamanho do Cristalito [nm]	Tamanho de Partícula [μm]
Como recebido	59,13	35,49
30	32,82	26,58
60	31,65	42,73
120	32,46	36,04
240	26,88	32,21
480	26,08	18,67

Figura 41. Tamanho médio do cristalito e partícula em função do tempo de moagem

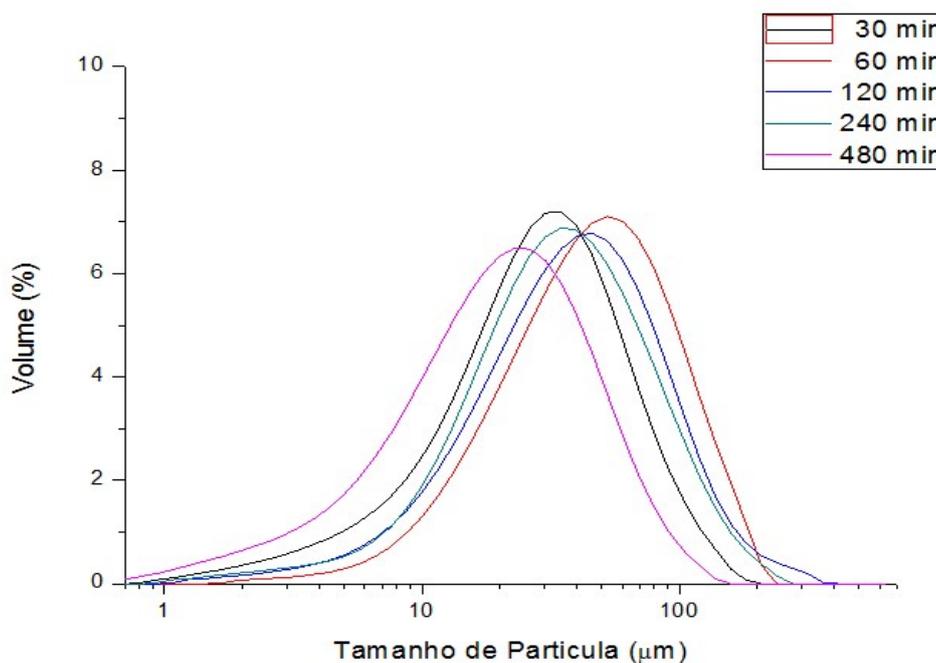


Identifica-se na tabela 10 e figura 41 que a taxa de refinamento da estrutura interna (tamanho de cristalito) é, aproximadamente, uma função logarítmica com o tempo de moagem e está de acordo com o descrito por Witkin e Lavernia (2006).

O tamanho do cristalito diminui quando o tempo de moagem aumenta até um valor constante contido no intervalo entre 240 e 480 minutos, onde uma pequena diferença no tamanho dos cristalitos são observados.

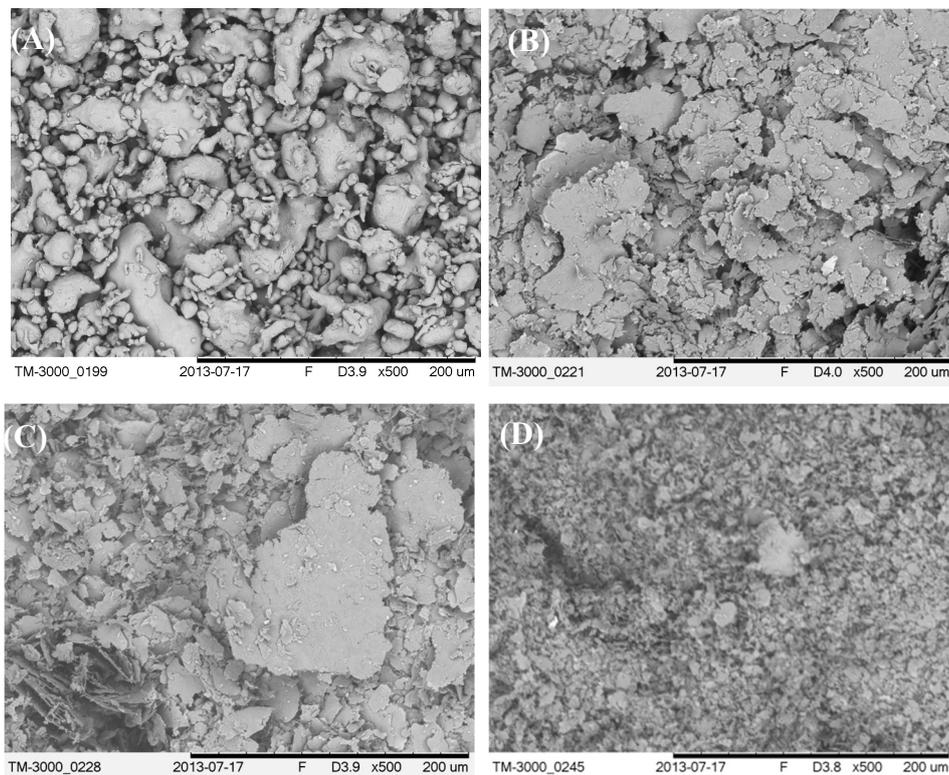
Os aumentos e diminuições no tamanho de partícula até 120 min de processamento são uma indicação da competição entre soldagem a frio e fratura durante a moagem. Após 120 min, o tamanho das partículas diminui e se aproxima do estado estacionário a 480 min.

Figura 42. Distribuição do tamanho da partícula em função do tempo de moagem



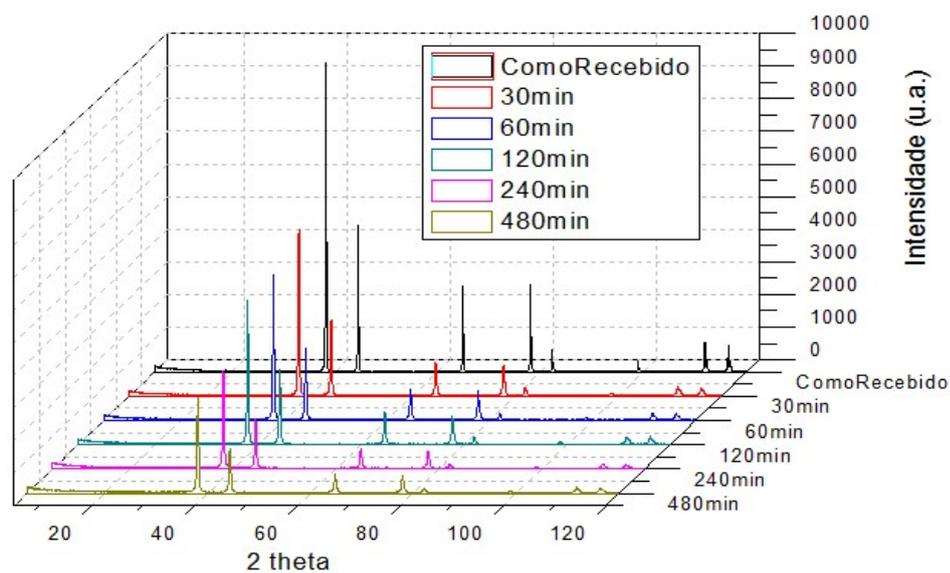
As curvas de distribuição de partícula (figura 42) e as imagens da microscopia eletrônica de varredura (figura 43) ratificam que a 480min é encontrado o estado de equilíbrio como resultado do domínio do processo de fratura sobre a soldagem a frio.

Figura 43. Microestrutura do AA 1100 - 500x (900rpm – BPR 20:1): a) como recebido b) 120 min c) 240 min d) 480 min



Nos menores tempos de processamento, as partículas tendem a se aglomerar apresentando uma forma plana e de maiores dimensões, enquanto nos maiores tempos, as partículas fraturam e se tornam menores e equiaxiais (figura 43).

Figura 44. Difratomogramas AA 1100 em função do tempo de moagem



A figura 44 indica que com o aumento do tempo de moagem os picos de difração diminuem e se alargam, concordando com a previsão da diminuição do tamanho do cristalito calculado pela equação de Scherrer e apresentados na tabela 10.

Segundo Suryanarayana (2001), a escolha do parâmetro tempo depende do alcance do estado de equilíbrio para o efetivo refinamento da estrutura interna, e deve ter apenas a duração necessária para que a moagem seja eficaz, e neste processo, somente a 480 min se alcançou o estado de equilíbrio procurado.

5.1.3 – Variação da velocidade de rotação:

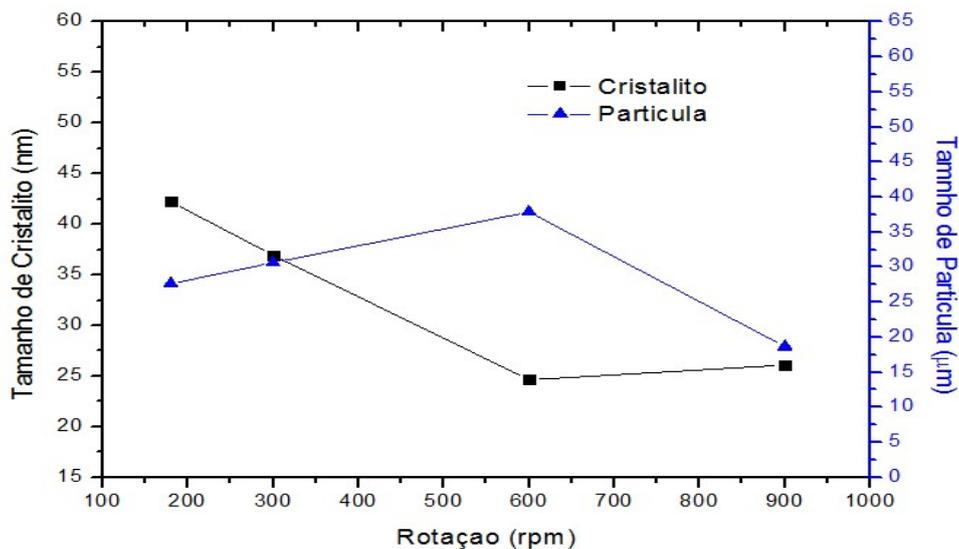
Por ser um processo dinâmico sob muitas variáveis, torna-se um desafio descrever com precisão os mecanismos da moagem de alta energia por modelos matemáticos, uma vez que os parâmetros são considerados variáveis independentes. Durante a qualificação e validação desse processo, além do fator tempo, o fator energia é determinante para aperfeiçoar o desempenho do refinamento das estruturas obtidas (Zhang, 2004).

Na tabela 11 e nas figuras 45 a 48 são apresentados os resultados em função da de velocidade rotação, para um tempo de moagem de 480 min e BPR de 20:1, considerando a mesma forma de análise realizada no subitem anterior.

Tabela 11. Valores do tamanho do cristalito e partícula do AA 1100 em função da velocidade de rotação (25°C, 480 min, BPR 20:1)

Rotação [rpm]	Tamanho do Cristalito [nm]	Tamanho de Partícula [μm]
Como recebido	59,13	35,49
180	36,97	27,64
300	36,95	30,64
600	24,64	37,88
900	26,08	18,67

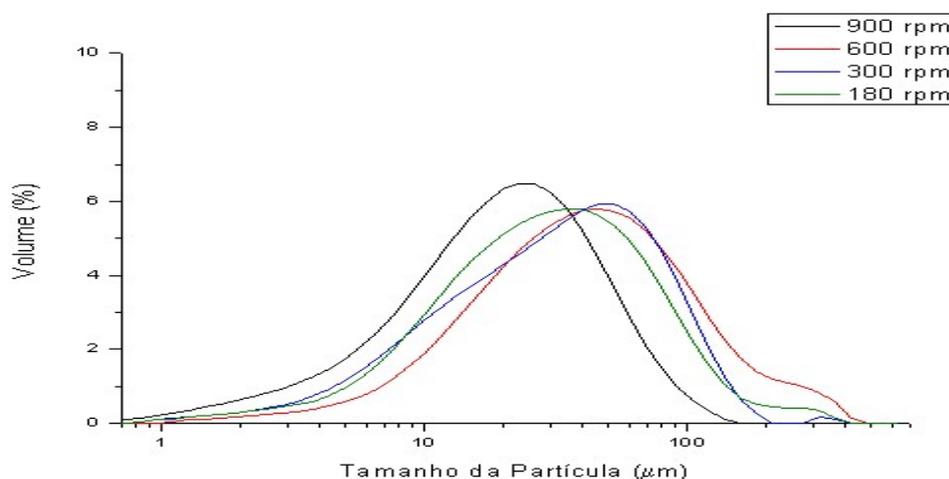
Figura 45. Tamanho médio do cristalito e partícula em função da rotação



A tabela 11 e a figura 45 indicam que quando há um aumento da velocidade de rotação, há uma diminuição no tamanho do cristalito até 600rpm, neste valor a deformação se estabiliza próximo a uma constante, mesmo quando aumentada à 900rpm.

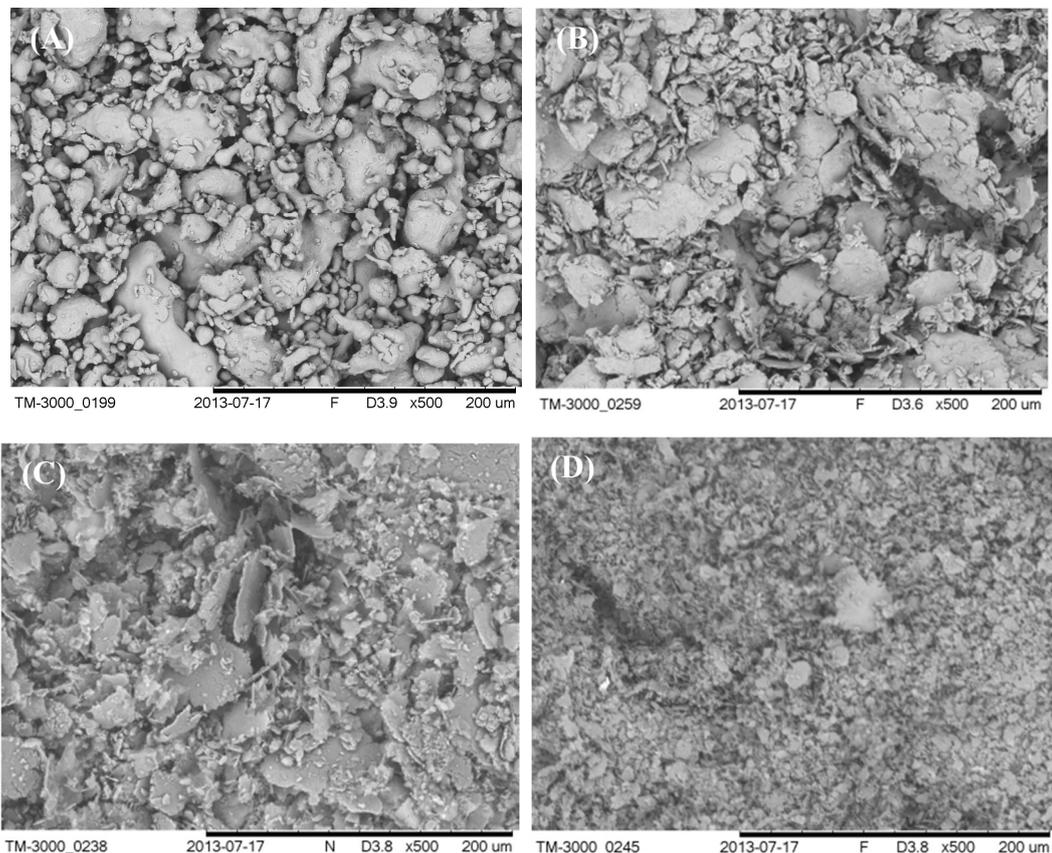
Por sua vez, o tamanho de partícula é diretamente proporcional a velocidade de rotação até 600rpm, isto é, quando a rotação aumenta, o tamanho de partícula também aumenta. Após 600rpm o tamanho de partícula tende a diminuir novamente. A razão para este comportamento é que em velocidades muito baixas, a energia cinética das esferas no moinho é suficiente para deformar o alumínio e promover a soldagem a frio, mas não a fratura. Com o aumento da velocidade à 900rpm, o alumínio pode ser deformado e fraturado, em função de um movimento mais energético das esferas.

Figura 46. Distribuição do tamanho da partícula em função da rotação



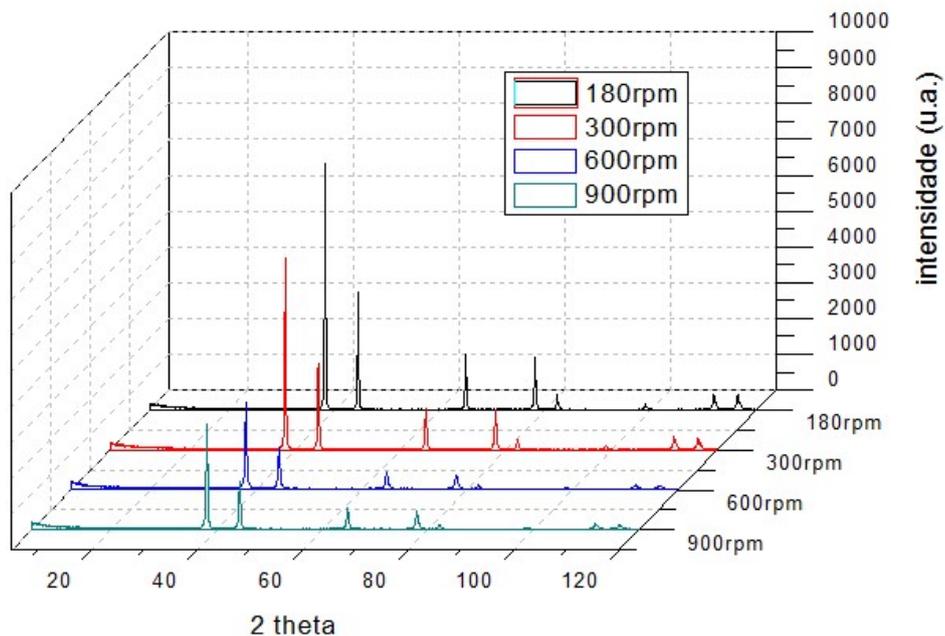
A figura 46 confirma uma distribuição mais homogênea das partículas a 900rpm, com indicativo de um processo mais estável para essa velocidade.

Figura 47. Microestrutura do AA 1100 – 500x (25°C, 480 min, BPR 20:1): a) como recebido b)180rpm c)600rpm d)900rpm



A morfologia encontrada na figura 47 concorda com o descrito anteriormente, a 180rpm ainda podemos identificar partículas oriundas do processo de atomização do material como recebido. A 600rpm as partículas ainda se apresentam planas e aglomeradas, enquanto a 900rpm elas se tornam equiaxiais e mais finas do que aquelas encontradas nas rotações anteriores.

Figura 48. Difratogramas AA 1100 em função da velocidade de rotação



Pode -se identificar na figura 48 que a diferença entre os difratogramas a 600rpm e 900rpm é de ordem desprezível.

Em função do exposto, o valor escolhido de rotação como parâmetro de processamento foi de 900rpm, pois somente nesta condição pudemos constatar um efetivo processo de moagem.

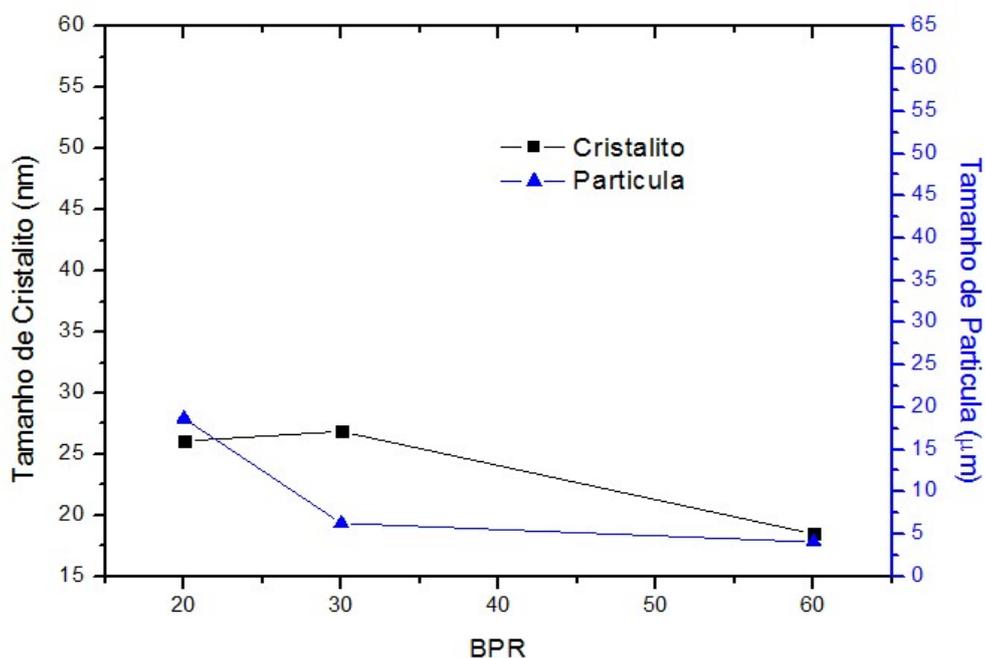
5.1.4 – Variação do BPR:

Os resultados em função da variação do BPR são apresentados na tabela 12 e nas figuras 49 a 52:

Tabela 12. Valores do tamanho de cristalito e partícula do AA 1100 em função BPR (25°C, 480min, 900rpm)

BPR	Tamanho do Cristalito [nm]	Tamanho de Partícula [µm]
Como recebido	59,13	35,49
20:1	26,08	18,67
30:1	26,88	6,28
60:1	18,48	4,08

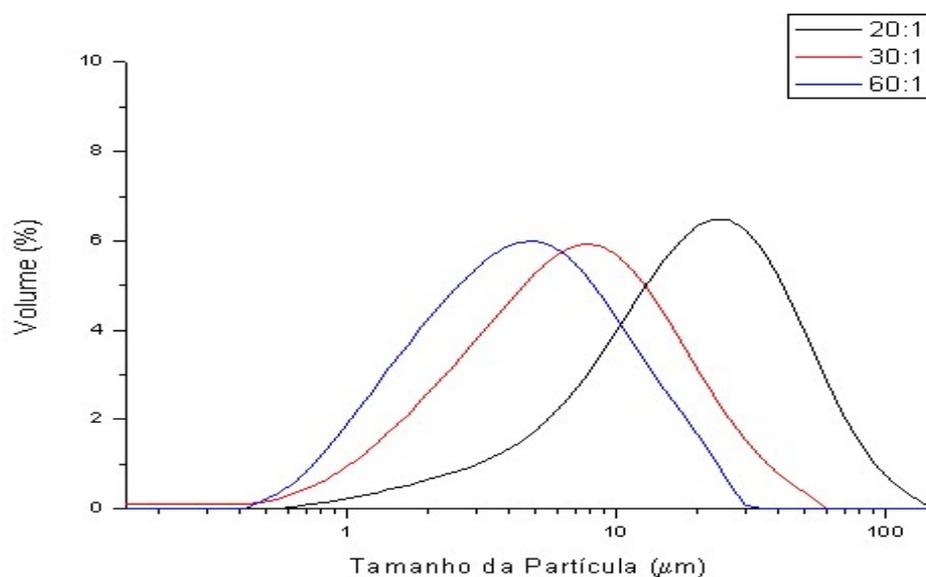
Figura 49. Tamanho médio do cristalito e partícula em função do BPR



Para todos os BPR estudados, há uma boa deformação microestrutural, e conforme Mohamed (2003), o tamanho do cristalito alcança valores próximo ao limite máximo de refinamento previsto para o alumínio, isto é, 20nm (tabela 12 e figura 49).

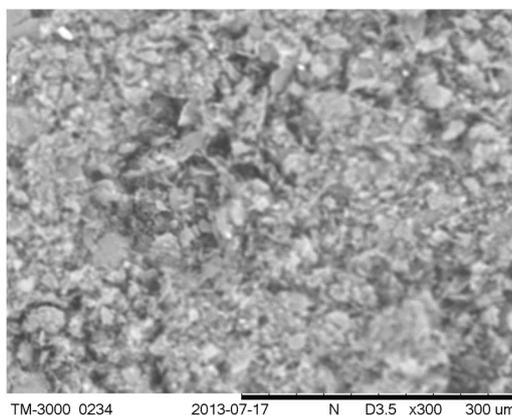
O tamanho médio das partículas diminuiu com o aumento da BPR como consequência de um maior número de colisões das esferas e transferência de mais energia para o pó (figura 49).

Figura 50. Distribuição do tamanho da partícula em função do BPR



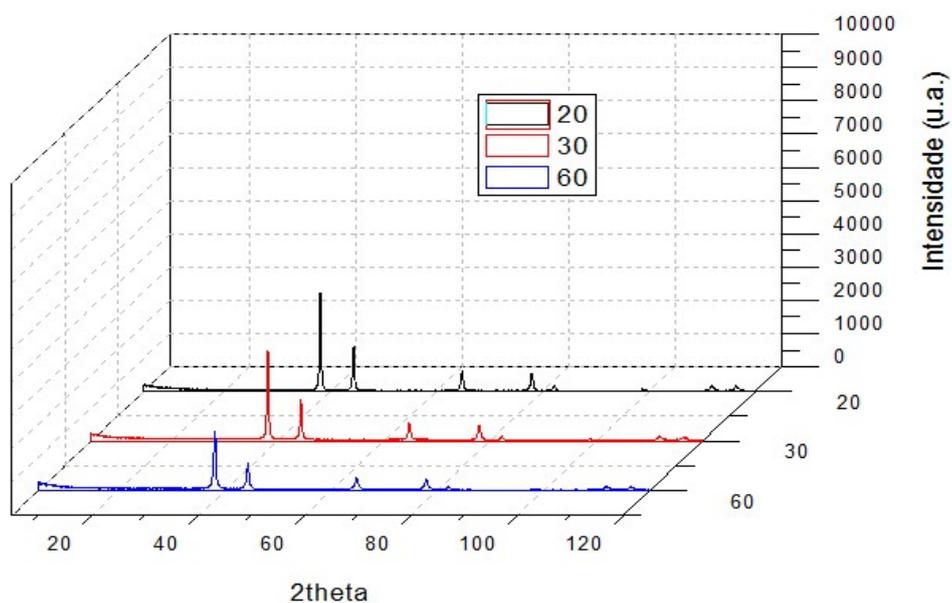
De acordo com a figura 50, as curvas de distribuição de partículas são semelhantes, estando defasadas em função do valor de energia que cada valor de BPR proporciona.

Figura 51. Microestrutura do AA 1100 processado a 480min – 900rpm – 60:1 (300x - Condição mais energética)



O menor valor de tamanho partícula encontrado ($4\mu\text{m}$) é obtido para a condição mais energética da moagem (480min, 900rpm e BPR de 60:1), onde podemos observar na figura 51 que partículas mais finas são alcançadas.

Figura 52. Difratogramas AA 1100 em função do BPR



Ainda podemos observar que a pequena diferença para o tamanho de cristalito dos BPR de 20:1, 30:1 e 60:1 são função dos difratogramas de curva pouco acentuada (figura 52).

A variação do BPR é diretamente proporcional a energia aplicada ao sistema de moagem e quanto maior a relação de massa, mais rápido a moagem é executada, isto é, a eficiência energética é aumentada em função do aumento de colisões das esferas com o material. Por outro lado, um aumento no BPR afeta diretamente a produtividade do processo, uma vez que há uma diminuição na quantidade de pó que é processado e um desgaste maior do moinho. Segundo Goujon (1999), o BPR adequado é aquele que fornece condições de se atingir o estado de equilíbrio de moagem para uma maior produtividade, assim o valor que melhor atende a todas as condições é de um BPR 20:1.

Considerando todas os parâmetros analisados até então, em condições intermediárias de tempo e energia, o pó se deforma em estruturas laminares, e pequenas partículas equiaxiais e planas coexistem como resultado do processo competitivo entre soldagem e fratura. Nas condições mais energéticas, morfologias finas são alcançadas, indicando a obtenção do estado de equilíbrio.

5.1.5 – Variação da temperatura para a moagem em banho de álcool (-75°C e -180°C)

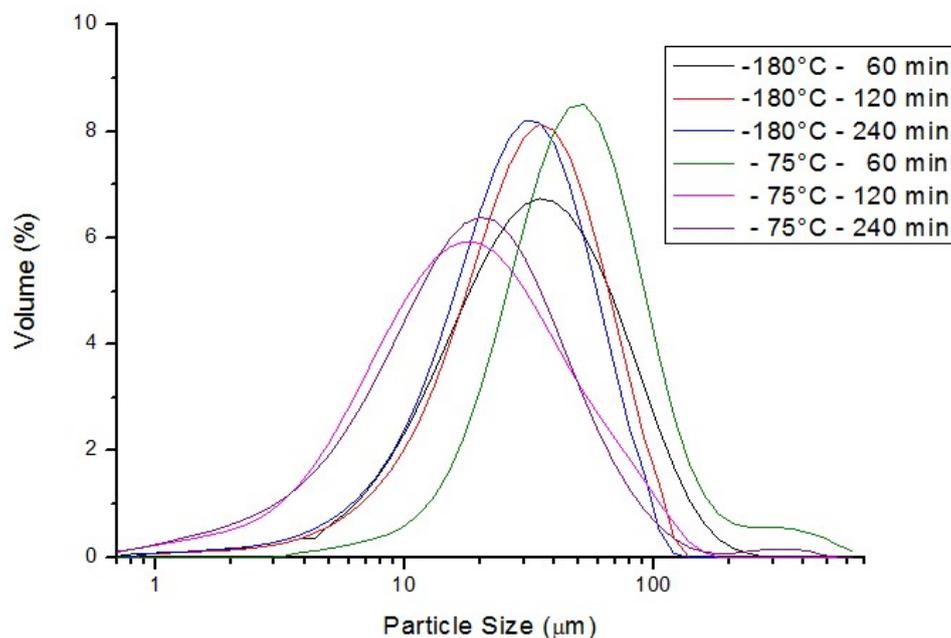
Na tabela 13 e nas figuras 53 e 54 são mostrados os resultados obtidos para a moagem em banho de álcool nas temperaturas de -75°C e -180°C para diversos tempos de moagem:

Tabela 13. Valores do tamanho de cristalito e partícula do AA1100 à temperaturas negativas com álcool em diversos tempos de moagem (600rpm, BPR 20:1)

T (°C)	Tamanho do Cristalito [nm]	Tamanho de Partícula D(0.5) [µm]	Tempo de Moagem [min]
Como Recebido	59,13	35,49	0
- 75	42,25	59,88	60
- 75	42,24	18,92	120
- 75	35,48	19,50	240
- 180	42,24	34,60	60
- 180	42,24	33,61	120
-180	42,24	30,32	240

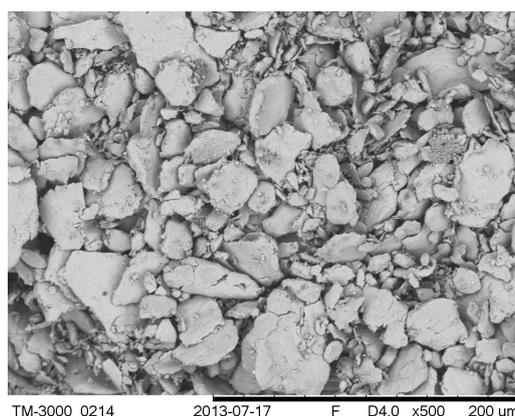
De acordo com os resultados encontrados na tabela 13, não há diferenças significativas no tamanho médio dos cristalitos a temperatura baixas e criogênicas, quando usamos o álcool, exceto para condição de -75°C e 240 min.

Figura 53. Distribuição do tamanho de partícula usando o álcool a -75°C e -180°C



O tamanho de partícula também se apresenta menor a -75°C com tempo superior a 120min de processamento, conforme indicado na tabela 13 e figura 53.

Figura 54. Microscopia do AA 1100 a 240min (500x) – 600rpm – BPR 20:1 – -180°C



A micrografia apresentada na figura 54, indica que as partículas são ligeiramente achatadas sem que ocorra o processo de soldagem a frio ou fratura.

A partir dos resultados apresentados, podemos concluir que a moagem com álcool não é efetiva para temperaturas negativas. O efeito que o meio proporciona em função da temperatura é mais importante do que a deformação em função do tempo. A adição do álcool em baixas temperaturas impede o processo de soldagem e fratura das partículas, bem como a deformação efetiva do alumínio.

O álcool alcança seu ponto de congelamento a $-88,5^{\circ}\text{C}$ (Yaws, 1999) e deixa o tamanho do cristalito e partícula sem grandes variações. Os melhores resultados observados a -75°C é fruto do descongelamento do álcool no processo devido a energia de moagem.

5.1.6 – Comparações do processo *cryomilling* (-180°C , sem álcool) com a moagem em banho de álcool a temperatura ambiente (25°C)

Na tabela 14 e nas figuras 55 a 56 são apresentados os resultados comparativos entre a moagem processada em banho álcool a temperatura ambiente e a moagem criogênica. Os principais resultados do *cryomilling* são encontrados à baixas rotações, em função do aumento da velocidade promover uma maior taxa de consumo $N_{2(l)}$ e conseqüente redução do tempo de processamento para um mesmo volume. Dessa forma, as principais comparações são realizadas a 480min e 180rpm apesar, da pesquisa verificar também os resultados do tamanho de cristalito e partícula em outras condições de velocidades e tempo de moagem.

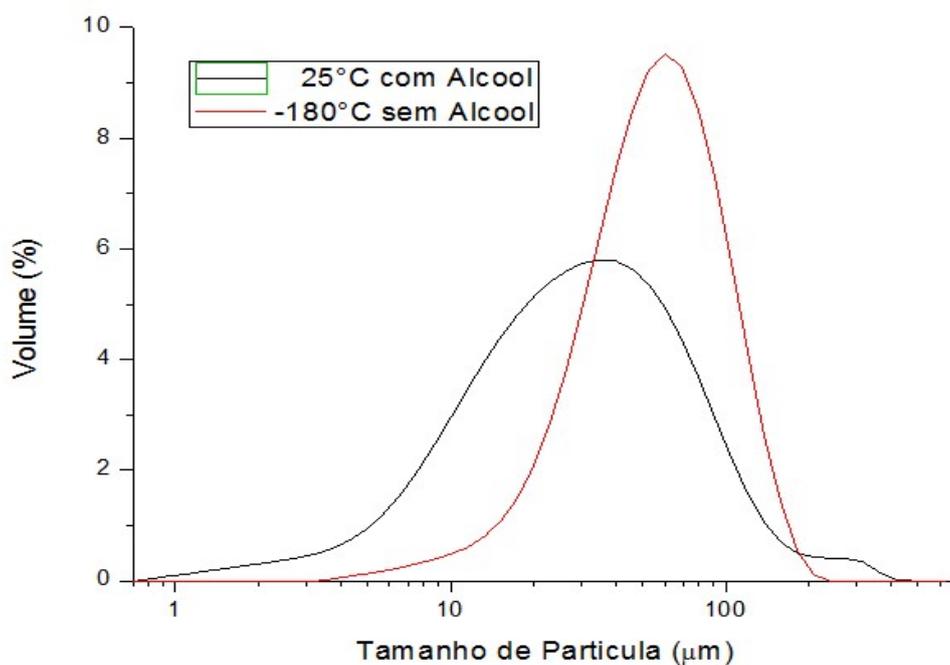
Tabela 14. Valores do tamanho de cristalito e partícula para as amostras do AA 1100 preparadas por *cryomilling* sem álcool x temperatura ambiente (BPR 20:1)

T ($^{\circ}\text{C}$)	Tamanho do Cristalito [nm]	Tamanho de Partícula D(0.5) [μm]	Tempo de Moagem [min]	Velocidade de Rotação [rpm]
Como Recebido	59,13	35,49	0	0
25	36,97	27,64	480	180
- 180	35,48	57,42	480	180
25	35,49	13,59	300	300
- 180	36,97	59,61	300	300
25	35,48	19,75	60	600
- 180	32,86	59,51	60	600

A moagem realizada a temperatura criogênica sem álcool apresenta melhores resultados do que com álcool, porém a eficiência de moagem, foi menor do que a relatada pela literatura

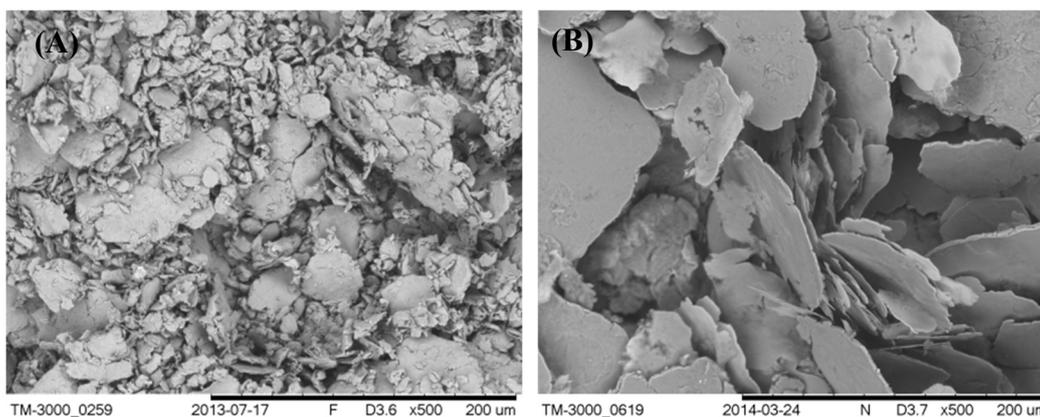
(Brochu *et al.*, 2007). As amostras alcançaram um tamanho de cristalito da ordem de 35nm, o que comparativamente ao processo realizado com álcool a temperatura ambiente, são valores de mesma grandeza (tabela 14).

Figura 55. Distribuição do tamanho da partícula (480 min – 180rpm – 20:1)



Com relação ao tamanho da partícula, as amostras a temperatura criogênica apresentam maiores valores encontrados ao da temperatura ambiente (tabela 14 e figura 55).

Figura 56. Morfologia da partícula (480min – 180rpm – 20:1) – 500x: a) 25°C com álcool b) – 180°C sem álcool



A morfologia encontrada para a moagem criogênica (figura 56) apresenta uma estrutura plana e achatada, indicando que a moagem não alcançou o estado de equilíbrio para as situações pesquisadas. De forma semelhante ao processo de moagem convencional, a moagem criogênica apresenta os mesmos estágios de achatamento e planificação das partículas, seguido de soldagem frio, fratura e obtenção de partículas equiaxiais (Chen *et al.*, 2009).

Em função do exposto a moagem em banho de álcool do AA 1100, para as condições estudadas, é mais eficaz que aquela realizada pela moagem criogênica. Com o aumento da energia, o processo de fratura passa a ser de maior intensidade ao encontrado no processo de *cryomilling*.

5.1.7 – Influência do estearato de zinco

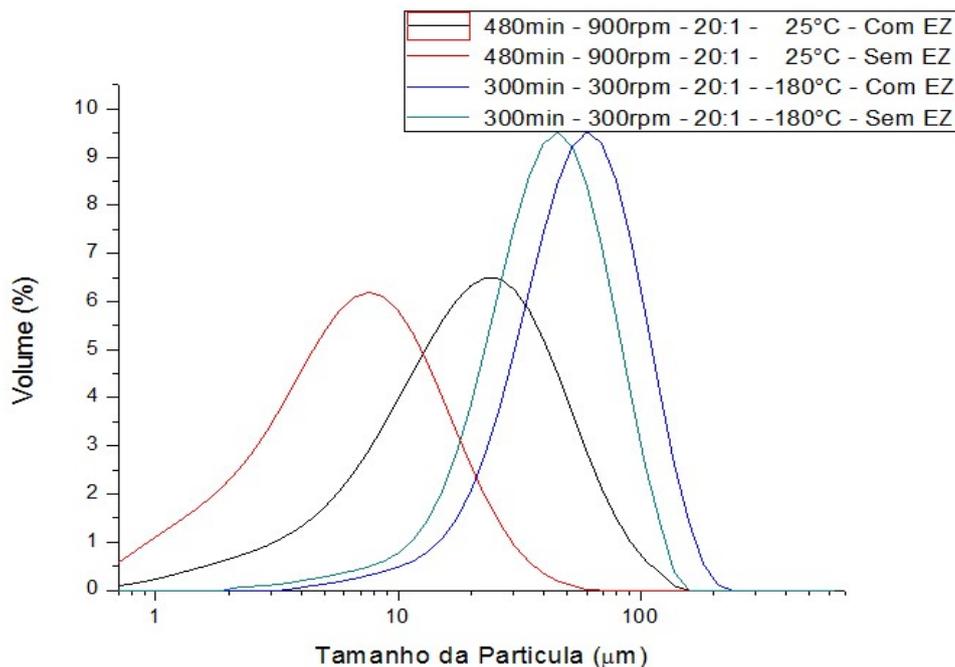
As amostras ensaiadas em condições idênticas de processamento e avaliadas em função da adição ou não do estearato de zinco (agente controlador do processo) possuem os resultados apresentados na tabela 15 e figuras 57 a 59. Esta avaliação foi necessária porque o álcool também funciona como um agente de controle de processo às ligas de alumínio, passando a ser considerado um segundo ACP na moagem.

Tabela 15. Valores do tamanho de cristalito e partícula para as amostras do AA 1100 preparadas sem e com a adição do estearato de zinco nas mesmas condições de processamento

Estearato de Zinco	Tamanho do Cristalito [nm]	Tamanho de Partícula D(0.5) [µm]	Tempo de Moagem [min]	Velocidade de Rotação [RPM]	BPR	T (°C)
Como Recebido	59.13	35.49				
Sim	36.97	59.61	300	300	20:1	- 180
Não	34,47	44,65	300	300	20:1	- 180
Sim	26,08	18,67	480	900	20:1	25
Não	22,13	7,15	480	900	20:1	25

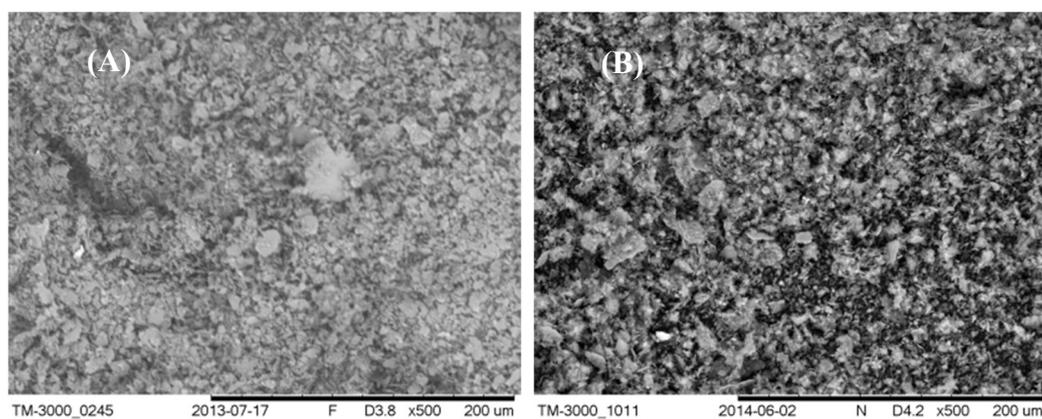
Na moagem em temperaturas criogênicas (técnica de referência) ou na temperatura ambiente em banho de álcool, há no processo uma redução no tamanho do cristalito e partícula quando não ocorre a adição de 1% do estearato de zinco (tabela 15).

Figura 57. Distribuição do tamanho de partícula de amostras com e sem estearato de zinco



Na figura 57 é identificado que com a retirada do estearato de zinco da moagem as curvas de distribuição de partículas são idênticas e apenas sofrem um deslocamento para valores medianos menores.

Figura 58. Morfologia AA 1100 (480 min – 900rpm – 20:1 – 25°C) – 500x: a) com estearato de zinco b) sem estearato de zinco



Na figura 58, pode-se observar que a moagem na temperatura ambiente em banho de álcool sem a adição do estearato de zinco se apresentou mais escura e com indícios de queima do pó de alumínio.

Com a redução da quantidade de álcool do banho a temperatura ambiente, a remoção do estearato de zinco no processo promoveu uma ignição espontânea do pó na amostra (figura 59). Este fato indicou que a moagem em banho de álcool sem o estearato de zinco não é adequada, pois ocasiona a queima do pó durante o processo.

Figura 59. AA 1100 em ignição (240 min – 900rpm – 20:1 – 25°C) – Sem estearato de zinco e pouco álcool



5.1.8 – Parâmetros de processo escolhidos:

Em função do exposto, determina-se os seguintes parâmetros para processamento o dos compósitos na fase 2 da pesquisa:

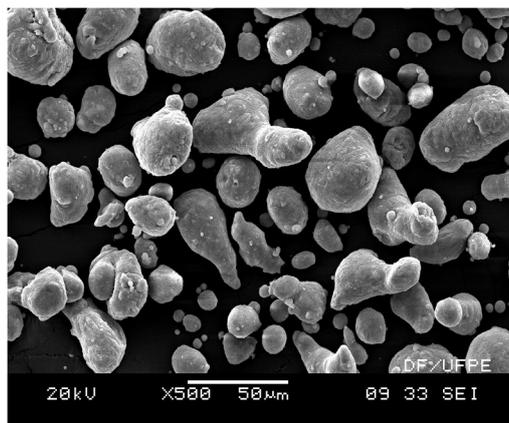
- ✓ Tempo de moagem: 480min;
- ✓ Rotação do moinho: 900rpm;
- ✓ BPR: 20:1;
- ✓ Temperatura: 25°C;
- ✓ ACP: 1% do estearato de zinco;

5.2– Resultados e discussões da fase 2 do experimento:

5.2.1 – AA 7075 como recebido:

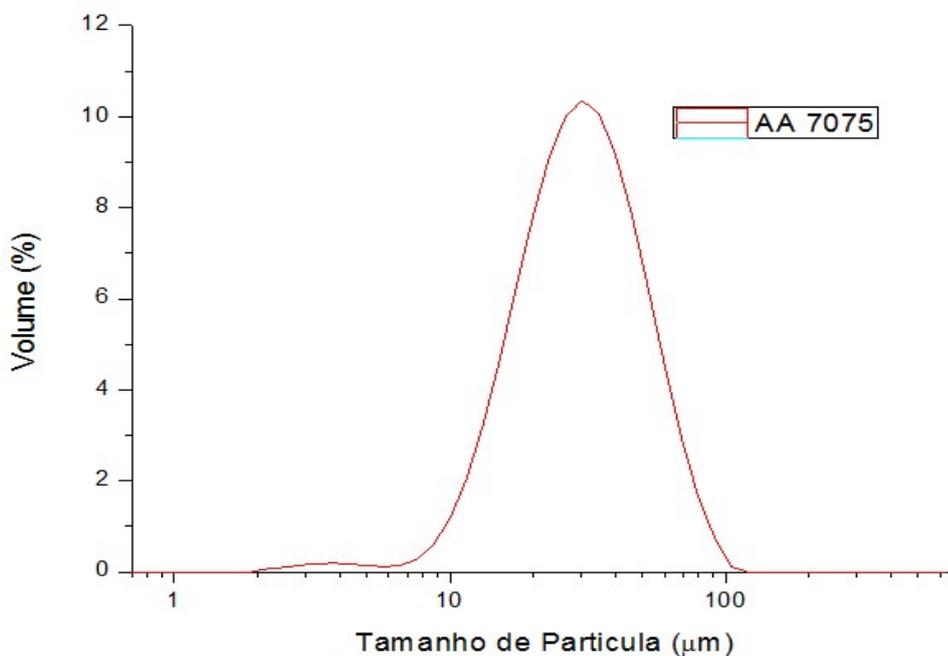
As figuras 60 a 62 apresentam respectivamente a morfologia, distribuição do tamanho de partícula e difratograma do AA 7075 como recebido.

Figura 60. MEV do AA 7075 como recebido



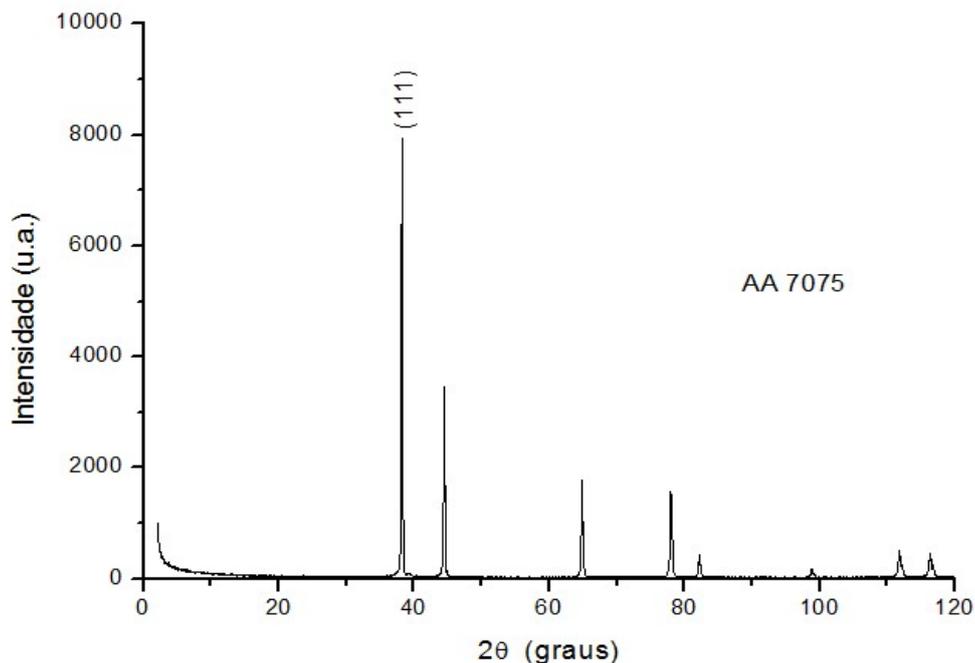
Pode-se identificar que a liga AA 7075 também possui partículas esféricas proveniente do processo de atomização (figura 60), semelhantemente ao encontrado no AA1100. O tamanho de partícula e de cristalito encontrados foram, respectivamente 31,71 μm e 45,07nm.

Figura 61. Distribuição do tamanho de partícula do AA 7075 como recebido



Na figura 61, verifica - se que a curva de distribuição de partícula é concentrada em torno do valor mediano de $31,71\mu\text{m}$.

Figura 62. Difratoograma do AA 7075 como recebido



Já o espectro de difração da figura 62 apresenta os mesmos picos encontrados no AA1100, com pico principal (111), também a 38° .

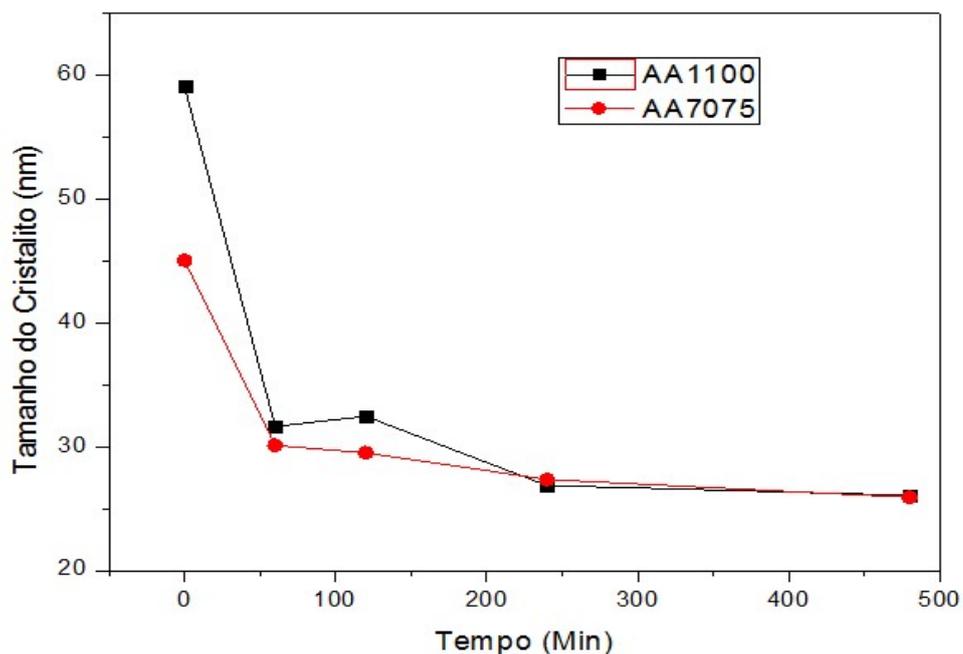
5.2.2 – Variação do AA7075 em função do tempo de moagem:

A partir dos padrões do material como recebido e considerando que o tempo de moagem é o principal parâmetro para avaliar se o processamento da liga AA7075 em banho de álcool ocorre de maneira semelhante ao AA1100, os resultados comparativos da pesquisa, em função do tempo de moagem, são resumidos na tabela 16 e figuras 63 a 66.

Tabela 16. Valores do tamanho cristalito e partícula medidos na moagem do AA 1100 x AA 7075 em função do tempo de moagem (25°C, 900 rpm, BPR 20:1)

Amostra	Tempo de Moagem [min]	Tamanho do Cristalito [nm]	Tamanho de Partícula D(0.5) [µm]
AA 1100	Como Recebido	59,13	35,49
AA 1100	60	31,65	42,73
AA 1100	120	32,46	36,04
AA 1100	240	26,88	32,21
AA 1100	480	26,08	18,67
AA7075	Como recebido	45,07	31,71
AA 7075	60	30,11	37,62
AA 7075	120	29,51	25,44
AA 7075	240	27,36	16,28
AA 7075	480	25,91	10,64

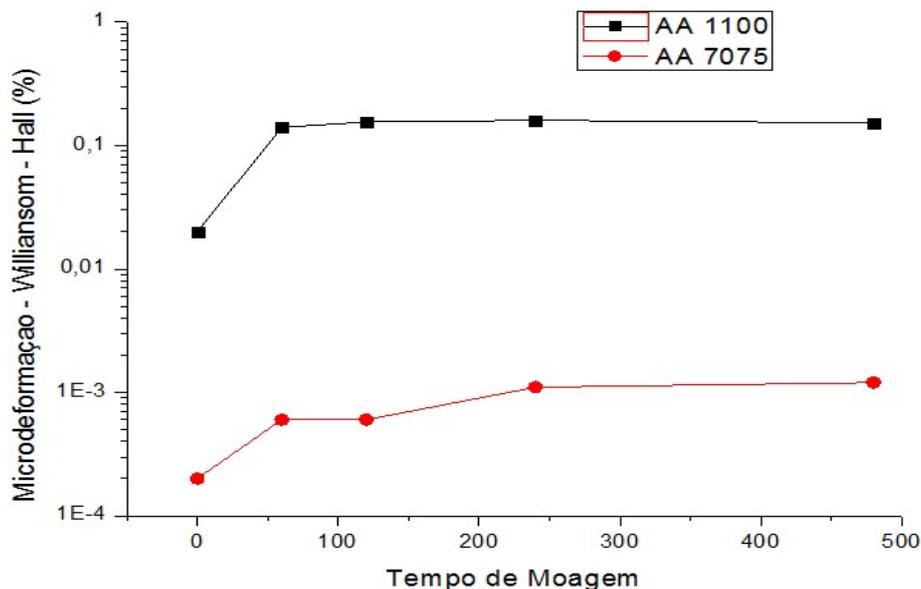
Figura 63. Variação com o tempo do tamanho de cristalito: AA 1100 x AA 7075



Os tamanhos dos cristalitos e partículas do AA 7075 processado apresentaram comportamentos semelhantes ao encontrado no AA 1100 (vide tabela 16 e figuras 63). À medida que o tempo aumenta, o tamanho do cristalito e partícula diminui.

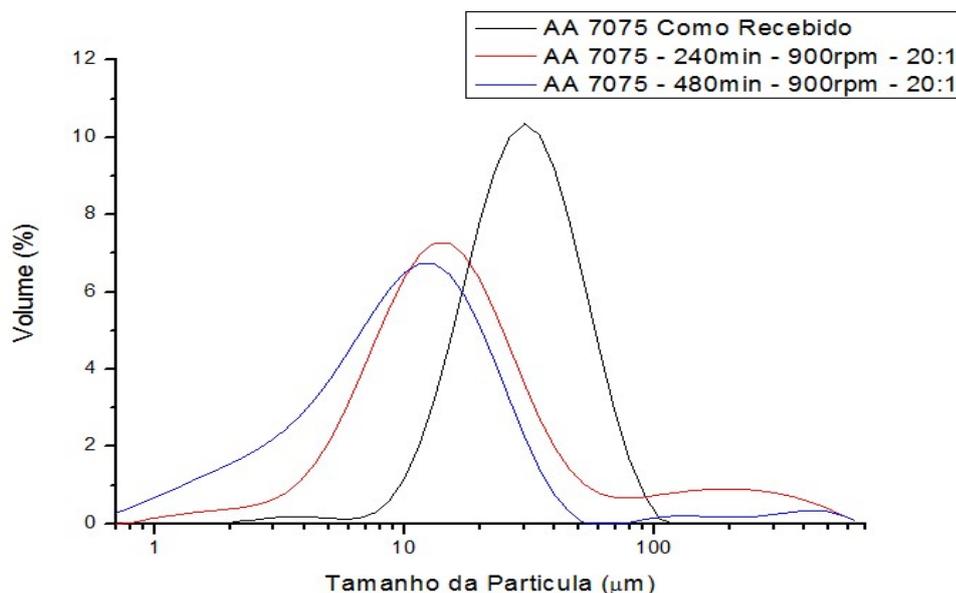
A figura 63 mostra que apesar das matrizes de AA 1100 e AA 7075 partirem de tamanhos de cristalito diferentes, elas apresentam estabilidade a 480 min de moagem.

Figura 64. Microdeformação AA 1100 x AA 7075 em função do tempo de moagem



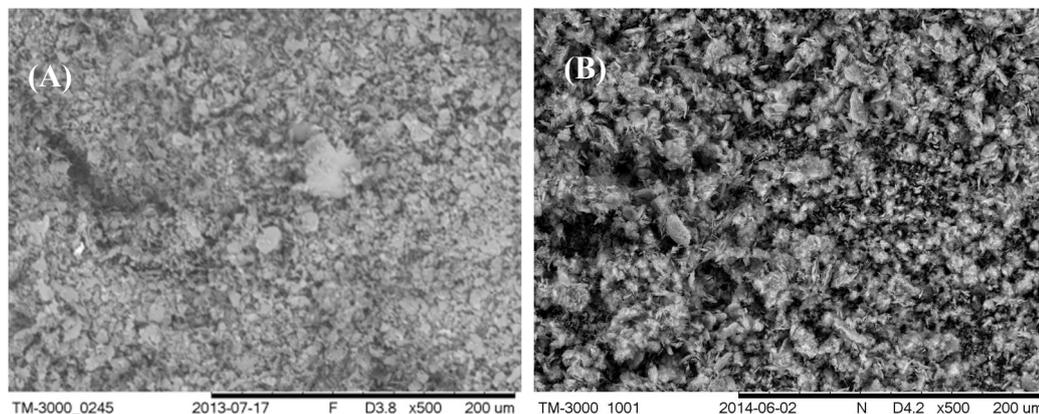
Quando estudamos o comportamento da microdeformação (figura 64) podemos identificar que independente da matriz utilizada, à medida que o tempo de moagem aumenta o efeito da microdeformação também aumenta. O processo de microdeformação é praticamente constante a 480min de processamento, apesar da matriz do AA 1100 possuir valores superiores aos encontrados no AA 7075.

Figura 65. Variação com o tempo do tamanho de partícula para AA 7075



Quando compara sob as mesmas condições de processamento, as curvas de distribuição de partículas do AA7075 (figura 65) é semelhante ao encontrado no AA 1100 (figura 42).

Figura 66. MEV – Moagem em banho de álcool - 500X (480 min – 900 RPM – 20:1): A) AA 1100 B) AA 7075



A morfologia da partícula encontrada na figura 66, indica que para ambas as moagens, independentemente do tipo de matriz, o estado de equilíbrio é atingido para a condição de processamento escolhida, com o processo de fratura dominando o de soldagem.

Para Adamiak (2008), a eficiência do processo de moagem não depende das características morfológica das matrizes, uma vez que o processo de moagem por alta energia é muito agressivo e deve prevalecer as características imposta pelos parâmetros mecânicos aplicados. Porém, outras características naturais influenciam a eficiência do processo, como a existência ou não do reforço, elementos de liga, parâmetro de rede, dentre outras, em função das partículas se localizarem entre as esferas durante a colisão, o que impõe uma maior ou menor taxa de deformação as partículas (Kamrani *et al.*, 2010).

Assim, o resultado encontrado já era esperado, apesar do maior resistência à deformação do AA 7075.

5.2.3 – Influência do tipo de reforço

A evolução dos compósitos nanométricos se deu nos últimos anos devido seu mecanismo de reforço fornecer melhores propriedades mecânicas do que as encontradas nos compósitos micrométricos.

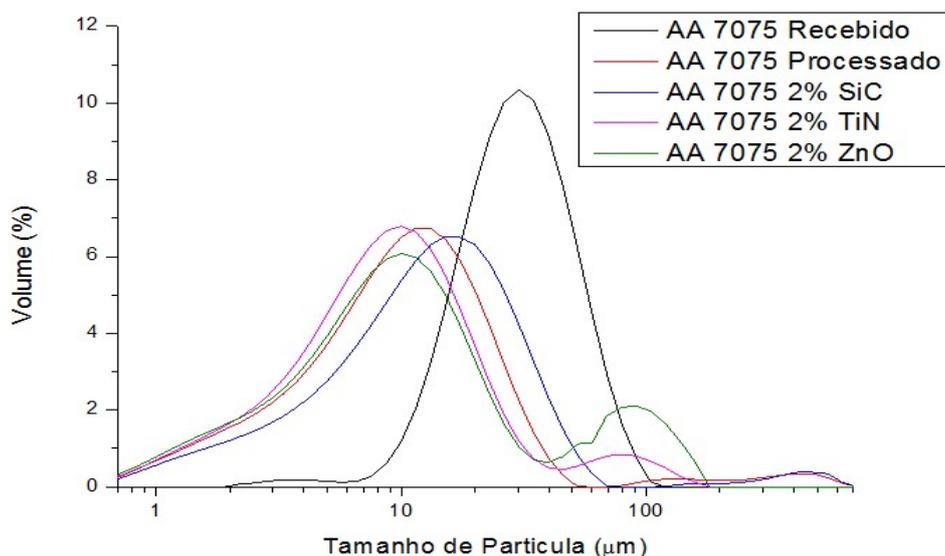
Os resultados da influência dos reforços nanométricos de SiC (50-60nm), TiN (20nm) e ZnO (100nm) na moagem do AA 7075 para uma fração volumétrica de 2%, são apresentados na tabela 17 e figuras 67 a 70.

Tabela 17. Valores do tamanho cristalito e partícula na moagem do AA 7075 em função do reforço (25°C, 480min, 900rpm, BPR 20:1)

Tipo de Reforço	Tamanho do Cristalito [nm]	Tamanho de Partícula D(0.5) [µm]
AA 7075 Como Recebido	45,07	31,71
AA 7075 Processado - Sem Reforço	25,91	10,64
Compósito de 2% SiC	27,97	13,66
Compósito de 2% TiN	25,56	9,25
Compósito de 2% ZnO	26,87	10,40

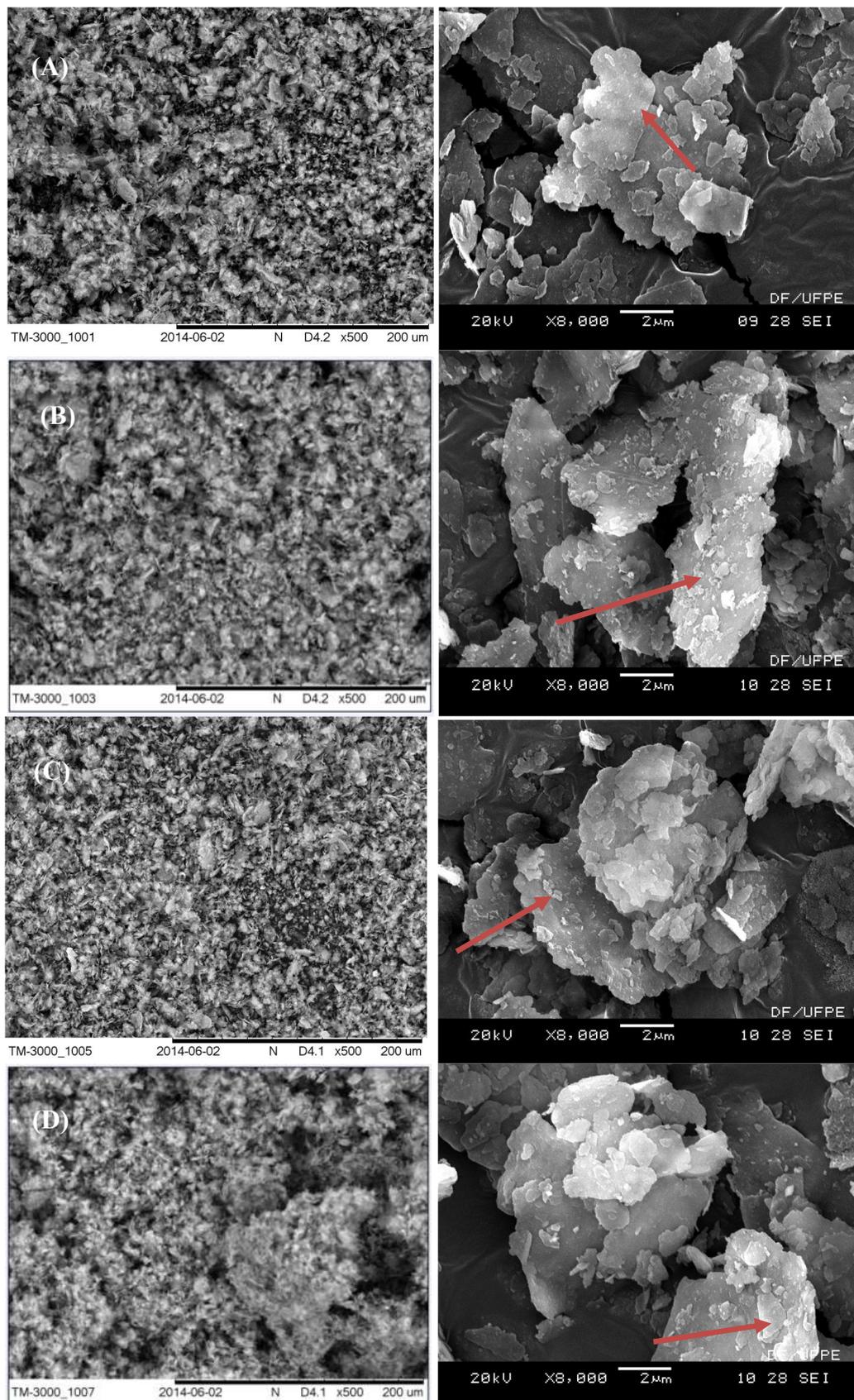
Considerando os diferentes tipos de reforços, o tamanho médio das partículas e dos cristalitos dos compósitos obtidos não apresentam diferenças significativas daquele encontrado na moagem sem reforço (tabela 17).

Figura 67. Distribuição do tamanho de partícula para o AA 7075 processado (480 min – 900RPM – 20:1)



Já para a distribuição das partículas encontrada na figura 67, os resultados dos compósitos de TiN e ZnO, apresentam algumas delas em torno 90 µm, indicando que a moagem não foi uniforme nessas amostras.

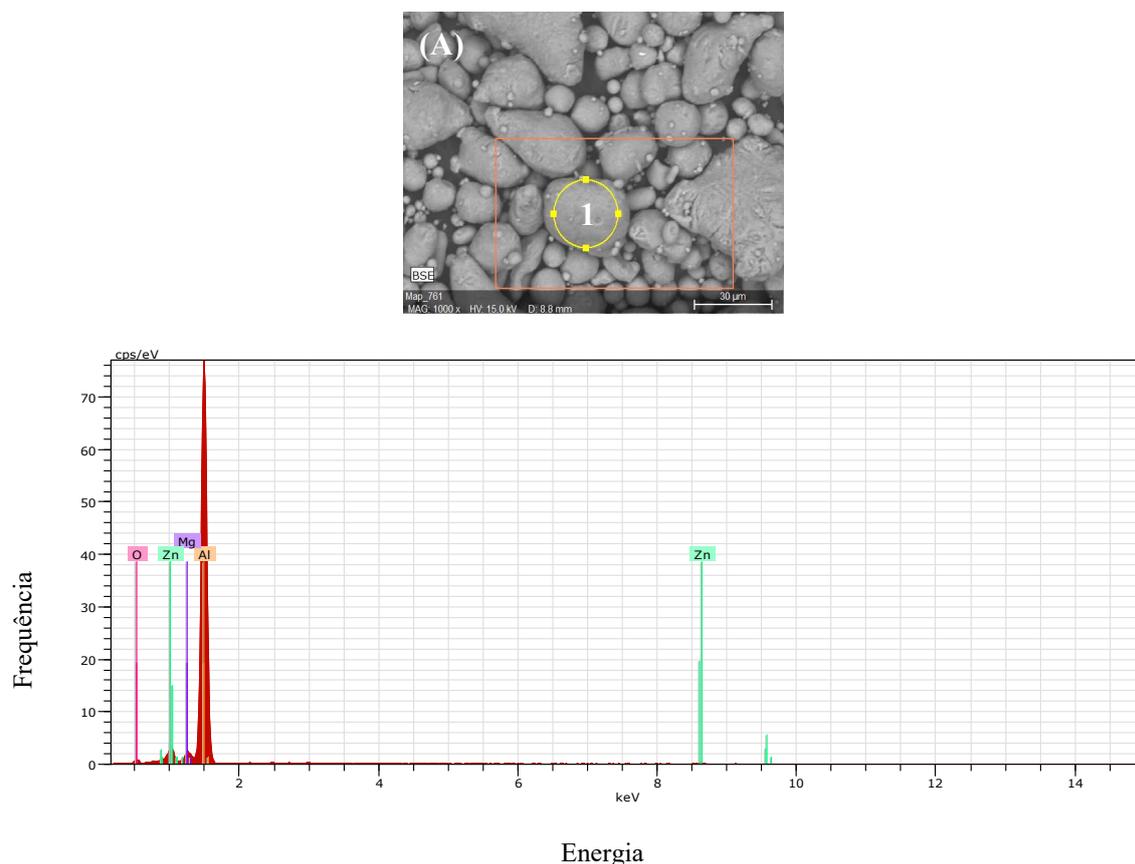
Figura 68. Morfologia da partícula do AA 7075 processado (500x e 8000x): a)processado sem reforço b)reforço de 2% de SiC c)reforço de 2% de TiN d)reforço 2% de ZnO - as setas indicam a presença de Al_2O_3 .

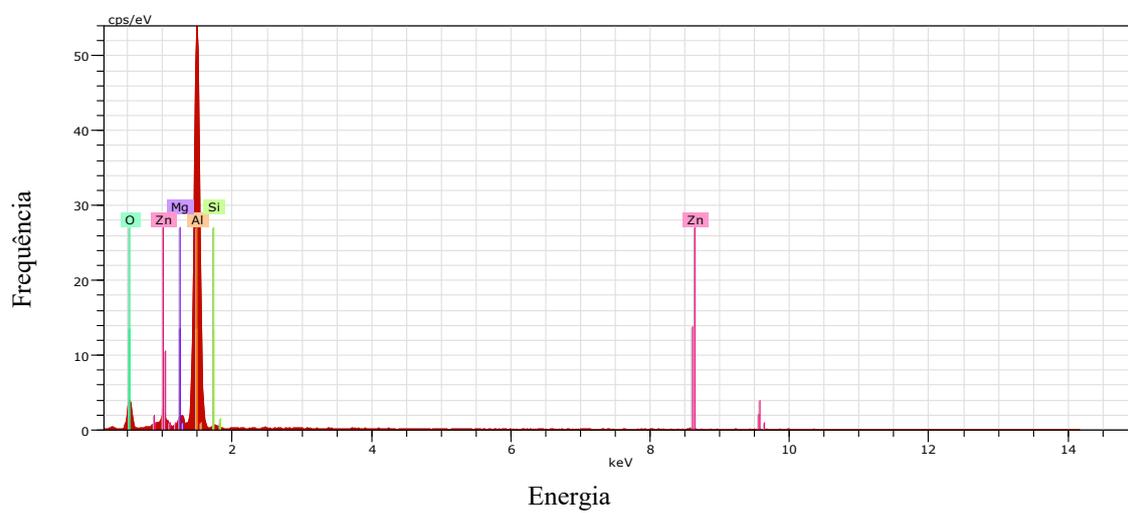
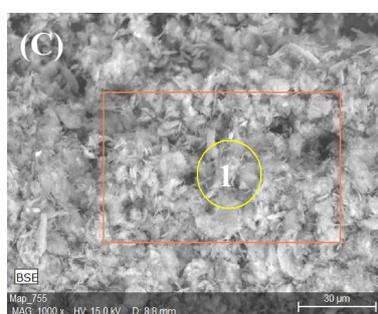
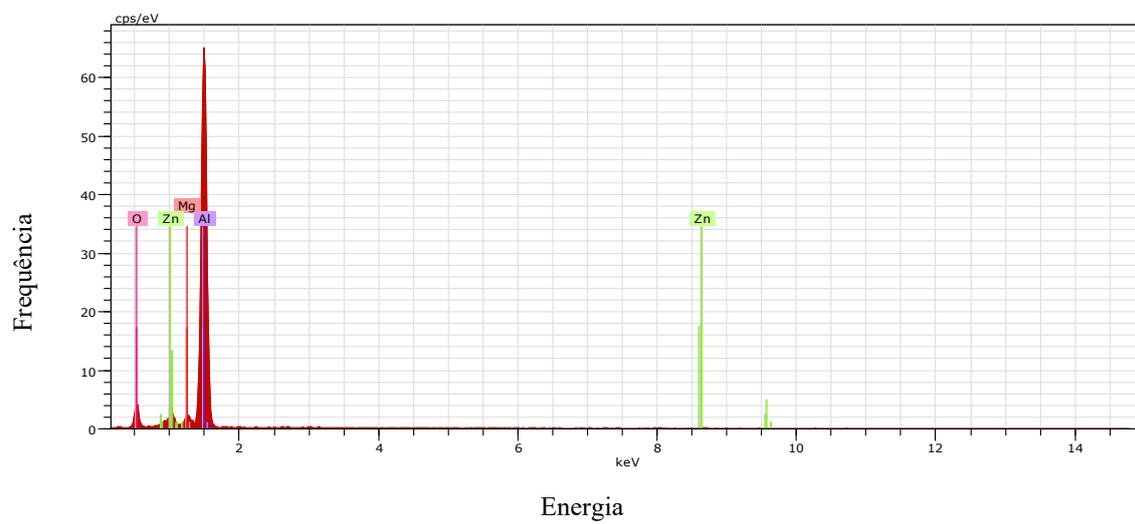
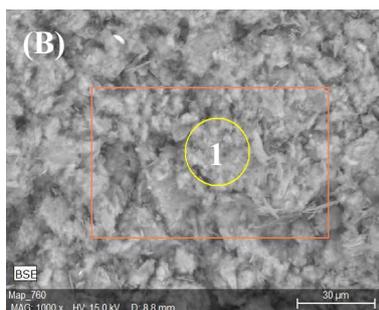


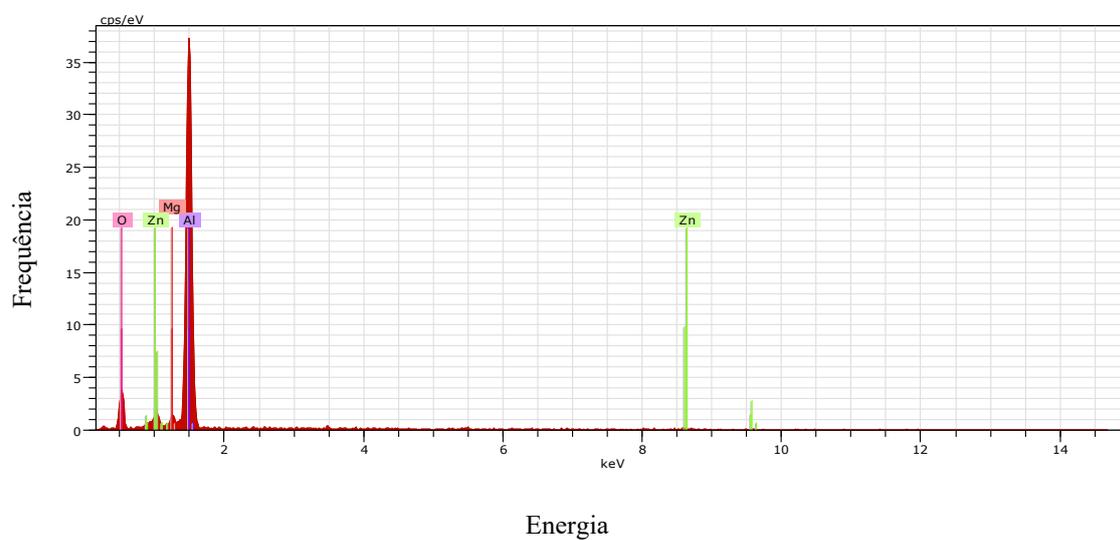
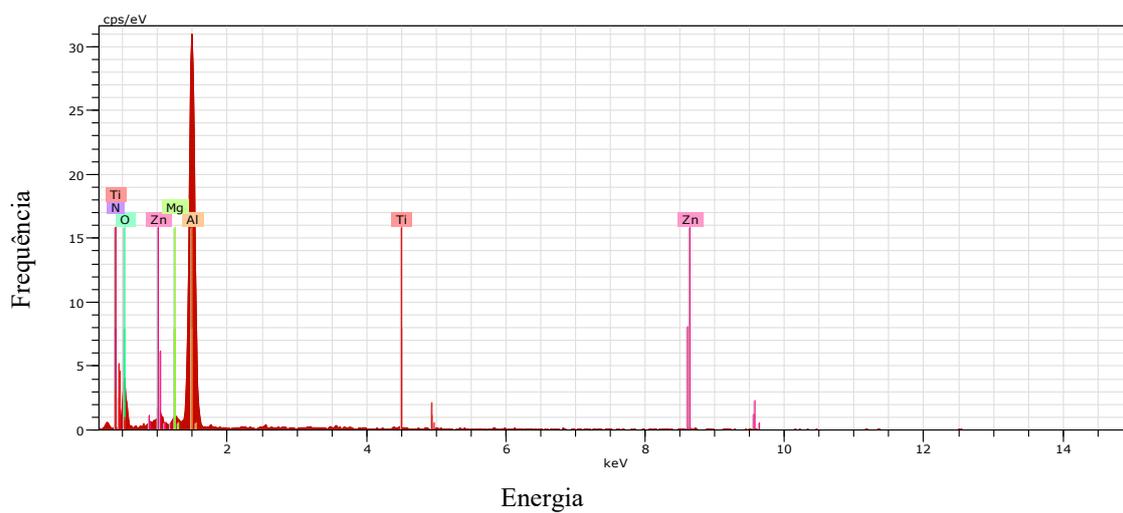
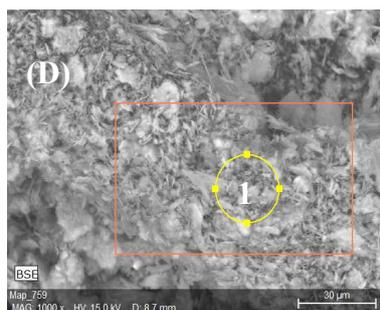
A figura 68 mostra que todas as partículas dos compósitos estudados apresentam a mesma morfologia encontrada na moagem sem reforço, apesar dos reforços serem formados por tipos e tamanhos diferentes de cerâmicas, sendo confirmado também o estado de equilíbrio.

As partículas encontradas são formadas basicamente por aglomerados de subpartículas com o indicativo (setas figura 68) de estarem recobertas por óxido de alumínio (Al_2O_3), em função dos EDS das figuras 69 apresentarem além dos elementos de liga e reforços incorporados ao AA 7075, encontrar também o elemento oxigênio.

Figura 69. EDS medido na área 1 do pó de AA 7075: a) como recebido b) processado sem reforço c) reforço de 2%SiC d) reforço de 2%TiN e) reforço de 2%ZnO

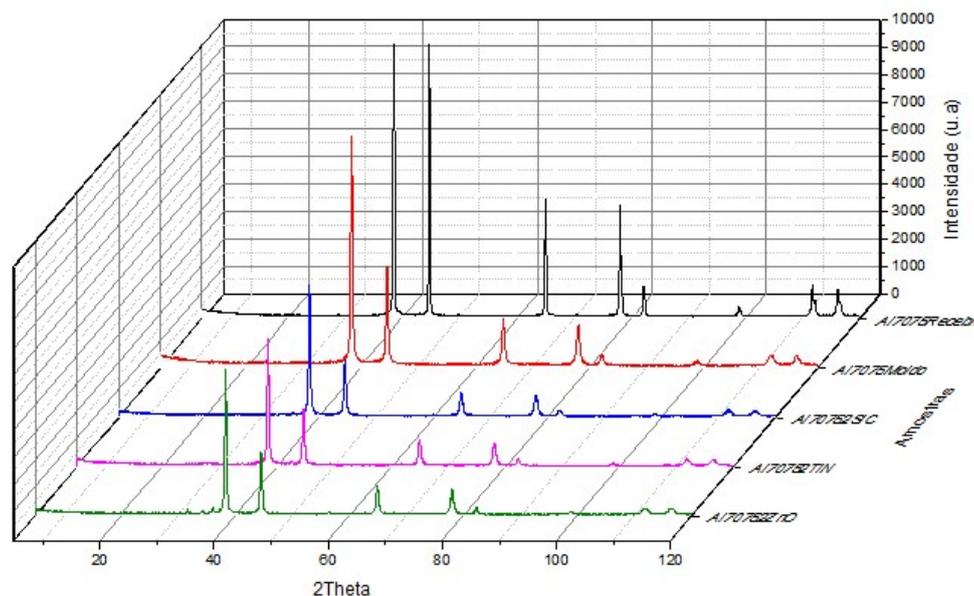






Além disso, os difratogramas dos compósitos e do AA 7075 processado sem reforço (figura 70) apresentam os mesmos picos encontrados no AA 7075 recebido, excetuando a diminuição de sua intensidade que concorda os tamanhos de cristalito encontrados.

Figura 70. Comparação dos difratogramas das amostras processadas em banho de álcool x AA 7075 recebido



5.3– Resultados e discussões da fase 3 do experimento:

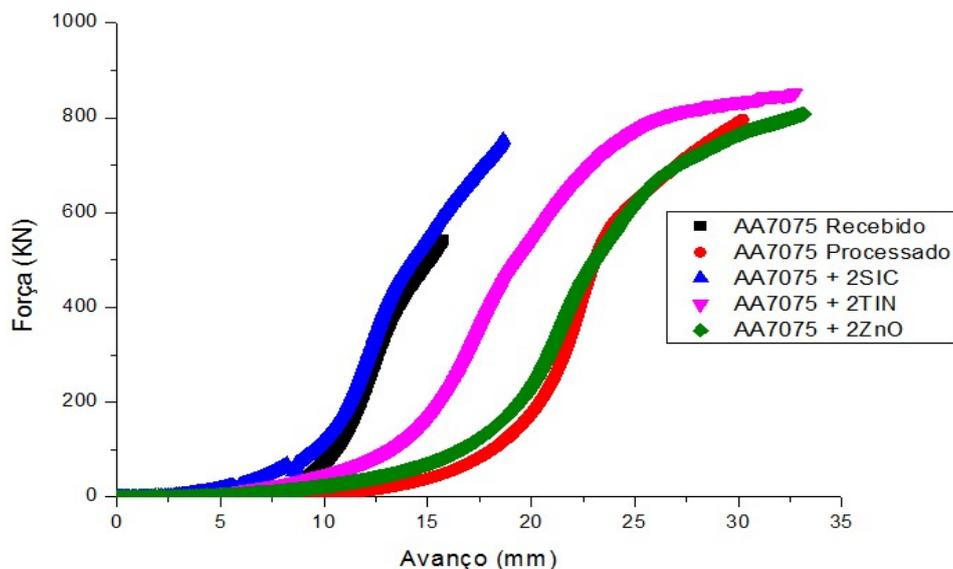
Os resultados apresentados na fase 2 sugerem que dois mecanismos de reforço atuam sobre os compósitos extrudados: o refinamento do cristalito e a inibição do movimento das discordâncias pela dispersão dos reforços nanométricos e do Al₂O₃ oriundos do processo de moagem (Lara *et al.*, 2011).

Considerando que todos os compósitos apresentam as mesmas características de extrusão (temperatura do processo, relação de extrusão, velocidade de avanço) e de moagem (tamanho do cristalito e partícula, morfologia e formação do Al₂O₃), os fatores que devem modificar os resultados a serem encontrados é a natureza dos reforços utilizados e crescimento do tamanho do cristalito após extrusão.

5.3.1 – Compactação do tarugo poroso

A figura 71 apresenta o diagrama da relação entre a força aplicada e o deslocamento do êmbolo nas extrusões.

Figura 71. Diagrama da força aplicada x avanço do pistão das extrusões



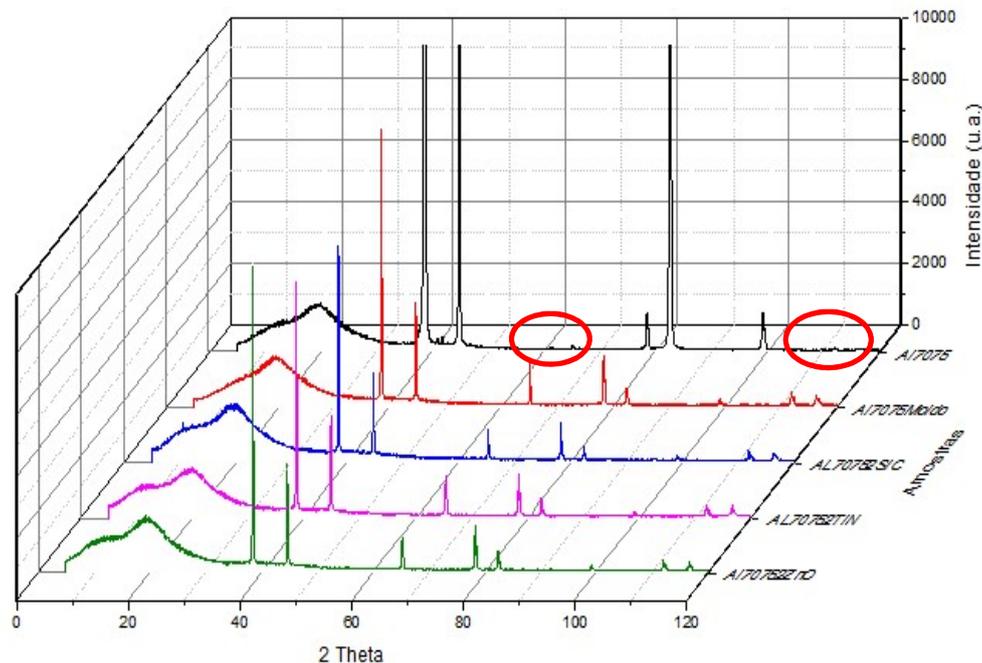
Pode – se observar que uma maior compactação do tarugo poroso ocorreu para o AA 7075 processado sem o reforço e para o AA 7075 + 2% ZnO. O compósito AA 7075 + 2%SiC apresentou um comportamento semelhante ao encontrado no AA 7075 recebido (menor valor de compactação), enquanto o AA 7075 + 2%TiN apresentou uma compactação intermediária.

Para todos os compósitos a força necessária a extrusão completa das amostras (800 KN) foi maior do que a requerida para a extrusão do AA 7075 como recebido (540 KN), devido à quebra e incorporação da camada de Al_2O_3 e dos reforços na liga durante o processo

5.3.2 – Caracterização microestrutural

A figura 72 apresenta uma diferença significativa entre os difratogramas dos compósitos, do AA 7075 processado e extrudado, quando comparados ao difratograma do AA 7075 recebido e extrudado.

Figura 72. Comparação dos difratogramas das amostras extrudadas



Comparativamente aos espectros de difração de raios X encontrados antes da extrusão (figura 70), os espectros de difração após extrusão (figura 72) mantêm os mesmos picos encontrados nos pós de origem, com a exceção de uma fase amorfisada encontrada a 20°. Além disso, um aumento da intensidade do espectro, proveniente do crescimento do tamanho do cristalito, também pode ser observado.

Outra observação é que na estrutura do espectro do AA 7075 como recebido podemos identificar reduções em algumas das reflexões secundárias do Al, indicando que o mecanismo de crescimento de cristalito difere do mecanismo encontrado nas amostras processadas. Para o AA 7075 como recebido há uma temperatura crítica na qual o crescimento do grão é inibido em função dos precipitados pré-existentes da liga atuar como barreira na matriz. Com o aumento da temperatura pela extrusão há a dissolução dos precipitados que não podem ser considerados ancoradores dos contornos de grão (Peres *et al.*, 2010). Para as amostras processadas as reflexões do alumínio se mantêm devido a formação do Al_2O_3 na matriz.

Na tabela 18 são apresentados os percentuais de crescimento do tamanho do cristalito para as amostras estudadas nesta fase.

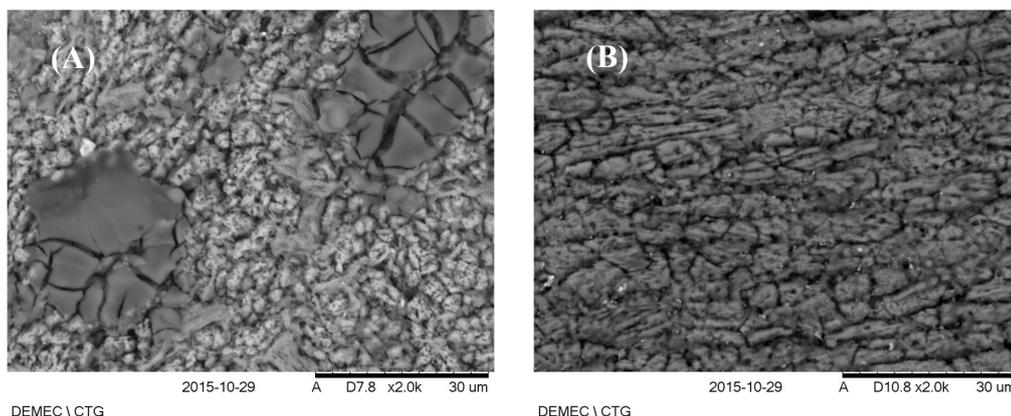
Tabela 18. Tamanho do cristalito das amostras ensaiadas após extrusão

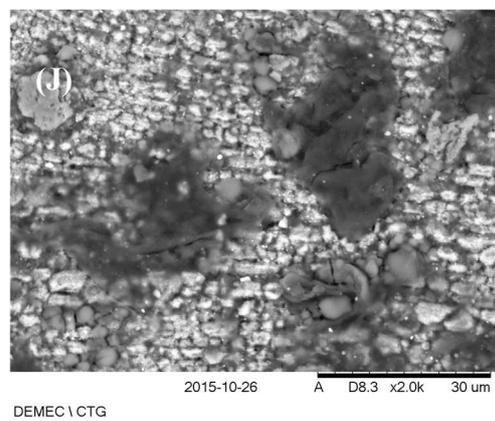
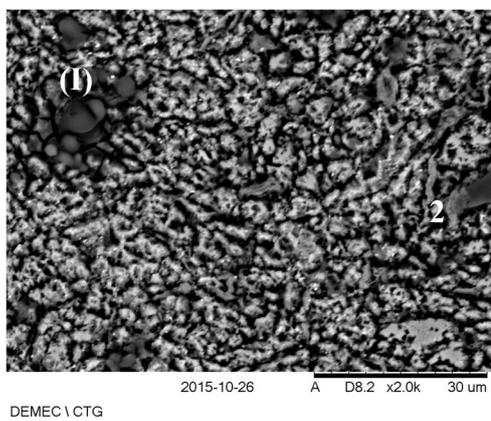
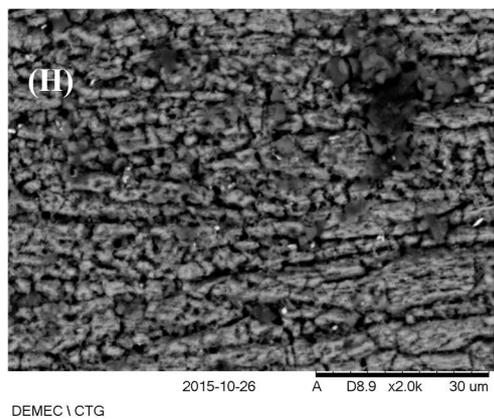
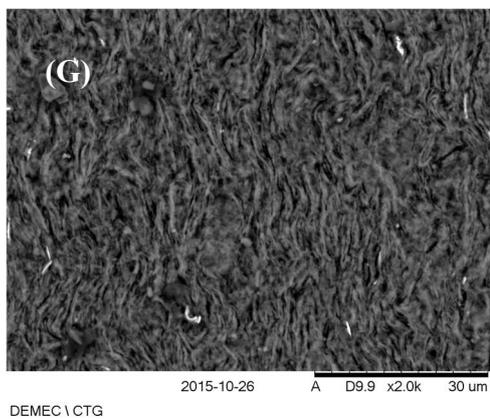
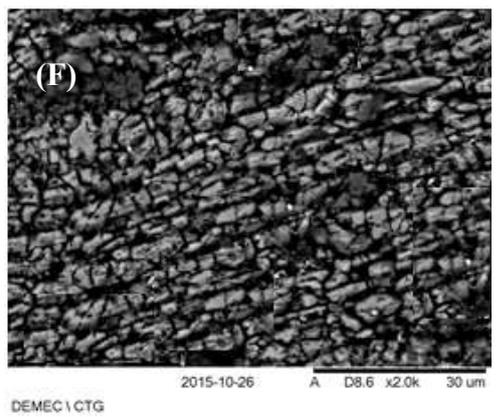
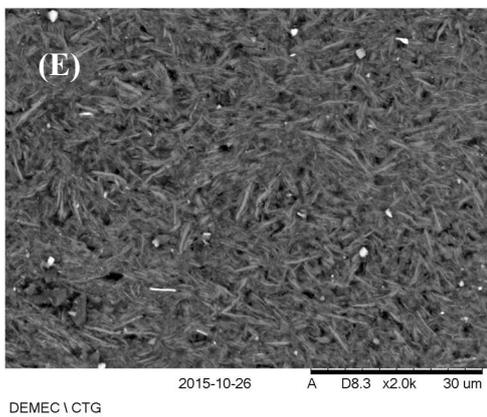
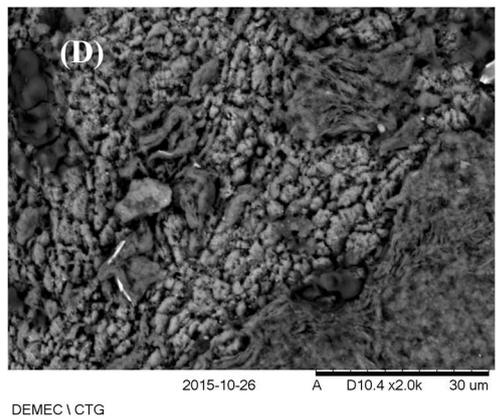
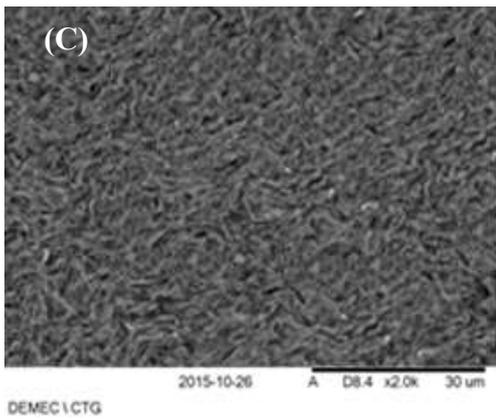
Amostra	Tamanho do Cristalito dos Pós [nm]	Tamanho do Cristalito dos Extrudados [nm]	Crescimento [%]
AA 7075 Recebido	45,07	60,35	33,90
AA 7075 Processado	25,91	48,95	88,92
AA 7075 + 2% SiC	27,97	54,95	96,46
AA 7075 + 2% TiN	25,56	48,82	91,00
AA 7075 + 2% ZnO	26,87	54,92	104,39

De acordo com a tabela 18, fica evidente que o crescimento do tamanho do cristalito dos compósitos e do AA 7075 processado e extrudado é da ordem de duas vezes o tamanho do cristalito dos pós usados para a extrusão, enquanto que para o AA 7075 como recebido, o crescimento do cristalito foi de apenas um terço do valor do pó original. Este resultado indica que os compósitos e o AA 7075 processado e extrudado é mais sensível ao aporte de temperatura, comparativamente ao material recebido.

As figuras 73 e 74 mostram as imagens observadas no MEV e as microanálises por EDS obtidas para as amostras após a extrusão.

Figura 73. Microestrutura (2000X): a) AA 7075 como recebido transversal b) AA 7075 como recebido longitudinal c) AA 7075 processado transversal d) AA 7075 processado longitudinal e) AA 7075 + 2% SiC transversal f) AA 7075 + 2% SiC longitudinal g) AA 7075 + 2% TiN transversal h) AA 7075 + 2% TiN longitudinal i) AA 7075 + 2% ZnO transversal j) AA 7075 + 2% ZnO longitudinal.

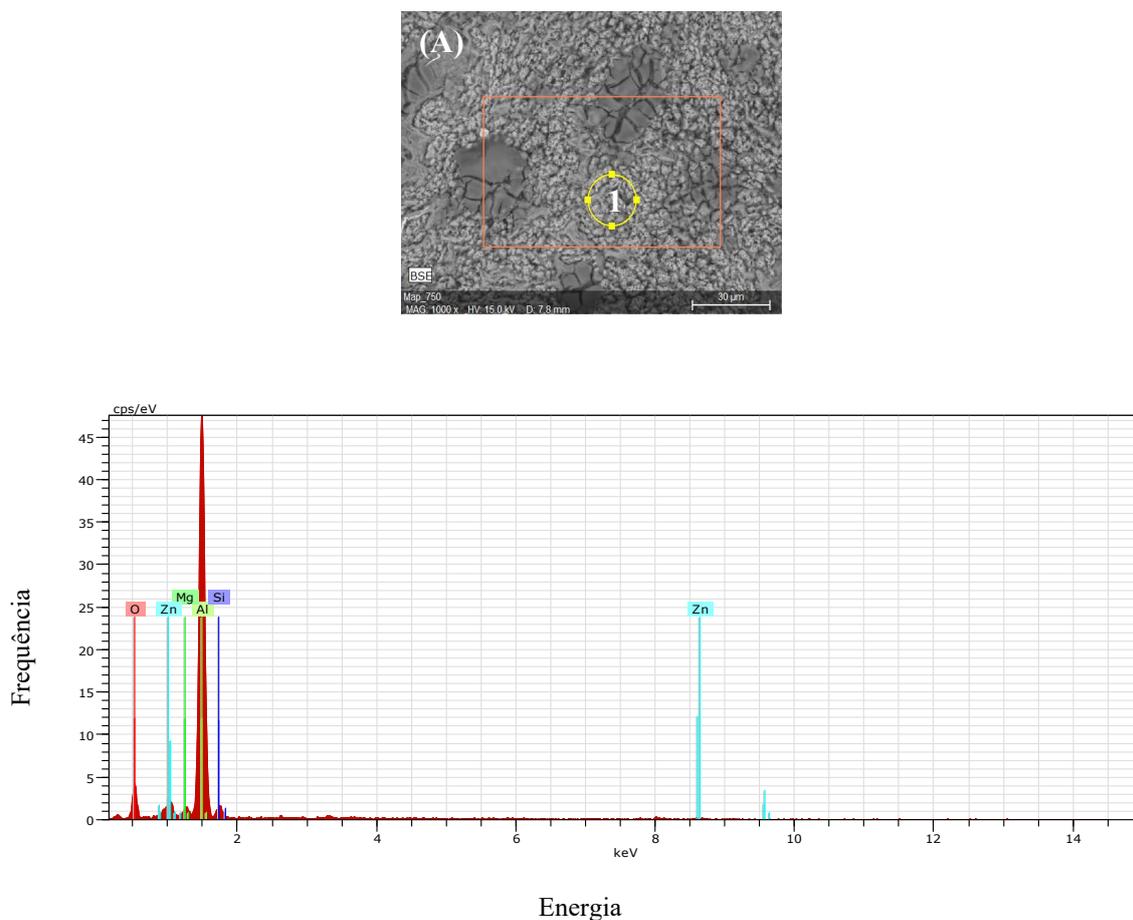


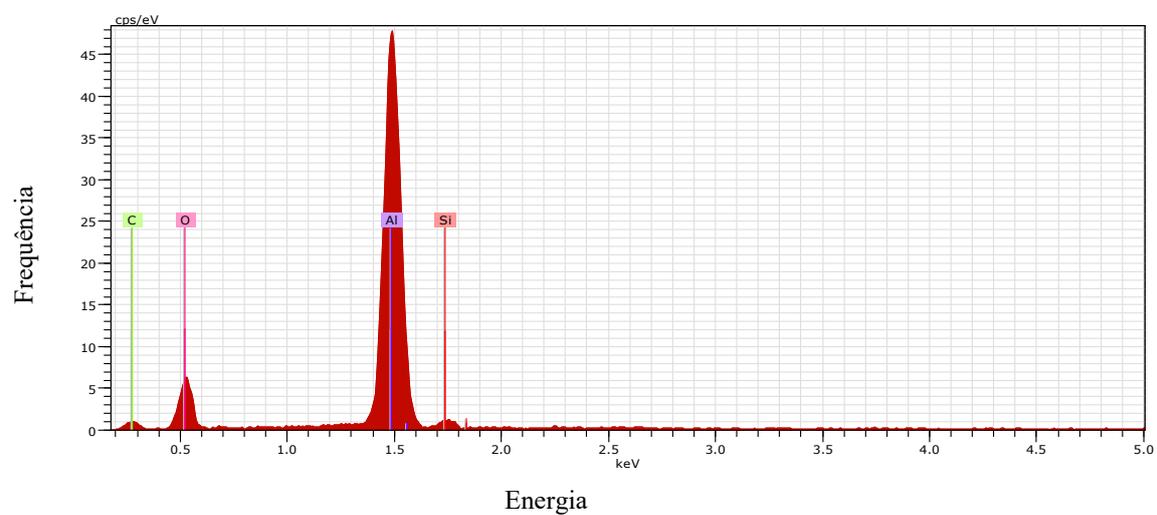
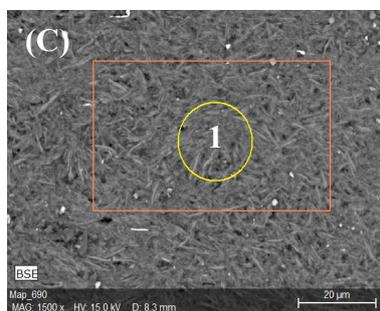
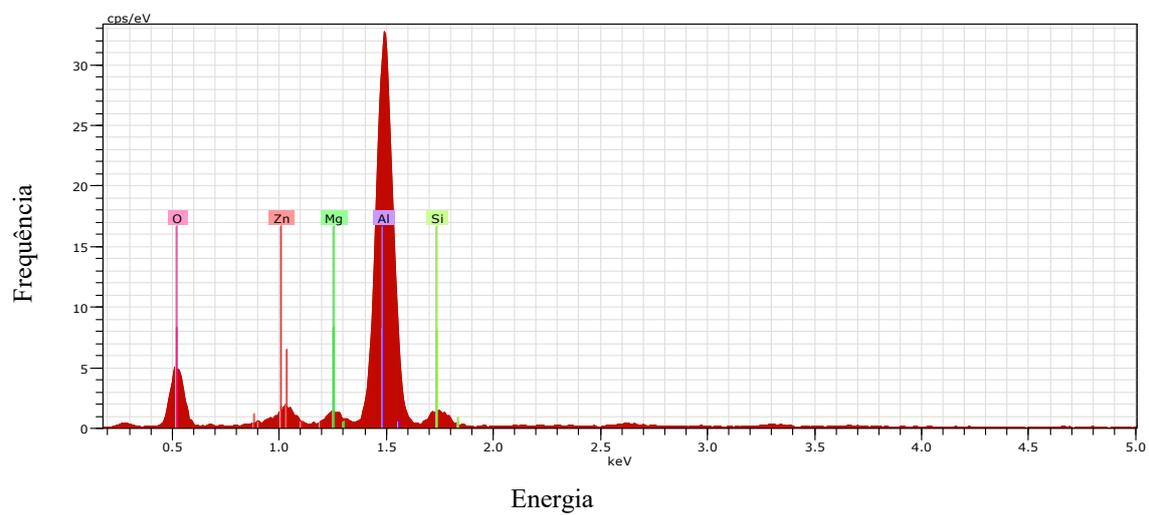
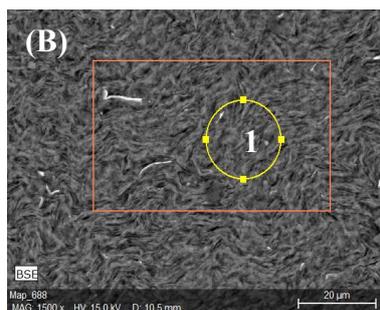


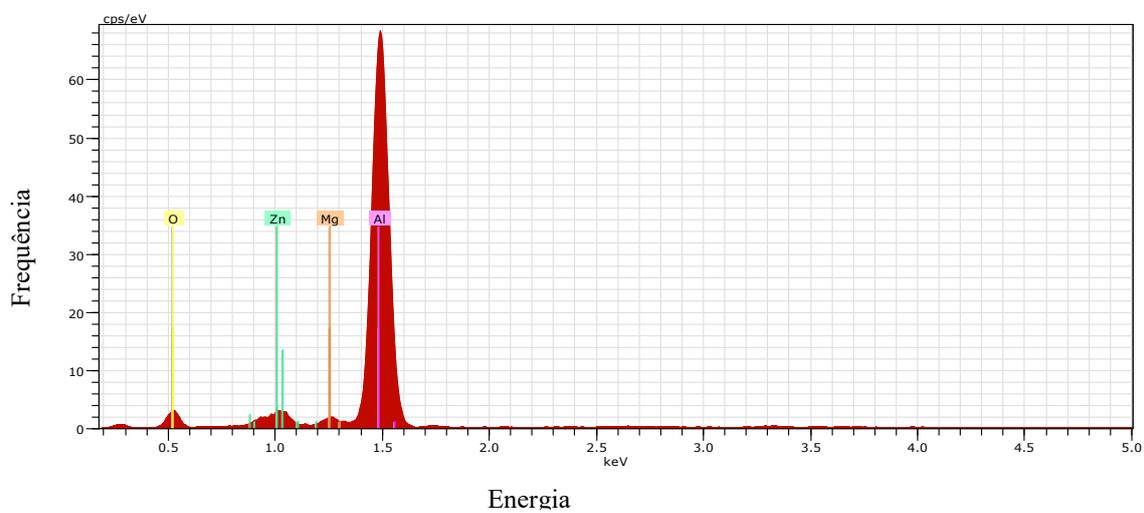
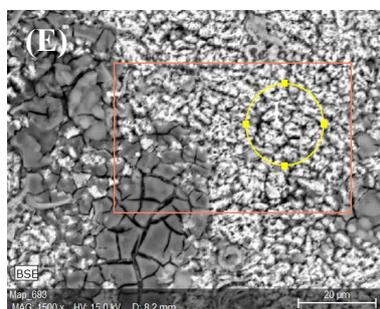
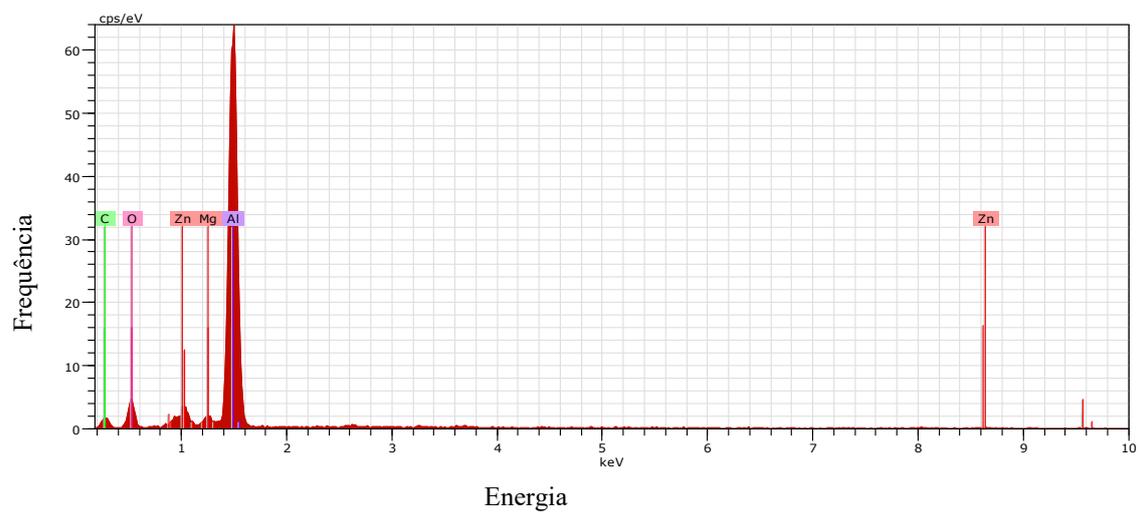
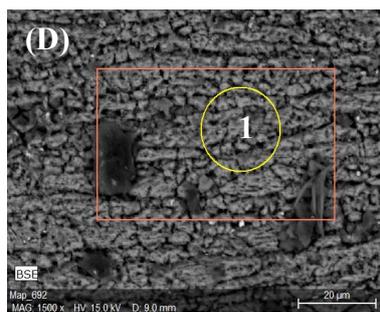
As extrusões de todas as amostras (figura 73) apresentam grãos heterogêneos provenientes das partículas dos pós achatadas e deformadas na direção de extrusão. Os grãos mais grosseiros são identificados na amostra do compósito AA 7075 - 2% SiC, enquanto o melhor resultado é encontrado no compósito AA 7075 - 2% TiN.

A hipótese desses resultados está ligada as características aplicadas no processo de extrusão (taxa de extrusão de 25:1, temperatura de 450°C/2 minutos, velocidade de extrusão de 1mm/s) promover densificações estruturais diferentes em função da natureza do reforço utilizado. Os reforços que proporcionam as maiores forças de atrito durante a extrusão apresentam estruturas menos homogênea. Os resultados obtidos concordam com os resultados encontrados na compactação do tarugo poroso em função das forças requeridas para iniciar o processo.

Figura 74. EDS medido na área 1 das extrusões: a) AA 7075 como recebido b) AA 7075 processado e sem reforço c) AA7075 + 2%SiC d) AA 7075 + 2%TiN e) AA7075 + 2%ZnO







Já o EDS das amostras extrudadas (figura 74) apresentam os mesmos elementos encontrados anteriormente no EDS dos pós.

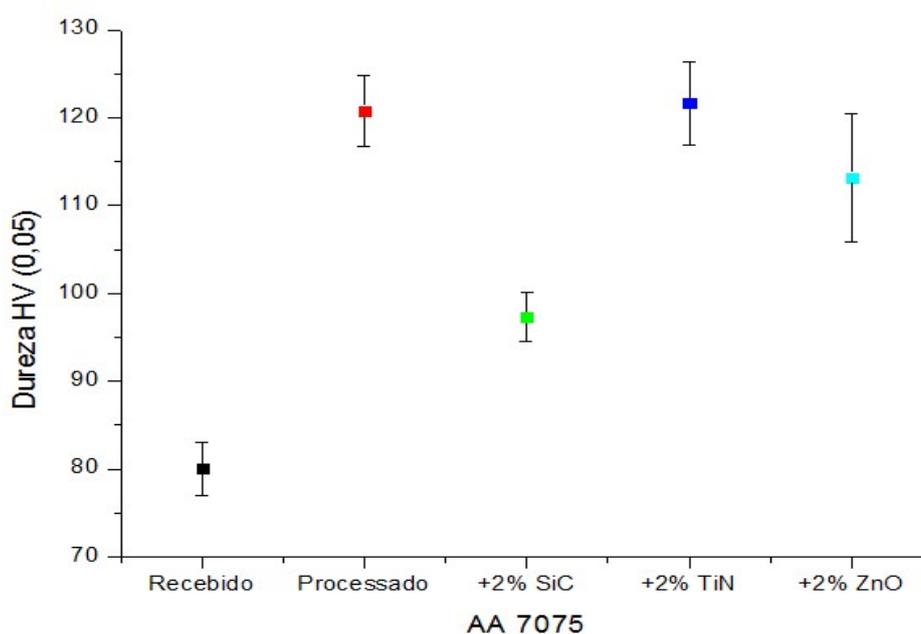
5.3.3 – Dureza vickers e ensaio de desgaste pino sobre disco

Os resultados dos ensaios de dureza vickers e desgaste pino sobre disco das amostras extrudadas estão apresentados nas tabelas 19 e 20 e nas figuras 75 a 77, respectivamente.

Tabela 19. Dureza Vickers das amostras ensaiadas após extrusão

Ensaio de Dureza Vickers	
Amostras	HV 0,05
AA 7075 Recebido	$(80 \pm 2,97)_{95\%p}$
AA 7075 Processado	$(120,75 \pm 4,03)_{95\%p}$
AA 7075 +2% SiC	$(97,27 \pm 2,75)_{95\%p}$
AA 7075 +2% TiN	$(121,6 \pm 4,69)_{95\%p}$
AA 7075 +2% ZnO	$(113,17 \pm 7,33)_{95\%p}$

Figura 75. Dureza Vickers das amostras extrudadas

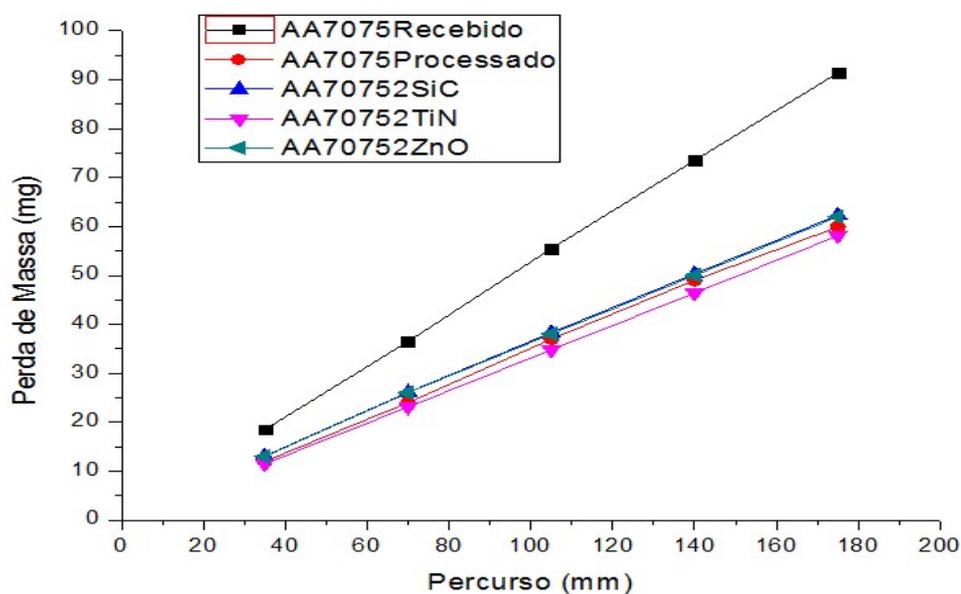


A tabela 19 e a figura 75 mostram que o AA 7075 processado extrudado e os compósitos, apresentam valores de dureza de 21 a 52% maiores do que o encontrado no AA 7075 como recebido.

Tabela 20. Perda de massa e taxa de desgaste das amostras ensaiadas

Percurso (mm)	Perda de Massa Acumulada (mg)				
	AA 7075 Recebido	AA 7075 Processado	AA 7075 +2% SiC	AA 7075 +2% TiN	AA 7075 +2% ZnO
35	18,50	12,00	13,10	11,50	13,00
70	36,50	24,00	26,10	23,10	26,00
105	55,50	37,00	38,30	34,80	38,00
140	73,50	49,90	50,30	46,40	50,00
175	91,50	59,90	62,30	58,10	62,00
Taxa de Desgaste (mg/mm)	0,5228	0,3422	0,3560	0,3320	0,3542

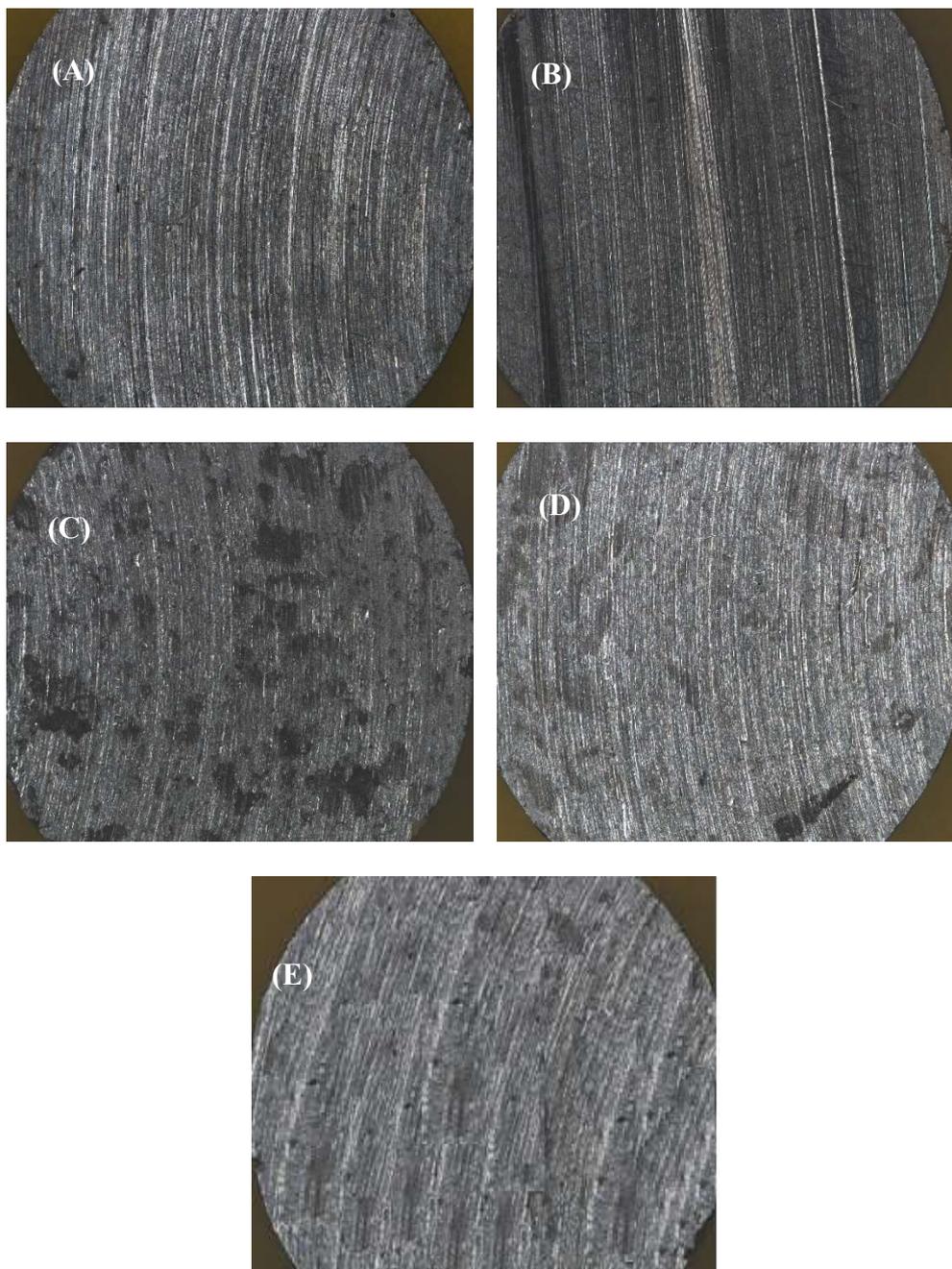
Figura 76. Perda de massa das amostras extrudadas



Na tabela 20 e na figura 76 são encontradas as taxas de desgastes calculadas como média do processo, bem como se pode identificar o comportamento linear do aumento da perda de massa em função do percurso ensaiado.

Além disso, pode-se concluir que os resultados do ensaio de desgaste pino sobre disco estão alinhados com os resultados da dureza encontrada. As maiores taxas de desgaste estão presentes nos materiais apresentam menores valores de dureza.

Figura 77. Superfície de desgaste após ensaio Pino sobre disco – ampliação de 60 x: a) como recebido b) processado sem reforço c) reforço de 2% de SiC d) reforço de 2% de TiN e) reforço de 2% de ZnO



Outro ponto observado na figura 77 é que partes do compósito AA 7075-2% SiC foram arrancadas e o desgaste ocorreu de maneira irregular, enquanto que para as demais amostras, o desgaste foi homogêneo.

A explicação dos resultados obtidos para os ensaios de dureza e desgaste por pino sobre disco está em função do tamanho do cristalito obtido após extrusão e da estrutura do material obtida devido a adição das partículas de reforço. Assim, materiais com menores tamanhos de cristalito obtido após extrusão e de estruturas mais homogênea resultam em materiais mais duros e resistente ao desgaste.

6. CONCLUSÕES

Pós compósitos nanoestruturados de AA 7075 - 2% SiC, AA 7075 - 2% TiN e AA 7075 - 2% ZnO foram preparados por moagem de alta energia em banho de álcool e os resultados foram resumidos como se seguem:

- ✓ Para a moagem com álcool, o tamanho do cristal e partícula diminui com o aumento do tempo de moagem, rotação e relação de massa. O melhor resultado foi encontrado na condição mais energética (480 min, 900 RPM e BPR 60:1). Porém, o valor de BPR 20:1 apresenta uma melhor produtividade, em função de uma maior quantidade de massa produzida em relação a quantidade de esferas utilizadas por processamento, e um refino de cristalito do AA1100 próximo do limite máximo de 20nm, sendo este o valor escolhido para o processamento da matriz de AA 7075;
- ✓ A moagem realizada a baixa temperatura (-75°C) ou em temperatura criogênica (-180°C) em banho de álcool não é efetiva. O congelamento do álcool impede o processo de soldagem e fratura das partículas, bem como a deformação do alumínio;
- ✓ Para as condições da pesquisa, a moagem em banho de álcool do AA 1100 a temperatura ambiente, para as condições da pesquisa, é mais eficaz do que a realizada por *cryomilling*. Com o aumento da energia, o processo de fratura passa a ser de maior intensidade ao encontrado na moagem criogênica;
- ✓ A moagem em banho de álcool deve ser realizada com o ACP (estearato de zinco) para evitar a queima do pó de alumínio em processamento;
- ✓ A matriz de AA 7075 apresenta comportamento de moagem com o tempo semelhante e valores de microdeformação superiores ao encontrado no AA 1100;
- ✓ Os principais mecanismos de reforço encontrados no processo são o refinamento do cristalito e a inibição do movimento das discordâncias pela dispersão dos reforços nanométricos e do Al₂O₃ oriundos do processo de moagem;
- ✓ Para os compósitos em pó, o reforço foi incorporado a matriz e não altera significativamente o tamanho do cristalito, distribuição ou morfologia da partícula;
- ✓ As extrusões de todas as amostras apresentam grãos heterogêneos provenientes das partículas dos pós achatadas e deformadas na direção de extrusão. O melhor resultado da extrusão foi encontrado para o compósito AA 7075 – 2%TiN;

- ✓ Os fatores que alteram os resultados obtidos nos compósitos após extrusão são o tamanho do cristalito e da estrutura do material obtida devido a adição das partículas de reforço. Materiais de menores tamanhos de cristalito após extrusão e de estruturas mais homogêneas resultaram em materiais mais resistentes a dureza e conseqüentemente ao desgaste.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Estudar a variação dos percentuais dos reforços nanométricos de SiC, TiN e ZnO para determinar um valor que promova a mais alta dureza e menor desgaste nos compósitos desta pesquisa;
- ✓ Estudar a variação da temperatura e velocidade de extrusão para os compósitos estudados de forma se obtenha uma microestrutura mais uniforme;
- ✓ Estudar a sinterização dos compósitos pela simples prensagem uniaxial e aquecimento dos compósitos, comparando com os resultados da extrusão, para uma mesma temperatura. O objetivo é verificar a contribuição do reforço por Al₂O₃ nas propriedades mecânicas.

8. DISSEMINAÇÃO DE RESULTADOS

Artigo publicado:

Lira, H.M., Rey, P.R., Araújo Filho, O.O.; Gonzalez, C. H.; Urtiga, Filho, S. L. Nanostructured Al Powder Obtained by High Energy Ball Milling at Ambient and Cryogenic Temperature. Material Science Forum, v. 802 p. 125 -129, 2014.

Artigos propostos (Material Research):

Influence of the Temperature on the Manufacturing of Nanostructured AA1100 Powder by Mechanical Wet Milling;

Manufacturing of Composites AA 7075 Reinforced by Nanosize Particles of SiC, TiN, and ZnO by High Energy Wet Milling and Hot Extrusion.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Adamiak, M. Mechanical alloying for Fabrication of Aluminum Matrix Composite Powders with Ti-Al Intermetallics Reinforcement. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineerin.* v. 31, Issue 2, 2008.

Amigó, V.; Ortiz, J.L.; Salvador, M.D. Microstruture and Mechanical Behavior of AL6061 Reinforced with Silicon Nitride Particles, Processed by Powder Metallurgy. *Scripta Materialia*, v. 42, p.383-388, 2000.

Angelo P.C., Subramanian R. Powder Metallurgy – Science, Techonology and Applications. New Delhi: PHI Learning Private Limited, 2008.

Araújo, E.R. Fabricação e Caracterização de Compósitos de Matriz Metálica da Liga de Alumínio AA 6061 com Reforço Particulado de Carboneto de Silício e Alumina Através da Técnica de Metalurgia do Pó. Setembro de 2011. 122f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2011.

ASM Handbook. Aluminum and Aluminum Alloys. ASM International. p.29, 1993.

ASM Handbook. Powder Metallurgy Technologies and Aplications. ASM International. v 7, 1998.

Associação Brasileira do Alumínio (ABAL). Características Químicas e Físicas do Alumínio. Disponível em <<http://www.abal.org.br/aluminio/caracteristicas-quimicas-e-fisicas/>>. Acesso em 21/04/2014.

ASTM E-384 – 11e1. Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials American Society for Testing and Materials. ASTM International. United States, 2011.

ASTM G99-04. Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus. American Society for Testing and Materials. ASM Society: United States, p. 5, 2004.

Benjamin J.S., Bomford M.J. Dispersion Strengthened Aluminum Made by Mechanical Alloying. Metall Mater. Trans. 1981. Vol 8A, 1301-1305p.

Böhm H.J., Eckschlager A., Han W. Multi-inclusion unit cell models for metal matrix composites with randomly oriented discontinuous reinforcements. Comput. Mater. Sci. 25:42–53, 2002.

Bonollo, F., Urban, J., Bonatto, B., Botter, M. Gravity and Low Pressure Die Casting of Aluminum Alloys: A Technical and Economical Benchmark. Alluminio e Leghe. p.23-22,2005.

Bradaschia, C. Técnicas de Fundição do Alumínio e suas Ligas, São Paulo: ABM, p.20, 1988.

Bressan, J. D., Comeli, F.W. Estudo da Resistência ao Desgaste de Aço AISI 422 Tratado Termicamente, Nitretado e com Revestimentos Aspergidos de Carboneto de Cromo Níquel. Disponível em <<http://www.abcm.org.br/anais/cobef/2007/files/node130.html>>. Acesso em 16/03/2015.

Brochu, M., Zimmerly T., Ajdelsztajn, Lavernia, E.J., Kimd, G. Materials Science and Engineering A, v. 466, p.84-89, 2007.

Brown L.M., Ham R.K., Kelly A., Nicholson R.B. Strengthening Methods in Crystals. Elsevier, p.9-113, New York, 1971.

Brusethaug, S., Reiso, O. Extrusion of SiC Reinforced Al-Alloys. Metal Matrix Composites: Processing, Microstructure and Properties. Ed. N. Hansen *et al.* Roskilde, p.247-255,1991.

Bhushan, B. Introduction to Tribology. John Wiley & Sons, p.732, New York, 2002.

Callister Jr. W.D., Rethwisch, D.G. Ciências e Engenharia de Matérias: Uma Introdução. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

Canakci, A., Varol, T., Ozsahin, S. Analysis of the Effect of a New Process Control Agent Technique on the Mechanical Milling Process Using a Neural Network Model: Measuring and Modeling. *Measurement*, v. 46, p.1818-1827, 2013.

Cayron, C. TEM study of interfacial reaction and precipitation mechanism in Al₂O short fiber or high volume fraction SiC particle reinforced Al-4Cu-1Mg-0.5Ag squeeze casting, Chapter 5, Introduction to Order-Disorder Transition. PhD Thesis, Lausanne, 2000.

Chen, H., Tao, K., Yang, B., Zhang, J. Nanostructured Al-Zn-Mg-Cu Alloy Synthesized by Cryomilling and Spark Plasma Sintering. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, v. 19, p.1110-1115, 2009.

Chiaverini, V. *Metalurgia do Pó: Técnicas e produtos*. ABM. Ed.3. São Paulo. 1992.

Chung, D.D.L., Zweben C. Composites for electronic packaging and thermal management. In *Comprehensive Composite Materials*, v. 6: Applications, ed. MG Bader, K Kedwards, Y Saweda, p. 701–725 (Ch. 6.38). Oxford, UK: Pergamon, 2000.

Clayne, T.W., Withers, P.J. *An introduction to metal matrix composites*, Cambridge University Press, p.1-10, 1995.

Cornie, J.A., Mortensen, A., Field, F., Stokes, S. Technical and commercial Implications of solidification processing and pressure infiltration casting technology for fiber reinforced metal composites, *Innovations in Materials – Application in the Transportation Industries*. Turin, 1989.

Costa, F.A. *Síntese e Sinterização de Pós Compósitos do Sistema W-Cu*. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear).2004. 185p. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Escola Politecnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2004.

Cruz, S., Rey P., Román M., Merino P. Influence of content and particle size on properties of TiC reinforced 7075 aluminum matrix composite. 15th. European Conference on Composite Materials, Venice, Italy, 2012.

Cruz, S., Rey P., Cabeza M., Merino P. Efecto del tamaño de partícula en composites de matriz de aluminio 7075 reforzados con TiC procesados por extrusión. X Congreso Nacional de Materiales Compuestos, Algeciras, Espanha, 2013.

Cullity B.D, Stock, S.R. Elements of X-ray diffraction. Third ed. 2001, Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall.

Demétrio B.D. Cryomilling and spark plasma sintering of 2024 aluminum alloy. 2011. 129p. Doctor Thesis (Material Engineering). Doctoral School in Materials Engineering. University of Trento, Trento, 2011.

Dieter, G.E. Metalurgia Mecânica. Segunda Edição. Editora Guanabara Dois. Rio de Janeiro, 1981.

Diniz, A. Marcondes, F.C., COPPINI, N.L. Tecnologia de Usinagem dos Materiais. Segunda Edição. Editora Artliber. 2000.

El-Eskandarany M.S. Mechanical alloying for Fabrication of Advanced Engineering Materials. New York: Noyes Publications, 2001.

ESK Ceramics. Spray de Nitreto de Boro. Disponível em <<https://www.yumpu.com/pt/document/view/2479456/ekamoldr-ep-aerosol-spray-nitreto-de-boro-esk>>. Acesso em 18/08/2015.

Evangelista E., Forcellese A., Gabrielli F., Mengucci P. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 24, p.323-332, 2010.

Fecht H.J. Nanostructure Formation by Mechanical Attrition. *NanoStruct. Mater.* 1995. Vol.6, 33-42p.

Ferreira, R.A.S. Fundamentos metalúrgicos e mecânicos. Ed. Universitária da UFPE. Recife, p.147-169, 2006.

Fogagnolo, J.B., Velasco, F., Torralba, J.M. Effect of Mechanical Alloying on the Morphology, Microstructure and Properties of Aluminum Matrix Composite Powders. *Materials Science and Engineering*. v. A342, p.131-143, 2003.

Fogagnolo, J.B., Robert, M.H., Velasco, F., Torralba, J.M. Aluminum Matrix Composites Reinforced with Si₃N₄, AlN and ZrB₂, Produced by Conventional Powder Metallurgy and Mechanical alloying. *Kona* N° 24, 2004.

Gilman P.S, Benjamim J.S. Mechanical Alloying. *Annual Review Mater. Sci.* v.13, p.279-300, 1983.

Gleiter H., Nanostructured Materials: Basic Concepts and Microstructure. *Acta Materialia*, v. 48, p.1-29, New York, 2000.

Gomes, U.U. Tecnologia dos Pós: Fundamentos e Aplicações. Editora Universitaria da UFRN. Natal, 1995.

Grupo Setorial de Metalurgia do Pó. A metalurgia do pó: alternativa econômica com menor impacto ambiental. São Paulo: Metallum Eventos Técnicos e Científicos, p.37, 2009.

Goujon, C., Goeuriot, P., Chedru M., Vicens J., Chermant, J.L., Bernard, F., Niepice, J. C., Verdier P., Laurent, Y. Cryomilling of Al/AlN Powders. *Powders Technology*. v.105, p.328-336, 1999.

Hernandezbattez, A; Gonzalez, R; Viesca, J; Fernandez, J; Diazfernandez, J; MacHado, A; Chou, R; Riba, J. CuO, ZrO₂ and ZnO Nanoparticles as Antiwear Additive in Oil Lubricants. *Wear*. v. 265 (3–4), p.422, 2008.

Hetch, J. E. *Aluminum: Properties and Physical Metallurgy*. Metal Parks, Ohio: ASM, 2005.

Huang X., Zhang H., Han Y, Wu W., Chen J. Hot Deformation Behavior of 2026 Aluminum Alloy During Compression at Elevated Temperature. *Materials Science Engineering*. v. 527A, Issue 3, p.485-490, 2010.

Hunt Jr, W.H., Rodjom, T. Discontinuously Reinforced Aluminum Materials by Powder Metallurgy Process. *Advances In Powder Metallurgy e Particulate Materials*, v.9, p.21-31, 1992.

Humphreys, F.J., Basu, A. Dejazez, M.R. The Microstructure and Strength Particulate Metal – Matrix Composites. *Metal Matrix Composites, Proceedings Microstructure and Properties*. p. 51-66, Roskild, Denmark. 1991.

International Occupational Safety and Health Information Centre (CIS). Disponível em <<http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics0208.htm>>. Acesso em 10/03/2015.

Jong T., Chin, S. Novel Nanoparticle-Reinforced Metal Matrix Composites with Enhanced Mechanical Properties. *Adv. Eng. Mat.*, v.9, p.639-651, 2007.

Kamikawa N., Huang X., Tsuji N., Hansen N. Strengthening Mechanisms in Nanostructured High-Purity Aluminum Deformed to High Strain and Annealed. *Acta Mater*, v. 57, p.4198-4208, 2009.

Kamrani, S.; Riedel, R.; Seyed Reihani, S. M.; Kleebe, H. J. Effect of Reinforcement Volume Fraction on the Mechanical Properties of Al SiC Nanocomposites Produced by Mechanical Alloying and Consolidation. *Journal of Composite Material*, v. 313, p.44, 2010.

Kang, H.Y. A review of the emerging nanotechnology industry: materials, fabrications and applications, p.15, 2010.

Kang, H.Y., Chan, Y.C., Lap-ip, S. Tensile Properties of Nanometric Al₂O₃ Particulate-Reinforced Aluminum Matrix Composites. *Mat. Chem. Phys.* v. 85, p.438-443, 2004.

Katiyar, P. Processing, Microstructural and Mechanical Characterization of Mechanically Alloyed Al-Al₂O₃ Nanocomposites. 2004. 108p. Master Thesis (Master of Science and Engineering). University of Central Florida. Orlando, 2004.

Kola, P.V.; Daniels, S.; Cameron, D.C.; Hashmi, M.S.J. Magnetron Sputtering of TiN Protective Coatings for Medical Applications. *Journal of Materials Processing Technology*, v.56, p.422-430, 1996.

Kopeliovich, D. Liquid State Fabrication of Metal Matrix Composite. Disponível em: <http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=liquid_state_fabrication_of_metal_matrix_composites>. Acesso em 06.03.2016.

Kral, C., Lengauer, W., Rafaja, D., Ettmayer, P. Critical Review on the Elastic Properties of Transitions Metal Carbides, Nitrides and Carbonitrides. *Journal. Alloys Compounds*, v. 265. Issues 1-2, p.215-233, 1998.

Lara, R.D., Guel, I.E., Ruiz, G.H., Campos, R.F., Ramirez, J.M.H., Sánchez, R.M. Synthesis of Aluminum Alloy 7075-Grafite Composites by Milling Process and Hot Extrusion. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 509s, p.284-289, 2011.

Lewandowska, M., Kurzydowski, K.J. 2005. Thermal Stability of a Nanostructured Aluminium Alloy. *Materials Characterization*, v. 55, Issue 4-5, p. 395-401, 2005.

Levy Neto, F. *Compósitos Estruturais: Ciência e Tecnologia- 1*. Ed. Edgard Blucher, São Paulo, 2006.

Luton M.J., Jayanth C.S., Disko M.M., Matras S., Vallone J. *Mater Res Soc Symp Proc*.1989.132:79.

Ma, Z., Li, Y. L., Li, Y., Zheng, F., Bi, J. Y., Tjong, S.C. Nanometric Si₃N₄ Particulate-Reinforced Aluminum Composite. *Mater. Sci. Eng. A*. v. 219 [1-2], p.229-231, 1996.

Maisano, A.J. *Cryomilling of Aluminum-Based And Magnesium-Based Metal Powders*, MS Thesis, January 13, 2006. 66p. Virginia Tech, Blacksburg, Virginia, 2006.

Mautice D.R., Courtney T.H. *Metall Mater. Trans.* v. A26, p.2437, 1995.

Millière, C., Suery, M. Fabrication and Properties of Metal Matrix Composites Based on SiC Fibre Reinforced Aluminum Alloys. *Materials Science and Technology*, v.4, p.41-51, 1988.

Miracle, D.B. Metal matrix composites – From science to technological significance. *Composites Science and Technology*, v. 65, p.2526-2540, 2005.

Miracle, D.B., Donaldson, S.L. Introduction to composites. ASM Handbook. Miracle DB, Donaldson SL, editors. Composites, v.21, p.3-17, 2001.

Mohamed, F.A. A Dislocation Model for the Minimum Grain Size Obtainable by Milling. *Acta Materialia*, v 51, p.4107-4119, 2003.

Mohamed F.A., Xun Y. Correlations between the minimum grain size produced by milling and material parameters. *Materials Science Engineering*. v. 345A, p.133-139, 2003.

Monshi A., Foroughi, M. R., Monshi, M. R. Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD. *World Journal of Nano Science and Engineering*. Vol 2. P.154-160.2012.

Moreira, F.M. Mecanismo de Endurecimento dos Metais. Disponível em <<http://www.dalmolim.com.br/educação/materiais/biblimat/mecanendur.pdf>>. Acesso em 20/05/2015.

Moro N.; Auras A.P. Processos de Fabricação: Metalurgia do Pó e o Futuro da Indústria. Florianópolis, 2007.

Morsi, K.; Sayed, A.; Taher, M.; Lanka, S. Effect of Carbon Nanotube (CNT) Content on the Mechanical Properties of CNT- Reinforced Aluminum Composites. *Composite Science Technology*, v. 70, p.37-41, 2010.

Mortense, A., Cornie, J.A., Flemings, M.C. Solidification Processing of Metal Matrix Composites. *Journal of Metals*, v. 40, p.12-19, 1988.

Mortensen, A.; Llorca, J. Metal Matrix Composites. *Annu. Ver. Mater. Res.* 40:243-70, 2010.

Moura, A.D.A. Obtenção e Caracterização de compósitos de matriz metálica da liga de alumínio AA 1100 com reforço cerâmico particulado de carboneto de silício e alumina

produzidos através da Técnica de Metalurgia do Pó. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Fevereiro, 20013. 124 f. Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2013.

Mourisco, A.J. Preparação e caracterização de compósitos de matriz de alumínio 1100 com partículas de SiC por metalurgia do pó. Abril, 1995. 88f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Universidade de São Paulo. São Paulo, 1995.

Navas, E.M.R., Materiales compuestos de matriz de aluminio reforzados con carburos. Optimización del proceso de obtención vía aleación mecânica. 1999. Tese (Doutorado Ingenieria de Materiales). Universidad Politecnica de Madrid. España.1999.

NBR 6835:2000. Alumínio e suas ligas. Classificação das têmperas. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, 2000.

Neubing, H.C.; Jangg, G.; Sintering of Aluminum Parts: The State of the Art. Metal Powder Report, v.42, p.38-42, 1987.

Pansare, O., Kulkarni, S.G., Kulkarni, S.S. Manufacturing of Flyash Reinforced Al 356 Alloy Metal Matrix Using Stir Casting Method. International Journal of Engineering Research on Line, v. 3, Issue 4, 2015.

Pakdel, A., Rahmanifard, R., Farhangi, H. and Emany, M. Effect of Hot Extrusion Temperature on Particle Breakage and Fractography of Silicon Carbide-Reinforced AL-6061 Alloy Composite Materials. Proceedings of 8th International Fracture Conference 7 – 9. Istanbul, 2007.

Palmeira, A.A. Processos de extrusão. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Resende, 2005.

Park, N.J., United States of America, US Patent Number 4619699; 1986.

Park, Y.S.; Chung, K.H.; Kim, N.J; Lavernia E.J. Microstructural Investigation of Nanocrystalline Bulk AL-Mg Alloy Fabricated by Cryomilling and Extrusion, Mater Sci. Eng. A, v. 374 1-2, p.211-216, 2004.

Peres, M.M., Fogagnolo, J.B., Kiminami, C.S., Botta Filho, W.J., Bolfarini C., Jorge Junior, A.M. Análise do Comportamento sob Extrusão de Pós Nanoestruturado de Ligas de Alumínio como um Processo Termicamente Ativado. Tecnologia em Metalurgia e Materiais, v. 5, p.6-11, São Paulo, 2008.

Peres, M.M., Fogagnolo, J.B., Bolfarini, C., Kiminani, C.S., Botta Filho, W.J, Jorge Junior, A. M. Extrusão a Quente de Ligas de Alumínio Nanoestruturadas em Pó: Efeito da Precipitação no Controle Microestrutural. Tecnol. Metal. Mater. Miner, v.7: 1-2, p. 6-11, 2010.

Petkovic-Luton R., Vallone J. Exxon Research and Engineering Company, Florham, 1986.

Pierson, H.O. Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: Properties, Characteristics, Processing, and Applications. William Andrew, p.193, 1996.

Pimenta, C.J.M. Comportamento Tribológico de Compósito de Matriz Metálica. Fevereiro, 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade do Porto. Porto, 2012.

Ren, Z. Mechanical Properties of 7075 Aluminum Matrix Composites Reinforced by Nanometric Silicon Carbide Particulates. Master Thesis (Master in Materials Science and Engineering). 2007. University of New South Wales. New South Wales, 2007.

Rey, P. Project Functional. Strength International Research Collaborations on The Development of Functional Surfaces Between the Europe Union, Brazil and Mexico. Grant Agreement nº 255254. Deliverable 5.2. O Porriño, 2014.

Roberts, P.R., Ferguson, B.L.; Extrusion of Metal Powders. *International Materials Reviews*, v.36., n.2, p.62-79, 1991.

Ryen O., Nijs O., Sjolander O., Holmedal B, Ekstrom H.E., Nes E. *Metall. Mater. Trans*, v.A 37, p.1999–2006, 2006.

Sabirov I., Murashikin M.Y., Valiev R. Z. Nanostructured aluminum alloys produced by severe plastic deformation: New horizons in development. *Materials Science Engineering*, v. 560 A, p.1-24, 2013.

Saha, P.K. *Aluminum Extrusion Technology*. ASM International, p.2-23, Ohio, 2000.

Sevillano, J.G., Aldazabal J. Ductilization of nanocrystalline materials for structural applications. *Scripta Materialia*, v.51, p.795-800p, 2004.

Shackelford, J. F. *Ciências dos Materiais*. 6ª Edição. 2008.

Smith, W.F., Hashemi, J. *Fundamentos de Engenharia e Ciências dos Materiais*. 5ª Edição. AMGH Editora, p.168-190 e 483-486, 2012.

Souza S.A. *Ensaio Mecânicos de Materiais. Fundamentos Teóricos e Práticos*. Edgard Blücher, p. 228-232, São Paulo, 1982.

Sun, F., Rojas, P., Zuñiga, A., Lavernia, E.J. Nanostructure in Ti alloy processed using a - cryomilling technique, *Mater. Sci. Eng*, v.A430, p.90-97, 2006.

Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling, *Progr. Mater. Sci.* v.46, p.1-184, 2001.

Suryanarayana C., Norton M.G. *X-ray diffraction: A practical approach*. Plenum Press. New York, 1998.

Tan, M.J.; Zhang, X. Powder Metal Matrix Composites: Selection and Processing. *Materials Science and Engineering*, v. 244, p. 80-85, 1998.

Tavares, L.M. Processamento de Recursos Minerais – Uma Introdução aos Aspectos Teóricos e Práticos da Preparação e Concentração Física de Matérias-Primas Minerais. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2009.

Torralba, J.M.; Da Costa, C.E., Velasco, F. P/M Aluminum Matrix Composites: An Overview. *J Mater Process Technol*, v.133, p.203–206, 2003.

Xun, Y., Lavernia, E.J., Mohamed, F.A., Mettal. *Mater.Trans*, v. A35, p.573, 2004.

Wang J.S.C, Donnelly S.G., Godavart P., Koch C.C. *Internat J Powder Metall.*, v. 24, p. 315-25, 1998.

Witkin, D.B., Lavernia, Synthesis and Mechanical Behavior of Nanostructured Material via Cryomilling. *E. J. Progress in Materials Science*, v. 51, p.1-60, 2006.

Yang X.; LI C.; Yang, L.; Yan, Y.; Qian, Y. Reduction–Nitridation Synthesis of Titanium Nitride Nanocrystals. *Journal of the American Ceramic Society*, v.86, p.206-208, 2003.

Yaws, C.L. *Chemical Properties Handbook*. McGrall – Hill. New York, p.9-28, 1999.

Zanatta, A.M. Estudo da Influência do Tratamento Térmico e do Tipo de Reforço nas Propriedades de Compósitos Obtidos Via Metalurgia do Pó. Novembro 2007. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia dos Materiais). Universidade do Estado de Santa Catarina. Joinville. 2007.

Zhang X., Wang H., Narayan J., Koch CC. *Acta Mater*, v. 49, p.1319, 2001.

Zhang, D.L. Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling, *Progress in Materials Science*, v.49, p.537–560, 2004.

Zhang, Z., Dallek, S., Vogt, R.; Li, Y., Topping, T.D., Zhou, Y., Schoenung, J.M., Lavernia, E.J. Degassing Behavior of Nanostructured Al and its Composites, *Metall. Mater. Trans A*, v. 41, 2, p.532-541, 2010.

Zhong, Y., Shaw, L.L., Manjarres, M., Zawrah, M.F. Synthesis of Silicon Carbide Nanopowder Using Silica Fume. *Journal of American Ceramic Society* 93, v. 10, p.3159, 2010.

Zhou, J., Duszczek, J. Extrusion of an Aluminum Alloy Prepared from Rapidly Solidified Powder. *Journal Material. Shaping Technology*, v. 6, n.4, p.241-250, 1989.

Zhou, F., Witkin, D., Nutt, S.R., Lavernia, E.J. Formation of Nanostructure in Al Produced by a Low Energy Ball Milling at Criogenic Temperature. *Materials Science & Engineering*, v.A375-377, p.917-921, 2004.

Zhou, F., Nutt, S.R., Bamptom, C.C., Lavernia, E.J. *Mettal. Mater.Trans*, v. A34, p.1985, 2003.

Zoz H., Ren H., Reichardt R., Benz H.U. *High Energy Milling / Mechanical Alloying / Reactive milling*. Zoz GmbH, v. II, p. 4-5, Wenden, 2000.