



Universidade Federal de Santa Catarina  
Centro Tecnológico, de Ciências Exatas e Educação  
Engenharia de Materiais - Campus Blumenau

Luciane Rodrigues Adorno

**Desenvolvimento de nanocompósitos de alumínio e grafeno pelo processo de forjamento por dobras acumulativas: estudo dos efeitos da variação de temperatura de recozimento e do teor de grafeno na microestrutura e propriedades mecânicas do material**

Blumenau  
2023

Luciane Rodrigues Adorno

**Desenvolvimento de nanocompósitos de alumínio e grafeno pelo processo de forjamento por dobras acumulativas: estudo dos efeitos da variação de temperatura de recozimento e do teor de grafeno na microestrutura e propriedades mecânicas do material**

Trabalho de Conclusão de Curso submetido ao curso de Engenharia de Materiais do Campus Blumenau da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharela em Engenharia de Materiais.  
Orientador: Prof. Dr. Marcio Roberto da Rocha  
Coorientador Prof. Dr. Wanderson Santana da Silva

Blumenau

2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Adorno, Luciane Rodrigues

Desenvolvimento de nanocompósitos de alumínio e grafeno pelo processo de forjamento por dobras acumulativas: estudo dos efeitos da variação de temperatura de recozimento e do teor de grafeno na microestrutura e propriedades mecânicas do material / Luciane Rodrigues Adorno ; orientador, Márcio Roberto da Rocha, coorientador, Wanderson Santana da Silva, 2023.

99 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -  
Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Blumenau,  
Graduação em Engenharia de Materiais, Blumenau, 2023.

Inclui referências.

1. Engenharia de Materiais. 2. Nanocompósito. 3. Alumínio. 4. Grafeno. 5. Deformação plástica severa. I. Rocha, Márcio Roberto da. II. Silva, Wanderson Santana da. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em Engenharia de Materiais. IV. Título.

Luciane Rodrigues Adorno

**Desenvolvimento de nanocompósitos de alumínio e grafeno pelo processo de forjamento por dobras acumulativas: estudo dos efeitos da variação de temperatura de recozimento e do teor de grafeno na microestrutura e propriedades mecânicas do material**

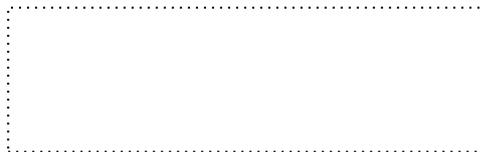
Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do título de Engenheira de Materiais e aprovado em sua forma final pelo Curso de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.

Blumenau, 28 de junho de 2023.



Acadêmica

**Banca examinadora**



Prof. Marcio Roberto da Rocha, Dr.

Orientador



Prof. Cláudio Michel Poffo Dr.

Universidade Federal de Santa Catarina



Profa. Cláudia Merlini, Dra.

Universidade Federal de Santa Catarina

Blumenau, 2023.

Esse trabalho é dedicado à minha família e a todos aqueles que  
contribuíram direta ou indiretamente de alguma forma.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, quero agradecer a Deus, sem Ele nada seria possível.

Agradeço a minha família, especialmente a minha mãe Jacilda e pai Oziel, cujo apoio incondicional possibilitaram que eu escolhesse o caminho que deveria trilhar. A primeira fase desse caminho se encerra aqui e essa vitória também pertence a vocês! Agradeço aos meus irmãos Marcel e Luciene por me impulsionarem e incentivarem a acreditar sempre no meu potencial.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Márcio Roberto da Rocha por todo suporte, incentivo e apoio. Sou grata pelos ensinamentos com uma visão clara e rica em detalhes e por me fazer admirar cada vez mais a fascinante área de materiais metálicos, essa área que hoje se tornou a minha profissão. Agradeço também pelas oportunidades científicas que me proporcionou grande contato com pesquisadores de dentro e fora do país e pelas experiências culturais proporcionadas. Agradeço ao meu coorientador, Prof. Dr. Wanderson Santana da Silva, pela maestria ao transpassar seus ensinamentos e pelo entusiasmo que transmite ao ensinar.

Aos membros presentes na banca, Prof. Dr. Claudio Michel Poffo por todos os ensinamentos desde as fases iniciais do curso e por me fazer ver que eu realmente escolhi o curso certo, curso esse que me encantou e foi onde me encontrei e hoje não me vejo atuando em outra área. Agradeço a Profa. Dra. Cláudia Merlini pelo olhar de atenção e cuidado que tem aos alunos, por estimular o aprendizado com sua ótima destreza ao ensinar, você é uma inspiração e referência na área de compósitos.

À Weliton Hodecker, pelos repasses com a execução de preparo das amostras. Um agradecimento especial para a Ana Júlia da Rosa, Thais Toniolo e Guilherme Tommasiello Ondeï, pelas contribuições no preparo das amostras, todo o suporte de vocês me fez superar as dificuldades no decorrer da pesquisa. Agradeço à Louise Santos pela prestatividade em oferecer suporte.

A todos que me auxiliaram em alguma etapa para que esse trabalho pudesse ser realizado: Agradeço ao Prof. Dr. Cristiano Binder e a Me. Patrícia Bodanese Prates pela disposição e atendimento para a realização das análises no Laboratório de Materiais (LABMAT), e agradeço ao Me. Daniel Cunha pela ajuda com o envio das amostras para o laboratório.

Quero agradecer a Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) pela educação gratuita, acessível e de qualidade, além de proporcionar toda a infraestrutura do curso.

Agradeço também a todos os professores em que fui lecionada até aqui por contribuírem fortemente para o meu aprendizado e desenvolvimento.

A todos que contribuíram de forma direta ou indiretamente para a realização e conclusão deste trabalho.

Muito obrigada!

## RESUMO

O presente estudo tem como objetivo investigar o efeito do novo método de forjamento por dobras acumulativas baseado na deformação plástica severa, buscando analisar os efeitos da variação da temperatura de recozimento e do teor de grafeno adicionado nas propriedades mecânicas e microestruturais de amostras monolíticas e nanocompósitos de alumínio reforçados com grafeno. Este processo de conformação mecânica consiste em repetidas dobras de uma lâmina metálica, com o intuito de promover o refino da microestrutura e o aumento das propriedades mecânicas do material como o aumento da microdureza. O grafeno, um material com elevada resistência mecânica e condutividade elétrica, tem sido amplamente estudado como um reforço potencialmente vantajoso para materiais compósitos. Nesse contexto, a presente pesquisa busca analisar a influência do teor de grafeno, sendo este adicionado em 0,35%, 1,17% e 1,75% em massa, e da temperatura de recozimento na microestrutura e nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos de alumínio e grafeno. Para isso, serão realizados ensaios mecânicos, tais como ensaios de microdureza, além de análises microestruturais, incluindo a microscopia óptica, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). Foram estudadas duas faixas de temperaturas de recozimento, sendo em 400°C e 500°C por 1 hora. Os dados indicaram que a temperatura de recozimento em 400°C resultou em um aumento inicial na microdureza, com um aumento da magnitude em comparação com a temperatura mais alta. As amostras com reforço de grafeno apresentaram um ganho no valor de microdureza de cerca de 40 Hv a mais em relação as monolíticas com o mesmo número de ciclos. De forma geral, as amostras apresentaram aumento das propriedades mecânicas, boa adesão das camadas, porém indicou que com uma alta concentração de reforço sem estar bem disperso na matriz, gera aglomerados que reduzem as propriedades que poderiam ser potencializadas. Os resultados obtidos fornecem informações valiosas sobre o processo de forjamento por dobras acumulativas, bem como sobre o efeito do grafeno atuando como reforço em nanocompósitos metálicos.

**Palavras-chave:** Nanocompósito; Alumínio; Deformação plástica severa.

## ABSTRACT

The present study aims to investigate the effect of the new cumulative bending forging method based on severe plastic deformation, seeking to analyze the effects of varying annealing temperature and added graphene content on the mechanical and microstructural properties of monolithic samples and nanocomposites of graphene-reinforced aluminum. This mechanical conformation process consists of repeated folding of a metallic sheet, with the aim of promoting the refinement of the microstructure and the increase of the mechanical properties of the material, such as the increase of microhardness. Graphene, a material with high mechanical strength and electrical conductivity, has been widely studied as a potentially advantageous reinforcement for composite materials. In this context, this research seeks to analyze the influence of the graphene content, which is added at 0.35%, 1.17% and 1.75% by mass, and the annealing temperature on the microstructure and mechanical properties of nanocomposites of aluminum and graphene. For this, mechanical tests will be carried out, such as microhardness tests, in addition to microstructural analysis, including optical microscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS). Two ranges of annealing temperatures were studied, at 400°C and 500°C for 1 hour. The data indicated that the annealing temperature at 400°C resulted in an initial increase in microhardness, with an increase in magnitude compared to the higher temperature. The samples with graphene reinforcement showed a gain in the microhardness value of about 40 Hv more than the monolithic ones with the same number of cycles. In general, the samples showed an increase in mechanical properties, good adhesion of the layers, but it indicated that with a high concentration of reinforcement without being well dispersed in the matrix, it generates agglomerates that reduce the properties that could be enhanced. The obtained results provide valuable information about the cumulative bending forging process, as well as the effect of graphene acting as reinforcement in metallic nanocomposites.

**Keywords:** Nanocomposite; Aluminum; Severe plastic deformation.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Gráfico esquemático da descoberta de novos materiais.....	21
Figura 2 - Imagens MEV das amostras após ensaios de desgaste por abrasão com areia, exibindo marcas de desgaste. (a) A liga AA5083 exibe pequenos riscos e poucos detritos; (b) O compósito Al/micro-B4C exibe linhas de corte profundas e alguns detritos; (c) O compósito Al / submicro-B4C exibe uma quantidade significativa de detritos e arranhões; e (d) O compósito Al / nano-B4C exibe ranhuras leves e pouquíssimos detritos. ....	31
Figura 3 - Representação esquemática de estruturas de diferentes formas de carbono elementar: (a) diamante; (b) carbono desordenado (amorfo); (c) grafeno; (d) grafite; (e) fulereno-C60 e (f) nanotubo de carbono .....	33
Figura 4 - Estrutura do grafeno .....	35
Figura 5 - Diversas formas de arranjo de uma folha de grafeno para formar os nanotubos de carbono, o grafite, ou o fulereno. ....	36
Figura 6 - Representação esquemática da obtenção do grafeno quimicamente reduzido a partir da oxidação do grafite. ....	38
Figura 7 - Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução de uma monocamada de rGO mostrando a multiplicidade de domínios na estrutura gráfrica. ....	39
Figura 8 - Micrografia obtida de um Microscópio Eletrônico de Transmissão para o xGnP. ....	41
Figura 9 - Representação da distribuição homogênea de discordâncias em metais de baixa EDE. São normalmente cúbicos de corpo centrado, c.c.c.....	52
Figura 10 - Representação dos metais c.f.c. que apresentam uma distribuição de discordâncias com uma associação muito grande entre elas possibilitando maior mobilidade e facilitando a aniquilação destas. ....	53
Figura 11 - Comportamento das propriedades físicas do material com relação ao processo envolvido.....	54
Figura 12 - Estágios da recuperação .....	56
Figura 13 – Prensa hidráulica de 30 toneladas, RP0004 utilizada para a fabricação das amostras.....	60
Figura 14 – Fluxograma de preparação das amostras monolíticas.....	61
Figura 15 - Nanoplacas de grafeno como recebido.....	62

Figura 16 - Solução de nanoplaças de grafeno no (agitador magnético), (b) no banho ultrassônico. ....	62
Figura 17 - Balança analítica eletrônica, modelo FA2104 N, marca: BIOPRECISA. .	63
Figura 18 - Recipientes de alumínio na bandeja metálica ao ser aquecida no agitador magnético.....	63
Figura 19 – Processo de adição do agente de reforço nas amostras. ....	64
Figura 20 – Direção das primeiras dobras do recipiente de alumínio com o incremento de grafeno. ....	65
Figura 21 – Fluxograma de preparação das amostras com o reforço de nanoplaças de grafeno. ....	65
Figura 22 - Cortadora de precisão, CPT-25, TECLAGO. ....	66
Figura 23- Máquina polítriz metalográfica de 2 velocidades e 2 pratos PL02ED, TECLAGO. ....	67
Figura 24 – Amostras após o preparo metalográfico.....	68
Figura 25 - Microdurômetro Vickers, Modelo DTHMVS-1000, Marca: DGD. ....	68
Figura 26 - Microscópio óptico de luz refletida (Modelo: AxioVert.A1/Marca:ZEISS. ....	70
Figura 27- Amostra monolítica após a primeira etapa de forjamento .....	73
Figura 28 - Microdureza das amostras monolíticas que passaram pelo recozimento em 400°C. ....	74
Figura 29 - Microdureza das amostras monolíticas que passaram pelo recozimento em 500°C. ....	74
Figura 30 - Amostra A204001 monolítica com 20 ciclos de forjamento, que passou pela temperatura de recozimento de 400°C por 1 hora, após ataque químico (500x). ....	79
Figura 31 - (a) Amostra AG204001 com reforço de nanoplaças de grafeno (0,35% em massa) com 20 ciclos de forjamento, que passou pela temperatura de recozimento de 400°C, após ataque químico (500x), (b) Amostra AG204002 com reforço de nanoplaças de grafeno (1,17% massa) com 20 ciclos de forjamento, que passou pela temperatura de recozimento de 400°C, após ataque químico (1000x). ....	80
Figura 32 – Região da amostra monolítica analisada por EDS, amostra A204001 – monolítica, com 20 ciclos de forjamento que passou pela temperatura de recozimento de 400°C, sendo classificada como amostra 1.....	81
Figura 33 – Espectros obtidos por EDS da região analisada conforme indicado na Figura 32.82	
Figura 34 - Região da amostra com reforço analisada por EDS, amostra	

AG204003 – com reforço de grafeno, com 20 ciclos de forjamento que passou pela temperatura de recozimento de 400°C, sendo classificada como amostra 3. ....	83
Figura 35 - Espectros obtidos por EDS da região analisada conforme indicado na Figura 34. ....	83
Figura 36 - MEV amostra A204001 (a) – monolítica com 20 ciclos de forjamento, que passou pela temperatura de recozimento de 400°C sendo classificada como amostra 1 e A204002 (b) - monolítica com 20 ciclos de forjamento, que passou pela temperatura de recozimento de 400°C sendo classificada como amostra 2. ....	84
Figura 37 - MEV amostra A204003 – monolítica com 20 ciclos de forjamento, que passou pela temperatura de recozimento de 400°C, sendo classificada como amostra 3. ....	85
Figura 38 - MEV amostra AG204001 (indicação das camadas em destaque) – amostra com reforço de grafeno (0,35% em massa) com 20 ciclos de forjamento, que passou pela temperatura de recozimento de 400°C, sendo classificada como amostra 1. ...	86
Figura 39 - MEV amostra AG204002 (indicação das camadas em destaque) – amostra com reforço de grafeno (1,17% em massa) com 20 ciclos de forjamento, que passou pela temperatura de recozimento de 400°C, sendo classificada como amostra 2. ...	87
Figura 40 - MEV Amostra AG204003 (indicando regiões com aglomerados de grafeno) - amostra com reforço de grafeno (1,75% em massa) com 20 ciclos de forjamento, que passou pela temperatura de recozimento de 400°C, sendo classificada como amostra 3. ....	88
Figura 41- MEV Amostra AG204003 (indicando regiões com grafeno mal dispersos na matriz) - amostra com reforço de grafeno (1,75% em massa) com 20 ciclos de forjamento, que passou pela temperatura de recozimento de 400°C, sendo classificada como amostra 3. ....	88
Figura 42 - MEV Larga faixa não aderida região central da amostra AG204003 - com reforço de grafeno (1,75% em massa) com 20 ciclos de forjamento, que passou pela temperatura de recozimento de 400°C, sendo classificada como amostra 3. ....	89
Figura 43 - Análise fractográfica da amostra AG204003 - amostra com reforço de grafeno (1,75% em massa) com 20 ciclos de forjamento, que passou pela temperatura de recozimento de 400°C, sendo classificada como amostra 3. ....	90

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Algumas propriedades do Alumínio.....	22
Tabela 2 - Comparação das propriedades físicas dos metais mais utilizados nas indústrias atualmente .....	28
Tabela 3 - Resumo das principais técnicas de obtenção de grafeno, com as principais características, vantagens e desvantagens dos materiais obtidos.....	40
Tabela 4 - Valores de $K_y$ , constante pré exponencial da equação de Hall-Petch. ....	48
Tabela 5 - Composição química do alumínio AA1100.. <b>Erro! Indicador não definido.</b>	
Tabela 6 – Espessuras antes e após AFF .....	72
Tabela 7 – Informações das amostras com grafeno .....	77

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

*Al-MMNCs - Nanocompósitos de Alumínio*

*EDS - Energy Dispersive Spectroscopy*

*GO - Óxido de Grafeno*

*LABMAT - Laboratório de Materiais*

*MEV - Microscópio Eletrônico de Varredura*

*MMCs - Compósitos de Matriz Metálica*

*NaOH - Hidróxido de Sódio*

*NTC - Nanotubos de Carbono*

*rGO - Óxido de Grafeno Reduzido*

*SiC - Carbetto de Silício*

*SPD - Severe Plastic Deformation*

*xGnP - Nanoplacas de Grafeno*

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
<b>2.</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>20</b>
2.1	OBJETIVO GERAL .....	20
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	20
<b>3.</b>	<b>DESENVOLVIMENTO</b> .....	<b>21</b>
3.1	MATERIAIS METÁLICOS .....	21
3.1.1	<b>O Alumínio</b> .....	<b>22</b>
3.1.2	<b>O alumínio e suas ligas</b> .....	<b>25</b>
3.1.3	<b>Características químicas e físicas do alumínio</b> .....	<b>27</b>
3.2	MATERIAIS NANOCOMPÓSITOS MULTIFUNCIONAIS.....	28
3.2.1	<b>Nanocompósitos de matriz de alumínio</b> .....	<b>29</b>
3.3	MATERIAIS DE CARBONO .....	32
3.3.1	<b>Grafeno</b> .....	<b>34</b>
3.3.1.1	<i>Métodos de síntese do grafeno</i> .....	37
3.3.1.2	<i>Processo de fabricação dos MMNCs</i> .....	41
3.4	DEFORMAÇÃO PLÁSTICA SEVERA.....	43
3.5	FORJAMENTO POR DOBRAS ACUMULATIVAS.....	49
3.5.1	INFLUÊNCIA DO AFF NAS PROPRIEDADES MICROESTRUTURAIS, MECÂNICAS E NA FABRICAÇÃO DE NANOCOMPÓSITO .....	50
3.6	ENCRUAMENTO .....	52
3.7	DEFORMAÇÃO HETEROGÊNEA NA MICROESTRUTURA.....	53
3.8	RECUPERAÇÃO E RECRISTALIZAÇÃO .....	55
3.9	FENÔMENO DE RECUPERAÇÃO .....	55
3.10	FENÔMENO DE RECRISTALIZAÇÃO .....	56
<b>4.</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>57</b>
4.1	MATERIAIS E EQUIPAMENTOS.....	57
4.2	CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE A PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	59
4.3	PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS MONOLÍTICAS.....	59
	.....	<b>61</b>
4.4	PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS COM REFORÇO .....	61
	.....	<b>65</b>
4.5	PROCEDIMENTO METALOGRAFICO .....	66

4.6 PROPRIEDADE MECÂNICA – MICRODUREZA VICKERS .....	68
4.7 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	69
4.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	70
4.9 ANÁLISE QUÍMICA DAS AMOSTRAS.....	71
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>72</b>
5.1 ASPECTOS GERAIS .....	72
5.2 EVOLUÇÃO DA MICRODUREZA VICKERS EM FUNÇÃO DA DEFORMAÇÃO PARA AS AMOSTRAS MONOLÍTICAS – 400/500°C.....	73
.....	<b>74</b>
5.3 RELAÇÃO ENTRE MICRODUREZA VICKERS E PERCENTUAL DE REFORÇO ADICIONADO EM UMA MATRIZ DE ALUMÍNIO COM NANOPLACAS DE GRAFENO.....	76
5.4 MICROSCOPIA ÓPTICA .....	79
5.5 ANÁLISE QUÍMICA DAS AMOSTRAS MONOLÍTICAS.....	81
5.6 ANÁLISE QUÍMICA DAS AMOSTRAS COM REFORÇO .....	82
5.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA POR VARREDURA (MEV) .....	84
5.8 LIGAÇÃO DAS CAMADAS .....	85
<b>88</b>	
<b>6. CONCLUSÃO .....</b>	<b>92</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>94</b>
<b>APÊNDICE A – FICHA TÉCNICA XGNP® GRAPHENE NANOPLETELETS – GRADE H .....</b>	<b>99</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Segundo a ASTM D3878, um material compósito pode ser definido como uma mistura física de dois ou mais materiais, insolúveis um no outro, combinados para formar um novo material de engenharia com propriedades diferentes aos componentes puros. Geralmente, os compósitos consistem em duas fases, sendo a primeira a matriz contínua, que possui uma maior fração volumétrica na mistura, e a segunda fase, chamada de fase dispersa.

Já no que diz respeito a nanotecnologia, esta é uma área de estudo multidisciplinar que se dedica à pesquisa e desenvolvimento de materiais em escala nanométrica, abrangendo dimensões que variam de 1 a 100 nm. Essa ciência busca explorar as propriedades singulares que surgem nessa escala, conferindo aos produtos da nanotecnologia alterações notáveis em suas características (ISO et al, 2006).

Dentre os diversos campos de estudo relacionados à nanotecnologia, um interesse crescente tem sido direcionado aos nanocompósitos. Esses materiais são classificados de forma prática como uma nova classe de materiais compósitos, nos quais pelo menos uma das suas dimensões possui escala nanométrica (THOSTENSON et al, 2005). Essa abordagem tem despertado a curiosidade e a atenção dos pesquisadores, uma vez que a incorporação de nanomateriais em matrizes oferece a possibilidade de obter propriedades e desempenhos aprimorados.

Os nanocompósitos de matriz metálica são reconhecidos por sua excelente resistência mecânica, alta tenacidade, rigidez aprimorada e capacidade de resistir a temperaturas extremas. Essas propriedades tornam os nanocompósitos de matriz metálica ideais para aplicações em áreas como engenharia estrutural, dispositivos eletrônicos, indústria aeroespacial e indústria automotiva (Li et al, 2018).

Sabirov (2013) destaca a fabricação de nanocompósitos com matriz de alumínio reforçado com grafeno como uma área de grande interesse e aplicação na indústria. O alumínio e suas ligas têm despertado considerável atenção devido à sua combinação única de propriedades, como alta resistência em relação ao seu peso específico, boa estabilidade química e facilidade de processamento. A adição de grafeno como reforço proporciona melhorias significativas nas características metalúrgicas do compósito, atendendo aos requisitos exigidos em várias indústrias, pois quando o grafeno é utilizado como reforço em matrizes metálicas, ele confere

propriedades mecânicas superiores aos metais comuns, proporcionando um aumento significativo na resistência e nas propriedades estruturais do compósito. A combinação desses materiais oferece uma oportunidade para o desenvolvimento de produtos com desempenho superior e maior eficiência em aplicações industriais.

O grafeno é uma forma alotrópica do carbono, possui uma estrutura hibridizada  $sp^2$  e uma espessura de apenas um átomo. Devido à capacidade única do carbono de se unir em diferentes formas geométricas, conhecidas como alotropia, diferentes substâncias podem ser formadas. A incorporação do grafeno nas matrizes metálicas abre novas perspectivas para o desenvolvimento de materiais com desempenho aprimorado em diversas aplicações industriais (Randviir et al, 2014).

Diversas técnicas de processamento têm sido desenvolvidas para incorporar o reforço de grafeno em matrizes metálicas. Entre essas técnicas, a deformação plástica severa tem se destacado como um método eficaz para fortalecer a matriz. Dentre os processos de deformação plástica severa, podemos mencionar alguns que foram desenvolvidos visando obter uma granulação ultrafina.

A extrusão por canal angular (Chen, 2018), a torção de alta pressão (Sundeev, 2017), a colagem por pressão cumulativa (Amirkhanlou, 2015), a colagem cumulativa de rolos (Ji, 2017) e o forjamento multidirecional (Zhang, 2017) são exemplos dessas técnicas. Esses processos permitem uma distribuição homogênea do grafeno na matriz metálica, resultando em nanocompósitos com propriedades mecânicas aprimoradas e maior estabilidade estrutural.

O forjamento por dobras acumulativas, apresentado por Khodabakhshi (2018), emerge como um método inovador de deformação plástica severa que tem despertado grande interesse. Sua relevância reside na capacidade de produzir estruturas metálicas em camadas, proporcionando vantagens significativas, tais como simplicidade e baixo custo. O princípio fundamental desse processo é a aplicação de dobras repetitivas, que estabelecem a conexão entre as camadas.

Durante esse processo, agentes de reforço são distribuídos entre as camadas, e em seguida, são pressionados e conformados mecanicamente. Como resultado desse método, obtém-se um número elevado de camadas, um material com grãos refinados e uma dispersão homogênea das nanopartículas de reforço entre as camadas (Khodabakhshi, 2018). Essa abordagem promissora demonstra potencial para impulsionar avanços na engenharia de materiais, abrindo caminho para a

produção de estruturas metálicas com propriedades aprimoradas e aplicações diversas.

Durante o processo de fabricação de nanocompósitos de matriz metálica reforçada com grafeno, podem surgir alguns desafios que afetam as propriedades mecânicas do material. Um dos problemas é a formação de fases indesejáveis, como o carbeto de alumínio, quando o grafeno é incorporado na matriz de alumínio. Essas fases podem comprometer a qualidade do compósito e afetar sua resistência. Esse fenômeno ocorre devido a defeitos na morfologia do grafeno, envolvidas no processo e à energia mecânica aplicada, que pode promover a interação entre os componentes devido à geração de energia livre (BARTOLUCCI et al, 2011).

Além disso, outra questão a ser considerada é a tendência de aglomeração dos materiais à base de carbono, como o grafeno. Essa aglomeração dificulta a dispersão homogênea dos agentes de reforço na matriz metálica. A presença de aglomerados pode comprometer as propriedades finais do nanocompósito, prejudicando a eficácia do reforço e reduzindo as melhorias desejadas nas propriedades mecânicas.

Esses desafios na fabricação dos nanocompósitos de matriz metálica reforçada com grafeno evidenciam a importância de desenvolver estratégias eficazes para superar os problemas de formação de fases indesejáveis e aglomeração dos materiais à base de carbono.

Diante do exposto, este estudo visou investigar o impacto do forjamento por dobras acumulativas no desenvolvimento de novos materiais de alumínio e grafeno. Através da análise detalhada dos efeitos da deformação, do número de ciclos, da temperatura de recozimento e da adição de reforço, buscou-se compreender como esses fatores influenciam as propriedades mecânicas dos materiais resultantes.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O presente estudo teve como objetivo investigar o método de forjamento por dobras acumulativas, que utiliza a deformação plástica severa, com o intuito de avaliar o efeito da adição de nanoplacas de grafeno na matriz de alumínio.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar o forjamento de dobras acumulativas para a fabricação de amostras monolíticas e nanocompósitos de alumínio e grafeno;
- Estudar o efeito da concentração de grafeno inserido na matriz metálica, bem como sua influência na microdureza;
- Estudar o efeito da temperatura de recozimento nas propriedades mecânicas das amostras.

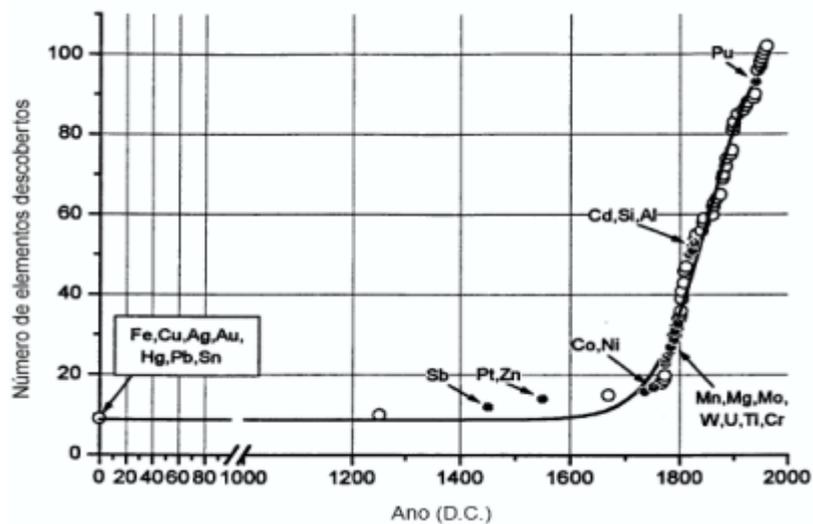
### 3. DESENVOLVIMENTO

#### 3.1 MATERIAIS METÁLICOS

A utilização de materiais metálicos em combinações de dois ou mais elementos metálicos é amplamente difundido. Estes exibem um número considerável de elétrons livres que proporcionam notáveis características condutoras. Além disso, os metais possuem características mecânicas únicas, sendo resistentes e ao mesmo tempo capazes de se deformar. Essas propriedades especiais tornam os metais extremamente úteis em várias aplicações do dia a dia.

Entre os elementos presentes na tabela periódica, aproximadamente 76% exibem características típicas de materiais metálicos (PADILHA, 2000). Embora alguns deles, como ferro, ouro e cobre, sejam conhecidos há milênios, a maioria desses elementos foram descobertos ao longo dos últimos dois séculos. É notável que, mesmo sendo relativamente recentes, esses elementos encontraram um lugar significativo na vida cotidiana moderna, assim como no caso do alumínio e suas ligas.

Figura 1 - Gráfico esquemático da descoberta de novos materiais.



Fonte: Padilha, 2000.

O uso extensivo de materiais metálicos no dia a dia do ser humano contemporâneo confere um elevado grau de importância ao estudo desses materiais, devido ao seu impacto no desenvolvimento de diversas áreas do conhecimento e tecnologia. Esses materiais são apresentados em uma ampla gama de aplicações,

desde itens cotidianos simples, como talheres de mesa, até setores de alta complexidade, como a indústria aeroespacial.

### 3.1.1 O Alumínio

O alumínio é o elemento metálico mais abundante na crosta terrestre, e apesar disso é o metal mais novo a ser utilizado em escala industrial (PADILHA, 2000).

Ao longo dos anos, diversos estudos têm sido realizados com o objetivo de aprimorar as propriedades mecânicas e físicas do alumínio, desde o momento em que passou a ser utilizado em larga escala na indústria. O interesse em relação a esse material advém de sua notável característica de leveza, com uma densidade de aproximadamente 2700 kg/m<sup>3</sup>. Além disso, sua estrutura cristalina é classificada como CFC (Cúbica de Faces Centradas). O alumínio demonstra alta ductilidade e possui grande resistência à corrosão. Além disso, exhibe propriedades satisfatórias como bons condutores elétricos e térmicos, bem como facilidade de usinagem. (ROBERTS, 2000).

As propriedades intrínsecas do alumínio conferem a ele uma vasta gama de aplicações, o que o torna um dos metais mais amplamente utilizados em todo o mundo. Um resumo das principais características físicas do alumínio puro é apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 - Algumas propriedades do Alumínio

Propriedades Físicas	Alumínio	Unidades
Densidade	2,71	g/cm <sup>3</sup> (20 °C)
Temperatura de Fusão	660	°C
Módulo de Elasticidade	69000	MPa
Coefficiente de Expansão Linear	23 x 10 <sup>-6</sup>	m/°C
Condutibilidade Térmica	0,56	cal/cm °C (25 °C)
Condutibilidade Elétrica	62	(IACS)%

Fonte: Metals Handbook Vol. 2

O alumínio comercial puro apresenta uma baixa resistência à tração que é um dos principais fatores limitantes em termos de aplicações desenvolvidas. No entanto, é possível contornar essa limitação e melhorar as propriedades do alumínio e de suas

ligas por meio de técnicas eficientes, tais como tratamento térmico, fundição, trabalho a frio, refinamento de grãos e adição de reforços. Por meio dessas técnicas, é possível alcançar altos níveis de resistência à tração, alcançando patamares próximos a 500-600 MPa (ABAL, 2008).

Sua natureza leve e resistente permite que o alumínio demonstre um desempenho excelente e propriedades específicas superiores na maioria das suas aplicações. Além disso, os produtos que utilizam o alumínio adquirem uma vantagem competitiva devido aos diversos atributos que este metal incorpora. Esses atributos podem ser observados nos seguintes aspectos:

**Leveza:** A propriedade fundamental do alumínio e suas ligas é a sua baixa densidade, o que torna esse material essencial para a indústria de transporte. Essa característica resulta em menor consumo de combustível, redução do desgaste, aumento da eficiência e maior capacidade de carga. No setor de alimentos, a leveza do alumínio proporciona funcionalidade e praticidade às embalagens, graças à sua resistência específica em relação a outros materiais.

**Condução elevada de energia:** O alumínio demonstra uma excelente capacidade de transmissão de energia, tanto elétrica quanto térmica. Um condutor elétrico feito de alumínio é capaz de conduzir corrente elétrica em níveis comparáveis aos de um condutor de cobre, mesmo sendo aproximadamente três vezes mais leve, o que proporciona uma relação custo-benefício favorável. Por essa razão, o setor de fios e cabos elétricos, especialmente os de alta tensão, faz amplo uso do alumínio. Além disso, o alumínio oferece um ambiente favorável para aquecimento e resfriamento, assim trocadores e dissipadores de calor fabricados em alumínio são amplamente empregados em diversas indústrias, como a alimentícia, automobilística, química, aeronáutica e petrolífera, entre outras.

**Alta relação/ resistência peso:** A elevada relação entre resistência e peso é um atributo de grande importância para a indústria automotiva e de transportes, conferindo um desempenho excepcional a qualquer parte de equipamento de transporte que consuma energia para se movimentar.

**Maleabilidade e ductilidade:** A notável maleabilidade e ductilidade do alumínio permitem que a indústria o utilize de diversas maneiras. Suas propriedades mecânicas facilitam sua conformação e viabilizam a construção de formas adequadas aos mais variados projetos. Essa característica única do alumínio oferece flexibilidade

aos processos de fabricação e possibilita a criação de produtos personalizados que atendem às necessidades específicas de cada aplicação.

**Resistência à corrosão:** O alumínio possui uma característica de autoproteção natural, que é somente comprometida quando sua superfície é exposta a condições agressivas. Essa propriedade confere facilidade na conservação e manutenção de estruturas, como portas, janelas e revestimentos utilizados na construção civil, além de equipamentos, peças e estruturas de veículos de todos os tamanhos. Nas embalagens, a resistência à corrosão é um fator decisivo tanto em termos de estabilidade quanto de barreira à infecção. Essa característica do alumínio assegura a integridade dos produtos embalados, mantendo-os protegidos de agentes corrosivos e garantindo a qualidade e a segurança dos mesmos.

**Resistência e dureza:** O alumínio, além de exibir um alto grau de maleabilidade, pode ser submetido a processos que aumentam sua robustez natural. Essa propriedade pode ser aprimorada, permitindo seu emprego em estruturas que exigem um excelente desempenho mecânico. Dessa forma, o alumínio oferece a vantagem de combinar flexibilidade e resistência, tornando-se uma opção viável para aplicações em que é necessária uma combinação ideal dessas características. A sua capacidade de ser moldado e fortalecido conforme as necessidades específicas do projeto conferem ao alumínio uma notável versatilidade e adaptabilidade, tornando-o um material amplamente utilizado em diversas áreas da indústria e da engenharia.

**Infinitamente reciclável:** Uma das características do alumínio é sua notável capacidade de reciclabilidade. Mesmo após muitos anos de uso, o alumínio pode ser reaproveitado, permitindo a recuperação de uma parte significativa do investimento inicial e proporcionando economia de energia, como já é amplamente conhecido no caso das latas de alumínio. Além disso, a reciclagem do alumínio traz benefícios ambientais substanciais, tais como a redução de resíduos e preservação de matérias-primas, garantindo a sustentabilidade e conservação dos recursos naturais. Essa característica torna o alumínio um material altamente valorizado e preferido nas indústrias que buscam minimizar seu impacto ambiental e promover uma economia circular (ABAL, 2008).

### 3.1.2 O alumínio e suas ligas

Comumente, os metais puros apresentam propriedades mecânicas limitadas o que restringe consideravelmente seu campo de aplicação. No entanto, o alumínio se destaca devido à sua capacidade de formar ligas com a maioria dos elementos. Essas ligas de alumínio surgem da combinação do alumínio com outros elementos de liga, conferindo-lhes propriedades mecânicas superiores e ampliando significativamente seu espectro de aplicações. Essa capacidade do alumínio de se unir a outros elementos por meio de ligas é fundamental para aprimorar suas características e torná-lo um material versátil e adaptável a uma ampla gama de necessidades industriais e tecnológicas (ABAL, 2008).

As ligas de alumínio são classificadas em duas categorias, de acordo com o processo de fabricação. A primeira categoria é conhecida como "ligas trabalháveis", que engloba as ligas utilizadas para conformação mecânica. Essas ligas são empregadas em processos como laminação, extrusão, laminação de vergalhões, fundição contínua de chapas e fundição contínua de vergalhões. A segunda categoria é denominada "ligas para fundações", composta por ligas destinadas à fabricação de peças fundidas (FERNANDES et al, 2012). As ligas trabalháveis são classificadas em diferentes grupos, considerando suas composições químicas e características específicas. Essa classificação auxilia na seleção adequada do tipo de liga de alumínio a ser utilizado em diferentes aplicações industriais, levando em conta as propriedades desejadas e os processos de fabricação envolvidos.

**Série 1xxx:** Compreende ligas de alumínio com um teor mínimo de 99% de alumínio, onde os principais solutos são o ferro (Fe) e o silício (Si). Essas ligas são amplamente utilizadas em aplicações que exigem alta capacidade de conformação e requisitos específicos de propriedades mecânicas.

**Série 2xxx:** Por sua vez, a série 2xxx é composta por ligas tratáveis termicamente e endurecidas por precipitação, tendo o cobre (Cu) como seu principal elemento de liga, podendo também conter magnésio (Mg) em alguns casos. Essas ligas encontram extensa aplicação na indústria aeronáutica, devido às suas características de resistência e leveza, que são essenciais para as demandas exigentes desse setor.

**Série 3xxx:** Consiste em ligas de alumínio em que o manganês (Mn) é o principal elemento de liga. Essas ligas apresentam conformabilidade e resistência à

corrosão semelhante às do alumínio comercialmente puro, possuindo resistência mecânica moderada e boa ductilidade. Essas ligas não são tratáveis termicamente.

**Série 4xxx:** Engloba ligas de alumínio-silício (Al-Si), que apresentam propriedades mecânicas semelhantes às ligas da série 3xxx.

**Série 5xxx:** É composta pelas ligas mais resistentes, tendo o magnésio (Mg) como principal elemento de liga. Essas ligas não são tratáveis termicamente e possuem alta resistência à corrosão, além de serem facilmente soldáveis.

**Série 6xxx:** As ligas da série 6xxx são tratáveis termicamente e endurecíveis por precipitação, sendo o magnésio (Mg) e o silício (Si) os principais elementos de liga. Elas são amplamente utilizadas no processo de extrusão.

**Série 7xxx:** Engloba ligas com adição de zinco (Zn), magnésio (Mg) e cobre (Cu), alcançando resistência à tração acima de 600 MPa. Essas ligas são tratáveis termicamente e endurecíveis por precipitação.

**Série 8xxx:** Consiste em ligas com adição de silício (Si), ferro (Fe) e manganês (Mn), que não se enquadram nas séries anteriores. Elas são muito utilizadas na produção de folhas, especialmente no segmento de embalagens. A classificação em série facilita a identificação e seleção das ligas de alumínio mais adaptadas para diferentes aplicações industriais, considerando suas propriedades e comportamentos específicos durante processos de conformação, tratamento térmico e endurecimento.

Além das principais categorias mencionadas anteriormente, existem subcategorias adicionais relacionadas ao tratamento térmico, que classificam as ligas como "tratáveis termicamente" ou "não-tratáveis termicamente". As ligas tratáveis termicamente são aquelas que podem ser endurecidas por precipitação, ou seja, ganham resistência mecânica por meio da precipitação controlada de partículas de fases secundárias através de tratamento térmico. Essa segunda fase atua como obstáculos à movimentação das discordâncias, causando aumento da dureza e resistência mecânica das ligas. Por outro lado, as ligas não tratáveis termicamente são aquelas que podem ser endurecidas por deformação. Nesse caso, o aumento das propriedades mecânicas ocorre principalmente pelo meio do encruamento combinado com o endurecimento por solução sólida de elementos em matriz (SCALCO, 2017).

As têmperas das ligas de alumínio são definidas com base na aplicação de deformação plástica a frio ou a quente, no tratamento térmico ou na combinação de ambos. As ligas da série 7XXX são compostas principalmente por alumínio com

adição de Zinco (Al-Zn) e Magnésio (Al-Mg), conhecidas como "endurecíveis por precipitação". Nestas ligas, assim como nas ligas das séries 2XXX e 6XXX, as propriedades mecânicas são atingidas por meio de um tratamento térmico que promove a precipitação de partículas de fases secundárias. Essas partículas são responsáveis pelo aumento da dureza e resistência mecânica da liga. Esse fenômeno é conhecido como "envelhecimento".

As ligas de alumínio pertencentes às séries 1XXX, 3XXX e 5XXX são classificadas como ligas "endurecíveis por deformação", uma vez que sua modificação nas propriedades mecânicas é determinada exclusivamente por meio do processo de encruamento e recozimento. Nessas ligas, a melhoria das características mecânicas é alcançada através da aplicação de deformação plástica seguida do tratamento térmico de recozimento, que permite o alívio das tensões. (AMERICAN SOCIETY FOR METALS, 1993).

### 3.1.3 Características químicas e físicas do alumínio

O alumínio é amplamente reconhecido como um dos materiais mais versáteis utilizados na engenharia, arquitetura e indústria devido à sua excepcional combinação de propriedades. Algumas das principais características do alumínio são as seguintes:

**Ponto de fusão:** O alumínio apresenta um ponto de fusão relativamente baixo, de aproximadamente 660°C, em comparação com o aço, cujo ponto de fusão é da ordem de 1570°C.

**Peso específico:** O alumínio é conhecido por sua leveza. Possui um peso específico de cerca de 2,70 g/cm<sup>3</sup> o que corresponde a aproximadamente 35% do peso do aço e 30% do peso do cobre. Essa característica torna o alumínio uma opção atraente quando se busca reduzir o peso total de estruturas e componentes.

**Condutibilidade térmica:** O alumínio possui uma excelente condutibilidade térmica, sendo cerca de 4,5 vezes maior que a do aço. Isso significa que o alumínio é capaz de transferir calor de forma eficiente, permitindo seu uso em aplicações onde a dissipação de calor é essencial, como em trocadores de calor e radiadores.

**Refletividade:** O alumínio apresenta uma alta refletividade, acima de 80%, essa propriedade permite que o alumínio seja amplamente utilizado em luminárias e superfícies refletoras, garantindo uma melhor eficiência energética e aproveitamento da iluminação.

Tabela 2 - Comparação das propriedades físicas dos metais mais utilizados nas indústrias atualmente

<b>Propriedades físicas típicas</b>	<b>Alumínio</b>	<b>Aço</b>	<b>Cobre</b>
<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	2,70	7,86	8,96
<b>Temperatura de fusão (°C)</b>	660	1500	1083
<b>Módulo de elasticidade (MPa)</b>	70000	205000	110000
<b>Coefficiente de dilatação térmica (µm/m °C);</b>	23.10 <sup>-6</sup>	11,7.10 <sup>-6</sup>	16,5.10 <sup>-6</sup>
<b>Condutibilidade térmica a 25°C (Cal/cm/°C)</b>	0,53	0,12	0,94
<b>Condutibilidade elétrica (%IACS)</b>	61	14,5	100

Fonte: ABAL, 2008.

### 3.2 MATERIAIS NANOCOMPÓSITOS MULTIFUNCIONAIS

Um compósito é um material multifásico que resulta da combinação de dois ou mais componentes com características distintas. A sinergia entre esses componentes confere ao material resultante novas propriedades significativas. Um compósito apresenta não apenas as propriedades inerentes de cada constituinte individual, mas também propriedades intermediárias resultantes da formação de uma região interfacial. A configuração de um material compósito é caracterizada pela transferência de carga para os componentes de maior resistência, denominados reforços, os quais geralmente estão dispersos em uma matriz de menor resistência que os envolve. Mesmo após o processamento, tanto a forma quanto às características químicas desses componentes (matriz e reforços) permanece distintas, evidenciando uma interface claramente definida (FERRANTE, 2002).

Quando pelo menos um dos componentes de um compósito está na escala nanométrica, esse material é denominado nanocompósito (ZARBIN, 2007). O considerável crescimento na aplicação de materiais nanocompósitos em diversas áreas tem sido amplamente influenciado pelos requisitos de multifuncionalidade, resultando em um novo conceito denominado materiais nanocompósitos multifuncionais. Esses materiais são capazes de aprimorar uma função primária já

presente no material ou de introduzir novas funcionalidades, além de serem capazes de executar múltiplas funções simultaneamente ou em sequência ao longo do tempo (GIBSON, 2010). Torna-se cada vez mais notório que os compósitos nanoestruturados possuem a capacidade de produzir e/ou aprimorar a multifuncionalidade de maneiras além do alcance dos compósitos convencionais. (ANTUNES et al, 2014).

Essa constatação impulsiona a síntese e o estudo das propriedades dos nanocompósitos multifuncionais, tornando-os segmentos promissores no campo das diversas ciências. Essa abordagem gera o surgimento de novas tecnologias e oportunidades de negócios que despertam grande fascínio. Uma considerável parte desses estudos está diretamente direcionada aos materiais empregados em aplicações estruturais, tais como nas indústrias automotiva, aeroespacial e eletroeletrônicos. Recentemente, essas investigações têm se voltado para aplicações biomédicas (YIU et al, 2010).

### **3.2.1 Nanocompósitos de matriz de alumínio**

Diante da demanda por ligas de alumínio com propriedades mecânicas superiores, abrangendo uma ampla faixa de temperaturas, têm sido empreendidos esforços no desenvolvimento de compósitos de matriz metálica. Esses compósitos são projetados para atender às exigências da indústria. Em geral, os compósitos de matriz metálica (MMCs) combinam as propriedades de uma matriz metálica dúctil com uma baixa densidade das cargas e que possuem elevada dureza (MAZAHERY et al, 2011).

Os nanocompósitos de alumínio (Al-MMNCs) têm surgido recentemente como uma classe altamente promissora de materiais para aplicações estruturais nos setores automotivos e aeronáuticos. Grande parte dos estudos relata a incorporação de nanopartículas em proporções inferiores a 5% em massa devido ao fato de apresentarem melhores resultados de microdureza e resistência a tração do que quando são adicionados percentuais superiores, pois devido à dificuldade de dispersão geram a aglomeração e redução das propriedades esperadas (MAZAHERY et al, 2015).

Os Al-MMNCs têm demonstrado propriedades excepcionais, incluindo alta resistência e rigidez específicas em comparação com ligas monolíticas correspondentes (KARBALAEI et al, 2012). Além disso, eles apresentam um aumento considerável na ductilidade em comparação com os compósitos de matriz metálica (MMCs) convencionais. (TJONG, 2007). Os Al-MMNCs também exibem uma melhoria significativa na resistência à fluência e estabilidade térmica em comparação com as ligas de alumínio (CHOI et al, 2011). Além disso, esses nanocompósitos apresentam uma maior resistência à abrasão, superando tanto as ligas sem reforços quanto os MMCs convencionais (NEMATI et al, 2011).

Estudos têm evidenciado os benefícios de se utilizar reforços em escala nanométrica em comparação com partículas em escala micrométrica. SARJJADI realizou uma comparação das propriedades de dois compósitos A356/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, diferindo apenas na escala de tamanho das partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20 µm e 50 nm). Por meio de ensaios de compressão, demonstraram que as nanopartículas são capazes de aumentar consideravelmente a resistência mecânica dos compósitos, mesmo quando adicionadas em pequenas frações na liga (610 MPa para 3% em massa de nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (SAJJADI et al, 2012).

Estudos de MA et al. (1996) mostraram que a adição de 1% (v/v) de nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> em uma matriz de alumínio resultou em valores de limite de escoamento semelhantes aos de uma matriz de alumínio reforçada com 15% (v/v) de micro-SiC (180 MPa).

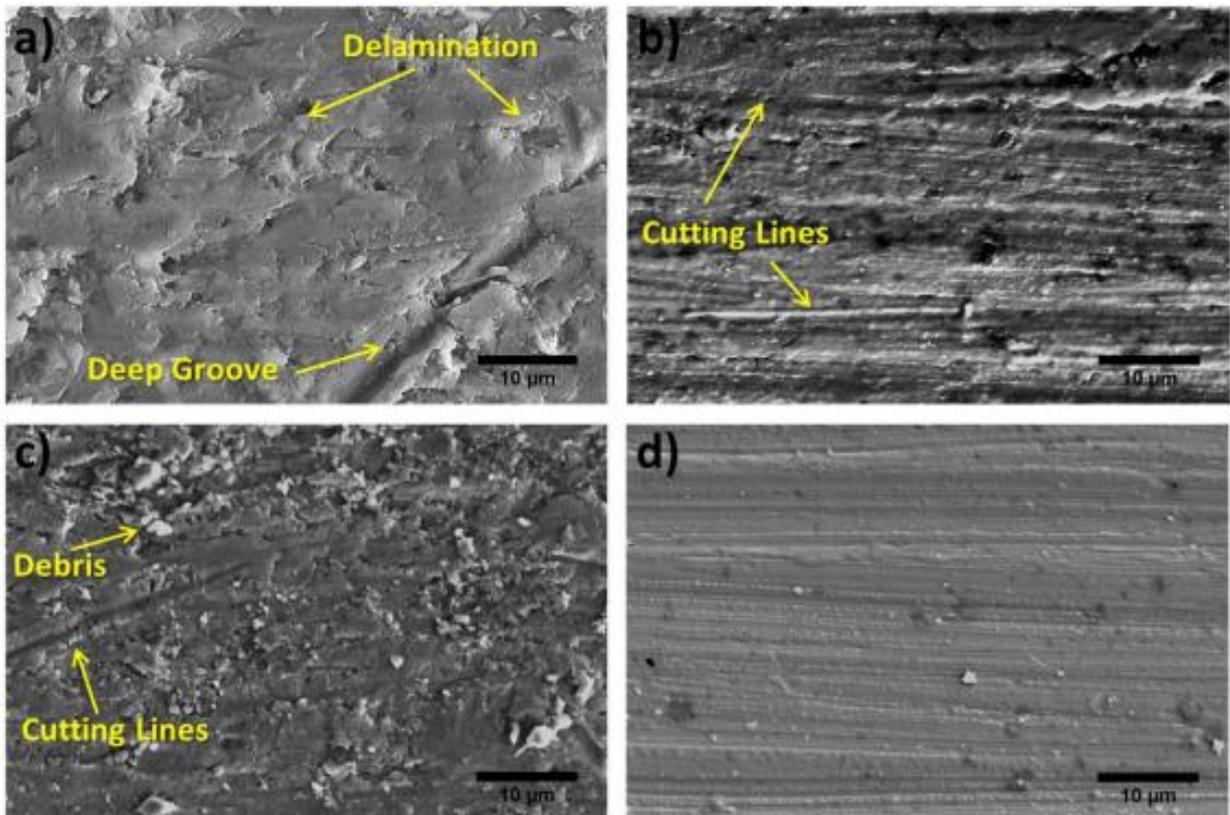
Em análises de EL-KADY E FATHY (2014) foi verificado que, ao adicionar 10% (m/m) de carbetto de silício e aplicar uma deformação de 60%, a tensão de compressão do nanocompósito foi aproximadamente 46% e 15% maior em comparação com os compósitos contendo reforços de 10 µm e 40 µm, respectivamente.

Uma avaliação conduzida por NIETO et al. (2017) verificou a resistência ao desgaste de compósitos da liga AA5083 reforçados com partículas de B<sub>4</sub>C em escala micro-B<sub>4</sub>C, submicro-B<sub>4</sub>C e nano-B<sub>4</sub>C. Foi observado um aumento significativo na resistência ao desgaste por abrasão no compósito Al/nano-B<sub>4</sub>C, enquanto esse aumento não foi observado nos compósitos reforçados com B<sub>4</sub>C em escala submicrométrica e micrométrica.

A Figura 2 apresenta imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga monolítica e dos compósitos Al/micro-B<sub>4</sub>C, Al/submicro-B<sub>4</sub>C e Al/nano-B<sub>4</sub>C,

após os ensaios de desgaste. De acordo com os autores, a maior resistência ao desgaste exibida pelo nanocompósito é atribuída à sua alta dureza, que dificulta a penetração dos abrasivos (NIETO et al, 2017).

Figura 2 - Imagens MEV das amostras após ensaios de desgaste por abrasão com areia, exibindo marcas de desgaste. (a) A liga AA5083 exibe pequenos riscos e poucos detritos; (b) O compósito Al/micro-B4C exibe linhas de corte profundas e alguns detritos; (c) O compósito Al / submicro-B4C exibe uma quantidade significativa de detritos e arranhões; e (d) O compósito Al / nano-B4C exibe ranhuras leves e pouquíssimos detritos.



Fonte: Nieto et al., 2017.

Existe um contínuo esforço para aprimorar as propriedades mecânicas e tribológicas dos nanocompósitos de matriz metálica (MMNCs), além de desenvolver novos sistemas híbridos (matriz/reforço) que atendam às exigências atuais dos setores automotivo e aeronáutico. A otimização dos MMNCs tem sido amplamente investigada, com foco na influência das características físicas, fração volumétrica dos reforços, interface matriz/reforço e grau de dispersão das partículas sobre as propriedades finais dos compósitos (CHEN et al, 2017).

Um exemplo notável é o trabalho realizado por Yao et al. (2017), que produziram uma série de nanocompósitos da liga A6063/SiC, variando a fração volumétrica dos reforços (1%, 5% e 10% em volume de nano-SiC). Conforme a concentração de nanopartículas aumentava de 1% para 10% em volume, o limite de escoamento aumentou de 296-343 MPa para 545-603 MPa, enquanto o alongamento até a fratura diminuiu de 10% para 2,3%. Além disso, no caso do nanocompósito A6063/10% (v/v) nano-SiC, observou-se uma inibição significativa no crescimento de grãos durante o processamento termomecânico do compósito devido às partículas impedirem esse crescimento.

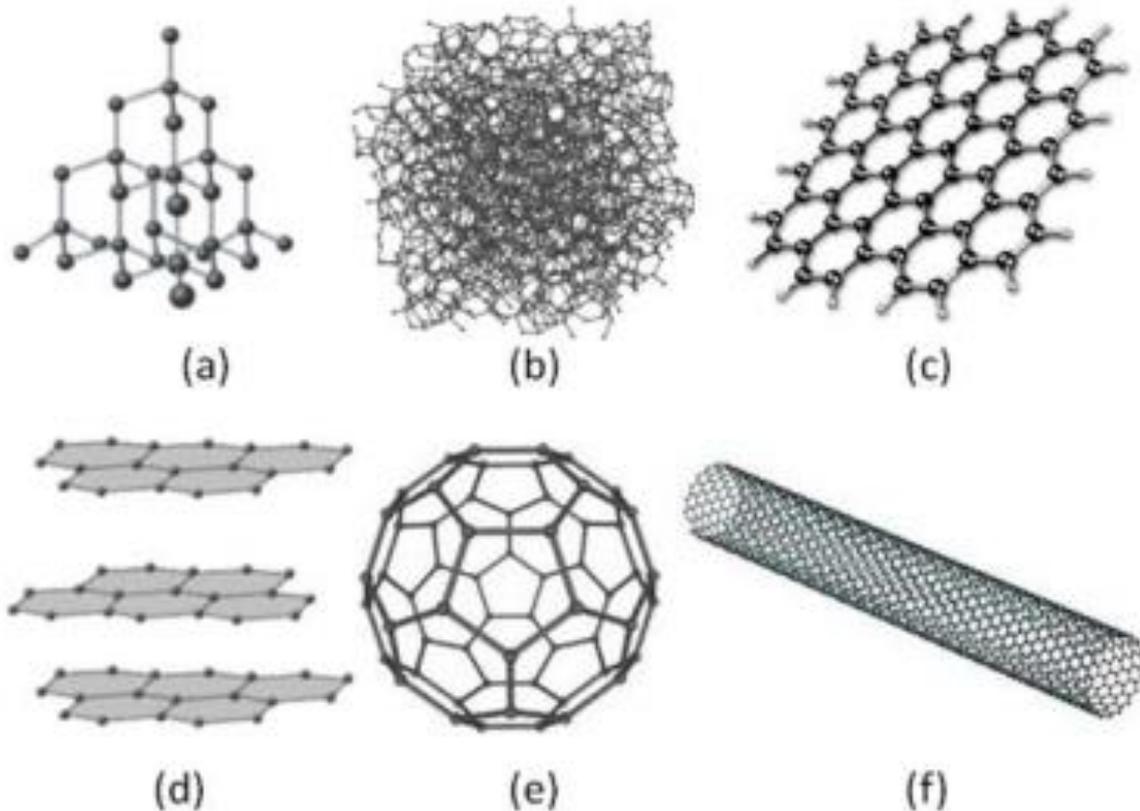
Um estudo conduzido por ISSA ET AL. (2017) demonstrou que a adição de 1% (m/m) de nano-SiO<sub>2</sub> em uma matriz de alumínio resultou em aumentos significativos de dureza e tensão de escoamento em 41,2% e 24,8%, respectivamente, em comparação ao metal sem reforços. Contrariando as expectativas, observou-se que as propriedades mecânicas dos nanocompósitos de matriz metálica (MMNCs) são prejudicadas à medida que a quantidade de SiO<sub>2</sub> aumenta. Os autores atribuíram esse resultado à formação de aglomerados de nanopartículas durante a produção do compósito.

Uma série de estudos tem sido conduzida visando a otimização dos processos de produção de nanocompósitos de matriz metálica (MMNCs) convencionais e paralelamente, têm sido desenvolvidas rotas de produção mais eficientes (AHN et al, 2015).

### 3.3 MATERIAIS DE CARBONO

O carbono é um elemento amplamente disseminado na natureza, com uma presença estimada de cerca de 0,2% em massa. O carbono pode ser encontrado em diferentes formas alotrópicas estáveis, como ilustrado na Figura 3, abrangendo uma variedade de estruturas, incluindo diamante, carbono amorfo, grafite, nanotubos de carbono, fulerenos e grafeno. Essas formas apresentam características e propriedades distintas, conferindo ao carbono um papel significativo e fascinante no campo da engenharia de materiais (DRESSELHAUS et al, 2004).

Figura 3 - Representação esquemática de estruturas de diferentes formas de carbono elementar: (a) diamante; (b) carbono desordenado (amorfo); (c) grafeno; (d) grafite; (e) fulereno-C60 e (f) nanotubo de carbono



Fonte: GEIM, 2007.

No diamante indicado na Figura 3a, os átomos de carbono se unem covalentemente a outros quatro átomos de carbono, formando uma estrutura tetraédrica regular, com uma distância interatômica de 1,54 Å. Essa estrutura exibe hibridização  $sp^3$ . O carbono amorfo indicado na Figura 3b, por sua vez, é uma forma desordenada de carbono, podendo apresentar alguma ordem cristalina em escalas curtas. É caracterizado pela mistura de ligações de carbono do tipo  $sp^3$  e  $sp^2$ , com ligações incompletas (IUPAC, 2006). Historicamente, o termo "carbono amorfo" foi utilizado para descrever materiais carbonosos encontrados na fuligem e no carvão que não poderiam ser classificados como diamante ou grafite.

O grafeno indicado na Figura 3c, é composto por uma camada plana de átomos de carbono densamente compactados, com hibridização  $sp^2$ , e possui uma espessura de apenas um átomo. Sua estrutura cristalina hexagonal, semelhante a favos-de-mel, é altamente ordenada.

O grafite indicado na Figura 3d, possui uma estrutura cristalina formada pelo empilhamento de camadas de grafeno, em que os átomos de carbono estão ligados covalentemente e se distanciam entre si por 1,42 Å. A distância interplanar é de 3,35 Å, e as interações presentes são do tipo van der Waals.

Os fulerenos indicados na Figura 3e, descobertos pela primeira vez em 1985 por Kroto et al. (1985) são moléculas altamente estáveis compostas por átomos de carbono com hibridização  $sp^2$ . A forma mais estável dos fulerenos é o C<sub>60</sub>. A estabilidade dessas estruturas está relacionada à sua simetria, que consiste em um icosaedro regular truncado, com átomos de carbono distribuídos em pentágonos e hexágonos, assemelhando-se a uma bola de futebol (DRESSELHAUS et al, 2008).

Os nanotubos de carbono (NTC) indicados na Figura 3f, descritos inicialmente em 1991, são caracterizados por apresentarem propriedades químicas e físicas excepcionais, resultantes da combinação de sua morfologia, estrutura e tamanho (IIJIMA, S, 1991). Esses nanotubos consistem em folhas de grafeno enroladas de forma cilíndrica e concêntrica, resultando em estruturas com diâmetro nanométrico e comprimento variando de micrômetros a centímetros. Devido à sua alta relação comprimento/diâmetro, os NTCs são considerados modelos de materiais unidimensionais (1D). Sob o ponto de vista estrutural, os NTCs podem ser classificados em duas categorias: nanotubos de carbono de camada única ou simples (*SWCNTs - single-walled carbon nanotubes*), que consistem em uma única folha de grafeno enrolada, e nanotubos de carbono de camadas múltiplas (*MWCNTs - multi-walled carbon nanotubes*), que são compostos por duas ou mais camadas concêntricas de grafeno.

### 3.3.1 Grafeno

O grafeno demonstrado na Figura 4, pode ser definido como um plano atômico isolado do grafite, sendo um conceito que foi teoricamente estabelecido desde a descoberta da cristalografia de raios X. O termo "grafeno" foi utilizado pela primeira vez por Hanns-Peter Boehm em 1962, combinando os nomes "grafite" e o sufixo "-eno". Durante os anos 70, com base em fundamentos matemáticos, acredita-se que cristais estritamente bidimensionais não seriam termodinamicamente estáveis, impossibilitando sua obtenção (MERMIN, 1968).

No entanto, em 2004, o grupo de Andre Geim e Konstantin Novoselov da Universidade de Manchester obteve sucesso ao isolar e caracterizar pela primeira vez monocamadas de grafeno através do processo de "peeling" do grafite (NOVOSELOV et al, 2004). Esse trabalho pioneiro, juntamente com outras contribuições inovadoras relacionadas ao grafeno, levou Geim e Novoselov a receberem o Prêmio Nobel de Física em 2010.

Figura 4 - Estrutura do grafeno

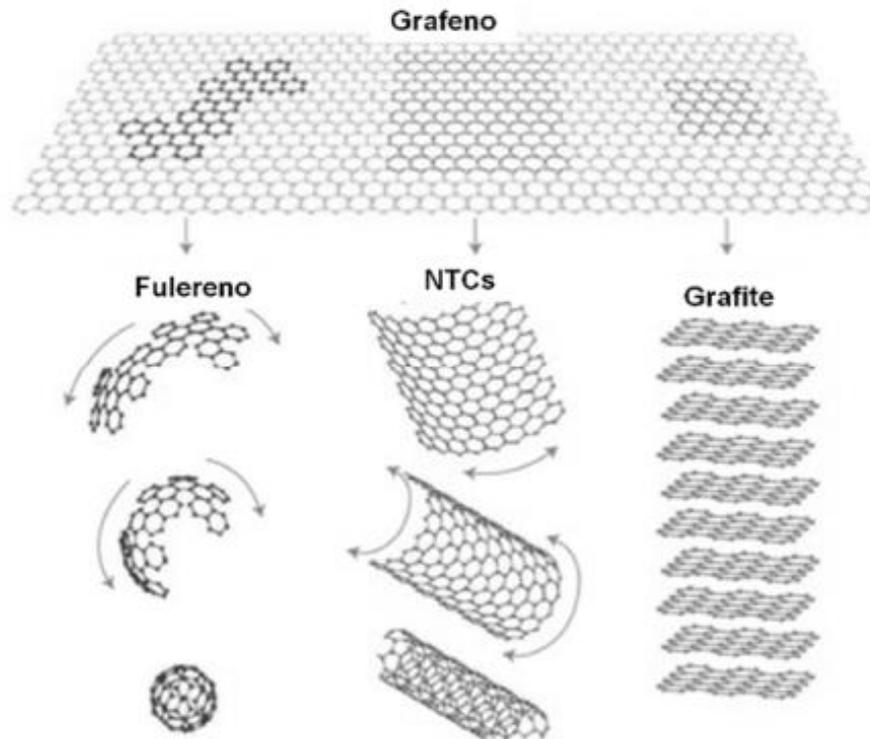


Fonte: GEIM, 2007.

Estruturalmente, o grafeno é composto essencialmente por uma folha bidimensional formada por hexágonos de átomos de carbono com hibridização  $sp^2$ . Nessa estrutura, cada átomo de carbono estabelece três ligações covalentes com os átomos vizinhos (ligações tipo  $\sigma$ ), formando um ângulo de  $120^\circ$ . O quarto orbital  $2p_z$ , perpendicular ao plano do grafeno, contribui para a formação de ligações  $\pi$ .

Os elétrons presentes nesse orbital estão menos fortemente ligados ao átomo de carbono, permitindo sua mobilidade na rede cristalina ou excitação para níveis energéticos superiores. Essa organização estrutural, ilustrada na Figura 5, estabelece o bloco fundamental para a construção de outros alótropos importantes, como o grafite, os fulerenos e os nanotubos de carbono.

Figura 5 - Diversas formas de arranjo de uma folha de grafeno para formar os nanotubos de carbono, o grafite, ou o fullereno.



Fonte: GEIM, 2007.

O grafeno desperta grande interesse devido à sua notável variedade de propriedades únicas e intrigantes. Entre todos os materiais conhecidos, o grafeno se destaca por ser extremamente fino, com a espessura de apenas um átomo e apresenta resistência mecânica que é aproximadamente 100 vezes maior do que o aço, com um módulo de Young de até 1TPa. Além disso, sua resistência à ruptura atinge valores de até 40 N.m<sup>-1</sup>, alcançando o limite teórico. É importante ressaltar que o grafeno é capaz de suportar uma deformação elástica de até 20%, valor superior a qualquer outro cristal conhecido (LEE et al, 2008).

Essas características impressionantes conferem ao grafeno uma densidade de corrente de 250.000 cm<sup>2</sup>.Vs<sup>-1</sup>, seis ordens de grandeza maior do que a do cobre. Além disso, o grafeno apresenta uma condutividade térmica recorde de 5000 Wm<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>, e é impermeável a gases (POP et al, 2013). Destaca-se também sua alta transmitância óptica, com aproximadamente 97% de transparência para uma única folha de grafeno (NAIR et al, 2008). Adicionalmente, o grafeno exibe um efeito Hall quântico anômalo e outras propriedades intrigantes que ainda estão sendo exploradas (Neto et al, 2012).

### 3.3.1.1 *Métodos de síntese do grafeno*

No campo da engenharia de materiais, têm sido desenvolvidos e aprimorados novos métodos de obtenção do grafeno, levando em consideração tanto as aplicações desejadas quanto a qualidade do produto final. Dentre as principais rotas de obtenção do grafeno, destacam-se a esfoliação e clivagem mecânica, a esfoliação por intercalação de pequenas moléculas, a deposição química de vapor (CVD), a redução química do óxido de grafeno obtido por oxidação química do grafite, a síntese orgânica e o un-zipping de nanotubos de carbono.

A esfoliação mecânica é um processo simples no qual folhas de grafite disponíveis comercialmente são separadas mecanicamente de várias maneiras, como no processo original utilizado por Geim e colaboradores (Geim et al, 2009), que envolve o uso de fita adesiva, ou por meio de esfoliação utilizando solventes e ultrassom.

Outra abordagem é a intercalação de moléculas de surfactantes. Embora esses métodos resultem em grafeno altamente cristalino, eles apresentam baixo rendimento. (HERNANDEZ et al, 2008).

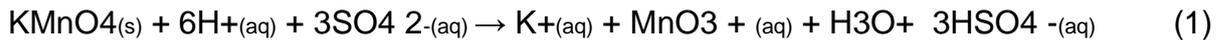
Rotas como a deposição química de vapor e o crescimento epitaxial a partir de carbeto de silício (SiC) geralmente produzem amostras de grafeno com baixa uniformidade e múltiplos domínios. Ambas as rotas produzem quantidades limitadas de grafeno, sendo depositadas em substratos dos quais o grafeno, em alguns casos, não pode ser removido, o que limita sua aplicabilidade em diversas áreas (VARCHON et al, 2007).

Uma forma menos comum de obtenção de grafeno é a síntese química, a partir de um precursor de carbono ou por meio de uma síntese covalente assistida por superfícies (CHEN et al, 2012). Esses métodos oferecem um alto controle sobre a estrutura do grafeno produzido, porém ainda enfrentam desafios, como o tamanho restrito, onde a maior folha de grafeno obtida por via química tem um diâmetro de 3,2 nm. (CHEN et al, 2012).

Uma alternativa a esses procedimentos são os métodos de oxidação química, que, ao contrário dos métodos anteriores, apresentam baixo custo e alta escalabilidade. Na literatura atual, os métodos mais comumente empregados na

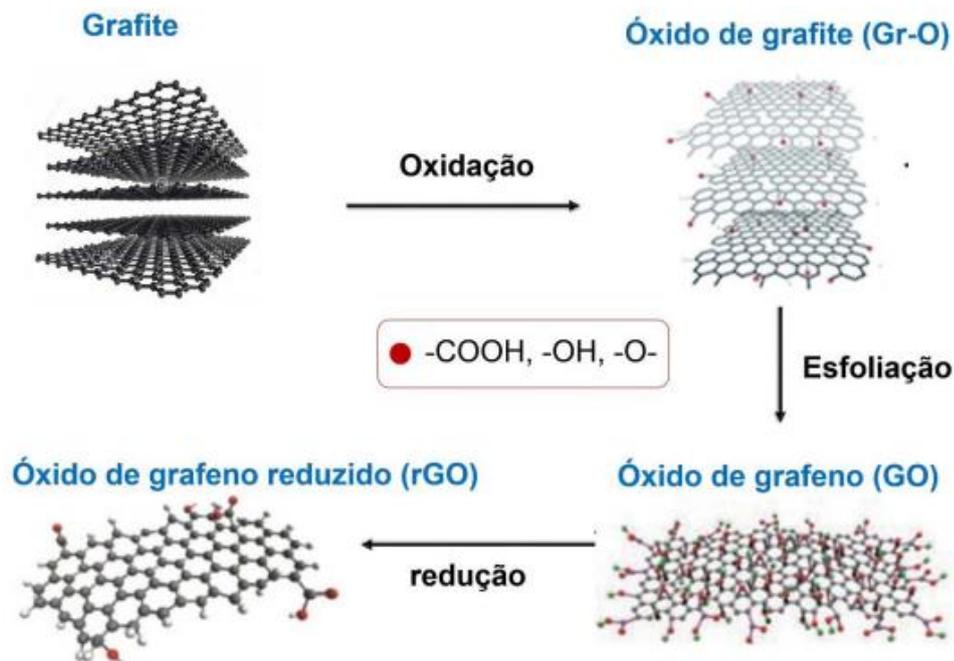
oxidação do grafite para a produção de grafeno baseiam-se no procedimento desenvolvido por Hummers e Offeman.

Esse procedimento envolve a combinação de agentes oxidantes, como  $\text{KMnO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , resultando na formação de um superagente oxidante  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ , conforme ilustrado pelas equações químicas 1 e 2 (DREYER et al, 2010).



Variações dessa metodologia podem incluir a adição de outros oxidantes, como  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KClO}_3$  e  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ , bem como ajustes nas proporções entre os reagentes, presença de agentes intercalantes ou simplesmente variações nas condições de reação. Essas modificações resultam em óxidos de grafite com diferentes graus de oxidação (MEHL et al, 2014).

Figura 6 - Representação esquemática da obtenção do grafeno quimicamente reduzido a partir da oxidação do grafite.



Fonte: Figura adaptada de Zarbin, 2013.

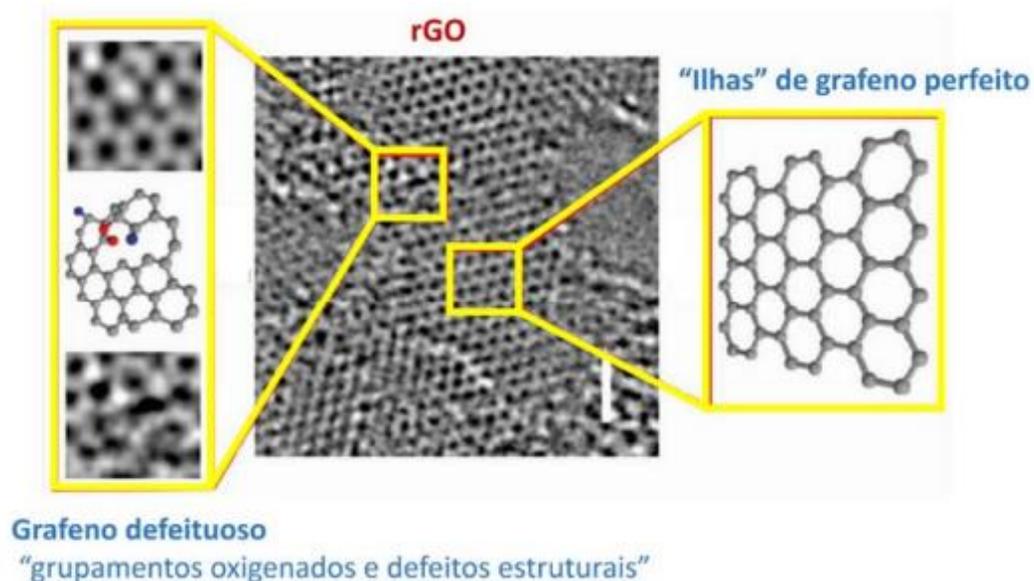
Após a oxidação e esfoliação do grafite, seja por meio de sonicação ou agitação mecânica, é gerado o óxido de grafeno (GO), que, quando reduzido, resulta

no óxido de grafeno reduzido (rGO). A redução do óxido de grafeno pode ser realizada por métodos químicos, utilizando agentes redutores como  $\text{NaBH}_4$  e hidrazina, métodos térmicos ou eletroquímicos (DREYER et al, 2010).

Uma característica do grafeno obtido pelo método de Hummers é a presença de um elevado número de defeitos estruturais. Os principais defeitos encontrados consistem, principalmente, na organização dos átomos de carbono na forma de pentágonos e heptágonos, conhecidos como estruturas do tipo "stone waled" indicado na Figura 7, formando "ilhas" de grafeno perfeito (carbonos ligados hexagonalmente a outros carbonos com hibridização  $\text{sp}^2$ ) cercadas por regiões defeituosas (carbonos ligados a outros carbonos com hibridizações diferentes de  $\text{sp}^2$ ) e na presença residual de grupos oxigenados após a redução. Esses defeitos topológicos, juntamente com vacâncias, impurezas e funcionalizações, podem introduzir mudanças significativas nas propriedades, especialmente eletrônicas, do grafeno.

As principais vantagens desse método são seu baixo custo e alta escalabilidade. Além disso, o material de partida utilizado é o grafite simples, e a técnica pode ser facilmente adaptada para a produção de "grafenos quimicamente modificados". Um exemplo relevante disso é o óxido de grafeno (GO), que tem ganhado destaque no desenvolvimento de materiais compósitos.

Figura 7 - Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução de uma monocamada de rGO mostrando a multiplicidade de domínios na estrutura gráfica.



Fonte: Adaptado da referência Erickson et al, 2010.

A Tabela 3 mostra um resumo das principais técnicas de obtenção de grafeno, com as principais características, vantagens e desvantagens dos materiais obtidos.

Tabela 3 - Resumo das principais técnicas de obtenção de grafeno, com as principais características, vantagens e desvantagens dos materiais obtidos.

Método	Dimensões mais comuns		Vantagens	Desvantagens
	Espessura	Tamanho médio da folha		
<i>CVD</i>	monocamadas e poucas camadas	até cm	alta qualidade e folhas grandes	pouca quantidade
<i>arco elétrico</i>	mono-bi e poucas camadas	100 nm à poucos $\mu\text{m}$	produção de até 10g/h	baixo rendimento e presença de impurezas
<i>crescimento epitaxial em SiC</i>	poucas camadas	até cm	alta pureza e folhas grandes	baixíssimo rendimento
<i>unzipping de NTC</i>	múltiplas camadas	poucos $\mu\text{m}$ (nanofitas)	controle do tamanho ( depende do NTC usado)	alto custo
<i>redução de GO</i>	múltiplas camadas	$\mu\text{m}$	grande quantidade	grafeno com defeitos
<i>esfoliação mecânica</i>	monocamadas e poucas camadas	$\mu\text{m}$ à cm	boa qualidade folhas grandes	baixíssimo rendimento
<i>esfoliação mecânica (sonicação)</i>	monocamadas e poucas camadas	$\mu\text{m}$	baixo custo boa qualidade	difícil separação e baixo rendimento

Fonte: Kim et al, 2010.

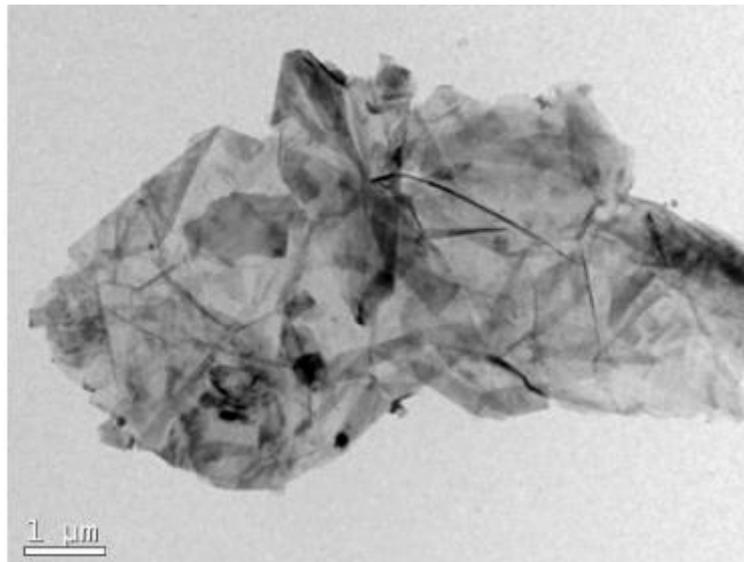
No que se refere à nomenclatura do grafeno, este material é classificado de acordo com o número de camadas presentes. Quando há apenas uma camada, é denominado simplesmente de grafeno. Quando duas camadas estão empilhadas, é chamado de grafeno bicamada, o grafeno de poucas camadas refere-se a estruturas que possuem de aproximadamente 3 a 10 camadas empilhadas. Além disso, temos as nanoplacas de grafeno (xGnP), que são caracterizadas por sua espessura de 1 a 3 nm e dimensões laterais variando entre 100 nm e 100  $\mu\text{m}$  (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO), 2017).

Como citado anteriormente, existem métodos amplamente conhecidos e utilizados para a produção em larga escala de grafeno puro, porém a grande maioria não são viáveis devido aos processos altamente demorados e à baixa quantidade de

inserção da nanocarga. Isso resulta em uma rota de produção extremamente cara. No entanto, uma excelente opção para incorporar o grafeno em compósitos é o uso de nanoplacas de grafeno (xGnP). As nanoplacas de grafeno possuem vantagens econômicas em relação às folhas únicas de grafeno, devido ao menor número de processos e à pureza, ao mesmo tempo que podem alcançar propriedades excepcionais (BOMBAZAR et al, 2017).

Por meio da Figura 8, que corresponde ao estudo realizado por Merlini et al. em 2017, é possível verificar as análises microscópicas do xGnP, onde é possível observar sua estrutura lamelar.

Figura 8 - Micrografia obtida de um Microscópio Eletrônico de Transmissão para o xGnP.



Fonte: Merlini et al., 2017.

### 3.3.1.2 Processo de fabricação dos MMNCs

Os processos de fabricação dos compósitos de nanocompósitos de matriz metálica (MMNCs) podem ser categorizados em duas principais classes: *ex-situ* e *in-situ*. No caso dos processos *ex-situ*, a fase dispersa é produzida separadamente e posteriormente adicionada à matriz. Já nos processos *in-situ*, os reforços são formados durante a produção do compósito por meio de reações controladas.

As rotas de produção *in-situ* estão relacionadas à precipitação de uma segunda fase durante a solidificação da liga metálica ou durante um tratamento

térmico quando a liga está em condição supersaturada. Por outro lado, os processos de fabricação *ex-situ* podem ser diferenciados com base no estado físico da matriz durante o processamento, que pode ser líquido, sólido ou semi-sólido.

As rotas de produção de nanocompósitos de matriz metálica (MMNCs) por meio do estado líquido envolvem principalmente dois processos principais. O primeiro é a infiltração do metal líquido em uma pré-forma de fibras cerâmicas, utilizando-se pressão ou vácuo. O segundo é a adição de fibras cerâmicas descontínuas, *whiskers* ou partículas em um metal líquido sob agitação, conhecido como processo *stir-casting*.

Essas rotas líquidas são atraentes devido à sua relativa simplicidade, à capacidade de produzir componentes próximos de sua forma final e ao potencial de escalabilidade em nível industrial. No entanto, esses processos são complexos devido aos desafios associados à incorporação das cargas e à rejeição dessas cargas pela frente de solidificação (BARADARANI et al, 2013).

Uma alternativa para mitigar esses problemas é a utilização da matriz no estado semi-sólido reofundido. Esse estado semi-sólido reduz a decantação ou flutuação das partículas de reforço e proporciona uma distribuição mais homogênea na matriz metálica (CESCHINI et al, 2007). Além disso, a menor temperatura dos metais no estado semi-sólido, em comparação com o estado líquido fundido, evita reações químicas indesejáveis na interface matriz/reforço e a formação de produtos indesejáveis (CESCHINI et al, 2007).

As rotas de produção de nanocompósitos de matriz metálica (MMNCs) no estado sólido são principalmente baseadas na técnica da Metalurgia do Pó (Powder Metallurgy, PM). Comparada às rotas líquida e semi-sólida, a PM oferece uma série de vantagens significativas. Em primeiro lugar, proporciona uma melhor molhabilidade da carga pela matriz, o que facilita a incorporação eficiente dos reforços na matriz metálica. Além disso, a PM permite a obtenção de uma elevada fração volumétrica de reforços, bem como a produção de sistemas híbridos complexos que seriam inviáveis utilizando as rotas líquida e semi-sólida convencionais. A técnica também possibilita o refino da microestrutura com baixos ou nulos níveis de segregação.

Outra vantagem da PM é que a presença de óxidos e intermetálicos, normalmente indesejáveis em metais fundidos, pode atuar como reforços na matriz metálica, resultando em um endurecimento por dispersão de sólidos. Após o processamento por PM, é comum empregar processos secundários, como extrusão,

laminação ou forjamento, para conferir a forma final ao material compósito (CESCHINI et al, 2003).

Nos últimos anos, têm sido desenvolvidos materiais estruturais nanoestruturados por meio de uma técnica de processamento conhecida como Ensaio de Deformação Plástica Severa (*Severe Plastic Deformation, SPD*) (KORMOUT et al, 2016). Essa técnica permite a obtenção de uma estrutura em nanoescala no material, resultando em propriedades mecânicas aprimoradas. Dentre as técnicas SPD, destaca-se um novo método, o Forjamento por Dobras Acumulativas (AFF), onde uma granulação ultrafina é alcançada e propicia um alto desempenho com relação às propriedades mecânicas do material quando comparada a outras técnicas de SPDs (KHODABAKHSHI, 2018). O método AFF consiste basicamente em uma aplicação de esforço de compressão sobre uma amostra metálica alojada entre duas matrizes, onde posteriormente é realizada uma dobra da amostra e esse passo de compressão e dobragem se repete por consecutivas vezes, até chegar a um elevado número de dobras.

### 3.4 DEFORMAÇÃO PLÁSTICA SEVERA

O processamento por deformação plástica severa (do inglês "*severe plastic deformation*" SPD) é um método de conformação mecânica que envolve a aplicação de uma deformação significativa em todo o volume de uma amostra, sem causar alterações significativas em suas dimensões transversais. Esse processo tem como objetivo principal a criação de estruturas com granulação ultrafina, caracterizada por um tamanho médio de grão inferior a 1 $\mu$ m (micrômetro) (VALIEV et al, 2006). Os processos de deformação plástica severa são caracterizados como aqueles capazes de promover uma deformação plástica intensa em metais e ligas, resultando na formação de materiais nanoestruturados. Esses materiais são distintos devido aos seus tamanhos de grão extremamente reduzidos, variando entre dezenas a centenas de nanômetros. Comumente, eles são classificados como submicrocristalinos e nanocristalinos, sendo os primeiros caracterizados por um tamanho de grão inferior a 500 nm, enquanto os últimos referem-se a materiais com tamanho de grão próximo ou menor que 100 nm. Os materiais com granulação ultrafina obtidos por meio da deformação plástica severa têm despertado um interesse crescente na comunidade científica dedicada à ciência dos materiais (Y. ESTRIN et al, 2013). Esse interesse não

se restringe apenas às suas propriedades físicas e mecânicas distintivas, mas também às vantagens que a técnica de deformação plástica severa oferece em comparação com outras metodologias para obtenção de nanomateriais, como a condensação de vapores metálicos, compactação de pós e moagem de alta energia.

Os métodos de deformação plástica severa superam desafios relacionados à porosidade residual em amostras compactadas e impurezas provenientes da moagem de alta energia. Além disso, esses métodos são adequados para processar amostras com dimensões suficientes para aplicações tecnológicas, o que lhes confere uma vantagem adicional em termos de viabilidade prática.

A história das tecnologias de deformação plástica severa (DPS) tem origem no trabalho pioneiro de P.W. Bridgman (P. W. BRIDGMAN, 1943), nas décadas de 1940, onde foram estabelecidos os fundamentos científicos e técnicos para o processamento de materiais através da aplicação de altas pressões hidrostáticas e deformação por cisalhamento (R. Z. VALIEV et al, 2010). Embora inicialmente tenha despertado pouco interesse na comunidade científica, o ressurgimento dessas técnicas ocorreu no início dos anos 1980, graças ao trabalho de Segal e outros pesquisadores na União Soviética que desenvolveram a técnica de Extrusão em Canal Angular (ECAP), atualmente a mais popular na área de DPS. A compreensão dos motivos por trás das notáveis melhorias nas propriedades dos materiais metálicos submetidos às técnicas de DPS foi possibilitada pelos estudos conduzidos pelo grupo liderado por R. Valiev (R. Z. VALIEV et al, 1991). Esses estudos estabeleceram a relação entre o aumento da resistência mecânica e o refinamento extremo do tamanho de grão alcançado pelos processos de DPS.

No cenário mundial, estamos testemunhando uma transição da produção de materiais nanoestruturados em escala de laboratório para a escala comercial. Essa transição tem despertado o interesse de diversas indústrias, as quais têm se envolvido em atividades de pesquisa e desenvolvimento nessa área. Já é possível encontrar alguns produtos-piloto fabricados a partir de materiais nanoestruturados obtidos por deformação plástica severa (DPS). Por exemplo, peças de titânio e suas ligas têm sido utilizadas em aplicações biomédicas, ligas de alumínio e cobre são empregadas em condutores elétricos, ligas de magnésio têm sido exploradas para armazenamento de hidrogênio, além de microcomponentes eletrônicos e materiais magnéticos nanoestruturados para uso em máquinas elétricas de alta velocidade.

Espera-se um avanço significativo na aplicação industrial das tecnologias de DPS nos próximos anos, à medida que a pesquisa e o desenvolvimento continuam progredindo nesse campo promissor. O potencial de utilização desses materiais nanoestruturados em uma ampla gama de setores industriais é promissor, impulsionando o interesse e o investimento por parte das indústrias no desenvolvimento de processos escaláveis para a produção desses materiais (R. Z. VALIEV et al, 2014).

A deformação plástica está intrinsecamente ligada ao movimento de discordâncias cristalinas, sendo que a resistência necessária para induzir tal deformação aumenta proporcionalmente à densidade desses defeitos, e conseqüentemente à intensidade da deformação. Esse aumento na resistência para iniciar o deslizamento, resultante da deformação plástica do material, é conhecido como endurecimento por deformação ou trabalho a frio (J. G. BYRNE, 1965).

Durante a deformação plástica de um policristal, ocorrem eventos de grande relevância (PADILHA et al, 2005).

- i) Alteração da forma dos grãos;
- ii) Mudança na orientação dos grãos, frequentemente levando à formação de uma textura de deformação com orientação preferencial;
- iii) Aumento da área total dos contornos de grão por unidade de volume;
- iv) Aumento substancial, por várias ordens de grandeza, na quantidade de defeitos pontuais e discordâncias por unidade de volume.

Quando um metal é deformado plasticamente, a maior parte da energia de deformação gerada é dissipada na forma de calor. No entanto, cerca de 1% dessa energia total é armazenada na forma de defeitos cristalinos, especialmente discordâncias. A quantidade de energia armazenada depende do processo de deformação, natureza do metal ou composição da liga, taxa de deformação, tamanho de grão inicial e temperatura de deformação. Essa energia retida no cristal atua como uma força motriz para os processos de recuperação e recristalização.

As propriedades mecânicas, como a dureza e a resistência à tração, apresentam um aumento concomitante com a intensidade do trabalho a frio. Esse comportamento está diretamente relacionado ao aumento da dificuldade de movimentação das discordâncias cristalinas. Como resultado, a ductilidade do

material diminui. O estudo do endurecimento por deformação tem início com a análise das curvas de tensão-deformação verdadeira ( $\sigma_v \times \epsilon_v$ ). Essas curvas são frequentemente descritas por expressões empíricas, como a equação de Hollomon (J. H. HOLLOMON et al, 1946), que é dada por:

$$\sigma_v = K(\epsilon_v)^n (\dot{\epsilon})^m \quad (3)$$

Nessa equação, K é o coeficiente de resistência, n é o expoente de encruamento,  $\dot{\epsilon}$  é a taxa de deformação e m é o expoente de sensibilidade à taxa de deformação.

Para analisar os resultados do ensaio de tração, os valores de  $\sigma_v$  e  $\epsilon_v$  (tensão verdadeira e deformação verdadeira, respectivamente) são plotados em um gráfico de coordenadas logarítmicas. A partir dessa representação, é possível determinar os valores numéricos de K e n para uma taxa específica de deformação.

No contexto da conformabilidade a frio, um valor elevado de K indica que são necessários grandes esforços para a deformação do material. Por outro lado, valores de n próximos de zero indicam que não há endurecimento por deformação durante o ensaio, resultando em uma curva de tensão-deformação plana a partir da tensão de escoamento.

A obtenção de um controle mais preciso do tamanho de grão é de suma importância, uma vez que esse parâmetro exerce influência significativa no comportamento mecânico e físico dos materiais metálicos. De acordo com a relação de Hall-Petch, é possível alcançar melhorias nas propriedades de resistência mecânica mediante a redução do tamanho de grão (ESTRIN et al, 2013).

A relação entre a tensão de escoamento e o tamanho de grão é expressa pela equação de Hall-Petch, que estabelece que a tensão de escoamento é inversamente proporcional à raiz quadrada do tamanho de grão.

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{-1/2} \quad (4)$$

Na equação de Hall-Petch temos que ( $\sigma_y$ ) é a relação entre a tensão de escoamento, (d) é o tamanho de grão, ( $\sigma_0$ ) é a tensão necessária para a propagação

de uma banda de escorregamento através do grão, e ( $k_y$ ) é a resistência que o contorno do grão exerce contra a propagação das bandas de deslizamento.

A resistência do contorno depende da natureza do contorno, podendo ser de baixo ou alto ângulo. A Tabela 4 fornece valores de  $k_y$  para vários materiais, sendo importante destacar que o valor de  $k_y$  representa a eficiência da redução do tamanho de grão em relação ao aumento da tensão de escoamento. Por exemplo, ao comparar  $k_y$  para o alumínio e aço de baixo carbono, observa-se que é necessária uma grande redução no tamanho de grão do alumínio para obter um aumento significativo na tensão de escoamento, enquanto uma redução menor já resulta em incrementos significativos na resistência mecânica para os aços. Essa relação inversa entre tamanho de grão e resistência mecânica é explicada pelo fato de que os contornos de grão atuam como barreiras ao movimento das discordâncias. A equação de Hall-Petch, embora seja empírica, foi confirmada experimentalmente para diversos materiais e em uma ampla faixa de tamanhos de grão. No entanto, dados experimentais demonstraram que essa equação não pode ser estendida a materiais com grãos muito pequenos, classificados como nanocristalinos ( $d < 100$  nm) (M. A. MEYERS et al, 2006).

Uma forma adaptada da equação de Hall-Petch pode ser utilizada para materiais que apresentam uma estrutura com contornos de subgrãos, os quais, embora não sejam completamente impermeáveis às discordâncias, ainda oferecem alguma resistência ao seu movimento. A Equação 5 é uma relação empírica que se assemelha à equação de Hall-Petch.

$$\sigma_y = \sigma_0 + k'_y (d')^{-1/2} \quad (5)$$

Na equação apresentada, o parâmetro  $d'$  representa o tamanho dos subgrãos ou células de discordância, enquanto  $k'_y$  é uma constante que possui um valor menor do que  $k_y$  (geralmente entre 1/2 e 1/5 de  $k_y$ ). É importante ressaltar que as dimensões dos subgrãos são sempre menores do que as dos grãos, o que pode resultar em um endurecimento significativo. No entanto, a descrição de  $k'_y$  evidencia que sua eficácia em termos de impedimento do movimento das discordâncias é também reduzida.

Tabela 4 - Valores de  $K_y$ , constante pré exponencial da equação de Hall-Petch.

Material	$K_y(MN/m)^{3/2}$
Aço baixo carbono	0,307
Molibdênio	0,583
Zinco	1,768
Magnésio	0,403
Cobre	0,403
Alumínio	0,068
Titânio	0,403

Fonte: Adaptada de Humphreys, F.J.; Hatherly, 1996.

Pesquisas recentes em materiais com granulação ultrafina obtida por Deformação Plástica Severa (DPS) têm revelado que tais materiais apresentam valores distintos de  $k_y$  e  $\sigma_0$  em comparação com materiais que possuem tamanho de grão convencional. De maneira geral, observa-se que os valores de  $k_y$  e  $\sigma_0$  são mais elevados para os materiais que passaram por uma deformação severa, e esse aumento é ainda mais pronunciado nos casos em que os materiais contêm átomos em solução sólida (R. Z. VALIEV et al, 2010). Essas descobertas ressaltam a influência significativa da granulação ultrafina e da presença de átomos em solução sólida nas propriedades mecânicas dos materiais submetidos à DPS.

No contexto dos mecanismos de aprimoramento da resistência do alumínio e suas ligas, é evidente que a aplicação da deformação plástica severa é uma alternativa viável para superar a limitação da baixa resistência mecânica desses materiais (SU et al., 2014).

Ao analisarmos as ligas de alumínio, destacamos dois métodos para aumentar sua resistência: o encruamento e a diminuição da granulometria. O encruamento, também conhecido como trabalho a frio, consiste na aplicação de deformação plástica para obter um material com maior resistência. Esse fenômeno está associado à interação das discordâncias, onde, à medida que a deformação aumenta, as discordâncias se multiplicam e sua livre movimentação é dificultada. Isso ocorre devido à diminuição da separação entre as entidades das discordâncias, resultando em um aumento da resistência do material. Por outro lado, a diminuição da

granulometria resulta em uma maior densidade de contornos de grãos, que atuam como barreiras e dificultam a movimentação das discordâncias (CALLISTER JR, 2012).

### 3.5 FORJAMENTO POR DOBRAS ACUMULATIVAS

Dentre as novas abordagens que combinam o processo de fabricação com a deformação plástica severa, destacam-se a união de chapas por laminação (AMIRKHANLOU, 2013) e o forjamento por dobras acumulativas (AFF – do inglês *accumulative fold forging*) (KHODABAKHSHI, 2018). Esses métodos possuem princípios de funcionamento semelhantes, baseando-se na ligação repetitiva das camadas.

No entanto, no caso do forjamento por dobras acumulativas, o número de camadas finais é consideravelmente maior. Comparando as vantagens do forjamento por dobras acumulativas com a união de chapas por laminação, observamos que é um processo mais econômico e simples, que não requer equipamentos especializados ou matrizes de alta precisão.

Nesse processo, o dobramento e empilhamento das folhas resultam em múltiplas camadas com uma redução de espessura em torno de 50% a cada ciclo de dobra, a técnica envolve a aplicação de forças compressivas e cisalhantes ao material, levando a uma deformação plástica intensa e ao refinamento da microestrutura (KHODABAKHSHI, 2018). Esse processo, que tem despertado interesse na comunidade científica e industrial, oferece vantagens significativas em relação a outros métodos de conformação.

Através desse método, é possível fabricar nanocompósitos, pois é viável adicionar agentes de reforço entre as camadas empilhadas e realizar as dobras repetidamente durante o processamento. Além das vantagens mencionadas em relação à união de chapas por laminação, esse novo método permite obter uma dispersão mais homogênea de nanopartículas devido ao elevado número de camadas. Essa estrutura multicamadas também proporciona uma melhor capacidade de dispersão dos agentes de reforço inseridos na matriz de metal, além disso, a estrutura multicamadas proporciona uma capacidade de amortecimento aprimorada, tornando o material adequado para aplicações que requerem absorção de impacto (KHODABAKHSHI, 2017).

### 3.5.1 INFLUÊNCIA DO AFF NAS PROPRIEDADES MICROESTRUTURAIS, MECÂNICAS E NA FABRICAÇÃO DE NANOCOMPÓSITO

A influência do forjamento por dobras acumulativas (AFF) nas propriedades microestruturais dos materiais tem sido amplamente estudada e documentada na literatura científica. Diversas pesquisas têm explorado os efeitos desse processo de deformação plástica severa no refinamento de grão, distribuição de fases e propriedades mecânicas dos materiais.

Estudos têm demonstrado que o AFF promove um refinamento significativo na microestrutura dos materiais. Por meio da aplicação repetitiva de deformação plástica, o tamanho médio de grão é reduzido consideravelmente, levando à formação de uma estrutura com grãos ultrafinos ou nanométricos. Esse refinamento de grão resulta em um aumento na resistência mecânica, uma vez que os limites de grão atuam como barreiras eficientes à movimentação de discordâncias.

Além disso, o AFF tem demonstrado influência na distribuição de fases e na homogeneização de ligas metálicas. Durante o processo de dobra e empilhamento das camadas, ocorre uma redistribuição das fases presentes no material, resultando em uma distribuição mais uniforme. Essa redistribuição promove uma maior interação entre as fases, melhorando a resistência mecânica e a estabilidade da microestrutura.

No que diz respeito às propriedades mecânicas, estudos têm mostrado que o AFF pode levar a um aumento significativo na resistência à tração, dureza e tenacidade dos materiais. O refinamento de grão e a distribuição homogênea de fases contribuem para um aumento na resistência mecânica do material, enquanto a presença de barreiras de grão impede a propagação de trincas, resultando em uma melhoria na tenacidade. Essas propriedades aprimoradas tornam os materiais processados por AFF adequados para aplicações em que a resistência mecânica é crucial.

A compreensão desses efeitos microestruturais promovidos pelo forjamento por dobras acumulativas AFF é essencial para o desenvolvimento de materiais com propriedades otimizadas para diversas aplicações. Ao analisar as propriedades mecânicas, a estrutura cristalina e a distribuição de fases, é possível identificar a influência do processo de deformação plástica severa nas propriedades dos materiais.

Uma das vantagens do AFF é a capacidade de produzir materiais com estruturas multicamadas. Essas camadas são obtidas por meio da repetição de dobras e empilhamento de folhas de material, resultando em um número considerável de interfaces de grãos. Essas interfaces de grãos atuam como barreiras eficientes para a movimentação das discordâncias, o que promove um aumento significativo na resistência mecânica dos materiais processados por AFF.

A influência do processo de AFF na microestrutura pode ser analisada com base nas características do material, como a distribuição de tamanho de grão e a presença de fases segregadas. Estudos têm mostrado que o AFF é capaz de promover um refinamento acentuado no tamanho de grão, levando à formação de grãos ultrafinos ou nanométricos. Essa diminuição no tamanho de grão está diretamente relacionada à deformação plástica severa e à redistribuição de discordâncias no material.

Além disso, o AFF também tem sido estudado em relação à sua influência nas propriedades de ligas metálicas. Em uma pesquisa conduzida por Khodabakhshi et al. (2018), investigou-se o efeito do AFF em uma liga de alumínio. Os resultados revelaram um refinamento considerável do tamanho de grão e uma distribuição mais uniforme das fases presentes na liga. Essas mudanças microestruturais contribuíram para um aumento na resistência mecânica e na tenacidade do material.

Outra área de pesquisa relacionada ao AFF é o desenvolvimento de nanocompósitos. A incorporação de agentes de reforço, como nanopartículas, entre as camadas empilhadas durante o processo de AFF, permite a fabricação de materiais com propriedades aprimoradas. Estudos como o realizado por Khodabakhshi, (2017), têm demonstrado que o AFF possibilita uma dispersão mais homogênea das nanopartículas de reforço na matriz, resultando em um aumento significativo na resistência mecânica e em outras propriedades do material.

Essas pesquisas destacam a importância do AFF como uma técnica promissora para aprimorar as propriedades microestruturais dos materiais. A compreensão dos efeitos do processo nas características dos materiais é fundamental para otimizar sua resistência, tenacidade, rigidez e outras propriedades relevantes. Portanto, o estudo aprofundado da influência do forjamento por dobras acumulativas nas propriedades microestruturais é essencial para impulsionar avanços na engenharia de materiais.

### 3.6 ENCRUAMENTO

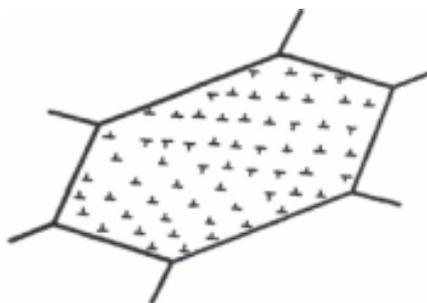
O fenômeno do encruamento, conhecido também como trabalho ou endurecimento a frio, refere-se ao aumento da resistência mecânica de um material metálico por meio de sua deformação plástica a baixas temperaturas, em comparação com a temperatura de fusão absoluta do material ( $T_f$ ). No entanto, esse aumento da resistência mecânica geralmente resulta em uma diminuição da ductilidade do material.

O processo de encruamento provoca um significativo aumento nos limites de escoamento e resistência à tração do material metálico. Isso torna essa técnica extremamente útil para materiais empregados na indústria da construção civil, automotiva e em diversas outras aplicações.

Os materiais metálicos apresentam diferentes comportamentos de deformação, e um dos fatores que influenciam esse comportamento é a energia de defeito de empilhamento (EDE) (ARZAMASOV et al, 1989).

Metais com baixa EDE tendem a apresentar uma distribuição mais homogênea de discordâncias em sua microestrutura, conforme ilustrado na Figura 9. No entanto, essas discordâncias têm menor mobilidade, ou seja, têm mais dificuldade em se aniquilar devido à grande distância entre elas. Isso resulta na dificuldade de ocorrência de fenômenos como escorregamento cruzado (*cross-slip*) e escalagem de discordâncias (*climb*).

Figura 9 - Representação da distribuição homogênea de discordâncias em metais de baixa EDE. São normalmente cúbicos de corpo centrado, c.c.c



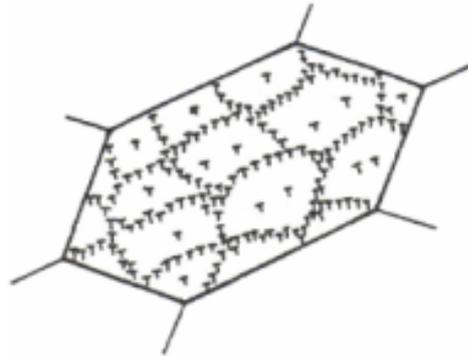
Fonte: Padilha, 2000.

Materiais com alta Energia de Defeito de Empilhamento (EDE) exibem uma distribuição de discordâncias com uma associação significativa entre elas, conforme

ilustrado na Figura 10. Essa associação promove uma maior mobilidade das discordâncias, facilitando sua aniquilação quando possuem sinais opostos.

Conseqüentemente, metais com alta EDE apresentam uma densidade de discordâncias menor em comparação a metais de baixa EDE, quando consideramos um mesmo nível de deformação. Um exemplo de metal de estrutura cristalina cúbica de faces centradas (c.f.c.) com alta EDE é o alumínio, que possui um valor de 163 erg/cm<sup>2</sup>.

Figura 10 - Representação dos metais c.f.c. que apresentam uma distribuição de discordâncias com uma associação muito grande entre elas possibilitando maior mobilidade e facilitando a aniquilação destas.



Fonte: Padilha, 2000.

A adição de elementos à solução sólida provoca modificações na Energia de Defeito de Empilhamento (EDE) original do metal, resultando em alterações na distribuição das discordâncias e, conseqüentemente, nas propriedades do material.

A temperatura em que o processo de encruamento é realizado desempenha um papel crucial nas alterações microestruturais do material. Pequenas variações na temperatura podem causar grandes mudanças na microestrutura. O encruamento realizado em baixas temperaturas tende a reduzir a mobilidade das discordâncias, bem como diminuir a EDE do material (PETERZOW et al,1978). Isso, por sua vez, resulta na diminuição da sua ductilidade.

### 3.7 DEFORMAÇÃO HETEROGÊNEA NA MICROESTRUTURA

Em geral, os materiais não possuem uma estrutura homogênea. No caso específico do alumínio, os processos de deformação plástica resultam em uma

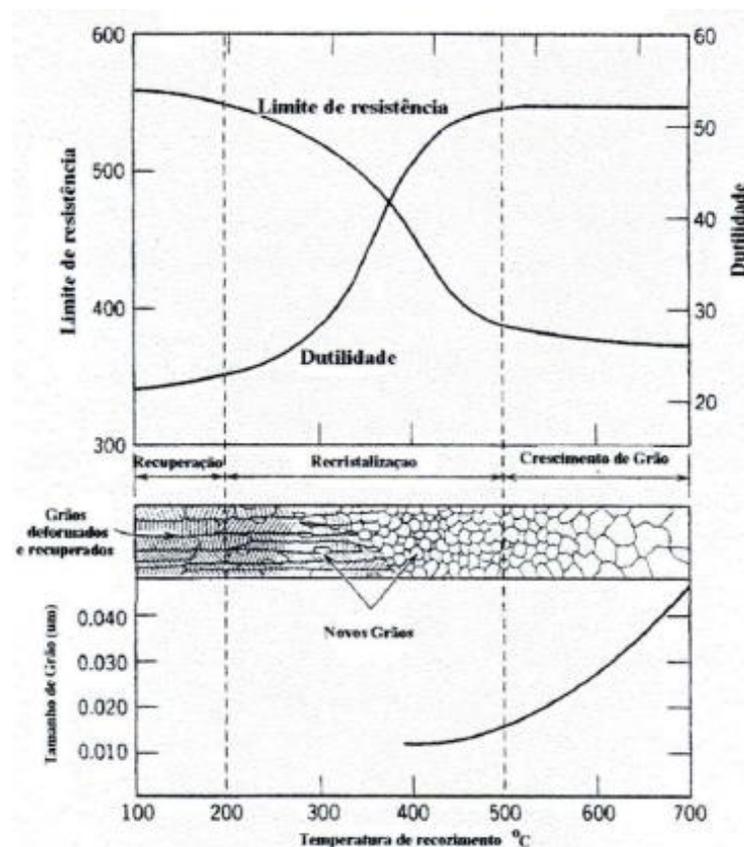
estrutura heterogênea devido aos deslizamentos provenientes de várias origens (PETERZOW et al,1978). Conseqüentemente, a distribuição de defeitos cristalinos em um material encruado é heterogênea, e muitas características dos materiais são atribuídas a essa heterogeneidade.

As regiões que possuem maior concentração de defeitos cristalinos são aquelas que apresentam heterogeneidade durante a sua formação. A partir dessas regiões, surgem os sítios de nucleação, que são potenciais núcleos formados durante a deformação plástica, e posteriormente dão origem aos processos de recristalização.

Em metais que exibem características como a formação de bandas de transição, cisalhamento e maclas mecânicas, a nucleação ocorrerá nas intersecções das heterogeneidades ou em proximidade delas.

A Figura 11 apresenta uma representação esquemática do comportamento das propriedades físicas, como resistência mecânica e ductilidade, do material submetido a processos de trabalho mecânico a frio, seguido por tratamentos térmicos.

Figura 11 - Comportamento das propriedades físicas do material com relação ao processo envolvido



Fonte: Buso et al, 2004.

### 3.8 RECUPERAÇÃO E RECRISTALIZAÇÃO

Os fenômenos de recuperação e recristalização são influenciados pela quantidade de energia acumulada durante os processos de deformação plástica. Portanto, as condições microestruturais do estado encruado são determinantes para o desenvolvimento, crescimento e orientação dos núcleos que darão origem aos grãos durante os processos de recuperação e recristalização (HUMPHREYS et al, 1996).

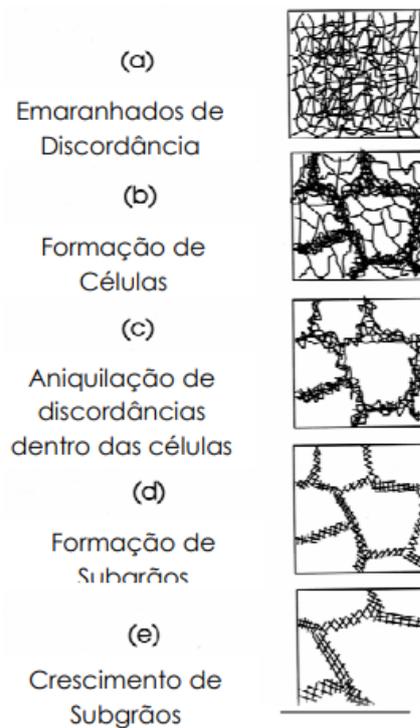
A microestrutura do metal deformado será afetada por diversos fatores, incluindo a pureza do material, sua orientação cristalográfica, temperatura, taxa e extensão da deformação. Todos esses parâmetros desempenham um papel crucial na determinação das transformações microestruturais que ocorrem durante a recuperação e recristalização.

### 3.9 FENÔMENO DE RECUPERAÇÃO

O termo "recuperação" refere-se às alterações nas propriedades do material que ocorrem antes do processo de recristalização. Nesse processo, a temperatura do metal encruado é elevada, o que facilita a difusão atômica e resulta na redução da energia interna de deformação. Isso leva a uma diminuição no número de discordâncias e à formação de configurações de discordâncias com baixa energia de deformação.

As mudanças microestruturais que ocorrem durante a recuperação levam a uma restauração parcial das propriedades iniciais do metal. Propriedades como condutividade elétrica e térmica, características mecânicas e densidade retornam aos estados iniciais que possuíam antes do encruamento (HUMPHREYS et al, 1996). O processo de recuperação envolve várias etapas, que frequentemente ocorrem simultaneamente e podem ser identificadas por meio das diferentes microestruturas observadas. A Figura 12 apresenta uma sequência esquemática dos estágios da recuperação.

Figura 12 - Estágios da recuperação



Fonte: (Humphreys et al, 1996).

### 3.10 FENÔMENO DE RECRISTALIZAÇÃO

A recristalização pode ser definida como o processo pelo qual os defeitos cristalinos são eliminados por meio da migração de contornos de grãos de alto ângulo, visando reduzir a energia armazenada durante a deformação (encruamento). O objetivo da recristalização é restaurar a estrutura cristalina original do material, eliminando as distorções causadas pela deformação plástica. A recristalização ocorre conforme segue: (PADILHA, 1995).

A ocorrência da recristalização requer uma deformação mínima, pois sem ela não haverá energia suficiente para iniciar o processo de recristalização. A temperatura de início da recristalização aumenta à medida que o grau de recristalização aumenta. Quanto maior for o grau de recristalização desejado, mais alta deverá ser a temperatura empregada.

O tempo de recozimento afeta a temperatura necessária para a ocorrência da recristalização. O tamanho final dos grãos recristalizados depende fortemente do grau de deformação aplicado e, em menor medida, da temperatura de recozimento. Quanto maior o grau de deformação e/ou a temperatura de recozimento, menor será o

tamanho final dos grãos, uma vez que uma maior quantidade de energia será fornecida ao material metálico.

O grau de deformação necessário para completar a recristalização dentro do mesmo tempo e temperatura de recozimento aumenta com o tamanho de grão original. Quanto maior o tamanho de grão inicial, maior será a deformação necessária para alcançar a recristalização. O grau de deformação necessário para atingir um determinado nível de endurecimento por deformação (encruamento) aumenta com o aumento da temperatura de deformação. Em outras palavras, para uma dada quantidade de deformação, quanto maior a temperatura de deformação, maior será a temperatura de recristalização resultante e, conseqüentemente, o tamanho final dos grãos.

O aquecimento contínuo após a conclusão da recristalização resulta no crescimento dos grãos. Portanto, é importante controlar adequadamente as condições de tratamento térmico para evitar um crescimento excessivo dos grãos após a recristalização.

## 4. METODOLOGIA

### 4.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

A seguir são apresentados os materiais e equipamentos empregados durante o procedimento:

- Folhas de liga de alumínio A1100, fornecida pela Alcoa, com medidas de (250 mm x 300 mm x 0,2 mm espessura), densidade específica de 2,71 g/cm<sup>3</sup>. A composição química da liga pode ser verificada na Tabela 5.

Tabela 5 - Composição química do alumínio AA1100.

Liga ABNT/ASTM	Al (%)	Si + Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Zn (%)	Outros Cada (%)	Outros Total (%)
1100	99,00 mín.	0,95	0,05 0,20	0,05	0,1	0,05	0,15

Fonte: (Adaptado de Schock metais, 2015).

- Nanoplacas de Grafeno, pelo fabricante XG Sciences de modelo xGnP©GraphaneNanopalets Grade H-5. As partículas das nanoplacas de grau H possuem espessura média de aproximadamente 15 nm e uma área de superfície variando entre 50 e 80 m<sup>2</sup>/g, uma densidade de 2,2 g/cm<sup>3</sup>, contém mais que 99,5% de carbono, com teor de oxigênio que varia com o tamanho da partícula, mas se apresentam em uma faixa menor que 1%, apresenta um módulo de elasticidade de 1000 MPa na direção paralela à superfície e uma resistência à tração de 5 MPa também na direção paralela à superfície (XG SCIENCES, 2015).
- Pasta de diamante de 1 micrômetro, CODEMAQ.
- Prensa hidráulica de 30 toneladas, RP0004, RIBEIRO;
- Forno mufla 1200°C, MAGNUS LTDA;
- Banho ultrassônico modelo S 40 H - 4,25 litros, Elmasonic S. ELMA;
- Micrômetro externo (0-25 mm), STARRETT;
- Paquímetro, com sensibilidade de 0,05mm, DIGIMESS;
- Balança analítica eletrônica, modelo FA2104 N, marca: BIOPRECISA;
- Cortadora de precisão, CPT-25, TECLAGO;
- Disco de corte abrasivo “Cut Off” (Arotec – COR-40);
- Máquina politriz metalográfica de 2 velocidades e 2 pratos PL02ED, TECLAGO;
- Resina acrílica FAST, em pó incolor, CODEMAQ;
- Líquido acrílico autopolimerizável FAST, CODEMAQ;
- Lixa D´ água (#320, #600, #1200 e #2000);
- Soprador térmico Goodyear GY-HG-48200 2000W;
- Panos de polimento;
- Agitador magnético com aquecimento, MOD. LUCA-01/09, LUCADEMA;
- Pipeta graduada, 5 ml, UNIGLAS;
- Pipetador de borracha 3 vias (tipo perâ)- BIOPLAST;
- Microscópio óptico de luz refletida (Modelo: AxioVert.A1/Marca:ZEISS);
- Microdurômetro Vickers, Modelo DTHMVS-1000, Marca: DGD.

## 4.2 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE A PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

A metodologia adotada neste estudo foi fundamentada no método proposto por Khodabakhshi e Gerlick em 2018, visando investigar o efeito do aumento do teor de nanoplacas de grafeno na matriz metálica, sendo que para um aprofundamento maior foram produzidas amostras com e sem reforço para as análises. Outra modificação feita na metodologia foi a variação de temperatura de recozimento para analisar os seus efeitos na microestrutura e propriedades mecânicas do material, para isso, utilizou-se a rota de processamento por forjamento por dobras acumulativas. As amostras foram nomeadas com siglas para serem citadas no decorrer do trabalho, onde a nomeação foi feita da seguinte forma: as amostras monolíticas possuem as suas iniciais começando com a letra A, os dois próximos dígitos numéricos representam a quantidade de ciclos ao qual a amostra foi submetida, os três próximos dígitos numéricos representam a faixa de temperatura ao qual a amostra foi submetida no recozimento e o último dígito representa o número da amostra, sendo assim para exemplificar a amostra que foi nomeada com essa sigla (A104001), seguindo a lógica explicada, por começar com a letra A, representa uma amostra somente de alumínio, ou seja sem reforço, os dois próximos dígitos indicam que a amostra foi submetida a dez ciclos de forjamento, os três dígitos posteriores mostram que a amostra passou por 400°C no processo de recozimento e o último dígito indica que está é a amostra número 1. Uma lógica similar foi utilizada para nomear as amostras com grafeno, porém o que muda é que para diferenciar as amostras que tem grafeno possuem a letra G na sua nomeação logo após a letra A, indicando assim ser uma amostra de alumínio com grafeno, nesse sentido para exemplificar essa nomeação (AG204001), significa que a amostra possui reforço de grafeno por ter a letra G na sua nomeação, também nos mostra que é uma amostra que passou por vinte ciclos, conseguimos extrair da sigla que a amostra passou por 400°C e é a amostra número um.

## 4.3 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS MONOLÍTICAS

O estudo foi conduzido com o material base sendo a folha de alumínio AA1100. A folha foi fornecida na forma de bobina e foram cortadas seis tiras, cada uma medindo (140 x 30 x 0,2) mm. Durante o processo de preparação das amostras, adotou-se um procedimento cuidadoso para otimizar a aderência entre as camadas.

Inicialmente, as tiras passaram por um leve lixamento com lixa #320 para promover uma maior interação entre as superfícies. Em seguida, realizou-se uma minuciosa limpeza em banho ultrassônico, utilizando álcool etílico, durante 15 minutos, a fim de garantir a remoção completa de quaisquer resíduos presentes. Além disso, medidas foram tomadas para evitar qualquer forma de contaminação, incluindo a completa remoção de óleos e sujeiras das superfícies da folha de alumínio.

Após a etapa de limpeza, cada amostra foi dobrada sete vezes e suas espessuras foram medidas utilizando paquímetro e micrômetro digital. Posteriormente, cada uma das amostras foi prensada em uma prensa hidráulica vertical, aplicando-se 30 toneladas em temperatura ambiente, entre placas planas retificadas, limpas e sem o uso de lubrificantes. Uma nova medição das espessuras foi realizada para verificar o percentual de redução, esses dados estão apresentados separadamente no item Resultados e Discussão.

Figura 13 – Prensa hidráulica de 30 toneladas, RP0004 utilizada para a fabricação das amostras.

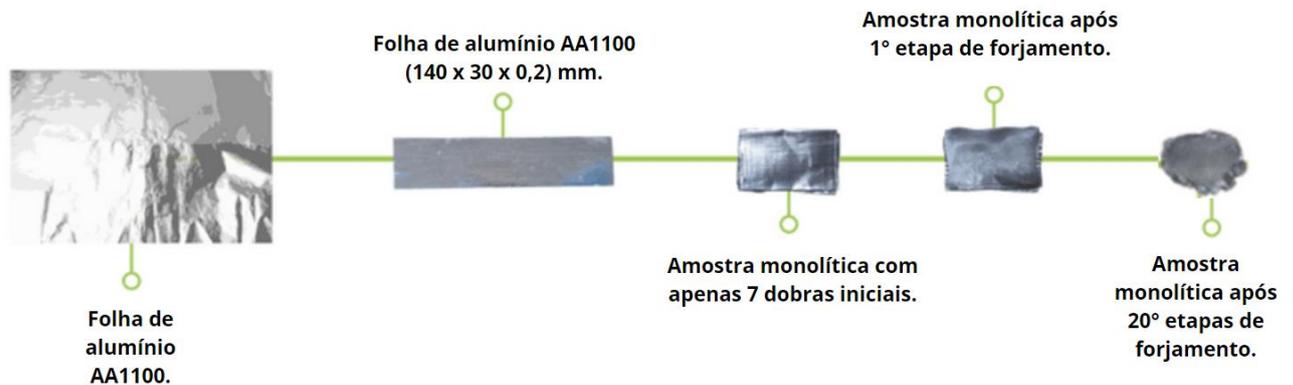


Fonte: Autora

Após a etapa de prensagem, realizou-se um tratamento intermediário de recozimento com o intuito de recristalizar os grãos e restaurar a conformabilidade inicial. Três amostras foram submetidas a um forno mufla a 400°C por aproximadamente 1 hora, enquanto as outras três amostras foram levadas ao forno a 500°C pelo mesmo período. O principal objetivo desse tratamento foi promover uma

reestruturação cristalina do material, resultando em maior ductilidade e facilidade de conformação durante os processos subsequentes. Depois que as amostras foram retiradas do forno, elas foram dobradas ao meio e foram prensadas novamente em 30 toneladas e em seguida adicionadas novamente ao forno, a partir deste ponto, todo o processo mencionado anteriormente foi repetido, no qual as amostras foram dobradas e as camadas anteriores foram duplicadas. Esse processo foi repetido por 20 ciclos. É fundamental ressaltar que a etapa de recristalização desempenha um papel crucial na obtenção de um material mais maleável e resistente, pois elimina as deformações acumuladas e restaura as propriedades mecânicas do alumínio. Um fluxograma dos passos citados anteriormente pode ser verificado na Figura 14.

Figura 14 – Fluxograma de preparação das amostras monolíticas.



Fonte: Autora

#### 4.4 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS COM REFORÇO

No âmbito deste estudo, foram produzidas amostras utilizando grafeno como material de reforço. Para isso, o mesmo material base, a folha de alumínio AA1100, foi utilizado. Foram cortadas seis tiras com as mesmas dimensões, cada uma medindo (140 mm x 30 x 0,2 mm). Com o intuito de promover uma interação eficiente entre as camadas, as tiras passaram por um processo de lixamento suave utilizando lixa #320. Em seguida, as tiras foram submetidas a um banho ultrassônico com álcool etílico por 15 minutos para garantir a limpeza adequada das superfícies. Após a etapa de limpeza, as tiras foram secas e, então, cada uma teve seus quatro cantos levantados e dobrados, formando uma espécie de recipiente. Essa estratégia foi desenvolvida para permitir a adição de uma solução de grafeno em cada recipiente, sem risco de vazamentos.

A solução de reforço de grafeno foi preparada utilizando nanoplaquetas de grafeno com graduação H5, sendo o xGNP® Graphene Nanoplatelets, fornecido pela fabricante XG Sciences. A Figura 15 mostra o material como recebido, onde apresentam uma aparência de grânulos pretos.

Figura 15 - Nanoplaquetas de grafeno como recebido.



Fonte: Autora

As nanoplaquetas foram adicionadas a um frasco erlenmeyer contendo acetona com 99,9% de pureza. A mistura foi agitada em um agitador magnético, sem aquecimento, por um período de 3 horas. Em seguida, a solução foi submetida a uma etapa adicional de agitação em banho ultrassônico, também sem aquecimento, por mais uma hora. Esse processo foi realizado com o objetivo de dispersar as placas de grafeno aglomeradas, garantindo uma distribuição homogênea na solução.

Figura 16 - Solução de nanoplaquetas de grafeno no (a) agitador magnético, (b) no banho ultrassônico.



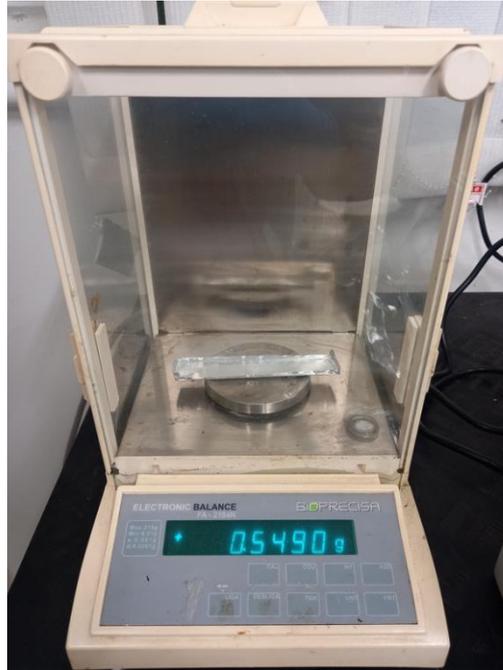
(a)

(b)

Fonte: Autora

O peso inicial de cada recipiente de alumínio foi medido utilizando uma balança de precisão. Os recipientes foram então acomodados em uma bandeja metálica, que foi colocada sobre um agitador magnético com aquecimento.

Figura 17 - Balança analítica eletrônica, modelo FA2104 N, marca: BIOPRECISA.



Fonte: Autora

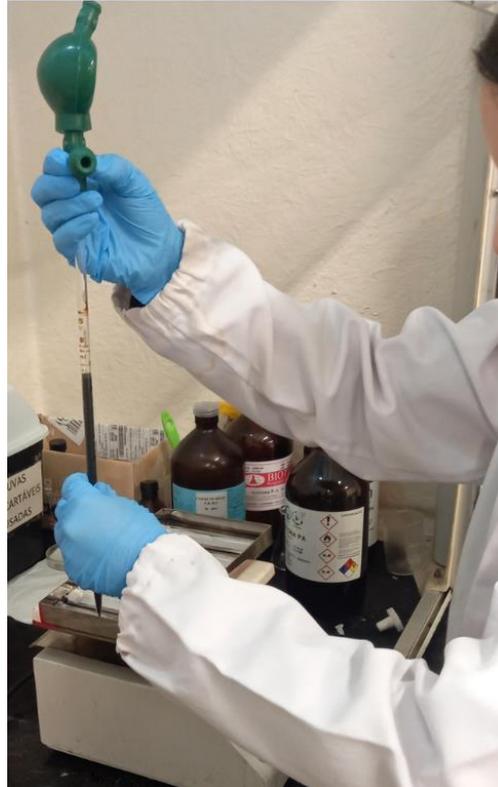
Figura 18 - Recipientes de alumínio na bandeja metálica ao ser aquecida no agitador magnético.



Fonte: Autora

A solução de reforço preparada anteriormente foi adicionada às amostras aquecidas, utilizando uma pipeta graduada e um pipetador, conforme Figura 19. Ao serem despejadas nas amostras aquecidas, a solução evaporava, deixando apenas o grafeno distribuído nas amostras.

Figura 19 – Processo de adição do agente de reforço nas amostras.



Fonte: Autora

Posteriormente, as amostras foram novamente pesadas. Com o objetivo de investigar o efeito da fração de reforço nas amostras, diferentes percentuais de grafeno foram adicionados, sendo esses em 0,35%, 1,17% e 1,75% em massa. Após a adição do grafeno, as abas das tiras de alumínio foram abaixadas e cada amostra foi dobrada sete vezes, mantendo a área onde o grafeno foi adicionado no interior da amostra. A partir desse ponto, os mesmos passos realizados nas amostras monolíticas foram seguidos. As amostras foram submetidas a uma prensagem de 30 toneladas em uma prensa hidráulica e, posteriormente, foram inseridas em um forno mufla.

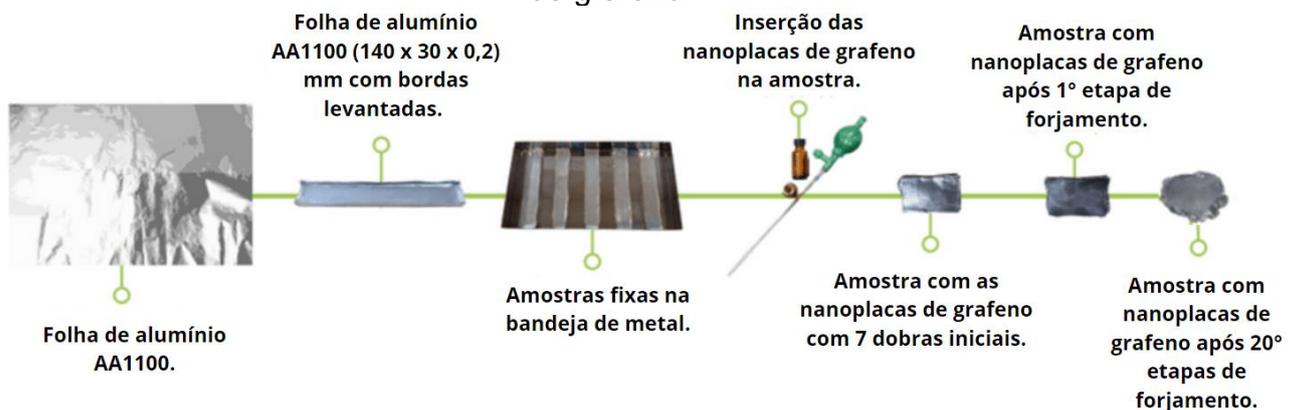
Figura 20 – Direção das primeiras dobras do recipiente de alumínio com o incremento de grafeno.



Fonte: Autora

Uma variação nas temperaturas de tratamento foi seguida, onde algumas amostras foram submetidas a uma temperatura de 400°C por uma hora, enquanto outras foram tratadas a 500°C pelo mesmo período. As amostras também passaram por 20 ciclos, sendo que o agente de reforço foi adicionado apenas entre as camadas da folha de alumínio durante as primeiras sete dobras, antes do primeiro ciclo de forjamento. Um fluxograma de preparação das amostras com reforço pode ser verificado na Figura 21.

Figura 21 – Fluxograma de preparação das amostras com o reforço de nanoplaquetas de grafeno.



Fonte: Autora

#### 4.5 PROCEDIMENTO METALOGRÁFICO

Após o processo de forjamento por dobras acumulativas, as amostras passaram por um procedimento de preparação metalográfica. Inicialmente, as amostras foram submetidas ao processo de embutimento a frio utilizando resina acrílica e catalisador. Em seguida, foram seccionadas perpendicularmente à direção da espessura utilizando uma cortadora de precisão com um disco de corte girando a uma velocidade de 752 rpm. A decisão de embutir as amostras antes do corte foi tomada devido a tentativas anteriores mal-sucedidas, onde algumas amostras foram danificadas durante o corte, impossibilitando a continuação do procedimento. O embutimento proporcionou um suporte adicional às amostras, mantendo-as presas na resina e evitando a perda durante o processo de corte.

Figura 22 - Cortadora de precisão, CPT-25, TECLAGO.



Fonte: Autora

Posteriormente, a seção transversal das amostras foi lixada a úmido utilizando uma politriz metalográfica com refrigeração, operando em uma rotação média de 300 a 600 rpm. O lixamento foi realizado utilizando lixas d'água de carbeto de silício com diferentes granulometrias, seguindo a sequência de #600, #1200 e #2000. A escolha dessa sequência foi feita levando em consideração o fato de que o corte das amostras

ocorreu após o embutimento, eliminando a necessidade de começar o processo de lixamento com lixas de granulometria ainda mais grossas. Iniciar com a lixa de #600 foi suficiente, o que acelerou o processo de lixamento, que é uma etapa que demanda mais tempo na preparação das amostras.

Após o lixamento, foi realizado o polimento das amostras com o objetivo de obter uma superfície livre de riscos e com alta reflexividade. Esse polimento facilita a observação das amostras no microscópio. Utilizou-se uma politriz motorizada, equipada com discos contendo um pano de polimento em sua superfície. Sobre esse pano, aplicou-se pasta de diamante como agente polidor, com granulometria de 3  $\mu\text{m}$  e posteriormente de 1  $\mu\text{m}$ . O processo de polimento foi realizado por aproximadamente 7 minutos em cada granulometria.

Figura 23- Máquina politriz metalográfica de 2 velocidades e 2 pratos PL02ED, TECLAGO.



Fonte: Autora

Para finalizar o procedimento, as amostras foram submetidas a um ataque químico por imersão utilizando uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) com uma concentração de 1%. Esse ataque químico teve como objetivo revelar as características microestruturais das amostras, tornando-as mais visíveis para análise microscópica.

Figura 24 – Amostras após o preparo metalográfico.



Fonte: Autora

#### 4.6 PROPRIEDADE MECÂNICA – MICRODUREZA VICKERS

No contexto do estudo, o ensaio de microdureza Vickers foi conduzido em ambas as amostras monolíticas de alumínio e nos nanocompósitos de alumínio e grafeno, com o objetivo de realizar uma comparação dos valores obtidos entre as amostras de alumínio puro e os nanocompósitos contendo diferentes quantidades de nanoplacas de grafeno. A intenção é analisar a resposta mecânica das amostras por meio de testes de microindentação realizados em um microdurômetro Vickers, utilizando uma carga de 500gf e um tempo de aplicação de 15 segundos.

Figura 25 - Microdurômetro Vickers, Modelo DTHMVS-1000, Marca: DGD.



Fonte: Autora

Para garantir a confiabilidade e validade dos resultados, as medições de microdureza foram realizadas nas seções das superfícies das bordas e regiões centrais das amostras. Com o propósito de avaliar a homogeneidade das propriedades mecânicas, três medições foram obtidas em cada amostra, sendo elas na borda esquerda, no meio e na borda direita, respectivamente.

Visando mitigar possíveis erros de medição decorrentes de heterogeneidades de conformação, as indentações foram efetuadas de maneira regularmente distribuída por toda a amostra. Esse enfoque na distribuição sistemática das indentações tem o objetivo de reduzir a influência de variações locais nas propriedades mecânicas, garantindo uma análise mais precisa e representativa.

Ao realizar esses procedimentos de medição e análise, busca-se obter um entendimento abrangente da dureza das amostras monolíticas de alumínio em comparação com os nanocompósitos de alumínio e grafeno, explorando a influência da adição de nanoplacas de grafeno na resposta mecânica do material.

Essa análise detalhada permitirá uma compreensão mais profunda das propriedades mecânicas dessas amostras e auxiliará no avanço do conhecimento sobre a relação entre a estrutura e as propriedades do material.

#### 4.7 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Com o objetivo de investigar as características microestruturais das amostras, foram conduzidas análises utilizando o microscópio óptico de luz refletida. Essa abordagem permitiu uma observação detalhada das camadas presentes nas amostras que passaram pelo processo de forjamento por dobras acumulativas. O microscópio utilizado oferece ampliação na faixa de 50 até 1000 vezes, garantindo a obtenção de imagens de alta resolução.

Durante o estudo, foram capturadas imagens em diversas regiões das amostras, abrangendo diferentes áreas de interesse. A análise realizada no microscópio óptico de luz refletida revelou informações cruciais sobre a disposição das camadas e a interação entre elas. Através das imagens obtidas, foi possível examinar as características das interfaces entre as camadas, bem como identificar possíveis defeitos ou irregularidades na estrutura das amostras.

Figura 26 - Microscópio óptico de luz refletida (Modelo: AxioVert.A1/Marca:ZEISS).



Fonte: Autora

Ao utilizar essa técnica de análise microestrutural, foi possível obter uma compreensão mais aprofundada das características das amostras de alumínio que passaram pelo processo de forjamento por dobras acumulativas. Essa análise visual, aliada a outras técnicas de caracterização, contribuirá para uma melhor compreensão dos efeitos desse processo na microestrutura e nas propriedades do material.

#### 4.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) desempenha um papel crucial na análise e caracterização das amostras de alumínio e das amostras de alumínio com grafeno, que foram submetidas ao processo de forjamento por dobras acumulativas. Esta técnica proporciona uma visão detalhada e precisa da microestrutura e morfologia desses materiais, permitindo a investigação da distribuição e dispersão do grafeno ao longo das camadas do compósito. As análises no MEV foram feitas em parceria com o Laboratório de Materiais (LABMAT) da UFSC Campus de Florianópolis, onde para o preparo as amostras foram recobertas com ouro.

O MEV possui uma alta resolução que pode ser alcançada durante a observação de amostras, geralmente apresentam valores de resolução na faixa de 2

a 5 nanômetros, enquanto instrumentos de pesquisa avançada são capazes de atingir uma resolução inferior a 1 nanômetro (NAGATANI et al, 1987).

Os elétrons secundários no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) resultam da interação do feixe eletrônico com o material da amostra. Esses elétrons resultantes possuem baixa energia (<50 eV) e são utilizados para formar imagens de alta resolução (3-5 nm). Nas configurações físicas dos MEVs comerciais, apenas os elétrons secundários produzidos próximos à superfície da amostra podem ser detectados.

O contraste na imagem é principalmente determinado pelo relevo da amostra, sendo este o principal modo de formação de imagem no MEV. Os elétrons secundários, que são elétrons de baixa energia gerados pelas interações entre elétrons e átomos da amostra, possuem um livre caminho médio de 2 a 20 nm. Portanto, somente aqueles gerados próximo à superfície têm a possibilidade de serem reemitidos, sendo que mesmo esses são suscetíveis à absorção pela topografia da superfície (DEDAVID et al, 2007).

#### 4.9 ANÁLISE QUÍMICA DAS AMOSTRAS

A análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) foi feita no Laboratório de Materiais (LABMAT) da UFSC Campus Florianópolis, utilizando o recurso do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), pois o EDS desempenha um papel fundamental no campo da caracterização de materiais metálicos dentro do MEV. É considerada uma ferramenta extremamente valiosa devido à sua capacidade de identificar e quantificar a composição elementar de uma amostra.

Por meio da EDS, é possível obter informações sobre os elementos químicos presentes na superfície da amostra, bem como a sua distribuição espacial. Isso é realizado através da detecção dos raios X característicos emitidos pelos elementos quando são excitados pelo feixe eletrônico do MEV.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados os resultados e discussões obtidos a partir das investigações experimentais e teóricas conduzidas neste estudo, juntamente com as comparações realizadas e levando em consideração estudos anteriores na literatura sobre o assunto.

### 5.1 ASPECTOS GERAIS

A Tabela 6 contém as informações das espessuras antes e depois das amostras monolíticas durante os ciclos de forjamento, através desses é possível ver que foram encontrados valores semelhantes entre as amostras, tanto nos primeiros ciclos como nos últimos, sendo que a redução na espessura de todas as amostras analisadas foi superior a 50%.

Tabela 6 – Espessuras antes e após AFF

AMOSTRA	Antes do AFF	Depois do AFF
	Espessura (mm)	Espessura (mm)
A104001	2,289	0,979
A154001	2,217	1,089
A204001	2,102	1,041
A105001	2,301	0,991
A155001	2,234	1,102
A205001	2,204	1,076

Fonte: Autora

Com base na análise visual da Figura 27, é possível observar que a amostra monolítica passou pelo primeiro ciclo de conformação com uma significativa redução de espessura quando submetida a uma força de prensagem de 30 toneladas. Além disso, a amostra exibe uma boa adesão do material, indicando que não houve um aparecimento significativo de trincas.

Figura 27- Amostra monolítica após a primeira etapa de forjamento



Fonte: Autora

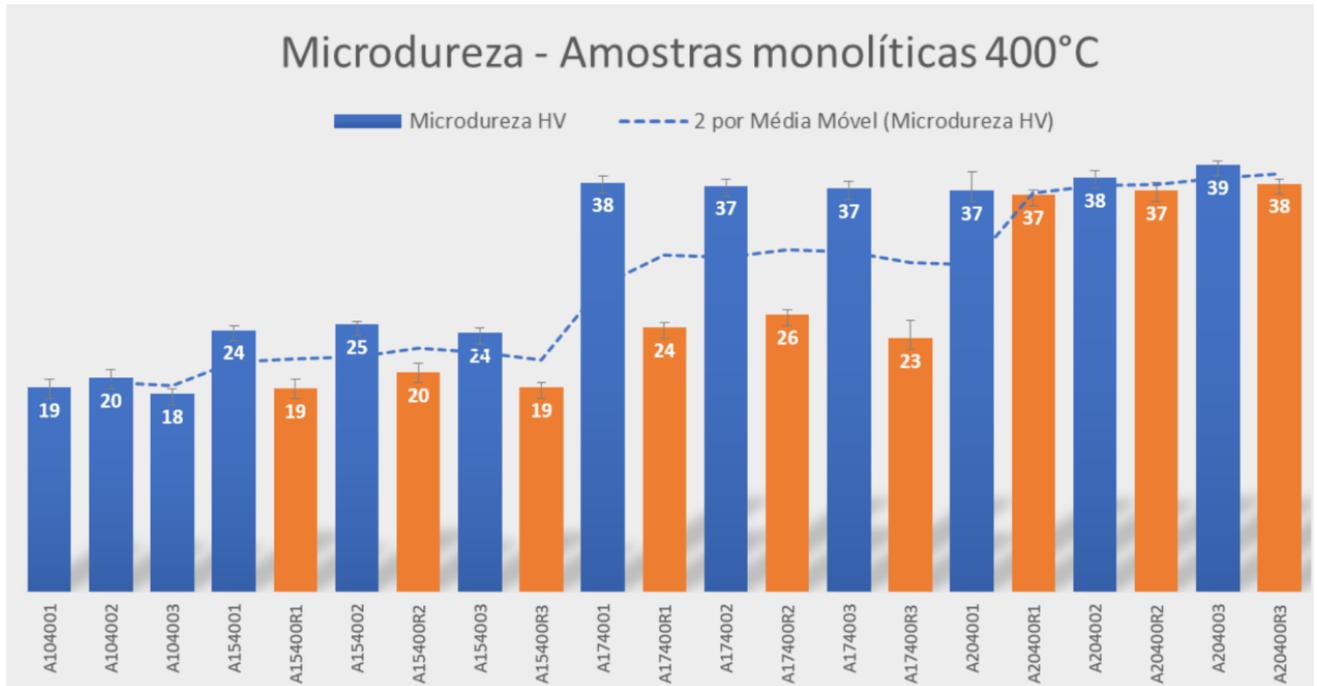
Esses resultados sugerem que a amostra apresentou uma resposta positiva ao processo de forjamento por dobras acumulativas, o que indica uma adequada ductilidade e capacidade de deformação do material. Nessa e nas demais amostras foi possível observar um caldeamento entre as camadas nas amostras, com destaque particular na região central. O caldeamento entre as camadas indica uma boa integração das diferentes regiões da amostra, promovendo uma continuidade estrutural e evitando descontinuidades indesejadas. Essa característica é importante para garantir a uniformidade das propriedades mecânicas e estruturais da amostra após o processo de forjamento por dobras acumulativas.

Portanto, com base na análise visual inicial, é possível afirmar que a amostra apresentou uma boa resposta ao processo de forjamento por dobras acumulativas, com caldeamento entre as camadas e aparentemente sem o aparecimento significativo de trincas. No entanto, análises mais detalhadas e ensaios complementares para obter uma avaliação mais completa das amostras serão apresentadas nessa seção, onde as informações vão oferecer dados quantitativos sobre as mudanças nas propriedades do material após os ciclos de forjamento.

## 5.2 EVOLUÇÃO DA MICRODUREZA VICKERS EM FUNÇÃO DA DEFORMAÇÃO PARA AS AMOSTRAS MONOLÍTICAS – 400/500°C

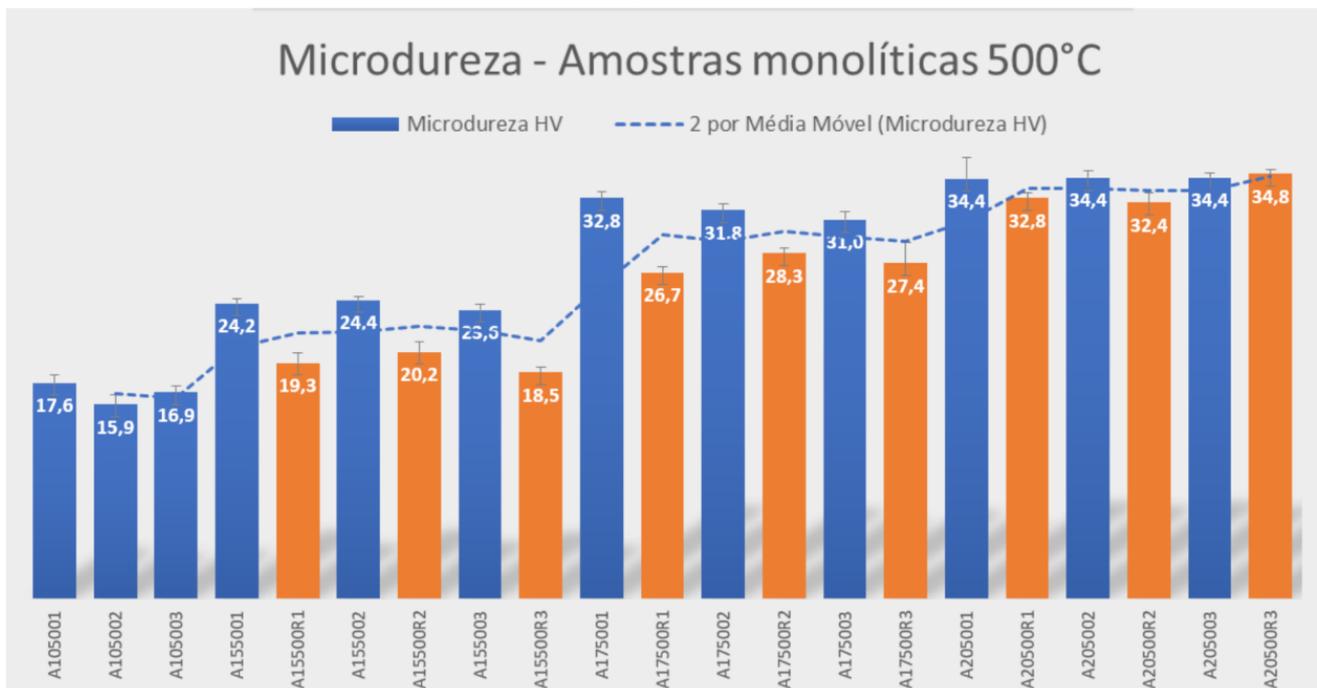
Os resultados da evolução da microdureza HV são apresentados nas Figuras 28 e 29, referentes aos tratamentos térmicos de recozimento a 400°C e 500°C, respectivamente.

Figura 28 - Microdureza das amostras monolíticas que passaram pelo recozimento em 400°C.



Fonte: Autora

Figura 29 - Microdureza das amostras monolíticas que passaram pelo recozimento em 500°C.



Fonte: Autora

A interpretação das nomenclaturas das amostras segue conforme o explicado no item 4.2 deste trabalho, e os valores de microdureza das amostras recozidas estão

indicadas pelas cores laranja no gráfico. A análise revela que o aumento da deformação está diretamente relacionado ao aumento da microdureza, devido ao aumento da densidade de discordâncias no material. Além disso, observa-se que, com os tratamentos térmicos intermediários, a microdureza HV retorna a valores próximos aos da amostra antes do recozimento. Por exemplo, a dureza das amostras que passaram por 17 ciclos e foram recozidas e das que passaram por 20 ciclos e foram recozidas são semelhantes às durezas das amostras com 15 dobras e 17 dobras sem recozimento, respectivamente. Considerando que o material AA1100 apresenta fenômenos de recuperação a temperaturas de 400°C e 500°C, e levando em conta que a densidade de discordâncias nas amostras tratadas é semelhante, estima-se que o aumento da microdureza nas amostras em questão não ocorre apenas devido ao aumento da densidade de discordâncias, mas também devido ao refinamento do tamanho de grão (relações de Hall-Petch). Isso indica que o tamanho de grão mais fino contribui para o aumento da resistência mecânica do material, além da influência das discordâncias.

A microdureza e a temperatura de recozimento estão relacionadas ao processo de forjamento por dobras acumulativas no alumínio AA1100. Como visto, temos que o processo de forjamento por dobras acumulativas envolve a deformação do material através de repetidas dobras, esse processo é utilizado para melhorar as propriedades mecânicas do alumínio, como a resistência e a dureza. A microdureza é uma medida da resistência à penetração de um indentador na superfície de um material, ela é influenciada por vários fatores, incluindo a composição química, a estrutura cristalina e o tratamento térmico do material.

No caso do alumínio AA1100, a microdureza pode ser aumentada pelo processo de forjamento por dobras acumulativas devido à introdução de deformações plásticas no material. Essas deformações causam uma reorganização dos átomos no interior do alumínio, resultando em uma estrutura mais compacta e aumentando a resistência mecânica, o que se reflete na microdureza. Sabendo que a temperatura de recozimento é a temperatura em que o material é aquecido para eliminar as deformações plásticas introduzidas durante o processo de forjamento por dobras acumulativas, temos que o recozimento é um tratamento térmico que permite que o alumínio recupere sua estrutura original, reduzindo a dureza e melhorando a ductilidade. Durante o recozimento, o alumínio AA1100 é aquecido a uma temperatura adequada por um determinado período e depois resfriado lentamente. Esse processo

permite que os átomos no material se difundam e se reorganizem, restaurando a estrutura cristalina e reduzindo a microdureza.

Portanto, a relação entre a microdureza e a temperatura de recozimento no alumínio AA1100 pelo forjamento por dobras acumulativas é inversa. À medida que a temperatura de recozimento aumenta, a microdureza do material tende a diminuir devido à restauração da estrutura cristalina e à redução das deformações plásticas. Sobre a evolução da microdureza ao longo dos ciclos de forjamento por dobras acumulativas, é possível notar que a microdureza do material apresentou uma relação não linear entre o número de ciclos e a microdureza. No entanto, de maneira geral, a dureza tende a aumentar com o passar dos ciclos devido à introdução de deformações plásticas no material.

Sobre as amostras que passaram pela temperatura de recozimento em 400°C, onde essa temperatura é considerada uma faixa adequada para recozimento do alumínio AA1100, após os primeiros dez ciclos ocorreu um aumento na microdureza e nos ciclos subsequentes a microdureza continuou aumentando gradualmente e passou a estabilizar mais próximo da décima quinta e décima sétima dobra, onde chegou a valores mais moderados até chegar nos vinte ciclos.

Já sobre as amostras que passaram pelo recozimento em 500°C, nesse caso, as amostras apresentaram uma microdureza relativamente baixa em comparação às amostras na outra faixa de temperatura, pois temperaturas mais altas durante o recozimento podem resultar em uma estrutura mais grosseira e menor resistência mecânica. Após os primeiros dez ciclos ocorreu um aumento na microdureza, embora seja menor em comparação com a temperatura de recozimento mais baixa. Já nos ciclos subsequentes, a microdureza aumentou em uma taxa mais lenta, e o aumento geral pode ser menor em comparação com as temperaturas de recozimento mais baixas.

### 5.3 RELAÇÃO ENTRE MICRODUREZA VICKERS E PERCENTUAL DE REFORÇO ADICIONADO EM UMA MATRIZ DE ALUMÍNIO COM NANOPLACAS DE GRAFENO

A tabela 7 apresenta algumas informações sobre as amostras com reforço que passaram por vinte ciclos de forjamento por dobras acumulativas, com o recozimento em 400°C nas etapas intermediárias.

Tabela 7 – Informações das amostras com grafeno.

Amostras com Grafeno							
Descrição	Massa de grafeno (g)	Percentual de reforço (%)	Microdureza (HV)			Microdureza Média (HV)	Desvio Padrão
AG204001	0,001925	0,35	67,17	64,7	69,77	67,2	1,7
AG204002	0,006435	1,17	75,46	78,04	76,19	76,6	1,0
AG204003	0,009625	1,75	72,69	74,15	75,2	74,0	0,9

Fonte: Autora

A interpretação das nomenclaturas das amostras segue conforme o explicado no item 4.2 deste trabalho, onde essas três amostras por conterem a letra G na sua nomeação indicam que possuem reforço de grafeno, ambas passaram por vinte ciclos de forjamento e os dígitos na nomeação indicam que ambas as amostras passaram por 400°C no processo de recozimento. Foram fabricadas amostras com diferentes teores de reforço, sendo adicionados 0,35%, 1,17% e 1,75% em massa de nanoplaças de grafeno. O estudo visou analisar os efeitos do reforço na microdureza e as consequências do aglomerado das nanoplaças. A amostra com 1,17% de reforço apresentou a maior microdureza, registrando 76,6 HV. Já a amostra com 0,35% de reforço apresentou uma microdureza de 67,2 HV, enquanto a amostra com 1,75% de reforço apresentou uma microdureza de 74 HV.

O fato da amostra AG204001 com baixa concentração de reforço (0,35% de nanoplaças de grafeno) apresentar bons resultados de microdureza em comparação com as outras amostras podem ser associados a diferentes fatores. Embora a concentração de reforço seja menor, ainda é suficiente para proporcionar melhorias nas propriedades mecânicas do alumínio. Um dos fatores é a dispersão eficaz das nanoplaças de grafeno na matriz de alumínio. Mesmo com uma concentração mais baixa, as nanoplaças como vai ser apresentado em seção posterior, estão bem distribuídas e podem interagir com a matriz de maneira eficiente, e isso pode levar a um aumento na resistência mecânica e, conseqüentemente, na microdureza do material. Além disso, a baixa concentração de reforço pode ajudar a evitar problemas associados ao aglomerado excessivo das nanoplaças. Em concentrações mais altas,

a aglomeração das partículas pode ocorrer devido às interações entre elas, prejudicando a dispersão uniforme no material. Nesse sentido, a amostra com baixa concentração de reforço pode apresentar uma melhor distribuição das nanoplacas, evitando a formação de aglomerados, assim como vai ser apresentado na seção de análise microestrutural.

Outro aspecto importante é o efeito sinérgico entre a matriz de alumínio e as nanoplacas de grafeno. O grafeno possui propriedades mecânicas excepcionais, como alta resistência e rigidez, e sua adição à matriz metálica pode aumentar significativamente as propriedades mecânicas do material composto. Mesmo em baixas concentrações, o reforço do grafeno pode contribuir para melhorar a resistência e a dureza do alumínio. Dessa forma, a amostra com baixa concentração de reforço (0,35% de nanoplacas de grafeno) pode ter apresentado bons resultados de microdureza devido à dispersão eficaz das nanoplacas na matriz, evitando aglomerados e aproveitando o efeito sinérgico entre o grafeno e o alumínio.

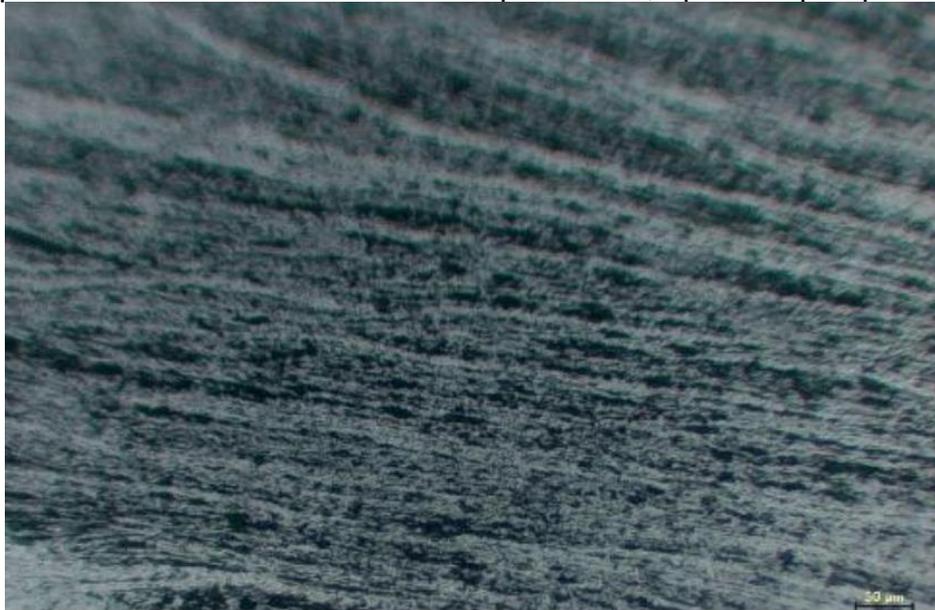
É notório que o incremento das nanoplacas de grafeno contribuiu fortemente para o aumento da resistência mecânica das amostras, onde ao comparar o valor de microdureza da amostra AG204002 que teve o incremento de 1,17% com valores encontrados nas amostras sem reforço e com o mesmo número de ciclos, como a amostra A204001 que apresentou 37 HV, tivemos um acréscimo de cerca de 40 HV. Esse resultado indica que a contribuição para o aumento da resistência mecânica não se dá apenas pelo forjamento por dobras acumulativas, mas como é fortemente potencializado pela adição das cargas.

A redução na microdureza da amostra com maior percentual de reforço adicionado se deve ao fato de que a amostra apresentou aglomerados das nanoplacas de grafeno, esse tópico vai ser comentado com mais detalhes nas próximas seções. Esse fenômeno pode ser atribuído à alta concentração de reforço, que pode levar à formação de agregados. A aglomeração das nanoplacas pode afetar negativamente a distribuição e a eficiência do reforço, reduzindo potencialmente a melhoria esperada na microdureza.

#### 5.4 MICROSCOPIA ÓPTICA

Através da microscopia da amostra monolítica composta por 20 ciclos, ilustrada na Figura 30, é possível visualizar claramente as direções de forjamento. É notório que as camadas de alumínio empilhadas umas sobre as outras estão adequadamente ligadas e interconectadas, estabelecendo uma conexão sólida e contínua entre elas. Os precipitados, que são identificados como inclusões com formato arredondado e contraste cinza, podem ser visualizados dentro da matriz de alumínio, conforme representado na Figura 30.

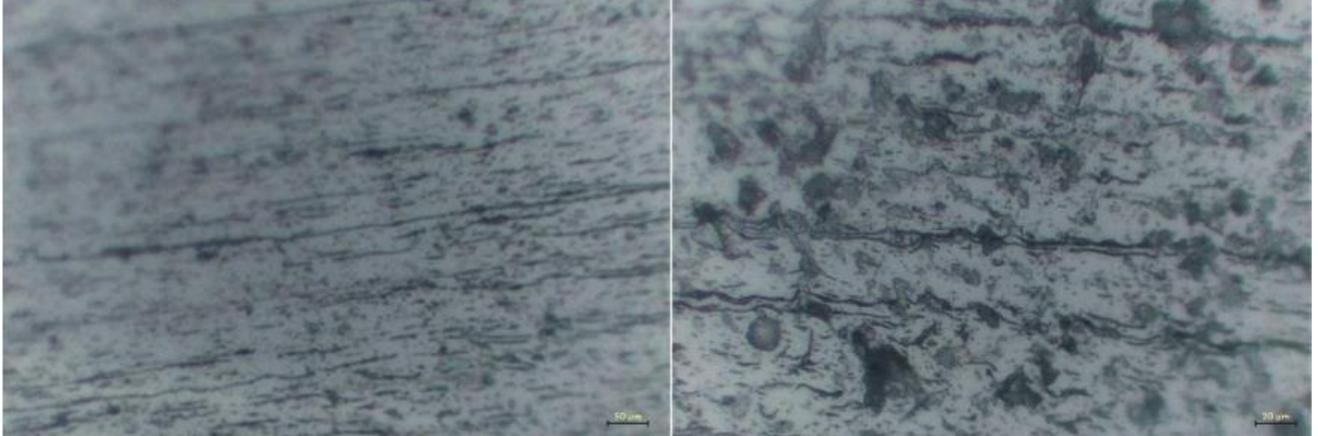
Figura 30 - Amostra A204001 monolítica com 20 ciclos de forjamento, que passou pela temperatura de recozimento de 400°C por 1 hora, após ataque químico (500x).



Fonte: Autora

Ao analisar as microimagens 31-(a) e (b) das seções de espessura dos nanocompósitos, é evidente que o tamanho médio de grão nesta região é mais refinado em comparação com as amostras monolíticas. Durante a análise, foi viável observar a dispersão das partículas de grafeno na matriz de alumínio. Observam-se a formação de uma estrutura composta por grãos mais finos, em contraste com os grãos mais grossos presentes nas amostras monolíticas, que são alongados ao longo das camadas e perpendiculares à direção de forjamento.

Figura 31 - (a) Amostra AG204001 com reforço de nanoplacas de grafeno (0,35% em massa) com 20 ciclos de forjamento, que passou pela temperatura de recozimento de 400°C, após ataque químico (500x), (b) Amostra AG204002 com reforço de nanoplacas de grafeno (1,17% massa) com 20 ciclos de forjamento, que passou pela temperatura de recozimento de 400°C, após ataque químico (1000x).



(a)

(b)

Fonte: Autora

Existem dois modelos na literatura que podem explicar a influência da dispersão das nanoplacas de grafeno nos micromecanismos de formação de nanogrãos durante o processo de forjamento por dobras acumulativas. Considerando a alta relação específica entre a superfície e o volume das nanoplacas de reforço, inicialmente ocorre o agrupamento dessas nanoplacas devido às interações de Van der Waals, o que pode comprometer a ligação entre as nanoplacas de grafeno e a matriz metálica. No entanto, à medida que o processo de forjamento por dobras acumulativas é realizado por um maior número de ciclos, os aglomerados de nanoplacas são quebrados devido à deformação plástica severa, resultando em uma distribuição mais homogênea na matriz de alumínio.

Além disso, outros mecanismos são responsáveis pelo refinamento de grão no processo de forjamento por dobras acumulativas. A deformação plástica severa leva ao aumento significativo da densidade de discordâncias. Para reduzir a magnitude da energia superficial associada aos defeitos, as discordâncias tendem a reorganizar-se por meio de deslizamentos. Uma redução na energia total de deformação do sistema ocorre pela formação de uma estrutura celular composta por células praticamente isentas de deslocamentos, separadas por paredes ricas em deslocamentos. Conforme o processo avança, o ângulo de desorientação das paredes das células de deslocamento aumenta e as células se desenvolvem em subgrãos. Em

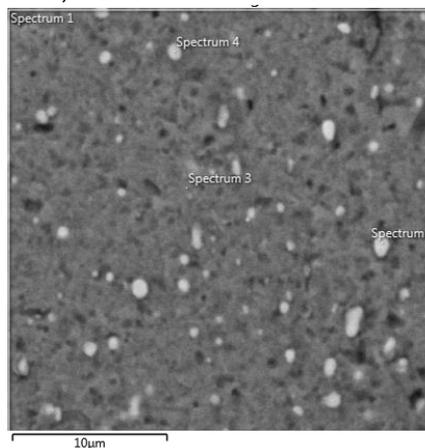
seguida, ocorre uma fragmentação sob intensa deformação plástica, resultando em grãos mais finos.

Esses mecanismos de refinamento de grão por meio do processo de forjamento por dobras acumulativas têm relevância significativa na engenharia de materiais, pois resultam em materiais com propriedades mecânicas aprimoradas e estruturas mais homogêneas, ampliando o conhecimento sobre os processos de formação de nanogrãos e contribuindo para o desenvolvimento de estratégias de processamento de materiais metálicos.

## 5.5 ANÁLISE QUÍMICA DAS AMOSTRAS MONOLÍTICAS

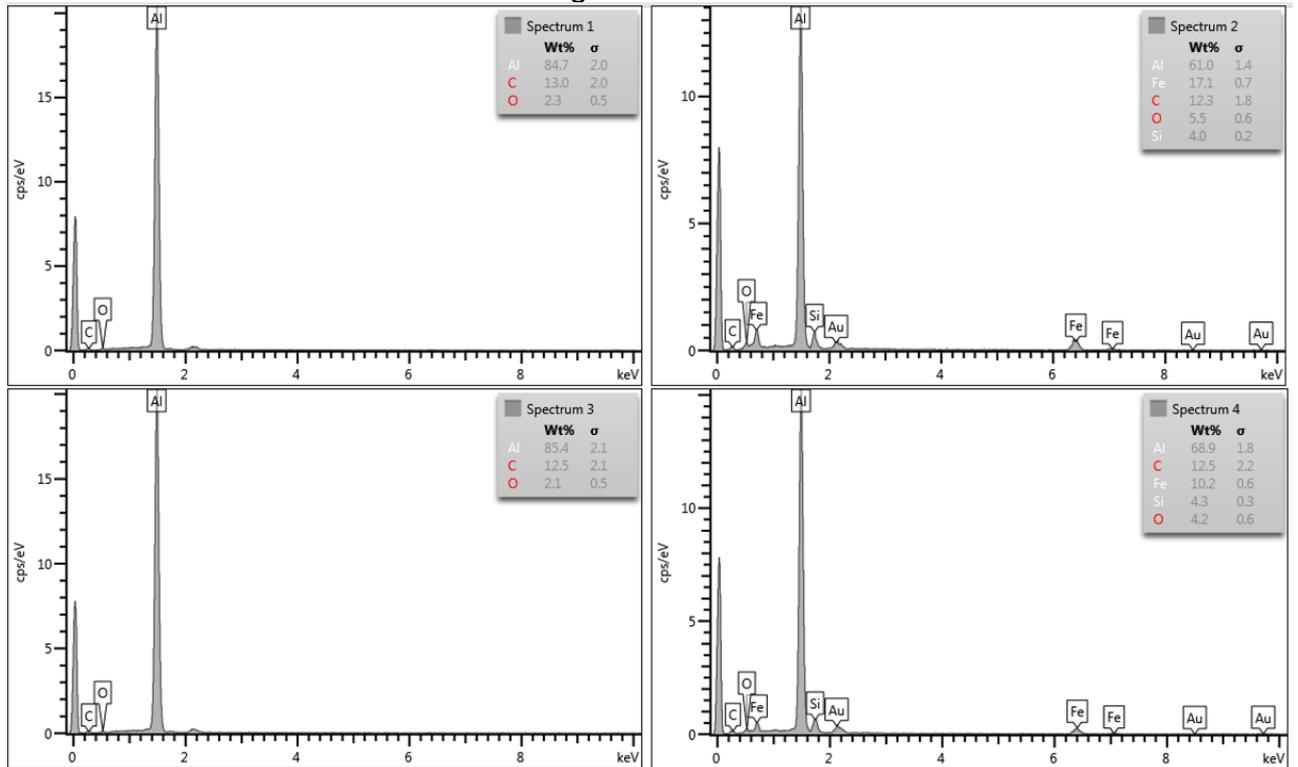
No espectro obtido por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), conforme ilustrado na Figura 32, é possível identificar os picos atribuídos à presença de elementos. A composição das amostras foi submetida à microanálise e os teores encontrados estão apresentados em porcentagem em cada espectro junto com o desvio de valor. Foram identificados elementos em quantidade mensurável nesta análise química, como Al, C, Fe, Si e O. A presença de oxigênio nos espectros de EDS é devido à formação de óxido de alumínio durante as etapas intermediárias do forjamento por dobras acumulativas. Além desses elementos foi identificado a presença de Au, porém foi devido ao processo de preparação da amostra para as análises microscópicas, onde as mesmas foram cobertas com Au.

Figura 32 – Região da amostra monolítica analisada por EDS, amostra A204001 – monolítica, com 20 ciclos de forjamento que passou pela temperatura de recozimento de 400°C, sendo classificada como amostra 1.



Fonte: Autora

Figura 33 – Espectros obtidos por EDS da região analisada conforme indicado na Figura 32.

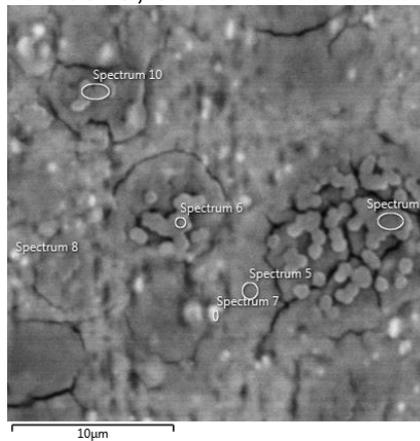


Fonte: Autora

## 5.6 ANÁLISE QUÍMICA DAS AMOSTRAS COM REFORÇO

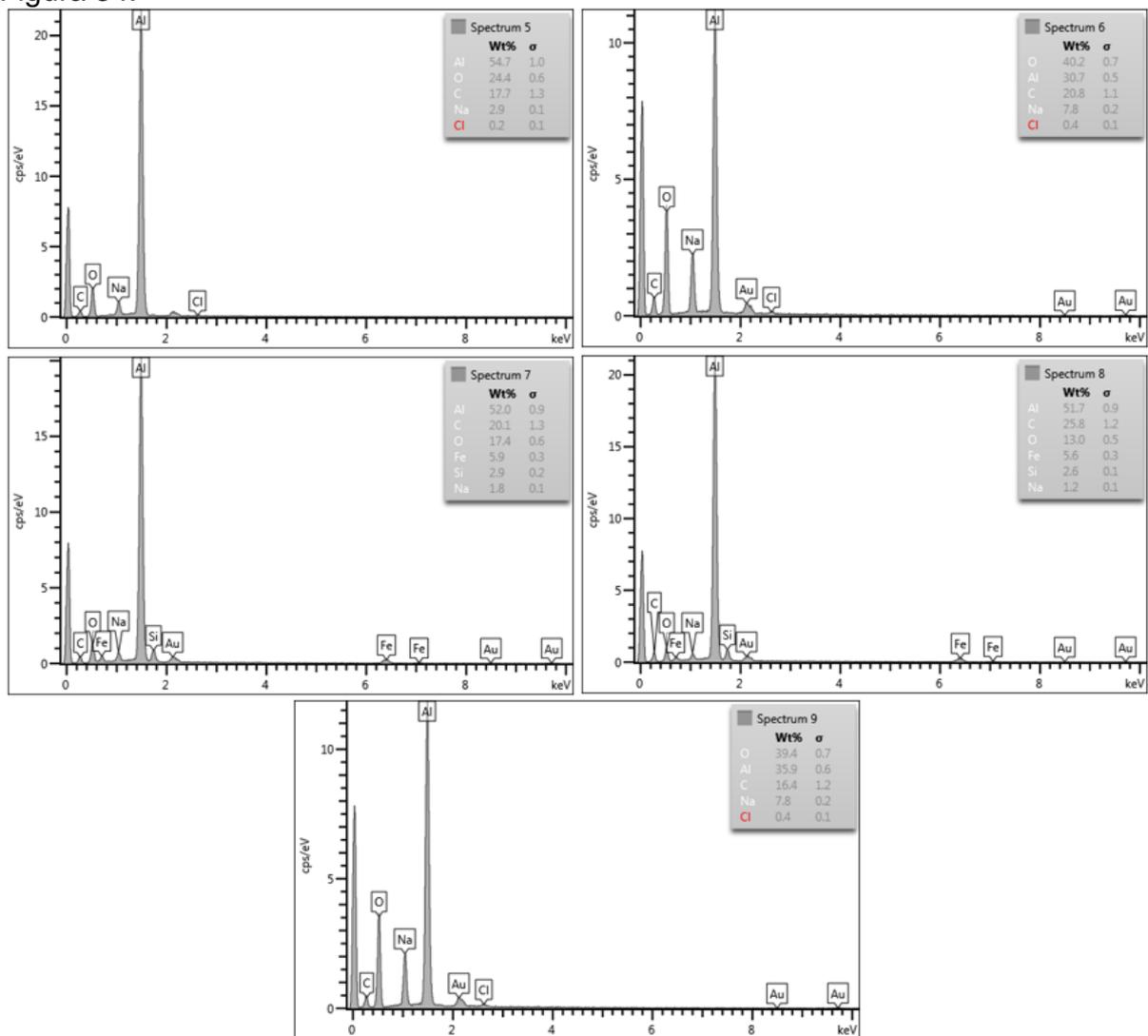
No espectro obtido das amostras com reforço, conforme ilustrado na Figura 34, é possível identificar os picos atribuídos à presença de elementos como Al, C, Fe, Si, Na, Cl, O e Au. A presença de valores significativos de O se dá pelo fato de ocorrer a formação de óxido de alumínio durante o processamento das amostras, e a presença do Au é devido ao preparo das amostras para análise microestrutural. Os teores em porcentagem seguem conforme a vinculação dos espectros.

Figura 34 - Região da amostra com reforço analisada por EDS, amostra AG204003 – com reforço de grafeno, com 20 ciclos de forjamento que passou pela temperatura de recozimento de 400°C, sendo classificada como amostra 3.



Fonte: Autora

Figura 35 - Espectros obtidos por EDS da região analisada conforme indicado na Figura 34.

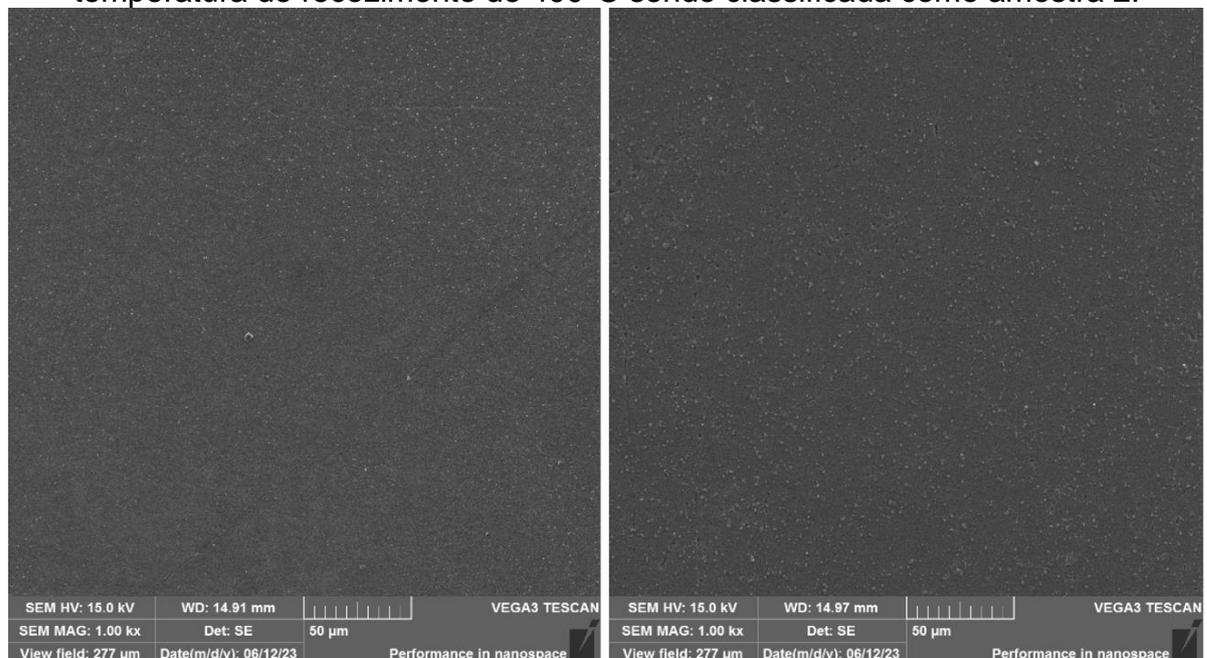


Fonte: Autora

## 5.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA POR VARREDURA (MEV)

A micrografia apresentada na Figura 36 revela a matriz de alumínio sem o reforço, da amostra que passou pelo processo de forjamento por dobras acumulativas com a temperatura de recozimento de 400°C 27-(a) e da que passou por 500°C em cada ciclo 27-(b), onde é possível notar precipitados dispersos na matriz.

Figura 36 - MEV amostra A204001 (a) – monolítica com 20 ciclos de forjamento, que passou pela temperatura de recozimento de 400°C sendo classificada como amostra 1 e A204002 (b) - monolítica com 20 ciclos de forjamento, que passou pela temperatura de recozimento de 400°C sendo classificada como amostra 2.



(a)

(b)

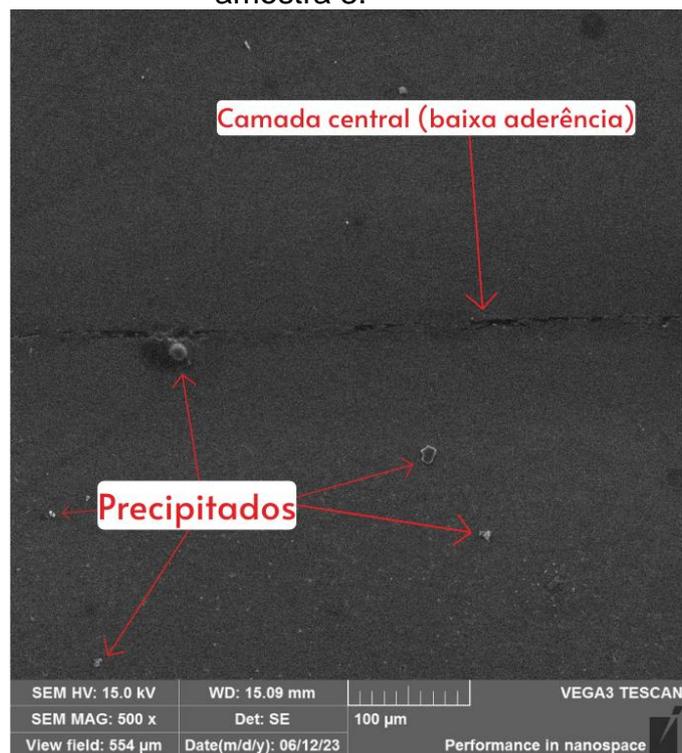
Fonte: Autora

Os precipitados podem ser vistos como inclusões redondas com contraste branco dentro da matriz de alumínio. Temos uma microestrutura granular com a presença de grãos recristalizados na superfície, a microestrutura é típica para a liga com distribuição homogênea dos constituintes e fases ricas em partículas de segunda fase.

## 5.8 LIGAÇÃO DAS CAMADAS

Os resultados da análise das amostras de alumínio obtidas por meio do processo de forjamento por dobras acumulativas revelaram informações importantes sobre as ligações entre as camadas formadas. Através de técnicas de análise microestrutural, foi possível examinar a estrutura interna das amostras e identificar as características das interfaces entre as camadas de alumínio. Na Figura 37 é possível observar a região mais central da amostra, região central indicando a última camada de aderência que a amostra passou, isso é um indicativo da faixa que não teve forte aderência, ao contrário do que é notório na larga região mais em cima e embaixo da amostra.

Figura 37 - MEV amostra A204003 – monolítica com 20 ciclos de forjamento, que passou pela temperatura de recozimento de 400°C, sendo classificada como amostra 3.



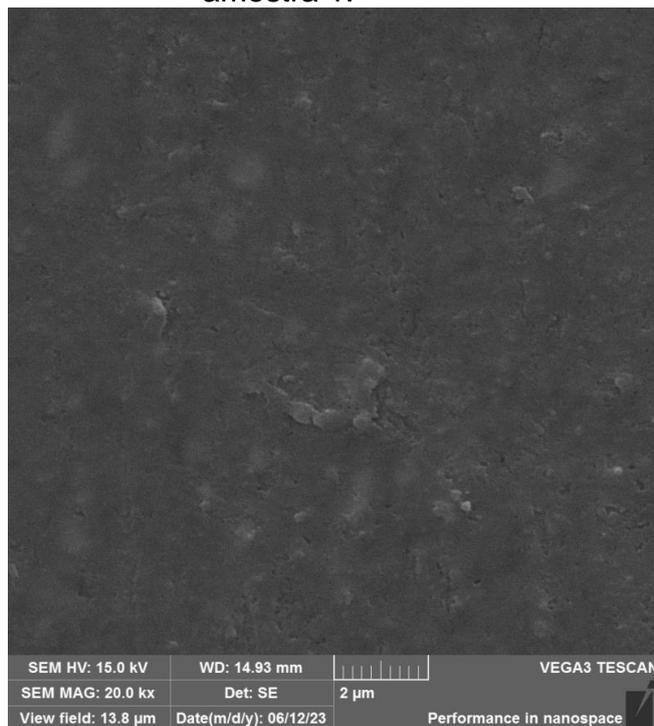
Fonte: Autora

Durante a análise das regiões de contato entre as camadas, foi observada a formação de junções sólidas com uma notável continuidade estrutural. Essas junções apresentaram uma excelente aderência entre as superfícies de contato, evidenciando uma efetiva difusão de material ao longo das interfaces. Além disso, a análise revelou

que o processo de forjamento por dobras acumulativas resultou na redução de vazios e porosidade entre as camadas de alumínio. Essa densificação promoveu uma estrutura mais homogênea e coesa, contribuindo para o aumento da resistência das amostras. A observação das ligações entre as camadas de alumínio confirmou o sucesso do processo de forjamento por dobras acumulativas na produção de amostras com uma estrutura altamente compactada e uma conexão robusta entre as camadas. Esses resultados evidenciam a eficácia desse método de processamento na obtenção de materiais metálicos com propriedades mecânicas aprimoradas.

Essas descobertas são de grande relevância no campo da engenharia de materiais, pois fornecem insights valiosos sobre os mecanismos de formação de ligações entre as camadas de alumínio. Isso auxilia no desenvolvimento de novas estratégias de processamento e otimização de materiais metálicos. Portanto, tais conclusões têm um impacto significativo na busca por materiais com desempenho aprimorado e aplicações mais eficientes. A Figura 38, indica que a amostra com reforço de grafeno, onde foi adicionado 0,35% em massa também apresentou uma boa ligação das camadas, onde estão bem unificadas.

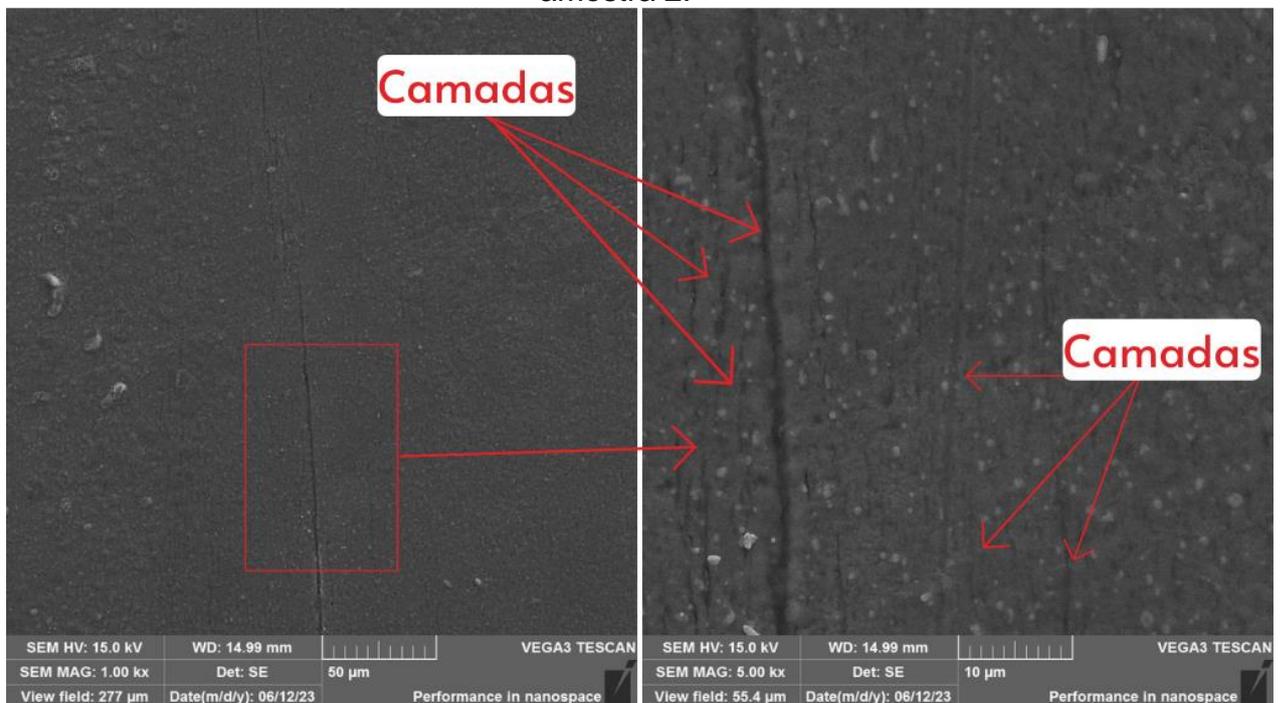
Figura 38 - MEV amostra AG204001 (indicação das camadas em destaque) – amostra com reforço de grafeno (0,35% em massa) com 20 ciclos de forjamento, que passou pela temperatura de recozimento de 400°C, sendo classificada como amostra 1.



Fonte: Autora

Em relação as amostras com reforço, é possível observar na Figura 39 da amostra com 1,17% de grafeno, que as amostras com reforço também mantiveram camadas bem aderidas, isso é possível verificar ao observar os veios das camadas anteriores quase que unificadas na amostra. Essa figura indica que houve uma boa ligação interfacial entre o grafeno e o alumínio, o que sugere que as nanoplaquetas de grafeno estão participando da transferência de carga.

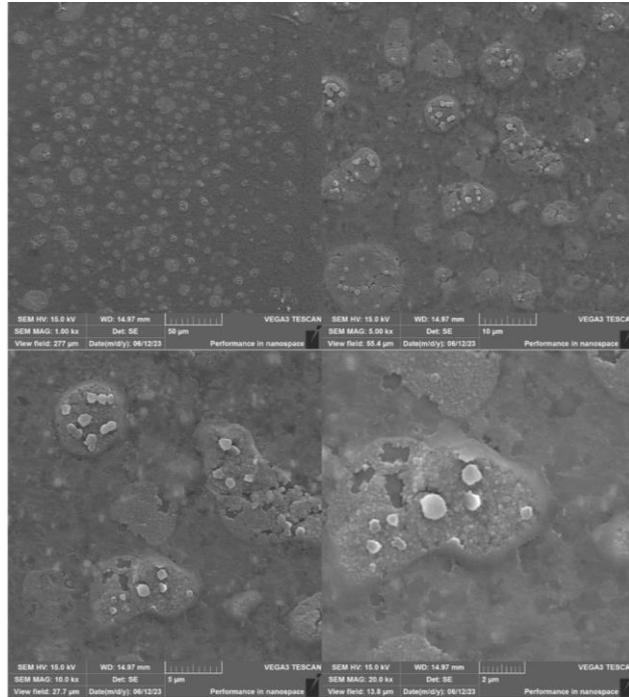
Figura 39 - MEV amostra AG204002 (indicação das camadas em destaque) – amostra com reforço de grafeno (1,17% em massa) com 20 ciclos de forjamento, que passou pela temperatura de recozimento de 400°C, sendo classificada como amostra 2.



Fonte: Autora

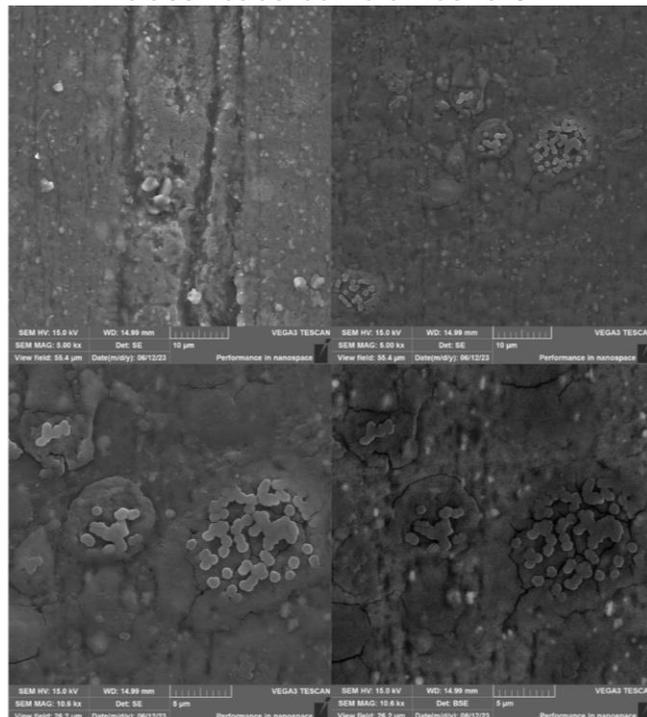
Já na amostra AG204003, que teve um percentual maior de reforço adicionado, é possível observar nas Figuras 40 e 41 que houve um grande aglomerado das nanoplaquetas, muitos aglomerados e de diferentes tamanhos, ou seja, não foi possível ter uma boa dispersão e integração do grafeno na matriz de alumínio e esses aspectos são fundamentais para maximizar os benefícios e minimizar possíveis efeitos adversos.

Figura 40 - MEV Amostra AG204003 (indicando regiões com aglomerados de grafeno) - amostra com reforço de grafeno (1,75% em massa) com 20 ciclos de forjamento, que passou pela temperatura de recozimento de 400°C, sendo classificada como amostra 3.



Fonte: Autora

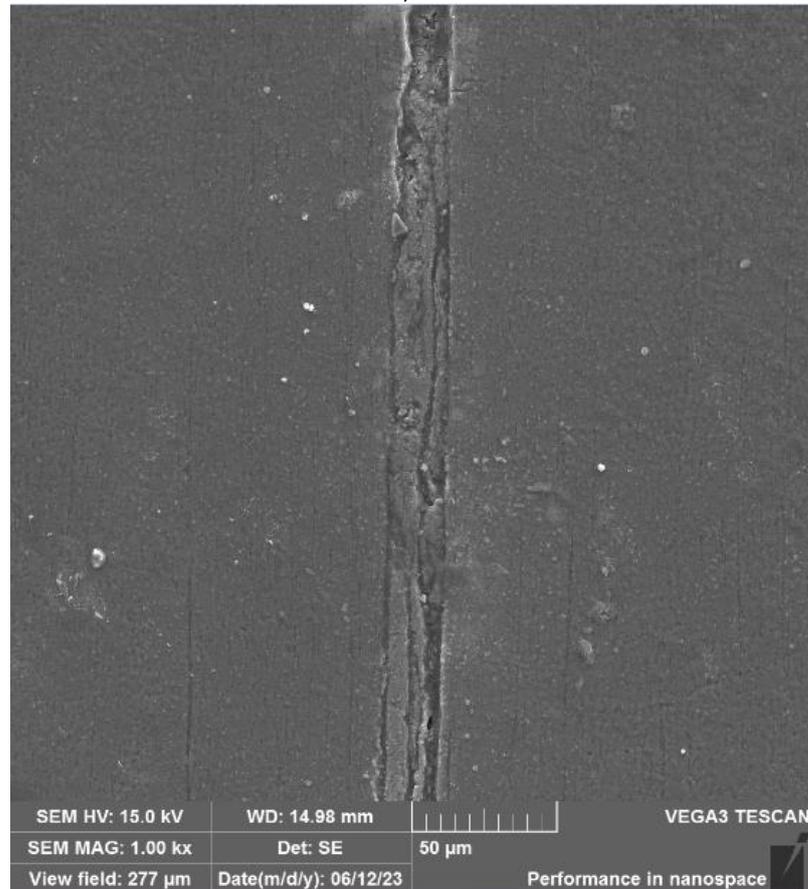
Figura 41- MEV Amostra AG204003 (indicando regiões com grafeno mal dispersos na matriz) - amostra com reforço de grafeno (1,75% em massa) com 20 ciclos de forjamento, que passou pela temperatura de recozimento de 400°C, sendo classificada como amostra 3.



Fonte: Autora

Na Figura 42, é possível observar uma larga faixa bem ao centro da amostra onde a camada não aderiu tão bem, assim como dá para analisar nas regiões laterais onde as camadas se apresentam bem unificadas. Essa região com baixa adesão pode ser justificada pela baixa interação matriz-carga devido a aglomerados.

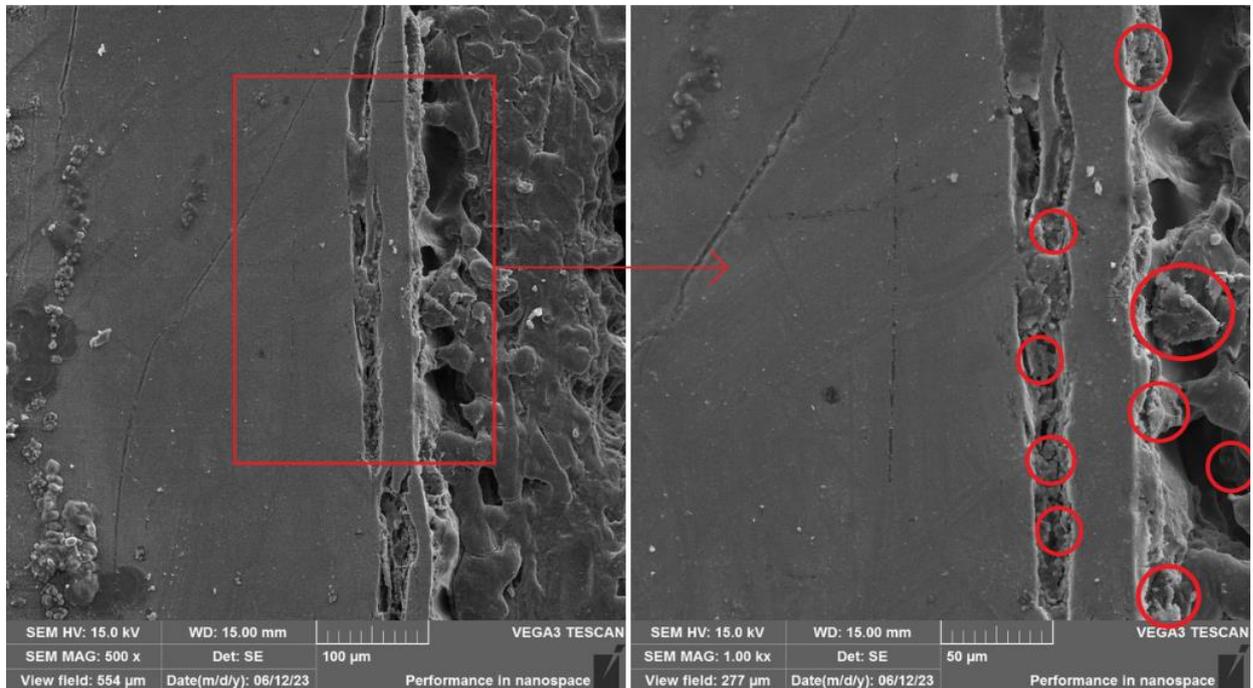
Figura 42 - MEV Larga faixa não aderida região central da amostra AG204003 - com reforço de grafeno (1,75% em massa) com 20 ciclos de forjamento, que passou pela temperatura de recozimento de 400°C, sendo classificada como amostra 3.



Fonte: Autora

Através da análise da Figura 43 é possível ver a fratura do nanocompósito, essa imagem comprova a presença de nanoplacas de grafeno em seu interior, isso sugere que a temperatura e processamento utilizado foi suficiente para incorporar reforço na matriz metálica.

Figura 43 - Análise fractográfica da amostra AG204003 - amostra com reforço de grafeno (1,75% em massa) com 20 ciclos de forjamento, que passou pela temperatura de recozimento de 400°C, sendo classificada como amostra 3.



Fonte: Autora

Os aglomerados de nanoplacas de grafeno podem causar efeitos indesejáveis que vão desde uma distribuição não homogênea, pois se os aglomerados de grafeno estiverem distribuídos de maneira desigual na matriz de alumínio, isso pode levar a variações nas propriedades do material compósito. Uma distribuição não homogênea pode resultar em concentrações locais de reforço excessivo ou deficiente, afetando negativamente a uniformidade das propriedades mecânicas. Nesse mesmo sentido, outro ponto a ser considerado são as concentrações excessivas de estresse, onde em algumas situações, aglomerados densos de grafeno podem criar concentrações locais de estresse, especialmente se eles não estiverem adequadamente interconectados com a matriz de alumínio. Isso pode resultar em pontos de falha preferenciais e potencialmente comprometer a resistência e a durabilidade do material compósito. Além disso, temos uma grande influência no processamento, onde dificuldades de processamento são encontradas pois os aglomerados de grafeno podem criar desafios durante os processos de fabricação, como forjamento. A presença de aglomerados pode dificultar a dispersão uniforme do grafeno na matriz de alumínio e requerer ajustes para garantir uma distribuição adequada.

Portanto, nas amostras com menores frações de grafeno adicionadas foi possível obter uma maior coesão entre as camadas, ao contrário do verificado na amostra com maior percentual de reforço e que se encontra de forma aglomerada na matriz. Sendo assim, é importante considerar a distribuição, o tamanho e a interação com a matriz de alumínio para garantir uma incorporação eficaz e benefícios desejáveis. A otimização desses fatores é fundamental para maximizar os benefícios do grafeno e minimizar quaisquer efeitos indesejados.

## 6. CONCLUSÃO

Neste estudo, os resultados demonstraram que a temperatura de recozimento em 400°C resultou em um aumento inicial na microdureza, com um maior incremento em comparação com a temperatura mais alta. Nos ciclos subsequentes, a microdureza aumentou mais rapidamente, atingindo valores finais mais elevados. Isso indica que temperaturas de recozimento mais altas, como 500°C, podem levar à formação de uma estrutura mais grosseira e, conseqüentemente, a uma microdureza relativamente menor.

Observou-se que a amostra com 1,17% de reforço apresentou a maior microdureza, registrando 76,6 HV. A amostra com 0,35% de reforço apresentou uma microdureza de 67,2 HV, enquanto a amostra com 1,75% de reforço apresentou uma microdureza de 74 HV. Os resultados revelaram um aumento gradual na microdureza com o aumento do percentual de reforço adicionado. No entanto, a presença de aglomerados foi observada na amostra com 1,75% de reforço, comprometendo os benefícios esperados.

A composição química das amostras foi mapeada por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), apresentando as porcentagens dos elementos conforme descrito no estudo. As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) demonstraram uma boa adesão das camadas e uma dispersão satisfatória do reforço na matriz metálica, porém com a adição de altas concentrações de reforço foram observados aglomerados.

Em conclusão, este estudo comprovou experimentalmente e por meio da revisão da literatura que o forjamento por dobras acumulativas é uma técnica eficaz para melhorar as propriedades mecânicas dos materiais. Além disso, essa abordagem apresenta um potencial promissor para a incorporação uniforme de frações de agentes de reforço em nanocompósitos de matriz metálica. Esses resultados contribuem para o avanço do conhecimento no campo da engenharia de materiais e abrem caminho para o desenvolvimento de materiais com desempenho aprimorado.

## **7. Sugestões para trabalhos futuros**

Com base no estudo desenvolvido e nos resultados do presente trabalho são sugeridas as seguintes abordagens de pesquisa para a realização de trabalhos futuros:

Realizar a caracterização microestrutural das amostras por meio de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), visando investigar a redução do tamanho de grão em relação à deformação e/ou taxa de deformações experimentadas durante o processo de forjamento por dobras acumulativas.

Estudar os efeitos de mais faixas de temperaturas/tempos de recozimento para verificação do efeito gerado.

Abordar outras formas de dispersão de nanoplacas de grafeno por outros métodos como por exemplo de ponteira.

Realizar ensaios de condutividade térmica e elétrica nos nanocompósitos.

## REFERÊNCIAS

ABAL – Associação Brasileira do Alumínio. **Guia técnico do alumínio: Extrusão**. 4. ed. v.1, São Paulo: ABAL, 2008.

ABDI, Yaser. **Nanotechnology in Medicine and Health Care**. In: CARPENTER, Tom (Ed.). *Nanotechnology: Progress and Applications*. London: IntechOpen, 2011.

Amirkhanlou, S. et al. (2015). **Effect of cumulative roll bonding on the mechanical properties of aluminum–graphene composite**. *Materials Science and Engineering: A*, 626, 98-105.

APELIAN, D. *Aluminium Cast Alloys: Enabling tools for improved performance*. Illinois: North American Die Casting Association, 2009. 60p.

Arzamasov, B.N. et al., **Material Science**, cap 12. Mir Publish Moscow, 1989.

ASTM D3878 – 95. **Standard terminology of high - modulus reinforcing fibers and their composites**. 1995.

Buso, S.J. **Estudos do Efeito da Composição Química e da Conformação Mecânica na Cinética de Recristalização de Ligas de Al-Mg-Zr** Tese de Doutorado, 2004, IPENUSP.

C. Ji, Y. He, C.T. Wang, Y. He, X. Pan, J. Jiao, L. Guo, **Investigation on shock-induced reaction characteristics of an Al/Ni composite processed via accumulative rollbonding**, *Mater. Des.* 116 (2017) 591–598.

CALLISTER JR, William D. **Materials Science and Engineering - An Introduction (5th ed.)**. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, v. 47, n. 1, p. acmm.2000.12847aae.001, fev. 2012.

Chen, Z. et al. (2018). **Fabrication of graphene reinforced aluminum matrix composites by accumulative roll-bonding (ARB) and hot extrusion**. *Materials Science and Engineering: A*, 719, 46-53.

CURTIS, A.; WILCOX, G. D.; WALTHERS, R. T.; HAYWARD, R. C.; MICHELL, S. J. **Nanocomposites as biomaterials**. In: SHAKESHEFF, Kevin M.; LUTOLF, Matthias P.; HUBBELL, Jeffrey A. (Eds.). **Materials for Tissue Engineering and Regenerative Medicine**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2006.

DUTTO, R.; ROCHA, V.; CORREA, R.; GOMES, N. **Treinamento aplicado a metalurgia do alumínio**. Nemak Brasil. 2013, rev. 2.

F. Khodabakhshi, A. Simchi, A. Kokabi, **Surface modifications of an aluminummagnesium alloy through reactive stir friction processing with titanium oxide nanoparticles for enhanced sliding wear resistance**, Surf. Coat. Technol. 309 (2017) 114–123.

F. Khodabakhshi, A.P. Gerlich, **Accumulative fold-forging (AFF) as a novel severe plastic deformation process to fabricate a high strength ultra-fine grained layered aluminum alloy structure**, Mater. Charact. 136 (2018) 229–239.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. **The rise of graphene**. Nature Materials, v. 6, p. 185- 191, 2007.

GILJE, S.; HAN, S.; WANG, M.; WANG, K. L.; KANER, R. B. A. **chemical route to graphene for device applications**. Nano Letters, v. 7, p. 3394-3398, 2007.

GUIA TÉCNICO DO ALUMÍNIO: **Tratamento térmico do alumínio e suas ligas**. Vol. 6. 2. ed. São Paulo: ABAL – Associação Brasileira do Alumínio, 2011. 152p.

Humphreys, F.J.; Hatherly M. **Recrystallization and related Annealing Phenomena**, ed. Elsevier Science Ltd, 1996.

I. Sabirov, M.Y. Murashkin, R.Z. Valiev, **Nanostructured aluminium alloys produced by severe plastic deformation: new horizons in development**, Mater. Sci. Eng. A 560 (2013) 1– 24.

IJIMA, S. **Helical microtubules of graphite carbon**. Nature, v. 354, p.56–8, 1991.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO).  
**Nanotechnologies – Vocabulary – Part 13: Graphene and Related Two-Dimensional (2D) Materials.** BSI Standards Publication. [S.l: s.n.], 2017.

ISO (International Organization for Standardization). **Nanotechnologies - Terminology and Definitions for Nano-Objects - Nanoparticle, Nanofibre and Nanoplate.** ISO/TS 27687:2008. 2005.

J. G. BYRNE; **Recovery Recrystallization and Grain Growth**, The Macmillan Company, New York Collier-Macmillan Limited, London, 1965.

Ji, W. et al. (2017). **Effect of rolling temperature on the microstructure and mechanical properties of graphene-reinforced aluminum composites prepared by accumulative roll bonding.** Composites Part B: Engineering, 113, 308-315.

KHODABAKHSHI, F.; GERLICH, A. P.; WORSWICK, M. **Fabrication and characterization of a high strength ultra-fine-grained metal-matrix AA8006-B4C layered nanocomposite by a novel accumulative fold-forging (AFF) process.** Materials and Design, v. 157, p. 211–226, 2018.

KIM, K. S.; ZHAO, Y.; JANG, H.; LEE, S. Y.; KIM, J. M.; KIM, K. S.; AHN, J.-H.; KIM, P.; CHOI, J.-Y.; HONG, B. H. **Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes**, Nature, v. 457, p. 706-710, 2009.

LI, Y., et al. **Metal Matrix Composites Reinforced by Nano-Scale Particles.** In: Nano-Scale and Amorphous Materials, 2018, p. 1-27.

LOPES JUNIOR, E. D. **Caracterização da capacidade de alimentação e fluidez das ligas AlSi7Cu3Mg e AlSi10Mg(Cu).** 2015. 138 p. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte.

NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOR, A. A. **Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films.** Science, v. 306, p. 666-669, 2004.

Padilha, A.F., **Materiais de Engenharia**, Ed Hermus, 2000.

Padilha, A.F.; Siciliano F. **Encruamento, Recristalização, Crescimento de Grão e Textura**, Associação Brasileira de Metalurgia e Metais – ABM, São Paulo 1995

Peterzow, G., **Metallographic Etching**, Ed American Society for Metals 1978 pg 41.

R. Zhang, D. Wang, S. Yuan, **Effect of multi-directional forging on the microstructure and mechanical properties of TiBw/TA15 composite with network architecture**, Mater. Des. 134 (2017) 250–258.

R.V. Sundeev, A.M. Glezer, A.P. Menushenkov, A.V. Shalimova, O.V. Chernysheva, N.V. Umnova, **Effect of high-pressure torsion at different temperatures on the local atomic structure of amorphous Fe-Ni-B alloys**, Mater. Des. 135 (2017) 77–83.

RANDVIIR, E. P.; BROWNSON, D. A. C.; BANKS, C. E. Graphene: **The Arrival of the Most Versatile Element in the Periodic Table. In: Electroanalysis of Biologically Important Molecules**. Springer, 2014. p. 1-19.

ROBERTS, S.G., (2000), **High Performance Alloys: HT 2000**, Engineering “C”.

S. Amir Khanlou, M. Ketabchi, N. Parvin, A. Orozco-Caballero, F. Carreño, **Homogeneous and ultrafine-grained metal matrix nanocomposite achieved by accumulative press bonding as a novel severe plastic deformation process**, Scr. Mater. 100 (2015) 40–43.

S. Amir Khanlou, M. Ketabchi, N. Parvin, S. Khorsand, R. Bahrami, **Accumulative press bonding; a novel manufacturing process of nanostructured metal matrix composites**, Mater. Des. 51 (2013) 367–374.

Sundeev, R. et al. (2017). **Graphene reinforced aluminum: A review**. Materials Science and Engineering: A, 694, 1-11.

Thostenson, E., Li, C. and Chou, T. (2005) **Nanocomposites in Context. Composites Science and Technology**, 65, 491-516.

THOSTENSON, Erik T.; LI, Chunyu; CHOU, Tsu-Wei. **Nanocomposites in context.** Composites Science and Technology, v. 65, n. 3-4, p. 491-516, 2005.

VIEIRA, J. E. D.; VILAR, E. O. Grafeno: **Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 11, No. 2, p. 54–57, 2016.

W. Chen, P. Feng, L. Dong, B. Liu, S. Ren, Y. Fu, **Experimental and theoretical analysis of microstructural evolution and deformation behaviors of CuW composites during equal channel angular pressing,** Mater. Des. 142 (2018) 166–176.

XU, C.; XU, B.; GU, Y.; XIONG, Z.; SUN, J.; ZHAO, X. S. **Graphene-based electrodes for electrochemical energy storage.** Energy & Environmental Science, v. 6, p. 1388–1414, 2013.

ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M.; **Nanoestruturas de carbono (Nanotubos, Grafeno): Quo Vadis?.** Química Nova, v. 36, No. 10, p. 1533-1539, 2013.

Zhang, C. et al. (2017). **Microstructure and mechanical properties of graphene-reinforced aluminum matrix composites by multidirectional forging.** Materials Science and Engineering: A, 699, 27-35.

ZHANG, L.; LI, X.; HUANG, Y.; MA, Y.; WAN, X.; CHAN, Y. **Controlled synthesis of fewlayered graphene sheets on a large scale using chemical exfoliation.** Carbon, v. 48, p. 2361- 2380, 2010.

## APÊNDICE A – Ficha Técnica XGNP® GRAPHENE NANOPATELETS – Grade H

# Technical Data Sheet

## xGnP® Graphene Nanoplatelets - Grade H

*xGnP® Graphene Nanoplatelets* are unique nanoparticles consisting of short stacks of graphene sheets having a platelet shape. Each grade contains particles with a similar average thickness and surface area.

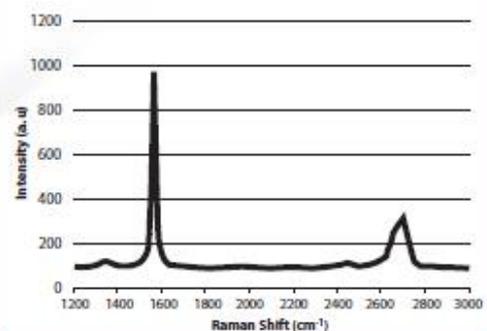
**Grade H** particles have an average thickness of approximately *15 nanometers* and a typical surface area of *50 to 80 m<sup>2</sup>/g*. Grade H is available with average particle diameters of *5, 15 or 25 microns*.

### Characteristics of Bulk Powder

Property	Typical Value
Appearance	Black granules
Bulk Density	0.03 to 0.1 g/cc
Oxygen Content*	< 1 percent
Residual Acid Content*	< 0.5 wt%

*\*Note: nanoplatelets have naturally occurring functional groups like ethers, carboxyls, or hydroxyls that can react with atmospheric humidity to form acids or other compounds.*

### Raman Spectroscopy of xGnP® Graphene Nanoplatelets



### Typical Properties of xGnP® Graphene Nanoplatelets

Property	Typical Value - Parallel to Surface	Typical Value - Perpendicular to Surface	Unit of Measure
Density	2.2	2.2	grams/cc
Carbon Content	>99.5	>99.5	percent
Thermal Conductivity	3,000	6	watts/meter-K
Thermal Expansion (CTE)	4 - 6 x 10 <sup>-6</sup>	0.5 - 1.0 x 10 <sup>-6</sup>	m/m/deg-K
Tensile Modulus	1,000	na	GPa
Tensile Strength	5	na	GPa
Electrical Conductivity	10 <sup>7</sup>	10 <sup>2</sup>	siemens/meter

XG Sciences believes the information in this technical data sheet to be accurate at publication. XG Sciences does not assume any obligation or liability for the information in this technical data sheet. No warranties are given. All implied warranties of fitness for a particular purpose are expressly excluded. No freedom from infringement of any patent owned by XG Sciences or other is to be inferred. XG Sciences encourages its customers to review their manufacturing processes and applications for xGnP Graphene Nanoplatelets from the standpoint of human health and environmental quality to ensure that this material is not utilized in ways that it is not intended or tested. Product literature and safety data sheets should be consulted prior to use. Please contact XG Sciences or [www.xgsciences.com](http://www.xgsciences.com) for the most current technical information.