

**Processamento e caracterização microestrutural de alumínio deformado plasticamente: Análise do incremento de nanoplaquetas de grafeno por forjamento de dobras acumulativas.**

**Luciane Rodrigues Adorno**  
Universidade Federal de Santa Catarina  
lucianerodriguesadorno@gmail.com

**Heliton Hodecker**  
Universidade Federal de Santa Catarina  
Weliton.hodecker@ufsc.br

## **RESUMO**

Os nanocompósitos de matriz metálica têm atraído atenção pela sua alta relação resistência/peso, dureza e resistência ao desgaste. Dentro de uma vasta gama de materiais, o alumínio e suas ligas têm destaque por apresentar facilidade de aplicação, por ser econômico e versátil e, portanto, utilizado para a produção de compósitos com diferentes elementos de reforço. Aqui destaca-se o grafeno, o qual vem sendo utilizado como reforço devido ao seu peso leve e baixo coeficiente de expansão térmica. Para a produção dos nanocompósitos de alumínio-grafeno, diversas técnicas são adotadas, sendo que neste trabalho buscou-se avaliar o comportamento do alumínio e a inserção de nanoplaquetas de grafeno pelo processo de forjamento por dobras acumulativas para a formação de materiais com grande dispersão e refino microestrutural. Foram aplicadas até 30 etapas de conformação (dobras) com tratamentos de recozimentos intermediários de 200°C/ 1 hora, resultando em múltiplas camadas com 2 vol % de reforço adicionado. As amostras produzidas apresentaram uma microestrutura com intercamadas coesas e caldeadas. A resistência mecânica aumentou com o aumento do número de dobras, resultado de uma melhor dispersão das partículas de grafeno melhor dispersas na matriz, como também do consequente refino da estrutura pela deformação aplicada.

**Palavras-chave:** Nanocompósitos; Ligas, Deformação plástica severa.

## **1 INTRODUÇÃO**

O compósito é um material multifásico produzido artificialmente, onde as fases que o constituem são quimicamente diferentes e separadas por uma distinta interface. O material formado exibe uma proporção relevante das propriedades das fases que o constituem, de tal forma que são obtidas melhores combinações das propriedades (CALLISTER JR, 2012). De maneira geral, grande parte dos compósitos são formados por duas fases, sendo a primeira contínua e com maior fração volumétrica na mistura, chamada de matriz, e a segunda que é chamada de fase dispersa.

Relacionado a nanotecnologia, a mesma faz referência a compreensão, exploração e

controle de sistemas e materiais com propriedades modificadas devido à escala nanométrica, sendo essa escala definida pela presença de ao menos uma dimensão física característica entre 1 e 100 nm. Um crescente interesse vem surgindo em relação aos estudos que englobam a nanotecnologia, principalmente no que tange aos nanocompósitos. Nesse sentido, os nanocompósitos são classificados de forma prática como uma nova classe de materiais compósitos, onde possuem pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica. (THOSTENSON; LI; CHOU, 2005).

Um grande destaque vem sendo atribuído aos nanocompósitos de matriz metálica, visto que, devido à alta resistência a fadiga, fluência, estabilidade dimensional e aumento da tensão de escoamento sem grande comprometimento da ductilidade, vem sendo muito utilizado em uma gama de aplicações, que envolvem desde os setores automobilísticos, aeroespaciais de microeletrônica e biomédicos. (TJONG, 2013).

Sobre a fabricação dos nanocompósitos, o alumínio e suas ligas tem recebido significativa atenção e vem sendo muito utilizado, mesmo sendo um material relativamente mole, apresenta elevada resistência por peso específico, apresenta boa estabilidade química e tem grande destaque o compósito com matriz de alumínio reforçado com grafeno, onde consegue cobrir amplas características metalúrgicas superiores que são exigidas nas indústrias. (Sabirov, 2013).

O grafeno é uma das formas alotrópicas do carbono, que apresenta hibridização  $sp^2$  e a espessura de apenas um átomo, os átomos de um elemento como o carbono podem se unir de diversas formas geométricas, formando diferentes substâncias, isso é o que chamamos de alotropia. (RANDVIIR; BROWNSON; BANKS, 2014). O grafeno quando inserido como um reforço de matriz metálica, atribui propriedades mecânicas superiores aos metais comuns.

Existem diversas formas de processamento que são desenvolvidas com o intuito de inserir o reforço de grafeno na matriz metálica. A combinação da fabricação dos nanocompósitos com a deformação plástica severa permite o reforço da matriz, entre os processos de deformação plástica severa, pode-se citar alguns que foram desenvolvidos com o intuito de obtenção de uma granulação ultrafina, como extrusão por canal angular (Chen, 2018), torção de alta pressão (Sundeev, 2017), colagem por pressão cumulativa (Amirkhanlou, 2015), colagem cumulativa de rolos (Ji, 2017) e forjamento multidirecional (Zhang, 2017).

O forjamento por dobras acumulativas é um novo processo de deformação plástica severa que foi introduzido por (Khodabakhshi, 2018), que pode ser trabalhado em conjunto com outros processos e mantém-se como um método promissor pela sua eficácia para produzir estruturas metálicas em camadas e por ser um método simples e barato. O princípio de seu

funcionamento é baseado na dobra repetitiva para formar a ligação entre as camadas, onde entre elas são distribuídas agentes de reforço e depois são pressionadas sendo assim conformadas mecanicamente, como resultado temos um número de camadas extremamente elevado e a presença de um material com grãos refinados e com dispersão homogênea das nanopartículas de agentes de reforço entre as camadas (Khodabakhshi, 2018).

Podemos ter alguns empecilhos durante o processo de fabricação, onde pode-se destacar como um problema o surgimento de fases indesejáveis ao inserir o reforço de grafeno na matriz de alumínio, que podem comprometer as propriedades mecânicas, como no caso do surgimento de carvão de alumínio. Isso pode ser evidenciado devido a defeitos na morfologia na estrutura do grafeno, pelas elevadas temperaturas e também pela energia mecânica no processo, que pode promover a ligação entre os componentes devido a geração da energia livre. (BARTOLUCCI et al., 2011). Outro problema que pode vir a ser evidenciado é devido a tendência de aglomeração que os materiais a base de carbono possuem, nesse sentido, podem comprometer na dispersão de forma homogênea dos agentes de reforço.

Diante do exposto, e levando em consideração a necessidade do desenvolvimento de processos para a inserção de agentes de reforço como o grafeno na matriz de alumínio, que proporcionam uma melhor dispersão, o presente trabalho visou estudar a rota de deformação plástica severa, a partir do novo método de forjamento por dobras acumulativas, analisando a dispersão e fração volumétrica do reforço adicionado, objetivando uma dispersão mais homogênea. Dessa maneira, o trabalho estrutura-se com uma introdução ao alumínio e suas ligas, em seguida traz uma sobre os compostos de carbono e apresenta as características gerais que envolvem a deformação plástica severa.

## **2 REVISÃO DA LITERATURA**

### **2.1 ALUMÍNIO E SUAS LIGAS**

Vários estudos vêm sendo realizados desde que o alumínio passou a ser utilizado em escala industrial visando aprimorar as suas propriedades mecânicas e físicas. O grande interesse nesse material é decorrente do fato de ser um material muito leve com densidade de 2700kg/m<sup>3</sup>, sua estrutura cristalina é CFC, possui parâmetro de rede (a) z 0,4041nm, tem alta ductilidade e são resistentes à corrosão, possuem baixa resistência à fadiga, são bons condutores elétricos e térmicos e de fácil usinagem (ROBERTS, 2000).

O alumínio comercial puro possui a resistência a tração de aproximadamente 90 MPa. Relacionado a essa baixa resistência temos um dos principais fatores responsáveis pela

limitação em aplicações como materiais estruturais. No entanto, isso pode ser contornado e uma melhora nas propriedades do alumínio e suas ligas podem ser obtidas através de algumas técnicas eficientes: tratamento térmico, fundição, trabalho a frio, refinamento de grão e por adição de reforço. Dessa forma, elevados valores de resistência à tração podem ser alcançados como valores próximos de 500- 600 MPa (ABAL, 2008).

Ainda relacionado a limitações nas aplicações, temos a sua baixa temperatura de fusão, sendo de 660° C, onde na presença de elevadas cargas térmicas esses materiais podem perder a rigidez (CALLISTER JR, 2012). Com os avanços tecnológicos e visando ampliar a utilização desses materiais, novas técnicas vêm sendo desenvolvidas para obter ligas de alumínio com propriedades aprimoradas.

Um fator de grande relevância que diz respeito ao alumínio é por não ser tóxico, com isso pode ser aplicado em utensílios domésticos, até mesmo em embalagens que entram em contato com alimentos sem causar prejuízos ao organismo. Sobre suas aplicações pode-se citar a utilização em latas de bebidas, janelas, motores de avião, estruturas de navios e aviões, entre outros (ROBERTS, 2000). Possui grande destaque nas aplicações, sendo representado em cerca de 50% em produtos laminados de alumínio, folhas e chapas (HIRSCH, 2010).

Um dos motivos pelos quais as ligas de alumínio são muito utilizadas é pela possibilidade do alumínio combinar com grande parte dos metais de engenharia formando as ligas e dessa forma obtendo propriedades tecnológicas adaptadas conforme o produto final. Segundo Júnior, L (2015), a presença dos elementos de liga tem influência nas propriedades físicas e químicas dos produtos, pois modificam a microestrutura em decorrência das suas concentrações. Com o objetivo de 7 melhor entendimento da função dos diferentes tipos de elementos de liga nas propriedades das diferentes ligas de alumínio, será apresentado a classificação dos elementos de liga como os elementos principais, secundários, modificadores da microestrutura e impurezas Apelian (2009).

- Elementos principais: silício, cobre e magnésio;
- Elementos secundários: níquel e estanho;
- Modificadores da microestrutura: titânio, boro, estrôncio, fósforo, berílio, manganês e cromo;
- Impurezas: ferro, cromo e zinco.

## 2.2 TÉCNICAS DE ELABORAÇÃO

As novas técnicas de produção das ligas de alumínio têm proporcionado um

aprimoramento significativo das propriedades mecânicas. As técnicas convencionais possuem limitações na formação das ligas que envolvem a afinidade das ligações entre alguns elementos, essas limitações podem ser percebidas com maior facilidade quando diz respeito a materiais com pontos de fusão diferentes, esse fator pode interferir e prejudicar o desenvolvimento de componentes mecânicos (BENJAMIN, 1976).

Alguns processos não convencionais são utilizados para a produção com o objetivo de produzir materiais com propriedades superiores aos convencionais. Sobre o processo de solidificação, o mesmo proporciona o refinamento do grão da matriz e contribui na formação de maiores volumes de precipitados finos, resultando em materiais com melhor ductilidade atrelado com melhora na resistência à fratura, boa estabilidade térmica, melhor resistência mecânica e a corrosão.

Já relacionado a produção por atomização, temos um aprimoramento no módulo da elasticidade. Relacionado a metalurgia do pó, temos um aprimoramento nas propriedades mecânicas. A melhora observada é decorrente ao aumento do limite de solubilidade dos elementos inseridos na matriz metálica, que geram a precipitação de fases intermetálicas mais refinadas (COELHO, 2001).

Ainda sobre a metalurgia do pó na produção dos compósitos, temos que a obtenção dos pós ocorre por moagem de alta energia que em seguida são prensados a frio e posteriormente por trabalho a quente como extrusão, prensagem isostática a quente e forjamento (KACZMAR et al., 2000, CLYNE, 2001). Sobre os compósitos produzidos com matriz metálica, temos um grande destaque aos sistemas com base de alumínio, pois possuem amplas aplicações e são considerados como grandes inovações em materiais (PENG 2002).

### 2.3 GRAFENO

Foi no ano de 1962 que o termo grafeno surgiu, recebeu essa nomenclatura devido a junção da palavra grafite com a relação com as ligações duplas existentes, onde foi inserido o sufixo - eno. Esse termo foi proposto pelos alemães Ulrich Hofmann e Hanns-Peter Boehm (VIEIRA, 2016). No entanto, somente muito tempo depois foi isolado, foi no ano de 2004 que Geim e Novoselov através da esfoliação mecânica de folhas de grafeno em camadas a partir de pequenas placas de grafite pirolítico conseguiram isolar e caracterizar pela primeira vez o grafite. (NOVOSELOV, 2004).

Antes desse feito, o grafeno era considerado como um material teórico, sendo utilizado somente para explicar como as outras formas alotrópicas do carbono eram formados, entre eles

o grafite, nanotubos de carbono e fulereno, conforme pode ser observado na figura 1. Assim como exposto anteriormente, o grafeno possui a espessura de apenas um átomo, com sua estrutura de monocamadas planas dos átomos de carbono encontram-se ligados de forma hexagonal, onde o mesmo tem grande semelhança a um favo de mel (NOVOSELOV, 2004).

O grafeno é um material muito promissor que devido a sua estrutura possui excelentes propriedades, é muito leve e flexível, possui excelente condutividade térmica e elétrica, boa resistência mecânica e contém uma grande área superficial específica (VIEIRA, 2016). Temos uma alteração das propriedades mecânicas que é determinada pela ordem de empilhamento de acordo com o número de camadas e posição relativa dos átomos em camadas adjacentes. Nesse sentido, diferentes acoplamentos de estrutura eletrônica são verificados com o aumento do número de camadas que se limitam entre 10 e 20 camadas, onde a partir disso passa a ser considerado como grafite (Geim e Novoselov, 2007).

Sobre as aplicações do grafeno, pode-se citar a sua utilização em transistores, supercapacitores, eletrodos em baterias de íons de lítio e eletrodos que armazenam energia eletroquímica, assim como na produção de sensores e biossensores eletroquímicos (ZARBIN, 2013).

## 2.4 MÉTODOS DE SÍNTESE DO GRAFENO

Novas formas de obtenção do grafeno vêm sendo desenvolvidas e aprimoradas, essas variam de acordo com o interesse de aplicação e da qualidade do produto desejado. Entre os métodos que mais se destacam temos a esfoliação mecânica e química, deposição química em fase vapor e a redução térmica.

Relacionado a esfoliação mecânica temos que esse foi o método que permitiu o primeiro isolamento do grafeno, onde uma fita adesiva é utilizada repetidas vezes para esfoliar o grafite de alta pureza, posteriormente temos a transferência para o disco de silício ou óxido de silício dos flocos que foram capturados na etapa anterior, onde com o auxílio de um microscópio atômico é possível realizar a verificação da existência do grafeno (IJIMA, 1991). Como vantagem desse método pode-se citar a obtenção de grafeno com poucos defeitos, porém através dele não é possível realizar a produção em larga escala de grafeno.

A esfoliação química está relacionada com a conversão de grafite e grafeno, isso ocorre através da introdução de grupos funcionais que contém oxigênio e temos a reação do grafite com agentes oxidantes fortes. Através disso o óxido de grafite é obtido e em seguida é reduzido a grafeno por intermédio de redutores (ZHANG, 2010).

O grafeno é obtido através desse método pois com a adição de grupos funcionais pela oxidação química reduzem as forças de Van der Waals e com isso a separação das forças de grafeno conseguem manter a separação, pois são essas forças que agora encontram-se enfraquecidas que são as responsáveis por manter unidas as folhas do grafeno formando a estrutura do grafite. Esse método tem certa vantagem em relação ao método citado anteriormente pois o mesmo pode ser realizado com o objetivo de produção em larga escala (GILJE, 2007).

A deposição química permite a obtenção de filmes finos de diversos materiais, para obtenção do grafeno, temos a pirólise de compostos precursores que ocorre sobre a superfície em altas temperaturas de catalisadores metálicos até a formação da grafita, que ocorre quando dissociam-se os átomos de carbono. A segregação de átomos de carbono ocorre e em seguida temos um resfriamento, sendo essa taxa de resfriamento relacionada com a quantidade de camadas encontradas, onde temos a precipitação das espécies de carbono na superfície do metal que nucleiam e com o crescimento temos a formação do desejado grafeno (XU,2013).

No que diz respeito à redução térmica, essa se assemelha a esfoliação química pois temos a redução dos flocos de grafite, onde da mesma maneira são tratados com fortes agentes oxidantes, diferenciam-se no que tange a redução térmica, onde o óxido de grafite é aquecido de forma rápida e devido a expansão do CO<sub>2</sub> as folhas passam a se dividir, com isso temos uma maior pressão entre as camadas. encontramos folhas individuais de grafeno quando a pressão encontrada é superior às forças de Van der Waals (VIEIRA, 2016).

Sobre a nomenclatura do grafeno, o mesmo é classificado de acordo com o número de camadas, onde os que possuem apenas uma camada são considerados como grafeno, os que possuem duas camadas empilhadas é chamado de grafeno bicamada, é considerado como grafeno de poucas camadas os que possuem cerca de 3 a 10 camadas empilhadas de grafeno e temos também as nanoplacas de grafeno que se enquadram os que possuem espessura de 1 a 3 nm e dimensões laterais em torno de 100 nm e 100 µm (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO), 2017).

## 2.5 DEFORMAÇÃO PLÁSTICA SEVERA

Obter um maior controle do tamanho de grão é de extrema relevância, pois esse parâmetro afeta o comportamento mecânico e físico dos materiais metálicos, onde segundo a relação de Hall Petch temos que é possível obter com a diminuição do tamanho de grão melhores resistências mecânicas (ESTRIN e VINOGRADOV 2013). Nesse sentido, temos uma

relação entre a resistência à tração e a raiz quadrada do tamanho de grão, sendo essa relação inversamente proporcional. Materiais metálicos policristalinos apresentam maior resistência à deformação, a fadiga e uma super-plasticidade quando possuem uma microestrutura refinada (WHANG, 2011). Como citado, com a diminuição do tamanho de grão, melhores resistências relacionadas à tração podem ser obtidas, isso é decorrente do aumento do caminho média que a trinca percorre até chegar a falhar, onde na presença de contornos intergranulares temos um maior caminho médio a ser percorrido. Ainda sobre a relação de Hall Petch, temos que tamanhos de grão abaixo de 20 a 200 nm podem causar uma perda de propriedades mecânicas pelas falhas por fluência do material, sendo assim a relação é válida até certo ponto como foi mencionado (PANDE; COOPER, 2009).

É devido a formação e acúmulo de células de discordâncias que temos com o processo de deformação plástica severa a presença de grão mais refinados. Onde conforme a deformação passa a aumentar, temos a separação das células de discordâncias pelos contornos de discordâncias incidentais com baixa desorientação e por contornos geometricamente necessários também, onde temos a formação dos grãos (ZHU e LOWE 2000).

Nesse sentido, para a formação dos grão temos a ocorrência de uma transformação de forma gradativa das paredes das células dos contornos com baixo ângulo para os com alto ângulo, podendo ocorrer por três mecanismos, sendo esses com o alongamento dos grão existentes causando um aumento na área de contorno, pela formação de contornos com alto ângulo pela subdivisão, podendo ocorrer também pela subdivisão dos grãos alongados pelas bandas de deformação e de cisalhamento (ESTRIN e VINOGRADOV 2013).

O mais recorrente é pela criação de contornos de alto ângulo pela subdivisão dos grãos, ocorrendo em uma escala na qual com a multiplicação das discordâncias e dos contornos geometricamente necessários temos a contínua divisão do cristal. O início da subdivisão ocorre com a formação de células e blocos de células de discordâncias com baixas e médias deformações. Já com o aumento das deformações temos a evolução para uma estrutura com morfologia lamelar, e os contornos de grão em sua maioria tornam-se contornos de médio e alto ângulo (KUHLMANN-WILDSORF e HANSEN 1991, BAY et al. 1992).

Fazendo uma relação com as ligas de alumínio, temos que entre os métodos de aumento de resistência destaca-se o encruamento e diminuição da granulometria, sendo o primeiro conhecido pelo trabalho a frio e proporciona pela deformação plástica aplicada a obtenção de um material mais resistente, isso está relacionado com a interação das discordâncias, onde conforme a deformação aumenta as discordâncias passam a se multiplicar e a sua movimentação livre dificultada, pois a discordância de separação entre as entidades diminui

aumentando assim a resistência do material. Já em relação a diminuição da granulometria, temos uma maior densidade de contornos de grãos que agem como barreiras e dificultam a movimentação das discordâncias (CALLISTER JR, 2012).

Sobre os mecanismos de aprimoramento da resistência do alumínio e suas ligas, é possível observar que o processo de deformação plástica severa se mantém como uma boa alternativa para resolver o impasse que é a baixa resistência mecânica desses materiais (SU et al. 2014).

## 2.6 DEFORMAÇÃO PLÁSTICA SEVERA POR ADESÃO DE MÚLTIPLAS CAMADAS

Entre os novos métodos que combinam o processo de fabricação com a deformação plástica severa que vem sendo estudados, temos a união de chapas por laminação (Amirkhanlou, 2013) e o forjamento por dobras acumulativas (Khodabakhshi, 2018). O princípio de funcionamento desses processos é muito semelhante, onde ambos os processos se baseiam na ligação de forma repetitiva das camadas, porém ao se referir ao forjamento por dobras acumulativas o número de camadas finais é extremamente mais elevado.

Como vantagens do método de forjamento por dobras cumulativas sobre o de união de chapas por laminação temos que é mais barato e simples e não exige a necessidade de equipamentos especializados, ou matriz de elevada precisão. Esse é um processo em que com o dobramento e empilhamento de folhas temos um posterior forjamento e a formação de múltiplas camadas com a redução de espessura em torno de 50 % (Khodabakhshi, 2018).

Através desse método é possível fabricar nanocompósitos, pois é possível fazer a adição de agentes de reforço entre as camadas empilhadas e assim dar continuidade no processamento fazendo as dobragens um grande número de vezes. Ainda relacionado às vantagens que esse novo método apresenta em relação a união de chapas por laminação temos que através dele é possível obter uma dispersão mais homogênea de nanopartículas, devido ao fato de ter um elevado número de camadas, atrelado a esse ponto temos uma melhor capacidade de dispersão dos agentes de reforço inserido na matriz de metal em camadas e também conseguimos obter um maior potencial de capacidade de amortecimento devido a estrutura multicamadas (Khodabakhshi, 2017).

## 3 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

Para a preparação das amostras, folhas de alumínio AA1050 com 0,3mm de espessura foram utilizadas. Elas foram lixadas para remover impurezas (óxidos superficiais) e aumentar a interação entre as camadas no momento da conformação, e limpas em banho ultrassônico com álcool etílico por 15 minutos para eliminar os resíduos.

Para aumentar a capacidade de deformação plástica, as amostras foram recozidas após cada dobra em um forno mufla em 200° C por 1 hora. Estas folhas foram então cortadas em tiras com as dimensões (20x15x0,2) mm e dobradas ao meio, tendo sido aplicadas até 30 dobras. As amostras dobradas foram deformadas sob compressão (deformação aplicada igual a 50% da espessura inicial) em uma prensa hidráulica com capacidade de até 30 toneladas.

Para cada etapa de dobramento, as amostras eram novamente recozidas, lixadas e limpas no banho ultrassônico com álcool etílico. A partir desse ponto, todo o processo foi repetido, onde as amostras são dobradas e as camadas anteriores são duplicadas. Amostras foram preparadas com a adição de nanoplaquetas de grafeno (XCSciences - xGnP H5 – espessura média ~15nm e área superficial de 50 a 80 m<sup>2</sup>/g), aplicadas sobre a superfície das folhas de alumínio na forma de uma solução preparada a base de acetona 99% de pureza com a mistura do grafeno por agitação magnética por 3 horas, seguida de agitação em banho ultrassônico aquecido a 60°C/3 horas.

Foram cortadas 15 tiras de alumínio com as dimensões de (20x15x0,2) mm, que foram aquecidas sobre uma base aquecida, onde foi despejada a solução com o grafeno com uma pipeta graduada e pipetador. As amostras foram então pesadas e dobradas. O agente de reforço foi introduzido apenas entre as primeiras sete etapas de dobramento. Os mesmos passos feitos nas amostras sem a adição de grafeno foram seguidos, aplicando-se até 20 ciclos de deformação.

A avaliação do processo de dobra e do caldeamento entre as camadas, e da dispersão do grafeno foi realizada, as amostras foram preparadas para avaliação metalográfica. Para tanto, as amostras foram seccionadas perpendicularmente na direção da espessura e embutidas. Foram lixadas com lixas de carvão de silício de #80, #120, #220, #320, #600 e, #1200 mesh. O polimento foi realizado com pasta de diamante de granulometria 1 µm. O ataque químico foi feito com 1% de HF nas amostras monolíticas e com 1% de NaOH nas amostras com reforço.

As análises microestruturais foram feitas no microscópio óptico (Leica/Axiovert A1) com câmera digital acoplada. Para a avaliação das propriedades mecânicas, foram realizadas medidas de dureza com micro-indentação Vickers (Shimadzu), com carga de 100 gf por 15 segundos.

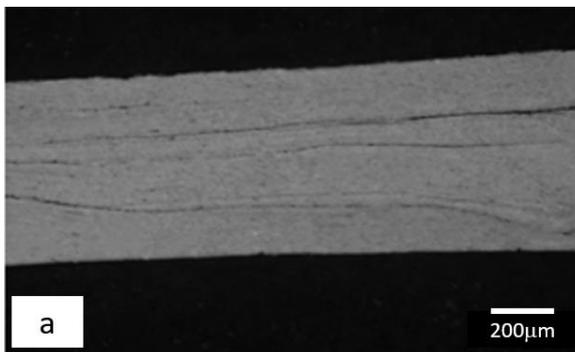
#### **4 DISCUSSÃO E ANÁLISE DOS DADOS**

As amostras produzidas, após cada etapa de deformação aplicada, apresentaram em cada camada deformações equivalentes à 50% da sua espessura inicial, sendo este incremento mantido constante a cada nova dobra introduzida. Com o aumento do número de dobras, há um aumento exponencial do número de camadas produzidas no compósito, o que promove uma grande redução de sua espessura, como também um significativo aumento de defeitos cristalinos. Destaca-se aqui que também com este aumento, houve uma gradativa melhoria do efeito do caldeamento, ou seja, da união entre camadas dobradas.

As amostras nos estágios iniciais de dobra apresentaram significativa redução de espessura e logo no primeiro ciclo de forjamento foi possível obter uma boa adesão entre as camadas, sem o aparecimento de trincas.

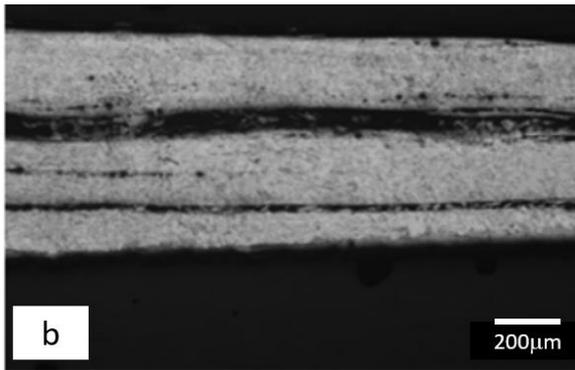
Na Figura 1 (a) é apresentada a microestrutura da amostra após 30 ciclos de conformação sem reforço, e a indicação das várias camadas deformadas podem ser analisadas. Na figura 1 (b) da amostra após a aplicação de 16 ciclos, pode-se observar a presença do grafeno, o qual ainda apresenta-se concentrado entre as camadas, com distribuição heterogênea.

**Figura 1 (a): Microestrutura da amostra de alumínio após a aplicação de 30 ciclos de dobramento sem a adição de grafeno. Sem ataque.**



Fonte: ( Autor, 2021).

**Figura 1(b): Microestrutura da amostra de alumínio após a aplicação de 16 ciclos de dobramento com a adição de grafeno. Sem a**



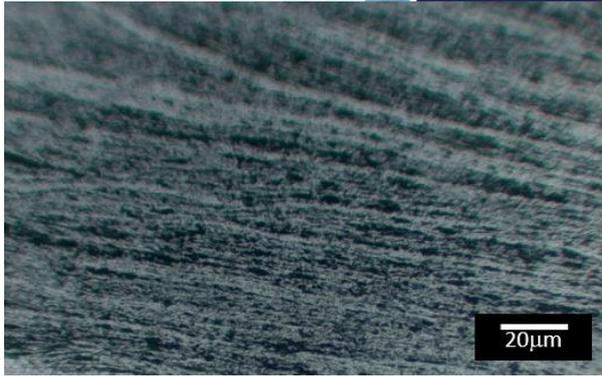
Fonte: ( Autor, 2021).

Foi observado que o aumento do número de ciclos de deformação, por exemplo de 10 para 30 dobras aplicadas, houve também redução do número de defeitos como porosidades e trincas, principalmente para as amostras sem alumínio. Já com a inserção de grafeno, houve uma maior dificuldade para a coesão entre as camadas, sendo estas obtidas somente a partir de uma maior intensidade de deformação. Isto deve-se possivelmente à melhor distribuição do grafeno entre as camadas e, a possibilidade assim de um maior contato da matriz de alumínio entre as camadas.

Também, deve-se apontar que o aumento da quantidade de deformação leva também a um gradativo rompimento das camadas de óxidos superficiais ( $Al_2O_3$ ) presentes nas folhas iniciais de alumínio e, que agora encontram-se internamente ao material. Isto também contribuiu para a maior coesão das camadas (caldeamento).

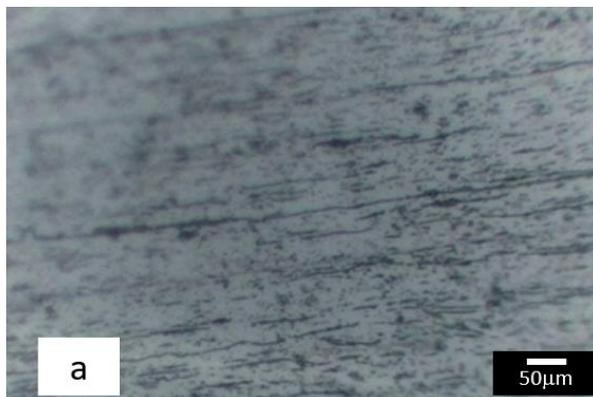
Na Figura 2 pode ser observada a micrografia da amostra com grafeno após 20 ciclos de dobramento, onde nota-se o apontado acima, indicando a distribuição do grafeno ao longo das camadas deformadas. Pode ainda ser observado um aumento na dispersão do grafeno pela matriz, o que constitui ponto desejado já que uma maior distribuição do grafeno tende a contribuir de forma mais intensa com o aumento de resistência do compósito. Na Figura 3 são indicadas em maior ampliação a distribuição do grafeno na matriz após 16 ciclos de dobragem.

**Figura 2: Microestrutura da amostra de alumínio com grafeno após a aplicação de 20 ciclos de dobramento. Ataque com solução de N**



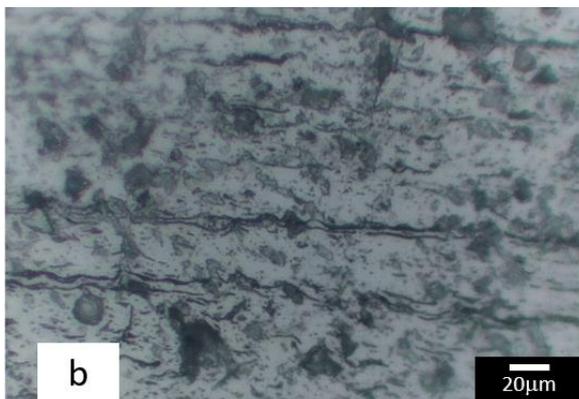
Fonte: ( Autor, 2021).

**Figura 3(a):** Microestrutura da amostra de alumínio com grafeno após a aplicação de 16 ciclos de dobramento-500x. Ataque com solução de NaOH.



Fonte: ( Autor, 2022).

**Figura:** Microestrutura da amostra de alumínio com grafeno após a aplicação de 16 ciclos de dobramento-1000x. Ataque com solução de NaOH.



Fonte: (Autor, 2022)

Com o aumento do número de dobras há um gradativo aumento da intensidade da deformação, implicando em camadas severamente deformadas e com alta intensidade de defeitos cristalinos, o que pode ser aumentado pela presença do grafeno. O refinamento de grão

no processo de forjamento por dobras acumulativas, onde com a deformação plástica severa, tem-se um significativo aumento da densidade de discordâncias e para haver uma redução da magnitude do defeito da energia superficial, as discordâncias tendem a mudar a sua configuração por deslizamentos.

Uma redução da energia de deformação total do sistema ocorre pela formação de uma estrutura celular com células quase livres de deslocamentos, sendo delimitadas por paredes ricas em deslocamentos. Seguindo com o processo, o ângulo de desorientação das paredes das células de deslocamento irá aumentar e as células se desenvolverão em subgrãos.

Em seguimento, tem-se uma fragmentação sob intensa deformação plástica severa, resultando assim em grãos mais refinados/nanogrãos equiaxiais de alto ângulo (Khodabakhshi, 2018). Isto, com a intercalação do recozimento contribui para ativar o processo de recristalização da microestrutura do alumínio e, como consequência, produz um intenso refino dos grãos (Padilha, 2000), inclusive com o desenvolvimento de nanogrãos.

O aumento do nível de deformação irá reduzir a energia de ativação necessária para o início do processo e, portanto, menores temperaturas aplicadas já contribuiriam para a recristalização dos grãos. A contribuição deste efeito foi observada na preparação das amostras, onde àquelas que não passaram pelo ciclo intercalado de recozimento de baixa temperatura (200°C) apresentaram grande dificuldades de coesão entre camadas, mesmo para àquelas com maior número de deformações aplicadas. Aponta-se aqui que as amostras com recozimento a partir de 10 ciclos de dobramento já apresentavam grande coesão entre suas camadas.

Deve-se ser apontado que a aplicação do recozimento contribui também para a redução das tensões geradas pelas deformações impostas, como também um restauro da própria capacidade de deformação das camadas. A dispersão de nanoplacas sobre os micro-mecanismos de formação de nanogrãos pelo forjamento de dobras acumulativas pode ainda ser explicada ao se considerar a alta relação específica existente entre a superfície e o volume de nanoplacas de reforço. Estas estão agrupadas no início do processo pelas interações de Van der Waals que podem deteriorar a ligação entre as nanoplacas de grafeno e a matriz metálica.

Todavia, ao realizar o processo de forjamento por dobras acumulativas por um elevado número de ciclos, os aglomerados de nanoplacas podem ser quebrados pela deformação plástica severa, obtendo-se uma distribuição mais homogênea na matriz de alumínio (Amirkhanlou, 2013). Quanto à variação de dureza, as amostras sem deformação e sem grafeno apresentaram dureza em torno de 17HV, enquanto que as deformadas com até 30 ciclos foram obtidas durezas de até 100HV. Esse significativo aumento é decorrente dos efeitos já comentados acima e indica de forma clara a contribuição do processo de dobras acumulativas

no aumento de resistência do material próximo a 6 vezes o seu valor inicial. A amostra de alumínio com a inserção de 2 vol% de grafeno e 17 ciclos de deformação apresentou dureza em torno de 53HV.

A observação de uma menor dureza em relação as amostras sem a adição do grafeno é possivelmente devido a não completa distribuição das partículas do reforço pela matriz, cabendo ainda a continuidade dos trabalhos no sentido de otimizar o processo, principalmente no incremento do número de deformações impostas no compósito produzido.

Com os resultados verificou-se que os valores de dureza apresentaram certa proximidade, e o aumento de dureza relaciona-se não somente com a quantidade de ciclos realizado, mas também pelo efeito do alto teor de reforço adicionado. O maior valor médio de dureza dos nanocompósitos foi encontrado na amostra com o maior número de deformações impostas, ou seja, essa amostra foi submetida a um maior número de ciclos, o que reforça a interferência e o efeito do maior número de camadas formado.

Nesse ínterim, a partir dos resultados, é possível perceber que a dureza das amostras processadas aumentou com o aumento do número de dobras e aumentou ligeiramente nos nanocompósitos.

## **5 CONCLUSÕES**

Nesse trabalho o estudo do forjamento por dobras acumulativas foi analisado como um viável para a fabricação de nanocompósitos de alumínio e grafeno em camadas com um alto teor de agente de reforço. Esse processo permite a formação de um material com múltiplas camadas de material metálico e com a fase nanométrica de reforço, além disso, gerando amostras monolíticas com melhores propriedades mecânicas.

As amostras foram produzidas sem a adição de grafeno foram conformadas com até 30 ciclos de dobramento, enquanto que já com a adição de grafeno, houve dificuldades na coesão entre as camadas, tendo sido aplicados até 20 ciclos de conformação. Todavia, todas amostras resultaram em elevado número de camadas e severa deformação, isso contribuiu para o endurecimento e dispersão do grafeno na matriz de alumínio.

A dureza das amostras aumentou devido ao aumento do número de dobras. Por fim, embora a adição de grafeno pelo forjamento por dobras acumulativas tenha resultado em um aumento na sua resistência mecânica, ainda há a necessidade de um maior estudo do mecanismo de dispersão na matriz metálica, de modo a aumentar a contribuição do reforço ao compósito.

## AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado junto à Coordenadoria Especial de Engenharia de Materiais e com o apoio do PIBIC. Agradeço ao meu orientador Márcio Roberto da Rocha por toda mentoria prestada e incentivo à pesquisa acadêmica.

## REFERÊNCIAS

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

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

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. Disponível em: .

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.

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

F. Khodabakhshi, A. Simchi, A. Kokabi, **Surface modifications of an aluminum magnesium 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.

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.

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

**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. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.12.023>>.

**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.

**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.

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

**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.

**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.

**S. Amirkhanlou, 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. Amirkhanlou, 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.

**Thostenson, E., Li, C. and Chou, T. (2005) Nanocomposites in Context. Composites Science and Technology,** 65, 491-516. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2004.11.003>.

**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.

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.

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