



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA DE BAURU

CRISTIAN GUILHERME BARBOSA PEREIRA

ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DA ALUMINA REFORÇADA COM GRAFENO

Bauru

2025

CRISTIAN GUILHERME BARBOSA PEREIRA

**ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DA ALUMINA REFORÇADA COM
GRAFENO**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Bauru, no programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, na Área de Processos de Fabricação, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Cesar Renato Foschini

Bauru

2025

P436a

Pereira, Cristian Guilherme Barbosa

Análise e caracterização mecânica da alumina reforçada com grafeno / Cristian Guilherme Barbosa Pereira. -- Bauru, 2025
127 p.

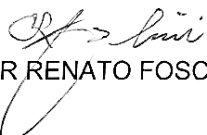
Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP),
Faculdade de Engenharia, Bauru

Orientador: Cesar Renato Foschini

1. Compósitos. 2. Grafeno. 3. Propriedades Mcânicas. I. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE CRISTIAN GUILHERME BARBOSA PEREIRA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA, DA FACULDADE DE ENGENHARIA - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 29 dias do mês de julho do ano de 2025, às 9h, no(a) Via sistemas de videoconferência e outras ferramentas para comunicação a distância, realizou-se a defesa de TESE DE DOUTORADO de CRISTIAN GUILHERME BARBOSA PEREIRA, intitulada **ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DA ALUMINA REFORÇADA COM GRAFENO**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. CESAR RENATO FOSCHINI (Orientador(a) - Participação Presencial) do(a) Departamento de Engenharia Mecânica / Faculdade de Engenharia de Bauru UNESP, Profª MARIA CRISTINA RAMÍREZ MAGLIONE (Participação Virtual) do(a) Cerâmica / Instituto de Cerâmica y Vidrio - ICV-CSIC, Profa. Dra. ANA FLÁVIA SANCHES BORGES (Participação Presencial) do(a) Departamento de Dentística, Endodontia e Materiais Odontológicos / Faculdade de Odontologia de Bauru - USP, Prof. Dr. EDUARDO CARLOS BIANCHI (Participação Presencial) do(a) Departamento de Engenharia Mecânica / Faculdade de Engenharia - Unesp/Câmpus de Bauru, Prof. Dr. GILBERTO DE MAGALHÃES BENTO GONÇALVES (Participação Presencial) do(a) Departamento de Engenharia Mecânica / FEB/UNESP/Bauru. Após a exposição pelo doutorando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. CESAR RENATO FOSCHINI

AGRADECIMENTOS

A Deus, por iluminar meu caminho e me conceder forças para alcançar mais esta conquista.

Aos meus pais, Rosa Maria Otuka Barbosa Pereira e Nelson Pereira, e ao meu irmão, Erick Augusto Barbosa Pereira, por todo o amor, incentivo e ensinamentos. Vocês são o alicerce da minha vida. Sem vocês, eu não teria chegado até aqui.

À minha família e aos amigos, por estarem presentes em todos os momentos da minha vida.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Cesar Renato Foschini, pela confiança, orientação e por todo o conhecimento e sabedoria transmitidos ao longo do mestrado e doutorado. Meu crescimento pessoal e intelectual devo, em grande parte, a você. Mais do que um orientador, um amigo que levarei para toda a vida.

À Prof.^a Dr.^a Maria Isabel Osendi Miranda e à pesquisadora Dr.^a Maria Cristina Ramírez Maglione, minha profunda gratidão por todo o conhecimento, ensinamentos e hospitalidade durante o período de intercâmbio. Atribuo a vocês uma parte fundamental do meu desenvolvimento, e certamente levarei comigo a convivência e a amizade construídas.

Ao Grupo de Cerâmica Técnica do ICV-CSIC, Dr. Ángel de Pablos Pérez, Dr. Manuel Belmonte Cabanillas e Prof.^a Pilar Miranzo López pela hospitalidade, atenção e amizade durante o período de intercâmbio.

Aos amigos e companheiros de laboratório: Anthony Talon, Brayan Tomasini, Guilherme Moretti, João Miguel, José Cláudio, Matheus Rodrigues e Matheus Dóta, Rafael Iavarone, agradeço por todo o apoio e auxílio durante o doutorado.

Aos amigos Enzo Todeschini, Felipe Faglioni, Luana Martins, Renan Gonzales e Vicente Gerlin, muito obrigado pelo apoio ao longo dessa caminhada. São pessoas que sempre farão parte da minha vida.

Ao Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia de Bauru (FEB-Unesp), meu agradecimento pelo constante apoio, aprendizado e pelas amizades construídas.

Ao Prof. Dr. Carlos Alberto Fortulan, da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC-USP), por sempre abrir as portas de seu laboratório e disponibilizar sua infraestrutura para a realização de diversas atividades durante meu doutorado.

Aos técnicos de laboratório da FEB-Unesp, Hamilton José de Mello e Hélio Aparecido de Souza, pela assistência no uso dos espaços e equipamentos da faculdade.

Às empresas MGgrafeno, Nacional de Grafite e UCS Graphene, pelas colaborações e pelo fornecimento de materiais essenciais para o desenvolvimento desta pesquisa.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio institucional e pelas bolsas de doutorado e de doutorado sanduíche concedidas durante o período da pesquisa.

Resumo

Os avanços na ciência dos materiais têm impulsionado o desenvolvimento de cerâmicas avançadas, destacadas por propriedades como alta dureza, estabilidade térmica, biocompatibilidade, inércia química e resistência à corrosão. Contudo, a fragilidade inerente desses materiais ainda limita seu uso em diversas aplicações. Nesse contexto, os alótropos de carbono, como o grafeno, têm despertado grande interesse como reforço em matrizes cerâmicas. Embora promissor, o desempenho do grafeno depende fortemente das condições de mistura e sinterização adotadas. Neste trabalho, foram fabricados e caracterizados compósitos alumina-grafeno, utilizando duas matrizes cerâmicas diferentes (A1000 SG e AKP-53) e concentrações de 0,80%, 1,60% e 2,40% em peso de grafeno. Os corpos de prova foram produzidos por meio de mistura em meio úmido, secagem, compactação e sinterização em atmosfera redutora. Os resultados mostraram que, para a matriz A1000 SG, concentrações de grafeno de até 1,60% proporcionaram melhor dispersão, com menor formação de aglomerados. Esses compósitos apresentaram melhorias nos valores de resistência à flexão e tenacidade à fratura, enquanto aumentos na dureza foram observados até a concentração de 0,80%. Em contrapartida, para a matriz AKP-53, os compósitos com grafeno exibiram menor densidade e maior porosidade em comparação à matriz pura. Esses resultados foram atribuídos à formação de aglomerados e à incompatibilidade dimensional entre o grafeno e os grãos menores da matriz AKP-53, o que resultou em quedas progressivas na resistência à flexão, tenacidade à fratura e dureza. A avaliação do módulo elástico dinâmico indicou uma tendência de redução com o aumento do teor de grafeno em ambas as matrizes, associada principalmente ao aumento da porosidade, à fraca adesão interfacial e à formação de regiões estruturalmente descontínuas. Esses efeitos comprometeram a rigidez dos compósitos, especialmente em concentrações mais elevadas. Este estudo demonstra que a utilização do grafeno como reforço em matrizes cerâmicas pode melhorar significativamente suas propriedades mecânicas, desde que sejam otimizadas as condições de dispersão e compatibilidade dimensional entre os componentes. A preservação estrutural do grafeno em ambas as matrizes confirma a eficácia do método de sinterização empregado, oferecendo uma abordagem viável para a fabricação de compósitos cerâmicos com boas propriedades mecânicas.

Palavras-chave: Compósitos. Grafeno. Propriedades Mecânicas.

Abstract

Advances in materials science have driven the development of advanced ceramics, which stand out for their high hardness, thermal stability, biocompatibility, chemical inertness, and corrosion resistance. However, their inherent brittleness still limits their application in several fields. In this context, carbon allotropes such as graphene have gained increasing attention as reinforcement phases in ceramic matrices. Although promising, the performance of graphene strongly depends on the mixing and sintering conditions employed. In this study, alumina-graphene composites were fabricated and characterized using two different ceramic matrices (A1000 SG and AKP-53) and three graphene concentrations: 0.80 wt.%, 1.60 wt.%, and 2.40 wt.%. The samples were produced through wet mixing, drying, compaction, and sintering under a reducing atmosphere. The results showed that, for the A1000 SG matrix, graphene concentrations up to 1.60 wt.% favored better dispersion and reduced agglomeration. These composites exhibited improved flexural strength and fracture toughness, while the highest hardness was observed at 0.80 wt.% graphene. In contrast, composites based on the AKP-53 matrix presented lower density and higher porosity compared to the monolithic matrix. These results were attributed to agglomerate formation and dimensional incompatibility between the graphene and the finer grains of the AKP-53 matrix, leading to progressive reductions in flexural strength, fracture toughness, and hardness. The evaluation of dynamic elastic modulus indicated a decreasing trend with increasing graphene content in both matrices, mainly due to higher porosity, weak interfacial adhesion, and the formation of structurally discontinuous regions. These factors reduced the overall stiffness of the composites, especially at higher reinforcement levels. This study demonstrates that graphene has strong potential as a reinforcement in ceramic matrices, provided that dispersion and dimensional compatibility between the phases are optimized. The structural preservation of graphene in both matrices confirms the effectiveness of the sintering method employed, offering a viable approach for producing ceramic composites with good mechanical properties.

Keywords: Composites. Graphene. Mechanical Properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura cristalina da alumina	23
Figura 2 – Diagrama de fases ZrO_2 - Y_2O_3	25
Figura 3 – Etapas do processo de prensagem uniaxial.....	27
Figura 4 – Etapas do processo de sinterização.....	29
Figura 5 – Esquema ilustrativo do Spark Plasma Sintering.....	31
Figura 6 – Esquema do processo de sinterização por atmosfera redutora	34
Figura 7 – Mecanismo de propagação de trinca: (a) Fratura intergranular, (b) Fratura transgranular.....	36
Figura 8 – Modos de deslocamento da superfície de uma trinca: (a) Modo I, modo de abertura ou de tração; (b) Modo II, modo de cisalhamento; e (c) Modo III, modo de rasgamento	39
Figura 9 – Alótropos de carbono	41
Figura 10 – Efeito da adição do grafeno na propagação de trinca: (a) Al_2O_3 pura, (b) Deflexão de trinca Al_2O_3 - grafeno (0,5%), (c) Ponteamento de trinca Al_2O_3 - grafeno (2,0%), (d) Retardamento de trinca Al_2O_3 - grafeno (0,5%).....	44
Figura 11 – Influência da orientação das GNPs na dissipação de energia durante a propagação de trinca: (a) GNP perpendicular a direção de propagação de trinca (VHPD), (b) GNP perpendicular a direção de propagação de trinca (PHPD), (c) GNP paralelo a direção de propagação de trinca (PHPD).	47
Figura 12 – Fluxograma do processo de fabricação e caracterização dos corpos de prova do material compósito	54
Figura 13 – Dispersão do grafeno: (a) Grafeno, (b) Dispersão e suspensão do grafeno por ultrasonicação, (c) Suspensão do grafeno.....	55
Figura 14 – Processo de utilização do moinho de bolas para mistura do compósito: (a) Jarro com aproximadamente 500 g de esferas de zircônia, (b) Jarro com adição de alumina, (c) Jarro com adição de suspensão do grafeno, (d) Sistema fechado, (e) Moinho de bolas com os jarros acoplados, (f) Compósito após mistura	57
Figura 15 – Processo de secagem do compósito: (a) Processo de secagem na placa quente, (b) Sistema de agitação magnética, (c) Processo de secagem na estufa, (d) Pó após o processo de secagem, (e) Processo de peneiramento, (f) Pó após o processo de peneiramento	59

Figura 16 – Processo de compactação dos corpos de prova por prensagem uniaxial: (a) Preenchimento do molde, (b) Aplicação de carga, (c) Sistema para retirada da amostra	60
Figura 17 – Processo de preparação das amostras para prensagem isostática: (a) Bomba de vácuo, (b) Elastômero	61
Figura 18 – Processo de compactação dos corpos de prova por prensagem isostática: (a) Prensa isostática, (b) Amostras sendo inseridas na câmara, (c) Pressão do sistema, (d) Amostras prontas	62
Figura 19 – Preparo das amostras para sinterização: (a) Cadinho cerâmico, (b) Amostras sob a cama de grafite, (c) Amostras recobertas com grafite, (d) Selamento do cadinho cerâmico	63
Figura 20 – Curva de sinterização das amostras	64
Figura 21 – Amostras polidas.....	65
Figura 22 – Sistema medição do módulo de elasticidade por impulso: (a) Analisador de sinal, (b) suporte para teste com transdutor	70
Figura 23 – Sistema para ensaio de flexão 3 pontos: (a) Máquina para ensaio de flexão 3 pontos. (b) Amostra posicionada para realização do ensaio	71
Figura 24 – trinca semi-elíptica	73
Figura 25 – Sistema para ensaio de flexão 3 pontos: (a) Máquina para ensaio de flexão 3 pontos. (b) Amostra posicionada para realização do ensaio	74
Figura 26 – Superfície de fratura.....	75
Figura 27 - Valores de Retração Linear	78
Figura 28 – Valores de densidade para A1000 SG e AKP-53.....	80
Figura 29 – Comparativo dos valores médios de dureza	83
Figura 30 – Comparativo entre os valores de tenacidade à fratura.....	86
Figura 31 – Comparativo entre os valores de resistência à flexão	90
Figura 32 – Comparativo entre os valores de módulo elástico.....	93
Figura 33 – Imagem de MEV da superfície de fratura da amostra de A1000 SG com aumento de 2000x.....	96
Figura 34 – Imagem de MEV da superfície de fratura da amostra de A1000 SG com aumento de 5000x.....	97
Figura 35 – Imagem de MEV da superfície de fratura da amostra de A1000 SG com 0,80% em peso e aumento de 2000x	98

Figura 36 – Imagem de MEV da superfície de fratura da amostra de A1000 SG com 0,80% em peso e aumento de 5000x	99
Figura 37 – Imagem de MEV da superfície de fratura da amostra de A1000 SG com 1,60% em peso e aumento de 2000x	100
Figura 38 – Imagem de MEV da superfície de fratura da amostra de A1000 SG com 1,60% em peso e aumento de 5000x	101
Figura 39 – Imagem de MEV da superfície de fratura da amostra de A1000 SG com 1,60% em peso e aumento de 10000x	102
Figura 40 – Imagem de MEV da superfície de fratura da amostra de A1000 SG com 2,40% em peso e aumento de 1000x	103
Figura 41 – Imagem de MEV da superfície de fratura da amostra de A1000 SG com 2,40% em peso e aumento de 2000x	103
Figura 42 – Imagem de MEV da superfície de fratura da amostra de A1000 SG com 2,40% em peso e aumento de 5000x	104
Figura 43 – Imagem de MEV da superfície de fratura da amostra de AKP-53 com aumento de 2000x.....	105
Figura 44 – Imagem de MEV da superfície de fratura da amostra de AKP-53 com aumento de 5000x.....	106
Figura 45 – Imagem de MEV da superfície de fratura da amostra de AKP-53 com 0,80% em peso e aumento de 2000x.....	107
Figura 46 – Imagem de MEV da superfície de fratura da amostra de AKP-53 com 0,80% em peso e aumento de 10000x.....	108
Figura 47 – Imagem de MEV da superfície de fratura da amostra de AKP-53 com 1,60% em peso e aumento de 2000x.....	109
Figura 48 – Imagem de MEV da superfície de fratura da amostra de AKP-53 com 1,60% em peso e aumento de 2000x.....	110
Figura 49 – Imagem de MEV da superfície de fratura da amostra de AKP-53 com 2,40% em peso e aumento de 1000x.....	111
Figura 50 – Imagem de MEV da superfície de fratura da amostra de AKP-53 com 2,40% em peso e aumento de 2000x.....	111
Figura 51 – Imagem de MEV da superfície de fratura da amostra de AKP-53 com 2,40% em peso e aumento de 5000x.....	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades mecânicas do compósito alumina-grafeno	51
Tabela 2 – Descrição dos compósitos.....	56
Tabela 3 – Densidade dos materiais fornecida pelos fabricantes	67
Tabela 4 - Valores de retração linear	77
Tabela 5 – Valores de densidade A1000 SG	79
Tabela 6 – Valores de densidade AKP-53	80
Tabela 7 – Valores de microdureza Vickers	82
Tabela 8 – Valores de tenacidade à fratura	85
Tabela 9 – Valores de resistência à flexão.....	89
Tabela 10 – Valores de módulo elástico	93

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al ₂ O ₃ -grafeno	Alumina Reforçada com Grafeno
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
C	Cúbica
CAPES Superior	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CNTs	<i>Carbon Nanotubes</i> , nanotubos de carbono
CS	<i>Conventional Sintering</i> , sinterização convencional
CSIC	<i>Consejo Superior de Investigaciones Científicas</i>
ECAS	<i>Electrical Current Activated Sintering</i>
EESC	Escola de Engenharia de São Carlos
FEB	Faculdade de Engenharia de Bauru
FS	<i>Flash Sintering</i>
G	Grafeno
GNS	<i>Graphene Nanosheets</i> , nanofolhas de grafeno
GNPs	<i>Graphene Nanoplates</i> , nanoplacas de grafeno
GO	<i>Graphene Oxide</i> , óxido de grafeno
HFIHS	<i>High-Frequency Induction Heat Sintering</i>
ICV	<i>Intituto de Cerámica y Vidrio</i>
LTC	Laboratório de Tribologia e Compósitos
M	Monoclínica
MBG	Materiais Baseados no Grafeno
MHS	<i>Microwave Hybrid Sintering</i>

MLG	<i>Multilayer graphene</i> , grafeno multicamadas
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PTC	Coeficiente de Temperatura Positivo
rGO	Reduced Graphene Oxide, óxido de grafeno reduzido
SPS	<i>Spark Plasma Sintering</i>
T	Tetragonal
USP	Universidade de São Paulo
YSZ	<i>Yttria-Stabilized Zirconia</i>
ZTA	<i>Zirconia Toughened Alumina</i>
3Y-TZP mol% de ítrio	Zircônia tetragonal poli cristalina estabilizada por 3

LISTA DE SÍMBOLOS

Al_2O_3	Óxido de alumínio
B_4C	Carbeto de boro
B_2O_3	Óxido de boro
CaO	Óxido de cálcio
CeO_2	Dióxido de cério, céria
CO	Monóxido de carbono
CO_2	Dióxido de carbono
Cr	Cromo
CS	<i>Conventional Sintering</i>
Cu	Cobre
D_{AP}	Densidade aparente
D_t	Densidade teórica
E	Módulo de elasticidade
F	Carga de fratura
Fe_2O_3	Óxido de Ferro
HV	Dureza vickers
K_{ISC}	Tenacidade à fratura
L	Comprimento da amostra após sinterização
L_0	Comprimento da amostra antes da sinterização
MgO	Óxido de magnésio
Na_2O	Óxido de sódio
Ni	Níquel
P	Fósforo

S_0	Distância entre os apoios
S_i	Distância final entre apoios
SiC	Carbeto de silício
SiO_2	Óxido de silício
Ti	Titânio
TiC	Carbeto de titânio
W	Tungstênio
WC	Carboneto de tungstênio
wt%	Weight Percent
ρ	Densidade
σ_f	Resistência à flexão
b	Largura do corpo de prova
h	Espessura do corpo de prova
m_l	Massa da amostra imersa
m_s	Massa da amostra seca
m_u	Massa da amostra úmida
ZrO_2	Dióxido de zircônio, zircônia
Y_2O_3	Óxido de ítrio, ítria

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS.....	20
2.1. Objetivo geral	20
2.2. Objetivos específicos	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
3.1. Materiais cerâmicos.....	21
3.1.1. Alumina.....	22
3.1.2. Zircônia	24
3.2. Processo de fabricação de materiais cerâmicos	26
3.2.1. Peças cerâmicas no estado verde	27
3.3. Processo de sinterização	28
3.3.1. Spark plasma sintering (SPS)	30
3.3.2. Sinterização por atmosfera controlada	32
3.3.3. Sinterização em atmosfera redutora	33
3.4. Mecânica da Fratura	35
3.5. Grafeno	40
3.6. Compósitos alumina grafeno.....	42
4. METODOLOGIA	52
4.1. Fabricação do compósito.....	54
4.1.1. Suspensão do grafeno.....	54
4.1.2. Processo de mistura do compósito	55
4.1.3. Processo de secagem do compósito	57
4.1.4. Processo de compactação dos corpos de prova por prensagem uniaxial	59
4.1.5. Processo de inserção das amostras em invólucros de borracha.....	60
4.1.6. Processo de compactação dos corpos de prova por prensagem isostática.....	61
4.1.7. Processo de sinterização das amostras	62
4.2. Caracterização do compósito	66
4.2.1. Densidade aparente.....	66

4.2.2. Retração linear.....	67
4.2.4. Módulo elástico	69
4.2.5. Ensaio de flexão 3 pontos.....	71
4.2.6. Tenacidade à fratura.....	72
4.2.5. Microscopia eletrônica de varredura	76
5. RESULTADOS e DISCUSSÕES	77
5.1. Retração linear	77
5.2. Densidade relativa	79
5.3. Dureza	82
5.4. Tenacidade à Fratura	85
5.5. Resistencia à Flexão.....	88
5.6. Módulo elástico	92
5.7. Análise das Micrografias.....	95
6. CONCLUSÃO	113
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	115
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	116
ANEXO A.....	126
ANEXO B.....	127

1. INTRODUÇÃO

A alumina (Al_2O_3) destaca-se como um dos materiais cerâmicos mais utilizados em componentes de precisão, sendo aplicados na indústria médica, química, mecânica e aeroespacial. Essa versatilidade se deve às suas excelentes propriedades, como alta resistência à abrasão, elevada dureza, elevada temperatura de fusão, estabilidade química, alta resistividade elétrica e condutividade térmica. No entanto, apesar dessas qualidades, a baixa tenacidade do material ainda representa uma limitação significativa, conferindo-lhe uma característica de fragilidade que restringe seu uso em determinadas aplicações críticas (Ahmad, Yazdani e Zhu, 2015; Cygan et al., 2017).

Desde a descoberta dos alótropos do carbono, como o grafeno, esses materiais têm atraído grande interesse devido às suas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas excepcionais (Geim e Novoselov, 2007; Rouxinol et al. 2010; Novoselov, 2011; Porwal et al., 2013). O grafeno é composto por átomos de carbono dispostos em uma estrutura hexagonal, com variações no número de camadas dependendo do método de obtenção. Sua incorporação como material de reforço em matrizes metálicas, poliméricas e cerâmicas tem demonstrado um enorme potencial na síntese de compósitos avançados (Wozniak et al., 2016; Nasimul Alam et al., 2017; Sun et al., 2017; Boniecki et al., 2017; Fele et al., 2020; Duntu et al., 2021).

Embora a fabricação de compósitos reforçados com grafeno enfrente desafios relacionados à sua dispersão, mistura e sinterização, esse campo representa uma das áreas mais promissoras da ciência dos materiais, com perspectivas de desenvolvimento de materiais multifuncionais e de alto desempenho (Chen et al., 2019). Estudos têm demonstrado que pequenas quantidades de grafeno podem influenciar significativamente as propriedades mecânicas de cerâmicas. Por exemplo, Porwal et al. (2013) relataram que concentrações de 0,5% e 0,8% em volume de grafeno em compósitos de alumina resultaram em aumentos de até 40% na tenacidade à fratura, atribuídos a mecanismos como deflexão, retardamento e ponteamto de trincas, além da ancoragem efetiva do grafeno entre os grãos de alumina (Markandan, Chin e Tan, 2017).

Além disso, Johnson et al. (2015) destacaram que a qualidade da dispersão do grafeno na matriz cerâmica tem um impacto direto nas propriedades do compósito, sendo possível evitar a formação de aglomerados e danos estruturais em matrizes bem densificadas. Embora técnicas avançadas, como mistura ultrassônica e sinterização por plasma (*Spark Plasma Sintering* – SPS), tenham demonstrado resultados promissores, métodos convencionais de processamento ainda prevalecem devido à sua simplicidade e facilidade de reprodução (Porwal et al., 2013; Markandan, Chin e Tan, 2017; Nasimul Alam et al., 2017).

Nesse contexto, este trabalho tem como objetivo a síntese, caracterização e avaliação de compósitos de alumina reforçados com grafeno. Para tal, foram investigadas variações nas propriedades mecânicas de compósitos à base de alumina com diferentes concentrações (0,80%, 1,60% e 2,40% em peso) de grafeno multicamadas. Os estudos desenvolvidos buscaram identificar as melhores condições para a obtenção de compósitos com melhor desempenho em relação à alumina pura, explorando o impacto do grafeno na microestrutura, densificação e propriedades mecânicas.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo fabricar e caracterizar compósitos cerâmicos à base de alumina reforçados com diferentes concentrações de grafeno, com o intuito de investigar a influência desse material de reforço nas propriedades mecânicas dos compósitos.

2.2. Objetivos específicos

- Fabricação de amostras de alumina-grafeno.
- Avaliação dos aspectos físicos do compósito.
- Avaliação e comparação das propriedades mecânicas.
- Avaliação e comparação da microestrutura e dos mecanismos de fortalecimento.
- Avaliação dos efeitos de dispersão, formação de aglomerados e compatibilidade dimensional entre os grãos de alumina e as folhas de grafeno.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Materiais cerâmicos

As cerâmicas são classificadas como materiais inorgânicos e não metálicos, frequentemente constituídos por compostos formados pela interação entre elementos metálicos e não metálicos. As ligações interatômicas presentes nesses materiais podem ser inteiramente iônicas ou, em sua maioria, iônicas, com uma contribuição adicional de caráter covalente. O termo "cerâmica" tem sua origem na palavra grega *keramikos*, que significa "matéria queimada", refletindo o fato de que as propriedades desejadas desses materiais são predominantemente alcançadas por meio de processos de tratamento térmico a altas temperaturas, conhecidos como cozimento. Esse processo térmico é fundamental para o desenvolvimento das características estruturais e funcionais das cerâmicas (Callister e Rethwisch, 2012).

Os materiais cerâmicos podem ser classificados em cerâmicas tradicionais e cerâmicas avançadas (também denominadas cerâmicas de alta tecnologia). As cerâmicas tradicionais, produzidas a partir de matérias-primas extraídas diretamente de fontes naturais, como argila, feldspato e sílica, possuem processamento relativamente simples e propriedades que são, em grande parte, determinadas pela composição química e mineralógica dessas fontes. Esses materiais têm sido amplamente utilizados desde a antiguidade em aplicações estruturais, decorativas e utilitárias (Ashby, 2005; Callister e Rethwisch, 2012).

Por outro lado, as cerâmicas avançadas são desenvolvidas por meio de processos sintéticos altamente controlados, que permitem a manipulação precisa das fases de processamento, desde a síntese inicial até a sinterização final. Essa abordagem possibilita a obtenção de microestruturas homogêneas e ajustadas para otimizar propriedades específicas, como resistência mecânica, estabilidade térmica, condutividade elétrica ou isolamento, dependendo da aplicação desejada. O controle microestrutural é essencial para a fabricação de materiais cerâmicos com excelente desempenho, sendo amplamente empregados em setores de alta tecnologia, incluindo a eletrônica, biomateriais, energia e engenharia (Ashby, 2005; Callister e Rethwisch, 2012).

As cerâmicas são materiais cuja composição química, envolvendo mais de um elemento, resulta em estruturas cristalinas complexas. Essa complexidade está

diretamente relacionada à ampla gama de propriedades que podem apresentar, como características mecânicas, ópticas e eletrônicas, as quais são altamente influenciadas por variações na composição química e na estrutura cristalina (Evans e Marshall, 1989; Callister e Rethwisch, 2012; Tanaka et al., 2019).

Entre os materiais cerâmicos, a zircônia se destaca por apresentar fases metaestáveis que possuem propriedades altamente desejáveis para aplicações tecnológicas. Contudo, essas fases, naturalmente instáveis em condições normais, requerem o uso de estabilizantes, como a ítria, que promovem a estabilização da fase cristalina desejada, como a tetragonal ou a cúbica. Essa estabilização é fundamental para otimizar as propriedades mecânicas, ampliando sua aplicação em áreas como próteses odontológicas, revestimentos térmicos e componentes de engenharia avançada (Scott, 1975; Chevalier, Gremillard e Deville, 2007).

As cerâmicas possuem excelentes propriedades, como elevada resistência à tensão mecânica, alto ponto de fusão, alta dureza, rigidez e inércia química. Sua densidade reduzida, em comparação aos metais, possibilita a fabricação de componentes mais leves, o que é especialmente vantajoso em aplicações que demandam eficiência estrutural. No entanto, é importante destacar sua limitação em resistência a choques mecânicos, uma vez que esses materiais tendem a ser frágeis, o que pode restringir sua utilização em situações de impactos ou cargas dinâmicas intensas (Ashby, 2005; Callister e Rethwisch, 2012; Markandan, 2017).

3.1.1. Alumina

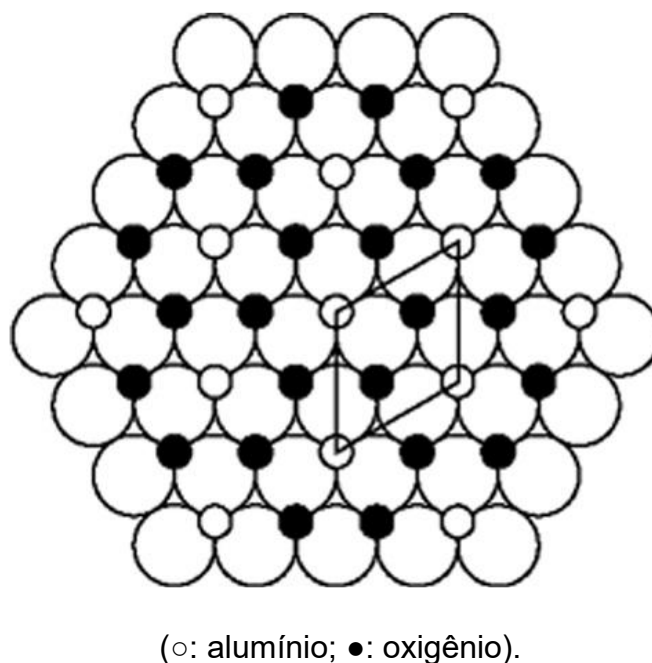
A alumina, ou óxido de alumínio (Al_2O_3), é um material amplamente utilizado desde a década de 1970 em aplicações biomédicas, como na fabricação de dispositivos médicos, próteses e instrumentos cirúrgicos. No ambiente in vivo, destaca-se por sua alta resistência à corrosão, inércia química e biocompatibilidade com tecidos humanos, o que garante durabilidade e funcionalidade por longos períodos (Christel, 1992).

Além das aplicações biomédicas, a alumina é também amplamente empregada em aplicações mecânicas devido à sua elevada dureza, resistência ao desgaste e estabilidade térmica. Essas propriedades tornam-na ideal para o uso em componentes de alta precisão, como selos mecânicos, válvulas e revestimentos resistentes ao atrito,

ampliando sua relevância tanto na engenharia quanto na medicina (Popat e Desai, 2013; Lee, 2014; Duntu, 2022).

Obtida por meio do processo Bayer, a alumina pode apresentar diferentes fases cristalinas, dependendo das condições de tratamento térmico. A forma mais estável termodinamicamente é o corundum ou α -alumina, que possui uma estrutura romboédrica, com parâmetros de rede $a = 4,758 \text{ \AA}$ e $c = 12,991 \text{ \AA}$. Essa estrutura pode ser descrita como um arranjo hexagonal de átomos de oxigênio, no qual $2/3$ dos sítios octaédricos são ocupados por íons Al^{3+} . Cada íon de alumínio está ligado a seis átomos de oxigênio, formando um octaedro distorcido, como ilustrado na Figura 1. A distorção ocorre devido à repulsão entre os íons Al^{3+} nos octaedros com faces compartilhadas. O empacotamento gerado pela proximidade dos átomos de alumínio e oxigênio na estrutura cristalina contribui para as excelentes propriedades mecânicas e térmicas do material (Stevens e Binner, 1984; Popat e Desai, 2013).

Figura 1 - Estrutura cristalina da alumina



Fonte: Adaptado de Popat e Desai (2013).

A alumina é um material cerâmico que apresenta excelentes propriedades, tais como alta dureza, elevada resistência mecânica e inércia química. Sua dureza é reportada em uma faixa que varia entre 9,8 e 23 GPa, enquanto sua resistência à tensão de flexão é de aproximadamente 345 MPa, e sua tenacidade à fratura varia de 3 a 4 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ (Popat e Desai, 2013; Lee, 2014; Duntu, 2022). Contudo, é importante

destacar que, assim como outros materiais cerâmicos, as propriedades mecânicas da alumina podem sofrer variações significativas dependendo dos métodos de fabricação adotados, mesmo quando se utiliza material de alta pureza (Ashby, 2005; Callister e Rethwisch, 2012; Popat e Desai, 2013).

3.1.2. Zircônia

A zircônia (ZrO_2) é um óxido cerâmico caracterizado por sua elevada temperatura de fusão, de aproximadamente 2.880°C , e pela existência de três fases cristalinas distintas, que se manifestam de acordo com a temperatura. Durante o resfriamento, o material solidifica-se inicialmente na fase cúbica (C), estável em temperaturas superiores a 2.370°C . Com a redução da temperatura, ocorre a transformação para a fase tetragonal (T), que permanece estável até aproximadamente 1.170°C . Abaixo desse limite, a zircônia adota a fase monoclinica (M), que é a estrutura cristalina estável em temperatura ambiente (Boch e Niepce, 2007).

O comportamento mecânico e estrutural da zircônia é significativamente influenciado pelas transformações de fase que ocorrem durante o resfriamento, especialmente pela expansão volumétrica associada à transição da fase tetragonal para a monoclinica. Para contornar os problemas decorrentes dessa transformação, como a formação de tensões internas e trincas, uma solução amplamente adotada é a estabilização parcial ou integral de uma das fases cristalinas (Piconi e Maccauro, 1999; Boch e Niepce, 2007).

A estabilização da zircônia é alcançada por meio de substituições sólidas na estrutura cristalina do ZrO_2 , obtidas com a adição de óxidos estabilizantes, como CaO , CeO_2 , MgO ou Y_2O_3 . Esses óxidos funcionam como dopantes que promovem alterações no reticulado cristalino, permitindo a formação de estruturas metaestáveis, como a fase tetragonal ou cúbica, que permanecem estáveis mesmo em temperatura ambiente (Piconi e Maccauro, 1999; Foschini et al., 2001; Boch e Niepce, 2007).

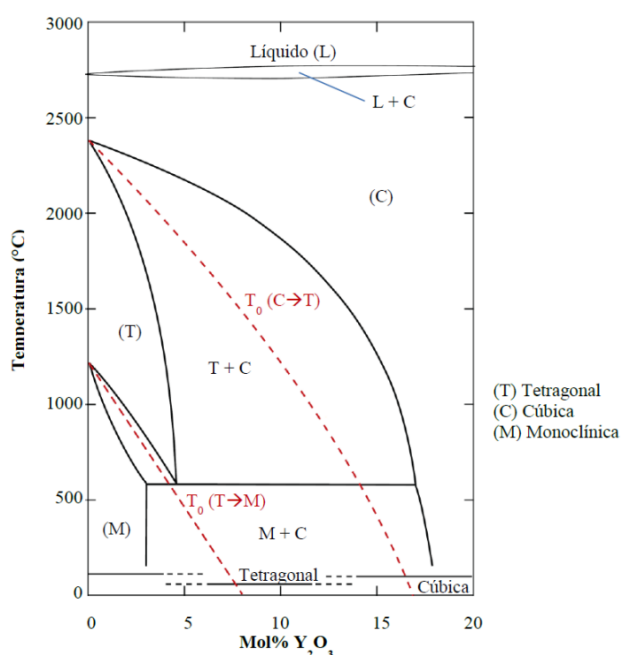
Inicialmente, a transformação de fase da zircônia (ZrO_2) de tetragonal (T) para monoclinica (M) foi considerada um fator limitante para seu uso em aplicações mecânicas. A ocorrência dessa transformação martensítica na zircônia pura e não dopada é acompanhada de uma expansão volumétrica significativa, que frequentemente leva à formação de trincas e à falha estrutural do material. Tal

comportamento resultava na classificação da zircônia como um material frágil e inviável para uso em condições que exigissem resistência mecânica confiável (Boch e Niepce, 2007).

Entretanto, a introdução de dopantes, como o óxido de ítrio (Y_2O_3), modificou significativamente o comportamento estrutural da zircônia. Esses dopantes estabilizam as fases cúbica e tetragonal em temperatura ambiente, suprimindo a transformação T-M espontânea. Com isso, é possível obter uma zircônia na forma metaestável, onde a fase tetragonal é mantida sob condições normais (Boch e Niepce, 2007).

O diagrama de fases do sistema ZrO_2 - Y_2O_3 conforme ilustrado na Figura 2, apresenta duas transições de fase de não-equilíbrio: tetragonal-monoclínica (T-M) e cúbica-tetragonal (C-T). Dentre essas, a transformação T-M é a mais relevante, pois permite a formação de zircônias parcialmente estabilizadas (YSZ – Ytria-Stabilized Zirconia) com pequenas adições de óxido de ítrio (Y_2O_3). Essa dopagem resulta em uma alta solubilidade sólida da zircônia, o que favorece a manutenção das fases tetragonal e cúbica estáveis até a temperatura ambiente, proporcionando uma melhora substancial nas propriedades mecânicas do material (Hannink et al., 2000).

Figura 2 - Diagrama de fases ZrO_2 - Y_2O_3



Fonte: Adaptado de Scott (1975); Chevalier, Gremillard e Deville (2007); Neto (2021)

Um dos principais aspectos desse estado metaestável é o comportamento que ocorre na presença de uma trinca. Sob essas condições, a energia concentrada na ponta da trinca pode induzir localmente a transformação T-M. Essa transformação é acompanhada por uma expansão volumétrica, que age como uma barreira física ao crescimento da trinca. Assim, o que antes era considerado um ponto fraco do material torna-se uma característica desejável, conferindo à zircônia uma tenacidade à fratura elevada. Esse fenômeno é conhecido como tenacificação da zircônia, processo que se tornou um dos principais mecanismos responsáveis pelo aumento da tenacidade do material (Boch e Niepce, 2007).

3.2. Processo de fabricação de materiais cerâmicos

A produção de materiais cerâmicos envolve uma sequência estruturada de etapas, onde cada fase desempenha um papel essencial na obtenção das propriedades finais do material. O processo inicia-se com a preparação da matéria-prima, etapa na qual são dosados cuidadosamente os materiais precursores e aditivos para a formulação do pó cerâmico. Esse pó serve de base para a conformação das peças, que pode ser realizada por métodos como colagem, prensagem ou extrusão, conferindo-lhes a forma desejada (Niesz, 1996; Ashby, 2005; Callister e Rethwisch, 2012; Melo et al., 2018).

Após a conformação, ocorre a etapa de queima, também chamada de sinterização, que é determinante para consolidar as propriedades mecânicas do material. Durante a sinterização, o material é densificado e sua microestrutura é ajustada, garantindo resistência mecânica e desempenho funcional adequados. Em alguns casos, o processamento não se encerra com a sinterização, sendo necessário realizar etapas adicionais para atender a requisitos específicos (Niesz, 1996; Ashby, 2005; Callister e Rethwisch, 2012; Melo et al., 2018).

O acabamento é uma dessas etapas complementares, voltada para ajustes finais que aprimoram características não atingidas anteriormente. Esse processo pode incluir operações como polimento, corte, furação, usinagem e retificação, sendo fundamental para garantir precisão dimensional e qualidade superficial. Assim, o acabamento permite que os materiais cerâmicos atendam às exigências técnicas de

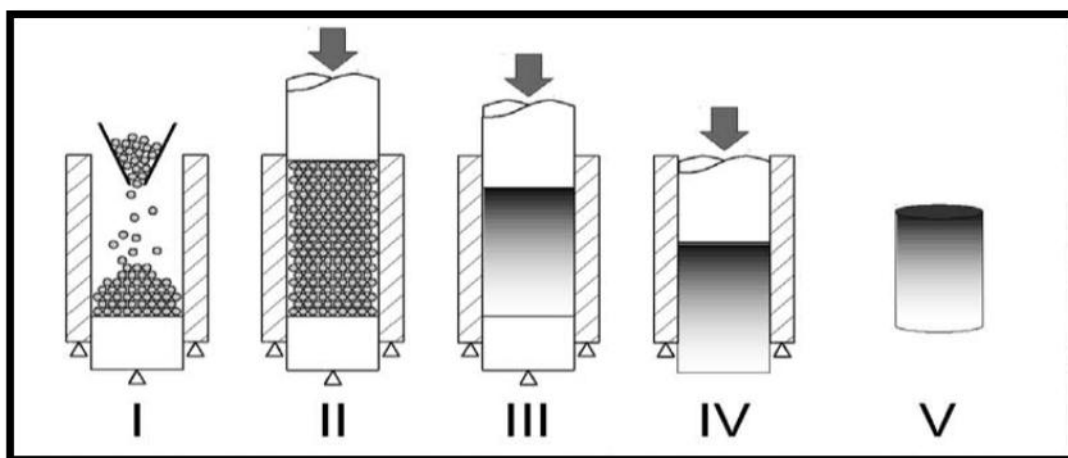
aplicações específicas (Niesz, 1996; Ashby, 2005; Callister e Rethwisch, 2012; Melo et al., 2018).

3.2.1. Peças cerâmicas no estado verde

Para a obtenção de peças cerâmicas no estado verde, o pó cerâmico é compactado em conjunto com aditivos poliméricos que desempenham funções como aglutinantes, plastificantes, lubrificantes e dispersantes. Esses aditivos ajudam a melhorar a uniformidade do compactado, garantindo maior controle do processo e conferindo uma resistência mecânica inicial, essencial para o manuseio da peça nas etapas subsequentes (Ashby, 2005; Callister e Rethwisch, 2012).

A compactação é realizada, em geral, em uma prensa uniaxial, método amplamente utilizado por sua simplicidade e rapidez, conforme ilustrado na Figura 3. Nesse processo, um punção é empurrado através de um molde contendo a matriz cerâmica, aplicando pressão para atingir a densidade desejada. No entanto, fatores como o atrito entre as partículas cerâmicas e as paredes do molde, bem como a deformação da camada superior, podem reduzir a eficiência da compactação no interior da peça, dispersando parte da força aplicada (Bocanegra-Bernal, 2004; Ashby, 2005; Callister e Rethwisch, 2012; Júnior, 2019).

Figura 3 – Etapas do processo de prensagem uniaxial



Fonte: Adaptado de Melo et al. (2018).

Em alguns casos, a prensagem uniaxial pode gerar um gradiente de densidade na peça, o que resulta em uma distribuição desigual da densidade ao longo de seu volume. Esse fenômeno ocorre devido à aplicação de pressão unidirecional, que tende a compactar mais intensamente a superfície da peça, enquanto a parte interna recebe uma compactação menos eficiente. Para minimizar esse gradiente de densidade e garantir uma compactação mais uniforme, é utilizada a prensagem isostática (Bocanegra-Bernal, 2004; Ashby, 2005; Callister e Rethwisch, 2012).

A prensagem isostática consiste na aplicação de pressão hidrostática uniforme, o que resulta em uma compactação mais homogênea do material. Esse processo contribui significativamente para a melhoria da qualidade do compactado, promovendo uma melhor coordenação entre as partículas e, conseqüentemente, a redução do tamanho dos poros e o aumento da densidade da peça no estado verde. Dada a importância desse fator, a compactação isostática é frequentemente empregada para superar as limitações da compactação uniaxial, sendo realizada de forma subsequente ou de maneira independente, conforme as necessidades do processo (Bocanegra-Bernal, 2004; Ashby, 2005; Callister e Rethwisch, 2012).

Quando a compactação isostática é aplicada de forma subsequente, a peça compactada uniaxialmente é envolvida por um molde impermeável, adaptado à sua forma, e submersa em um fluido pressurizado, como descrito por Atkinson e Davies (2000). A pressão aplicada uniformemente em toda a superfície da peça proporciona uma compactação mais equilibrada e eficiente. Por outro lado, no processo onde a compactação isostática não é utilizada, o pó cerâmico é diretamente compactado, o que possibilita a formação de peças com geometrias mais complexas. No entanto, esse método exige moldes mais sofisticados, que podem ser confeccionados, por exemplo, a partir de borracha, a fim de garantir a conformação desejada sem comprometer a integridade estrutural da peça durante a compactação (Bocanegra-Bernal, 2004; Ashby, 2005; Callister e Rethwisch, 2012).

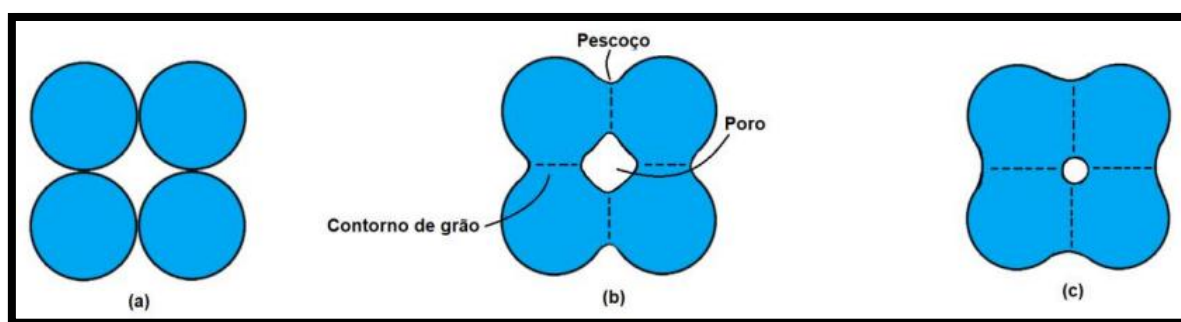
3.3. Processo de sinterização

Após a compactação e obtenção da forma final desejada, as cerâmicas passam pelo processo de sinterização, etapa fundamental para o desenvolvimento de suas propriedades finais. A sinterização consiste no aquecimento da matriz cerâmica,

promovendo a coalescência das partículas e a maior densificação do material conforme ilustrado na Figura 4. Esse procedimento transforma o pó compactado, que é mecanicamente frágil, em uma peça rígida e estruturalmente estável (Callister e Rethwisch, 2012).

Durante o processo de sinterização, ocorre a difusão de material do interior das partículas para os pontos de contato entre elas. Esse fenômeno resulta na formação de "pescoços" que unem as partículas de maneira significativamente mais eficiente. Com a conclusão da sinterização, esses "pescoços" evoluem, formando os contornos de grão que caracterizam a microestrutura consolidada da cerâmica (Callister e Rethwisch, 2012).

Figura 4 – Etapas do processo de sinterização



Fonte: Adaptado de Callister e Rethwisch (2012).

O estágio inicial da sinterização começa quando o aquecimento promove a mobilidade atômica, permitindo a formação de "pescoços" entre os pontos de contato das partículas. Esses "pescoços" crescem simultaneamente em diversos locais, conectando as partículas de maneira mais eficiente e iniciando o crescimento dos grãos. Essa fase é caracterizada por uma rápida redução da porosidade superficial, o que resulta em um aumento significativo da densidade e na formação de uma peça rígida, ainda que a microestrutura contenha poros interconectados (Callister e Rethwisch, 2012; German, 2014; Biesuz e Sglavo, 2019; Rodrigues Fiuza et al., 2022).

No estágio intermediário, ocorre a consolidação da microestrutura com maior efetividade no crescimento dos grãos. Segundo Coble (1961), a estrutura nessa fase apresenta poros arredondados localizados nas bordas dos grãos. A evolução do grão segue uma organização associada a tetradeaedros regulares e de tamanhos

uniformes. À medida que a área de contato entre os grãos sólidos aumenta, o tamanho médio dos grãos cresce progressivamente, ultrapassando o tamanho inicial das partículas (Callister e Rethwisch, 2012; German, 2014).

Essa reorganização estrutural é acompanhada por uma redução significativa da porosidade, o que acelera ainda mais o crescimento dos grãos. Como consequência, o material experimenta um avanço substancial em suas propriedades mecânicas, sendo essa etapa crucial para a obtenção de uma densidade quase completa (Callister e Rethwisch, 2012; German, 2014).

No estágio final, os poros residuais assumem geometrias que variam de acordo com sua localização. Poros localizados no interior dos grãos tendem a se tornarem esféricos, enquanto aqueles situados nas arestas e faces dos grãos evoluem para formas lenticulares. Já os poros presentes nos cantos dos grãos frequentemente adotam um formato de tetraedros arredondados (Callister e Rethwisch, 2012; German, 2014).

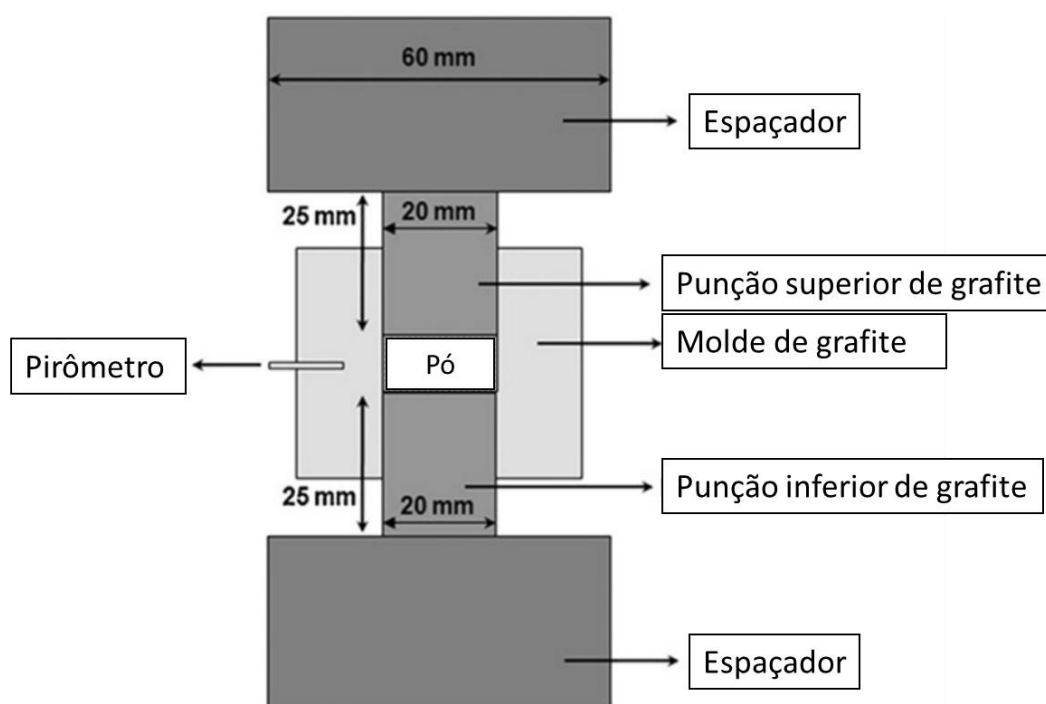
A densificação nessa etapa ocorre em níveis reduzidos, sendo amplamente influenciada pela nucleação dos grãos e pela evolução da microestrutura. Esse estágio é fundamental para determinar as propriedades mecânicas finais do material, como resistência, dureza e tenacidade, assegurando a estabilidade estrutural e funcional do produto sinterizado (Callister e Rethwisch, 2012; German, 2014).

3.3.1. *Spark plasma sintering (SPS)*

A sinterização por plasma de faísca (*Spark Plasma Sintering* – SPS) integra um grupo de métodos conhecidos como sinterização ativada por corrente elétrica (*Electrical Current Activated Sintering* – ECAS). Embora essas técnicas tenham sido intensamente estudadas entre as décadas de 1930 e 1970, foi somente duas décadas depois que se tornaram disponíveis equipamentos para uso comercial. Markandan, Chin e Tan (2017) destacam como um dos principais desafios a manutenção da estabilidade do grafeno em altas temperaturas, pois, a partir de 600 °C, surgem instabilidades térmicas que comprometem a integridade do material. Para minimizar esse problema, a técnica SPS foi proposta, sendo considerada eficaz não apenas na densificação dos materiais, mas também na preservação das propriedades do grafeno, mesmo em condições térmicas extremas (Wang et al., 2011; Holland, Anselmi-Tamburini e Mukherjee, 2013; Çelik et al., 2016; Velmurugan et al., 2018)

O processo de *spark plasma sintering* (SPS) consiste na inserção do pó a ser consolidado em um molde, tipicamente de grafite, que é posicionado entre dois punções, também de grafite, os quais desempenham a função de eletrodos. A corrente contínua é aplicada em pulsos curtos através dos punções, gerando aquecimento por efeito Joule, enquanto simultaneamente é aplicada uma pressão uniaxial ao material. A configuração do equipamento utilizado pode ser visualizada na Figura 5. Este processo ocorre em condições de vácuo ou em uma atmosfera inerte, a fim de evitar a oxidação dos materiais durante a sinterização. As principais distinções em relação à sinterização convencional incluem as elevadas velocidades de aquecimento ($>100\text{ }^{\circ}\text{C/min}$), obtidas pela passagem da corrente elétrica tanto pelo molde quanto pelo material (caso este seja condutor), além dos efeitos do campo elétrico aplicado, que contribuem para o aumento da difusão e uma distribuição mais homogênea da fase líquida. Como consequência desses fatores, o processo SPS permite a densificação dos materiais em tempos significativamente mais curtos e a temperaturas mais baixas (Munir, Anselmi-Tamburini e Ohyanagi, 2006; Belmonte et al., 2010; Olevsky et al., 2012; Chen et al., 2021).

Figura 5 – Esquema ilustrativo do Spark Plasma Sintering



Fonte: Adaptado de Belmonte et al. (2010).

Em 2009, foi publicado o primeiro estudo sobre a dispersão homogênea de nanoplaquetas de grafeno em matrizes de alumina, seguido pela sinterização utilizando a técnica de *Spark Plasma Sintering* (SPS). Desde então, a maioria dos trabalhos realizados tem adotado o SPS devido à sua eficiência na densificação de materiais. (Belmonte et al., 2010; Centeno et al., 2013; Lee et al., 2014; Ahmad et al., 2015; Wozniak et al., 2016, 2017). Os resultados obtidos demonstram avanços significativos, incluindo o aumento da tenacidade à fratura e a alta condutividade elétrica, mesmo com a adição de baixas concentrações de nanoplaquetas de grafeno (He et al., 2009).

Em um estudo recente, Sávio et al. (2024) investigaram os métodos de sinterização *Spark Plasma Sintering* (SPS), *Microwave Hybrid Sintering* (MHS) e *Conventional Sintering* (CS), para avaliar seus impactos na densificação, controle microestrutural e dureza do material. Os resultados indicaram que o processo de sinterização por SPS, apresenta vantagens significativas em termos de densificação e controle microestrutural. De acordo com os autores, o SPS atingiu densificações superiores a 99% a temperaturas mais baixas, cerca de 1300°C, o que também favoreceu o controle no crescimento dos grãos, resultando em um tamanho médio de aproximadamente 1,2 µm. Esse controle microestrutural foi associado a um aumento substancial na dureza, atingindo valores em torno de 20 GPa, superiores aos observados nos métodos MHS e CS, nos quais foram necessárias temperaturas mais elevadas, 1600°C para alcançar densificações comparáveis. De acordo com os autores, a relação Hall-Petch, que descreve uma correlação inversa entre dureza e tamanho de grão, foi validada nos três métodos de sinterização analisados. No entanto, os métodos MHS e CS apresentaram limitações devido à presença de porosidade residual, o que comprometeu parcialmente essa relação e impactou a dureza final das amostras. A sinterização via SPS, por sua vez, mostrou-se mais eficaz no controle da porosidade, minimizando sua influência na dureza do material. No estudo, as amostras sinterizadas por MHS e CS apresentaram dureza de 18,5 GPa e 18,6 GPa, respectivamente, com maior tamanho de grão, aproximadamente 5,3 µm, o que contribuiu para um desempenho mecânico inferior ao observado no SPS.

3.3.2. Sinterização por atmosfera controlada

A atmosfera controlada é uma técnica fundamental no processamento térmico de materiais, sendo utilizada para criar um ambiente gasoso regulado dentro de

equipamentos como fornos ou câmaras seladas. Essa técnica permite ajustar as condições químicas e físicas do ambiente de maneira precisa, atendendo às demandas específicas de cada material. De acordo com suas características e aplicações, as atmosferas controladas podem ser classificadas em inertes, redutoras, carburantes e oxidantes (Rahaman, 2003; Callister e Rethwisch, 2012; German, 2014).

O controle da atmosfera tem como principal objetivo evitar reações químicas indesejadas entre os materiais e o ambiente, como a oxidação. Em temperaturas elevadas, muitos materiais tornam-se suscetíveis à formação de óxidos ou outras fases secundárias, o que pode impactar negativamente suas propriedades mecânicas e químicas. Assim, a atmosfera controlada atua como uma barreira, preservando a integridade do material durante o tratamento térmico (Rahaman, 2003; Callister e Rethwisch, 2012; German, 2014).

Na sinterização de cerâmicas avançadas, por exemplo, o controle da atmosfera é crucial para prevenir a formação de óxidos superficiais, que poderiam dificultar a união das partículas e prejudicar a densificação do material. Em aplicações com metais, atmosferas redutoras são empregadas para remover óxidos presentes nas superfícies, promovendo uma melhor ligação entre partículas e garantindo uma estrutura final com maior densidade e qualidade (Rahaman, 2003; Callister e Rethwisch, 2012; German, 2014).

3.3.3. Sinterização em atmosfera redutora

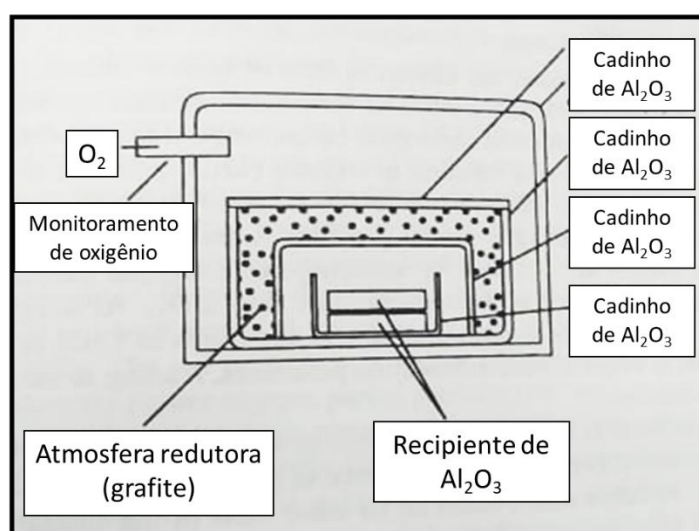
A sinterização em atmosfera redutora é uma técnica amplamente utilizada para minimizar a interação do oxigênio com os corpos de prova durante o processamento térmico, especialmente em materiais que são sensíveis à oxidação. Esse método consiste em acomodar as amostras em um recipiente hermético, confeccionado com materiais quimicamente estáveis ou que apresentem elevada resistência térmica, capaz de suportar as condições extremas do processo. O objetivo principal é criar uma barreira física e química que impeça o oxigênio de alcançar diretamente as amostras (Rahaman, 2003; Barbosa Pereira et al., 2022; Neto et al., 2022).

Para aumentar a eficácia da técnica, é aplicada uma camada adicional de material protetor ao redor do recipiente hermético. Essa camada age como uma

barreira secundária, reagindo preferencialmente com o oxigênio disponível à medida que a temperatura se eleva durante o processo de sinterização. Assim, o oxigênio é consumido pelas camadas protetoras, preservando a integridade estrutural e química das amostras (Rahaman, 2003).

Esse procedimento é especialmente crítico em sinterizações de longa duração, onde o controle atmosférico e a estabilidade do sistema devem ser mantidos ao longo de todo o ciclo térmico. A Figura 6 ilustra esquematicamente o processo de sinterização em atmosfera redutora, conforme descrito por Rahaman (2003), destacando as etapas e os mecanismos envolvidos no isolamento das amostras em relação ao oxigênio do ambiente.

Figura 6 – Esquema do processo de sinterização por atmosfera redutora



Fonte: Adaptado de Rahaman (2003).

Em seu estudo, Cheng et al. (2017) investigaram a influência da temperatura de sinterização e das taxas de resfriamento sobre o comportamento do coeficiente de temperatura positivo (PTC) e as microestruturas das cerâmicas $\text{Ba}_{1.022-x}\text{Sm}_x\text{TiO}_3$ (BST). As amostras foram sinterizadas em temperaturas de 1200 °C a 1260 °C por 30 minutos em uma atmosfera redutora (3% H_2/N_2) e, posteriormente, reoxidadas a temperaturas entre 700 °C e 900 °C por 1 hora. De acordo com os autores, os parâmetros de sinterização e resfriamento têm influência direta no comportamento elétrico e microestrutural das cerâmicas $\text{Ba}_{1.022-x}\text{Sm}_x\text{TiO}_3$. Altas temperaturas de sinterização favorecem a redução da resistividade devido à melhor densificação e

conectividade dos grãos, enquanto resfriamentos rápidos intensificam o efeito PTC, ampliando o salto de resistência e a sensibilidade térmica do material. Além disso, a concentração de dopantes mostrou-se crucial para ajustar a resistividade, apresentando um limite ideal antes da saturação.

Nirala (2020) investigou o comportamento de sinterização do aço inoxidável ferrítico (434L) com a adição de fósforo e cobre, utilizando uma atmosfera redutora durante os processos de sinterização no estado sólido e sinterização no estado líquido em super-sólido. Os pós foram compactados a 600 MPa utilizando uma prensa uniaxial universal de ação simples e sinterizados sob duas condições: sinterização no estado sólido a 1100 °C e sinterização no estado líquido em super-sólido a 1300 °C, ambas em atmosfera de hidrogênio. Segundo os autores, os ganhos nas propriedades mecânicas, como o aumento de 3% na densidade, 42% na dureza, 45% no limite de escoamento e 19% na resistência à flexão, estão diretamente associados à adição de fósforo e cobre. Os resultados destacam a eficiência das adições de fósforo e cobre na otimização das propriedades mecânicas e na resistência à corrosão do aço inoxidável ferrítico processado em atmosfera redutora. Além disso, o estudo reforça o potencial da sinterização no estado líquido em super-sólido para alcançar melhor densificação e refinamento microestrutural.

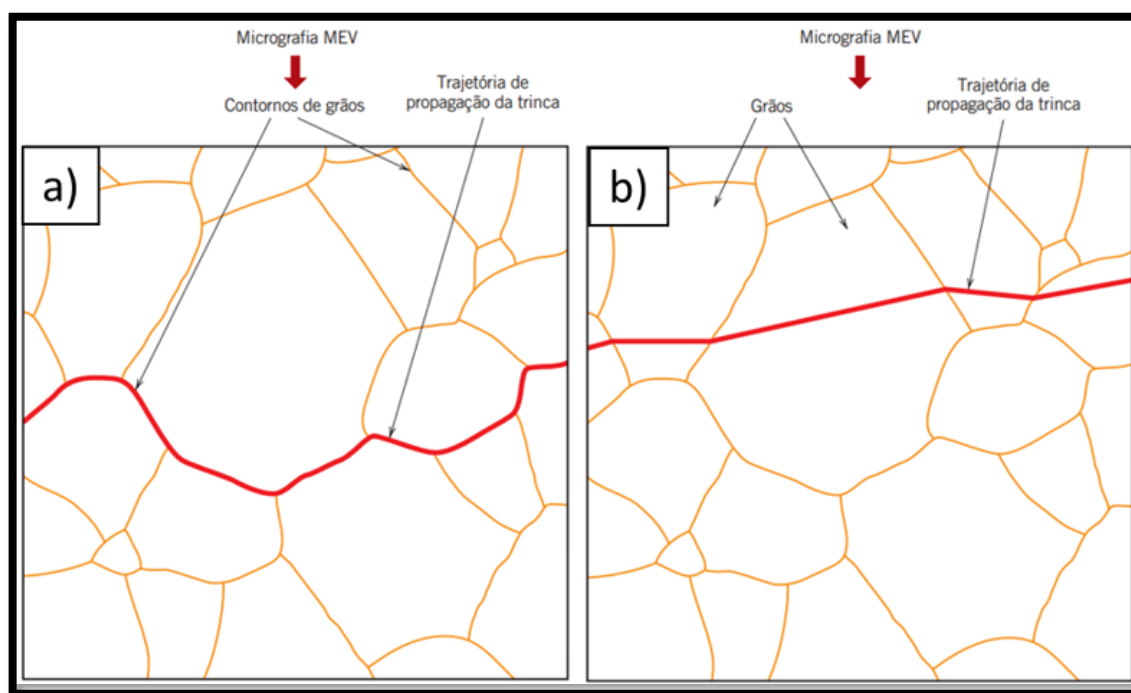
Grande parte dos estudos voltados para a utilização da atmosfera controlada ou redutora está relacionada com a preservação das propriedades dos materiais durante o processamento, especialmente em processos de sinterização e outros tratamentos térmicos (Chen et al., 2019; Zhang et al 2020).

3.4. Mecânica da Fratura

Os materiais cerâmicos são caracterizados por seu comportamento frágil, o que significa que, sob a aplicação de cargas elevadas, a fratura se inicia e se propaga de maneira rápida e abrupta. Esse fenômeno ocorre principalmente devido à alta concentração de tensões em regiões muito localizadas do material, como defeitos inerentes, microfissuras, inclusões ou porosidades. Essa característica limita significativamente sua aplicação em contextos que exigem alta resistência mecânica e confiabilidade estrutural (Broek e Rice, 1975; Callister e Rethwisch, 2012).

O crescimento da trinca nas cerâmicas cristalinas pode ocorrer de duas formas: **transgranular**, isto é, através dos grãos, ou **intergranular**, ao longo dos contornos dos grãos conforme ilustrado na Figura 7. Nas fraturas transgranulares, as trincas se propagam ao longo de planos cristalográficos específicos, conhecidos como planos de clivagem, que são planos com alta densidade atômica. Nos materiais cerâmicos, no entanto, as trincas tendem a ser mais suscetíveis à propagação intergranular, devido à menor resistência dos contornos de grão, que facilitam a continuidade da propagação da trinca (Callister e Rethwisch, 2012).

Figura 7 – Mecanismo de propagação de trinca: (a) Fratura intergranular, (b) Fratura transgranular



Fonte: Adaptado de Callister e Rethwisch (2012).

Nesse contexto, grande parte da pesquisa em materiais cerâmicos avançados está voltada para o desenvolvimento de materiais com maior tenacidade. Os esforços têm se concentrado especialmente em mecanismos que permitam ao material suportar a energia armazenada na frente da trinca ou dissipá-la de forma eficiente. Esse enfoque visa minimizar a propagação das trincas e, conseqüentemente, aumentar a capacidade do material de resistir a falhas catastróficas (Callister e Rethwisch, 2012).

O comportamento mecânico de materiais submetidos a esforços intensos, especialmente em relação à propagação de trincas, foi inicialmente descrito por Alan Arnold Griffith, em 1921, e posteriormente expandido por George Irwin, na década de 1950. Esses estudos estabeleceram as bases da mecânica da fratura moderna, fornecendo uma compreensão fundamental dos mecanismos de falha em materiais frágeis e dúcteis.

Griffith desenvolveu uma abordagem baseada no conceito de equilíbrio energético para descrever o início e a propagação de trincas em materiais frágeis, como cerâmicas e vidros. A equação desenvolvida por Griffith relaciona a tensão crítica necessária para a propagação de uma trinca ao tamanho e à geometria do defeito, bem como às propriedades elásticas e superficiais do material:

$$\sigma_f = \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi a}} \quad (1)$$

Onde:

- σ_f é a tensão crítica de fratura,
- E é o módulo de elasticidade do material,
- γ é a energia superficial específica,
- a é o comprimento da trinca crítica.

Griffith demonstrou que a propagação de uma trinca ocorre quando a energia potencial elástica armazenada no material se torna suficiente para criar novas superfícies durante o crescimento da trinca. Essa relação energética explicou, pela primeira vez, por que a resistência real de materiais frágeis é muito inferior à prevista pela teoria clássica da resistência de materiais, que não considerava a influência de defeitos estruturais.

George Irwin em 1957, expandiu a teoria de Griffith para torná-la aplicável a materiais que apresentam deformação plástica ao redor da ponta da trinca, como metais dúcteis. Ele introduziu o conceito de fator de intensidade de tensão (K), que descreve a concentração de tensões na ponta de uma trinca:

$$K_c = Y\sigma_c\sqrt{\pi a} \quad (2)$$

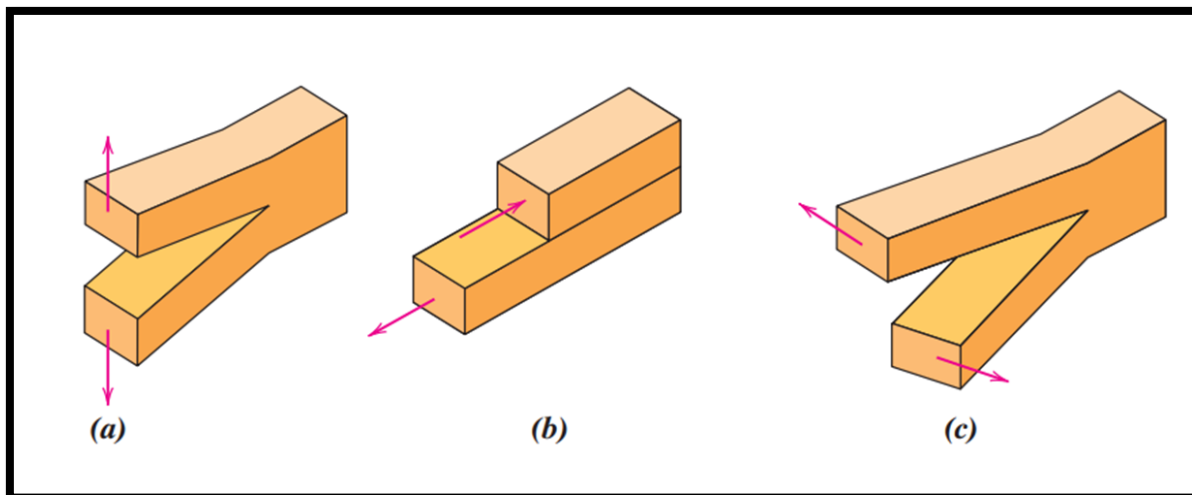
Onde:

- K_c é o fator de intensidade de tensão, que indica a magnitude da tensão na ponta da trinca,
- σ é a tensão aplicada no material,
- a é o comprimento da trinca (ou metade do comprimento para trincas superficiais),
- Y é o fator geométrico adimensional, que depende da forma da trinca, da espessura do material e do tipo de carregamento (Zhu et al., 2004).

A propagação da trinca ocorre quando K atinge um valor crítico, K_{IC} , conhecido como tenacidade à fratura do material, que é uma propriedade intrínseca dependente de sua microestrutura e condições de carregamento (Broek e Rice, 1975; Callister e Rethwisch, 2012; Anderson, 2017)).

Na mecânica da fratura, a propagação de trincas pode ocorrer de diferentes formas, dependendo do modo como as tensões são aplicadas ao material. Esses modos são classificados de acordo com o tipo de separação das superfícies da trinca, sendo descritos pelos fatores de intensidade de tensão correspondentes K_C (K_{IC} , K_{IIC} , K_{IIIC}), conforme ilustrado na Figura 8, Broek e Rice, 1975; Callister e Rethwisch, 2012; Anderson, 2017)).

Figura 8 – Modos de deslocamento da superfície de uma trinca: (a) Modo I, modo de abertura ou de tração; (b) Modo II, modo de cisalhamento; e (c) Modo III, modo de rasgamento



Fonte: Adaptado de Callister e Rethwisch (2012).

O aumento da tenacidade em materiais cerâmicos pode ser alcançado por meio da introdução de mecanismos que atuam nas proximidades da trinca, com o objetivo de dissipar a energia associada à sua propagação. Esses mecanismos podem reduzir a concentração de tensões na região crítica da trinca e retardar seu crescimento. Ritchie (1988), propôs uma classificação desses mecanismos extrínsecos, que ocorrem na região posterior à ponta da trinca, e que são aplicáveis tanto a metais quanto a cerâmicas e compósitos. Ele os organizou em quatro grupos distintos, cada um com características próprias e com diferentes efeitos sobre a tenacidade do material.

- Deflexão de trinca

Esse mecanismo ocorre quando a trinca é desviada de seu caminho direto devido a mudanças na microestrutura do material, como interfaces de grãos, inclusões ou partículas reforçadoras. A deflexão aumenta a distância percorrida pela trinca e, conseqüentemente, dissipa mais energia, retardando a propagação da falha (Ritchie, 1988; Callister e Rethwisch, 2012).

- Mecanismos na zona posterior à ponta da trinca

Esses mecanismos criam uma área de influência ao redor e na ponta da trinca, onde ocorre a dissipação de energia por transformações locais ou formação de microtrincas (Ritchie, 1988; Callister e Rethwisch, 2012).

Transformação Tenaz: Algumas cerâmicas, como a zircônia estabilizada com óxido de ítrio, contêm partículas que sofrem transformação de fase na presença de tensões. Essa transformação aumenta o volume e gera tensões compressivas na região, que atuam para fechar a trinca e retardar sua propagação (Ritchie, 1988; Callister e Rethwisch, 2012).

Geração de Microtrincas: Tensões residuais entre a matriz e partículas reforçadoras criam microtrincas ao redor da trinca principal. Essas microtrincas aumentam o volume da região e dissipam a energia da trinca, reduzindo sua velocidade de avanço (Ritchie, 1988; Callister e Rethwisch, 2012).

- Mecanismos de contato na região posterior:

Esses mecanismos envolvem o contato direto entre as superfícies da trinca, que atuam como barreiras ao seu avanço (Ritchie, 1988; Callister e Rethwisch, 2012).

Ponteamento (Bridging): Em materiais reforçados com fibras ou whiskers, a trinca pode ser travada pelos ligamentos que permanecem intactos na matriz. Esses ligamentos criam tensões que fecham parcialmente a trinca, retardando seu avanço (Ritchie, 1988; Callister e Rethwisch, 2012).

- Combinação de mecanismos

Em muitos materiais avançados, os mecanismos mencionados anteriormente atuam simultaneamente, criando uma sinergia que aumenta ainda mais a tenacidade do material. Por exemplo, a transformação tenaz pode ser combinada com o ponteamento, promovendo maior resistência ao avanço da trinca (Ritchie, 1988; Callister e Rethwisch, 2012).

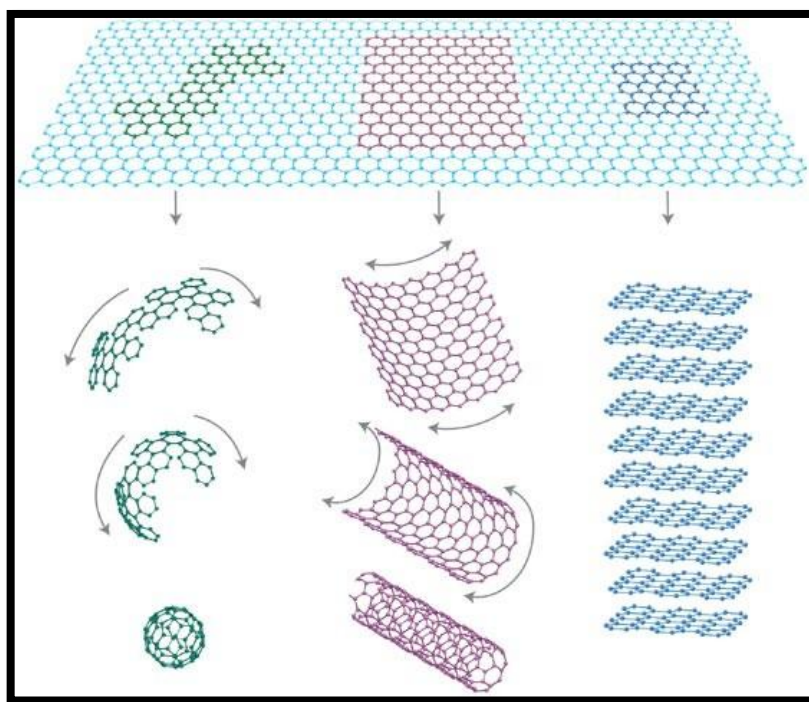
3.5. Grafeno

Em 2004, Geim e Novoselov e seus colaboradores isolaram pela primeira vez um cristal bidimensional de forma estável, utilizando a técnica de clivagem micromecânica do grafite. O impacto desse trabalho foi reconhecido com o Prêmio

Nobel de Física em 2010, destacando as propriedades e potencial do grafeno para aplicações futuras.

O grafeno é uma monocamada de átomos de carbono, com uma distância interatômica de 1,42 Å, dispostos em uma rede hexagonal. Dentro do plano, os átomos estão fortemente conectados por ligações de hibridização sp^2 , enquanto as interações entre as camadas fora do plano são bastante fracas. Essa estrutura serve como base para outros alótropos do carbono, como os nanotubos, nos quais a camada se enrola para formar um cilindro; o grafite, composto por múltiplas camadas empilhadas, e os fulerenos, nos quais a estrutura se fecha para formar esferas, conforme ilustra a Figura 9 (Geim e Novoselov, 2007).

Figura 9 - Alótropos de carbono



Fonte: Adaptado de Geim e Novoselov (2007).

O grafeno pode ser modificado de diversas maneiras, o que gera materiais com propriedades distintas, seja por alterações intencionais, impurezas ou variações no processo de síntese (Rouxinol et al., 2010; Lee et al., 2014). Essa diversidade de formas, que resulta na criação de uma ampla gama de materiais baseados no grafeno (MBG), demanda estudos específicos, principalmente para a produção de compósitos, conforme destacado por Novoselov (2011), e tem sido explorada intensamente nos

últimos anos (Wozniak et al., 2016; Nasimul Alam et al., 2017; Sun et al., 2017; Boniecki et al., 2017; Fele et al., 2020; Duntu et al., 2021).

Entre os principais materiais derivados do grafeno, podemos citar o grafeno modificado com hidrogênio, o fluorografeno, no qual o grafeno é modificado com flúor, o óxido de grafeno e o grafeno reduzido. Além disso, o grafeno pode ser classificado de acordo com o seu número de camadas: uma monocamada, poucas camadas ou múltiplas camadas (Novoselov, 2011).

O grafeno reúne um conjunto de propriedades excepcionais, destacando-se especialmente pela alta mobilidade eletrônica, resultante da estrutura das bandas de condução e de valência, que lhe conferem o comportamento de um semicondutor com gap zero (Bolotin et al., 2008). O módulo de elasticidade do grafeno, em amostras de alta qualidade, foi determinado por nanoindentação, alcançando valores de até 1 TPa (Lee et al., 2008). A condutividade elétrica é de aproximadamente 10^8 S/m (Jang e Zhamu, 2008), e a condutividade térmica atinge valores muito próximos aos modelos teóricos, com um valor em torno de 4000 W/m·K para amostras puras do isótopo ^{12}C (Chen et al., 2012). A alta condutividade elétrica, associada à sua transparência (absorção de aproximadamente 2,3% na região visível) (Nair et al., 2008), tem gerado grande interesse como alternativa para substituir recobrimentos condutores, sendo que o material mais utilizado atualmente é o ITO (óxido de estanho e índio).

3.6. Compósitos alumina grafeno

A procura por materiais cerâmicos com características específicas impulsionou estudos sobre o uso de compósitos, os quais apresentam propriedades mecânicas que geralmente não são encontradas em um único material (Peigney, Laurent e Rousset, 1997; Morisada e Miyamoto, 2006; González-Julián et al., 2011; Mazar Atabaki e Kovacevic, 2013). Uma das direções mais promissoras em termos de desenvolvimento tecnológico futuro é a produção de compósitos reforçados com grafeno (Liu et al., 2015; Shin et al., 2018; Amudha, Nagaraja e Shashikala, 2021; Su et al., 2021; Hu et al., 2022). Aprimorar as propriedades é crucial para a criação de novos materiais multifuncionais e de alto desempenho (Choubey, Suneetha e Pandey, 2018; Rabiél et al., 2020). No entanto, a maioria dos estudos sobre materiais reforçados com grafeno não mostra melhora nas propriedades mecânicas com o aumento da quantidade de grafeno. Isso se deve principalmente ao aumento da

porosidade causado pelo aumento na porcentagem e aglomeração do grafeno. A aglomeração do reforço aumenta a probabilidade de formação de poros entre as partículas de grafeno e a interface da matriz cerâmica. A presença desses poros pode reduzir a área de contato entre a matriz e o grafeno, levando ao surgimento de trincas onde as tensões são liberadas de forma inadequada, prejudicando os mecanismos de fortalecimento e endurecimento da matriz cerâmica (Markandan, Chin e Tan, 2017; Mudra 2020).

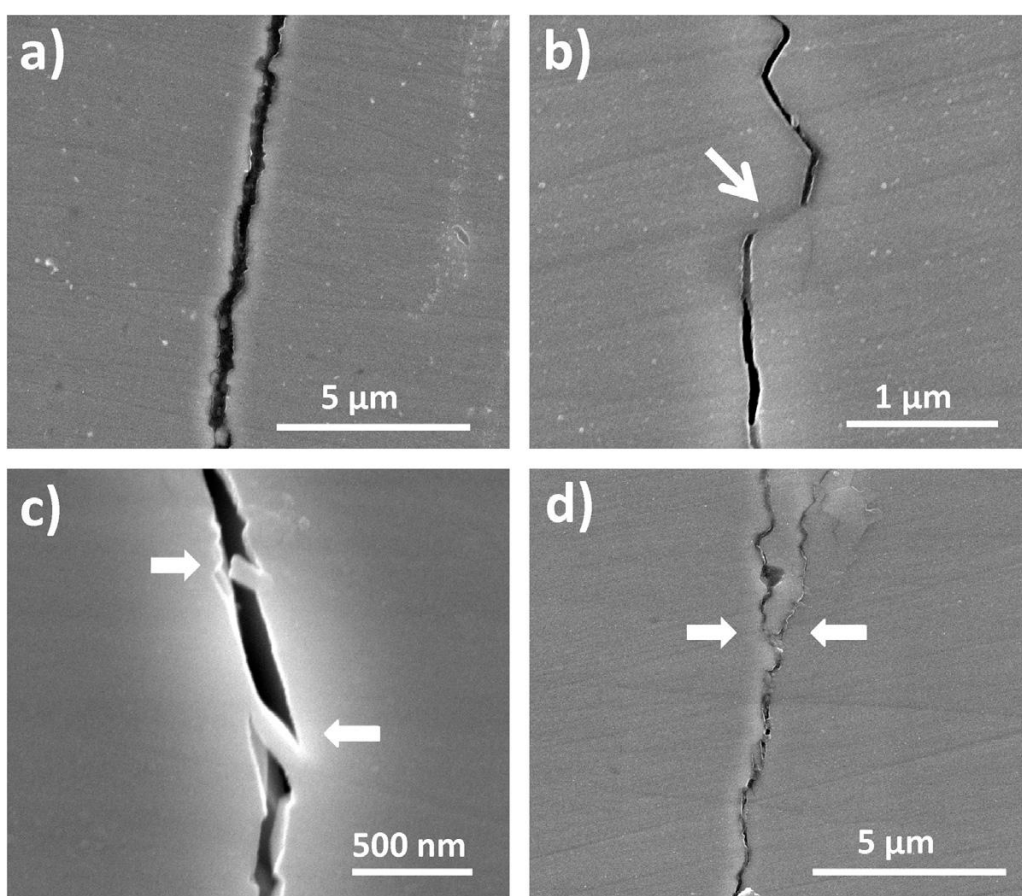
A metalurgia do pó é uma técnica amplamente empregada na preparação de materiais cerâmicos e é reconhecida como um dos principais métodos para dispersar materiais nanoparticulados. Nesse processo, o grafeno é inicialmente suspenso e disperso por ultrassom como parte de uma etapa preparatória. Em seguida, ocorre a mistura mecânica utilizando um moinho de bolas cerâmicas, também conhecido como moagem de alta energia, o que aumenta a probabilidade de obter compósitos com uma dispersão uniforme. Uma matriz cerâmica com boa dispersão do grafeno pode ter um impacto significativo nas propriedades do compósito. Idealmente, um compósito cerâmico bem densificado e com uma dispersão uniforme das nanopartículas pode evitar a formação de aglomerados e danos em sua estrutura (Johnson, Dobson e Coleman, 2015).

Em 2013, estudos realizados por Liu, Yan e Jiang (2013) e Porwal et al. (2013) exploraram o potencial do grafeno como reforço em matrizes cerâmicas, alcançando avanços significativos na tenacidade à fratura. Liu, Yan e Jiang (2013) observaram um aumento de 20% na tenacidade à fratura ao utilizarem grafeno multicamadas (*Multilayer Graphene* – MLG) na matriz de alumina. Esse resultado foi atribuído à dispersão homogênea do MLG e ao seu ancoramento nos contornos de grão, fatores que contribuíram para uma melhor dissipação de energia durante o processo de fratura.

Por sua vez, Porwal et al. (2013) analisaram diferentes concentrações volumétricas de grafeno (0,2%, 0,5%, 0,8%, 2% e 5%) utilizando a técnica de Spark Plasma Sintering (SPS). Seus resultados mostraram que concentrações acima de 2% resultam na formação de aglomerados, comprometendo a dispersão homogênea do material e, consequentemente, a resistência mecânica do compósito. Essa observação é consistente com as conclusões de Liu, Yan e Jiang (2013), que destacaram que volumes elevados de grafeno podem limitar sua eficácia como reforço

mecânico. De acordo com Porwal et al. (2013), os melhores resultados foram obtidos em concentrações de 0,5% e 0,8% em volume, com destaque para esta última, que proporcionou um aumento de cerca de 40% na tenacidade à fratura. Esse ganho foi associado à ancoragem do grafeno entre os grãos de alumina, promovendo maior resistência aos esforços mecânicos. Como apresentado na Figura 10, os mecanismos de deflexão, ponteamto e retardamento de trincas desempenharam um papel determinante no aprimoramento das propriedades mecânicas do compósito. Tais estudos reforçam a importância do controle da concentração e da dispersão do grafeno, evidenciando que seu posicionamento estratégico nos contornos de grão e a otimização de sua interação com a matriz cerâmica são cruciais para maximizar os ganhos mecânicos.

Figura 10 – Efeito da adição do grafeno na propagação de trinca: (a) Al_2O_3 pura, (b) Deflexão de trinca Al_2O_3 - grafeno (0,5%), (c) Ponteamto de trinca Al_2O_3 - grafeno (2,0%), (d) Retardamento de trinca Al_2O_3 - grafeno (0,5%).



Fonte: Adaptado de Porwal et al. (2013).

Kim, Oh e Shon (2015), adicionaram grafeno à matriz de Al_2O_3 com o objetivo de aprimorar suas propriedades mecânicas. Para isso, o grafeno foi misturado a matriz em um moinho de bolas de alta energia por 10 horas, com uma rotação de 250 rpm. Os compósitos contendo 1,0% e 3,0% em peso de grafeno foram sinterizados utilizando a técnica de sinterização por descarga de alta frequência (*High-Frequency Induction Heating Sintering* – HFIHS) sob uma pressão de 80 MPa, durante 2 minutos. As amostras obtidas apresentaram densidades superiores a 99%, além de melhorias nas propriedades mecânicas, incluindo o aumento da dureza Vickers de 18,8 GPa para 20,1 GPa e um incremento de 22% na tenacidade à fratura. Segundo os autores, esses ganhos foram atribuídos ao refinamento dos grãos e à ativação de mecanismos de deflexão e ponteamto de trincas, promovidos pela presença do grafeno na matriz cerâmica.

Resultados semelhantes foram obtidos por Yazdani et al. (2015), que investigaram o uso combinado de diferentes teores de grafeno e nanotubos de carbono em compósitos cerâmicos. Na condição contendo 0,50% de grafeno e 0,50% de nanotubos de carbono, foram alcançados valores de resistência à flexão de 400 MPa, tenacidade à fratura de $5,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ e microdureza de 17 GPa. De acordo com os autores, esses resultados são atribuídos a uma série de fatores, incluindo o refinamento dos grãos, a transição no modo de propagação de trincas de intergranular para transgranular e a ativação de mecanismos como deflexão, retardamento e ramificação das trincas, que contribuem para a melhoria das propriedades mecânicas do compósito.

Liu et al. (2016) conduziram um estudo sobre a interação entre o grafeno e a alumina, destacando como as diferentes rotas de processamento podem impactar de forma significativa as propriedades mecânicas dos compósitos. De acordo com os autores, três fatores críticos devem ser rigorosamente controlados durante o processo de fabricação para assegurar o desempenho do grafeno na melhoria das propriedades mecânicas. O primeiro fator é a dispersão homogênea do grafeno na matriz cerâmica, essencial para evitar aglomerações decorrentes das forças de van der Waals. O segundo é a densificação dos compósitos, aspecto indispensável para alcançar propriedades otimizadas. Por fim, destaca-se a preservação da estrutura de carbono ao longo do processo de sinterização, evitando sua degradação. Esses fatores são

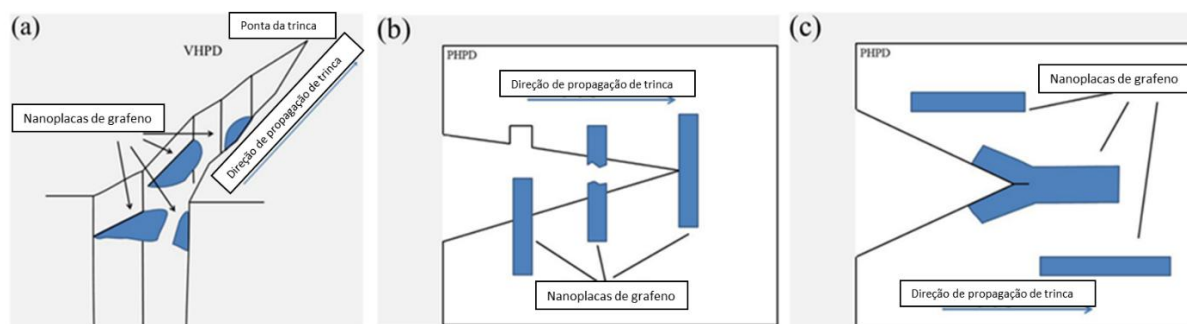
fundamentais para fabricação de compósitos sinterizados com excelentes propriedades mecânicas.

Os estudos de Yazdani et al. (2015), Liu et al. (2016) e Wang et al. (2019) destacam a importância dos mecanismos que impedem a propagação de trincas para a melhoria das propriedades mecânicas de compósitos reforçados com alótropos de carbono. Yazdani et al. (2015) observaram que a presença do grafeno e nanotubos de carbono contribui para o refinamento dos grãos, além de ativar mecanismos de deflexão, retardamento e ramificação das trincas, resultando em melhorias significativas na tenacidade à fratura. Em seguida, Liu et al. (2016) enfatizaram a necessidade de uma dispersão homogênea do grafeno e da preservação de sua estrutura de carbono durante o processo de sinterização, fatores essenciais para otimizar os efeitos de reforço. De forma semelhante, Wang et al. (2019) relataram que a introdução de óxido de grafeno na matriz de Al_2O_3 proporciona um aumento tanto na resistência à flexão quanto na tenacidade à fratura, com os mecanismos de ramificação, ponteamto e retardamento de trincas sendo responsáveis pelos aprimoramentos observados. Esses estudos sugerem que a melhoria na resistência à propagação de trincas, através de mecanismos como deflexão e ramificação, promove uma maior dissipação de energia durante a fratura, o que, por sua vez, melhora o desempenho mecânico e aumenta a durabilidade dos materiais. A combinação desses efeitos contribui para o desenvolvimento de materiais mais resistentes, com maior tenacidade e durabilidade, especialmente sob condições de estresse mecânico.

Estudos semelhantes foram realizados por Chen et al. (2018) e Cui et al. (2018), que investigaram o reforço de matrizes cerâmicas de $\text{B}_4\text{C}/\text{SiC}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{W},\text{Ti})\text{C}$, respectivamente. No trabalho de Chen et al. (2018) foi observado um pico de tenacidade à fratura em compósitos com 1,5% em peso de grafeno, resultando em um ganho de aproximadamente 25%. Já no estudo de Cui et al. (2018) os melhores resultados foram alcançados com uma concentração de 0,2% em peso de grafeno, gerando um aumento de cerca de 35% na tenacidade à fratura. Em ambos os casos, verificou-se uma tendência de queda nos valores de tenacidade à fratura e dureza para concentrações mais elevadas de grafeno, evidenciando a importância de otimizar a quantidade de reforço para maximizar as propriedades mecânicas do material.

Meng et al. (2016) investigaram os mecanismos de propagação de trincas em compósitos cerâmicos de Al_2O_3 reforçados com nanoplaquetas de grafeno (Graphene Nanoplates – GNPs), destacando a influência da orientação das GNPs na dissipação de energia durante o processo de fratura. A propagação das trincas foi analisada em duas direções principais: perpendicular (VHPD) e paralela (PHPD) à direção de prensagem a quente, conforme ilustrado na Figura 11. De acordo com os autores, as GNPs atuam como barreiras estruturais à propagação das trincas, promovendo mecanismos de deflexão e retardamento. Quando a trinca encontra uma GNP orientada perpendicularmente à sua direção de propagação, ocorre uma dissipação substancial de energia, resultando em uma melhoria significativa na tenacidade à fratura. Esse comportamento é atribuído à alta resistência mecânica das GNPs e à sua capacidade de redirecionar a trajetória da trinca, impedindo seu avanço linear.

Figura 11 – Influência da orientação das GNPs na dissipação de energia durante a propagação de trinca: (a) GNP perpendicular a direção de propagação de trinca (VHPD), (b) GNP perpendicular a direção de propagação de trinca (PHPD), (c) GNP paralelo a direção de propagação de trinca (PHPD).



Fonte: Adaptado de Meng et al. (2016).

Por outro lado, Meng et al. (2016) observaram que, quando as GNPs estão orientadas paralelamente à direção de propagação da trinca (PHPD), a resistência ao avanço das trincas é consideravelmente reduzida. Isso ocorre porque as nanoplaquetas interagem de forma menos eficiente com as fraturas, resultando em menor dissipação de energia e, conseqüentemente, menor tenacidade à fratura. A análise quantitativa realizada pelos autores revelou que a liberação de energia de deflexão associada às trincas paralelas às GNPs é uma ordem de magnitude superior àquela observada para trincas perpendiculares. De acordo com os autores, a

presença de porosidade na interface matriz-GNP, especialmente em concentrações elevadas de reforço, acima de 0,75% em volume, compromete a integridade da ligação entre a interface da matriz cerâmica e as nanoplaquetas de grafeno. Esse fenômeno favorece a propagação das trincas, limitando o desempenho mecânico do compósito. Esse efeito ressalta a necessidade de um controle rigoroso sobre a dispersão e a orientação das GNPs durante a fabricação do material, uma vez que variações na qualidade da interface podem impactar diretamente as propriedades mecânicas finais do compósito.

Os estudos realizados por Meng et al. (2016), Porwal et al. (2013), Weibel et al. (2018), Wozniak et al. (2016) e Wu et al. (2017) convergem em relação ao comportamento da tenacidade à fratura em materiais reforçados com alótropos de carbono, observando um pico de resistência para concentrações inferiores a 1% em massa. Este comportamento é atribuído ao fato de que, em concentrações mais elevadas, os alótropos de carbono tendem a formar aglomerados, o que compromete sua eficácia como elementos de reforço. Conforme discutido por Markandan, Chin e Tan (2017) e Porwal et al. (2013), o fenômeno de aglomeração faz com que as MBG deixem de atuar como âncoras estruturais, passando a se comportar como regiões de porosidade. Este efeito microestrutural reduz significativamente a resistência mecânica do material, destacando a importância de um controle rigoroso sobre a dispersão desses alótropos durante o processo de fabricação. Assim, o limite de concentração representa um fator crítico na fabricação de materiais reforçados, uma vez que concentrações excessivas podem reverter os benefícios proporcionados pelo reforço, comprometendo as propriedades mecânicas desejadas.

Estudos recentes realizados por Shah et al. (2020) investigaram a fabricação de nanocompósitos de Al_2O_3 reforçados com grafeno, utilizando concentrações de grafeno variando entre 0% e 1,6% em peso. O processo de fabricação envolveu moagem por bolas e sinterização por (SPS). Os resultados mostraram que, para amostras contendo 0,4% em peso de grafeno, houve um aumento significativo nas propriedades mecânicas, com aumento de 38,5% na tenacidade à fratura e de 61,5% na resistência à flexão, em comparação às amostras contendo apenas Al_2O_3 . De acordo com os autores, o estudo também revelou que o aumento do teor de grafeno na matriz cerâmica promove sobreposição e aglomeração das nanoplaquetas, o que resulta na formação de poros. Esses poros, por sua vez, reduzem a densidade do

material e contribuem para o crescimento anormal dos grãos durante o processo de sinterização. Além disso, a presença de porosidades cria pontos concentradores de tensão, facilitando a formação de trincas e diminuindo a energia necessária para a fratura. Consequentemente, esses fatores comprometem a integridade estrutural do nanocompósito, tornando-o mais frágil em teores mais elevados de grafeno.

A combinação de alumina (Al_2O_3) e zircônia estabilizada com ítria (YSZ) resulta em compósitos conhecidos como alumina reforçada com YSZ, ou ZTA (Zirconia Toughened Alumina). Essa combinação visa aproveitar as propriedades complementares de ambos os materiais: a alta dureza e resistência ao desgaste da alumina, aliadas à tenacidade e resistência à fratura da zircônia (Wang e Stevens, 1989).

A ZTA preserva o mecanismo de contenção de trincas característico da zircônia por meio de sua transformação de fase tetragonal para monoclinica (T-M). Quando uma trinca se propaga no compósito, a transformação de fase é ativada localmente, resultando em uma expansão volumétrica que gera tensões compressivas na ponta da trinca. Este fenômeno atua como um mecanismo efetivo para retardar ou impedir o crescimento das trincas, aumentando a resistência à fratura e a durabilidade do material (Wang e Stevens, 1989).

Duntu et al. (2022) propuseram a utilização de grafeno (G), nanotubos de carbono (CNTs) e zircônia (ZrO_2) como materiais de reforço na matriz de alumina. Os autores relataram que a adição de 10% em massa de ZrO_2 à matriz de alumina resultou em um aumento de 60% na tenacidade à fratura. Além disso, a combinação de 0,5% de G e 2% de CNTs levou a um aumento expressivo de 159% na tenacidade e 46% na resistência à flexão em comparação com a matriz de alumina pura. Os autores atribuíram esse aumento ao mecanismo de reforço, que inclui a transformação de fase da ZrO_2 de tetragonal para monoclinico, promovendo uma expansão volumétrica que dificulta a propagação de trincas. Outros mecanismos, como o pull-out de G e CNTs, também foram destacados como fatores que contribuíram para a resistência a propagação das trincas, ao dissipar energia durante o processo de fratura. A adição de G e CNTs não apenas refinou a microestrutura da alumina, mas também resultou em uma distribuição uniforme das partículas nos limites dos grãos, levando ao aumento da dureza, resistência à flexão e tenacidade à fratura.

Além dos materiais de reforço, que podem ser adicionados à matriz de alumina, os métodos de mistura e sinterização desempenham um papel fundamental na obtenção de compósitos de alumina reforçados com grafeno, garantindo a otimização de suas propriedades mecânicas. Com esse objetivo, a Tabela 1 apresenta uma relação detalhada entre as propriedades mecânicas alcançadas e os processos de sinterização empregados, destacando a influência desses parâmetros no desempenho final dos compósitos.

Tabela 1 – Propriedades mecânicas do compósito alumina-grafeno

Referências	Matriz	Reforço %	Sin.	Densidade relativa %	Dureza (GPa)	Limite de resistência à flexão (MPa)	K _{IC} (MPa. m ^{1/2})	E (GPa)
(Chen et al., 2014)	Al ₂ O ₃	0	HP	99,5	-	-	4,6	-
		0,2% massa de GNS		99,0	-	-	6,6	-
(Ahmad et al., 2015)	Al ₂ O ₃	0	HFIHS	99,8	17,0	-	3,2	400
		0,5% massa de GNS		99,5	18,5	-	5,7	380
(Porwal et al., 2013)	Al ₂ O ₃	0	SPS	99,8	22,9	-	2,8	380
		0,8% volume de G		99,9	21,6	-	3,9	373
(Nasimul Alam et al., 2017)	Al ₂ O ₃	0	SC	60,0	2,30	-	2,7	-
		0,8% volume de G		80,0	2,15	-	4,1	-
(Lee et al., 2014)	Al ₂ O ₃	0	SPS	-	23,0	350	4,0	-
		3,0% volume de OG		-	23,0	425	8,5	-
(Centeno et al., 2013)	Al ₂ O ₃	0	SPS	99,9	16,0	350	3,4	-
		0,22% massa de OG		99,5	15,0	600	5,1	-
(Wozniak et al 2017)	Al ₂ O ₃	0	SPS	99,6	17,5	-	3,4	390
		1,0% massa de OG		99,4	18,5	-	4,5	370
(Wozniak et al., 2016)	Al ₂ O ₃	0	SPS	99,8	17,5	-	3,4	-
		2,0% volume de G-NI-P		99,7	19,5	-	5,5	-
(Cygan et al., 2017)	Al ₂ O ₃	0	SPS	99,5	18,5	-	4,3	400
		0,5% massa de OG		99,5	20,5	-	5,5	400
(Liu, Yan e Jiang, 2013)	Al ₂ O ₃	0	SPS	100	18,0	400	3,5	-
		0,38% volume de GNP		99,5	17,6	523	4,4	-

Fonte: Elaborado pelo autor.

4. METODOLOGIA

Neste capítulo, são detalhadas todas as etapas do processo de produção do compósito Al_2O_3 -Grafeno, abordando desde a preparação inicial até a caracterização mecânica. Primeiramente, será descrito o processo de fabricação e sinterização das amostras cerâmicas, que envolve a obtenção da mistura inicial de óxido de alumínio (Al_2O_3) com grafeno, seguida pela conformação e sinterização dos corpos de prova.

Em seguida, as amostras serão submetidas a uma série de ensaios e caracterizações mecânicas, visando avaliar as propriedades físicas, microestruturais e mecânicas do compósito. Esses ensaios incluem testes de resistência à flexão, dureza, tenacidade à fratura, módulo elástico, densidade, retração e microscopia eletrônica de varredura, realizados de acordo com normas e procedimentos pré-estabelecidos, assegurando a reprodutibilidade e a confiabilidade dos dados obtidos.

Para efeito comparativo, foram selecionadas duas matrizes com base nas propriedades mecânicas desejadas e nos requisitos de processamento para a produção de compósitos de alto desempenho, sendo que cada uma oferece vantagens distintas quanto à otimização do processo de fabricação e das propriedades finais do compósito.

A primeira matriz foi composta, em massa, por 94% de alumina comercial (A1000-SG, Almatiss) e 6% de zircônia estabilizada com ítria (8YSZ, Tosoh), com densidade de $3,94 \text{ g/cm}^3$, área superficial de $8,2 \text{ m}^2/\text{g}$ e tamanho médio de partículas de $0,6 \text{ }\mu\text{m}$ (Anexo A). A escolha dessa combinação baseia-se nas propriedades da zircônia estabilizada com ítria, que confere à matriz cerâmica uma boa tenacidade à fratura. A alumina, por sua vez, proporciona elevada dureza, sendo uma excelente opção para otimizar a relação entre dureza e tenacidade à fratura. Essa matriz foi selecionada pela sua capacidade de combinar as propriedades de ambos os materiais.

A segunda matriz foi composta, em massa, por 100% de alumina comercial (AKP-53, Sumitomo), com densidade de $3,97 \text{ g/cm}^3$, área superficial de $13,7 \text{ m}^2/\text{g}$ e tamanho médio de partículas de $0,17 \text{ }\mu\text{m}$ (Anexo B). Trata-se de uma alumina de alta pureza, que se destaca por suas características em termos de reatividade, tamanho reduzido das partículas e menor temperatura de sinterização. A escolha da alumina AKP-53 se deu pela sua maior reatividade em relação às outras matrizes, o que facilita

o processo de sinterização. A menor granulometria das partículas também contribui para uma maior superfície de contato, resultando em uma matriz com maior densidade após sinterização.

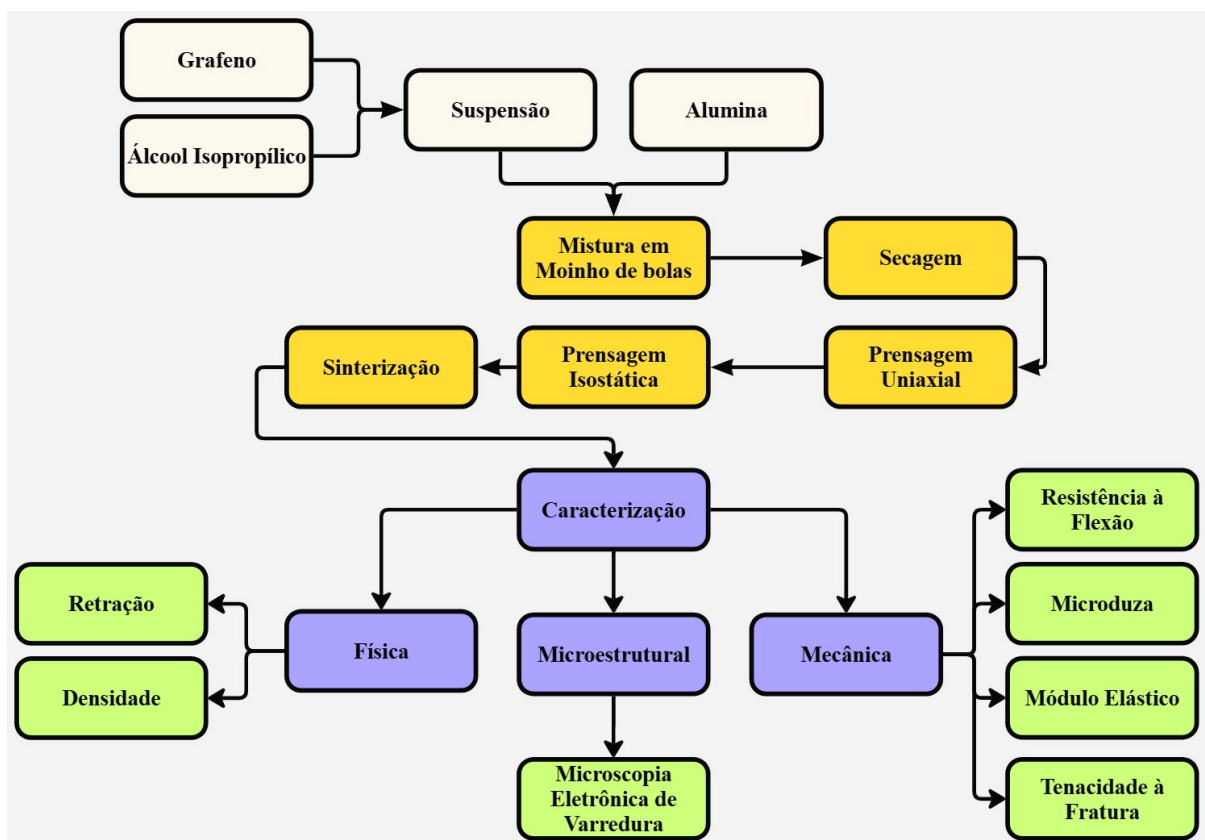
Para o experimento em questão, foram produzidas amostras com o objetivo de avaliar o efeito de diferentes concentrações de reforço de grafeno na matriz do material. As amostras foram divididas em quatro grupos: três grupos experimentais contendo reforço de grafeno nas concentrações de 0,80%, 1,60% e 2,40%, e um grupo de controle sem qualquer adição de grafeno, para fins de comparação. Cada grupo foi composto por três amostras, totalizando três amostras para cada condição de concentração de grafeno e três para o grupo de controle.

O grafeno utilizado foi fornecido pela fabricante UCSGRAPHENE, garantindo uniformidade na qualidade e nas propriedades do material de reforço. As amostras foram fabricadas experimentalmente com dimensões de 55,0 mm de comprimento, 5,0 mm de largura e 4,0 mm de espessura, conforme os padrões estabelecidos, facilitando a comparação entre as diferentes condições

Para o experimento em questão, foram produzidas 3 amostras para cada condição contendo reforço de grafeno da fabricante UCSGRAPHENE e um grupo de controle com 3 amostras sem nenhum reforço para comparação. O conjunto de amostras foram fabricadas experimentalmente nas dimensões 55,0 x 5,0 x 4,0 mm.

A Figura 12 apresenta através do fluxograma as etapas do processo de fabricação e caracterização dos corpos de prova do material compósito.

Figura 12 – Fluxograma do processo de fabricação e caracterização dos corpos de prova do material compósito



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1. Fabricação do compósito

Nesta etapa, serão descritos os procedimentos, técnicas e materiais utilizados ao longo do processo de fabricação do compósito. Desde a preparação inicial das matérias-primas até as etapas finais de conformação e sinterização das amostras, destacando todos os procedimentos experimentais adotados

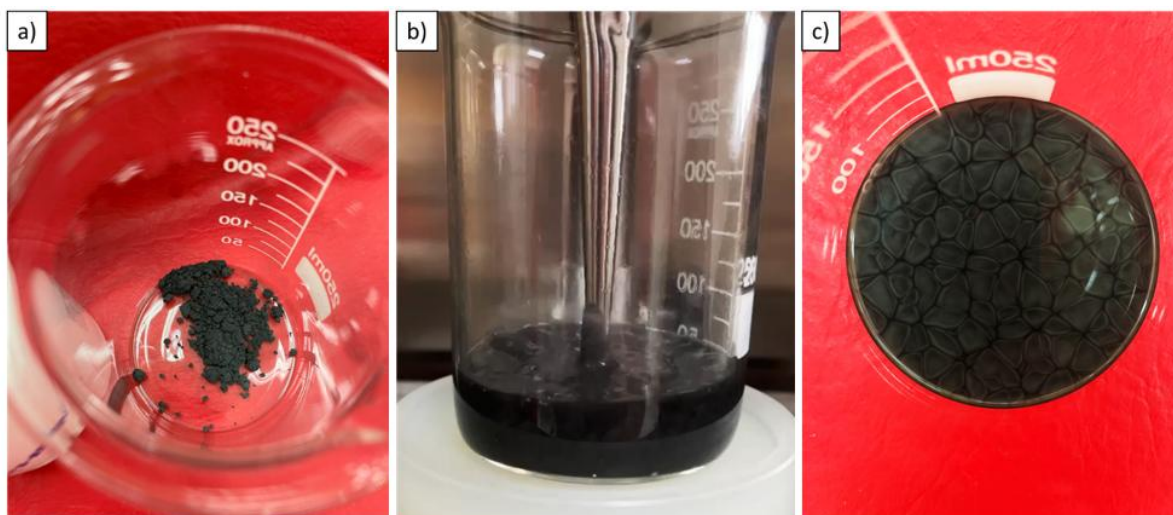
4.1.1. Suspensão do grafeno

O solvente escolhido para a preparação da suspensão do grafeno foi o álcool isopropílico de pureza analítica, devido às suas propriedades reportadas em estudos como (Liu et al., 2015; Shin et al., 2018; Amudha, Nagaraja e Shashikala, 2021; Su et al., 2021; Hu et al., 2022). Esse solvente foi selecionado principalmente por facilitar a dispersão homogênea do grafeno e por ser facilmente removido durante a etapa de secagem do compósito.

A suspensão foi preparada misturando o grafeno em álcool isopropílico em um béquer, utilizando uma concentração de 3,5 mg/ml. Após a mistura inicial, o sistema foi submetido a agitação por meio de um sonicador ultrassônico (ECOSONICS – Modelo DESRUPITOR), operando a uma potência de 350 W por aproximadamente 12 minutos. Esse procedimento foi realizado para promover uma dispersão eficiente das partículas de grafeno, favorecendo a estabilidade da suspensão.

A Figura 13 ilustra o processo de suspensão do grafeno, destacando também a formação do movimento browniano, essencial para evitar a aglomeração das partículas e garantir uma distribuição uniforme.

Figura 13 – Dispersão do grafeno: (a) Grafeno, (b) Dispersão e suspensão do grafeno por ultrasonicação, (c) Suspensão do grafeno.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.2. Processo de mistura do compósito

A preparação do compósito foi realizada utilizando duas matrizes de alumina: A1000-SG e AKP-53. Em cada preparação, foram adicionados aproximadamente 21,6 g de Al_2O_3 (A1000-SG) e 21,84 g de Al_2O_3 (AKP-53), com variação na concentração de grafeno de 0,80%, 1,60% e 2,40% em peso, conforme descrito na Tabela 2. A mistura dos materiais foi realizada em um moinho de bolas.

Tabela 2 – Descrição dos compósitos

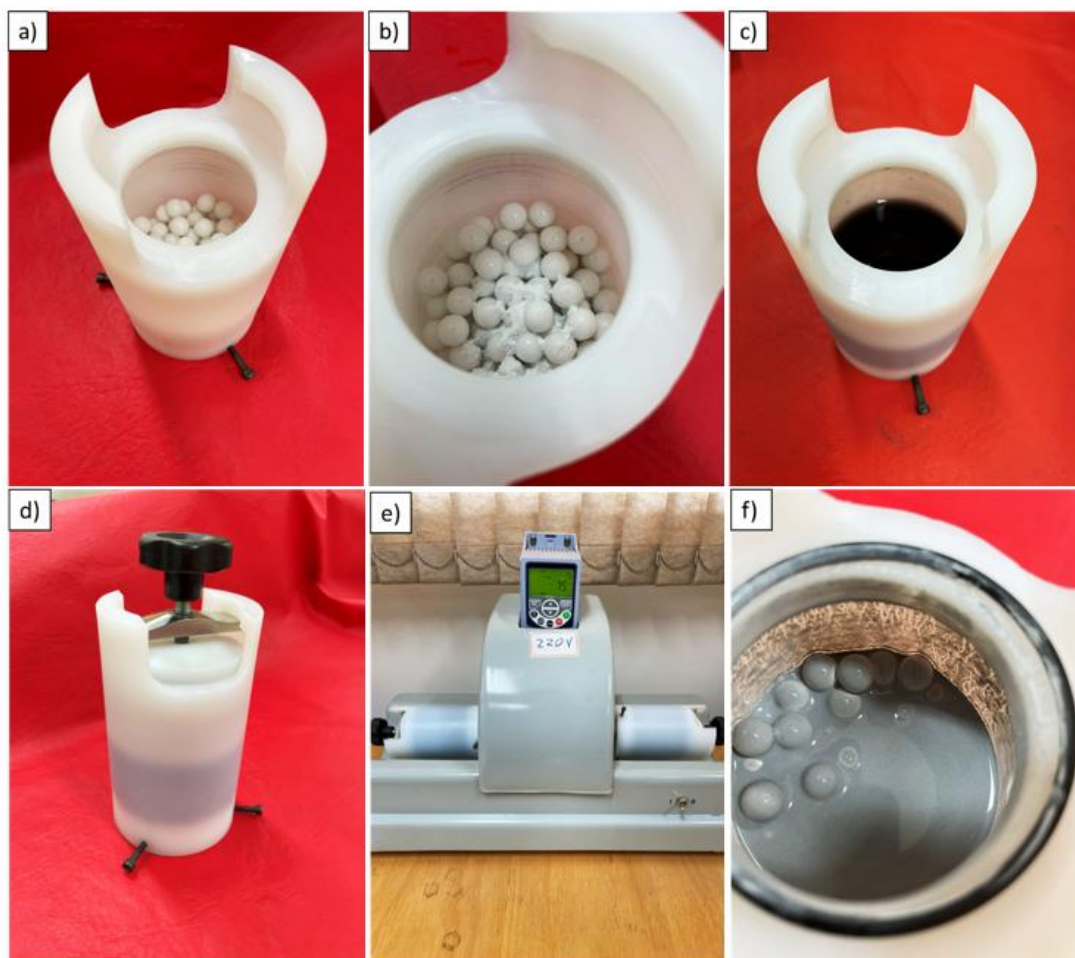
Matriz	Massa de Grafeno (%)
94% Al ₂ O ₃ (A1000-SG) + 6% 8YSZ	0,80
94% Al ₂ O ₃ (A1000-SG) + 6% 8YSZ	1,60
94% Al ₂ O ₃ (A1000-SG) + 6% 8YSZ	2,40
100% Al ₂ O ₃ (AKP-53)	0,80
100% Al ₂ O ₃ (AKP-53)	1,60
100% Al ₂ O ₃ (AKP-53)	2,40

Fonte: Elaborado pelo autor.

Antes de iniciar o processo de mistura, o jarro e as esferas de zircônia foram devidamente limpos para evitar qualquer contaminação. A limpeza foi efetuada com algodão embebido em álcool isopropílico de pureza analítica. Após a limpeza, as esferas de zircônia foram colocadas no jarro de 300 ml, seguindo uma proporção de 1:40 entre a massa do pó de alumina e a massa das esferas, totalizando cerca de 500 g de esferas com diâmetro de 10,5 mm.

A operação do moinho foi conduzida a uma velocidade de 70 rpm, assegurando a formação do efeito cascata, crucial para a homogeneização do compósito. Cada condição experimental foi mantida em mistura contínua por 3 horas, mantendo-se a velocidade constante durante todo o processo. A metodologia de mistura está detalhada na Figura 14.

Figura 14 – Processo de utilização do moinho de bolas para mistura do compósito:
 (a) Jarro com aproximadamente 500 g de esferas de zircônia, (b) Jarro com adição de alumina, (c) Jarro com adição de suspensão do grafeno, (d) Sistema fechado, (e) Moinho de bolas com os jarros acoplados, (f) Compósito após mistura



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.3. Processo de secagem do compósito

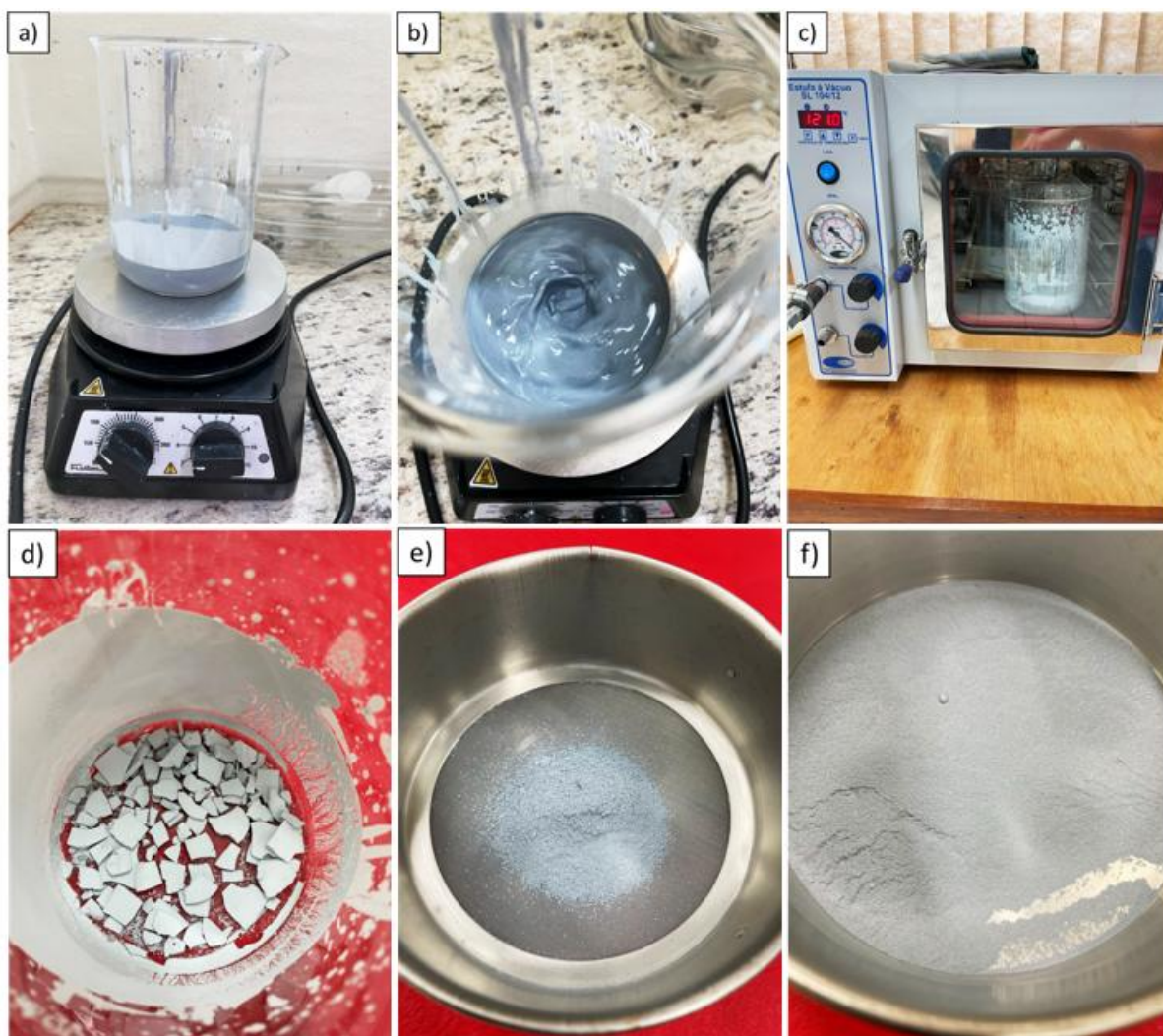
Após a homogeneização do compósito em moinho de bolas, foi realizada a secagem do material para a etapa de prensagem, conforme ilustrado na Figura 15. O processo de secagem foi realizado utilizando um agitador magnético com aquecimento da Fisatom, modelo 752A, sendo observado que o tempo de secagem desempenha um papel crucial na manutenção da homogeneidade da mistura. Isso se deve ao fato de que, à medida que o tempo avança, há uma tendência de separação dos componentes da mistura.

Após a retirada do material do moinho de bolas, iniciou-se a secagem para evitar a decantação da alumina presente na mistura. A mistura úmida foi aquecida a

uma temperatura aproximada de 130°C, sob agitação constante. Esse processo foi mantido até que a amostra atingisse a consistência de uma lama estável. Uma vez alcançada essa consistência, a mistura foi transferida para uma estufa, onde permaneceu a uma temperatura de 120°C, até que todo o álcool presente fosse completamente evaporado.

Ao final da secagem, o compósito aderido ao fundo do béquer foi cuidadosamente removido com o auxílio de uma espátula. Posteriormente, o material foi fragmentado e granulado em um almofariz para quebrar os aglomerados formados. Para garantir uma maior homogeneidade do compósito, realizou-se um processo de separação utilizando uma peneira com abertura de 250 μm . Esse processo contribui para que o pó apresente uma distribuição granulométrica mais uniforme, favorecendo a etapa de compactação.

Figura 15 – Processo de secagem do compósito: (a) Processo de secagem na placa quente, (b) Sistema de agitação magnética, (c) Processo de secagem na estufa, (d) Pó após o processo de secagem, (e) Processo de peneiramento, (f) Pó após o processo de peneiramento

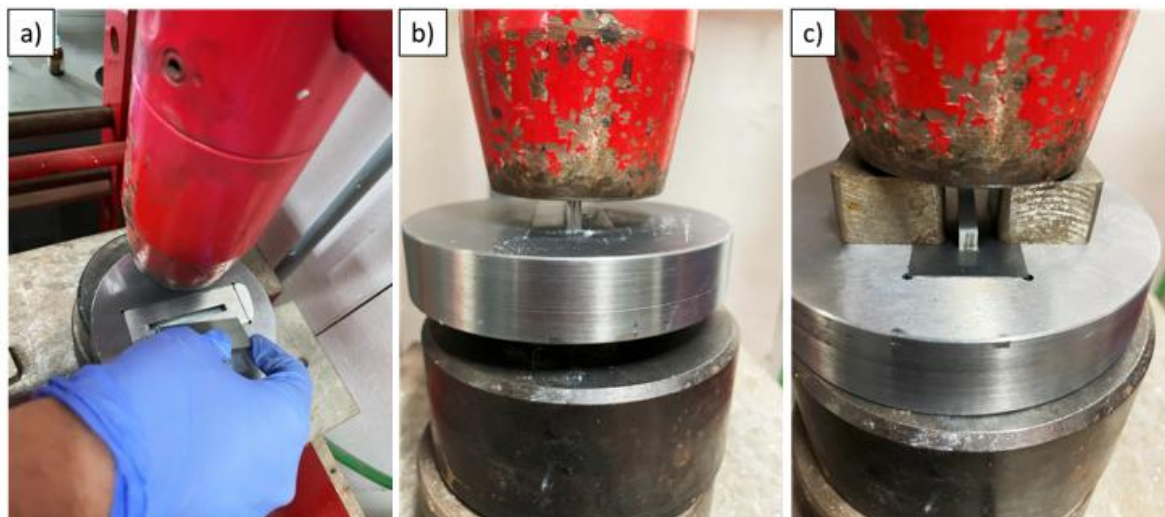


Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.4 Processo de compactação dos corpos de prova por prensagem uniaxial

Para alcançar as dimensões desejadas de 55 mm x 5 mm x 4 mm, determinou-se que a quantidade de pó necessária para o preenchimento da cavidade do molde é de aproximadamente 2,70 g do compósito. A Figura 16 ilustra as etapas envolvidas no processo de conformação das amostras.

Figura 16 – Processo de compactação dos corpos de prova por prensagem uniaxial:
(a) Preenchimento do molde, (b) Aplicação de carga, (c) Sistema para retirada da amostra



Fonte: Elaborado pelo autor.

Inicialmente, realizou-se a preparação do molde, aplicando ácido oleico P.A. ($C_{18}H_{34}O_2$) na parte interna do molde e nos punções, garantindo a lubrificação adequada a cada operação de prensagem. Em seguida, foi utilizada uma prensa hidráulica uniaxial Skay, modelo 60T, operando a uma pressão de compactação de 72 MPa.

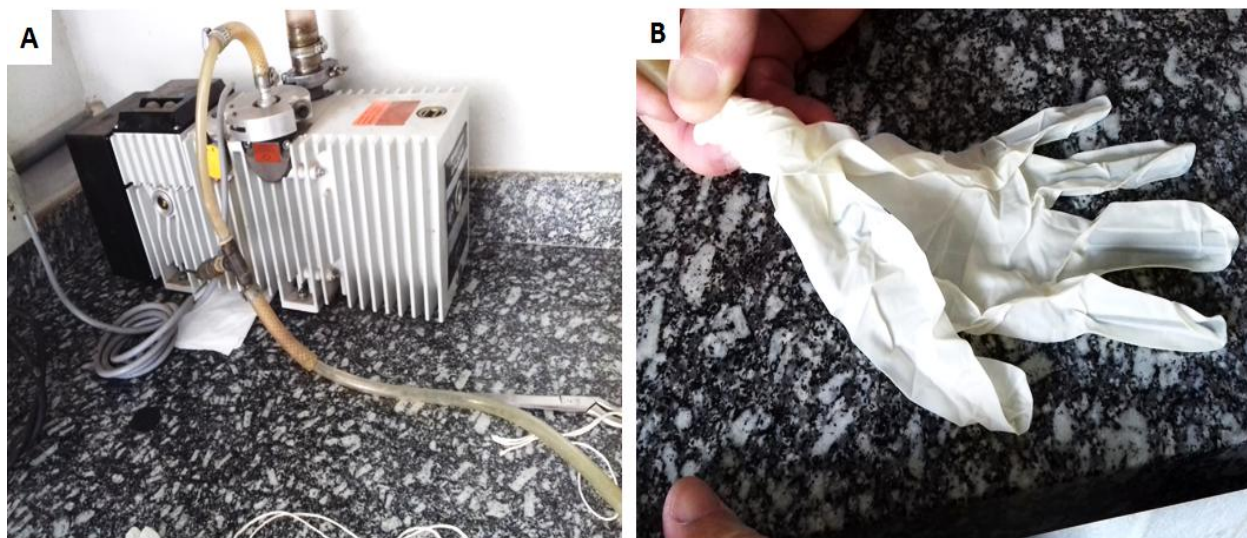
O processo de conformação foi conduzido de forma gradual, com a aplicação lenta da carga até atingir a pressão estabelecida de 72 MPa. Após alcançar essa pressão, manteve-se o patamar por 60 segundos para assegurar a estabilização da pressão. Por fim, a carga foi retirada lentamente, junto com os punções, para evitar danos ou deformações nas amostras.

4.1.5. Processo de inserção das amostras em invólucros de borracha

Após a prensagem uniaxial, as amostras foram preparadas para a etapa de prensagem isostática. Nessa fase, as amostras foram inseridas em invólucros de borracha, garantindo proteção contra possíveis danos causados pelo contato direto com o fluido de prensagem (água a temperatura ambiente, aproximadamente 25°C). Em seguida, os corpos de prova, já acondicionados nos invólucros, foram submetidos a vácuo. Esse procedimento eliminou o ar residual presente no interior dos invólucros,

evitando danos ao elastômero e assegurando a integridade das amostras durante a prensagem isostática, conforme ilustrado na Figura 17.

Figura 17 – Processo de preparação das amostras para prensagem isostática: (a) Bomba de vácuo, (b) Elastômero

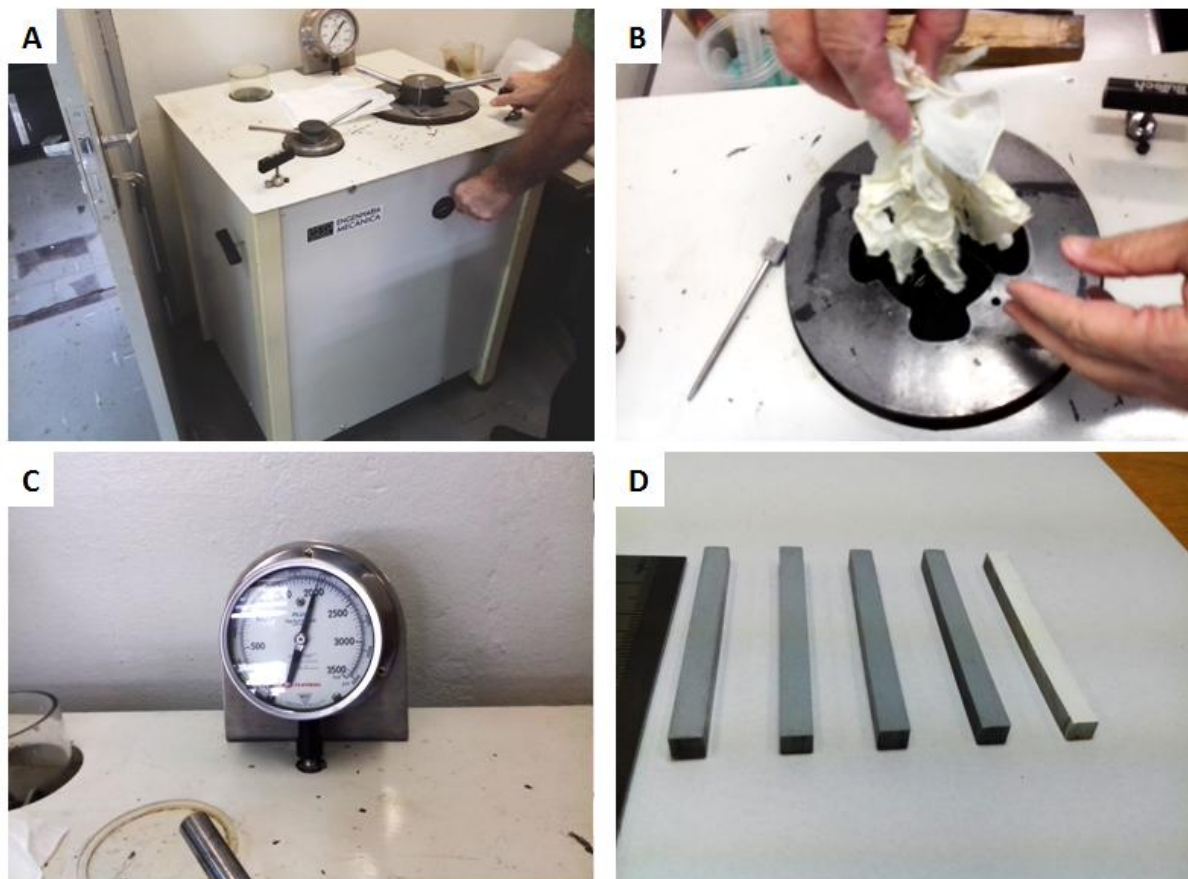


Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.6. Processo de compactação dos corpos de prova por prensagem isostática

Após o processo de embalagem, as amostras foram devidamente seladas e inseridas na prensa isostática, aplicando-se uma pressão de 190 MPa. Ao atingir a carga estabelecida, os corpos de prova permaneceram por aproximadamente 60 segundos no patamar desejado, permitindo que a pressão se estabilizasse e garantindo um alto grau de homogeneidade. Concluído o período de estabilização, a pressão foi reduzida gradualmente até atingir zero, evitando possíveis danos nas amostras, conforme ilustrado na Figura 18.

Figura 18 – Processo de compactação dos corpos de prova por prensagem isostática: (a) Prensa isostática, (b) Amostras sendo inseridas na câmara, (c) Pressão do sistema, (d) Amostras prontas



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.7. Processo de sinterização das amostras

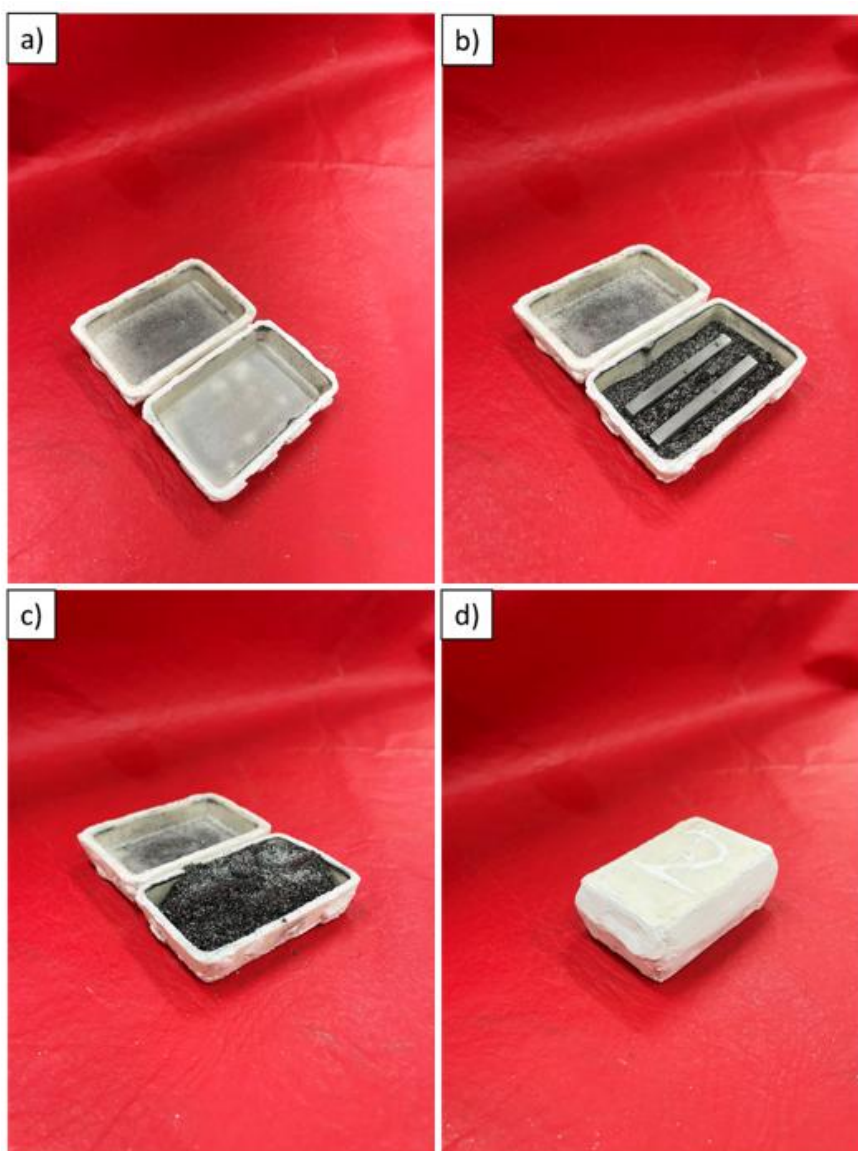
Após a prensagem, a sinterização foi realizada como etapa final na preparação dos corpos de prova, sendo essencial para conferir resistência mecânica e assegurar que os materiais adquiram as propriedades desejadas. Para evitar a degradação ou perda do grafeno durante o processo, foi empregada uma sinterização em atmosfera redutora, a fim de minimizar a exposição das barras compactadas ao oxigênio atmosférico (O_2).

A sinterização em atmosfera controlada ocorreu em um forno elétrico convencional, utilizando um recipiente projetado para regular as condições ao redor dos corpos de prova. Para esse fim, foi fabricado um cadinho cerâmico composto por Zircônia-Alumina-Sílica (ZAS), conforme ilustrado na Figura 19 (a). As barras

compactadas foram dispostas dentro do cadinho sobre uma fina camada de grafite Graflake 9980, da Nacional de Grafite, com o objetivo de evitar contato direto com a base do recipiente, conforme ilustrado na Figura 19 (b).

Em seguida, as barras foram cobertas com grafite em pó para protegê-las da exposição ao ar, como mostra a Figura 19 (c). Para garantir uma atmosfera interna com mínima interferência do ambiente externo, o cadinho foi selado com uma mistura de Alumina-Sílica, de acordo com a Figura 19 (d).

Figura 19 – Preparo das amostras para sinterização: (a) Cadinho cerâmico, (b) Amostras sob a cama de grafite, (c) Amostras recobertas com grafite, (d) Selamento do cadinho cerâmico



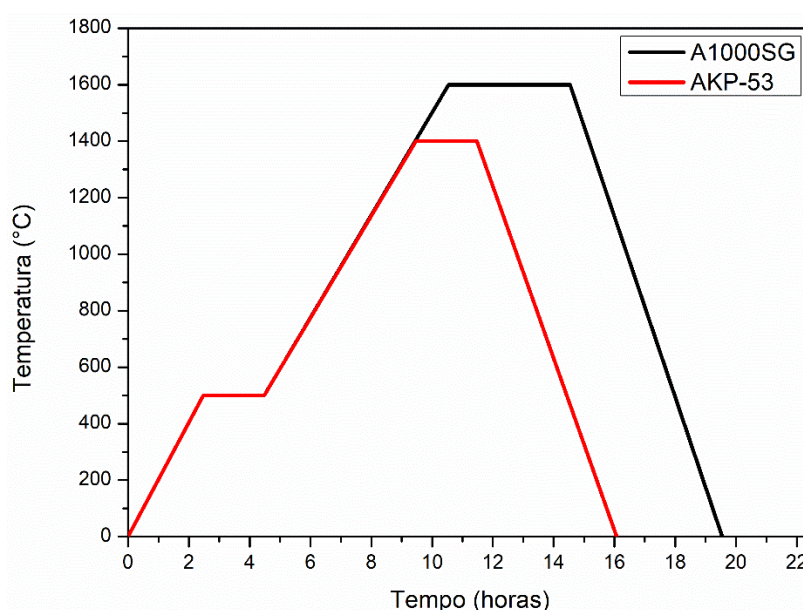
Fonte: Elaborado pelo autor.

Durante a sinterização, as amostras foram inicialmente submetidas a etapas de aquecimento com taxas controladas e equivalentes, com o propósito de promover a remoção eficiente dos ligantes e materiais orgânicos presentes. Posteriormente, foram conduzidas a diferentes temperaturas de patamar final, estabelecidas conforme as características específicas de cada material analisado.

Inicialmente, o forno foi aquecido até 500 °C, a uma taxa de 3 °C/min, com manutenção nessa temperatura por 2 horas para promover a queima dos ligantes e componentes orgânicos presentes em ambas as amostras. Em seguida, o aquecimento foi retomado até a temperatura de sinterização final específica para cada tipo de alumina: para A1000SG, o aquecimento prosseguiu até 1600 °C, enquanto para AKP-53, o patamar foi definido em 1400 °C, ambos a uma taxa de 3 °C/min.

A temperatura de sinterização foi mantida por um período específico para cada material a fim de assegurar a completa consolidação das barras cerâmicas. No caso da alumina A1000SG, a temperatura foi mantida por 4 horas, enquanto para AKP-53, o tempo de manutenção foi de 2 horas. O resfriamento das amostras foi realizado de forma controlada, com o forno desligado, permitindo uma descida gradual da temperatura em ambas as sinterizações. A curva térmica correspondente ao processo de sinterização para cada material é apresentada na Figura 20.

Figura 20 – Curva de sinterização das amostras



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.8. Ataque térmico

Após o processo de sinterização, as amostras foram preparadas por embutimento em resina acrílica, com o objetivo de ampliar a área de manuseio e garantir a estabilidade e o paralelismo da superfície a ser analisada. O embutimento foi realizado em moldes cilíndricos com 25 mm de diâmetro, posicionando as amostras no fundo do molde para que a superfície de interesse permanecesse exposta após a cura da resina.

Em seguida, as amostras passaram pelos processos de lixamento e polimento, a fim de obter superfícies planas e uniformes, adequadas para as análises microestruturais. O lixamento foi realizado em uma lixadeira semi-automática de quatro velocidades, modelo PRF da marca FORTEL, operando a 125 rpm. Foram utilizadas lixas d'água de carbeto de silício com granulometrias de 120, 220, 400, 600, 800 e 1200.

Após o lixamento, foi realizado o polimento das amostras na mesma lixadeira, agora equipada com panos de polimento no lugar das lixas. Nessa etapa, foram empregadas pastas de diamante com tamanhos de partícula de 15, 9, 6, 3 e 1 μm , em ordem decrescente, com o objetivo de obter um acabamento superficial adequado para as caracterizações posteriores. A Figura 21 apresenta o aspecto visual das amostras após o processo de preparação, permitindo observar a uniformidade e a superfície devidamente polida.

Figura 21 – Amostras polidas



Fonte: Elaborado pelo autor.

Após os processos de lixamento e polimento, as amostras foram removidas dos moldes de embutimento para a realização do ataque térmico. Essa etapa foi conduzida a temperaturas inferiores às utilizadas na sinterização, específicas para cada tipo de alumina. Para a alumina A1000SG, o ataque térmico foi realizado a 1500 °C com um patamar de 10 minutos. Já para a alumina AKP-53, a temperatura aplicada foi de 1300 °C, com tempo de permanência também de 10 minutos. Em ambos os casos, a taxa de aquecimento adotada foi de 7 °C/min. O resfriamento das amostras após o ataque térmico foi realizado com o forno desligado, permitindo uma redução gradual da temperatura.

4.2. Caracterização do compósito

Nesta etapa, são descritas as técnicas empregadas para a caracterização do compósito, focando em suas características físicas, microestruturais e mecânicas.

4.2.1. Densidade aparente

As medidas de densidade aparente foram obtidas utilizando a Equação 3, que se baseia no método de Arquimedes.

$$d_{amostra} = \frac{m_s}{(m_u - m_l)} \times \rho_{líquido} \quad (3)$$

Onde:

- $d_{amostra}$ é a densidade da amostra; $\rho_{Al_2O_3}$.
- m_s é a massa da amostra a seco;
- m_u é a massa da amostra úmida;
- m_l é a massa da amostra em imersão líquida e;
- $\rho_{líquido}$ é a densidade do líquido usado para a imersão da amostra.

Após a obtenção dos valores de densidade experimental, foi calculada a densidade relativa de cada amostra, utilizando como referência a densidade teórica correspondente às proporções de alumina, YSZ e grafeno especificadas para cada lote, conforme apresentado na Tabela 3. Com base nessas proporções, foi determinada uma densidade teórica específica para cada lote de amostras, levando

em conta a variação na quantidade de grafeno. A Equação 4 ilustra o cálculo, onde X representa a porcentagem de grafeno no lote e d_t corresponde à densidade teórica do lote:

Tabela 3 – Densidade dos materiais fornecida pelos fabricantes

d Y_2O_3	d ZrO_2	d Al_2O_3 (AKP-53)	d Al_2O_3 (A1000-SG)	d Grafeno
5,010 g/cm ²	5,680 g/cm ²	3,97 g/cm ²	3,94 g/cm ²	2,2 g/cm ²

Fonte: Elaborado pelo autor.

$$d_t = X d_{Grafeno} + (100\% - X)(94\% d_{Al_2O_3} + 6\%(92\% d_{Zr_2O} + 8\% d_{Y_2O_3})) \quad (4)$$

A densidade relativa foi calculada dividindo $d_{amostra}$ por d_t e multiplicando por 100% conforme a Equação 5:

$$Densidade\ Relativa = \frac{d_{amostra}}{d_t} \times 100\% \quad (5)$$

4.2.2. Retração linear

Para o controle de suas dimensões, os corpos de prova foram medidos antes e depois da sinterização. O cálculo para retração linear foi realizado através da Equação 6. O resultado da retração é dado em porcentagem através da relação entre a variação do comprimento final e o comprimento inicial da amostra.

$$Retração\ Linear = \left(\frac{L - L_0}{L} \right) \times 100 \quad (6)$$

Onde:

- L é o comprimento da amostra após a sinterização.
- L_0 é o comprimento da amostra antes da sinterização.

4.2.3. Dureza vickers

O ensaio de microdureza Vickers é amplamente utilizado para medir a resistência à deformação permanente em pequenas regiões, por meio da aplicação de cargas controladas em um indentador de formato piramidal

O ensaio de microdureza Vickers foi conduzido com a Máquina Universal de Teste ZHU/zwickiLine+, configurada para cargas variáveis entre 0,2 e 20 kgf, com um tempo de aplicação de 15 segundos. Esse equipamento garante alta precisão na aplicação de carga e controle das condições experimentais, essenciais para garantir a repetibilidade e a confiabilidade dos resultados obtidos.

Inicialmente, foram realizados ensaios exploratórios para identificar a carga ideal a ser utilizada nas amostras. Para isso, aplicaram-se cargas de 0,2 e 0,5 kgf. No entanto, observou-se que essas cargas resultaram em impressões com diagonais pouco definidas, dificultando a medição precisa da indentação.

A partir desses resultados, optou-se pela aplicação de uma carga de 1,0 kgf, a qual proporcionou impressões mais nítidas, com diagonais bem definidas e sem a formação de trincas ao redor da marca, garantindo a confiabilidade das leituras e evitando interferências que pudessem comprometer os resultados.

Para cada amostra analisada, foram realizadas 6 impressões utilizando a carga de 1,0 kgf. O valor de dureza foi calculado com base na Equação 7, utilizando o tamanho médio das diagonais da indentação (d) e a carga aplicada (p) como parâmetros fundamentais, conforme a relação descrita abaixo:

$$HV = 1,854 \times \frac{P}{d^2} \quad (7)$$

Onde:

- HV: Dureza Vickers
- P: Carga aplicada (kgf)
- d: Média das diagonais da indentação (mm)

4.2.4. Módulo elástico

O método de excitação por impulso permite calcular as propriedades elásticas de um material a partir da análise de suas frequências ressonantes. Quando uma amostra é impactada, ela vibra em frequências características que estão diretamente relacionadas ao módulo de Young, ao módulo de cisalhamento e ao coeficiente de Poisson do material.

Para uma barra retangular homogênea e isotrópica, a frequência ressonante fundamental em flexão (f_f) foi utilizada para calcular o módulo de Young (E), conforme a seguinte expressão:

$$E = 0,9465 \left(\frac{mf_f^2}{b} \right) \left(\frac{L^3}{t^3} \right) T_1 \quad (8)$$

Onde:

- E é o módulo de Young em (GPa)
- m é a massa da mostra (g)
- f_f é a frequência fundamental em flexão em (Hz)
- L é o comprimento da amostra (mm)
- b é a largura da amostra (mm)
- t é a espessura da amostra (mm)
- T_1 é o fator de correção

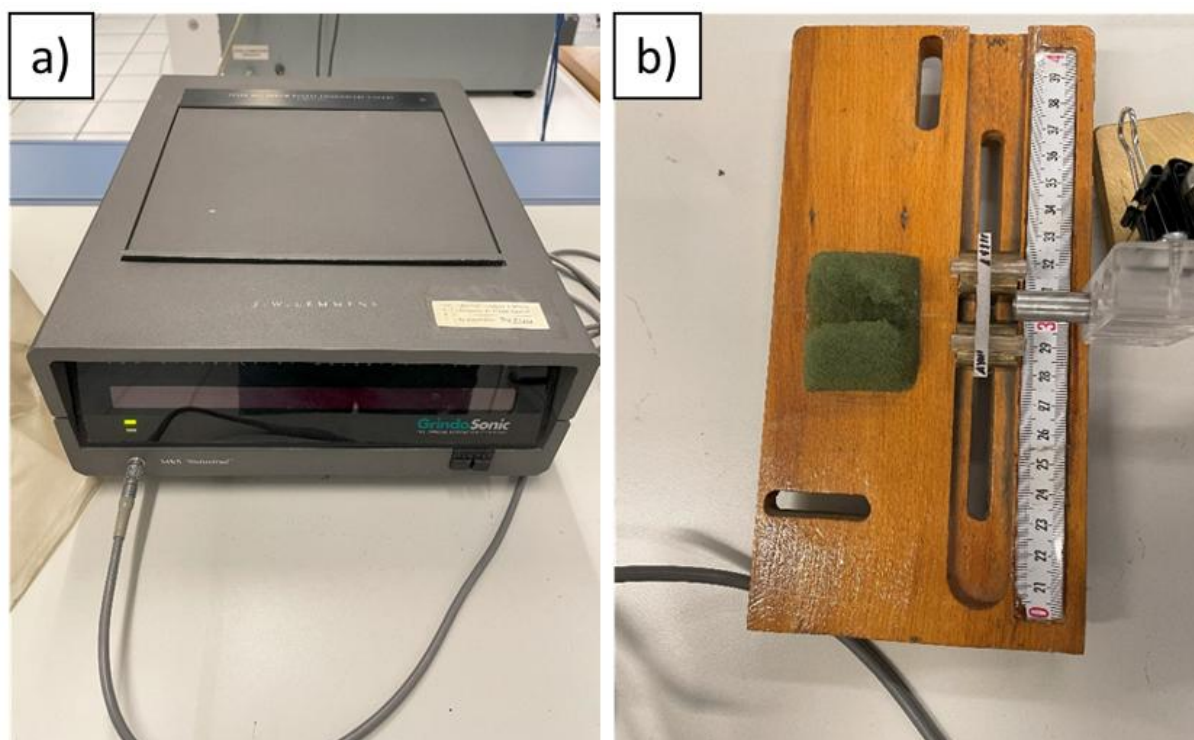
Para a realização do experimento, foi configurado um sistema eletrônico conforme descrito na norma ASTM C1548-02 (2020). O sistema incluiu:

- Um transdutor piezoelétrico de alta sensibilidade para detecção de vibrações.
- Um analisador de sinal GrindoSonic MK5 “Industrial”, com taxa de amostragem de 20 KHz, permitindo alta precisão na análise de frequências.

- Um martelo de impacto leve, adaptado para evitar danos superficiais às amostras.

As amostras foram apoiadas em tiras de borracha macia conforme Figura 22, localizadas nos pontos nodais das frequências ressonantes, para garantir que pudessem vibrar livremente sem interferências.

Figura 22 – Sistema medição do módulo de elasticidade por impulso: (a) Analisador de sinal, (b) suporte para teste com transdutor



Fonte: Elaborado pelo autor.

Durante os ensaios, cada amostra foi levemente impactada no centro de sua superfície superior, gerando vibrações captadas pelo transdutor e registradas pelo analisador de sinal. Após o posicionamento do corpo de prova, os parâmetros de ensaio foram definidos de acordo com a norma ASTM C1548-02 (2020), com a distância de impacto ajustada para $0,224L$ (ou 22,4% do comprimento do corpo de prova), garantindo a localização exata dos pontos nodais. Para validar a precisão das frequências ressonantes obtidas, o procedimento foi repetido em diferentes posições de impacto ao longo da amostra, totalizando seis testes para cada condição experimental.

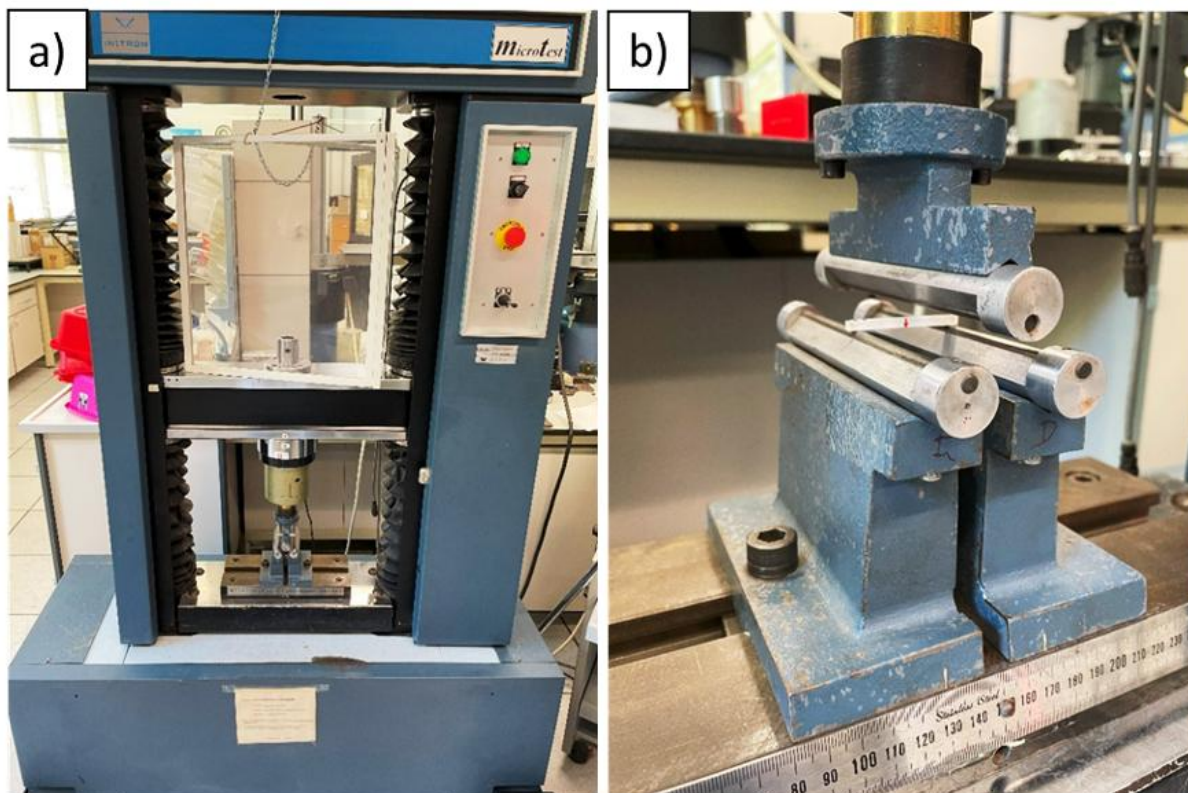
4.2.5. Ensaio de flexão 3 pontos

Os ensaios de flexão em três pontos foram realizados em uma Máquina Universal de Ensaios INSTRON, modelo 1114, com velocidade constante de deslocamento de 0,5 mm/min. Os corpos de prova foram cuidadosamente posicionados sobre dois apoios cilíndricos, distantes 40 mm um do outro, conforme a configuração padrão para ensaios de flexão ASTM C1161-18(2023).

Após o alinhamento adequado das amostras, foi aplicada uma carga no ponto central até o momento do rompimento. A Figura 23 ilustra o sistema utilizado para o ensaio de flexão em três pontos, detalhando a disposição dos apoios e a aplicação da carga central.

Foram testadas três amostras para cada condição experimental. Essa repetição foi essencial para assegurar a representatividade dos resultados e minimizar o impacto de variações locais ou eventuais falhas no material.

Figura 23 – Sistema para ensaio de flexão 3 pontos: (a) Máquina para ensaio de flexão 3 pontos. (b) Amostra posicionada para realização do ensaio



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para determinar os valores de tensão limite de resistência à flexão foi utilizada a equação 5 de acordo com a norma ASTM C1161-18(2023).

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (9)$$

Onde:

- F é a carga de fratura em (N);
- b é a largura do corpo de prova em (mm);
- h é espessura do corpo de prova em (mm);
- L é a distância entre apoios em (mm)

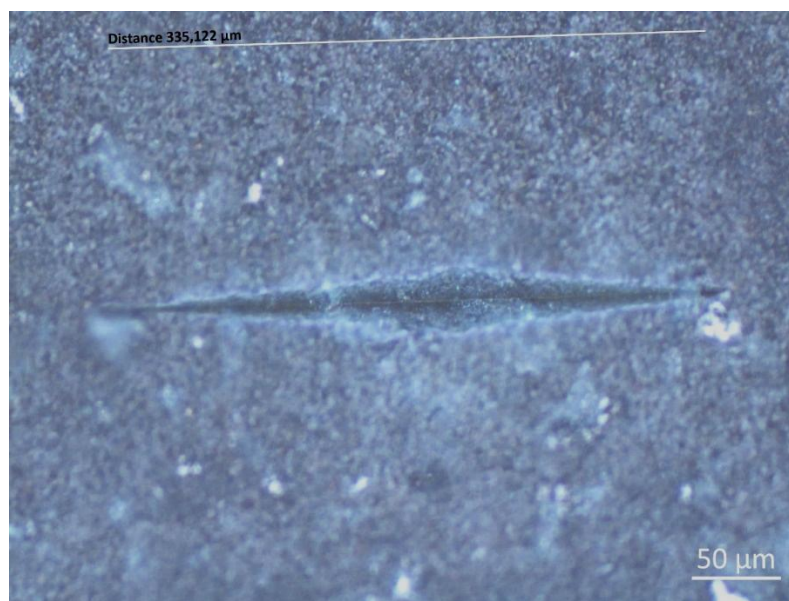
4.2.6. Tenacidade à fratura

A tenacidade à fratura é uma propriedade fundamental de materiais cerâmicos, pois mede a capacidade de resistir ao início e à propagação de trincas. Dada a natureza frágil das cerâmicas, a determinação dessa característica é essencial para compreender sua durabilidade e desempenho em aplicações críticas. Neste trabalho, a tenacidade à fratura foi avaliada utilizando o método de flexão com trincas superficiais curtas (SCF – *Surface Crack in Flexure*), seguindo os procedimentos descritos na norma ASTM C1421-18(2025).

As amostras foram confeccionadas no formato de barras e, para garantir um bom acabamento superficial, suas arestas foram chanfradas manualmente em uma politriz com lixas de papel SiC. Uma das superfícies das barras foi polida para receber a indentação Knoop.

A introdução da trinca semi-elíptica foi realizada por meio de indentação Knoop, utilizando uma carga de 10 kg, gerando uma diagonal com comprimento (d) entre 300 e 400 μm . A orientação da trinca foi planejada para que a diagonal ficasse perpendicular ao comprimento da barra, conforme ilustrado na Figura 24.

Figura 24 – trinca semi-elíptica

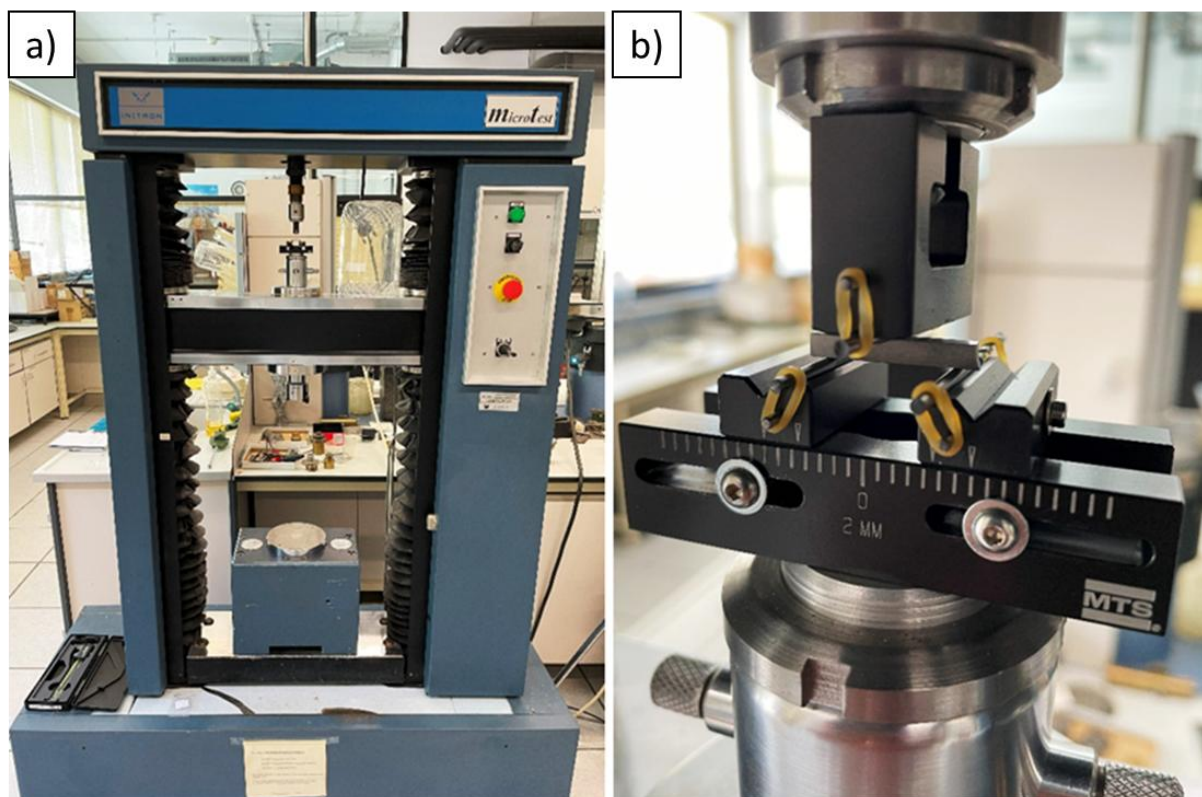


Fonte: Elaborado pelo autor.

Após a indentação, a área deformada (com profundidade aproximada de $d/30$) foi removida por polimento manual até cinco vezes essa profundidade, conforme recomendado pela norma ASTM C1421-18(2025). Esse procedimento foi necessário para eliminar as tensões residuais ao redor da marca, que poderiam afetar os resultados do ensaio de tenacidade à fratura.

Com a pré-trinca inserida, as amostras foram submetidas a um ensaio de flexão em três pontos, utilizando uma Máquina Universal de Ensaio INSTRON, modelo 1114, equipada com um sistema de apoios da MTS, com 18 mm de distância entre os apoios. A estrutura dos apoios permitiu a rotação livre dos rolos de carga, minimizando o atrito e garantindo um alinhamento adequado durante o ensaio (Figura 25).

Figura 25 – Sistema para ensaio de flexão 3 pontos: (a) Máquina para ensaio de flexão 3 pontos. (b) Amostra posicionada para realização do ensaio

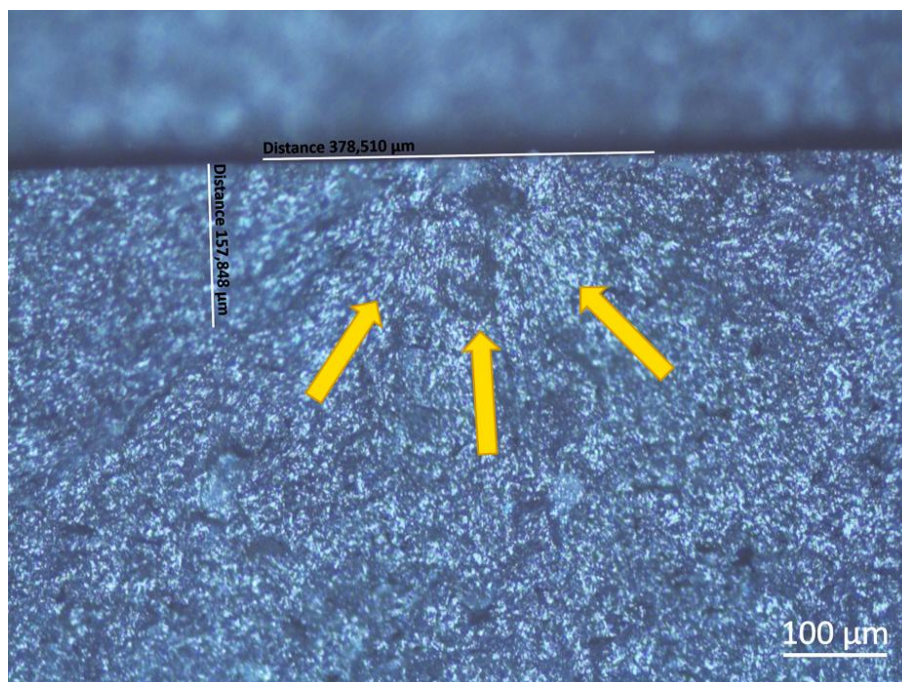


Fonte: Elaborado pelo autor.

O ensaio foi conduzido em modo de controle por deslocamento, com uma velocidade constante de 0,5 mm/min, e a carga foi aplicada até a ruptura da amostra. A carga máxima registrada no momento do rompimento foi utilizada para os cálculos de tenacidade à fratura.

Após a ruptura, as superfícies de fratura foram analisadas em um microscópio óptico, permitindo confirmar que a fratura se originou na pré-trinca induzida pela indentação Knoop. Essa análise também possibilitou a medição precisa da profundidade da trinca, essencial para o cálculo da tenacidade à fratura, conforme apresentado na Figura 26.

Figura 26 – Superfície de fratura



Fonte: Elaborado pelo autor.

A tenacidade à fratura foi determinada utilizando a seguinte equação, conforme especificado na norma ASTM C1421-18(2025).

$$K_{ISC} = Y \cdot \left[\frac{3P_{max}[S_0 - S_i]10^{-6}}{2BW^2} \right] \sqrt{a} \quad (10)$$

Onde:

K_{ISC} = Tenacidade à fratura (MPa.m^{1/2});

Y = coeficiente do fator de intensidade de tensões (adimensional);

P_{max} = força máxima (N);

S_0 = distância inicial entre os apoios (m);

S_i = distância final entre os apoios (m);

B = largura da amostra (m);

W = altura da amostra após remoção das tensões residuais (m);

a = profundidade da trinca (m).

4.2.5. Microscopia eletrônica de varredura

Neste estudo, a morfologia do compósito foi analisada por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando um equipamento FE-SEM Hitachi S-4700. As amostras de Al_2O_3 pura e Al_2O_3 -Grafeno foram preparadas e submetidas a um tratamento de superfície para garantir que a análise fosse realizada em condições ideais. As amostras foram fixadas em suportes condutores e submetidas a um processo de metalização com ouro, a fim de aumentar a condutividade elétrica e reduzir o efeito de carga durante a análise.

5. RESULTADOS e DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta os resultados obtidos durante a produção dos compósitos e as respectivas caracterizações descritas no Capítulo 4. Adicionalmente, são discutidos os resultados das análises realizadas, com foco na avaliação das propriedades e do desempenho dos compósitos fabricados.

5.1. Retração linear

O comportamento dimensional dos corpos de prova durante o processo de sinterização foi analisado por meio da medição das suas dimensões antes e após a sinterização e seus resultados apresentados na Tabela 4.

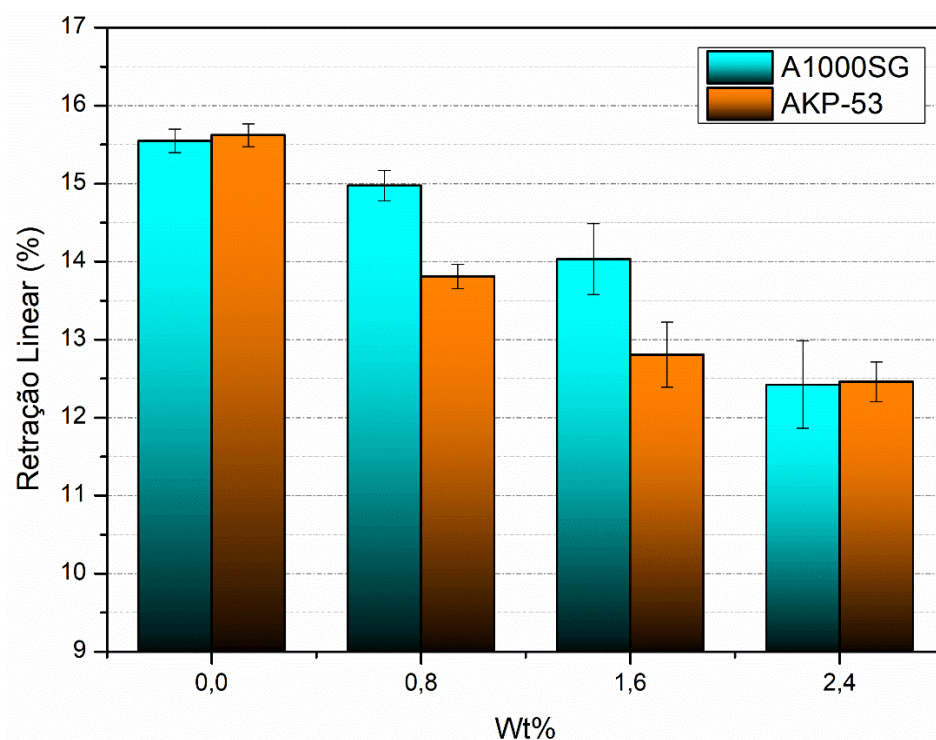
Tabela 4 - Valores de retração linear

UCS Grafeno (%)	Retração (%) A1000SG	Retração (%) AKP-53
0	15,5 ± 0,2	15,6 ± 0,2
0,80	15,0 ± 0,2	13,8 ± 0,2
1,60	14,0 ± 0,5	12,8 ± 0,5
2,40	12,4 ± 0,7	12,5 ± 0,3

Fonte: Elaborado pelo autor.

A retração linear foi calculada utilizando a equação (6), conforme descrito na Metodologia que estabelece a relação entre a variação de comprimento das amostras e o seu comprimento inicial. Essa análise teve como objetivo comparar a alumina pura com os compósitos reforçados com diferentes concentrações de grafeno. Os resultados apresentados na Figura 27 indicam uma redução na retração linear com o aumento da concentração de grafeno, tanto para a amostra AKP-53 quanto para a A1000 SG.

Figura 27 - Valores de Retração Linear



Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao avaliar o comportamento das condições contendo apenas A1000 SG e AKP-53, observou-se uma retração linear de aproximadamente 15,5% e 15,6%, respectivamente. Esses resultados estão em concordância com os valores encontrados na literatura, como os apresentados por Callister e Rethwisch (2012), que indicam uma retração de cerca de 15% a 20% dependendo do fabricante da alumina e as condições de sinterização.

Com a adição de grafeno, verificou-se uma tendência de redução na retração linear para ambas as aluminas analisadas. No caso da A1000 SG, a comparação entre a amostra sem grafeno e aquela com a maior concentração de reforço (2,40% em peso) indicou uma redução de aproximadamente 3,1% na retração linear. Um comportamento semelhante foi observado para a AKP-53, que também apresentou uma diminuição de cerca de 3,1% ao comparar a condição de alumina pura com a de maior teor de grafeno (2,40% em peso).

A redução mais acentuada na retração linear observada nas condições contendo 0,80% e 1,60% de grafeno na AKP-53, em comparação com a A1000 SG, pode ser atribuída à diferença no tamanho das partículas das duas aluminas e à sua

interação com o grafeno. O menor tamanho de partículas da AKP-53 pode sobrepor o grafeno, permitindo uma maior quantidade de partículas ao redor das folhas de grafeno. Essa distribuição pode atuar como uma barreira ao empescoamento das partículas durante a sinterização. Para a condição contendo 2,40% em peso de grafeno, é possível observar que a retração linear das duas aluminas se torna semelhante, o que pode estar relacionado à formação de aglomerados de grafeno. Nesse ponto, o efeito negativo da aglomeração supera a influência da diferença no tamanho das partículas. Assim, mesmo que a A1000 SG apresente partículas maiores, o impacto dos aglomerados de grafeno torna-se predominante, reduzindo as diferenças no comportamento dimensional entre as duas aluminas.

5.2. Densidade relativa

As densidades médias de todas as condições estudadas, foram obtidas pelo método baseado no princípio de Arquimedes, estão apresentadas na Tabela 5 e Tabela 6. Cada valor de densidade foi comparado com a densidade teórica especificada pelos fornecedores, conforme descrito na metodologia. A tabela inclui a densidade média aparente para cada condição experimental, além da densidade média relativa calculada para todas as amostras produzidas.

Tabela 5 – Valores de densidade A1000 SG

UCS Grafeno (%)	Densidade Relativa (%)	Densidade Aparente (g/cm ³)
0	94,6 ± 0,7	3,8 ± 0,1
0,80	92,8 ± 1,1	3,7 ± 0,1
1,60	90,3 ± 1,2	3,6 ± 0,1
2,40	86,2 ± 0,9	3,4 ± 0,1

Fonte: Elaborado pelo autor.

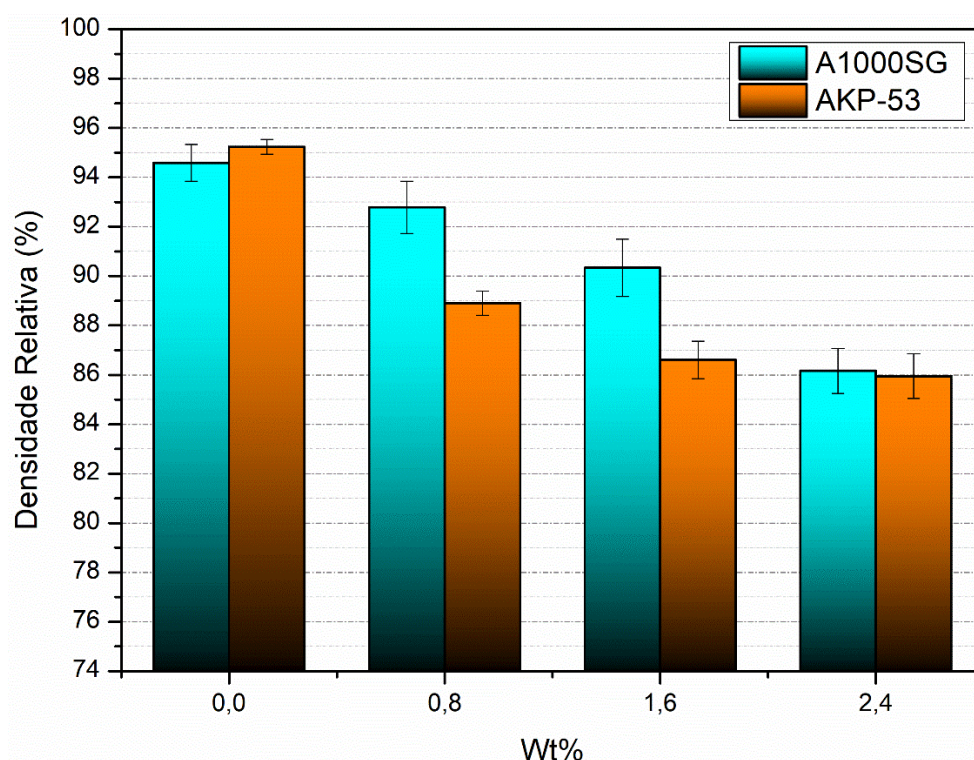
Tabela 6 – Valores de densidade AKP-53

UCS Grafeno (%)	Densidade Relativa (%)	Densidade Aparente (g/cm ³)
0	95,2 ± 0,3	3,8 ± 0,1
0,80	88,9 ± 0,5	3,5 ± 0,1
1,60	86,6 ± 0,7	3,4 ± 0,1
2,40	85,9 ± 0,9	3,4 ± 0,1

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os dados apresentados na Tabela 5 e 6 indicam a densidade relativa média das amostras estudadas, ressaltando as variações entre as diferentes condições experimentais. Complementarmente, a Figura 28 apresenta graficamente todas as densidades relativas, acompanhadas de seus respectivos desvios padrão.

Figura 28 – Valores de densidade para A1000 SG e AKP-53



Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao analisar o comportamento das amostras contendo apenas A1000 SG e AKP-53, foi observado uma densidade relativa média de aproximadamente 94,5% e 95,2%, respectivamente, indicando que o processo de sinterização ocorreu sem problemas para ambas as aluminas. De maneira similar ao comportamento observado

na retração linear, a densidade relativa apresentou uma tendência de redução com o aumento do teor de grafeno. Esse fenômeno pode ser atribuído a fatores como a formação de porosidade, aglomerados de grafeno e possíveis alterações nos mecanismos de sinterização, que comprometem a densificação das amostras em concentrações mais elevadas do reforço.

Com a adição de grafeno, observou-se uma tendência de redução da densidade relativa para ambas as aluminas analisadas. No caso da A1000 SG, a comparação entre a amostra pura e aquela contendo a maior concentração de grafeno (2,40% em peso) resultou em uma redução de aproximadamente 8,4% na densidade relativa. Um comportamento semelhante foi observado para a AKP-53, que apresentou uma diminuição de cerca de 9,3% ao comparar a condição de alumina pura com aquela contendo o maior teor de grafeno (2,40% em peso). Esses resultados indicam que o aumento na concentração de grafeno impacta significativamente na densificação das amostras. Embora as técnicas de sinterização empregadas neste estudo sejam distintas, a redução na densidade dos materiais reforçados com alótropos de carbono também foi observada por Porwal et al. (2013), Liu et al. (2016) e Chen et al. (2018).

De maneira consistente com os resultados observados na retração linear, a redução mais acentuada da densidade relativa nas amostras contendo 0,80% e 1,60% em peso de grafeno na alumina AKP-53, em comparação à A1000 SG, pode ser explicada pela diferença no tamanho médio das partículas e pela interação destas com o grafeno. O menor tamanho de partícula da AKP-53 favorece a formação de uma maior quantidade de partículas adjacentes às folhas de grafeno, promovendo uma distribuição que pode atuar como barreira ao rearranjo e ao empacotamento das partículas durante a sinterização, limitando o fechamento de poros. Para a condição com 2,40% em peso de grafeno, a densidade relativa das duas aluminas torna-se semelhante, provavelmente devido à formação de aglomerados de grafeno, que aumentam a porosidade e prejudicam a densificação. Nessa situação, o efeito negativo da aglomeração sobrepõe-se à influência do tamanho das partículas, de modo que, mesmo apresentando partículas maiores, a A1000 SG exibe comportamento de densificação similar à AKP-53, evidenciando que a aglomeração do grafeno se torna o fator predominante na microestrutura final.

Os valores de densidade relativa obtidos neste trabalho são inferiores aos reportados por Porwal et al. (2013), que investigaram compósitos à base de Al_2O_3 reforçados com diferentes concentrações de grafeno. Apesar da similaridade temática, os autores utilizaram a sinterização por SPS (Spark Plasma Sintering), que resultou em uma densidade relativa de aproximadamente 99,4%. De acordo com os autores, a combinação de pressão e campo elétrico simultâneos durante o processo de sinterização favorece a formação de amostras altamente densas. Além disso, o tempo de exposição das amostras à alta temperatura (cerca de 5 minutos) é um fator relevante, pois é suficiente para alcançar essa densidade, ao mesmo tempo em que limita os danos ao grafeno, causados pela exposição prolongada a altas temperaturas.

Embora tenha sido observada uma redução na densidade do compósito e, consequentemente, a formação de porosidade induzida pelas aglomerações nas concentrações com maior teor de grafeno para ambas as aluminas, as amostras produzidas neste estudo apresentaram densidades superiores àquelas reportadas por Nasimul Alan et al. (2016), que utilizaram um método de fabricação semelhante. Assim como os resultados obtidos neste trabalho, Nasimul Alan et al. (2016) também identificaram que a redução na densidade está diretamente relacionada com o aumento na concentração de grafeno. Em altas concentrações, o material de reforço tende a se aglomerar, o que resulta em uma maior porosidade nas amostras (Markandan, Chin e Tan, 2017).

5.3. Dureza

A dureza média das amostras para todas as condições estudadas foi determinada por meio de ensaios de dureza Vickers, cujos resultados estão apresentados na Tabela 7. Para garantir a representatividade dos dados, foram realizadas 5 indentações em cada amostra, utilizando uma carga de 1 kgf.

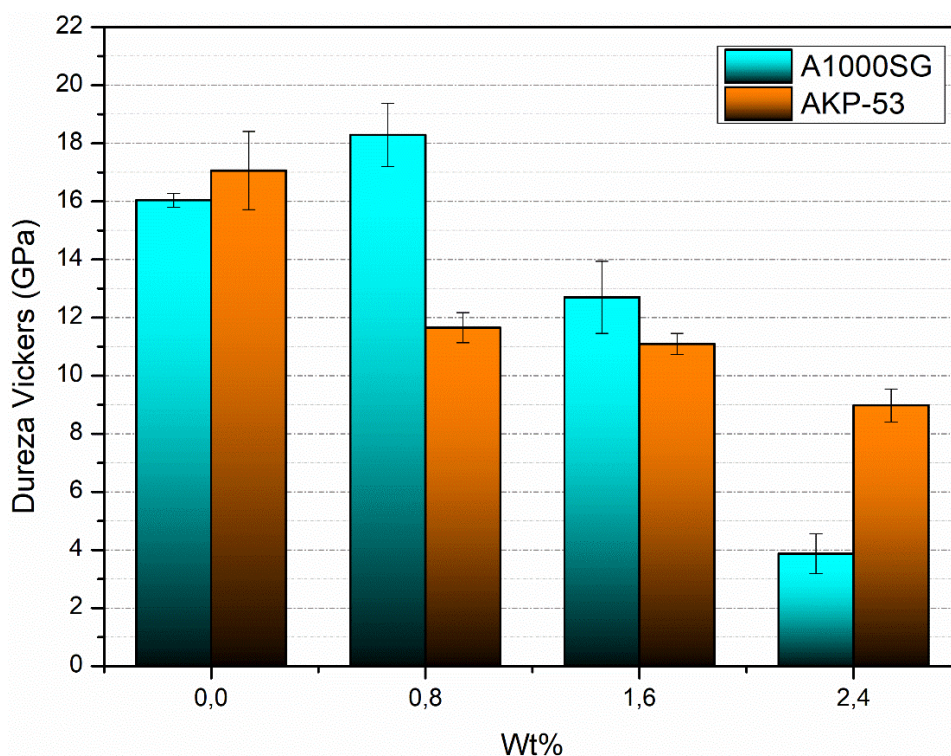
Tabela 7 – Valores de microdureza Vickers

UCS Grafeno (%)	Dureza (GPa) A1000 SG	Dureza (GPa) AKP-53
0	16,1 ± 0,2	17,1 ± 1,3
0,80	18,7 ± 1,1	11,6 ± 0,5
1,60	12,7 ± 1,2	11,1 ± 0,4
2,40	4,0 ± 0,7	9,0 ± 0,6

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 29 ilustra o comparativo dos valores médios de dureza das amostras de alumina pura e aquelas reforçadas com diferentes teores de grafeno, acompanhados de seus respectivos desvios padrão.

Figura 29 – Comparativo dos valores médios de dureza



Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao analisar o gráfico, observa-se que as amostras de alumina pura, tanto A1000 SG quanto AKP-53, apresentam valores de dureza semelhantes aos reportados por Porwal et al. (2013) e Duntu et al. (2022). Esses resultados indicam que o comportamento das amostras neste estudo está alinhado com os valores encontrados na literatura

Quando adicionado grafeno à matriz de A1000 SG, foi observado um aumento de aproximadamente 17% na dureza para a condição contendo 0,80% em peso de reforço, considerando que, para a mesma condição, houve uma redução na densidade relativa das amostras. Esse comportamento pode ser atribuído a fatores como o refinamento dos grãos da matriz cerâmica, a redução de microtrincas e uma distribuição mais homogênea do grafeno, que contribuem para o endurecimento do material. Resultados similares foram reportados por Porwal et al. (2013), Liu et al.

(2016) e Chen et al. (2018), os quais destacaram que uma distribuição otimizada do grafeno, alta densidade (acima de 99%) e o controle das condições de sinterização são essenciais para alcançar melhorias significativas na dureza de compósitos cerâmicos reforçados com grafeno.

Em um estudo semelhante, Faglioni et al. (2024) investigaram o impacto da adição de grafeno multicamadas em uma matriz de ZTA (zircônia tetragonal estabilizada com ítria). De forma análoga aos resultados obtidos neste trabalho, os autores relataram um aumento na dureza do material, o qual foi atribuído ao efeito da difusão do carbono proveniente do grafeno na estrutura cristalina da zircônia. Esse efeito pode ter induzido uma transição de fase na zircônia, passando de uma fase tetragonal para a fase cúbica, o que resulta em uma maior dureza.

Para as condições contendo teores mais elevados de grafeno na matriz A1000 SG, acima de 0,80% em peso, foi observado um decréscimo nos valores de dureza. Para a condição com 1,60% em peso de grafeno, foi possível observar uma redução de aproximadamente 21% em relação à amostra sem adição de grafeno (A1000 SG), enquanto para a condição com 2,40% em peso, a queda foi ainda mais acentuada, atingindo cerca de 75%. Essa diminuição pode ser atribuída à menor densidade relativa, causada por fatores como aglomeração do grafeno, formação de porosidade e surgimento de pontos concentradores de tensão. Esses defeitos comprometem as propriedades mecânicas do compósito, conforme também relatado em estudos anteriores, como os de Porwal et al. (2013), Liu et al. (2016) e Chen et al. (2018).

A dureza da AKP-53 nas condições com 0,80%, 1,60% e 2,40% em peso de grafeno apresenta uma redução de aproximadamente 32%, 35% e 47%, respectivamente. Essa diminuição na dureza acompanha o comportamento observado na densidade relativa dos compósitos de AKP-53. A queda na dureza pode ser associada ao tamanho do grafeno em relação ao tamanho das partículas da alumina, que são menores quando comparadas à A1000 SG. O tamanho reduzido das partículas de alumina na AKP-53 pode gerar maior barreira ao empescoamento das partículas durante o processo de sinterização, comprometendo a densificação do material. Esse efeito é corroborado pelo surgimento de aglomerados de grafeno, aumento da porosidade e formação de pontos concentradores de tensão, fatores que contribuem para a diminuição da dureza das amostras. Esses fenômenos são consistentes com os resultados encontrados na literatura Porwal et al. (2013), Liu et

al. (2016), Nasimul Alan et al. (2017) e Chen et al. (2018), onde o aumento na concentração de grafeno, em combinações com aluminas de partículas menores, leva ao comprometimento da densificação e propriedades mecânicas.

5.4. Tenacidade à Fratura

Os valores de tenacidade à fratura obtidos por meio do método SCF (Surface Crack in Flexure) foram determinados utilizando o ensaio de flexão com trincas superficiais curtas, conforme os procedimentos estabelecidos pela norma ASTM C1421-18(2025). Os resultados para as amostras de alumina pura e aquelas contendo diferentes concentrações de grafeno estão apresentados na Tabela 8. Para garantir a validade e a consistência dos dados, foram considerados apenas os ensaios em que a fratura se originou diretamente da indentação, totalizando três ensaios válidos para cada condição analisada.

Tabela 8 – Valores de tenacidade à fratura

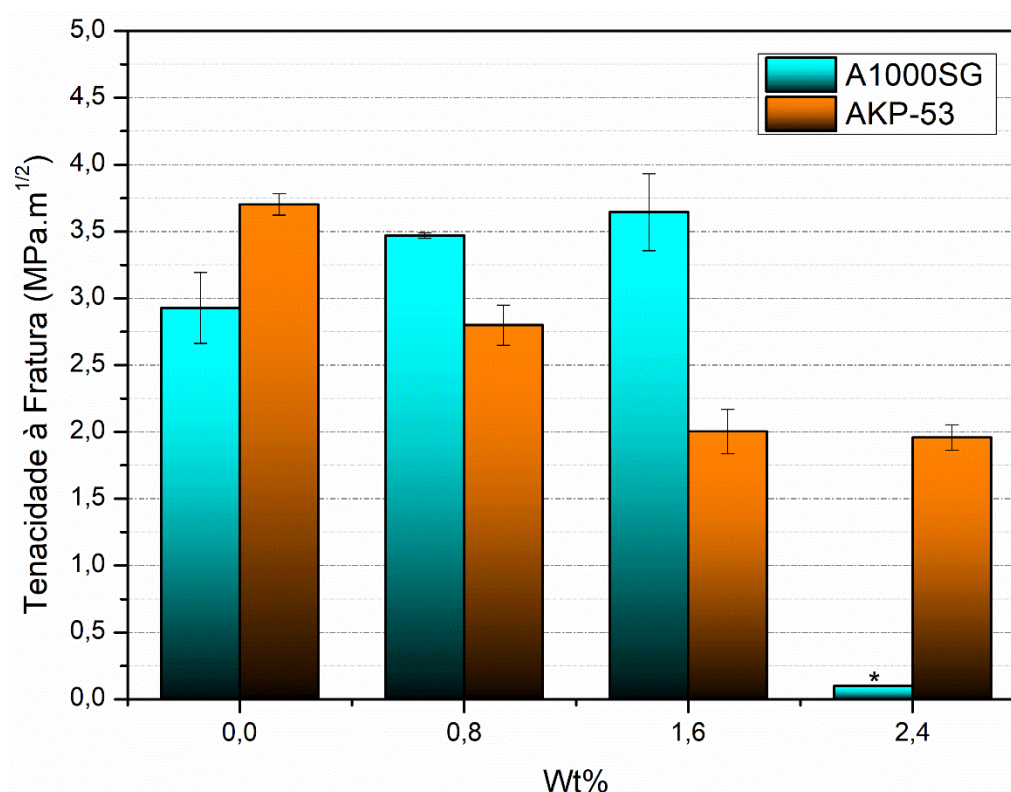
UCS Grafeno (%)	Tenacidade à Fratura (MPa.m ^{1/2}) A1000 SG	Tenacidade à Fratura (MPa.m ^{1/2}) AKP-53
0	2,9 ± 0,3	3,7 ± 0,1
0,80	3,5 ± 0,1	2,8 ± 0,2
1,60	3,7 ± 0,3	2,0 ± 0,2
2,40	*	1,9 ± 0,1

* Não foi possível medir a tenacidade à fratura, pois a barra fraturou fora da região de indentação devido à fragilização do material.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 30 apresenta o comparativo dos valores médios de tenacidade à fratura obtidos para as amostras de alumina pura e amostras de alumina reforçadas com diferentes concentrações de grafeno. Os valores médios são acompanhados pelos respectivos desvios padrão.

Figura 30 – Comparativo entre os valores de tenacidade à fratura



* Não foi possível medir a tenacidade à fratura, pois a barra fraturou fora da região de indentação devido à fragilização do material.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao analisar o gráfico, observa-se que os valores de tenacidade à fratura para as amostras de A1000 SG e AKP-53 sem adição de grafeno estão próximos aos relatados por Liu et al. (2013) e Porwal et al. (2013). Esse comportamento pode ser explicado pelo mecanismo predominante de propagação de trincas em materiais monolíticos, que tende a ser intergranular. Nesse caso, a trinca propaga-se preferencialmente pelos contornos de grão, que representam regiões de menor resistência à propagação de trincas.

Ao adicionar grafeno à matriz de A1000 SG na concentração de 0,80% em peso, foi observado um aumento na tenacidade à fratura de aproximadamente 18,5%. Esse aumento pode ser atribuído à modificação no mecanismo de propagação de trincas, uma vez que a presença do grafeno exige maior energia para a fratura do material e a progressão da trinca. O grafeno atua como um reforço, dificultando a propagação intergranular, desviando o trajeto da trinca e promovendo a fratura transgranular (através dos grãos de alumina). A alteração no mecanismo de

propagação de trincas pode ser um dos fatores para o aumento da tenacidade à fratura, comportamento que também foi relatado por Liu et al. (2013), Porwal et al. (2013), Markandan, Chin e Tan (2017), Chen et al. (2018) e Duntu et al. (2022).

Embora tenha sido observado um decréscimo na densidade relativa da matriz de A1000 SG com a adição de grafeno, na condição de 1,60% em peso, foi observado um aumento de aproximadamente 27% na tenacidade à fratura. Esse aumento também foi constatado para a concentração de 0,80% em peso. De maneira semelhante ao que foi reportado por Liu et al. (2013) em seu estudo sobre aluminas reforçadas com placas de grafeno, o aumento na tenacidade à fratura pode ser atribuído à distribuição mais homogênea do grafeno na matriz, à menor formação de aglomerados, à redução da porosidade entre o contorno de grão e o grafeno, e à diminuição de pontos concentradores de tensão. Esses fatores favorecem a dissipação de energia durante a propagação de trincas.

A condição com 2,40% em peso de grafeno para A1000 SG não apresentou valores de tenacidade à fratura, devido à fragilização do compósito. Para uma medição precisa da tenacidade, a fratura deve se originar na indentação realizada, o que não foi observado nos ensaios realizados, pois a fratura se originava de pontos aleatórios. Um dos principais fatores responsáveis pela fragilização do compósito na condição de 2,40% em peso de grafeno está diretamente relacionado à formação de aglomerados de grafeno. Os aglomerados resultam na formação de porosidade, pontos concentradores de tensões e uma redução na densidade. Esses defeitos foram amplamente discutidos na literatura, como relatados por Liu et al. (2013), Porwal et al. (2013), Markandan, Chin e Tan (2017), Chen et al. (2018) e Duntu et al. (2022), para concentrações mais elevadas de reforço na matriz cerâmica.

Ao analisar a condição de AKP-53 contendo 0,80% em peso de grafeno, foi observada uma redução de aproximadamente 25% na tenacidade à fratura em comparação à amostra de AKP-53 pura. O comportamento observado, difere do registrado para a matriz de A1000 SG na mesma condição de reforço. A redução na resistência mecânica pode ser atribuída a fatores como a diminuição da densidade do compósito (abaixo de 90%), a formação de porosidade e a presença de pontos concentradores de tensão, que comprometem a integridade estrutural e favorecem a propagação de trincas.

Para a condição de AKP-53 contendo 1,60% em peso de grafeno, a redução na tenacidade à fratura foi de aproximadamente 46%. Assim como na condição de 0,80% em peso, essa diminuição pode ser atribuída à redução na densidade do compósito, à formação de porosidade e à presença de pontos concentradores de tensão. Além disso, é provável que tenha ocorrido a formação de aglomerados de grafeno, mesmo em concentrações mais baixas, influenciando diretamente as propriedades mecânicas do compósito. Essa redução pode estar associada ao desbalanceamento entre o tamanho das folhas de grafeno e o tamanho das partículas de alumina, que são menores na matriz AKP-53 em comparação à A1000 SG. Essa discrepância dificulta a densificação durante o processo de sinterização, promovendo a formação de microdefeitos na matriz. Esse mesmo mecanismo foi observado em relação aos valores de dureza, indicando uma tendência geral de fragilização para a AKP-53 reforçada com grafeno em condições similares.

Defeitos semelhantes foram reportados por Liu et al. (2013), Porwal et al. (2013), Markandan, Chin e Tan (2017), Chen et al. (2018) e Duntu et al. (2022). Esses estudos identificaram que, em matrizes cerâmicas com concentrações mais elevadas de grafeno, a presença de aglomerados, porosidade e pontos concentradores de tensão podem diminuir a resistência mecânica dos compósitos.

Para a condição de AKP-53 contendo 2,40% em peso de grafeno, foi observada uma redução de aproximadamente 49% na tenacidade à fratura, resultado similar ao obtido para a concentração de 1,60%. A diminuição acentuada nas propriedades mecânicas pode ser atribuída aos defeitos estruturais provocados pela aglomeração do grafeno, os quais geram porosidade e pontos concentradores de tensão no compósito. Estudos realizados por Liu et al. (2013), Yazdani et al. (2015), Liu et al. (2016) e Wang et al. (2019) destacam que, em concentrações elevadas, a presença de aglomerados de grafeno pode inverter seu papel como reforço, passando a fragilizar a matriz. Esses mesmos estudos apontam que, em compósitos fragilizados por aglomeração, o mecanismo predominante de propagação de trincas é o intergranular, onde as trincas preferencialmente se propagam nos contornos de grãos.

5.5. Resistência à Flexão

Os valores de resistência à flexão foram determinados por meio do ensaio de flexão, seguindo os procedimentos descritos na norma ASTM C1161-18(2023). Os

resultados obtidos para as amostras de alumina pura e para aquelas contendo diferentes concentrações de grafeno estão apresentados na Tabela 9. Para assegurar a validade e a consistência dos dados, foram realizados três ensaios válidos para cada condição analisada.

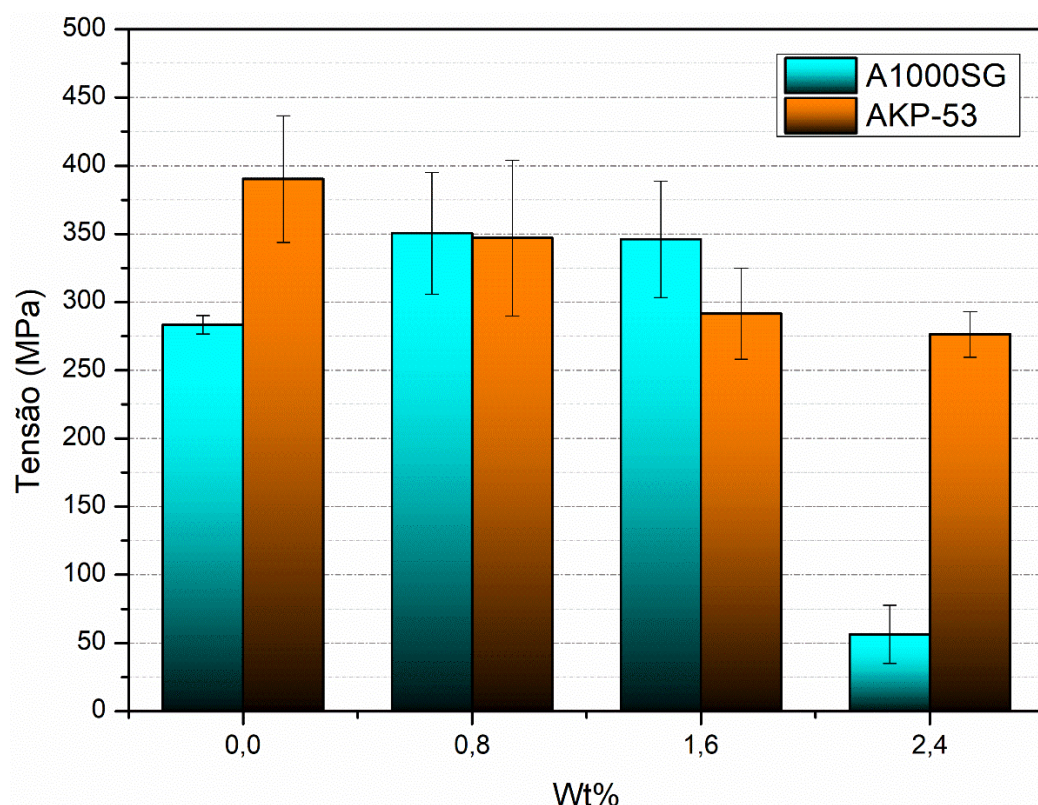
Tabela 9 – Valores de resistência à flexão

UCS Grafeno (%)	Resistência à Flexão (MPa)	Resistência à Flexão (MPa)
	A1000 SG	AKP-53
0	283,3 ± 6,7	390,2 ± 46,5
0,80	350,5 ± 44,6	347,0 ± 57,2
1,60	346,0 ± 42,7	291,5 ± 33,5
2,40	56,3 ± 21,4	276,3 ± 16,7

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 31 apresenta o comparativo dos valores médios de resistência à flexão das amostras de alumina pura e das amostras reforçadas com diferentes concentrações de grafeno. Os resultados estão acompanhados pelos respectivos desvios padrão.

Figura 31 – Comparativo entre os valores de resistência à flexão



Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao analisar o gráfico, observa-se que os valores de resistência à flexão das amostras de A1000 SG e AKP-53 sem adição de grafeno estão próximos aos relatados por Porwal et al. (2013), Liu et al. (2016) e Savio et al. (2024). Esse comportamento pode ser atribuído à menor porosidade e à elevada densidade relativa das amostras monolíticas.

Ao analisar a condição de 0,80% em peso de grafeno na matriz de A1000 SG, observou-se um aumento de aproximadamente 24% na resistência à flexão em comparação com a amostra de alumina pura. O aumento pode ser atribuído à boa dispersão do grafeno na matriz cerâmica, que resulta em menor porosidade e redução na quantidade de defeitos presentes nas amostras. Conforme relatado por Shah et al. (2020), a diminuição de defeitos e poros, juntamente com o refinamento dos grãos, contribui para a melhoria das propriedades mecânicas do compósito. A boa distribuição do grafeno e a redução da porosidade favorecem a resistência do material, ao proporcionar uma maior coesão entre os grãos da matriz, o que resulta em maior resistência à flexão do compósito.

Resultados similares foram observados para a condição de 1,60% em peso de grafeno na matriz de A1000 SG, com um aumento de aproximadamente 22% na resistência à flexão em comparação com a amostra de alumina pura. Apesar de uma menor densidade relativa ser observada para essa concentração, a boa dispersão do grafeno na matriz cerâmica ainda favorece o aumento da resistência à flexão. Esse comportamento pode ser atribuído ao efeito do grafeno na coesão entre os grãos da alumina, minimizando a formação de porosidade e defeitos. A dispersão adequada do grafeno contribui para a redução da formação de aglomerados e pontos concentradores de tensão, fatores que, como discutido por Shah et al. (2020), podem aumentar a resistência mecânica do compósito.

Na condição de 2,40% em peso de grafeno na matriz de A1000 SG, foi observada uma redução significativa na resistência à flexão, com uma queda de aproximadamente 80%. Este decréscimo pode ser atribuído à formação de aglomerados de grafeno, que induzem a maior porosidade, diminuição da densidade e o surgimento de pontos concentradores de tensão. Esses fatores comprometem a integridade estrutural do compósito, levando a uma significativa fragilização do material. A diminuição acentuada na resistência à flexão foi acompanhada por uma queda semelhante na dureza e na tenacidade à fratura. Tais resultados corroboram os achados na literatura, onde foi observado que a aglomeração do grafeno pode prejudicar as propriedades mecânicas dos compósitos cerâmicos, como destacado por Liu et al. (2013), Porwal et al. (2013), Markandan, Chin e Tan (2017), Chen et al. (2018), entre outros.

Na literatura, diversos estudos relatam diferentes comportamentos da resistência à flexão em compósitos alumina-grafeno. No entanto, todos esses comportamentos estão diretamente relacionados à dispersão do nanoparticulado e à densidade obtida das amostras. Um dos fatores cruciais para o aumento das propriedades mecânicas de materiais cerâmicos é a atenuação dos defeitos presentes no corpo de prova, além da redução do avanço das trincas. Para alcançar esses objetivos, é fundamental obter amostras com uma distribuição mais homogênea do nanoparticulado e com uma densidade elevada. Esse conceito é corroborado por diversos autores, como Liu et al. (2013), Porwal et al. (2013), Markandan, Chin e Tan (2017), Chen et al. (2018), Shah et al. (2020) e Duntu et al. (2022).

Ao analisar os resultados obtidos para a matriz AKP-53, verificou-se uma redução nos valores de resistência à flexão para todas as condições com adição de grafeno: 0,80%, 1,60% e 2,40% em peso. Embora a redução observada para a concentração de 0,80% em peso, em comparação com a alumina pura AKP-53, não seja estatisticamente diferente, os dados indicam uma tendência de queda progressiva na resistência mecânica à medida que o teor de grafeno aumenta. Esse comportamento também foi observado nos resultados de dureza e tenacidade à fratura. A queda da resistência mecânica pode ser atribuída ao desbalanceamento entre o tamanho das folhas de grafeno e as partículas de alumina, que são menores na matriz AKP-53 em comparação à A1000 SG. Essa discrepância compromete a densificação durante o processo de sinterização, favorecendo a formação de microdefeitos, como porosidade e aglomerados de grafeno. Esses defeitos microestruturais resultam na presença de pontos concentradores de tensão, que fragilizam o compósito. Tais efeitos foram discutidos na literatura por Liu et al. (2013), Porwal et al. (2013), Markandan, Chin e Tan (2017), Chen et al. (2018), Shah et al. (2020) e Duntu et al. (2022), que relataram que a formação de aglomerados de grafeno em compósitos cerâmicos induz a uma maior porosidade e à diminuição da densidade, comprometendo as propriedades mecânicas.

5.6. Módulo elástico

Os valores do módulo elástico foram obtidos por meio da técnica de excitação por impulso, conforme os procedimentos estabelecidos na norma ASTM C1548-02 (2020). Os resultados referentes às amostras de alumina (A1000 SG e AKP-53), tanto na forma pura quanto com diferentes concentrações de grafeno, estão apresentados na Tabela 10. Para assegurar a confiabilidade estatística e a precisão das frequências ressonantes obtidas, foram realizados seis ensaios para cada condição experimental. Em cada um desses ensaios, variaram-se intencionalmente as posições de impacto ao longo das amostras, a fim de minimizar possíveis interferências decorrentes de heterogeneidades locais e garantir maior reprodutibilidade dos resultados.

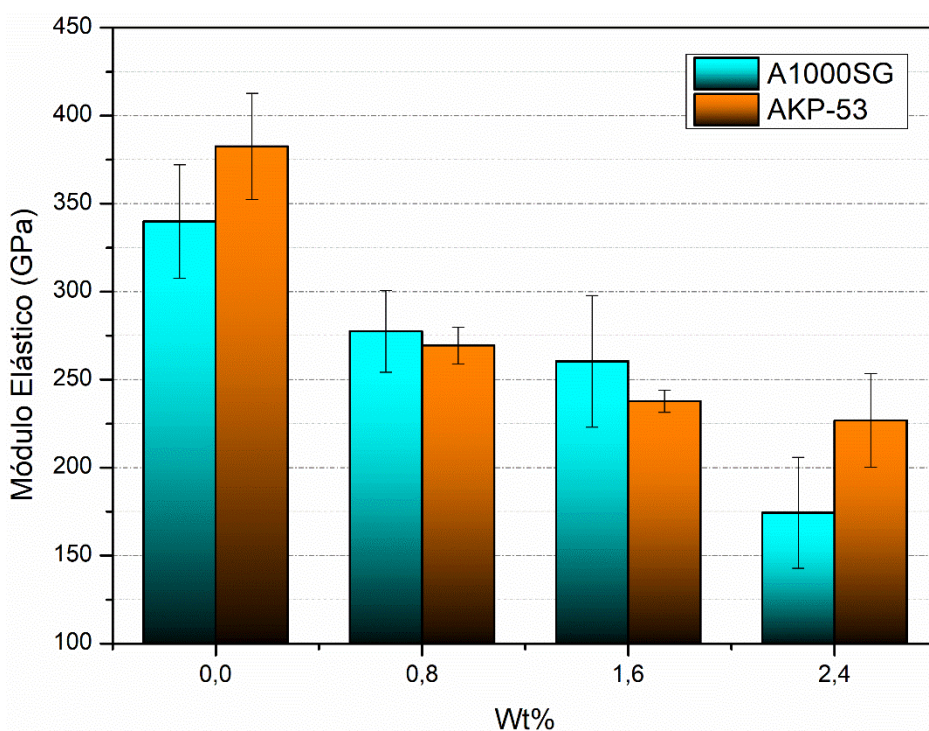
Tabela 10 – Valores de módulo elástico

UCS Grafeno (%)	Módulo Elástico (GPa)	Módulo Elástico (GPa)
	A1000 SG	AKP-53
0	339,8 ± 32,2	382,5 ± 30,1
0,80	277,4 ± 23,2	269,3 ± 10,4
1,60	260,4 ± 37,4	237,75 ± 6,3
2,40	174,3 ± 31,5	226,7 ± 26,5

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 32 apresenta os valores médios do módulo elástico obtidos para as amostras de alumina pura e para as concentrações com diferentes teores de grafeno (0,8%, 1,6% e 2,4% em massa), considerando ambas as matrizes cerâmicas utilizadas: A1000SG e AKP-53. De maneira geral, observa-se uma tendência de redução do módulo elástico à medida que é adicionado grafeno nas composições, comportamento esse consistente nas duas famílias de amostras avaliadas.

Figura 32 – Comparativo entre os valores de módulo elástico



Fonte: Elaborado pelo autor.

No caso da alumina A1000SG, o módulo elástico apresenta seu valor máximo na condição sem adição de grafeno. A introdução de 0,8% do reforço resulta em uma queda no valor de módulo elástico, indicando que mesmo pequenas quantidades de grafeno já promovem alterações nas propriedades elásticas do compósito. Com o aumento progressivo da concentração de grafeno para 1,6% e, posteriormente, 2,4%, observa-se uma continuidade na redução do módulo elástico, embora em menor intensidade, sugerindo um efeito de saturação ou estabilização da degradação da rigidez.

Comportamento análogo é observado para as amostras preparadas com a alumina AKP-53. A adição inicial de 0,8% de grafeno já acarreta uma queda acentuada no módulo elástico em comparação à amostra sem reforço. As composições contendo 1,6% e 2,4% mantêm a tendência decrescente, embora com declínios mais moderados, configurando um perfil de redução semelhante ao observado para a matriz A1000SG.

A queda nos valores de módulo elástico é resultado de diversos fatores microestruturais e interfaciais que se intensificam com o aumento da fração do reforço. Em primeiro lugar, a adição de nanoplaquetas de grafeno em teores superiores a 1,6% em massa pode induzir à formação de aglomerados e à segregação do reforço, dificultando a compactação homogênea do pó cerâmico durante a prensagem e a sinterização. Como resultado, há um aumento significativo da porosidade residual um fator crítico, já que a presença de poros atua como zonas de menor rigidez local, reduzindo a propagação de ondas elásticas e, conseqüentemente, o valor do módulo elástico medido pela técnica dinâmica. Essa correlação entre aumento da porosidade e redução do módulo foi reportada por Wozniak et al. (2017), que observaram diminuição do módulo de Young em compósitos Al_2O_3 -GO e Al_2O_3 -rGO, proporcional ao conteúdo de reforço, com destaque para a maior queda em sistemas com grafeno não funcionalizado devido à dificuldade de dispersão e à presença de poros intergranulares.

Além da porosidade, outro fator fundamental está relacionado à qualidade da interface grafeno-alumina. O grafeno, por sua natureza quimicamente inerte, possui baixa energia superficial e, quando utilizado em sua forma não funcionalizada, apresenta baixa afinidade química com a matriz cerâmica, o que compromete a

eficiência da transferência de carga entre as fases. Isso significa que, mesmo em regiões onde o grafeno está presente, sua contribuição para a rigidez do material pode ser negligenciada se não houver uma boa adesão interfacial. A literatura corrobora esse ponto: Ahmad et al. (2015) observaram que a presença de interfaces fracas ou descontínuas reduz a rigidez global do compósito, uma vez que a deformação aplicada não é uniformemente distribuída através da matriz.

Outro aspecto importante é a formação de uma rede interconectada de nanoplaquetas de grafeno em teores elevados, conforme descrito por Porwal et al. (2013). O estudo mostrou que, em concentrações acima de 2 vol%, o grafeno forma caminhos contínuos e paralelos à superfície da amostra, que não apenas fragilizam a estrutura ao facilitar a propagação de trincas, como também reduzem a resistência ao cisalhamento intergranular, afetando diretamente o módulo elástico e a rigidez global. Essa rede atua como planos preferenciais de delaminação ou escoamento localizado, comprometendo a integridade mecânica sob excitação vibracional.

Por fim, deve-se considerar que o módulo elástico medido por excitação por impulso é sensível não apenas à rigidez do material, mas também ao comportamento vibracional do corpo de prova. A presença de grafeno mal ancorado pode introduzir efeitos dissipativos adicionais, como atrito interfacial (slip-stick) e amortecimento interno, reduzindo a frequência natural de vibração e, com isso, o valor calculado do módulo elástico dinâmico. Essa observação é reforçada pelo trabalho de Ahmad et al. (2020), no qual se discutem os efeitos de ancoragem, ponteamto (bridging) e retardamento (pull-out) como mecanismos que contribuem para a tenacidade, mas cuja ineficiência pode afetar negativamente o comportamento elástico se o reforço não estiver bem distribuído ou firmemente incorporado à matriz.

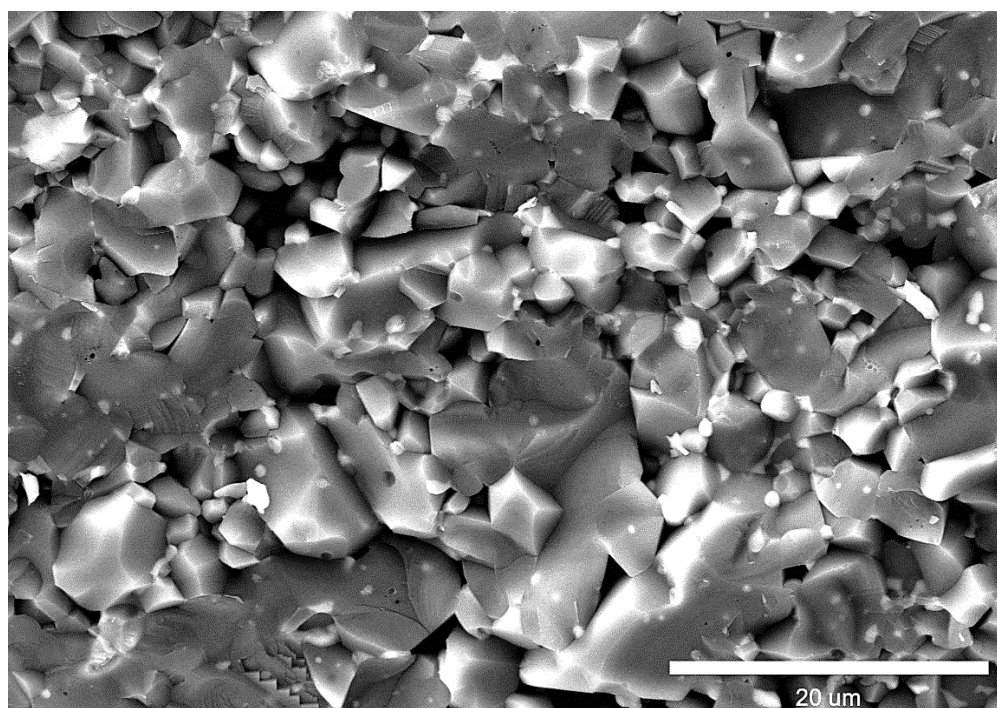
5.7. Análise das Micrografias

A seguir, são apresentadas as micrografias obtidas para as amostras da matriz A1000 SG e suas respectivas condições com adição de grafeno nas concentrações de 0,80%, 1,60% e 2,40% em peso. Posteriormente, são apresentadas as micrografias para as amostras da matriz AKP-53 e as condições equivalentes com adição de grafeno. Cada micrografia é acompanhada de uma análise detalhada, destacando aspectos como a distribuição do grafeno, a presença de porosidade, a

formação de aglomerados e a interface entre os grãos de alumina e o reforço de grafeno.

A micrografia apresentada na Figura 33 refere-se à matriz de A1000 SG sem adição de grafeno, destacando a morfologia dos grãos de alumina e zircônia. Observa-se uma microestrutura uniforme e compacta, com espaçamento reduzido entre os grãos, baixa porosidade e alta densidade relativa. Essas características indicam um material bem densificado, com menor ocorrência de defeitos, o que contribui diretamente para uma boa resistência mecânica.

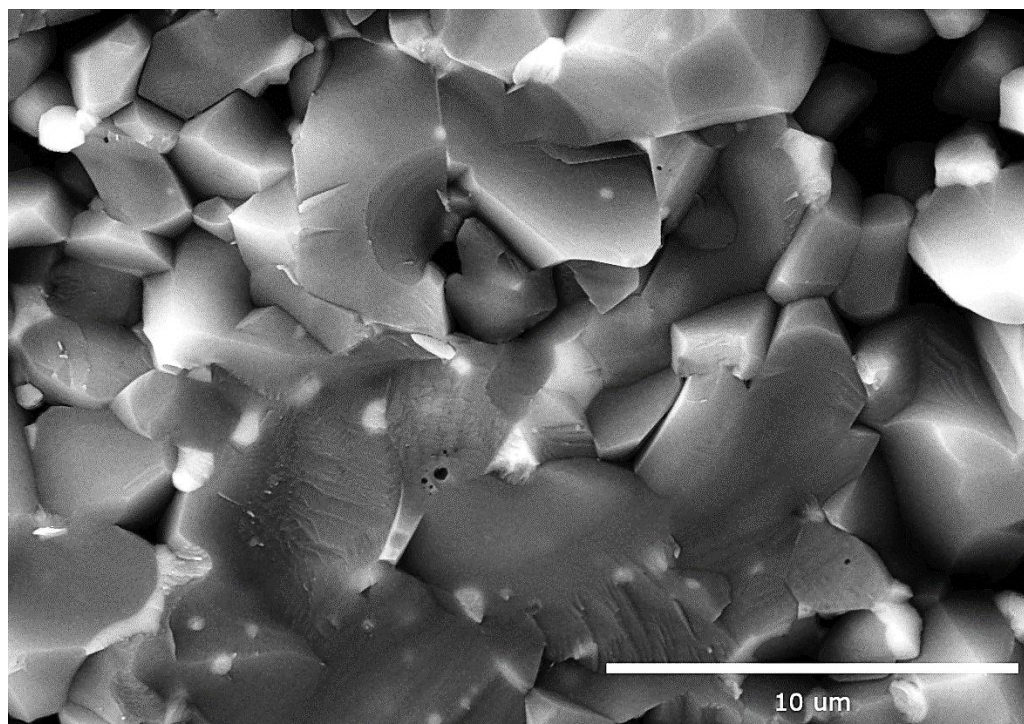
Figura 33 – Imagem de MEV da superfície de fratura da amostra de A1000 SG com aumento de 2000x



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 34, com uma ampliação de 5000x, é possível analisar em detalhes a microestrutura da matriz A1000 SG. Observa-se a matriz com elevada densidade e uma menor quantidade de poros. No entanto, esses poros não apresentam distribuição uniforme em toda a superfície analisada e, em algumas áreas, exibem tamanhos distintos. Essa irregularidade pode ser explicada, em parte, pelo arrancamento de grãos ocasionado durante o processo de fratura.

Figura 34 – Imagem de MEV da superfície de fratura da amostra de A1000 SG com aumento de 5000x

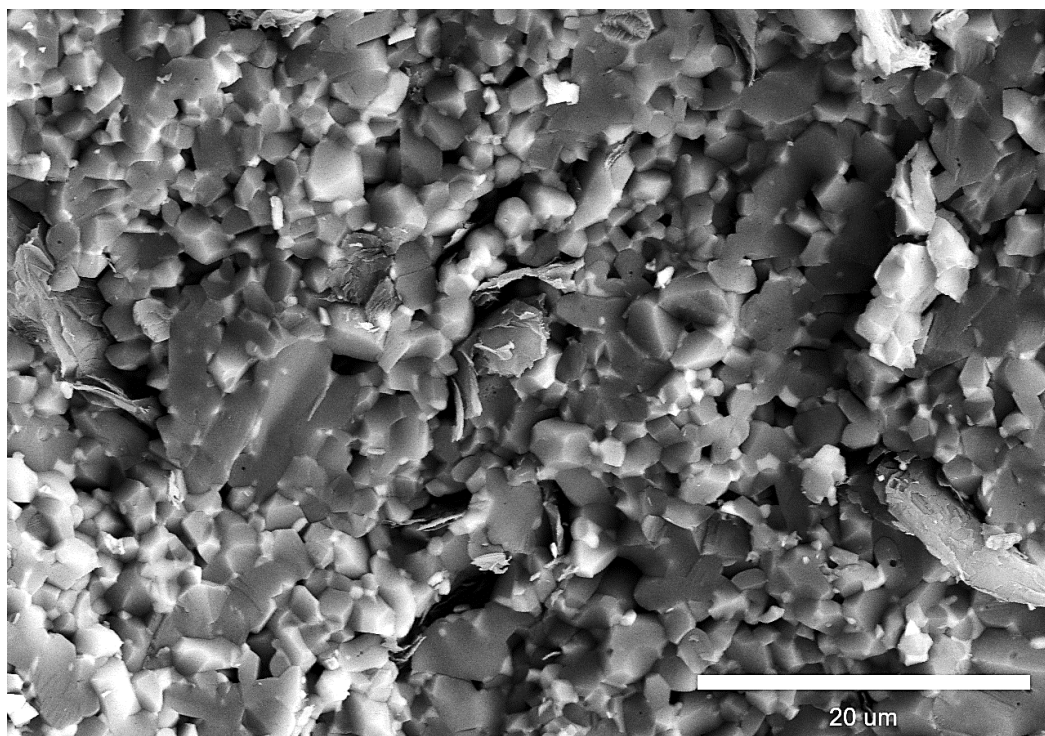


Fonte: Elaborado pelo autor.

A microestrutura da A1000 SG revela uma baixa incidência de fraturas nos grãos, indicando que o principal mecanismo de propagação de trincas ocorre de forma intergranular, ou seja, ao longo dos contornos dos grãos. Esse comportamento está em conformidade com os estudos realizados por Liu et al. (2013), Porwal et al. (2013) e Markandan, Chin e Tan (2017), que também identificaram a predominância da propagação intergranular de trincas em matrizes de alumina pura. Esses resultados destacam a influência da microestrutura na resistência mecânica e nos mecanismos de falha do material.

Na Figura 35, com aumento de 2000x, é possível observar a morfologia das amostras com adição de 0,80% em peso de grafeno. A micrografia revela uma estrutura composta por grãos de alumina e zircônia, bem como a presença de folhas de grafeno distribuídas ao longo dos contornos dos grãos.

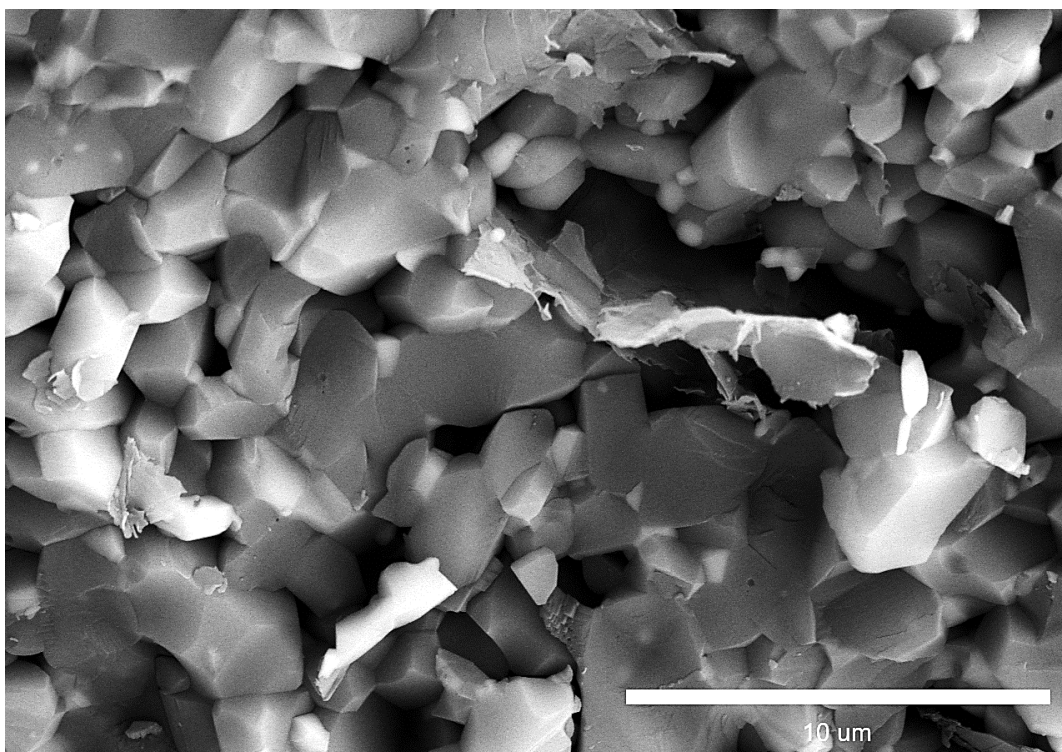
Figura 35 – Imagem de MEV da superfície de fratura da amostra de A1000 SG com 0,80% em peso e aumento de 2000x



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 36, com aumento de 5000x, observa-se a microestrutura do compósito contendo 0,80% em peso de grafeno. Apesar de apresentar uma densidade inferior à matriz de A1000 SG sem adição de grafeno, o material demonstra uma boa resistência mecânica, mesmo com a presença de porosidade. Os poros não estão uniformemente distribuídos pela superfície analisada e, em determinadas áreas, exibem tamanhos variados, comportamento também identificado na condição sem grafeno. A heterogeneidade na distribuição e nas dimensões dos poros pode estar relacionada ao arrancamento de grãos ocorrido durante o processo de fratura.

Figura 36 – Imagem de MEV da superfície de fratura da amostra de A1000 SG com 0,80% em peso e aumento de 5000x



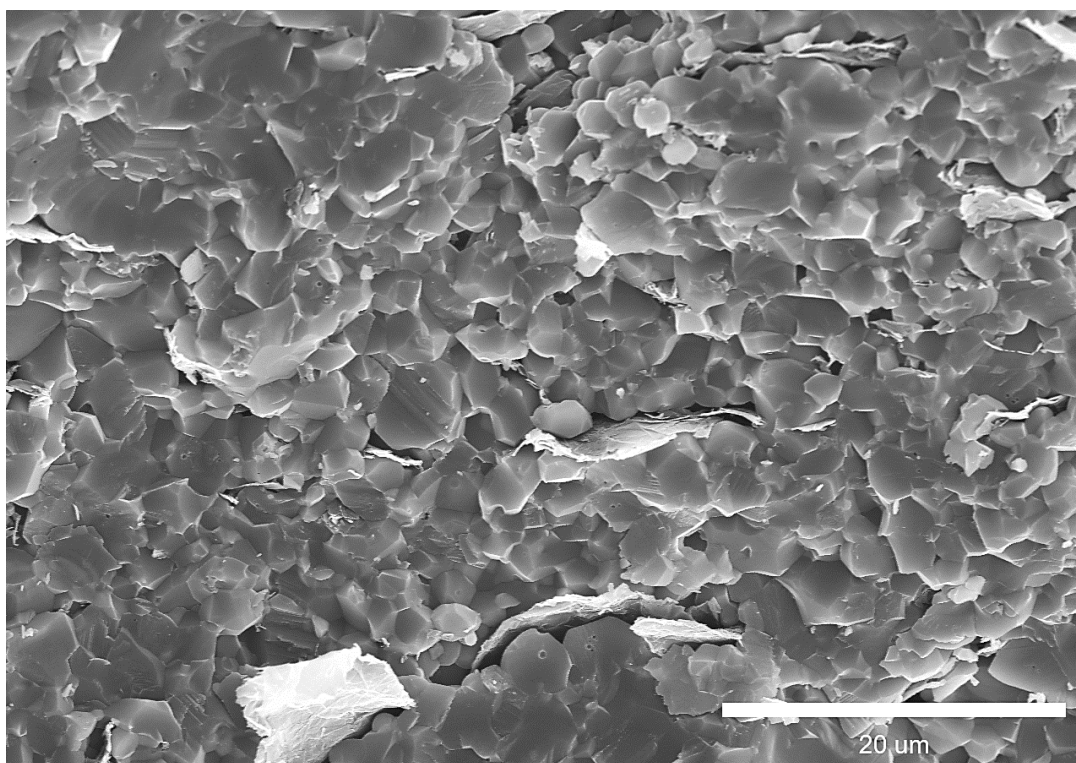
Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao examinar a micrografia detalhadamente, é possível observar um aumento na quantidade de grãos fraturados (clivagem) nas proximidades das folhas de grafeno. Esse comportamento corrobora os resultados de Liu et al. (2013), Porwal et al. (2013) e Markandan, Chin e Tan (2017), que indicaram que o grafeno age como um reforço na matriz cerâmica, dificultando a propagação intergranular das trincas. Essa atuação do grafeno faz com que as trincas alterem sua trajetória e se propaguem de forma transgranular, fraturando os grãos de alumina. A mudança no mecanismo de propagação das trincas, passando de intergranular para transgranular, pode ser um dos principais responsáveis pelo aumento observado na resistência mecânica do compósito. A fratura transgranular, ao exigir maior energia para sua propagação, contribui para o aumento da tenacidade e resistência à fratura do material.

Na Figura 37, com aumento de 2000x, observa-se a morfologia das amostras com adição de 1,60% em peso de grafeno. A micrografia revela uma estrutura composta por grãos de alumina e zircônia, com maior quantidade de folhas de grafeno distribuídas ao longo dos contornos dos grãos. Assim como na concentração de 0,80%, é possível identificar uma menor densidade, com os poros distribuídos ao

longo da superfície analisada. A irregularidade na distribuição e no tamanho dos poros pode ser atribuída ao arrancamento de grãos.

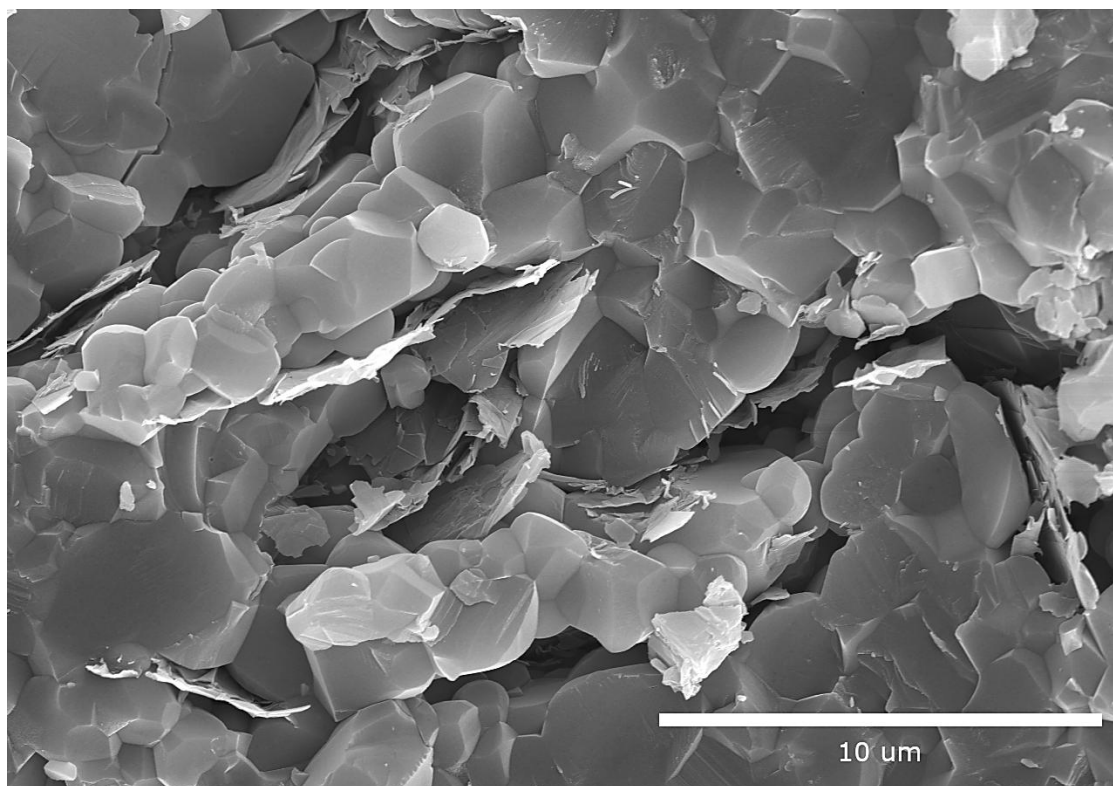
Figura 37 – Imagem de MEV da superfície de fratura da amostra de A1000 SG com 1,60% em peso e aumento de 2000x



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 38, com aumento de 5000x, é possível observar o ancoramento do grafeno nos grãos de alumina. Para a condição com 1,60% em peso de grafeno, observa-se a predominância do mecanismo de fratura transgranular, caracterizado pela fratura da maioria dos grãos.

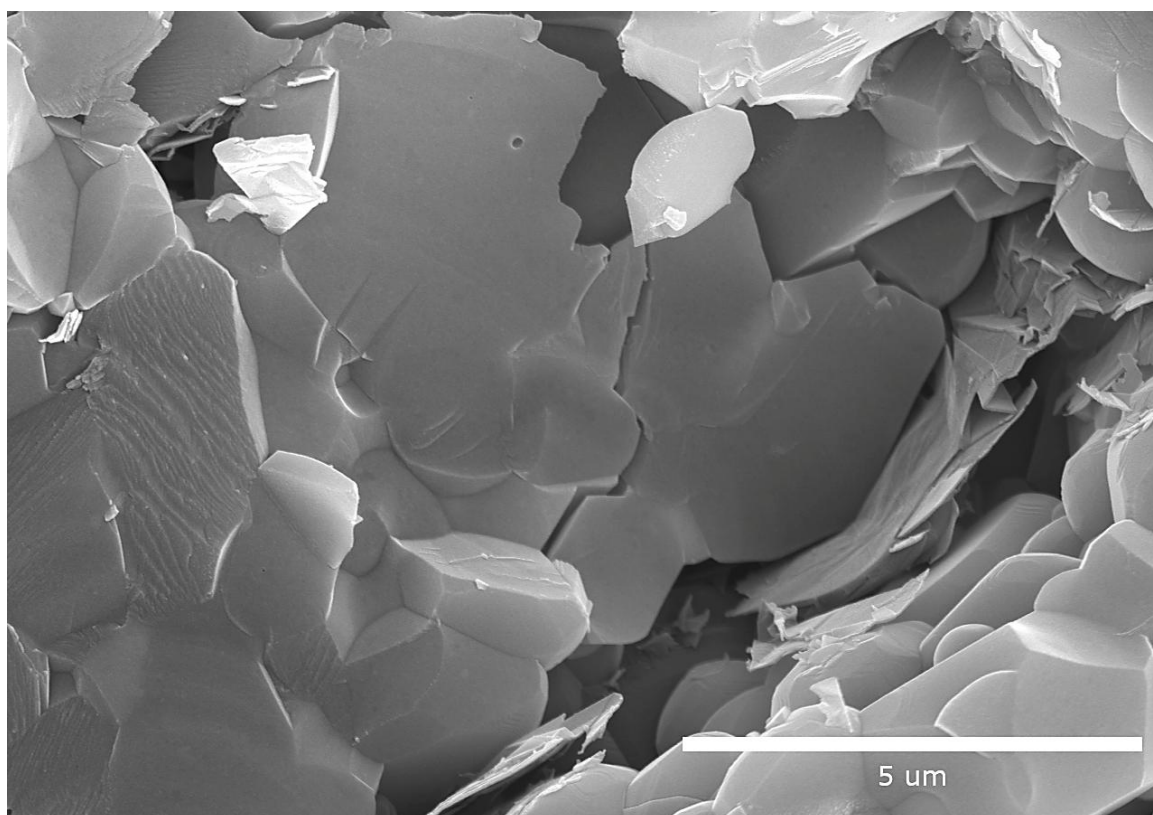
Figura 38 – Imagem de MEV da superfície de fratura da amostra de A1000 SG com 1,60% em peso e aumento de 5000x



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 39, com aumento de 10000x, observa-se o comportamento do grafeno durante a propagação das trincas. Quando uma trinca encontra uma folha de grafeno, ela sofre deflexão, sendo forçada a seguir um caminho de menor energia para continuar se propagando (fratura dos grãos), característica típica da fratura transgranular. Esse comportamento demonstra que o grafeno pode alterar a trajetória das trincas, dificultando sua propagação e, assim, melhorando a resistência mecânica do material. Esses resultados sugerem que o aumento da resistência à propagação de trincas é decorrente de processos como deflexão, ramificação e retardamento das trincas, que promovem maior dissipação de energia durante a fratura, conforme discutido por Liu et al. (2013), Porwal et al. (2013) e Markandan, Chin e Tan (2017). Os autores destacam o efeito positivo do refinamento dos grãos e a transição do modo de propagação das trincas de intergranular para transgranular como fatores adicionais que contribuem para a melhoria das propriedades mecânicas do compósito, evidenciado pelos resultados obtidos neste estudo.

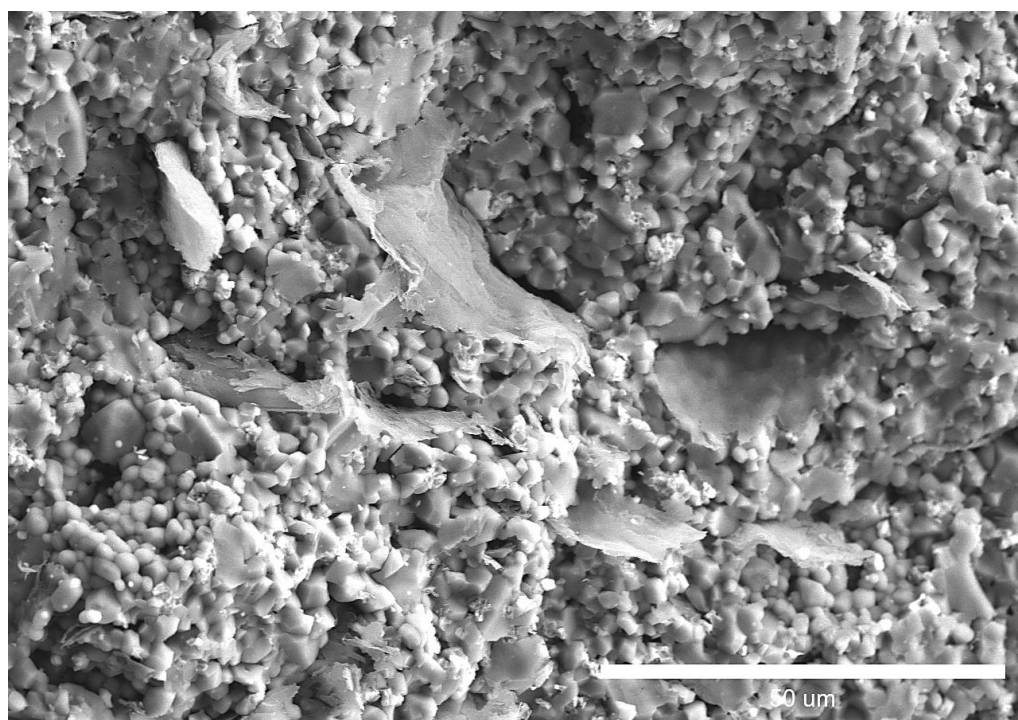
Figura 39 – Imagem de MEV da superfície de fratura da amostra de A1000 SG com 1,60% em peso e aumento de 10000x



Fonte: Elaborado pelo autor.

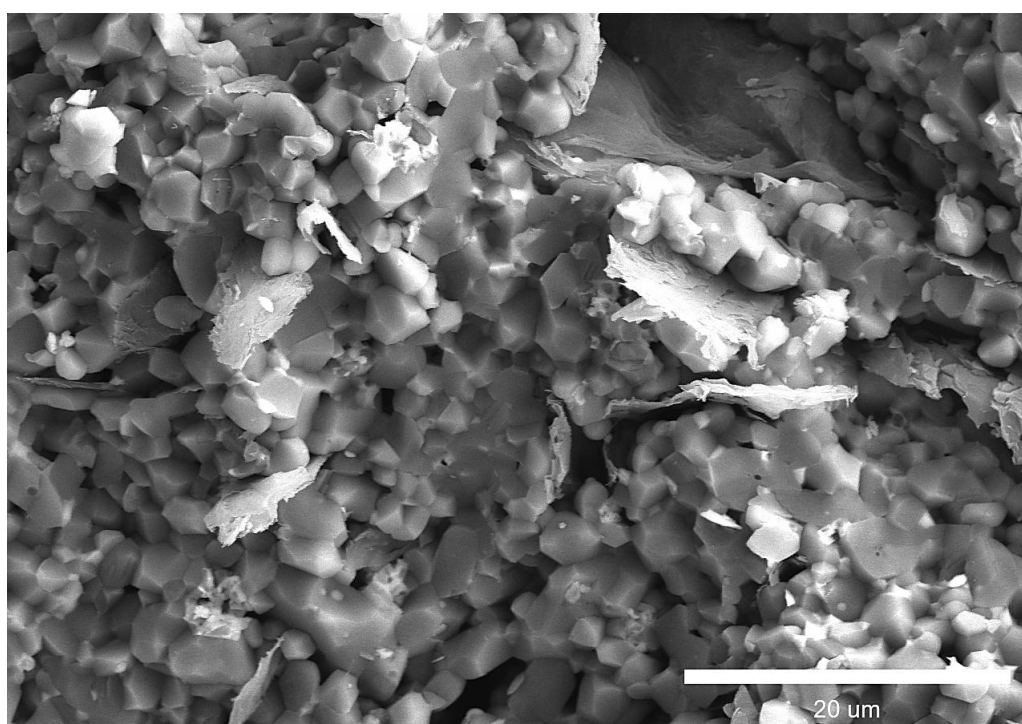
Na condição contendo 2,40% em peso de grafeno para A1000 SG, apresentada na Figura 40 e Figura 41 com aumento de 1000x e 2000x, observa-se uma quantidade significativamente maior de poros distribuídos ao longo da superfície analisada. A maior porosidade observada está diretamente associada à menor densidade encontrada nos compósitos fabricados. Ao analisar a micrografia, é possível observar que o grafeno nesta condição apresenta maior espessura e comprimento, o que resulta em menor flexibilidade e ancoramento.

Figura 40 – Imagem de MEV da superfície de fratura da amostra de A1000 SG com 2,40% em peso e aumento de 1000x



Fonte: Elaborado pelo autor.

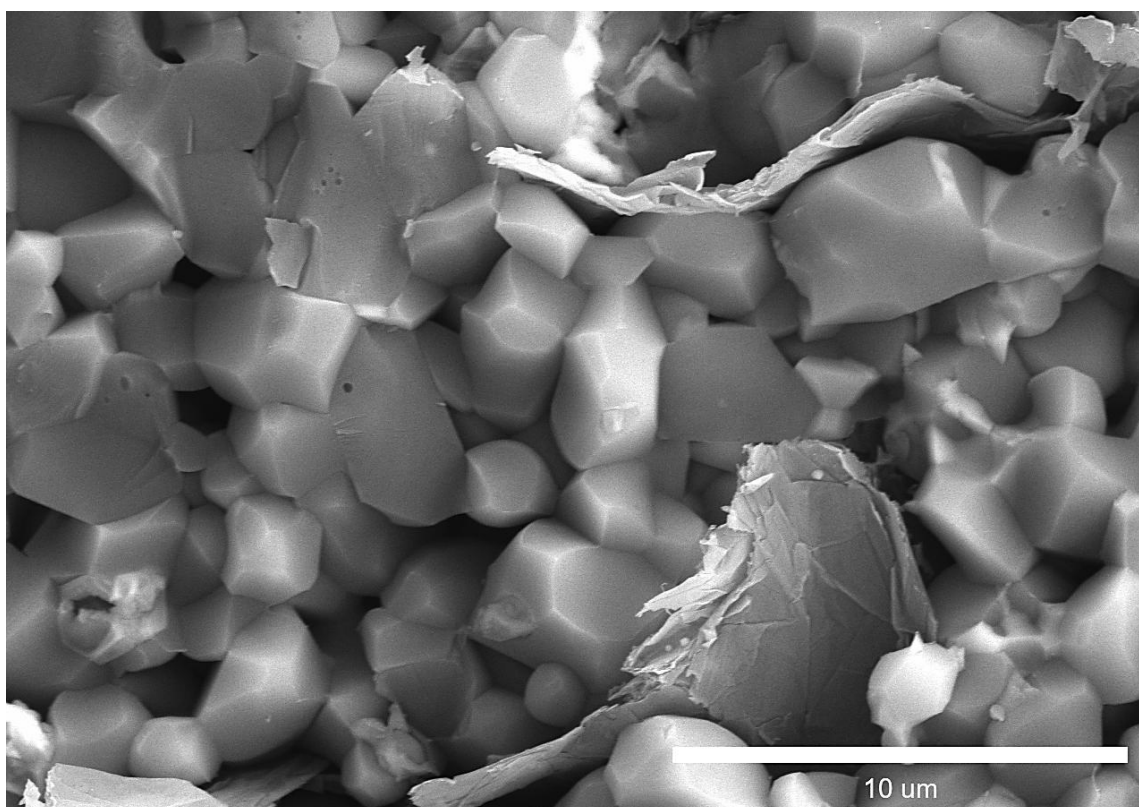
Figura 41 – Imagem de MEV da superfície de fratura da amostra de A1000 SG com 2,40% em peso e aumento de 2000x



Fonte: Elaborado pelo autor.

Com um aumento de 5000x, a Figura 42 revela a morfologia do grafeno, destacando a presença de folhas sobrepostas e a predominância de grãos intactos. A sobreposição das folhas resulta em um enrijecimento, comprometendo o ancoramento do grafeno na matriz e ocasionando a formação de porosidade entre o grafeno e a matriz. Isso leva ao surgimento de pontos concentradores de tensão. Defeitos que também foram apontados por Liu et al. (2013), Yazdani et al. (2015), Liu et al. (2016) e Wang et al. (2019), em concentrações elevadas, a aglomeração de grafeno pode anular o efeito de reforço, enfraquecendo a matriz cerâmica. Os autores relataram que, em compósitos prejudicados pela aglomeração, a propagação das trincas tende a ser intergranular.

Figura 42 – Imagem de MEV da superfície de fratura da amostra de A1000 SG com 2,40% em peso e aumento de 5000x

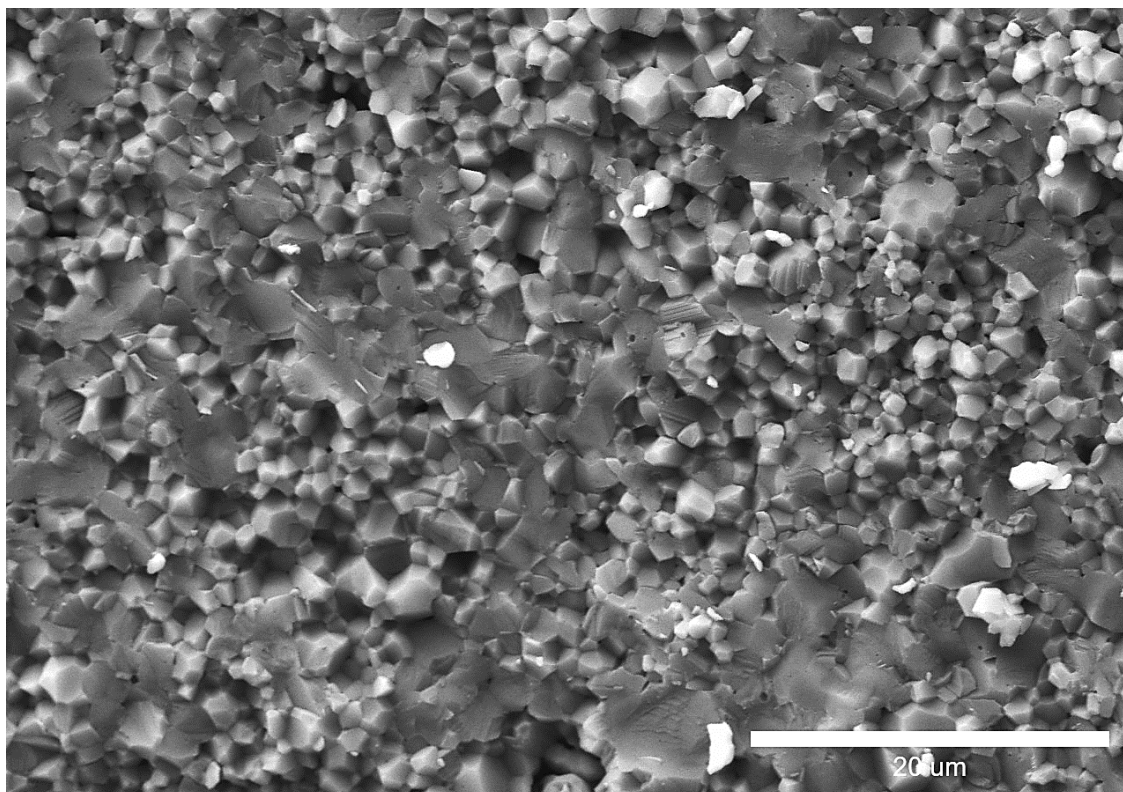


Fonte: Elaborado pelo autor.

A micrografia exibida na Figura 43 mostra a matriz de AKP-53 sem adição de grafeno, evidenciando a estrutura dos grãos de alumina. A imagem revela uma microestrutura densa e uniforme, caracterizada por grãos com espaçamento reduzido, baixa porosidade e alta densidade relativa. Essas propriedades refletem um material

bem consolidado, com poucos defeitos estruturais, fatores que contribuem significativamente para a resistência mecânica elevada da matriz.

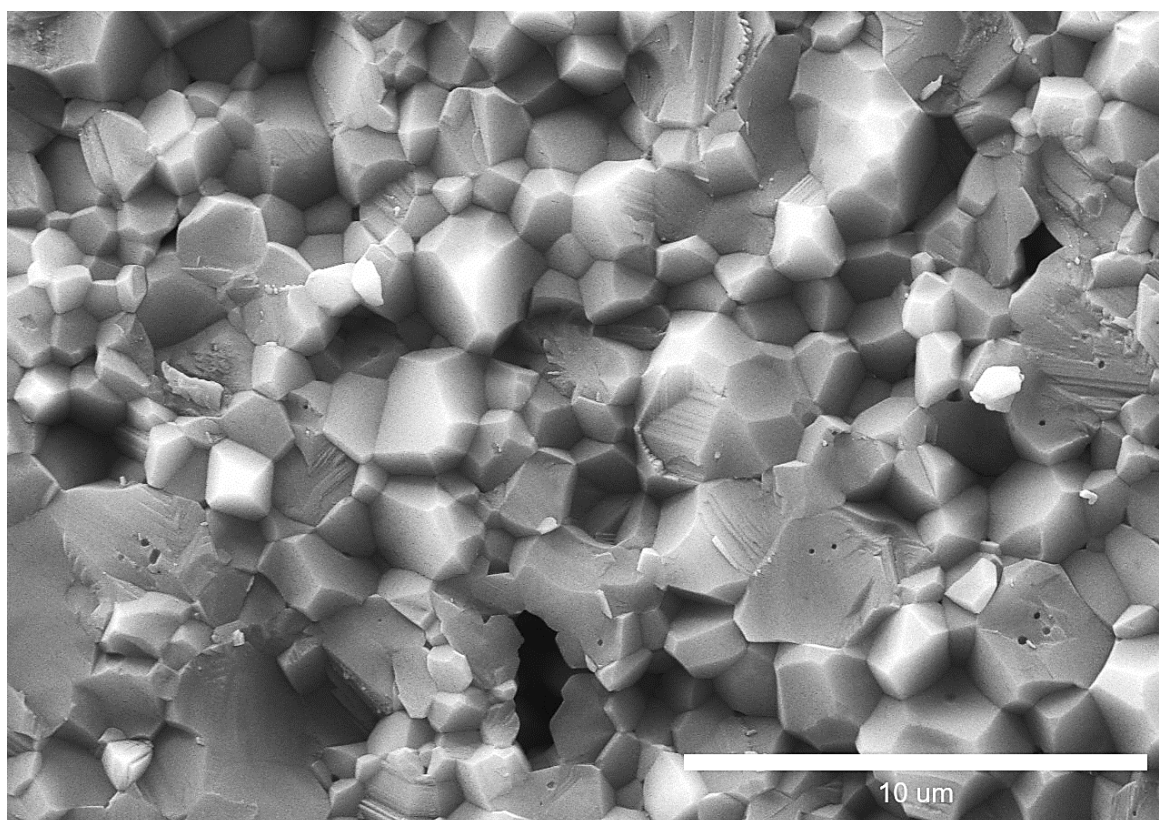
Figura 43 – Imagem de MEV da superfície de fratura da amostra de AKP-53 com aumento de 2000x



Fonte: Elaborado pelo autor.

Com um aumento de 5000x na Figura 44, é possível analisar em detalhes a microestrutura da matriz AKP-53. Ao comparar à matriz A1000 SG, nota-se um menor tamanho de grãos. A microestrutura apresenta elevada densidade e uma quantidade reduzida de poros; entretanto, esses poros não estão uniformemente distribuídos pela superfície analisada e, em algumas áreas, apresentam tamanhos variados. Essa irregularidade pode ser atribuída ao arrancamento de grãos causado durante o processo de fratura.

Figura 44 – Imagem de MEV da superfície de fratura da amostra de AKP-53 com aumento de 5000x



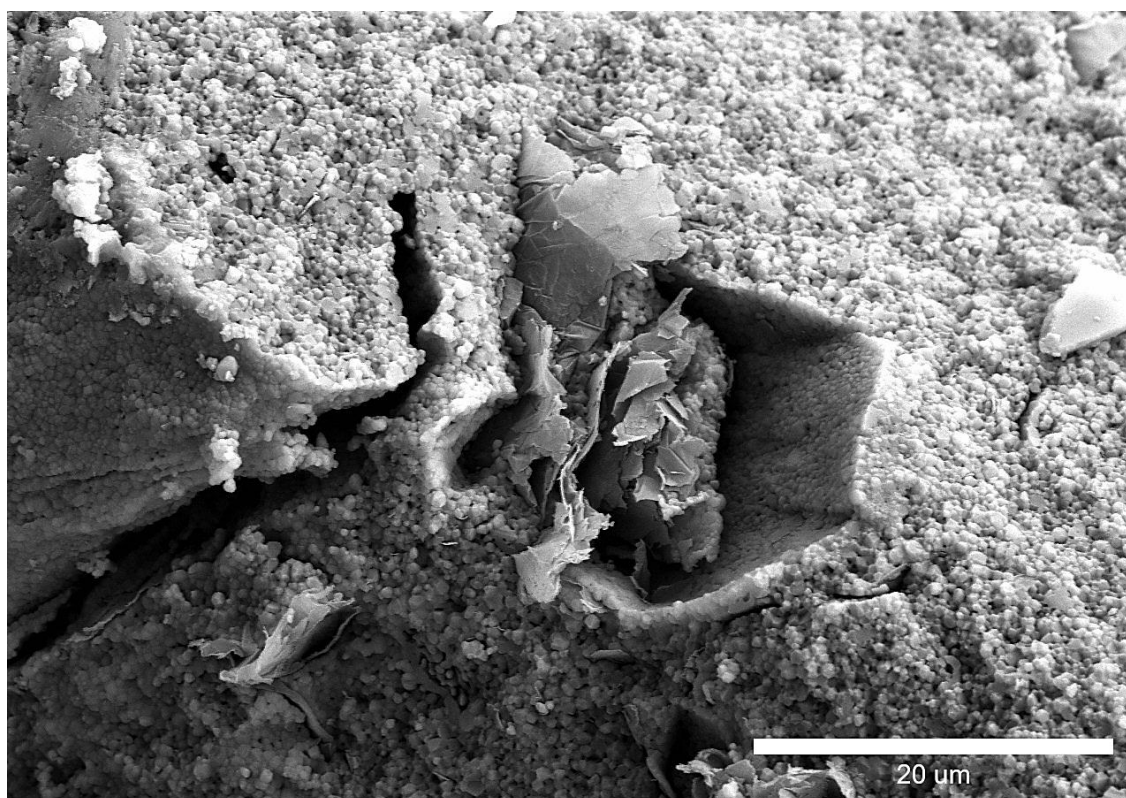
Fonte: Elaborado pelo autor.

A microestrutura da AKP-53 apresenta uma predominância de fratura intergranular; contudo, é possível identificar a presença de grãos fraturados ao longo da superfície, características de fratura transgranular. A maior resistência observada para a AKP-53, em comparação à A1000 SG sem adição de grafeno, pode estar relacionada à maior dissipação de energia durante a propagação de trincas. Estudos semelhantes, como o realizado por Porwal et al. (2013), investigaram os efeitos da adição de grafeno na matriz AKP-53. Nesse estudo, os autores destacaram a maior resistência mecânica da AKP-53 pura em relação a trabalhos desenvolvidos com outras aluminas. Eles atribuíram esse comportamento ao tamanho reduzido dos grãos associado a uma densidade elevada, fatores que juntos resultam em um material com maior resistência mecânica.

Conforme o grafeno é incorporado à matriz AKP-53, a microestrutura apresentada na Figura 45, com aumento de 2000x, revela um comportamento diferente daquele observado na A1000 SG. A densidade da matriz diminui para

valores abaixo de 90%, evidenciando a presença de pontos concentradores de tensão e defeitos ocasionados por pequenos aglomerados de grafeno na condição com 0,80% em peso.

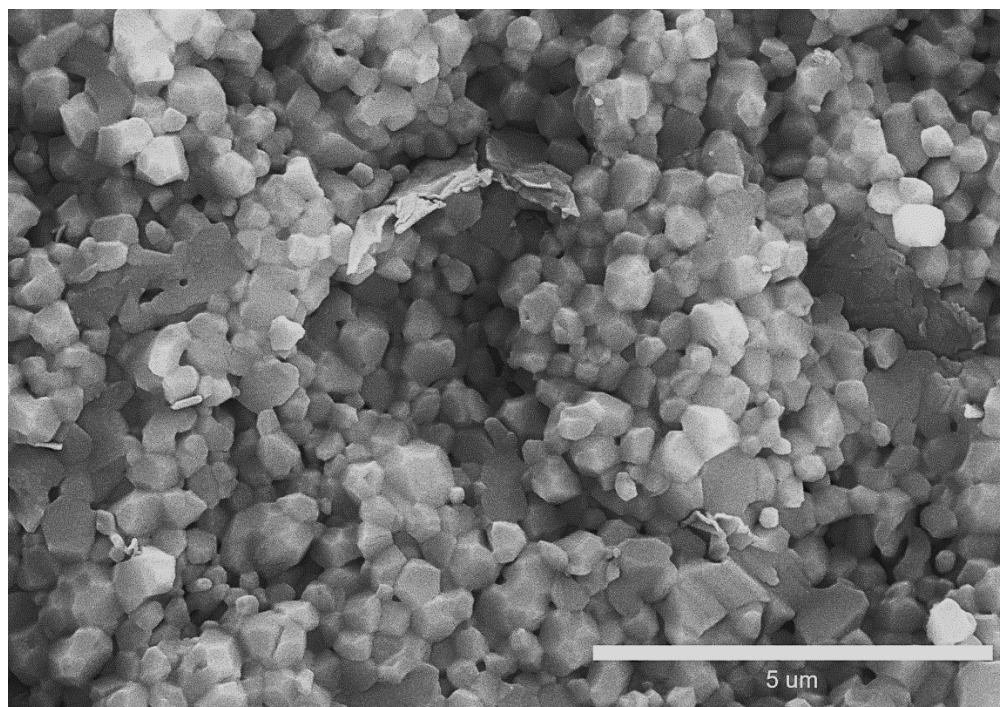
Figura 45 – Imagem de MEV da superfície de fratura da amostra de AKP-53 com 0,80% em peso e aumento de 2000x



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 46, com o aumento de 10000x, é possível observar a superfície da amostra com maior clareza. Não são identificadas fraturas de grãos, indicando a predominância de um mecanismo de fratura intergranular. Além disso, não se observa uma quantidade significativa de grafeno distribuída ao longo da superfície analisada. Essa ausência pode ser explicada por dois fatores: a região analisada pode apresentar uma menor concentração de grafeno, ou pode haver formação de aglomerados, mesmo em concentrações reduzidas. A presença de poros é evidente, embora sua distribuição não seja uniforme ao longo da superfície. Em algumas áreas, os poros apresentam tamanhos variados, comportamento que também foi identificado na condição sem adição de grafeno. Essa irregularidade na distribuição e no tamanho dos poros pode estar associada ao arrancamento de grãos ocorrido durante o processo de fratura, impactando a morfologia observada.

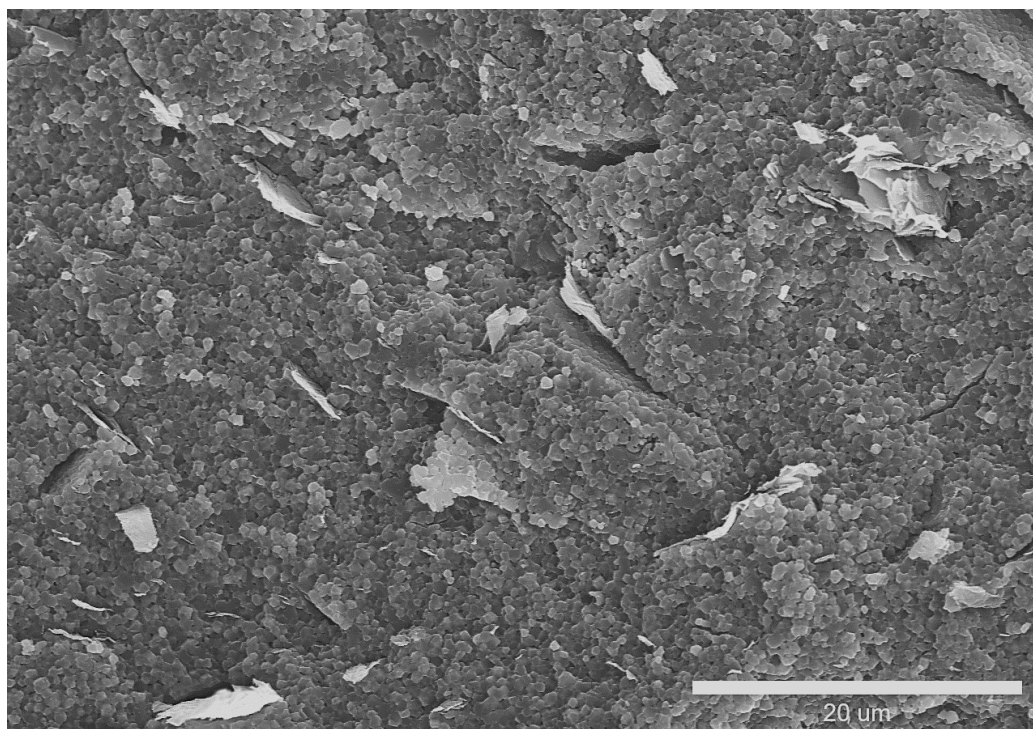
Figura 46 – Imagem de MEV da superfície de fratura da amostra de AKP-53 com 0,80% em peso e aumento de 10000x



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para concentrações de 1,60% em peso de grafeno na matriz AKP-53, a Figura 47 revela a distribuição do grafeno ao longo da superfície analisada, destacando o contraste entre o tamanho das folhas de grafeno e os grãos de alumina. A redução na resistência mecânica do material pode ser atribuída à diminuição na densidade do compósito, à presença de porosidade e aos pontos concentradores de tensão identificados. Adicionalmente, observa-se a formação de aglomerados de grafeno, mesmo em concentrações mais baixas. Esse comportamento pode estar relacionado ao desbalanceamento entre o tamanho das folhas de grafeno e o tamanho reduzido das partículas de alumina na matriz AKP-53, em comparação à matriz A1000 SG. Essa discrepância compromete o processo de densificação durante a sinterização, levando à formação de microdefeitos que afetam negativamente as propriedades do material. Esses fatores contribuem para a redução não apenas da resistência à flexão, mas também dos valores de dureza e tenacidade à fratura, indicando que o mecanismo de fragilização é consistente entre as diferentes propriedades analisadas.

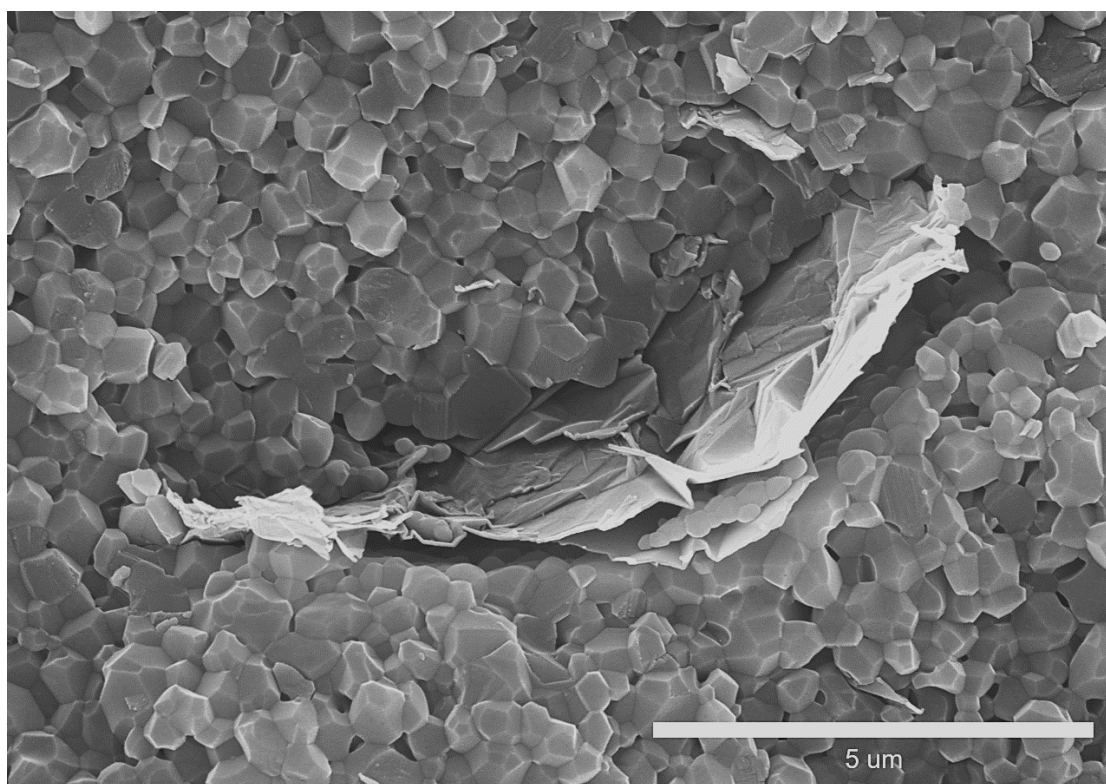
Figura 47 – Imagem de MEV da superfície de fratura da amostra de AKP-53 com 1,60% em peso e aumento de 2000x



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 48 com aumento de 10000x, é possível identificar a sobreposição das folhas de grafeno, resultando em seu enrijecimento. Essa sobreposição promove a formação de porosidade entre as folhas de grafeno e a matriz cerâmica, uma vez que o ancoramento do grafeno na matriz não ocorre de maneira adequada. Adicionalmente, verifica-se a presença de grãos inteiros na microestrutura, o que indica um mecanismo de fratura intergranular, semelhante ao comportamento observado para a concentração de 0,80% em peso. Esses fatores reforçam a influência negativa da sobreposição e aglomeração de grafeno, especialmente em matrizes com partículas de menor tamanho, como a AKP-53.

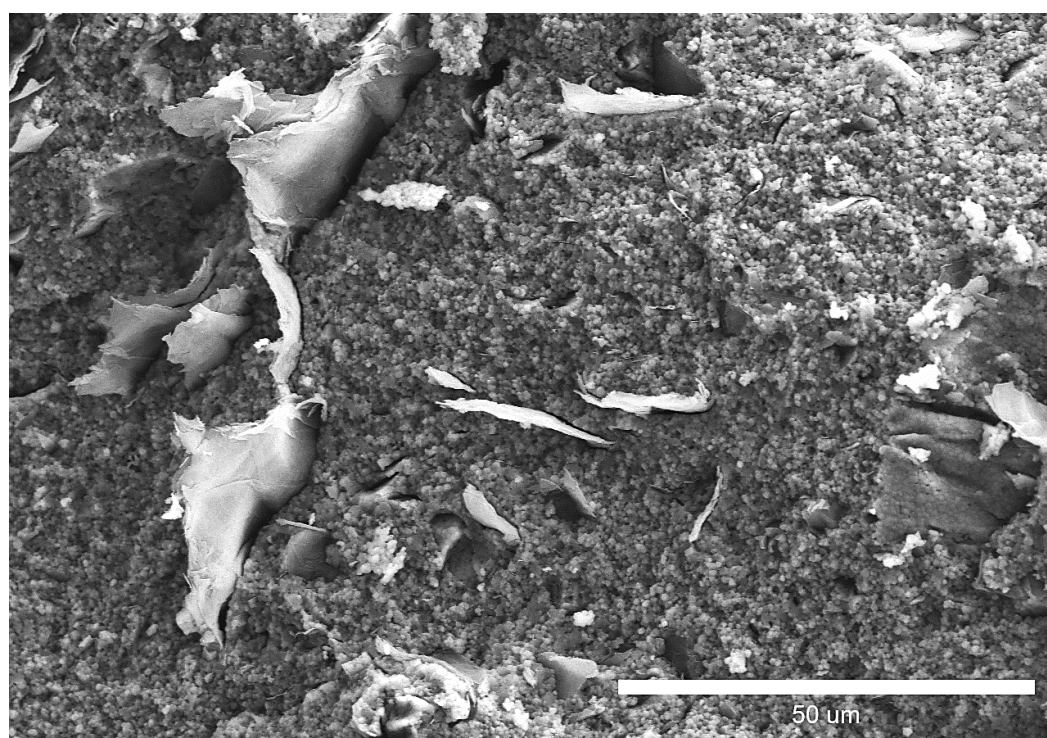
Figura 48 – Imagem de MEV da superfície de fratura da amostra de AKP-53 com 1,60% em peso e aumento de 2000x



Fonte: Elaborado pelo autor.

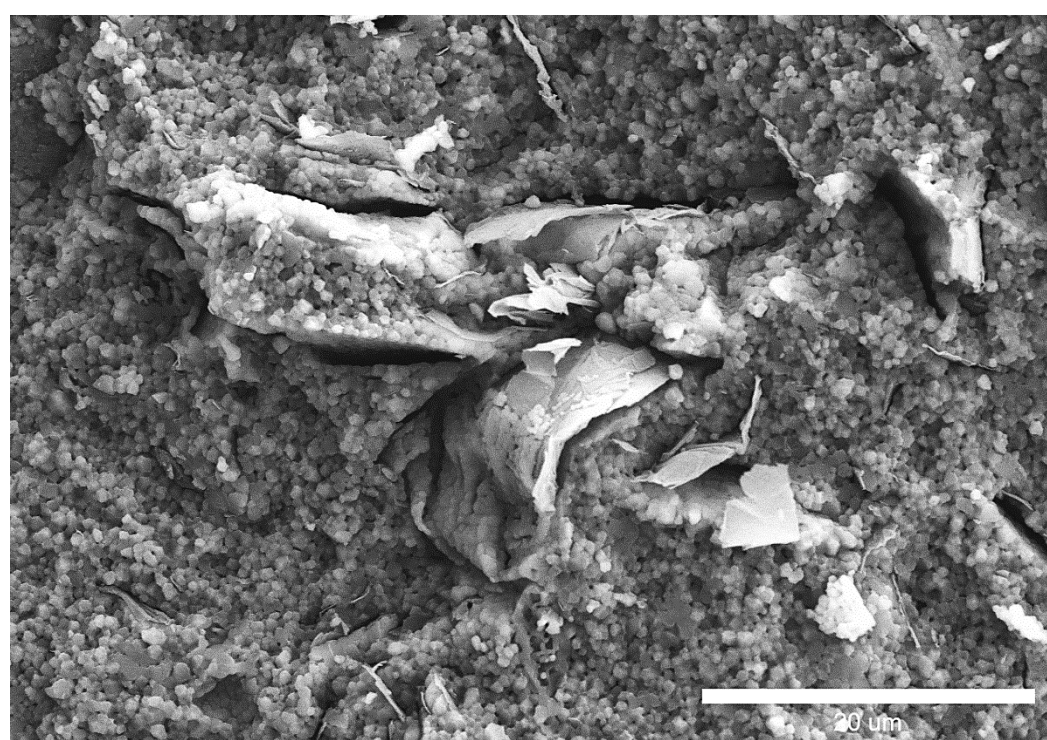
Na condição de 2,40% em peso de grafeno na matriz AKP-53, conforme observado na Figura 49 e Figura 50 com aumento de 1000x e 2000x, há uma presença considerável de aglomerados de grafeno ao longo da superfície analisada. A formação dos aglomerados resulta em uma maior porosidade e pontos concentradores de tensão, fatores que prejudicam o desempenho mecânico do compósito.

Figura 49 – Imagem de MEV da superfície de fratura da amostra de AKP-53 com 2,40% em peso e aumento de 1000x



Fonte: Elaborado pelo autor.

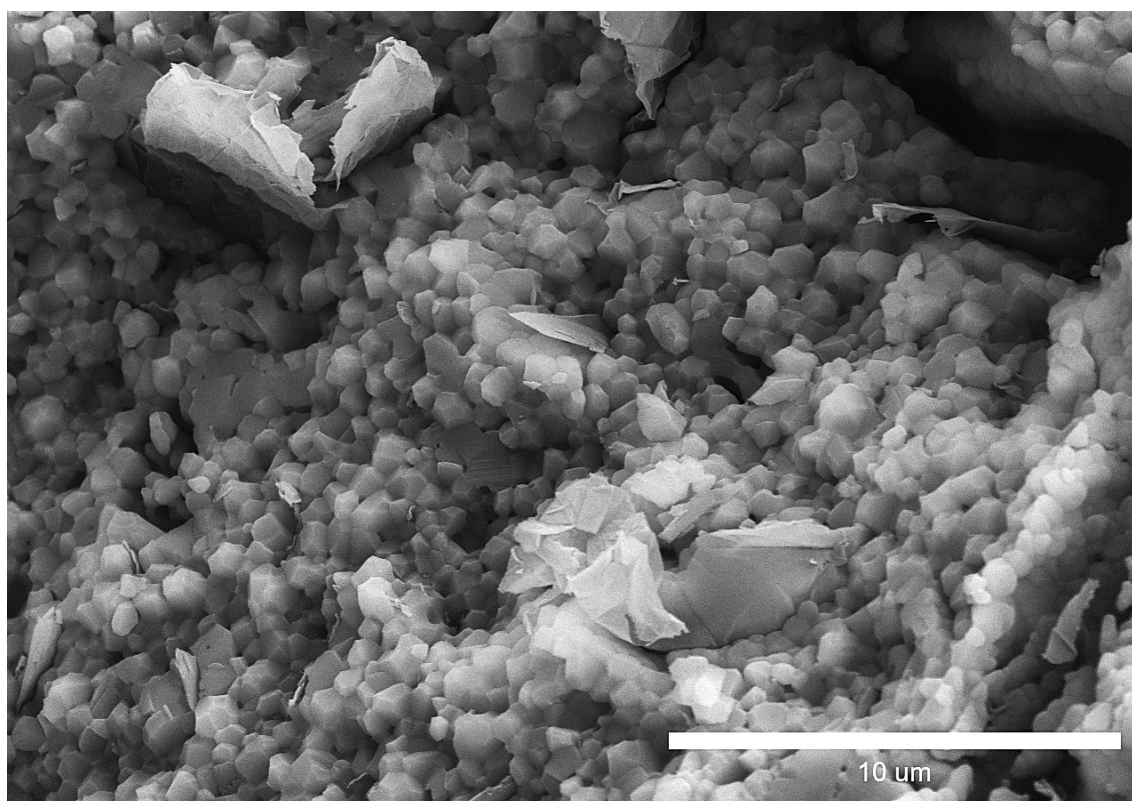
Figura 50 – Imagem de MEV da superfície de fratura da amostra de AKP-53 com 2,40% em peso e aumento de 2000x



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 51, com aumento de 5000x, é possível identificar detalhes do comportamento do grafeno na matriz de AKP-53. Observa-se a presença de múltiplas folhas de grafeno em regiões onde também há vazios, possivelmente causados pelo arrancamento de grãos durante o processo de fratura do material. Esse fenômeno pode ser atribuído à menor densificação da matriz, ocasionada pela formação de aglomerados de grafeno, que comprometem a estrutura do compósito. Nas áreas de interface entre o grafeno e a matriz cerâmica, é possível observar a existência de porosidade, que é consequência do enrijecimento do grafeno, dificultando sua integração completa com a matriz. É possível observar que, os grãos presentes na microestrutura não sofreram fratura, indicando o mecanismo de fratura intergranular. Conforme relatado por Liu et al. (2013), Yazdani et al. (2015), Liu et al. (2016) e Wang et al. (2019), concentrações elevadas de grafeno podem promover a formação de aglomerados, invertendo seu efeito como reforço e tornando o compósito mais frágil.

Figura 51 – Imagem de MEV da superfície de fratura da amostra de AKP-53 com 2,40% em peso e aumento de 5000x



Fonte: Elaborada pelo autor.

6. CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, é possível concluir que:

Os métodos de processamento adotados, incluindo as rotas de mistura e sinterização, mostraram-se eficazes para a fabricação de compósitos cerâmicos de alumina reforçados com grafeno, permitindo a preservação da estrutura e confirmando a viabilidade das técnicas adotadas.

A adição de grafeno à matriz de alumina promoveu alterações nas propriedades mecânicas dos compósitos, com desempenho diretamente relacionado à concentração do reforço.

Para a matriz A1000 SG, a adição de grafeno em concentrações de até 1,60% em peso favoreceu uma distribuição mais homogênea do reforço e reduziu significativamente a formação de aglomerados. Essa condição, resultou em melhorias nas propriedades mecânicas do compósito, com aumentos de aproximadamente 22% na resistência à flexão e 27% na tenacidade à fratura para a concentração de 1,60%. Já a maior dureza foi observada na amostra com 0,80% de grafeno, apresentando um aumento de cerca de 17% em relação à alumina sem reforço. Esses resultados indicam que o grafeno, quando bem disperso, atua de forma eficaz como fase de reforço, promovendo alteração no mecanismo de propagação de trinca, que passou de fratura intergranular para transgranular, devido ao ancoramento do grafeno nos contornos dos grãos de alumina. Para concentrações de 2,40% em peso de grafeno na matriz A1000 SG, observou-se uma redução na densidade e nas propriedades mecânicas do compósito, atribuída à formação de aglomerados, à geração de pontos concentradores de tensão e à predominância do mecanismo de fratura intergranular.

Na matriz AKP-53, caracterizada por grãos mais finos, a adição de grafeno resultou em compósitos com menor densificação e maior porosidade em comparação à matriz monolítica. A incompatibilidade dimensional entre o grafeno e os grãos ultrafinos da alumina dificultou a dispersão e favoreceu a segregação do reforço, o que contribuiu para a redução progressiva da resistência mecânica com o aumento da concentração de grafeno.

A análise do módulo elástico dinâmico, obtido por excitação por impulso, indicou uma tendência de redução com o aumento do teor de grafeno em ambas as matrizes. Essa queda está associada à formação de aglomerados, ao aumento da porosidade e à fraca adesão interfacial entre o grafeno e a matriz cerâmica, fatores que comprometem a rigidez do material. Em teores mais elevados, a formação de redes contínuas de grafeno também contribuiu para a perda de integridade mecânica, favorecendo deformações localizadas e reduzindo a eficiência na transmissão de tensões.

Este estudo demonstrou que o grafeno apresenta grande potencial como reforço em matrizes cerâmicas, sendo capaz de melhorar significativamente suas propriedades mecânicas quando bem disperso e compatível dimensionalmente com a matriz.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base no conhecimento gerado ao longo do desenvolvimento desta pesquisa, apresentam-se a seguir algumas propostas para trabalhos futuros, com o objetivo de aprofundar os estudos relacionados a compósitos cerâmicos reforçados com grafeno:

- Investigação de diferentes estratégias para a obtenção de uma atmosfera inerte durante a sinterização, considerando a elevada reatividade do grafeno em presença de oxigênio, que pode levar à sua oxidação em condições atmosféricas;
- Otimização do processo de compactação, com foco em alcançar densidades comparáveis às obtidas por técnicas como a sinterização por (SPS);
- Otimização do processo de mistura, visando a redução da porosidade e a formação de aglomerados de grafeno;
- Avaliação de diferentes metodologias para a determinação da tenacidade à fratura dos compósitos;
- Estudo da funcionalização do grafeno, com o intuito de promover uma melhor interação interfacial entre a matriz cerâmica e o reforço.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMAD, I. et al. Toughening mechanisms and mechanical properties of graphene nanosheet-reinforced alumina. **Materials & Design**, v. 88, p. 1234–1243, dez. 2015.

AHMAD, I.; YAZDANI, B.; ZHU, Y. Recent Advances on Carbon Nanotubes and Graphene Reinforced Ceramics Nanocomposites. **Nanomaterials**, v. 5, n. 1, p. 90–114, 20 jan. 2015.

AMUDHA, A.; NAGARAJA, H. S.; SHASHIKALA, H. D. Plasma-sprayed graphene oxide reinforced alumina composite coatings on low carbon steel with improved fracture toughness, brittleness index, and microhardness. **Materials Today: Proceedings**, v. 39, p. 1503–1508, 2021.

ANDERSON, T. L. **Fracture Mechanics**. [s.l.] CRC Press, 2017.

ASHBY, M. F. **Materials Selection in Mechanical Design**. [s.l.] Elsevier, 2005.

ASTM INTERNATIONAL. ASTM C1548-02 (2020): **Standard test method for dynamic Young's modulus, shear modulus, and Poisson's ratio of refractory materials by impulse excitation of vibration**. West Conshohocken: ASTM International, 2020.

ASTM INTERNATIONAL. ASTM C1161-18(2023): **Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature**. West Conshohocken: ASTM International, 2018. Reapproved 2023.

ASTM INTERNATIONAL. ASTM C1421-18 (2025): **Standard test methods for determination of fracture toughness of advanced ceramics at ambient temperature**. West Conshohocken: ASTM International, 2018. Reapproved 2025.

ATKINSON, H. V.; DAVIES, S. Fundamental aspects of hot isostatic pressing: An overview. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 31, n. 12, p. 2981–3000, dez. 2000.

BARBOSA PEREIRA, C. G. et al. Reducing atmosphere to manufacture graphene alumina composite. **Ceramics International**, v. 48, n. 12, p. 17143–17148, 2 jun. 2022.

BELMONTE, M. et al. Spark Plasma Sintering Mechanisms in Si₃N₄ Based Materials. Em: [s.l: s.n.]. p. 63–69.

BIESUZ, M.; SGLAVO, V. M. Flash sintering of ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 39, n. 2–3, p. 115–143, 2019.

BOCANEGRA-BERNAL, M. H. Hot Isostatic Pressing (HIP) technology and its applications to metals and ceramics. **Journal of Materials Science**, v. 39, n. 21, p. 6399–6420, nov. 2004.

BOCH, P.; NIEPCE, J.-C. **Ceramic materials: processes, properties and applications**. London: ISTE, 2007.

BOLOTIN, K. I. et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. **Solid State Communications**, v. 146, n. 9–10, p. 351–355, jun. 2008.

BONIECKI, M. et al. Alumina/zirconia composites toughened by the addition of graphene flakes. **Ceramics International**, v. 43, n. 13, p. 10066–10070, 2017.

BROEK, D.; RICE, J. R. Elementary Engineering Fracture Mechanics. **Journal of Applied Mechanics**, v. 42, n. 3, p. 751–752, 1 set. 1975.

ÇELİK, Y. et al. Anisotropic mechanical and functional properties of graphene-based alumina matrix nanocomposites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, n. 8, p. 2075–2086, jul. 2016.

CENTENO, A. et al. Graphene for tough and electroconductive alumina ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, n. 15–16, p. 3201–3210, dez. 2013.

CHEN, F. et al. Multilayer graphene and β -Si₃N₄ whisker-reinforced porous Si₃N₄ ceramics by spark plasma incomplete sintering. **Materials Science and Engineering: A**, v. 823, 17 ago. 2021.

CHEN, H. et al. Sintering and characterization of calcium alumino-titanate-SiC composite refractory fired in reducing and oxidizing atmospheres. **Ceramics International**, 7 jun. 2019.

CHEN, M. et al. Microstructure and properties of a graphene platelets toughened boron carbide composite ceramic by spark plasma sintering. **Ceramics International**, v. 44, n. 13, p. 15370–15377, set. 2018.

CHEN, S. et al. Thermal conductivity of isotopically modified graphene. **Nature Materials**, v. 11, n. 3, p. 203–207, 10 mar. 2012.

CHEN, Y. et al. Microstructure and fracture toughness of graphene nanosheets/alumina composites. **Ceramics International**, v. 40, n. 9, p. 13883–13889, 2014.

CHENG, X. et al. Influence of sintering method on the PTCR effect and microstructures of Sm₂O₃-doped BaTiO₃-based ceramics sintered in a reducing atmosphere. **Ceramics International**, v. 43, p. S249–S252, 1 ago. 2017.

CHEVALIER, J.; GREMILLARD, L.; DEVILLE, S. Low-Temperature Degradation of Zirconia and Implications for Biomedical Implants. **Annual Review of Materials Research**, v. 37, n. 1, p. 1–32, 1 ago. 2007.

CHOUBEY, G.; SUNEETHA, L.; PANDEY, K. M. Composite materials used in Scramjet- A Review. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 1, p. 1321–1326, 2018.

CHRISTEL, P. S. Biocompatibility of Surgical-Grade Dense Polycrystalline Alumina. **Clinical Orthopaedics and Related Research®**, v. 282, 1992.

COBLE, R. L. **Sintering Crystalline Solids. II. Experimental Test of Diffusion Models in Powder Compacts.** v. 32, n. 1950, p. 793–799, 1961.

CUI, E. et al. Microstructure and toughening mechanisms of Al₂O₃/(W, Ti)C/graphene composite ceramic tool material. **Ceramics International**, v. 44, n. 12, p. 13538–13543, ago. 2018.

CYGAN, T. et al. Mechanical properties of graphene oxide reinforced alumina matrix composites. **Ceramics International**, v. 43, n. 8, p. 6180–6186, jun. 2017.

DUNTU, S. H. et al. Characterization of the structure and properties of processed alumina-graphene and alumina-zirconia composites. **Ceramics International**, v. 47, n. 1, p. 367–380, jan. 2021.

DUNTU, S. H. et al. Deformation and fracture behaviour of alumina-zirconia multi-material nanocomposites reinforced with graphene and carbon nanotubes. **Materials Science and Engineering: A**, v. 835, 17 fev. 2022.

EVANS, A. G.; MARSHALL, D. B. Overview no. 85 The mechanical behavior of ceramic matrix composites. **Acta Metallurgica**, v. 37, n. 10, p. 2567–2583, out. 1989.

FELE, G. et al. Flash sintering of yttria-stabilized zirconia/graphene nano-platelets composite. **Ceramics International**, v. 46, n. 14, p. 23266–23270, out. 2020.

FOSCHINI, C. R. et al. AC impedance study of Ni, Fe, Cu, Mn doped ceria stabilized zirconia ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 9, p. 1143–1150, set. 2001.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, n. 3, p. 183–191, 1 mar. 2007.

GERMAN, R. M. **Sintering from empirical observations to scientific principles**. Butterworth-Heinemann, 2014.

GONZÁLEZ-JULIÁN, J. et al. Carbon nanotubes functionalization process for developing ceramic matrix nanocomposites. **J. Mater. Chem.**, v. 21, n. 16, p. 6063–6071, 2011.

GRIFFITH, A. A.; TAYLOR, G. I. VI. The phenomena of rupture and flow in solids. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, **Containing Papers of a Mathematical or Physical Character**, v. 221, n. 582–593, p. 163–198, jan. 1921.

HANNINK, R. H. J.; KELLY, P. M.; MUDDLE, B. C. Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 3, p. 461–487, 21 mar. 2000.

HE, T. et al. Preparation and Consolidation of Alumina/Graphene Composite Powders. **MATERIALS TRANSACTIONS**, v. 50, n. 4, p. 749–751, 2009.

HOLLAND, T. B.; ANSELMI-TAMBURINI, U.; MUKHERJEE, A. K. Electric fields and the future of scalability in spark plasma sintering. **Scripta Materialia**, v. 69, n. 2, p. 117–121, jul. 2013.

HU, Y. Z. et al. Interfacial properties of multilayer graphene and α -alumina: Experiments and simulations. **Ceramics International**, v. 48, n. 9, p. 12056–12064, 1 maio 2022.

IRWIN, G. R. Analysis of Stresses and Strains Near the End of a Crack Traversing a Plate. **Journal of Applied Mechanics**, v. 24, n. 3, p. 361–364, 1 set. 1957.

JANG, B. Z.; ZHAMU, A. Processing of nanographene platelets (NGPs) and NGP nanocomposites: a review. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 15, p. 5092–5101, 1 ago. 2008.

JOHNSON, D. W.; DOBSON, B. P.; COLEMAN, K. S. A manufacturing perspective on graphene dispersions. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 20, n. 5–6, p. 367–382, 2015.

JÚNIOR, M. G. **Torneamento assistido por ultrassom de materiais cerâmicos em verde e pré-sinterizados**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia de Bauru, Universidade Estadual Paulista. 2019.

KIM, W.; OH, H. S.; SHON, I. J. The effect of graphene reinforcement on the mechanical properties of Al₂O₃ ceramics rapidly sintered by high-frequency induction heating. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 48, p. 376–381, 2015.

LEE, B. et al. Simultaneous strengthening and toughening of reduced graphene oxide/alumina composites fabricated by molecular-level mixing process. **Carbon**, v. 78, p. 212–219, nov. 2014.

LEE, C. et al. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. **Science**, v. 321, n. 5887, p. 385–388, 18 jul. 2008.

LIU, J. et al. Graphene-Alumina Nanocomposites with Improved Mechanical Properties for Biomedical Applications. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 8, n. 4, p. 2607–2616, 2016.

LIU, J.; YAN, H.; JIANG, K. Mechanical properties of graphene platelet-reinforced alumina ceramic composites. **Ceramics International**, v. 39, n. 6, p. 6215–6221, ago. 2013.

LIU, X. et al. Preparation and mechanical properties of graphene nanosheet reinforced alumina composites. **Advanced Engineering Materials**, v. 17, n. 1, p. 28–35, 2015.

MARKANDAN, K.; CHIN, J. K.; TAN, M. T. T. Recent progress in graphene based ceramic composites: **A review**. **Journal of Materials Research**, v. 32, n. 1, p. 84–106, 2017.

MAZAR ATABAKI, M.; KOVACEVIC, R. Graphene composites as anode materials in lithium-ion batteries. **Electronic Materials Letters**, v. 9, n. 2, p. 133–153, 2013.

MELO, C. C. et al. Journal of the European Ceramic Society A validation procedure for numerical models of ceramic powder pressing. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 8, p. 2928–2936, 2018.

MENG, X. et al. Microstructure and anisotropy of mechanical properties of graphene nanoplate toughened Al₂O₃-based ceramic composites. **Ceramics International**, v. 42, n. 14, p. 16090–16095, nov. 2016.

MORISADA, Y.; MIYAMOTO, Y. 10 - Nanostructured coatings on advanced carbon materials. Em: LOW, I. M. (Ed.). **Ceramic-Matrix Composites**. [s.l.] Woodhead Publishing, 2006. p. 260–284.

MUDRA, E. et al. Processing and characterization of fiber-reinforced and layered alumina - graphene composites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 40, n. 14, p. 4808–4817, 2020.

MUNIR, Z. A.; ANSELM-TAMBURINI, U.; OHYANAGI, M. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method. **Journal of Materials Science**, v. 41, n. 3, p. 763–777, fev. 2006.

NAIR, R. R. et al. Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. **Science**, v. 320, n. 5881, p. 1308–1308, 6 jun. 2008.

NASIMUL ALAM, S. et al. Effect of graphite nanoplatelets on the mechanical properties of alumina-based composites. **Ceramics International**, v. 43, n. 14, p. 11376–11389, out. 2017.

NETO, V. G. **Fabricação de compósito cerâmico a base de zircônia com adição de nanotubos de carbono**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia de Bauru, Universidade Estadual Paulista. 2021.

NETO, V. G. et al. ZrO₂-CNT composite production through reducing atmosphere. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 122, n. 7–8, p. 3323–3335, 14 out. 2022.

NIESZ, D. E. A Review of Ceramic Powder Compaction t. **KONA Powder and Particle Journal**, v. 4, n. 3, p. 44–51, 1996.

NIRALA, A. Effect of Fe₃P and Cu Addition on Sintering Behavior of 434L Ferritic Stainless Steel in Reducing (H₂) Atmosphere. **Metallography, Microstructure, and Analysis**, v. 9, n. 2, p. 117–126, 1 abr. 2020.

NOVOSELOV, K. S. Graphene: Materials in the Flatland (Nobel lecture). **Angewandte Chemie - International Edition**, 25 jul. 2011.

OLEVSKY, E. A. et al. Fundamental aspects of spark plasma sintering: I. Experimental analysis of scalability. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 8, p. 2406–2413, 2012.

PEIGNEY, A.; LAURENT, CH.; ROUSSET, A. Synthesis and Characterization of Alumina Matrix Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes. **Key Engineering Materials**, v. 132–136, p. 743–746, 15 abr. 1997.

PICONI, C.; MACCAURO, G. Zirconia as a ceramic biomaterial. **Biomaterials**, v. 20, n. 1, p. 1–25, jan. 1999.

POPAT, K. C.; DESAI, T. A. Alumina. Biomaterials Science: **An Introduction to Materials: Third Edition**, p. 162–166, 2013.

PORWAL, H. et al. Graphene reinforced alumina nano-composites. **Carbon**, v. 64, p. 359–369, nov. 2013.

RABIEI, M. et al. Measurement modulus of elasticity related to the atomic density of planes in unit cell of crystal lattices. **Materials**, v. 13, n. 19, p. 1–17, 1 out. 2020.

RAHAMAN, M. N. Ceramic Processing and Sintering. [s.l.] **CRC Press**, 2003.

RITCHIE, R. O. Mechanisms of fatigue crack propagation in metals, ceramics and composites: Role of crack tip shielding. **Materials Science and Engineering: A**, v. 103, n. 1, p. 15–28, ago. 1988.

RODRIGUES FIUZA, T. E. et al. Visualization of the Final Stage of Sintering in Nanoceramics with Atomic Resolution. **Nano Letters**, v. 22, n. 5, p. 1978–1985, 9 mar. 2022.

ROUXINOL, F. P. et al. Low contact resistivity and strain in suspended multilayer graphene. **Applied Physics Letters**, v. 97, n. 25, p. 253104, 20 dez. 2010.

SAVIO, S. G. et al. Influence of sintering process on microstructure and mechanical properties of alumina ceramics: Spark plasma and microwave hybrid sintering. **Ceramics International**, v. 50, n. 7, p. 11730–11742, 1 abr. 2024.

SCOTT, H. G. Phase relationships in the zirconia-yttria system. **Journal of Materials Science**, v. 10, n. 9, p. 1527–1535, set. 1975.

SHAH, W. A. et al. Preparation and mechanical properties of graphene-reinforced alumina-matrix composites. **Chemical Physics Letters**, v. 754, 1 set. 2020.

SHIN, J. H. et al. Comparative study on carbon nanotube- and reduced graphene oxide-reinforced alumina ceramic composites. **Ceramics International**, v. 44, n. 7, p. 8350–8357, 2018.

STEVENS, R.; BINNER, J. G. P. Structure, properties and production of β -alumina. **Journal of Materials Science**, v. 19, n. 3, p. 695–715, 1984.

SU, X. et al. Flash sintering of alumina/reduced graphene oxide composites. **Ceramics International**, v. 47, n. 19, p. 27267–27273, 1 out. 2021.

SUN, J. et al. Multilayer graphene reinforced functionally graded tungsten carbide nano-composites. **Materials and Design**, v. 134, p. 171–180, 2017.

TANAKA, H. et al. Mechanical properties of partially stabilized zirconia for dental applications. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 7, n. 4, p. 460–468, 2 out. 2019.

VELMURUGAN, C. et al. Densification and microstructural evolution of spark plasma sintered NiTi shape memory alloy. **Advanced Powder Technology**, v. 29, n. 10, p. 2456–2462, out. 2018.

WANG, J.; STEVENS, R. Zirconia-toughened alumina (ZTA) ceramics. **Journal of Materials Science**, v. 24, n. 10, p. 3421–3440, out. 1989.

WANG, K. et al. Preparation of graphene nanosheet/alumina composites by spark plasma sintering. **Materials Research Bulletin**, v. 46, n. 2, p. 315–318, fev. 2011.

WANG, L. et al. Microstructure and mechanical properties of nacre-like alumina toughened by graphene oxide. **Ceramics International**, v. 45, n. 7, p. 8081–8086, 2019.

WEIBEL, A. et al. Fast and easy preparation of few-layered-graphene/magnesia powders for strong, hard and electrically conducting composites. **Carbon**, v. 136, p. 270–279, 1 set. 2018.

WILLIAN D. CALLISTER, J.; RETHWISCH, D. G. Ciência dos materiais - **Callister - 8a** Ed. LTC: Rio de Janeiro, 2012.

WOZNIAK, J. et al. Surface modification of graphene oxide nanoplatelets and its influence on mechanical properties of alumina matrix composites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 37, n. 4, p. 1587–1592, 2017.

WOZNIAK, J. T. et al. Preparation and mechanical properties of alumina composites reinforced with nickel-coated graphene. **Ceramics International**, v. 42, n. 7, p. 8597–8603, 2016.

WU, W. et al. The reinforcing effect of graphene nano-platelets on the cryogenic mechanical properties of GNPs/Al₂O₃ composites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 691, p. 778–785, jan. 2017.

ZHANG, K. et al. Charge compensation in rare earth doped BaTiO₃-based ceramics sintered in reducing atmosphere. **Ceramics International**, v. 46, n. 16, p. 25881–25887, 1 nov. 2020.

ZHU, X. et al. Influence of additive composition on thermal and mechanical properties of β -Si₃N₄ ceramics. **Journal of Materials Research**, v. 19, n. 11, p. 3270–3278, 1 nov. 2004.

ANEXO A

Anexo A – A1000SG (Almatis) dados do fabricante.



Americas Regional Product Data



Thermally Reactive Aluminas for Ceramics

Properties / Method	Unit	A 16 SG			A 1000 SG ^{1,2}			A 152 SG		
		Typical	Min.	Max.	Typical	Min.	Max.	Typical	Min.	Max.
Specific Surface Area BET	[m ² /g]	8.9	7.0	11.5	7.6	6.5	11.0	4.3	3.5	4.8
Particle Size D50*	[µm]	0.46	0.30	0.65	0.5	0.4	0.7	1.2	1.1	1.4
Particle Size D90*	[µm]	1.5		1.8	1.6		2.5	2.5		3.0
Wet -325 Mesh Sieve	[%]	99.6	99.4		99.6	99.2		99.8	99.4	
Chemical Composition										
Al ₂ O ₃ by difference	[%]	99.8			99.8			99.8		
Na ₂ O	[%]	0.07		0.10	0.07		0.10	0.06		0.10
Fe ₂ O ₃	[%]	0.02		0.03	0.02		0.03	0.02		0.05
SiO ₂	[%]	0.03		0.05	0.03		0.05	0.03		0.08
CaO	[%]	0.02		0.05	0.02		0.05	0.02		0.05
MgO	[%]	0.05		0.06	0.05		0.06	0.07	0.05	0.10
B ₂ O ₃	[%]	0.002		0.006	0.005		0.01	0.015		0.02
Ceramic Properties										
Green Density	[g/cm ³]	2.17	2.15	2.25	2.11			2.34	2.20	2.40
Fired Density	[g/cm ³]	3.89	3.88		3.85			3.81	3.75	
Shrinkage	[%]	17.7	17.0	18.5				15.0	13.5	16.2
Firing Temperature 1 h Soak Time	[°C]	At 1540			At 1540			At 1620		

The typical product properties are based upon the actual averages from production data. The min-max data show our standard product specification data for these products.

All data are based upon Almatis standard test methods. All test methods are available upon request.

1) Chemistry for this product is assured through process control and verification of incoming alumina chemistry. Although each finished lot is not tested the product is certified to conform to the chemistry specifications listed.

2) This product is also available in a Super Ground Dispersible (SGD) version in which the SG product has been further processed to eliminate the soft agglomerates formed during batch grinding. The SGD version should be considered if the user's process does not include high energy mixing that will break down the soft agglomerates. Elimination of these agglomerates ensures that additives can be easily homogenized into the reactive alumina. Verification of the deagglomeration is done by performing the particle size testing without sonication of the test sample.

* Laser granulometry Bettersizer S3 Almatis global standard

ANEXO B

Anexo B – AKP-53 (Sumitomo) dados do fabricante.

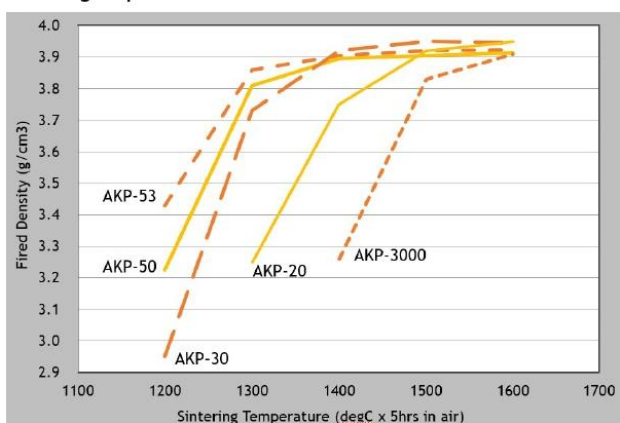
3. High Purity Alumina - HPA

Sumitomo Chemical's High Purity Aluminas (HPA) are uniform fine powders characterized by highly pure and homogeneous crystal structure. We produce HPA by Aluminum Alkoxide Hydrolysis process.

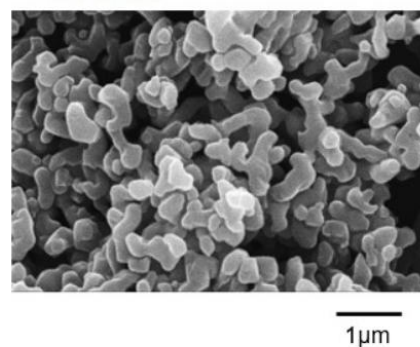
AKP Series

Product		AKP-15	AKP-20	AKP-30	AKP-50	AKP-53	AKP-3000
Typical Properties							
Crystal Structure		α	α	α	α	α	α
Purity(Al ₂ O ₃)	[%]	≥ 99.99	≥ 99.99	≥ 99.99	≥ 99.99	≥ 99.99	≥ 99.99
D50 (MT3300)	[μm]	0.60	0.42	0.26	0.20	0.17	0.67
Loose Bulk Density	[g/cm ³]	0.9	1.0	0.9	0.9	1.1	0.43
Tapped Bulk Density	[g/cm ³]	1.5	1.4	1.3	1.3	1.4	0.81
BET Specific Surface Area	[m ² /g]	3.6	4.6	7.4	11.1	13.7	4.4
Impurity	Si	20	16	9	10	36	3
	Na	6	3	3	3	3	2
	Mg	3	3	2	2	6	1
	Cu	1	1	1	1	1	1
	Fe	2	2	2	2	3	2
Packing	PE Bag	20kg	20kg	20kg	20kg	20kg	10kg
	Pail Can						
Application		High-strength and High-density Ceramics, Translucent Ceramics, Composite Materials, Additives for non-Oxide Ceramics, Abrasives, Ceramic Filter, Resin Filler, etc.					
		Insulation layer of Li-ion Secondary Battery					

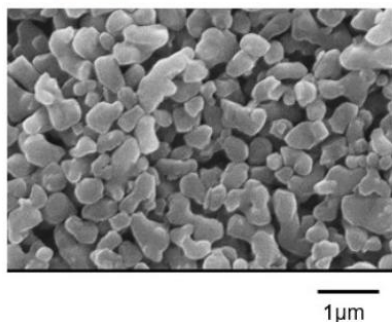
Sintering Properties



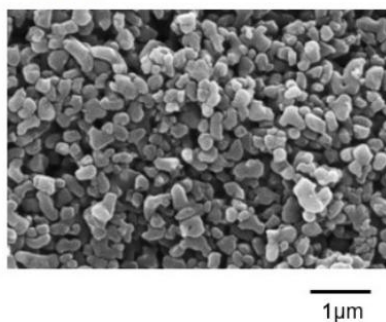
AKP-3000



AKP-20



AKP-30



AKP-50

