



**PÓS-GRADUAÇÃO
ENGENHARIA
MECÂNICA**

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

CAMPUS DE BAURU

FACULDADE DE ENGENHARIA DE BAURU

CRISTIAN GUILHERME BARBOSA PEREIRA

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

Bauru

2019

CRISTIAN GUILHERME BARBOSA PEREIRA

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

Dissertação 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 Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Cesar Renato Foschini

Bauru

2019

P436f Pereira, Cristian Guilherme Barbosa
Fabricação e caracterização mecânica da alumina reforçada
com grafeno / Cristian Guilherme Barbosa Pereira. -- Bauru,
2019
72 p. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista
(Unesp), Faculdade de Engenharia, Bauru
Orientador: Cesar Renato Foschini

1. Alumina pura. 2. Grafeno multicamadas. 3. Propriedades
mecânicas. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da
Faculdade de Engenharia, Bauru. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

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

Aos 13 dias do mês de dezembro do ano de 2019, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro da Seção Técnica de Pós-graduação da FEB, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. CESAR RENATO FOSCHINI - Orientador(a) do(a) Departamento de Engenharia Mecânica / Faculdade de Engenharia de Bauru - UNESP, Prof. Dr. CARLOS ALBERTO FORTULAN do(a) Departamento de Engenharia Mecânica / Universidade de São Paulo/São Carlos, Prof. Dr. EDUARDO CARLOS BIANCHI do(a) Departamento de Engenharia Mecânica / Faculdade de Engenharia de Bauru - UNESP, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de CRISTIAN GUILHERME BARBOSA PEREIRA, intitulada **FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DA ALUMINA REFORÇADA COM GRAFENO**. Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. CESAR RENATO FOSCHINI

Prof. Dr. CARLOS ALBERTO FORTULAN

Prof. Dr. EDUARDO CARLOS BIANCHI

AGRADECIMENTOS

À Deus, por mostrar o caminho e dar 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 amor, incentivo e ensinamentos, alicerce da minha vida.

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

Ao meu tio, Emerson Marcos Otuka Barbosa (in memoriam), aos meus avós, Conceição Aparecida Pereira (in memoriam) e Salustiano Pereira (in memoriam) por todo o amor, alegria e carinho.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Cesar Renato Foschini, por sua confiança, amizade, orientação e todo conhecimento e sabedoria transmitido.

Aos meus amigos que fiz durante o Mestrado, Anne Alcântara, Eduardo Estambasse, Felipe Dias, José Claudio, Luana Martins, Lucas Pereira, Marcos Gonçalves, Mauri Pedroso, Renan Fragelli, Rubens Roberto, Samuel José, Vicente Gerlin e Vincent Wong, pelas contribuições à minha pesquisa e por fazer parte desta caminhada.

Ao Prof. Dr. Carlos Alberto Fortulan e ao técnico de laboratório Luiz Adalberto Penazzi, por todo o auxílio e conhecimento transmitido.

Ao Prof. Dr. Rogério Valentin Gelamo, por todo auxílio e conhecimento transmitido durante à pesquisa.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudos concedida.

“Se, a princípio, a ideia não é absurda, então não há esperança para ela”.

(Albert Einstein).

Resumo

Os avanços na área da tecnologia e ciência dos materiais têm possibilitado grande evolução e contribuição para o desenvolvimento de materiais cerâmicos. Pesquisas associadas a esse tipo de material estão cada vez mais difundidas por apresentar características como: alta dureza, biocompatibilidade, estabilidade térmica, inércia química e resistência à corrosão. Entretanto, seu uso acaba sendo limitado por sua fragilidade. A utilização dos alótropos de carbono (grafeno, nanotubos e fulerenos) como material de reforço nas cerâmicas, têm sido muito estudados, no entanto, o desempenho desses alótropos está restrito a condições específicas de mistura e sinterização. Esta pesquisa trata da fabricação e caracterização mecânica do compósito Al_2O_3 -MLG. Partindo de um pó cerâmico de Al_2O_3 e adicionando diferentes concentrações, 0,5%; 0,75%; 1,0% e 1,25%, em peso de MLG em sua matriz, corpos de prova foram fabricados através da mistura em meio úmido dos pós, secagem da mistura, compactação dos pós secos e posterior sinterização com atmosfera redutora. As amostras obtidas pelo método proposto foram submetidas a caracterização física, microestrutural e mecânica, sendo comparadas diretamente a amostra contendo apenas Al_2O_3 . Foi verificado que a sinterização com atmosfera redutora, preservou a estrutura do MLG em matriz de Al_2O_3 . A análise dos resultados indicou que a utilização de concentrações menores que 1,0% em peso de MLG, proporcionou a fabricação de compósitos com maior dispersão e menor formação de aglomerados. Os valores para limite de resistência à flexão do compósito Al_2O_3 -MLG, apresentam similaridade quando comparados a Al_2O_3 nas concentrações de até 0,75%. Já, os valores de microdureza e tenacidade à fratura apresentam aumento de 75% e 45% para concentrações de 0,75% em peso de MLG. A utilização do MLG como material de reforço e os meios de mistura e sinterização, possibilitaram a fabricação de compósitos Al_2O_3 -MLG com boas propriedades mecânicas.

Palavras-chave: Alumina pura. Grafeno multicamadas. Propriedades mecânicas.

Abstract

Advances in the area of technology and materials science have enabled major evolution and contribution to the development of ceramic materials. Research associated with this type of material is becoming more widespread due to characteristics such as: high hardness, biocompatibility, thermal stability, chemical inertia and corrosion resistance. However, its use ends up being limited by its fragility. The use of carbon allotropes (graphene, nanotubes and fullerenes) as reinforcement material in ceramics has been widely studied, however, the performance of these allotropes is restricted to specific mixing and sintering conditions. This research is about the fabrication and mechanical characterization of the Al_2O_3 -MLG composite. Starting from an Al_2O_3 ceramic powder and adding different concentrations, 0,50%; 0,75%; 1,0% and 1,25% by weight of MLG in their matrix, samples were fabricated by wet powder mixing, drying of the mixture, dry powder compaction and subsequent sintering with reducing atmosphere. The samples obtained by the proposed method were subjected to physical, microstructural and mechanical characterization, being directly compared to the sample containing only Al_2O_3 . It was verified that the sintering with reducing atmosphere preserved the structure of the MLG in Al_2O_3 matrix. The analysis of the results indicated that the use of concentrations lower than 1.0% by weight of MLG, allowed the fabrication of composites with greater dispersion and less formation of agglomerates. The flexure strength limit values of the Al_2O_3 -MLG composite are similar when compared to Al_2O_3 at concentrations up to 0.75%. Microhardness and fracture toughness values increased by 75% and 45% for concentrations of 0.75% by weight of MLG. The use of MLG as reinforcement material, mixing and sintering media made it possible to manufacture Al_2O_3 -MLG composites with good mechanical properties.

Keywords: Pure alumina. Multilayer graphene. Mechanical properties.

Lista de Figuras

Figura 1 – Estrutura Cristalina da Alumina	20
Figura 2 – Etapas da prensagem uniaxial.	23
Figura 3 – Gradiente de densidade.	24
Figura 4 – Processo de sinterização com atmosfera redutora	27
Figura 5 – Utilização do grafeno.....	29
Figura 6 – Efeito do grafeno reforçado na propagação de trinca para composição de: a) $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1 \text{ vol\% Gn}$, b) e c) $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1 \text{ vol\% Gn-Ni-P}$	34
Figura 7 – dispersão do grafeno em matriz cerâmica: a) Al_2O_3 pura, b) e c) Al_2O_3 - grafeno.	35
Figura 8 – Efeito 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%).....	36
Figura 9 – Fluxograma do processo de fabricação e caracterização dos corpos de prova do material compósito Al_2O_3 -MLG.....	40
Figura 10 – Dispersão do MLG.	41
Figura 11 – Processo de utilização do moinho de bolas para mistura do compósito Al_2O_3 -MLG.....	43
Figura 12 – Processo de secagem do compósito.....	44
Figura 13 – Processo de compactação dos corpos de prova por prensagem uniaxial.	45
Figura 14 – Processo de preparação das amostras para prensagem isostática.	46
Figura 15 – Processo de compactação dos corpos de prova por prensagem isostática.	47
Figura 16 – Preparo das amostras para sinterização.....	48
Figura 17 – Curva de sinterização das amostras.	48
Figura 18 – Sistema para ensaio de flexão 3 pontos.	51
Figura 19 – Valores de retração linear para amostras Al_2O_3 pura e Al_2O_3 -MLG.	54
Figura 20 – Valores de densidade relativa para amostras Al_2O_3 pura e Al_2O_3 -MLG.	55
Figura 21 – Valores médios de limite de resistência à flexão para amostras Al_2O_3 pura e Al_2O_3 -MLG.....	57
Figura 22 – Valores de Microdureza Vickers para amostras Al_2O_3 pura e Al_2O_3 -MLG.	59

Figura 23 – Valores para tenacidade à fratura das amostras de Al_2O_3 e Al_2O_3 -MLG.	61
Figura 24 – Al_2O_3 sem adição de MLG.....	63
Figura 25 – Análise do compósito Al_2O_3 -MLG.....	64
Figura 26 – Partícula de MLG entre o contorno de grão.	65

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Propriedades Mecânicas da Alumina 99,5%.	21
Tabela 2 – Propriedades dos materiais.....	27
Tabela 3 – Propriedades mecânicas do compósito alumina-grafeno	38
Tabela 4 – Concentração dos elementos contidos na Alumina.....	39
Tabela 5 – Valores para comprimento e retração linear para Al_2O_3 pura e Al_2O_3 -MLG.	53
Tabela 6 – Dados das amostras.....	54
Tabela 7 – Valores médios de tensão limite de resistência à flexão para amostras Al_2O_3 pura e Al_2O_3 -MLG.	56
Tabela 8 – Valores de Microdureza Vickers para amostras Al_2O_3 pura e Al_2O_3 -MLG.	58
Tabela 9 – Valores para comprimento de trinca e tenacidade à fratura para Al_2O_3 pura e Al_2O_3 -MLG.....	61

Lista de Abreviaturas e Siglas

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Al ₂ O ₃ -MLG	Alumina reforçada com grafeno multicamadas
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
EESC	Escola de Engenharia de São Carlos
FEB	Faculdade de Engenharia de Bauru
FS	<i>Flash sintering</i>
HFIHS	<i>High-frequency induction heat sintering</i>
LTC	Laboratório de Tribologia e Compósitos
SPS	<i>Spark plasma sintering</i>
USP	Universidade de São Paulo

Lista de símbolos

Al_2O_3	Óxido de alumínio
B_4C	Carbeto de boro
B_2O_3	Óxido de boro
CaO	Óxido de cálcio
CO	Monóxido de carbono
CO_2	Dióxido de carbono
Cr	Cromo
Cu	Cobre
D_{AP}	Densidade aparente
DT	Densidade relativa
E	Módulo de elasticidade
E_f	Módulo de elasticidade em flexão
F	Carga de fratura
Fe_2O_3	Óxido de Ferro
Gn	Nanoplaca de grafeno
HV	Dureza vickers
K_{IC}	Tenacidade à fratura
L	Comprimento da amostra após sinterização
L_0	Comprimento da amostra antes da sinterização
L_a	Distância entre apoios
MgO	Óxido de magnésio
MLG	Grafeno multicamadas
Na_2O	Óxido de sódio
Ni	Níquel
OG	Óxido de grafeno
OGR	Óxido de grafeno reduzido
P	Fósforo
SiC	Carbeto de silício

SiO_2	Óxido de silício
Ti	Titânio
TiC	Carbeto de titânio
W	Tungstênio
WC	Carboneto de tungstênio
ρ	Densidade
σ_f	Resistência à flexão
b	Largura do corpo de prova
c	Metade do comprimento de trinca
h	Espessura do corpo de prova
m_l	Massa da amostra imersa
m_s	Massa da amostra seca
m_u	Massa da amostra úmida
v	Máximo deslocamento da barra

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS.....	18
2.1 OBJETIVO GERAL	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1 MATERIAIS CERÂMICOS.....	19
3.2 ALUMINA	20
3.3 FABRICAÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS.....	22
3.3.1 Compactação.....	22
3.3.2 Prensagem uniaxial	22
3.3.3 Prensagem isostática.....	23
3.4 SINTERIZAÇÃO.....	24
3.4.1 Técnicas avançadas de sinterização para compósitos alumina-grafeno ...	25
3.4.2 High-frequency induction heat sintering.....	25
3.4.3 Spark plasma sintering	25
3.4.4 Flash sintering.....	26
3.4.5 Sinterização com atmosfera redutora	26
3.5 GRAFENO.....	27
3.6 MEIOS DE OBTENÇÃO DO GRAFENO	29
3.6.1 Esfoliação mecânica	29
3.6.2 Deposição química a vapor	30
3.6.3 Síntese orgânica.....	30
3.6.4 Esfoliação química do grafeno.....	30
3.7 COMPÓSITOS.....	30
4 METODOLOGIA	39
4.1 FABRICAÇÃO DO COMPÓSITO Al_2O_3 -MLG.....	41
4.1.1 Alumina.....	41
4.1.2 Suspensão do MLG	41
4.1.3 Processo de mistura do compósito Al_2O_3 -MLG	42
4.1.4 Processo de secagem do compósito Al_2O_3 -MLG.....	43
4.1.5 Processo de compactação dos corpos de prova por prensagem uniaxial ..	44

4.1.6 Processo de inserção das amostras em invólucros de borracha.....	45
4.1.7 Processo de compactação dos corpos de prova por prensagem isostática	46
4.1.8 Processo de sinterização das amostras.	47
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO Al_2O_3 -MLG	49
4.2.1 Densidade aparente.....	49
4.2.2 Retração Linear	49
4.2.4 Ensaio de flexão 3 pontos.....	50
4.2.5 Tenacidade à fratura.....	51
4.2.6 Microscopia eletrônica de varredura	52
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
5.1 RETRAÇÃO LINEAR.....	53
5.2 DENSIDADE	54
5.3 RESISTÊNCIA A FLEXÃO	56
5.4 MICRODUREZA.....	58
5.5 TENACIDADE À FRATURA.....	60
5.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	62
6 CONCLUSÕES	66
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	67
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68

1 INTRODUÇÃO

A utilização da alumina (Al_2O_3), em componentes de precisão como peças para a indústria médica, química, mecânica e aeroespacial apresenta grande potencial, devido à sua elevada resistência à abrasão, alta dureza, alta temperatura de fusão, elevada estabilidade química, alta resistividade elétrica e térmica. Apesar de todas as qualidades, a baixa tenacidade do material traz características de fragilidade, limitando sua aplicação (Cygan et al., 2017; Ahmad, Yazdani, e Zhu, 2015).

Desde a sua descoberta, os alótropos do carbono como o grafeno tem atraído grande atenção devido as suas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas excepcionais (PORWAL et al., 2013). O grafeno é formado por átomos de carbono dispostos em um padrão hexagonal, podendo variar seu número de camadas dependendo do seu modo de obtenção (ESMAEILI e ENTEZARI, 2014). A utilização do grafeno como material de reforço, pode atuar como precursor na sintetização de compósitos de matriz metálica, polimérica e cerâmica (Chu et al., 2018; Papageorgiou, Kinloch e Young, 2017).

Apesar da produção de compósitos reforçados com grafeno não ser de fácil obtenção, seja por sua dispersão, processo de mistura ou sinterização, pode representar um dos desenvolvimentos tecnológicos mais promissores em perspectivas futuras. A melhoria nas propriedades é a principal vertente para geração de novos materiais multifuncionais e com alto desempenho (WU et al., 2017).

Estudos voltados para utilização de grafeno como reforço de material cerâmico mostram que pequenas quantidades influenciam de maneira significativa em suas propriedades mecânicas. Porwal et al. (2013) utilizaram diferentes concentrações (0,2%; 0,5%; 0,8%; 2%; 5%) e obtiveram resultados promissores nos compósitos contendo 0,5% e 0,8% em volume de grafeno. A tenacidade a fratura aumentou cerca de 40% com a adição de 0,8%. A melhora nas propriedades mecânicas do compósito tem relação direta com a ancoragem do grafeno entre os grãos de alumina e o aparecimento de mecanismos como a deflexão, retardamento e ponteamto de trinca (MARKANDAN, CHIN e TAN, 2017).

Em pesquisa semelhante, Johnson et al. (2015) ressaltaram que matrizes cerâmicas com alta qualidade da dispersão do grafeno podem influenciar significativamente as propriedades do compósito. Na pior das hipóteses, um

compósito cerâmico com boa densificação e dispersão pode evitar a aglomeração e danos em sua estrutura.

Embora a literatura mostre que técnicas voltadas para mistura ultrassônica e sinterização por plasma (Spark Plasma Sintering – SPS) funcione, rotas de preparo convencionais ainda são as mais utilizadas, por se tratar de um processo mais simples e que pode ser reproduzido com mais facilidade (MARKANDAN, CHIN e TAN, 2017; NASIMUL ALAM et al., 2017; PORWAL et al., 2013). Neste contexto, este trabalho visa à concepção, sintetização e avaliação do compósito alumina-grafeno. Para tal finalidade, foram avaliadas as variações das propriedades mecânicas de compósitos a base de alumina com diferentes quantidades (0,50%; 0,75%; 1,0% e 1,25%) em peso de grafeno multicamadas. Os estudos desenvolvidos neste trabalho tiveram o intuito de avaliar as melhores possibilidades para obtenção de um compósito com características superiores, quando comparados a alumina sem reforço.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo a fabricação de um compósito com adição de diferentes concentrações de grafeno multicamadas em uma matriz cerâmica de alumina com o intuito de analisar as influencias nas propriedades mecânicas.

2.2 Objetivos específicos

- Confecção de amostras de alumina-grafeno.
- Avaliação e comparação das propriedades físicas do compósito.
- Avaliação das propriedades mecânicas do compósito.
- Avaliação da microestrutura e mecanismos de fortalecimento.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, serão apresentados as características e propriedades de materiais cerâmicos, processos de fabricação, problemas relacionados a fragilidade e como a utilização do grafeno pode influenciar na resistência mecânica da alumina.

3.1 Materiais Cerâmicos

Comparados aos materiais poliméricos e metálicos, os materiais cerâmicos apresentam algumas características e propriedades mecânicas atrativas para utilização em determinadas aplicações. Esses materiais são considerados não metálicos e inorgânicos, seus átomos são unidos por ligações iônicas, ligações iônicas coadjuvadas por ligações covalentes ou completamente covalentes (VAN VLACK, 1970).

Os materiais cerâmicos podem ser divididos em cerâmicas tradicionais e cerâmicas avançadas (alta tecnologia), cerâmicas tradicionais são materiais com processamento e extração direto de fontes naturais e suas principais matérias-primas básicas são: argila, feldspato e a sílica. As cerâmicas avançadas são materiais obtidos através de um processo sintético com alto controle de suas fases de processamento, afim de obter um material com microestrutura controlada e propriedades específicas (ASHBY, 2005).

Em um contexto geral, os materiais cerâmicos podem ser considerados bons isolantes elétricos e térmicos, apresentam boa resistência à abrasão, alta dureza, estabilidade química e alta temperatura de fusão. Apesar de todas as qualidades encontradas nos materiais cerâmicos, a baixa tenacidade do material trás características de fragilidade, limitando sua utilização em determinados casos (CALLISTER e RETHWISCH, 2012).

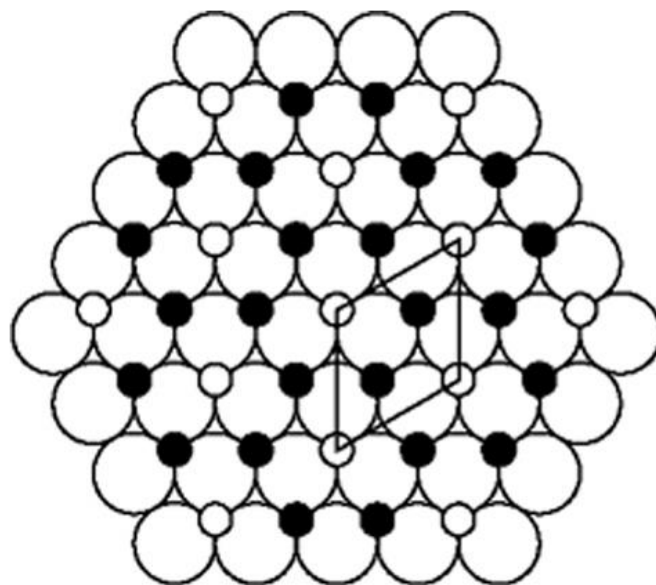
Devido à ausência de mobilidade das discordâncias na microestrutura, os materiais cerâmicos não exibem escoamento, algumas irregularidades como cantos vivos, contornos de grãos, poros dentre outros, produzem concentração de tensões que podem ocasionar a ruptura do corpo cerâmico. Essas irregularidades estão relacionadas diretamente ao fato de não ocorrer deformação plástica, após o início de uma trinca, a sua propagação é iminente, podendo chegar a uma falha catastrófica (CALLISTER e RETHWISCH, 2012; ANGLADA, 2017).

3.2 Alumina

A alumina ou óxido de alumínio (Al_2O_3) tem sido utilizado desde 1970 como material para fabricação de dispositivos médicos (próteses e equipamentos cirúrgicos). Associado ao ambiente in vivo é considerado um material com extrema resistência a corrosão, inerte quimicamente e biocompatível com o tecido humano, favorecendo sua função e permanência por muitos anos (CHRISTEL, 1992).

Obtida pelo processo Bayer, a alumina dispõe de muitas fases cristalinas dependendo das condições de tratamento térmico. O corundum ou α -alumina é a forma mais estável termodinamicamente trazendo grandes vantagens na sua utilização como biomaterial. Possui uma estrutura romboédrica ($a = 4.758 \text{ \AA}$ e $c = 12.991 \text{ \AA}$), sua estrutura pode ser vista como um conjunto hexagonal de átomos de oxigênio com 2/3 dos sítios octaédricos ocupados por íons Al^{3+} , cada íon é ligado a seis átomos de oxigênio em um octaedro distorcido como mostrado na Figura 1. A distorção se deve a repulsão entre íons Al^{3+} nos octaedros com faces compartilhadas, o empacotamento gerado pela proximidade dos átomos de alumínio e oxigênio na estrutura cristalina promove boas propriedades mecânicas e térmicas (POPAT e DESAI, 2013).

Figura 1 – Estrutura Cristalina da Alumina



(○: alumínio ; ●: oxigênio).

Adaptado de: Popat; Desai, 2013.

A tabela 1 apresenta algumas características da Al_2O_3 99,5% obtida por Popat e Desai, 2013. O material cerâmico possui alta densidade (densidade de $3,97 \text{ g/cm}^3$), quimicamente inerte, extremamente dura e apresenta boa resistência a corrosão. As propriedades mecânicas da alumina como: resistência à fadiga e resistência à fratura dependem diretamente da pureza, porosidade e tamanho de partícula, além de possuir uma alta molhabilidade superficial, resultando em um baixo coeficiente de atrito em ambiente úmido (POPAT e DESAI, 2013; ACCHAR, CAIRO e CHIBERIO, 2019).

Tabela 1 – Propriedades Mecânicas da Alumina 99,5%.

Densidade	$3,97 \text{ g/cm}^3$
Resistência à flexão	345 MPa
Módulo elástico	300 GPa
Módulo de cisalhamento	124 GPa
Resistência à compressão	2100 MPa
Microdureza	16 GPa
Tenacidade à fratura	$3,5 \text{ MPa.m}^{1/2}$

Adaptado de: Popat e Desai, 2013.

Devido as suas propriedades mecânicas, a alumina pode ser utilizada para fabricação de fibras cerâmicas, refratários, abrasivos para polimentos, lâmpadas de vapor de sódio, além da utilização em setores aeroespaciais, indústria nuclear, indústria química e também para fabricação de próteses e peças para implante ósseos e dentários (AHMAD, YAZDANI e ZHU, 2015).

A alumina tornou-se um material de extrema importância para utilização em superfícies de desgaste, devido a sua excelente resistência ao desgaste e capacidade de criar superfícies lisas e polidas. O material tem uma grande demanda na fabricação de cabeças femorais para implantes de substituição de anca e placas de desgaste em implantes de joelho, os implantes de articulações, dependem diretamente de alguns fatores: o comportamento de desgaste, atrito dos materiais e a confiabilidade da ancoragem do implante no tecido natural (POPAT e DESAI, 2013; ACCHAR, CAIRO e CHIBERIO, 2019).

3.3 Fabricação de materiais cerâmicos

A produção de materiais cerâmicos tem início na preparação da matéria-prima. Nesta etapa é realizada a dosagem dos materiais precursores e aditivos para obtenção do pó cerâmico. Posteriormente, são utilizados processos de colagem, prensagem ou extrusão para dar forma às peças cerâmicas. Após a formação da peça, a etapa de queima, também denominada sinterização dão aos materiais cerâmicos suas propriedades mecânicas. Em alguns casos, a queima não é o último processo empregado a cerâmica, alguns materiais necessitam de um processamento adicional. O acabamento é uma etapa adicional utilizada para atender características que não são obtidas durante os processos anteriores. Nesta etapa, pode-se incluir o polimento, corte, furação, usinagem e retificação (MELO et al., 2018; NIESZ, 1996).

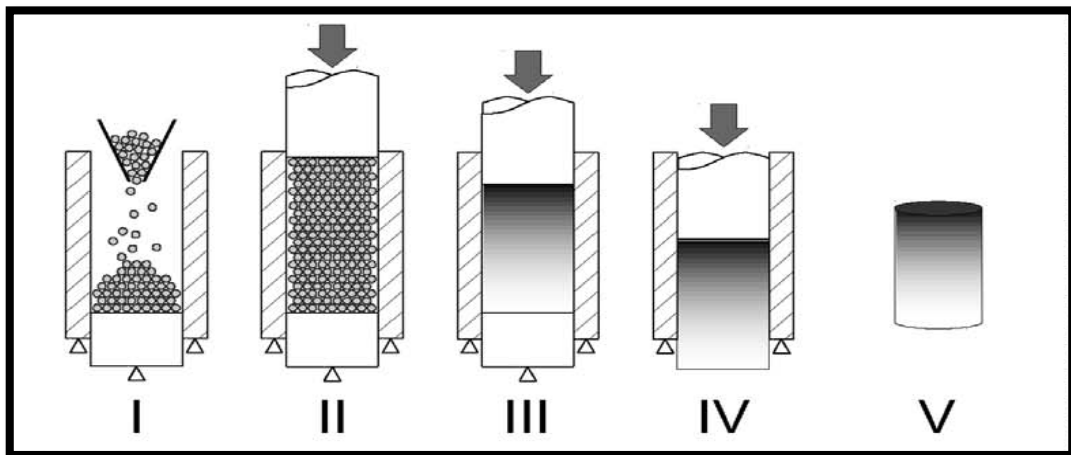
3.3.1 Compactação

Para obtenção de peças cerâmicas a verde, são utilizados processos de aplicação de carga que proporcionam a compactação do pó e aditivos poliméricos com funções de aglutinante, plastificante, lubrificante e dispersante que promovem maior controle na uniformidade do compactado. Uma das características da compactação é a possibilidade de conferir certa resistência mecânica ao pó. (MELO et al., 2018).

3.3.2 Prensagem uniaxial

Na compactação, as dimensões finais podem ser pré-estabelecidas por prensagem uniaxial de simples ou dupla ação, dando possibilidade de produzir peças com geometrias simples e complexas. O processo tem início na alimentação do pó, passa pela aplicação de carga, e acaba na ejeção do compactado, como mostra a Figura 2 (MELO et al., 2018; NIESZ, 1996; REED, 1995).

Figura 2 – Etapas da prensagem uniaxial.

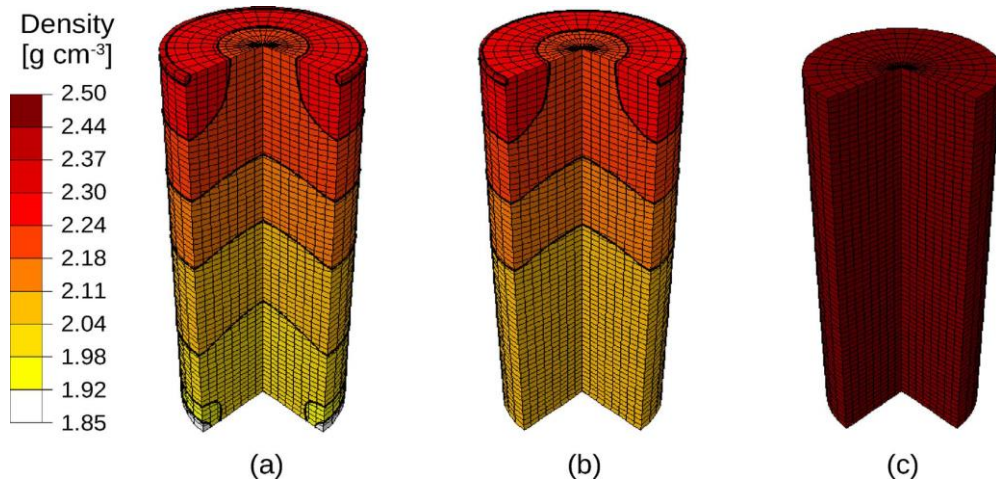


Adaptado de: Melo et al., 2018.

3.3.3 Prensagem isostática

A prensagem isostática consiste na aplicação de pressão hidrostática uniforme, promovendo maior uniformidade na compactação do material. O compactado com maior qualidade, influencia diretamente na coordenação entre as partículas, resultando na redução do tamanho dos poros e maior densidade da peça a verde. Em sua pesquisa Melo et al., 2018, através de um procedimento experimental validou modelos numéricos que simulam o gradiente de densidade. A Figura 3 apresenta o comportamento do gradiente de densidade na amostra em verde após compactação, as amostras foram primeiramente compactadas uniaxialmente e posteriormente, compactadas pelo método isostático duas vezes. Após a primeira prensagem isostática, os autores observaram que, a aplicação de carga não foi o suficiente para obtenção de uma amostra com baixo gradiente de densidade. Entretanto, na segunda prensagem isostática, a utilização de 200 MPa demonstrou maior eficácia, visto que, a carga foi suficiente para obtenção de uma amostra com distribuição homogênea da densidade. Tal modelo, permite uma análise sobre a influência da aplicação de carga na compressão do pó (NIESZ, 1996; REED, 1995).

Figura 3 – Gradiente de densidade.



Prensagem: a) uniaxial, b) isostática 25 MPa, c) isostática 200 MPa.

Adaptado de: Melo et al., 2018.

3.4 Sinterização

O processo de sinterização é de vital importância para o sucesso de vários produtos de engenharia que utilizam a cerâmica como material de partida. A sinterização é considerada um processamento para unir partículas em uma estrutura coerente, prevalentemente sólida, que ocorre por meio de transporte de massa, frequentemente em escala atômica. Essa ligação promove um aumento na resistência e um estado de menor energia do sistema (BIESUZ e SGLAVO, 2019).

Os estágios da sinterização representam a transformação de um pó compacto fraco em um objeto forte. O estágio inicial começa no momento em que o aquecimento permite mobilidade atômica significativa, promovendo o crescimento de um “pescoço” entre os contatos de partículas. Esse crescimento ocorre simultaneamente em vários locais, os pescoços se fundem, dando início ao crescimento dos grãos (BIESUZ e SGLAVO, 2019; GERMAN, 2014).

Em seu estágio intermediário, a sinterização provoca maior efetividade do crescimento de grão. Coble (1961) foi o primeiro a realizar estudos sobre a fase intermediária de sinterização e propôs que a estrutura consiste de poros arredondados que ocupam as bordas dos grãos. A forma com que o grão progride, é diretamente relacionada à tetradecaedros regulares de tamanho uniforme. Na medida em que a área limite do grão sólido aumenta, o tamanho de grão médio aumenta progressivamente, excedendo o tamanho inicial de partícula. Esse mecanismo faz

com que a quantidade de poros diminua. O crescimento de grãos acelera à medida em que os poros são eliminados, promovendo maior desenvolvimento das propriedades nesse estágio (GERMAN, 2014).

No estágio final, a geometria dos poros varia de acordo com a sua localização, isto é, poros no interior dos grãos, tem maior propensão para forma esférica, já os poros nas arestas e faces dos grãos encaminham-se ao formato lenticular, enquanto que os poros encontrados nos cantos de grãos, tendem a forma de tetraedros arredondados. A nucleação do grão e a densificação no processo de sinterização, influenciam diretamente a microestrutura e as propriedades mecânicas do material (GERMAN, 2014).

3.4.1 Técnicas avançadas de sinterização para compósitos alumina-grafeno

Um dos principais pontos abordados por Markandan, Chin e Tan (2017) é a complexidade em manter o grafeno em altas temperaturas. A partir de 600 °C surgem instabilidades térmicas fazendo com que o material se deteriore. Para minimizar este efeito, foi proposto a utilização do Spark plasma sintering (SPS) dentre outras possíveis alternativas como o High-frequency induction heat sintering (HFIHS) e o Flash sintering (FS). Durante o processo de sinterização com técnicas avançadas, os autores encontraram densidades semelhantes ou mesmo superiores ao processo convencional.

3.4.2 High-frequency induction heat sintering

O HFIHS é uma técnica de sinterização que utiliza uma rápida transferência de calor por efeito Joule, podendo atingir densidades semelhantes às densidades teóricas dos materiais. A técnica consiste em uma sinterização em curto período de tempo, através da aplicação simultânea de corrente elétrica e alta pressão, inibindo o crescimento de grãos em materiais compósitos (ABDELRAZEK e ALMAJID, 2012).

Em seus estudos Ahmad et al. (2015) utilizaram o (HFIHS) como técnica alternativa a sinterização convencional. Segundo os autores, a utilização da técnica proporciona a conservação e maior segurança aos nanomateriais.

3.4.3 Spark plasma sintering

A SPS surgiu como alternativa aos métodos tradicionais de sinterização. O processo permite a utilização de temperaturas relativamente mais baixas e tempo de sinterização bem menores, quando comparados ao processo convencional,

influenciando diretamente na densificação do material, com pequeno crescimento de grão. O princípio de funcionamento do SPS é através da temperatura, pressão e corrente elétrica. A corrente elétrica é aplicada diretamente sobre o molde e a peça, isso faz com que a temperatura se eleve em poucos segundos. Ao mesmo tempo, é aplicado pressão na amostra, desta forma, torna-se possível a obtenção de amostras com alta densidade em alguns minutos com menor tamanho de grão (VELMURUGAN et al., 2018).

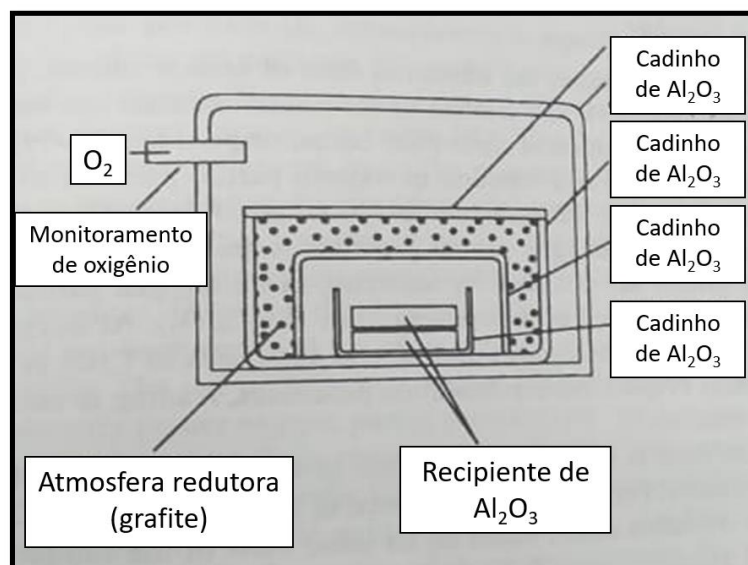
3.4.4 Flash sintering

No processo FS, a consolidação ocorre com uma taxa de densificação extremamente alta, em temperatura de sinterização consideravelmente mais baixa do que a convencional. A sinterização por FS dá-se quando um campo elétrico é aplicado em um corpo de prova através de um par de eletrodos, concomitantemente, ocorre o aquecimento em forno convencional, resultando na sinterização em poucos segundos (BIESUZ e SGLAVO, 2019).

3.4.5 Sinterização com atmosfera redutora

A sinterização com atmosfera redutora é um processo em que o oxigênio não fica em contato direto com o corpo de prova. No método em questão, utiliza-se um recipiente hermético contendo as amostras e um material quimicamente semelhante ou que aguente temperaturas extremamente elevadas. Este método garante que o oxigênio presente, não reaja diretamente com as amostras. Para garantir maior efetividade da técnica, é adicionado uma segunda “camada” recobrindo todo o recipiente hermético. Conforme a temperatura aumenta, e o longo período de tempo da sinterização, o oxigênio reage com as camadas protetoras e não deteriora as amostras. A Figura 4 representa o processo de sinterização com atmosfera redutora (CHEN et al., 2019).

Figura 4 – Processo de sinterização com atmosfera redutora



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.5 Grafeno

O grafeno é composto por átomos de carbono dispostos em um padrão hexagonal, possui aparência semelhante ao formato de uma folha, podendo variar o número de camadas dependendo do seu modo de obtenção Cooper et al. (2012). O grafeno tem atraído grande interesse em pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de novos materiais e principalmente devido à multifuncionalidade e suas propriedades mecânicas únicas, a Tabela 2, apresenta um comparativo direto com outros materiais (DING et al., 2012; PAPAGEORGIOU, KINLOCH e YOUNG, 2017).

Tabela 2 – Propriedades dos materiais.

Materiais	Condutividade térmica	Módulo de elasticidade
Grafeno	5000 W/m.K	1 TPa
Titânio	22 W/m.K	116 GPa
Aço	50 W/m.K	207 GPa
Alumínio	205 W/m.K	69 GPa
Prata	406 W/m.K	76 GPa

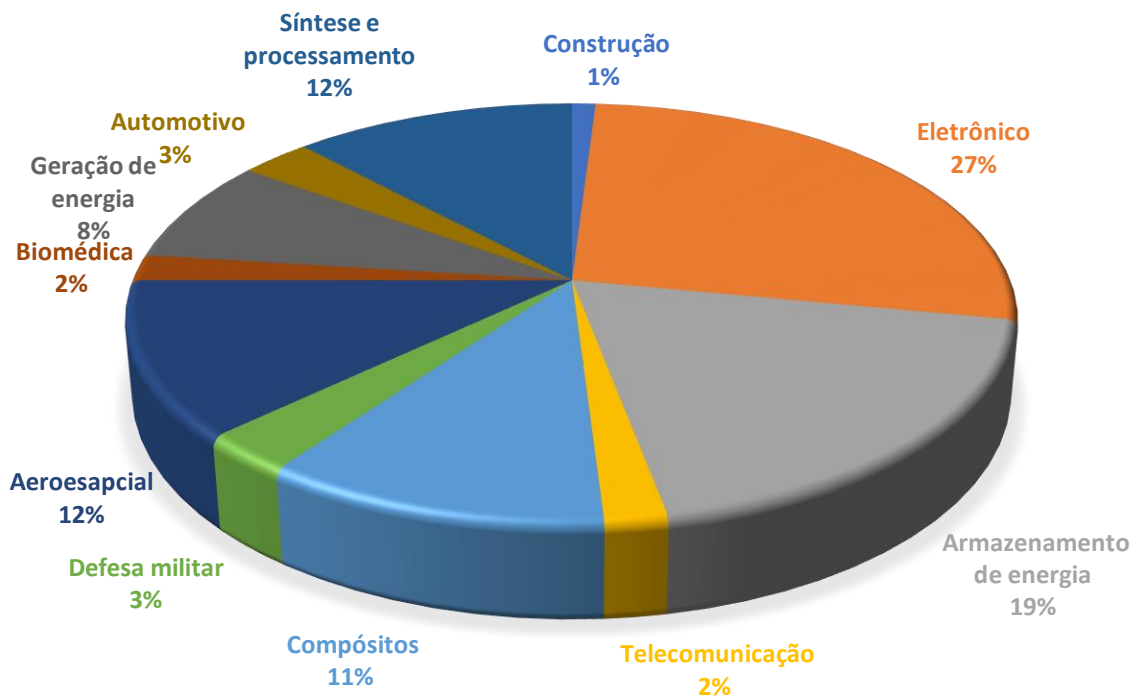
Adaptado de: Sun et al., 2017; Szustas, Tuzun e Karakas, 2019; Shari e Fatemi, 2019; Su e Young, 2019; Heilmann et al., 2017.

Nanoestruturas de carbono atraem diversas áreas de pesquisa, por apresentar grande potencial no desenvolvimento de novas tecnologias. O elemento carbono possui grande versatilidade, sendo considerado a unidade estrutural básica da química orgânica. A condição de formação influencia diretamente na forma alotrópica ao qual o encontramos: grafite, diamante, fullerenos, nanotubos de carbono e grafeno (FOO e GOPINATH, 2017; ESMAEILI e ENTEZARI, 2014).

Em 2004, Geim e Novoselov (2007) conseguiram obter em laboratório uma monocamada plana de átomos de carbono ligados entre si, com formato semelhante a uma estrutura de favo de mel ao qual foi denominado de grafeno. Essa estrutura abriu novas vertentes para nanomateriais constituídos no carbono.

O grafeno associado a outros materiais possibilita a obtenção de compósitos com características únicas, sendo altamente resistente e leve (SHESHMANI e AMINI, 2013; GIUSCA et al., 2015). A Figura 5 mostra a distribuição do grafeno no setor industrial, onde aplicações eletrônicas e o armazenamento de energia ocupam os maiores percentuais. O grande atrativo de se obter ganho nas propriedades mecânicas de diversos materiais através da inserção de grafeno, fez com que o desenvolvimento de pesquisa em compósitos, tivesse um crescimento em potencial (DASARI et al., 2017).

Figura 5 – Utilização do grafeno.



Adaptado: Dasari et al., 2017.

3.6 Meios de obtenção do grafeno

Dentre as várias formas de obtenção do grafeno, destacam-se processos de *top-down* e *bottom-up*. O primeiro método consiste na separação das camadas empilhadas de grafite para a produção de folhas individuais ou empilhamentos menores de grafeno, e o segundo método se baseia na manipulação de moléculas simples de carbono como etanol e metano para sintetizar o grafeno (DASARI et al., 2017).

3.6.1 Esfoliação mecânica

Uma das vantagens de se obter grafeno por esfoliação é por se tratar de um método relativamente simples. Nessa técnica, um pedaço de grafite é esfoliado mecanicamente sobre uma fita adesiva repetidas vezes, até a obtenção do grafeno mono ou multicamadas, a desvantagem desse processo está na irregularidade das folhas de grafeno. O seu tamanho, forma e orientação são afetados, reduzindo a sua aplicação (NOVOSELOV et al., 2004).

3.6.2 Deposição química a vapor

Através desse processo, o grafeno pode ser obtido em larga escala. A técnica consiste na formação de uma película não volátil sólida sobre um substrato, por meio da reação de produtos químicos na fase de vapor (reagentes) que contêm os componentes necessários. Entretanto, o processo afeta frequentemente a integridade e o desempenho do material produzido, aumentando a formação de impurezas e defeitos estruturais (QU et al., 2010).

3.6.3 Síntese orgânica

Síntese orgânica é o método que utiliza moléculas orgânicas com menor grau de complexidade para sintetizar outras moléculas de interesse, podendo ser de uma transformação química de uma etapa, ou em um processo mais complexo. O método permite modificar a solubilização através de cadeias alifáticas. A desvantagem do processo é que o tamanho das folhas produzidas é limitado devido à redução da solubilidade e do aumento de reações indesejadas, além da preservação da dispersão (CAI et al., 2010).

3.6.4 Esfoliação química do grafeno

O grafeno geralmente é preparado pela oxidação de flocos de grafite proporcionando características de hidroflicidade, dispersibilidade e compatibilidade em várias matrizes poliméricas. O grafeno e suas variações podem ser obtidos através de redução química, utilizando agentes redutores ou pela redução térmica. O aquecimento rápido libera moléculas de CO, CO₂ e água, aumentando a pressão interna, isso faz com que as folhas sejam forçadas a se separar (HUMMERS e OFFEMAN, 1958).

3.7 Compósitos

A busca por materiais cerâmicos com características específicas, viabilizou estudos com a utilização de compósitos, suas características e propriedades mecânicas formadas são difíceis de serem encontradas em um único material. A produção de compósitos reforçados com grafeno representa um dos desenvolvimentos tecnológicos mais promissores em perspectivas futuras, a melhoria nas propriedades é a principal vertente para geração de novos materiais multifuncionais e com alto desempenho (CHOUBEY, SUNEETHA e PANDEY, 2018).

Em sua grande maioria, os estudos voltados para materiais reforçados com grafeno, não apresentam melhora das propriedades mecânicas com o aumento em sua quantidade. O motivo que leva a esse tipo de resultado está relacionado diretamente ao aumento de porosidade em virtude do aumento na porcentagem e aglomeração do grafeno. Com a aglomeração do reforço, há uma probabilidade maior de formação de poros entre as partículas de grafeno e a interface da matriz cerâmica. A presença dos poros pode fazer com que a área de contato entre a matriz e o grafeno diminua, proporcionando o início de trincas nas quais as tensões são liberadas de forma inadequada, favorecendo a atenuação dos mecanismos de fortalecimento e endurecimento da matriz cerâmica (MARKANDAN, CHIN e TAN, 2017).

A metalurgia do pó é muito utilizada como rota de preparo dos materiais cerâmicos e também é considerado um dos principais processos para dispersão de materiais nanoparticulados. No processo, o grafeno é suspenso e disperso por ultrassom em etapa preparatória. Posteriormente, é realizada a mistura mecânica através de moinho de bolas cerâmicas (moagem de alta energia), proporcionando maior probabilidade de obtenção de compósitos com boa dispersão. Matrizes cerâmicas com boa dispersão do grafeno podem influenciar significativamente as propriedades do compósito. Na melhor das hipóteses, um compósito cerâmico com boa densificação e dispersão do nanoparticulado, evita a aglomeração e danos em sua estrutura (JOHNSON, DOBSON e COLEMAN, 2015).

Liu et al. (2016) estudaram a interação do grafeno com a alumina e como as rotas de preparo podem alterar significativamente suas propriedades mecânicas. De acordo com os autores, há três fatores primordiais que precisam ser cuidadosamente abordados no processo de fabricação, a fim de garantir todo potencial do grafeno para melhorar as propriedades mecânicas do compósito. São eles, a dispersão homogênea do grafeno para evitar aglomerados causados por forças de van der Waals, densificação dos compósitos, e a permanência da estrutura de carbono durante o processo de sinterização. Esses fatores são fundamentais para garantir a produção de compósitos sinterizados com excelente desempenho.

No trabalho realizado por Kim, Oh e Shon (2015) para fortalecimento da matriz Al_2O_3 , o grafeno foi misturado com Al_2O_3 em um moinho de bolas de alta energia durante 10 horas a 250 rpm. O compósito contendo 1,0% e 3,0% em peso de grafeno foram sinterizados através do HFIHS a pressão de 80 MPa durante 2 minutos. As

amostras atingiram densidades superiores a 99% com aumento nos valores de dureza Vickers de 18,8 GPa para 20,1GPa e aumento de 22% na tenacidade à fratura. De acordo com os autores, os aumentos foram decorrentes ao refinamento dos grãos e ao surgimento de mecanismos de deflexão e ponteamento das trincas.

Resultados semelhantes foram alcançados por Yazdani et al. (2015) com a utilização de vários teores de grafeno associados aos nanotubos de carbono. A condição com teor de 0,50%-0,50% em peso, alcançaram valores de resistência à flexão de 400 MPa, tenacidade à fratura de 5,5 MPa . m^{1/2} e microdureza de 17 GPa. Os autores atribuem tais valores ao refinamento de grãos, mudança de propagação de trinca intergranular para transgranular e ao surgimento de mecanismos de deflexão retardamento e ramificação de trincas.

Kostecki et al. (2016) analisaram os efeitos do reforço de flocos de grafeno na matriz Al₂O₃-ZrO₂ através da sinterização por HP. Os pós foram misturados em moinho planetário por 15 minutos a 250 rpm. O composto contendo 0,02% em massa obteve aumento de 42% na tenacidade à fratura e valores constantes para microdureza e módulo de elasticidade até 0,2% em peso. Entretanto, os valores para tenacidade à fratura diminuíram com o aumento no teor de grafeno. Os autores atribuem essa queda a formação de aglomerados e porosidade na matriz.

Wang et al. (2019) introduziram óxido de grafeno na matriz Al₂O₃ para analisar seu comportamento. Os autores observaram um aumento na resistência à flexão e tenacidade à fratura, respectivamente 388 MPa e 7,75 MPa.m^{1/2} para compósitos contendo 0,50% em peso. Segundo os autores, o aumento é decorrente ao surgimento dos mecanismos de ramificação, ponteamento e retardamento de trinca.

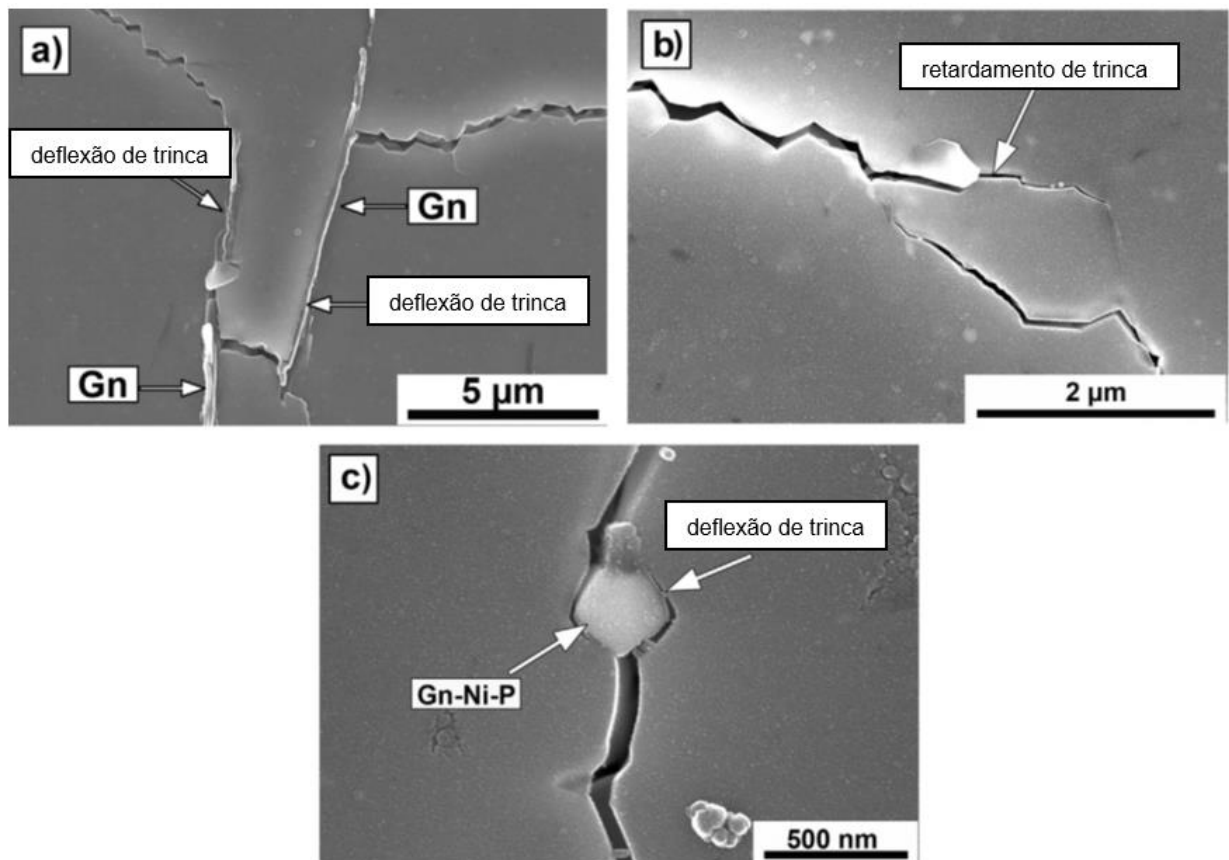
Sun et al. (2017) pesquisaram o efeito do reforço de grafeno em uma matriz formada de Carbetto de Tungstênio (WC), contendo alguns aditivos, com pequenas quantidades de alumina (Al₂O₃) e carboneto de titânio (TiC), que suprimem a formação de W₂C e aumentam a dureza da matriz respectivamente. Ainda assim, a concentração de WC for sempre maior que 84%. Observou-se um ganho de 53,3% na tenacidade à fratura na concentração de 0,1% de grafeno em peso. Para maiores concentrações, os valores de microdureza apresentaram queda.

Os estudos dirigidos por Shin et al. (2018) visaram determinar a influência do nanotubo de carbono (NTC) e do oxido de grafeno (OG) nas propriedades mecânicas

da alumina (Al_2O_3). Os autores conduziram ensaios de dureza, resistência à flexão e tenacidade à fratura em amostras contendo 0,1% a 1,0% em peso de NTC e OG. Ao analisar as mudanças no comportamento mecânico Shin et al. (2018) observaram que NTS foi superior ao OG para resistência à flexão. Entretanto, os valores para dureza e tenacidade à fratura foram maiores para OG. Para os autores, os resultados superiores de resistência à flexão e dureza para OC estão diretamente relacionados com maior densidade e menor formação de aglomerados quando comparados ao NTC.

Wozniak et al. (2016) avaliaram o método de revestimento que permite a obtenção de uma camada metálica na superfície do grafeno. Os autores foram capazes de aumentar o desempenho do reforço, influenciando diretamente nas propriedades mecânicas do material cerâmico. O revestimento de camadas de níquel-fósforo obtido no floco de grafeno foi decorrente da reação de redução química em temperaturas na faixa de (85-90 °C), com solução eletrolítica contendo sais de níquel, agente redutor e compostos estabilizadores. A análise realizada por Wozniak et al. (2016) mostrou um aumento expressivo na tenacidade à fratura do material, por volta de 60%, os pesquisadores atribuíram este efeito ao surgimento de alguns mecanismos que dificultam a propagação de trinca, como indicado na Figura 5, e maior interação entre cerâmica e metal.

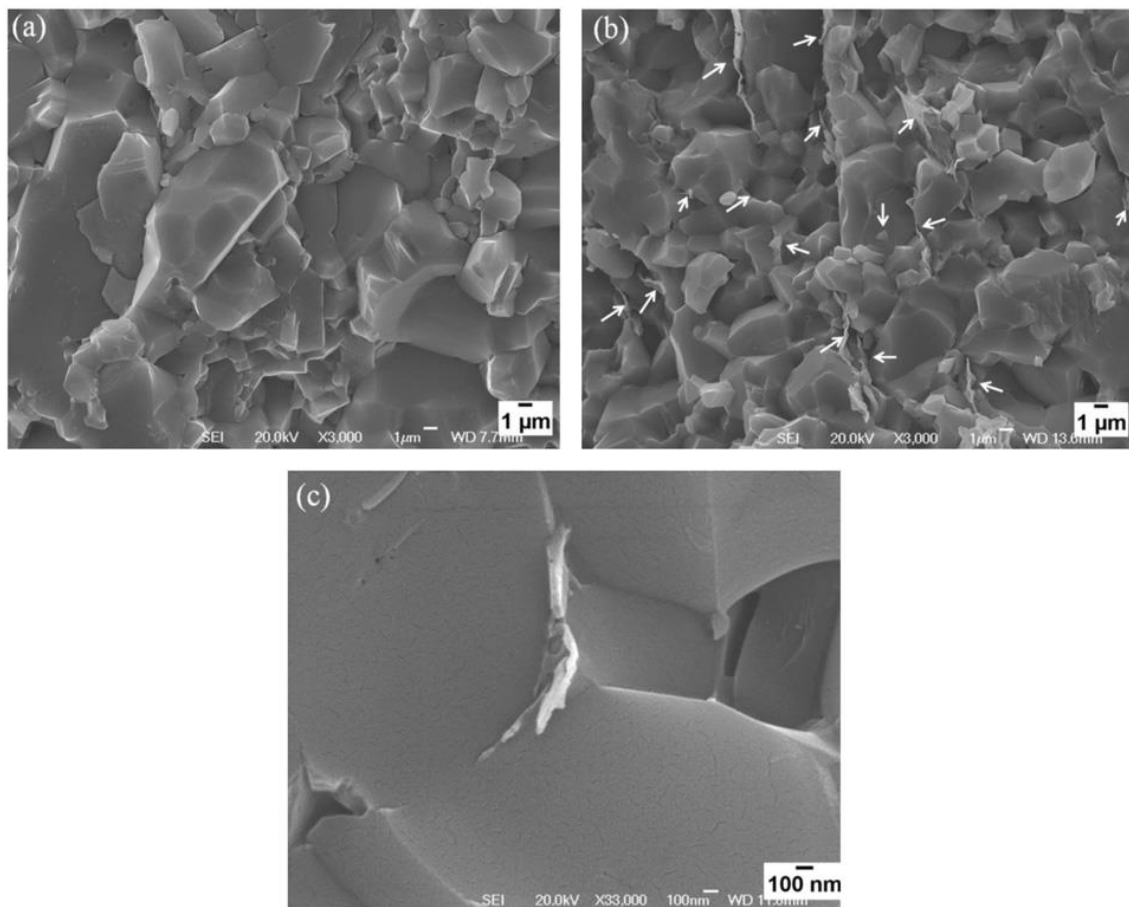
Figura 6 – Efeito do grafeno reforçado na propagação de trinca para composição de: a) $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1 \text{ vol}\% \text{ Gn}$, b) e c) $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1 \text{ vol}\% \text{ Gn-Ni-P}$.



Adaptado de: Wozniak et al., 2016

Cygan et al. (2017) realizaram experimentos com variações entre 0,2% a 2% em peso de grafeno para um possível aumento na tenacidade à fratura da alumina, utilizando SPS. Um dos principais pontos abordados pelos autores é na obtenção de uma boa dispersão do grafeno em matriz cerâmica. A análise dos resultados mostra que os melhores valores encontrados para reforço estão abaixo de 1% em peso. Em estudos semelhantes Liu, Yan e Jiang (2013) mostraram que o uso de quantidades mais baixas de grafeno, possibilita maior dispersão do material. A Figura 6 apresenta a dispersão do grafeno na matriz Al_2O_3 indicadas por setas.

Figura 7 – dispersão do grafeno em matriz cerâmica: a) Al_2O_3 pura, b) e c) Al_2O_3 -grafeno.



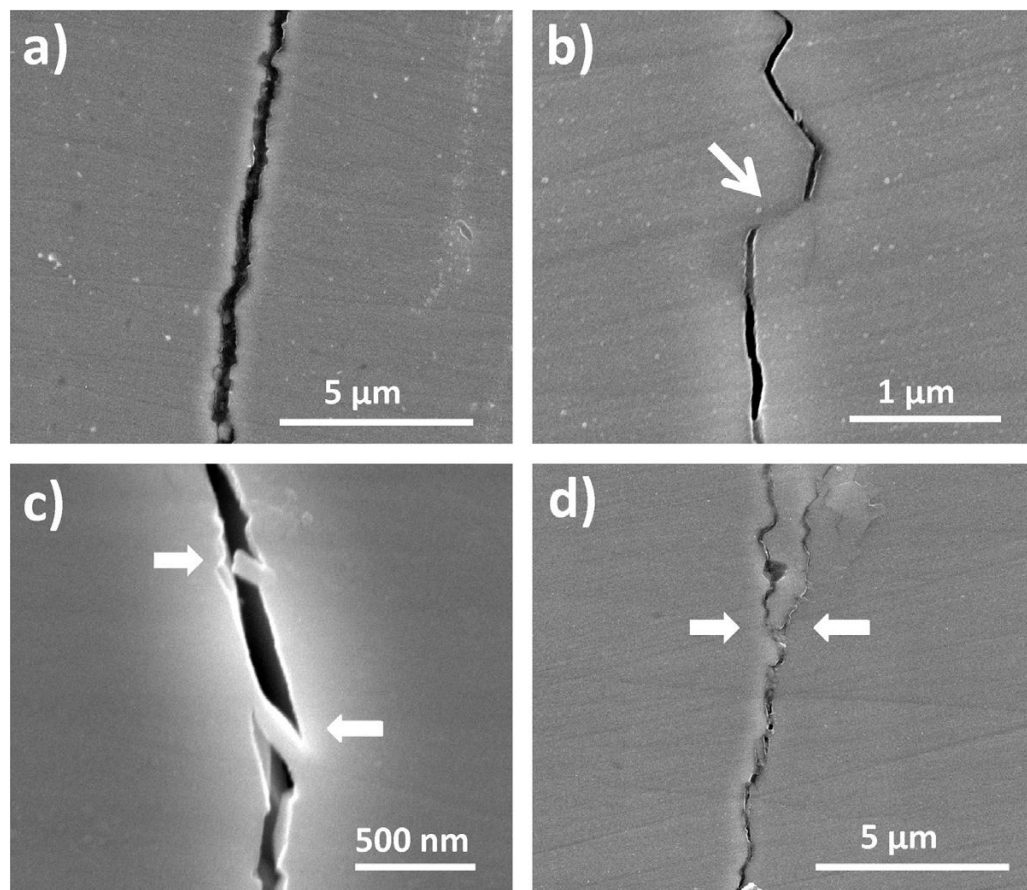
Adaptado de: Liu, Yan e Jiang 2013

Chen et al. (2014) estudaram os efeitos da adição de pequenas quantidades de nanopartículas de grafeno como material de reforço. Os ensaios foram realizados com adição em peso de: 0,1%; 0,2%; 0,5% e 1,0% na matriz alumina. Os autores destacaram um aumento significativo de 43,5% na tenacidade a fratura do compósito. Atribuindo este efeito principalmente a excelente dispersão do material e utilização do SPS.

Porwal et al. (2013) propuseram o uso de grafeno como reforço de matriz cerâmica, utilizando diferentes concentrações (0,2%; 0,5%; 0,8%; 2%; 5%) em volume. Segundo Liu, Yan e Jiang (2013) para condições com menor dispersão de material, decorrente do aumento na quantidade de volume de grafeno, o efeito sobre as propriedades mecânicas do compósito cerâmico se torna inviável. Os experimentos conduzidos por Porwal et al. (2013) com aplicação de SPS, demonstram que concentrações acima de 2% em volume de grafeno no compósito, pode promover

possíveis aglomerações, reduzindo seu módulo elástico. Os melhores resultados foram obtidos nos compósitos contendo 0,5% e 0,8% em volume de grafeno. A resistência à fratura aumentou cerca de 40% com a adição de 0,8%. A melhora nas propriedades mecânicas do compósito tem relação direta com a ancoragem do grafeno entre os grãos de alumina. Como apresentado na figura 7, os principais mecanismos que levaram a esse aumento são decorrentes da deflexão, ponteamento e retardamento de trinca.

Figura 8 – Efeito 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%).



Adaptado de: Porwal et al. 2013.

Chen et al. (2018) e Cui et al.(2018) reforçaram matrizes de $\text{B}_4\text{C}/\text{SiC}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{W},\text{Ti})\text{C}$, respectivamente. O primeiro estudo encontrou um pico nos valores de tenacidade à fratura em concentrações de grafeno de 1,5% em peso, enquanto que o segundo em 0,2%. Os ganhos percentuais foram de aproximadamente 25% e 35%,

respectivamente. A tendência de queda no valor de tenacidade a fratura, assim como na dureza, também foi observada para condições com elevada concentração de grafeno.

Meios de mistura e sinterização, são primordiais para obtenção de compósitos alumina-grafeno com boas propriedades mecânicas. Tendo em vista tal propósito, a tabela 3 apresenta as propriedades mecânicas e os processos de sinterização.

Tabela 3 – Propriedades mecânicas do compósito alumina-grafeno

Referências	Matriz	Reforço %	Sinterização	Densidade relativa %	Dureza (GPa)	Limite de resistência à flexão (MPa)	Tenacidade à fratura (MPa. m ^{1/2})
(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
		0,5% massa de GNS		99,5	18,5	-	5,7
(PORWAL et al., 2013)	Al ₂ O ₃	0	SPS	99,8	22,9	-	2,8
		0,8% volume de G		99,9	21,6	-	3,9
(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
		1,0% massa de OG		99,4	18,5	-	4,5
(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
		0,5% massa de OG		99,5	20,5	-	5,5
(LIU; YAN; 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 apresentadas todas as etapas de produção do compósito Al_2O_3 -MLG. A princípio, será apresentado o processo de fabricação e sinterização das amostras cerâmicas. Posteriormente, as amostras serão submetidas aos ensaios mecânicos.

Neste trabalho, utilizou-se a Alumina Calcinada A1000-SG (Almatis, Inc), $\rho = 3,94 \text{ g/cm}^3$, área superficial de $8,2 \text{ m}^2/\text{g}$ e tamanho de partículas de $2,6 \text{ }\mu\text{m}$. A tabela 4 traz a composição da cerâmica empregada.

Tabela 4 – Concentração dos elementos contidos na Alumina.

Elementos	Al_2O_3	Na_2O	MgO	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	B_2O_3
Concentração (%)	99,8	0,07	0,04	0,03	0,02	0,02	0,001

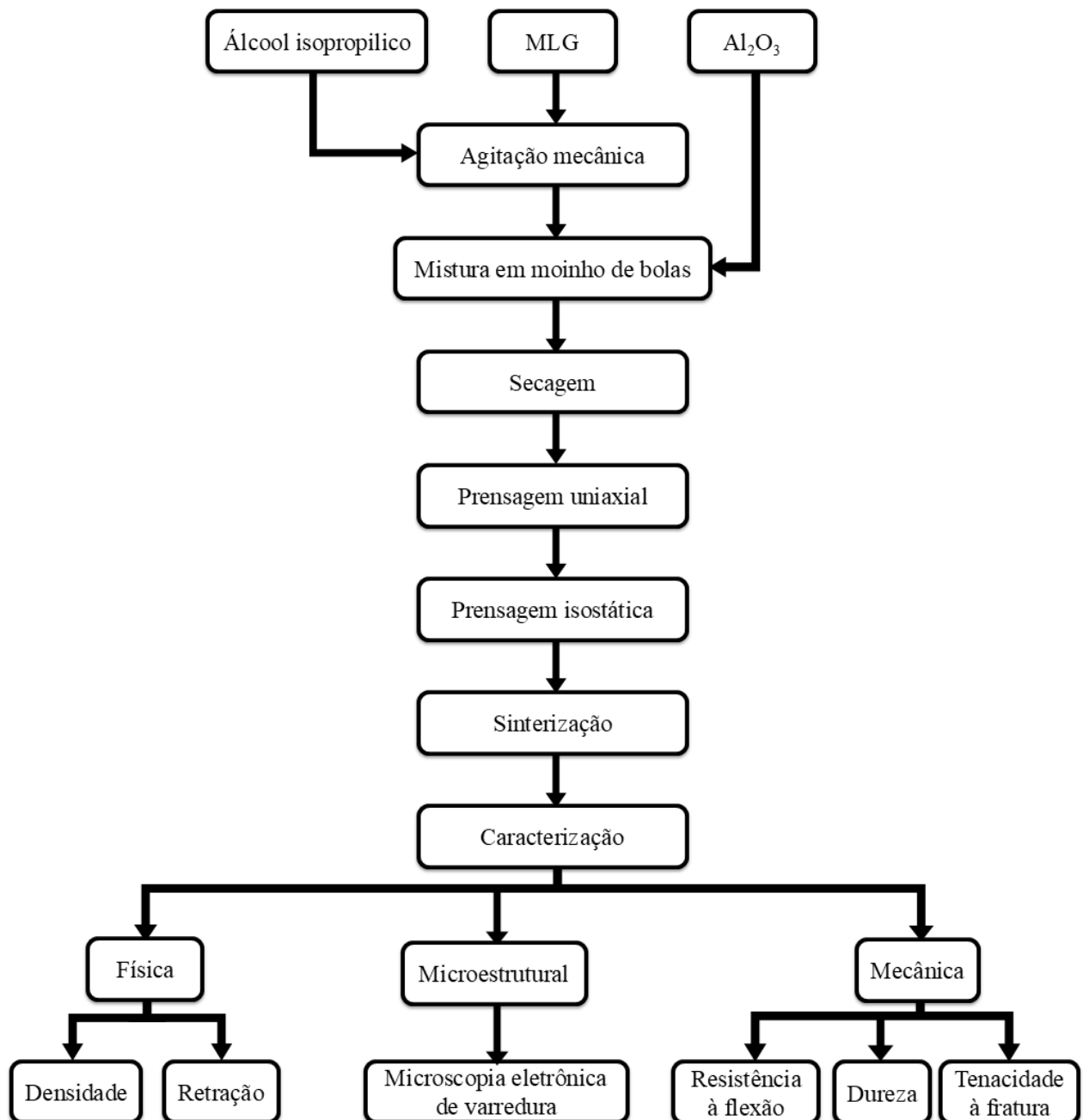
Fonte: Elaborado pelo autor.

O MLG aplicado à alumina como reforço foi sintetizado no Laboratório de Filmes Finos e Processos de Plasma - ICTE – UFTM. No processo em questão, flocos de grafite natural foram submetidos a um banho de ácidos sulfúrico e nítrico, seguido de um rápido tratamento térmico em temperatura elevada. A exposição ao calor por alguns segundos permite a obtenção da grafita expandida, que, mais tarde, foi misturada com isopropanol e ultrassonificada por aproximadamente 2 horas. Este processo faz com que as camadas da grafita se desprendam até chegar no MLG. A solução final consistiu em uma mistura homogênea de grafeno e isopropanol na proporção 1:1 (1 mg de grafeno para 1 ml de isopropanol).

Para o experimento em questão, foram produzidas 2 amostras para cada condição contendo reforço de grafeno multicamadas (MLG) e um grupo de controle com 2 amostras sem nenhum reforço para comparação com base no material cerâmico alumina (Al_2O_3). O conjunto de amostras foram fabricadas experimentalmente nas dimensões $55,0 \times 5,0 \times 4,0 \text{ mm}$. A partir da mistura da alumina com grafeno em moinho de bolas, o material obtido foi submetido à prensagem uniaxial, seguido de prensagem isostática e sinterização com atmosfera redutora.

A Figura 9 apresenta através do fluxograma as etapas do processo de fabricação e caracterização dos corpos de prova de Al_2O_3 -MLG.

Figura 9 – Fluxograma do processo de fabricação e caracterização dos corpos de prova do material compósito Al_2O_3 -MLG.



4.1 Fabricação do compósito Al_2O_3 -MLG

Os tópicos presentes neste trabalho, descrevem cada etapa e como foi realizado o processo de fabricação do compósito Al_2O_3 -MLG.

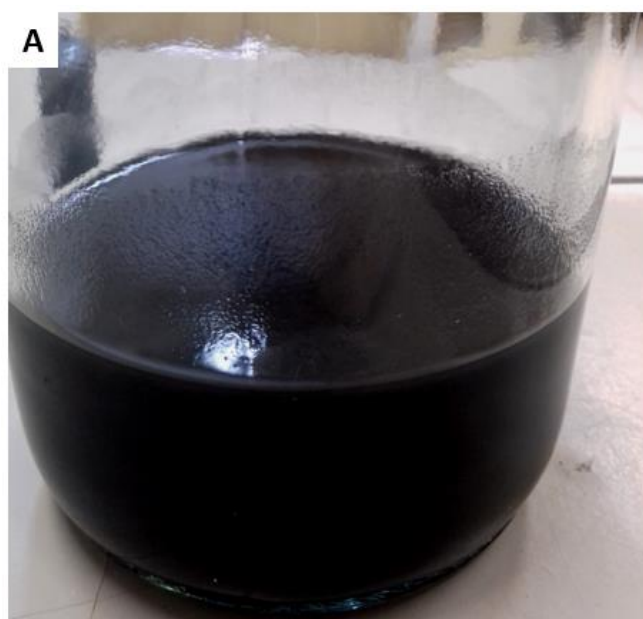
4.1.1 Alumina

A Al_2O_3 passou por um processo de separação por meio de peneiras de maneira gradual. Foram utilizadas peneiras com diversas granulometrias, começando com 250 μm , posteriormente 150 μm , 90 μm , 70 μm e 45 μm .

4.1.2 Suspensão do MLG

O MLG utilizado para a produção do compósito foi sintetizado na proporção de 2,5:1, cerca de 750 mg de MLG dissolvidos em 300 ml de álcool isopropílico de pureza analítica. Testes de agitação mecânica e ultrassônica foram realizados para analisar a suspensão do particulado, os resultados mostram que o uso da proporção em questão, leva a precipitação do MLG suspenso. Para melhores condições de trabalho, foram realizadas agitações mecânicas com o aumento de solvente, em um dos testes, notou-se que, a melhor condição para uso da suspensão está na proporção de 1:1. Ao analisar a Figura 10, observa-se melhor condição de dispersão sem formação de aglomerados.

Figura 10 – Dispersão do MLG.



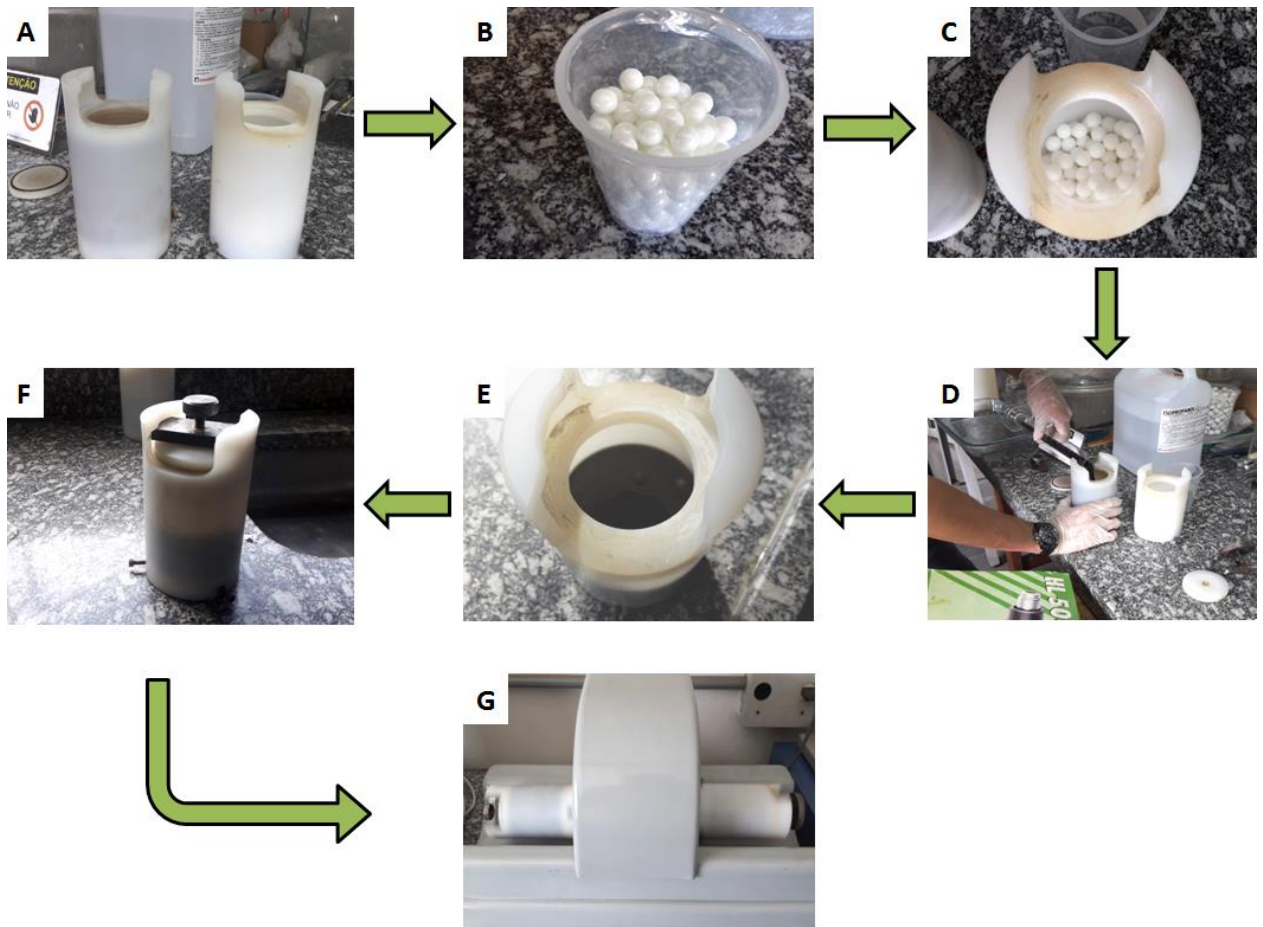
A) Suspensão de MLG na proporção de 1:1.

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.3 Processo de mistura do compósito Al_2O_3 -MLG

Para preparação do compósito, foi adicionado cerca de 13,5 g de Al_2O_3 com variação da porcentagem em peso de MLG 0,50%; 0,75%; 1,0% e 1,25%. A mistura para as condições, foram realizadas em um moinho de bolas como mostra a Figura 11. Antes da realização da mistura, preparou-se o jarro e as esferas de zircônia retirando possíveis contaminantes, com o auxílio de um algodão embebido de álcool isopropílico de pureza analítica, após o procedimento, as esferas de zircônia foram adicionadas no jarro seguindo uma proporção de massa do pó de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ para massa de esferas de 1:40. Foram utilizados cerca de 500 g de esferas de zircônia, e velocidade de 70 rpm no moinho de bolas, garantindo maior efetividade do efeito cascata para homogeneização do compósito. A mistura dos materiais ocorreu de forma ininterrupta, cada condição, permaneceu por 3 horas a velocidade constante.

Figura 11 – Processo de utilização do moinho de bolas para mistura do compósito Al_2O_3 -MLG.



A) Jarros. B) Esferas de zircônia. C) Jarro com aproximadamente 500 g de esferas de zircônia. D) Preparo do jarro com amostras de MLG. E) Jarro com adição de alumina e MLG. F) Sistema fechado. G) Moinho de bolas com os jarros acoplados.

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.4 Processo de secagem do compósito Al_2O_3 -MLG

Após homogeneização do compósito em moinho de bolas, foi realizado o processo de secagem para prensagem do material conforme Figura 12, utilizando um soprador térmico modelo HL 500. Notou-se que o tempo para secagem do compósito é crucial, visto que, no decorrer do tempo, a amostra começa a ficar heterogênea. Para execução do processo de secagem, o material é retirado do moinho de bolas e imediatamente se inicia a secagem. O soprador permaneceu a uma distância de aproximadamente 20 cm do recipiente que continha a mistura úmida e realizando movimentos circulares até que todo álcool isopropílico fosse evaporado.

Posteriormente, o compósito que aderiu ao fundo do pirex foi retirado com o auxílio de uma colher de inox e levado ao almofariz para a fragmentação e granulação do pó aglomerado. Para garantir maior chance de homogeneização, realizou-se o processo de separação por meio de peneira com granulação de 250 μm antes da compactação.

Figura 12 – Processo de secagem do compósito.



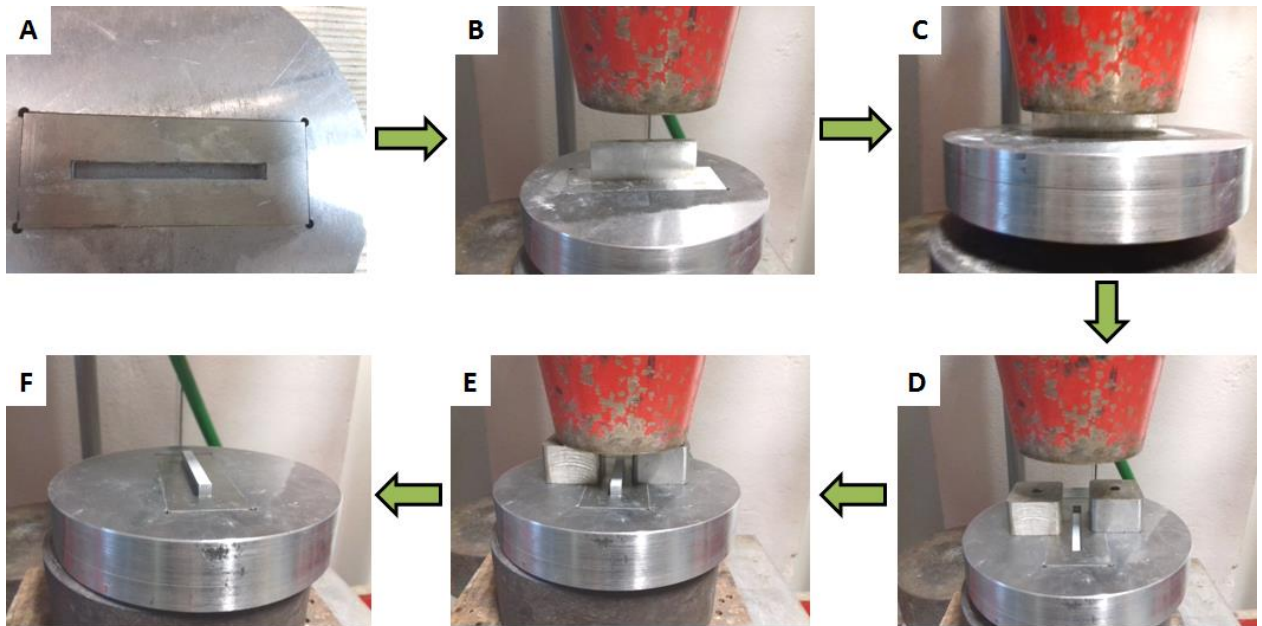
A) Processo de secagem. B) raspagem do compósito. C) mistura e moagem. D) Processo de separação.

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.5 Processo de compactação dos corpos de prova por prensagem uniaxial

Para atingir as dimensões desejadas das amostras, verificou-se que, a quantidade de pó utilizada para o preenchimento da cavidade do molde é de aproximadamente 2,70 g de Al_2O_3 -MLG. A Figura 13, representa as etapas do processo de conformação das amostras. Primeiramente, realizou-se a preparação do molde, lubrificando a parte interna do molde com ácido oleico Ácido Oleico P.A ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$) e os punções a cada operação de prensagem. Após o preparo do molde, foi utilizada uma prensa hidráulica uniaxial Skay modelo 60T, a uma pressão de compactação de 72 MPa.

Figura 13 – Processo de compactação dos corpos de prova por prensagem uniaxial.



A) Preenchimento do molde. B) acoplamento do punção superior. C) aplicação de carga. D) sistema para retirada da amostra. E) aplicação de carga. F) amostra pronta.

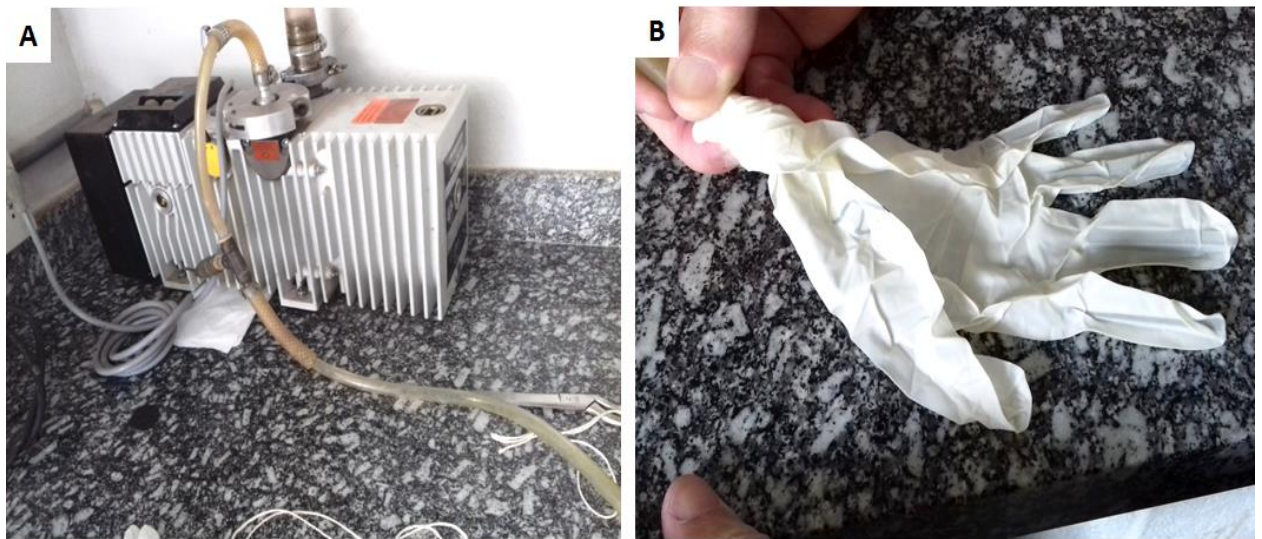
Fonte: Elaborado pelo autor.

O processo de conformação ocorreu de forma lenta, aplicando-se a carga gradativamente até atingir os 72 MPa, após alcançar o valor desejado, manteve-se a pressão por 60 segundos, posteriormente, retirou-se a carga juntamente com os punções de maneira lenta evitando risco de danos na amostra.

4.1.6 Processo de inserção das amostras em invólucros de borracha

Após a realização da prensagem uniaxial, as amostras são preparadas para a prensagem isostática, nesta etapa do processo, as amostras são colocadas em invólucros de borracha para protegê-las de possíveis danos causados pelo contato do fluido de prensagem. Posteriormente, os corpos de prova contidos nos invólucros são submetidos a vácuo, tal processo, evita a presença de ar e possíveis danos ao elastômero como, mostra a Figura 14.

Figura 14 – Processo de preparação das amostras para prensagem isostática.



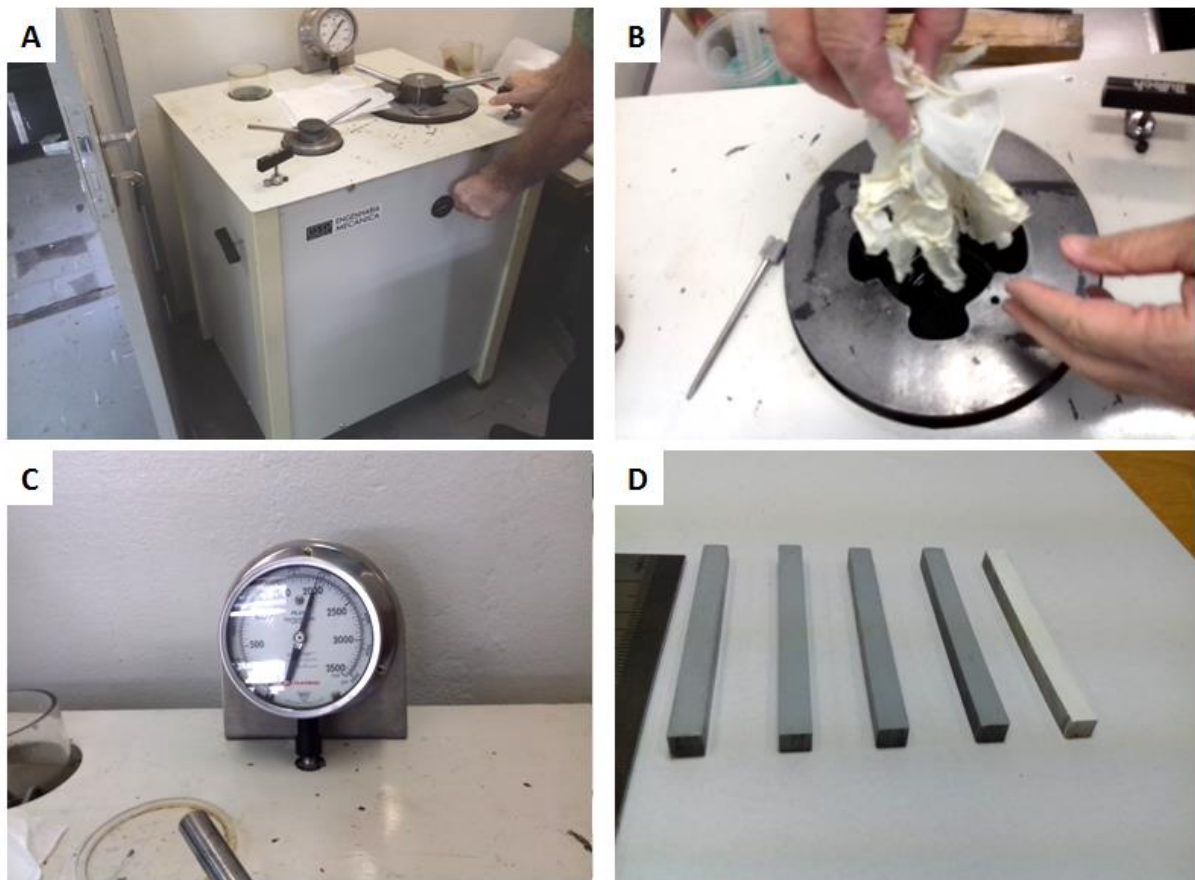
A) Bomba de vácuo. B) Elastômero.

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.7 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 200 MPa. Após atingir a carga, os corpos de prova permaneceram por aproximadamente 60 segundos no patamar desejado, permitindo que a pressão se estabilize obtendo um alto grau de homogeneidade. Decorrido o tempo de estabilização, a pressão foi aliviada lentamente até a zero, seguida da retirada das amostras cuidadosamente da prensa isostática como mostra a Figura 15.

Figura 15 – Processo de compactação dos corpos de prova por prensagem isostática.



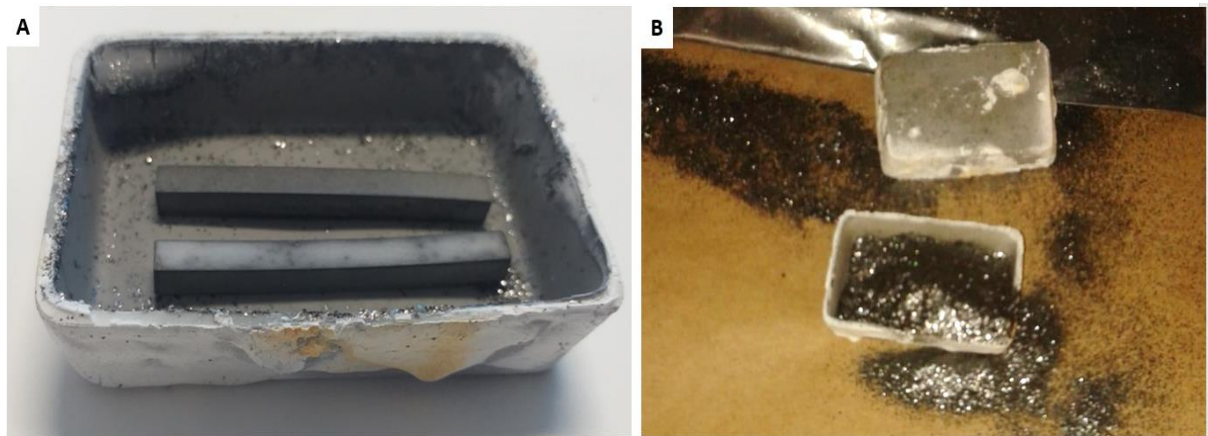
A) Prensa isostática. B) Amostras sendo inseridas na câmara. C) Pressão do sistema. D) amostras prontas.

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.8 Processo de sinterização das amostras.

Para a sinterização do compósito $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MLG}$, as amostras foram colocadas em um recipiente e cobertas por grafite Graflake 9980, da Nacional de Grafite, como mostra a figura 16. Posteriormente, o recipiente foi fechado, cimentado e novamente realizado a adição grafite em seu exterior, garantido a reação direta com o oxigênio. Os corpos de prova foram sinterizados a uma taxa de aquecimento de $4^\circ\text{C}/\text{min}$ com patamar de 2 horas a temperatura de 600°C , posteriormente, até chegar em 1600°C foi utilizada uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ com patamar de 4 horas. Por fim, foi utilizado uma taxa de resfriamento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ de acordo com a Figura 17.

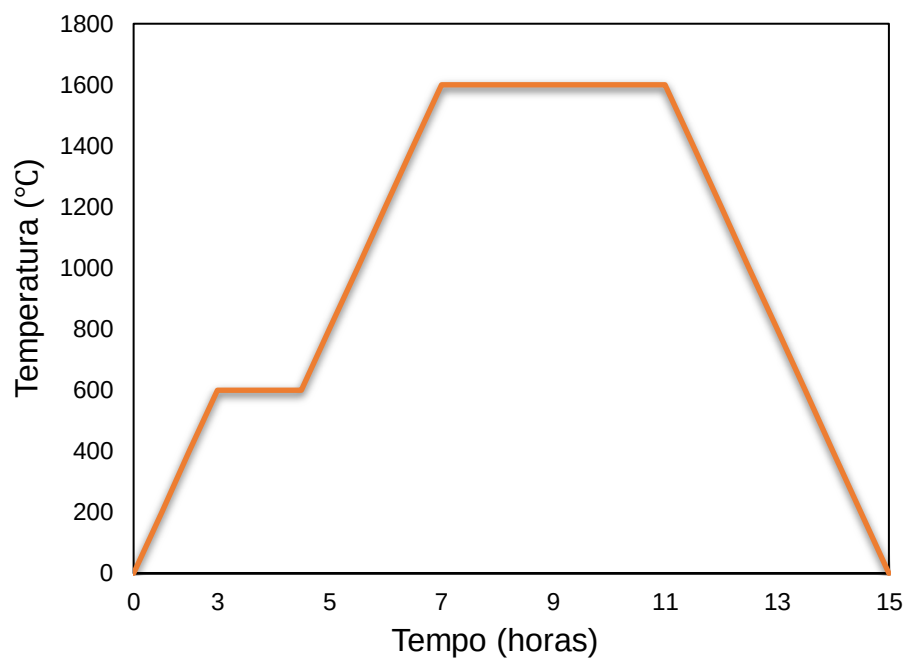
Figura 16 – Preparo das amostras para sinterização.



A) Amostras inseridas no recipiente. B) Amostras com recobrimento de grafite.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 17 – Curva de sinterização das amostras.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2 Caracterização do compósito Al₂O₃-MLG

Para caracterização dos compósitos, foram utilizadas técnicas com objetivo de analisar características físicas, microestruturais e mecânicas.

4.2.1 Densidade aparente

As medidas de densidade (D_{AP}) foram obtidas através da Equação 1, utilizando o método de Arquimedes.

$$D_{AP} = \frac{m_S}{(m_U - m_I)} \times \rho_{líquido} \quad (1)$$

Onde:

- D_{AP} 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_I é a massa da amostra em imersão líquida e;
- $\rho_{líquido}$ é a densidade do líquido usado para a imersão da amostra.

Os resultados obtidos para densidade aparente são apresentados em relação à porcentagem da densidade teórica, calculada em função da Equação 2.

$$DT(\%) = \frac{D_{AP}}{\rho_{Al_2O_3}} \times 100 \quad (2)$$

Onde:

- $DT(\%)$ é a razão percentual entre a densidade aparente (D_{AP}) e a densidade da Alumina ($\rho_{Al_2O_3}$).

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 3. O resultado da retração é dado em porcentagem através da relação entre a variação do comprimento final e o comprimento inicial da amostra.

$$\text{Retração Linear} = \left(\frac{L - L_0}{L} \right) \times 100 \quad (3)$$

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

Para o ensaio de microdureza Vickers, foi utilizado o Microdurômetro Mitutoyo HM – 211, com variação de carga de 0,1 a 1 kgf e tempo de permanência da aplicação de carga em 15 segundos.

Foram realizados testes preliminares com cargas de 0,1; 0,2 e 0,5 kgf. E em um dos testes, notou-se que, a carga adequada para utilização no ensaio em questão, é de 0,5 kgf, proporcionando à clara identificação da indentação, diagonais bem definidas e sem a propagação de trincas.

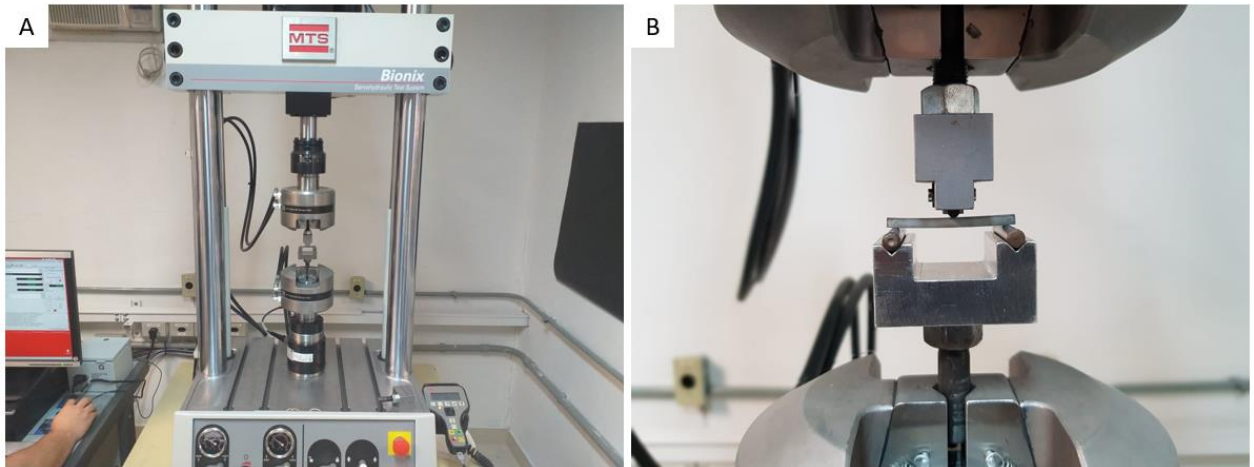
O valor de dureza foi obtido pelo cálculo realizado através da Equação 4, utilizando parâmetros como o tamanho médio das diagonais da indentação (d) e a carga aplicada (p). Para cada amostra, foram obtidas 12 impressões com carga de 0,5 kgf, ao todo, 24 impressões para cada condição.

$$HV = 1,854 \times \frac{P}{d^2} \quad (4)$$

4.2.4 Ensaio de flexão 3 pontos

A determinação da resistência mecânica à flexão em três pontos, foi realizada em uma máquina de ensaio universal MTS Bionix® Servohydraulic Test Systems com célula de carga de capacidade 15 kN e velocidade constante 0,2 mm/min. Os corpos de prova foram posicionados na máquina de ensaios sobre dois apoios cilíndricos distantes 40 mm, após o posicionamento, aplicou-se a carga no centro da amostra até o rompimento. A figura 18 apresenta o sistema utilizado para o ensaio de flexão 3 pontos.

Figura 18 – 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 (2013).

$$\sigma_f = 3FL_a / 2bh^2 \quad (5)$$

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_a é a distância entre apoios em (mm).

4.2.5 Tenacidade à fratura

A fratura de indentação Vickers é a técnica mais comumente usada para medir a tenacidade à fratura, por ser um método rápido e prático (CENTENO et al., 2013; CHO, 2009; NASIMUL ALAM et al., 2017; PORWAL et al., 2013). Vários autores relataram melhora nas propriedades mecânicas com a adição de grafeno a uma matriz de cerâmica. Deve-se notar que a tenacidade à fratura por esse método não fornece valores absolutos, pois mede a tenacidade do material localmente na amostra sob um campo de tensão complexo. Enquanto o método do entalhe fornece os valores de

tenacidade à fratura para o volume. No entanto, um maior número de indentações em uma peça fornecem uma excelente caracterização da mesma (QUINN, 2007)

A tenacidade à fratura foi calculada através da fórmula desenvolvida por Palmqvist. Para o cálculo da tenacidade à fratura foi utilizada a equação 6, as trincas foram produzidas por endentação Vickers com carga 98 N, para cada condição, foram realizados 6 indentações.

$$K_{Ic} = 0,0899 \cdot \left(\frac{H.P}{4.L} \right)^{1/2} \quad (6)$$

Onde:

- L é o comprimento de trinca;
- P é a carga aplicada;
- H é a microdureza vickers.

4.2.6 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia do compósito Al₂O₃-MLG foi analisada em microscópio eletrônico de varredura, FEG-VP Zeiss Supra 35. Em seguida, foram comparadas as estruturas de Al₂O₃ pura e Al₂O₃-MLG.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, são analisadas as influências da adição de diferentes quantidades de MLG nas características mecânicas da Al_2O_3 .

5.1 Retração linear

A Tabela 5 apresenta os dados obtidos para retração linear, sendo calculados através da comparação direta entre o comprimento das amostras a verde e amostras após o processo de sinterização.

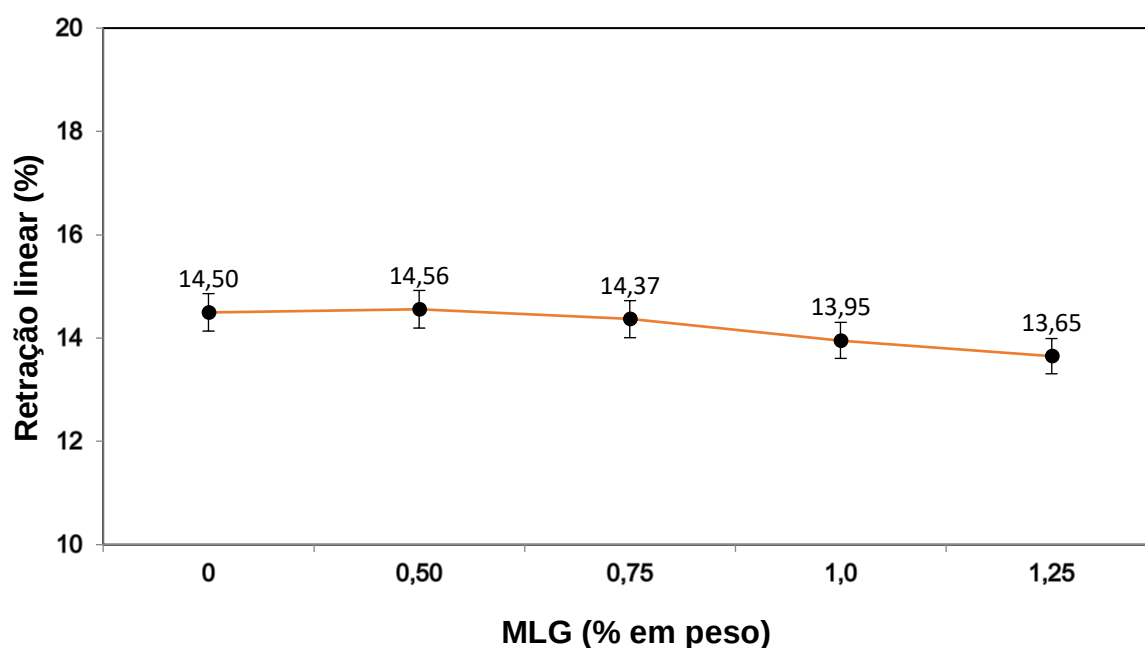
Tabela 5 – Valores para comprimento e retração linear para Al_2O_3 pura e Al_2O_3 -MLG.

MLG (%)	Comprimento a Verde (mm)	Comprimento após sinterização (mm)	Retração Linear (%)
0	53,80	46,00	14,50
0,50	53,93	46,08	14,56
0,75	53,95	46,20	14,37
1,0	53,93	46,40	13,95
1,25	53,85	46,50	13,65

Fonte: Elaborado pelo autor.

Após a confecção das amostras de Al_2O_3 pura e Al_2O_3 -MLG, observa-se uma retração linear de aproximadamente 14%, na Figura 19, estão representados os resultados para retração. A comparação entre os valores obtidos, expressa maior valor no grupo de amostras contendo 0,50% e menor valor para amostras contendo 1,25%. Contudo, as amostras não apresentam mudanças com a adição de MLG em diferentes quantidades para retração linear.

Figura 19 – Valores de retração linear para amostras Al_2O_3 pura e Al_2O_3 -MLG.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2 Densidade

A Tabela 6 apresenta as medidas de densidade relativa calculadas pelo método de Arquimedes e posteriormente, comparadas com a densidade teórica.

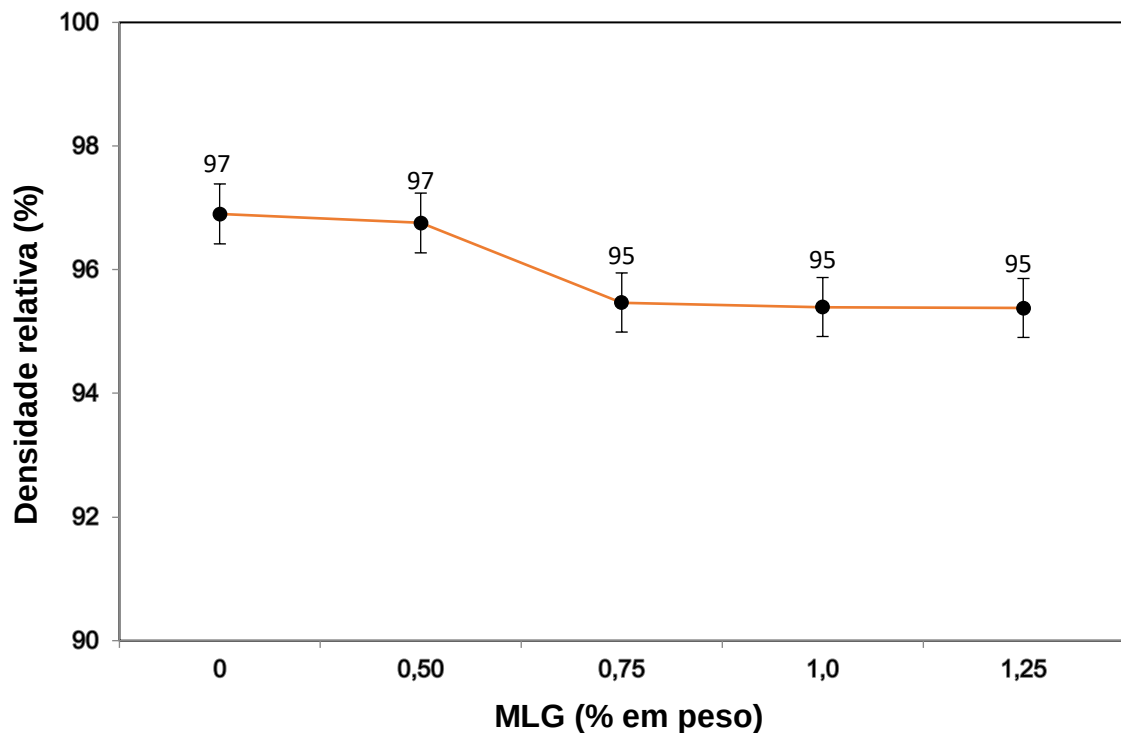
Tabela 6 – Dados das amostras.

MLG (%)	0	0,50	0,75	1,0	1,25
Massa a Verde (g)	2,692	2,685	2,685	2,676	2,686
Massa após sinterização (g)	2,583	2,562	2,562	2,545	2,541
Massa úmida (g)	2,584	2,562	2,562	2,558	2,563
Massa imersa (g)	1,909	1,892	1,883	1,883	1,889
Densidade aparente (g/cm^3)	3,82	3,81	3,76	3,76	3,76
Densidade relativa (DT%)	97	97	95	95	95

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores obtidos para densidade relativa contidos neste trabalho, apresentam variação com adição de MLG em maior quantidade, foram registradas maiores densidades para amostras contendo 0,50%, conforme a Figura 20.

Figura 20 – Valores de densidade relativa para amostras Al_2O_3 pura e Al_2O_3 -MLG.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Quando o MLG é adicionado à matriz de Al_2O_3 a variação da quantidade influencia diretamente nos valores de densidade. Para condições de 0,50%, o efeito foi pouco acentuado, concebendo valores de densidade próximos aos da Al_2O_3 sem adição de MLG. Entretanto, para concentrações acima de 0,50%, o efeito mostra-se bastante acentuado, causando maior redução na densidade.

Os valores encontrados para densidade relativa neste trabalho, estão abaixo quando comparados ao obtidos por Porwal et al. (2013) que realizaram pesquisa a respeito de compósitos a base de Al_2O_3 reforçados com variações na quantidade de grafeno. Embora a temática do trabalho seja parecida, os pesquisadores utilizaram métodos alternativos como a sinterização por SPS. Os valores obtidos para densidade relativa, foram de aproximadamente 99,4%. Segundo os autores, fatores como aplicação de pressão e campo elétrico simultâneos, propicia a concepção de amostras altamente densas, outro fator relevante na técnica é o tempo de permanência das amostras a alta temperatura, 5 min é o suficiente para obter tal valor de densidade, limitando danos ao grafeno induzido pela exposição prolongada em alta temperatura.

O trabalho realizado por Nasimul Alam et al. (2017) apresenta resultados de densidade relativa de aproximadamente 87% nas concentrações de Al_2O_3 -3% de nanoplaquetas de grafite em volume, utilizando sinterização convencional com atmosfera controlada. Para os autores, a formação de aglomerados faz com que a densificação seja prejudicada, afetando diretamente a densidade do material. Em comparativo a este trabalho, notou-se que, os resultados foram de aproximadamente (~96% DT), apresentado melhor dispersão e com baixa formação de aglomerados para quantidades baixas de MLG, proporcionando um aumento na densidade relativa.

Apesar da queda nos valores de densidade estar diretamente relacionado com o aumento na quantidade de nanoparticulado. Foram obtidos compósitos de Al_2O_3 -MLG com densidade relativa de aproximadamente 96%, o processamento utilizado para concepção do compósito, sugere que não houve a degradação do MLG na matriz Al_2O_3 e mínima formação de aglomerados, para condições com menor teor de MLG.

5.3 Resistência a flexão

Os valores médios obtidos para tensão limite de resistência à flexão (σ_f) dispostos na Tabela 7 ressaltam que amostras contendo 0,50% e 0,75% são mais resistentes à ruptura quando comparados a amostras de 1,0% e 1,25%.

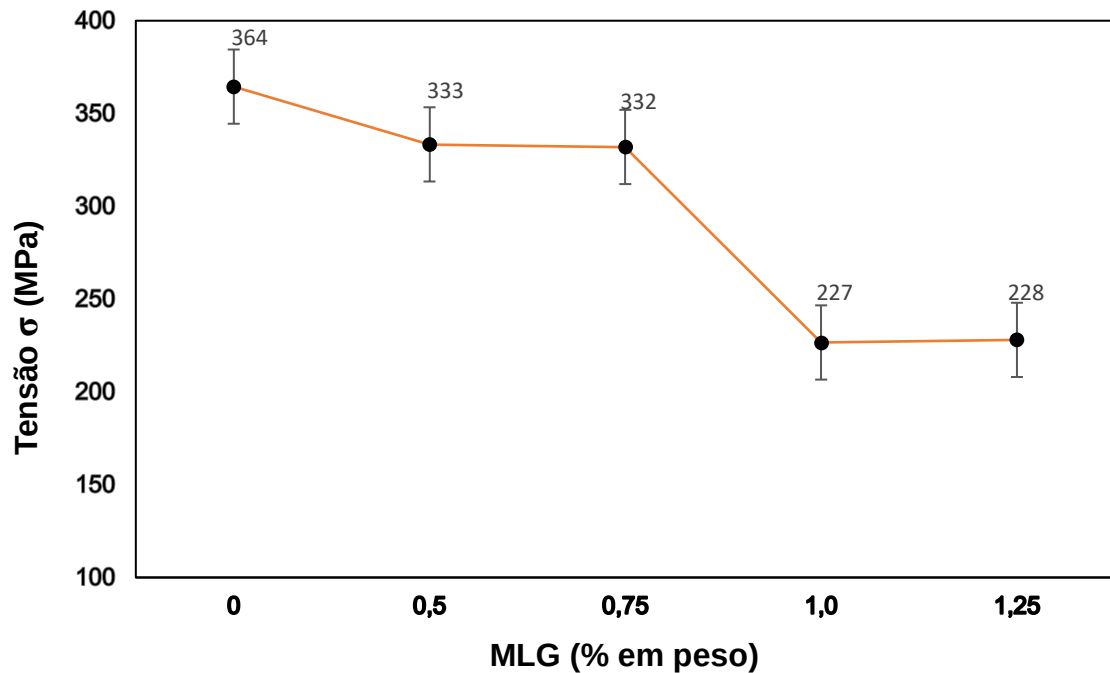
Tabela 7 – Valores médios de tensão limite de resistência à flexão para amostras Al_2O_3 pura e Al_2O_3 -MLG.

MLG (%)	σ_f (MPa)
0	364,5
0,50	333,4
0,75	332,0
1,0	226,6
1,25	228,0

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados para limite de resistência à flexão das amostras contendo 0,50% e 0,75%, não apresentam diferenças quando comparados a amostras de Al_2O_3 . Entretanto, com aumento na quantidade de MLG, os valores de limite de resistência à flexão exibem baixas expressivas, a Figura 21 representa a tendência para limite de resistência à flexão quando adicionado maiores quantidades de MLG.

Figura 21 – Valores médios de limite de resistência à flexão para amostras Al_2O_3 pura e Al_2O_3 -MLG.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores para amostras contendo 1,0% e 1,25% com maiores concentrações de MLG, indicam que os meios de dispersão contidos no trabalho não produziram o efeito desejado para concentrações acima de 0,75%, resultando na formação de aglomerados que levaram ao declínio do limite de resistência à flexão. Contudo, amostras contendo 0,50% e 0,75% provenientes de concentrações abaixo de 1,0% apresentam melhor dispersão do nanoparticulado e maior valor de limite de resistência à flexão.

Na literatura, são relatadas diferentes reações na resistência à flexão de compósitos alumina-grafeno. Porém, todas estão diretamente relacionados com a dispersão do nanoparticulado e a densidade obtida. Um dos fatores mais importantes para aumento das propriedades mecânicas de materiais cerâmicos é a atenuação de defeitos presentes no corpo de prova e a redução do progresso de trincas. Para tal feito, torna-se necessário a obtenção de amostras com melhor distribuição do nanoparticulado e elevada densidade.

Em análise mais detalhada, observa-se que, o decréscimo no valor da densidade, provoca aumento de porosidade, este efeito está diretamente relacionado com o aumento de MLG em matriz cerâmica. Com a aglomeração do reforço, há uma probabilidade maior de formação de poros entre as partículas de grafeno e a interface da matriz cerâmica (MARKANDAN, CHIN e TAN, 2017). A presença dos poros pode fazer com que a área de contato entre a matriz e o grafeno diminua, proporcionando o início de trincas nas quais as tensões são liberadas de forma inadequada, favorecendo a atenuação dos mecanismos de fortalecimento e endurecimento da matriz cerâmica.

O nível de dispersão de materiais nanoparticulados em diferentes concentrações é um dos principais fatores para produção de compósitos com excelentes propriedades mecânicas. Ainda que, os valores para limite de resistência à flexão das amostras contendo 0,50% e 0,75% não apresentam aumento substancial, foram obtidos compósitos com melhor dispersão quando comparados as amostras contendo 1,0% e 1,25%.

5.4 Microdureza

A Tabela 8 apresenta os valores médios para microdureza Vickers em Al_2O_3 pura e Al_2O_3 -MLG com carga de 0,5 kgf. A análise dos dados mostra que, amostras contendo 0,50% e 0,75% em peso de MLG apresentam maior valor de dureza quando comparados a amostras de 1,0% e 1,25%.

Tabela 8 – Valores de Microdureza Vickers para amostras Al_2O_3 pura e Al_2O_3 -MLG.

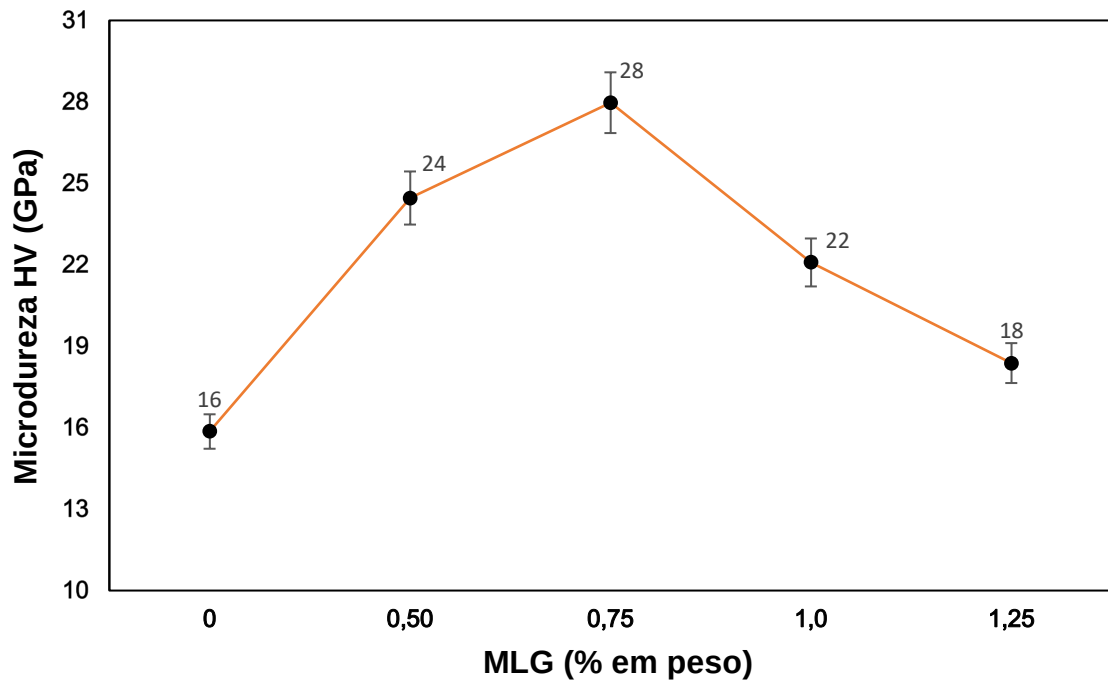
MLG (%)	Microdureza Vickers (HV 0,5)	Microdureza Vickers HV (GPa)
0	1617	16
0,50	2494	24
0,75	2852	28
1,0	2252	22
1,25	1874	18

Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao realizar uma análise comparativa entre a resistência à flexão 3 pontos e a dureza Vickers, observa-se uma predisposição para redução dos valores de resistência mecânica com o aumento de MLG. Os valores obtidos para dureza

também diminuem com o aumento do nanoparticulado, seguindo o mesmo padrão quando utilizado concentrações superiores a 0,75 % em peso. A Figura 22 representa o comportamento do valor de dureza com a variação na quantidade de MLG.

Figura 22 – Valores de Microdureza Vickers para amostras Al_2O_3 pura e Al_2O_3 -MLG.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando o comportamento para amostras com MLG, nota-se aumentos significativos nos valores de dureza. Ao realizar a comparação com a amostra Al_2O_3 , notou-se um aumento de aproximadamente 75% para condição 0,75%.

Considerando a produção de amostras de Al_2O_3 -MLG com teor de até 0,75% em peso MLG, pode ser observado o aumento na dureza. Para amostras contendo maior teor de nanoparticulado, acima de 1,0%, observa-se a redução no valor de dureza. Um dos principais fatores para tal redução, está diretamente relacionado com a dispersão de MLG, a dificuldade encontrada para dispersão do material em elevadas quantidades, resulta na formação de aglomerados, atuando como concentradores de tensões.

Em pesquisa semelhante Nasimul Alam et al. (2017) sintetizaram compósitos utilizando sinterização convencional por meio de atmosfera controlada. A análise de seus resultados para dureza, traz evidências de que, a adição de grafeno em quantidades elevadas, proporciona a formação de aglomerados. Ao realizar um

comparativo entre os valores de dureza obtidos pelos autores e os valores obtidos por este trabalho, nota-se que, concentrações acima de 1,0% torna a dispersão do material mais complicada para se trabalhar.

Lee et al. (2014) utilizaram diferentes concentrações de óxido de grafeno reduzido para reforço de matriz Al_2O_3 . Os autores aplicaram o SPS como técnica de sinterização e obtiveram valores para dureza de aproximadamente 2300 HV na condição de 3% em volume. Os valores encontrados para dureza, estão abaixo quando comparados aos obtidos por este trabalho. Fatores como aumento de nanoparticulado e menor dispersão, influenciam nos resultados de ambos os trabalhos.

O trabalho realizado por Chen et al. (2018) apresentaram resultados para dureza de aproximadamente 30 GPa na concentração 1,5% em peso de grafeno, semelhante aos resultados apresentados por este trabalho. A utilização de menor quantidade do nanoparticulado melhora significativamente a dispersão do material na matriz de alumina.

A análise dos resultados de dureza demonstra que a matriz de Al_2O_3 foi significativamente influenciado pela adição de MLG. De acordo com o conjunto de resultados apresentados, densidade e resistência à flexão, observa-se de maneira geral que, quanto maior a concentração de nanoparticulado, menor será a resistência mecânica.

5.5 Tenacidade à fratura

A Tabela 9 apresenta os valores médios para comprimento de trinca e tenacidade à fratura realizados por endentação Vickers nas amostras Al_2O_3 e Al_2O_3 -MLG com carga de 98N. Observa-se que Al_2O_3 -MLG para condições de 0,50% 0,75% em peso, apresentaram os maiores valores para tenacidade à fratura e menores valores no comprimento de trinca quando comparados as amostras de Al_2O_3 .

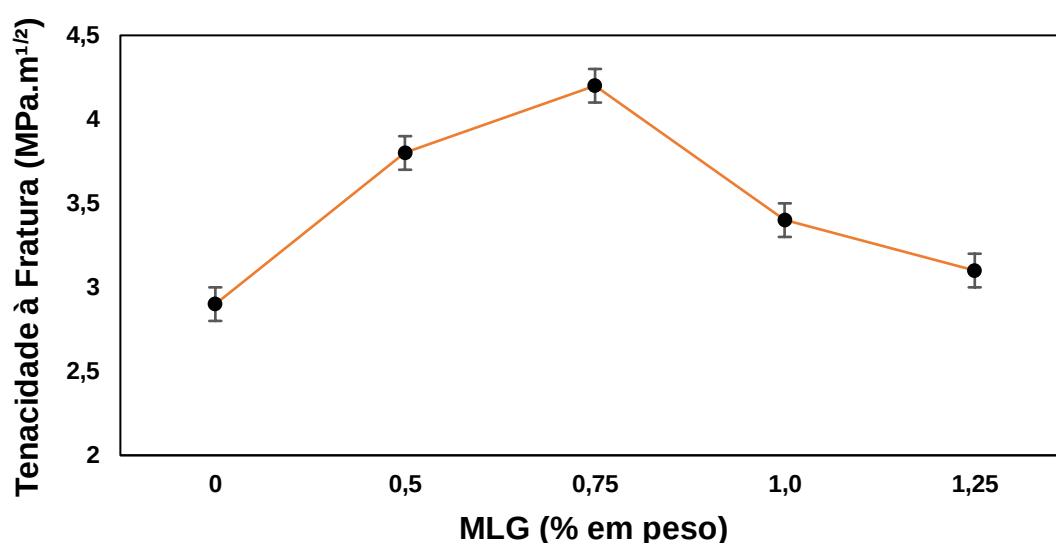
Tabela 9 – Valores para comprimento de trinca e tenacidade à fratura para Al_2O_3 pura e Al_2O_3 -MLG.

MLG (%)	Comprimento de trinca (μm)	Tenacidade à fratura ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)
0	185	2,9
0,5	166	3,8
0,75	154	4,2
1,0	183	3,4
1,25	189	3,1

Fonte: Elaborado pelo autor

Os resultados para amostras de Al_2O_3 -MLG até 0,75% em peso de MLG, apresentam os maiores valores para tenacidade à fratura com aumento de aproximadamente 45%. Entretanto, ao ser adicionado maiores quantidades de MLG, observa-se queda nos valores de tenacidade à fratura. A Figura 23 representa a variação na tenacidade à fratura das amostras de Al_2O_3 e Al_2O_3 -MLG.

Figura 23 – Valores para tenacidade à fratura das amostras de Al_2O_3 e Al_2O_3 -MLG.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observando os valores para tenacidade à fratura e comprimento de trinca das amostras Al_2O_3 e Al_2O_3 -MLG, nota-se que amostras com menor quantidade de MLG, apresentam menor comprimento de trinca. Entretanto, amostras de Al_2O_3 e amostras contendo MLG acima de 0,75% em peso, apresentam maior comprimento de trinca, favorecendo a atenuação dos valores de tenacidade à fratura.

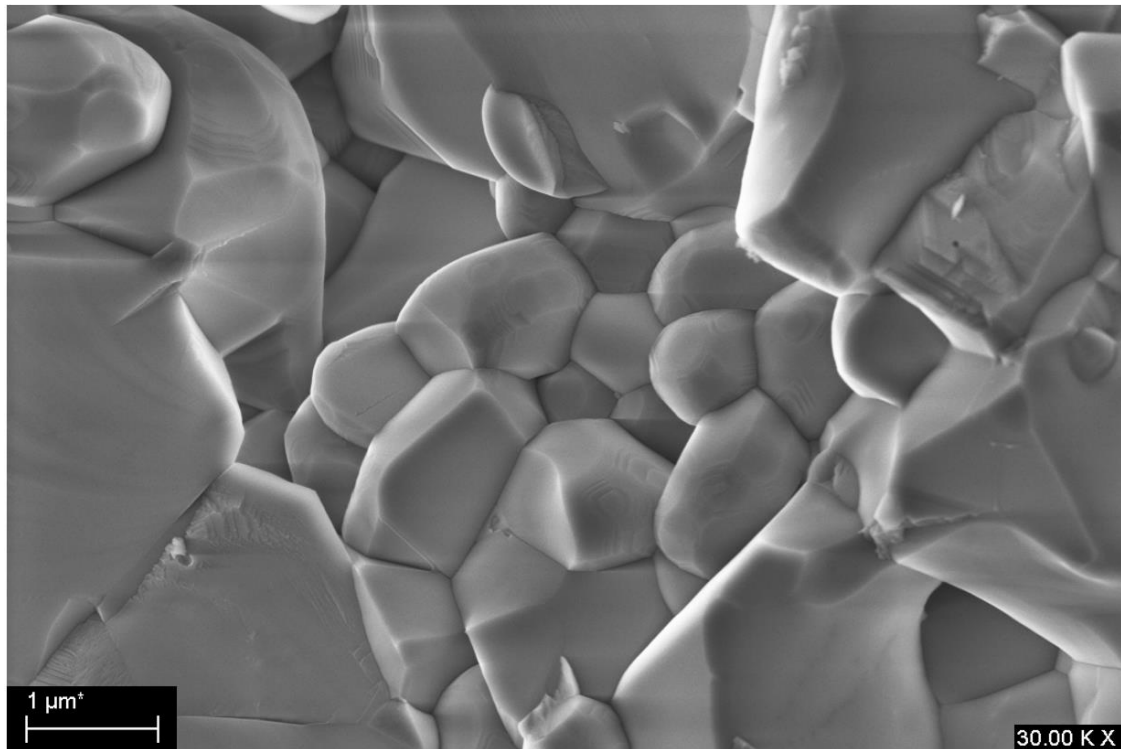
Em um estudo realizado por (PORWAL et al., 2013) foram obtidos resultados para tenacidade à fratura com aumento de aproximadamente 40% nas amostras contendo 0,8% em volume de grafeno, utilizando SPS. Os autores destacam o aumento da tenacidade à fratura tendo em vista, a mudança do mecanismo de propagação de trinca intergranular para transgranular, assim como surgimento de mecanismos de deflexão, ramificação e ponteameto de trinca. Em paralelo, este trabalho apresenta resultados para tenacidade à fratura com aumento de aproximadamente 45% para amostras de Al_2O_3 -MLG contendo 0,75% em peso.

Concomitantemente aos resultados de limite de resistência à flexão, microdureza e densidade relativa, os resultados para tenacidade à fratura nas amostras contendo 0,50% e 0,75% em peso de MLG, apresentam vestígios de maior dispersão com menor formação de aglomerados. Deste modo, os resultados para tenacidade à fratura dão indícios para o surgimento dos mecanismos que dificultam a propagação de trinca e a mudança de intergranular para transgranular.

5.6 Microscopia eletrônica de varredura

A figura 24 apresenta a morfologia dos grãos de Al_2O_3 . A geometria exibe boa homogeneidade com tamanho médio de 1 μm , observa-se uma microestrutura densa e compacta com menor espaçamento entre os grãos, portanto uma menor porosidade e maior densidade.

Figura 24 – Al_2O_3 sem adição de MLG.



Micrografia da amostra de Al_2O_3 pura.

Fonte: Elaborado pelo autor.

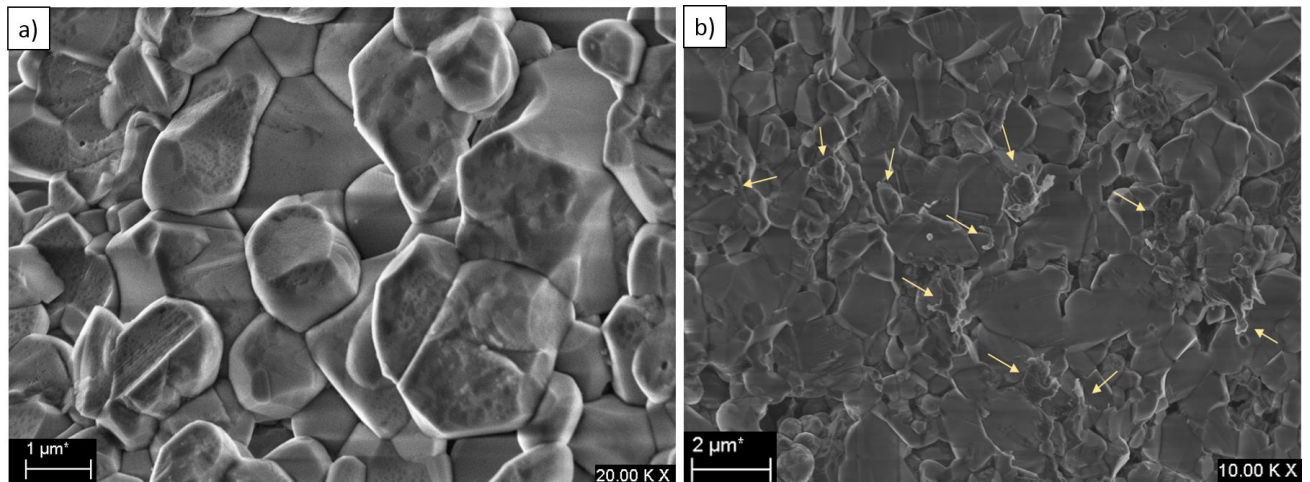
Ao investigar o comportamento de fratura na matriz de Al_2O_3 , foram analisadas as fraturas causadas através do ensaio de flexão 3 pontos. A microestrutura contendo apenas Al_2O_3 , não apresenta grande quantidade de fratura dos grãos, observa-se que o principal mecanismo de propagação de trinca é intergranular, ou seja, as trincas se propagam entre os contornos de grãos, semelhante ao resultados de Porwal et al. (2013). Ao analisarem a microestrutura da Al_2O_3 pura, notou-se a dominância da propagação de trincas entre os contornos de grãos.

A avaliação da etapa de preparação do compósito Al_2O_3 -MLG foi realizada com base na análise da Figura 25 (b). O processo de mistura e sinterização aplicado a este trabalho, não foi prejudicial, tendo em vista a preservação do MLG.

Na Figura 25 (b), pode ser observado indícios de que partículas de MLG permaneceram na matriz Al_2O_3 . Em uma análise mais detalhada, as setas apresentam regiões com geometria distinta, quando comparadas a microestrutura da Al_2O_3 . Para Figura 26 (d) observa-se uma estrutura similar à de uma folha entre os grãos de Al_2O_3 .

Em estudo semelhante Liu et al. (2013) visualizaram partículas similares em compósitos contendo nanoplaquetas de grafeno.

Figura 25 – Análise do compósito Al_2O_3 -MLG.

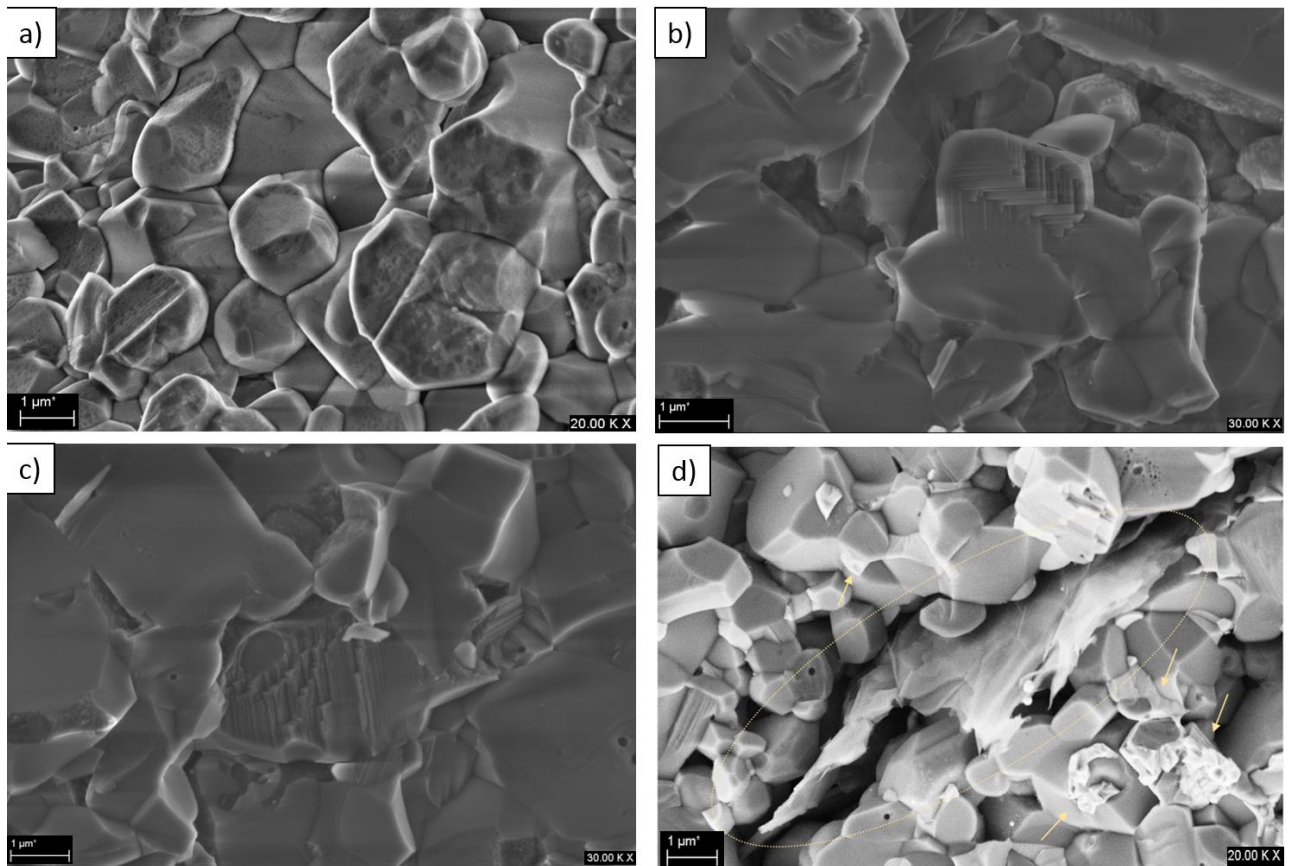


Micrografia das amostras: a) Al_2O_3 ; b) Al_2O_3 -MLG com 1,0% em massa

Fonte: Elaborado pelo autor.

O compósito Al_2O_3 -MLG com 1,0% em massa, apresenta partículas com tamanho médio de 2 μm e microestrutura com menor densidade, devido ao aumento na quantidade de MLG. Detalhes contidos na Figura 25 (b) mostra a interface formada entre a matriz Al_2O_3 e o reforço de MLG, a interface apresenta indícios de porosidade e formação de aglomerados.

Figura 26 – Partícula de MLG entre o contorno de grão.



Micrografia das amostras: a) Al_2O_3 ; (b-d) Al_2O_3 -MLG com 1,0% em massa.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Assim como na Figura 24, a Figura 26 (a) apresenta a micrografia da amostra fraturada por flexão 3 pontos, a matriz Al_2O_3 apresenta características de fratura intergranular. Ao ser adicionado MLG, a estrutura fica ancorada nos contornos de grãos. Quando ocorre a nucleação de uma trinca, ela tende a se propagar e percorrer um caminho de menor energia, ou seja, nos contornos de grãos, ao se deparar com o MLG, a trinca deixa de percorrer esse caminho preferencial e é forçada a fraturar o grão para continuar a se propagar. Tal efeito, traz características de fratura transgranular. A figura 26 (b-d) apresenta microestrutura com fratura de grãos, isto é, a trinca se propaga nos grãos de Al_2O_3 , a mudança no mecanismo de propagação de trinca, influencia diretamente nas propriedades do compósito. Em condições com menor quantidade de MLG e melhor dispersão, ocorre um aumento nas propriedades do compósito e para condições com maior quantidade, a dispersão torna-se menos efetiva, isso faz com que ocorra a atenuação das propriedades.

6 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados do presente trabalho, foi possível concluir que:

Através dos métodos de mistura e sinterização utilizados neste trabalho, foram fabricados compósitos Al_2O_3 -MLG com alta densidade relativa.

Por meio deste estudo constatou-se que a utilização de MLG em matriz de Al_2O_3 altera as propriedades mecânicas de acordo com a variação na quantidade de nanoparticulado.

Para condições com teor de MLG de até 0,75%, foram obtidos valores para limite de resistência à flexão próximos aos valores da Al_2O_3 pura. Em relação aos valores de microdureza e tenacidade à fratura, constatou-se aumentos significativos para condições de 0,75%.

Já o desempenho para condições com teor de MLG maior que 0,75%, não demonstrou a mesma eficácia, tendo em vista que a dispersão se torna menos eficiente para maiores concentrações, conseqüentemente, favorecendo a aglomeração do MLG, pontos concentradores de tensões e atenuação das propriedades mecânicas.

Outro aspecto observado foi que, na microestrutura, houve mudança do mecanismo de propagação de trinca, devido ao ancoramento do MLG nos contornos de grãos de Al_2O_3 , passando de intergranular para transgranular, ou seja, as propriedades mecânicas do compósito Al_2O_3 -MLG melhoram significativamente para condições com até 0,75% em peso de MLG.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Aplicar e/ou desenvolver técnicas mais eficazes para suspensão e dispersão do grafeno multicamadas.

Avaliar o comportamento de outros solventes para suspensão do grafeno multicamadas.

Análise comparativa sobre a influência do grafeno, grafeno multicamadas e óxido de grafeno nas propriedades mecânicas da alumina.

Análise de propriedades térmicas e elétricas do compósito alumina-grafeno multicamadas.

Análise microestrutural das trincas causadas pelo ensaio de tenacidade à fratura, com intuito de investigar detalhadamente os mecanismos de propagação de trincas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDELRAZEK, K.; ALMAJID, A. A. Effect of high-frequency induction heat sintering conditions on the microstructure and mechanical properties of nanostructured magnesium / hydroxyapatite nanocomposites. **Materials and Design**, v. 36, p. 58–68, 2012.

ACCHAR, W.; CAIRO, C. A. A.; CHIBERIO, P. Nano-structured alumina reinforced with NbC. **Composite Structures**, v. 225, n. May, p. 111109, 2019a.

ACCHAR, W.; CAIRO, C. A. A.; CHIBERIO, P. Nano-structured alumina reinforced with NbC. **Composite Structures**, v. 225, n. May, p. 111109, 2019b.

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

ANGLADA, M. Assessment of mechanical properties of ceramic materials. **Advances in Ceramic Biomaterials**, p. 83–109, 1 jan. 2017.

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

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

CAI, J. et al. Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons. **Nature**, v. 466, p. 470, 22 jul. 2010.

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, 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, 1 set. 2018.

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

CHO, J.; BOCCACCINI, A. R.; SHAFFER, M. S. P. Ceramic matrix composites containing carbon nanotubes. **Journal of Materials Science**, v 44, p. 1934-1951

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**, n. 282, p. 10–8, set. 1992.

CHU, K. et al. Interface design of graphene/copper composites by matrix alloying with titanium. **Materials and Design**, v. 144, p. 290–303, 2018.

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

COOPER, D. R. et al. Experimental Review of Graphene. **ISRN Condensed Matter Physics**, v. 2012, p. 1–56, 2012.

CUI, E. et al. Microstructure and toughening mechanisms of Al_2O_3 /(W, Ti)C/graphene composite ceramic tool material. **Ceramics International**, v. 44, n. 12, p. 13538–13543, 15 ago. 2018.

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

DASARI, B. L. et al. Graphene and derivatives – Synthesis techniques, properties and their energy applications. **Energy**, v. 140, p. 766–778, dez. 2017.

DING, J. N. et al. The influence of temperature, time and concentration on the dispersion of reduced graphene oxide prepared by hydrothermal reduction. **Diamond and Related Materials**, v. 21, p. 11–15, jan. 2012.

ESMAEILI, A.; ENTEZARI, M. H. Facile and fast synthesis of graphene oxide nanosheets via bath ultrasonic irradiation. **Journal of Colloid and Interface Science**,

v. 432, p. 19–25, out. 2014.

FOO, M. E.; GOPINATH, S. C. B. Feasibility of graphene in biomedical applications. **Biomedicine & Pharmacotherapy**, v. 94, p. 354–361, out. 2017.

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.

GIUSCA, C. E. et al. Electrostatic transparency of graphene oxide sheets. **Carbon**, v. 86, p. 188–196, 2015.

HEILMANN, J. et al. Microelectronics Reliability Reliability experiments of sintered silver based interconnections by accelerated isothermal bending tests. **Microelectronics Reliability**, v. 74, p. 136–146, 2017.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339–1339, mar. 1958.

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.

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.

KOSTECKI, M. et al. Structural and mechanical aspects of multilayer graphene addition in alumina matrix composites–validation of computer simulation model. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, n. 16, p. 4171–4179, 2016.

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.

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.

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.

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.

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.

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

NOVOSELOV, K. S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666 LP – 669, 22 out. 2004.

PAPAGEORGIOU, D. G.; KINLOCH, I. A.; YOUNG, R. J. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. **Progress in Materials Science**, v. 90, p. 75–127, 2017.

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.

QUINN, G. D.; BRADT, R. C. On the vickers indentation fracture test. **Journal of the American Ceramic Society**, p. 673-680, 2007.

QU, L. et al. Nitrogen-Doped Graphene as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Fuel Cells. **ACS Nano**, v. 4, n. 3, p. 1321–1326, 2010.

REED, J. S. Principles of Ceramics Processing. In: **Principles of Ceramics**

Processing. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1995.

SHARI, S.; FATEMI, A. Evaluation of methods for estimating shear fatigue properties of steels and titanium alloys. v. 122, n. December 2018, p. 19–34, 2019.

SHESHMANI, S.; AMINI, R. Preparation and characterization of some graphene based nanocomposite materials. **Carbohydrate Polymers**, v. 95, n. 1, p. 348–359, jun. 2013.

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.

SU, M.; YOUNG, B. Thin-Walled Structures Material properties of normal and high strength aluminium alloys at elevated temperatures. **Thin Walled Structures**, v. 137, n. October 2018, p. 463–471, 2019.

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

SZUSTA, J.; TÜZÜN, N.; KARAKAŞ, Ö. Monotonic mechanical properties of titanium grade 5 (6Al-4V) welds made by microplasma. **Theoretical and Applied Fracture Mechanics**, v. 100, n. December 2018, p. 27–38, 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, 2018.

VAN VLACK. **Princípios de ciência dos materiais** São Paulo: Edgard Blücher, , 1970.

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.

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, 2017.

YAZDANI, B. et al. Role of synthesis method on microstructure and mechanical properties of graphene/carbon nanotube toughened Al₂O₃ nanocomposites. **Ceramics International**, v. 41, n. 8, p. 9813–9822, 2015.