



FACULDADE DE ENGENHARIA DE BAURU DA UNIVERSIDADE ESTADUAL
PAULISTA "JULIO DE MESQUITA FILHO"

FELIPE DIAS FAGLIONI

**FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO
MECÂNICA E ESTRUTURAL DE COMPÓSITOS
CERÂMICA-GRAFENO**

Bauru

2022

FELIPE DIAS FAGLIONI

FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E ESTRUTURAL DE COMPÓSITOS CERÂMICA-GRAFENO

Trabalho de dissertação apresentado à
Faculdade de Engenharia de Bauru no
Programa de Pós-graduação na área
de processos de fabricação como parte
dos requisitos necessários para
obtenção do título de mestre em
Engenharia Mecânica

Orientador: Prof Dr. Cesar Renato Foschini

Coorientadora: Dra. Flavia Estrada

Bauru

2023

F155f Faglioni, Felipe Dias
Fabricação e caracterização mecânica e estrutural de compósitos
cerâmica-grafeno / Felipe Dias Faglioni. -- Bauru, 2023
74 p.

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

1. Cerâmica. 2. Grafeno. 3. Difração de raios-X. 4. Dureza. 5.
Synchrotron Radiation. 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 FELIPE DIAS FAGLIONI, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA, DA FACULDADE DE ENGENHARIA - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 03 dias do mês de fevereiro do ano de 2023, às 14:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de FELIPE DIAS FAGLIONI, intitulada **FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E ESTRUTURAL DE COMPÓSITOS CERÂMICA-GRAFENO**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. CESAR RENATO FOSCHINI (Orientador(a) - Participação Presencial) do(a) Departamento de Engenharia Mecânica / Faculdade de Engenharia de Bauru UNESP, Prof. Dr. CARLOS ALBERTO FORTULAN (Participação Presencial) do(a) Departamento de Engenharia Mecânica / Universidade de São Paulo/São Carlos, Prof. Dr. GILBERTO DE MAGALHÃES BENTO GONÇALVES (Participação Presencial) do(a) Departamento de Engenharia Mecânica / FEB/UNESP/Bauru. Após a exposição pelo mestrando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. CESAR RENATO FOSCHINI

Agradecimentos

À minha família, em especial meus pais, avós e irmão pelo apoio e incentivo a realização desse trabalho.

Àqueles que me orientaram durante todo esse processo, o Professor Doutor Cesar Renato Foschini e a Doutora Flávia Estrada, sem os quais esse trabalho seria impossível

Aos meus amigos que me tornaram quem sou hoje e apoiaram minha entrada para a vida acadêmica: André Libório, Camila Nakazato, Clara Mascarin Eduardo Rosa, Eduardo Sansigolo, Felipe Reyes, Fernando Pandolfo, Giovanni Strefezzi, Igor Bastos, José Coque, Letícia Mello, Luís Borges, Luís Felipe Angelin, Marcelo Bertelle, Mariana Soares, Renan Fragelli, Vinicius Del Forno e Vitor Alcolea.

Aos meus colegas de laboratório que se tornaram meus amigos: Cristian Barbosa, Enzo Todeschini, Renan Gonzales, Samuel José e Vicente Gerlin Neto.

Pelo auxílio técnico e acadêmico dos professores doutores Carlos Alberto Fortulan, Fenelon Pontes e Rogério Valentin Gelamo, da doutora Cristiane Rodella e ao analista de desenvolvimento tecnológico Otavio Berenguel.

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

Ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais e ao Argonne National Laboratory por autorizar o uso de suas infraestruturas de pesquisa através dos projetos: *DRXB-2021-46* e *APS 77979*, respectivamente

E a todos aqueles que fazem, e lutam pela, ciência e arte.

“Experto Credite”

(Virgílio)

Resumo

A fabricação de compósitos é uma forma efetiva para aumentar os valores da baixa tenacidade à fratura de materiais cerâmicos, o que caracteriza sua fragilidade. A influência microestrutural que garante tal aumento para essa propriedade já foi amplamente estudada, todavia, existe uma lacuna no conhecimento quanto contribuição estrutural para propriedades como a dureza ou a própria tenacidade à fratura. Sendo assim necessário caracteriza-la para observar seus efeitos. Por caracterização estrutural, estende-se: efeito de difusão observado no parâmetro de rede de cada fase, transições estruturais, textura e direção preferencial de alinhamento e até tipos e densidades de defeitos. A fim de relacionar o efeito da estrutura na propriedade mecânica, foram produzidas amostras cerâmicas reforçadas com grafeno para demonstrar a influência estrutural em suas propriedades mecânicas. Para tal utilizou-se uma matriz com 94% Al_2O_3 + 6% (92 ZrO_2 + $8 \text{ Y}_2\text{O}_3$), disposta em cinco amostras com a adição de 0,0%, 0,5%, 0,75%, 1,00% e 1,25% em massa de grafeno multicamadas. Os compósitos apresentaram um ganho de aproximadamente 40% na tenacidade à fratura e 70% na dureza. O ganho na tenacidade à fratura é explicado através da observação de predominância da fratura transgranular nos compósitos com o melhor resultado, como descrito na literatura. O ganho na dureza recebeu uma abordagem inédita, através da avaliação da estrutura cristalina usando a técnica de difração de raios X. Nesses resultados observou-se que a presença do material de reforço induziu mudança da fase tetragonal para cúbica na zircônia estabilizada com ítria, assim como influenciou os parâmetros de rede nas demais fases. Tais mudanças puderam ser utilizadas para explicação do comportamento da dureza. Assim conclui-se que tais mudanças estruturais são fundamentais para futuras previsões das propriedades mecânicas desses compósitos.

Palavras-chave: Cerâmicas, Grafeno, Difração de raios-X, Dureza, Radiação Sincrotron

Abstract

Composites Fabrication is an effective way to enhance the ceramics characteristic low fracture toughness value. The microstructural influence ensures such enhancement, and has been widely studied, however, there is a gap in the knowledge about the structural contribution to the properties such as hardness and fracture toughness. So, it is necessary to characterize it to observe its influence. As structural characterization, it is understood: carbon diffusion effect in lattice parameters in every crystalline phase, phase transition, texture and preferential alignment direction, and even, density and type of defects. To correlate structural to mechanical properties, ceramic-graphene samples were prepared. The matrix was 94% Al_2O_3 + 6% ($92\% \text{ZrO}_2$ + $8\% \text{Y}_2\text{O}_3$), reinforced with 5 multilayered-graphene mass percentages, 0.0, 0.5, 0.75, 1.00, 1.25. The composites presented about 40% enhancement in fracture toughness and 70% in hardness. The fracture toughness enhancement is explained by transgranular fracture predominance, as described in the literature. The increase in hardness had an unprecedented approach when analyzing the structure of the composite by X-ray diffraction. Then, it was observed that the reinforcement material induced the yttria-stabilized-zirconia phase transition from tetragonal to cubic, as well the multilayered graphene induced the increase of lattice parameters in the other phases. Thus, such phenomena can be used to predict hardness behavior. Finally, the study concludes that the structural influence is fundamental to predict the properties of composites.

Keywords: Ceramics, Graphene, X-ray diffraction, Hardness, Synchrotron radiation

Lista de Figuras

Figura 1 – Diagramas mostrando as propriedades obtidas para cada tipo de material sendo (A) no início do século XX e (B) em 2005, (ASHBY, 2011) (Adaptado).....	6
Figura 2 – Estrutura cristalina da alumina com: (A) demonstrando como se organiza a estrutura hexagonal (POPAT; DESAI, 2013) e (B) uma projeção em 3D da célula unitária de CHEN et al. (2021).....	7
Figura 3 – Diagrama de fases da YSZ com as fases metaestáveis estabilizadas apresentadas logo acima do eixo das abscissas (SCOTT, 1975).	9
Figura 4– Compilação de diversos estudos, sendo cada um representado por um símbolo diferente, mostrando a tendência de queda da tenacidade à fratura com o aumento da concentração de ítria (BELLI et al., 2021) - Adaptado.	10
Figura 5 – Comparação entre os valores obtidos para dureza Vickers (HV) de amostras produzidas em diferentes métodos e com a variação na <i>concentração de ítria, sendo 7YSZ, zircônia estabilizada com 7% de ítria em mol e 4,5YSZ; estabilizada com 4,5%</i> (REED; LEJUS, 1977) – Adaptado.	11
Figura 6– Estrutura cristalina de duas camadas de grafeno (NOVOSELOV, 2011).	13
Figura 7– Grafano (A) e Fluorografeno (B)(NOVOSELOV, 2011).	13
Figura 8– Modelo mais aceito para o óxido de grafeno (DREYER et al., 2010).	14
Figura 9– Distribuição de densidade estimada após prensagem uniaxial, com o pistão movendo-se de cima para baixo, à 73MPa, em (a), isostática a 25 MPa (b) e isostática à 200 MPa (c). (MELO et al., 2018).	15
Figura 10– Procedimento da compactação isostática em geometrias complexas (ATKINSON; DAVIES, 2000).....	16
Figura 11– Material cerâmico antes da sinterização (a), durante a formação de pescoços (b) e densificado (c) (CALLISTER; RETHWISCH, 2012), adaptado.	17
Figura 12- Propagação de trinca (a) em alumina pura e possíveis mecanismos de reforço nos compósitos. (b) ilustra a deflexão de trinca, (c) bloqueio e (d) a bifurcação (PORWAL et al., 2013).	19
Figura 13- Alinhamento das partículas após a compressão uniaxial e os possíveis sentidos da propagação de trinca. Sendo (a) o sentido mais efetivo,	

(b) o segundo alinhamento mais efetivo e (c) o menos efetivo (MENG et al., 2016).	19
Figura 14– Compilação de resultados para a tenacidade à fratura, sendo (A) (CYGAN et al., 2017) (B) (LEE et al., 2014) (C) (NASIMUL ALAM et al., 2017) e (D) (MENG et al., 2016).	20
Figura 15 – Compilação de resultados para a dureza sendo (A) (CYGAN et al., 2017) (B) (LEE et al., 2014) (C) (NASIMUL ALAM et al., 2017) e (D) (BONIECKI et al., 2017).	21
Figura 16– Estimativa do comportamento das propriedades mecânicas em relação à concentração de MBG. Fonte: elaborada pelo autor.	22
Figura 17 – Exemplos de padrões de difração de raios X como comprimento de onda característico do Cu K α , sendo (A) do ouro, estrutura cúbica de face centrada, (OWEN; YATES, 1933), e (B) do corundum, alumina hexagonal (CHEN et al., 2021).	23
Figura 18 – (A) ensaio de tensão x deformação e (B) deformação dos parâmetros de rede transversais (VAN SWYGENHOVEN; VAN PETEGEM, 2013).	24
Figura 19 – Exemplo de anéis de difração descontínuos quando ocorre textura. Sendo retirada (A) de Cullity (1978) e (B), Wenk (2003).	25
Figura 20 – (A) Suspensão de grafeno em isopropanol após a diluição(B) Jarro com a mistura Alumina, YSZ e MLG; (C) Moinho de bolas durante o procedimento de mistura.	27
Figura 21 – Molde posicionado na prensa uniaxial (A) antes e (B) depois da compactação (C) Equipamento utilizado para compactação isostática.	28
Figura 22 – Máquina universal de ensaios durante o teste de flexão 3 pontos.	30
Figura 23 – (A) Microdurômetro e (B) Sentidos de medição da dureza.	31
Figura 24 – (A) Durômetro utilizado para medição de tenacidade à fratura e (B) visualização da medição do comprimento de trinca, L	32
Figura 25 – (A) difratômetro de bancada Rigaku Miniflex 600 (B) Visão geral do difratograma do LNNano e (C) detalhe do ambiente experimental desse equipamento (D) esquema do difratômetro do APS e (E) detalhe do seu detector de alta resolução. Sendo (A, B e C) fotos do próprio autor, as demais foram fornecidas pelo próprio APS (11-BM STAFF, 2022).	33

Figura 26 – (A) Porta amostras enviados pelo APS e (B) reprodução do manual fornecido pelo APS de seus componentes, com a descrição original em verde e a tradução em vermelho (11-BM STAFF, 2022), adaptado.....	35
Figura 27 – MEV durante o experimento.....	35
Figura 28 – Densidade absoluta (A) e relativa (B) dos corpos cerâmicos.	36
Figura 29 – Tensão de ruptura pelo ensaio de tensão de 3 pontos.....	37
Figura 30 – (A) Tenacidade à fratura dos corpos de prova sinterizados medida por endentação Vickers em duas direções de acordo com as referências mostradas em (B).....	37
Figura 31 – (A) dos corpos de prova sinterizados medidas nas faces representadas em (B).....	38
Figura 32 – Difrátogramas de raios X obtidos pelo Rigaku-D/Max-2100PC.....	39
Figura 33 – Difrátogramas de raios X de todas as composição sinterizadas obtidos pelo Bruker - ECO D8 Advanced.	40
Figura 34 - Difrátogramas das amostras à verde (A e B) e sinterizadas (C e D).	42
Figura 35 - Resultados de proporção de fases das amostras à verde obtidos por refinamento estrutural pelo método de Rietveld.	43
Figura 36 - Parâmetros de rede das amostras à verde, dados do APS.	44
Figura 37 - Proporção de fases das amostras sinterizadas (A e B) e relação entre as fases de YSZ (C), dados do APS.	45
Figura 38 - Parâmetros de rede das amostras sinterizadas, dados do APS. ...	47
Figura 39 – MEV evidenciando as folhas de MLG.....	48
Figura 40 – MEV evidenciando as fraturas.....	49
Figura 41 - MEV apresentando alinhamento do MLG.	50
Figura 42- (A) Ilustração das endentações e suas trincas provenientes em cada face (B) hipótese de explicação para anisotropia.	51
Figura 43 - Endentação no material puro (A), na face vermelha (B) e amarela (C) do material reforçado com MLG.	52
Figura 44 - Possíveis áreas de maior incidência de C-YSZ.	53
Figura 45 – Mudança proposta na hipótese mais comumente aceita.....	53
Figura 46 – Capturas de tela do <i>Software</i> GSAS-II sendo: (A) referente à amostra pura, (B) 0,5%MLG, (C) 0,75%MLG, (D) 1,00MLG e (E) 1,25%MLG.	55

Figura 47 – (A) Quantificação das fases cerâmicas e (B) Relação entre a massa da fase CYSZ e do total de YSZ.	56
Figura 48 – Parâmetros de rede das fases cerâmicas sendo (A) os parâmetros a e c da alumina e (B) o seu volume; o mesmo ocorre com (C) e (D) para ZYSZ e (E) e (F) para CYSZ, cujo parâmetro a é igual a c	57
Figura 49 - Difrátograma e estimativa pelo método dos mínimos quadrados da amostra pura à verde.	59
Figura 50 - Difrátograma e estimativa pelo método dos mínimos quadrados da amostra com 0,75% de MLG à verde.	60
Figura 51 - Difrátograma e estimativa pelo método dos mínimos quadrados da amostra com 1,25% de MLG à verde.	61
Figura 52 – Difrátograma e estimativa pelo método dos mínimos quadrados da amostra pura sinterizada.	62
Figura 53 - Difrátograma e estimativa pelo método dos mínimos quadrados da amostra sinterizada com 0,5% de MLG em massa.	63
Figura 54 - Difrátograma e estimativa pelo método dos mínimos quadrados da amostra sinterizada com 0,75% de MLG em massa.	64
Figura 55 - Difrátograma e estimativa pelo método dos mínimos quadrados da amostra sinterizada com 1% de MLG em massa.	65
Figura 56 - Difrátograma e estimativa pelo método dos mínimos quadrados da amostra sinterizada com 1,25% de MLG em massa.	66

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Propriedades mecânicas da ZTA, YSZ e Alumina (SARKER et al., 2022), adaptado.	12
Tabela 2 – Densidade dos materiais utilizados fornecidas pelos respectivos fabricantes.....	29
Tabela 3 – Fichas cristalográficas	39

Lista de Abreviaturas

APS.....	Advanced photon source (nome de laboratório)
CYSZ.....	Fase cubica da zircônia estabilizada com ítria (sigla do inglês)
DRX.....	Difração de raios X
EESC.....	Escola de Engenharia de São Carlos (USP)
FC.....	Faculdade de Ciências (UNESP)
FEB.....	Faculdade de Engenharia de Bauru (UNESP)
GOF.....	Qualidade do refinamento de Rietveld (sigla do inglês)
LNLS.....	Laboratório nacional de luz <i>sincrotron</i>
LNNano.....	Laboratório Nacional de Nanotecnologia
MYSZ.....	Fase monoclinica da zircônia estabilizada com ítria (sigla do inglês)
LTC.....	Laboratório de Tribologia e Compósitos
MBG.....	Materiais baseados no grafeno
MLG.....	Grafeno multicamadas (sigla do inglês)
R_{WP}	Erro referente ao refinamento de Rietveld (sigla do inglês)
Re.....	Erro esperado, referente ao melhor refinamento, Rietveld, possível
SPS.....	Sinterização <i>spark plasma</i>
TYSZ.....	Fase tetragonal da zircônia estabilizada com ítria (sigla do inglês)
UFSCar.....	Universidade Federal de São Carlos
UNESP.....	Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
USP.....	Universidade de São Paulo
YSZ.....	Zircônia estabilizada com ítria (sigla do inglês)
ZTA.....	Alumina reforçada com zircônia (sigla do inglês)

Sumário

1 - Introdução	1
2 - Objetivos	4
2.1 – Objetivos secundários	4
3 - Revisão da bibliografia	5
3.1 - Materiais cerâmicos	5
3.2 - Alumina	6
3.3 - Zircônia estabilizada com ítria	8
3.4 - Alumina reforçada com YSZ	11
3.5 - Grafeno	12
3.6 - Fabricação de materiais cerâmicos	14
3.7 - Compósitos cerâmica-grafeno e as hipóteses acerca do mecanismo de reforço	18
3.8 - Caracterização estrutural por difração de raios-X	23
4 - Materiais e métodos.....	26
4.1 – Escolha e mistura dos materiais.....	26
4.2 - Compactação e sinterização	27
4.3 - Caracterização da densidade	28
4.4 - Caracterização mecânica	29
4.5 - Caracterização Estrutural	32
4.6 - Caracterização Microestrutural	35
5 – Resultados e discussão	36
5.1 – Caracterização Mecânica	36
5.2 - Caracterização estrutural.....	38
5.3 – Propriedades microestruturais	47
5.4 – Síntese e discussão	51
7- Perspectivas futuras	54
Apêndice A – Refinamento dos dados de XRD por equipamento de bancada	55
Apêndice B – Refinamentos dos dados obtidos por radiação síncrotron.....	58
Referências	68

1 - Introdução

Cerâmicas possuem baixa densidade relativa, inércia química, alto ponto de fusão, alta dureza e rigidez (CUTLER; REYNOLDS; JONES, 1992; MARKANDAN; CHIN; TAN, 2017) e tais propriedades permitem o uso como refratários, ferramentas de corte, biomateriais e recipientes inertes, além de serem muito promissoras para impressão 3D (GONÇALVES JÚNIOR, 2022; SENGUPTA; BHATTACHARJEE; MAITI, 2019; VALERA-JIMÉNEZ et al., 2021). Todavia toda gama de aplicação acaba restrita pela baixa resistência a choques mecânicos, tenacidade à fratura, dos materiais cerâmicos (MARKANDAN; CHIN; TAN, 2017). Entre os materiais cerâmicos de melhor resistência mecânica estão a Alumina e a Zircônia estabilizada com ítria (YSZ), que serão a matriz deste trabalho.

Para contornar tal fragilidade, compósitos são desenvolvidos utilizando materiais baseados no grafeno (MBG), como grafeno, grafeno multicamadas (MLG) ou óxido de grafeno. No melhor dos casos foi alcançado até 70% de ganho na tenacidade à fratura (PORWAL et al., 2013; WOZNIAK et al., 2017). Os resultados apresentam um comportamento padrão para a tal propriedade nos compósitos cerâmicos reforçados com MBG, sendo ganho substancial com a adição de pequenas quantidades, menores que 1%(NASIMUL ALAM et al., 2017; PORWAL et al., 2013)

Entre as hipóteses que explicam o mecanismo de reforço estão os fatores microestruturais, pelo fato das partículas de MBG serem folhas e possuírem maior resistência mecânica que a matriz cerâmica. Isso permite-os posicionarem-se nos contornos de vários grãos, defletindo trincas que os alcancem, aumentando, na prática a seção transversal a ser rompida(PORWAL et al., 2013). Por outro lado, em concentrações maiores, o MBG tende a se aglomerar, o que prejudica o mecanismo descrito e gera um pico de resistência característico na tenacidade à fratura (MARKANDAN; CHIN; TAN, 2017). Todavia, ainda com esse pico, os valores são animadores e a possibilidade de atingir uma concentração ótima de reforço com pequenas quantidades de grafeno é igualmente animadora, uma vez que o grafeno ainda é considerado

um material caro, chegando a R\$1200 o grama (NANOESTRUCTURED AND AMORPHOUS MATERIALS INC, 2022).

Todavia, a sintetização desses compósitos é dificultada devido ao fato de MBG não resistirem a temperaturas maiores que 600 °C quando expostas ao ar atmosférico. Isso foi contornado pela utilização do método sinterização Spark Plasma (sigla do inglês *Spark Plasma Sintering* SPS) que permite uma sinterização e densificação completa em segundos, preservando o grafeno (BONIECKI et al., 2017; DUNTU et al., 2021; MENG et al., 2016; WEIBEL et al., 2018; WOZNIAK et al., 2016).

A técnica de SPS permite produzir pequenas amostras com densidade maior que 90% em relação à teórica, demandando apenas segundos. Todavia, ela apresenta problemas de escalabilidade e não se aplica a peças com geometrias complexas pois se utiliza do efeito Joule e demanda seções transversais com resistências elétricas constantes. Por fim, possui altos custos, logo, não é comum na indústria (HOLLAND; ANSELMINI-TAMBURINI; MUKHERJEE, 2013; OLEVSKY et al., 2012). A necessidade de sua utilização pode dificultar a produção em massa de tais compósitos.

Para contornar esse problema, foi desenvolvido um processo de sinterização convencional em atmosfera controlada que permitiu atingir cerca de 40% de ganho na tenacidade à fratura, assim como 70% na dureza. Uma vez que o comportamento da dureza não é um consenso na literatura (AHMAD et al., 2015; CENTENO et al., 2013; CUI et al., 2018; CYGAN et al., 2017; LEE et al., 2014; WU et al., 2017), existe a busca por uma maneira de entender tais diferenças, incluindo informações estruturais, por exemplo.

Como a caracterização estrutural até hoje não foi usada para além de análises qualitativas, a análise quantitativa de fases e dos parâmetros de rede pode contribuir para o melhor entendimento desses compósitos. Para tal esse trabalho se propôs a utilizá-la, realizando experimentos de difração de raios X, no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), proposta DRXB-2021-46 e *Advanced Photon Source* (APS), EUA, proposta 77979.

Desta forma, foi proposto nesta pesquisa, um estudo detalhado da influência da estrutura cristalina nas propriedades finais dos compósitos, buscando um melhor entendimento para os mecanismos de reforço que o grafeno pode promover na matriz dos produtos cerâmicos, conforme observado na literatura.

2 - Objetivos

Determinar a influência estrutural e da distribuição de fases na dureza e tenacidade à fratura dos compósitos cerâmica-MBG.

2.1 – Objetivos secundários

- Fabricação de corpos de prova dos compósitos cerâmicos a partir de uma matriz cerâmica contendo 94% alumina e 6% 8YSZ e variando o teor de MLG entre 0 e 1,25% em peso;
- Caracterização da densidade, tensão de ruptura, dureza e tenacidade à fratura;
- Caracterização da microestrutura por microscopia eletrônica de varredura;
- Caracterização estrutural por difração de raios X (DRX) de bancada e com radiação sincrotron seguida pela aplicação do método de Rietveld;
 - Análise da estrutura cristalina e transição de fases, pela aplicação do método de Rietveld;

3 - Revisão da bibliografia

Neste capítulo serão apresentados os materiais cerâmicos, as matrizes e reforço escolhido para este trabalho, sendo as matrizes alumina e a zircônia estabilizada com ítria e o MLG como material de reforço. Também serão apresentados os principais métodos de fabricação, além de uma breve revisão a respeito do reforço por MBG em compósitos.

3.1 - Materiais cerâmicos

Segundo (CALLISTER; RETHWISCH, 2012), os materiais cerâmicos:

“São materiais inorgânicos e não metálicos. A maioria das cerâmicas são compostos formados entre elementos metálicos e não metálicos, para os quais as ligações interatômicas ou são totalmente iônicas ou são predominantemente iônicas, mas com alguma natureza covalente. O termo ‘cerâmica’ vem da palavra grega keramikos, que significa ‘matéria queimada’, indicando que as propriedades desejáveis desses materiais são obtidas normalmente por meio de um processo de tratamento térmico a alta temperatura chamado cozimento”¹.

Até o século XX, as cerâmicas se restringiam às cerâmicas tradicionais, como as usadas em azulejos, tijolos, telhas e jarros como a tradicional moringa brasileira, ou seja, materiais baseados em argila. Nas últimas oito décadas fomos capazes de produzir cerâmicas com matrizes mais puras, muitas vezes compostas por uma única fase, com maior controle em fatores como tamanho dos grãos e porosidade, permitindo a obtenção de microestruturas específicas, assim como propriedades mecânicas desejadas, surgindo assim as cerâmicas avançadas (ASHBY, 2011). A utilização das cerâmicas avançadas permitiu que esses materiais ocupassem nichos que eram exclusivos de outros materiais, como sintetizado no diagrama da Figura 1 (ASHBY, 2011), com destaque para medicina, indústria e até nos artefatos quotidianos (CHEVALIER et al., 2004; VALERA-JIMÉNEZ et al., 2021).

¹ A sinterização tem origem neste processo de cozimento, *ibidem*.

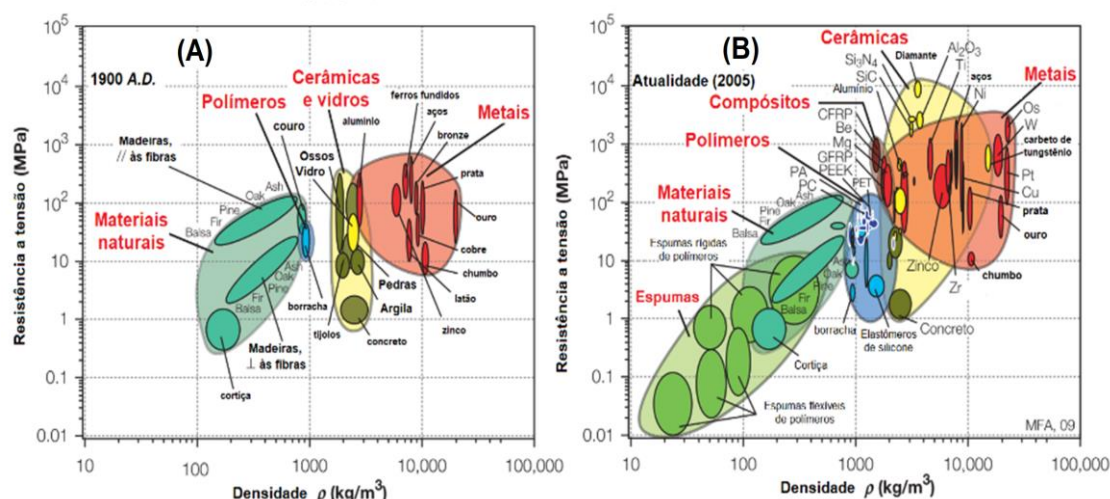


Figura 1 – Diagramas mostrando as propriedades obtidas para cada tipo de material sendo (A) no início do século XX e (B) em 2005, (ASHBY, 2011) (Adaptado).

Por serem formadas por mais de um elemento químico, cerâmicas tendem a formar estruturas cristalinas complexas. São materiais que podem apresentar propriedades mecânicas, óticas ou eletrônicas diferentes com variações na composição ou na estrutura cristalina (TANAKA et al., 2019; CALLISTER; RETHWISCH, 2012). A zircônia é um exemplo de material conhecido por possuir fases metaestáveis como as que apresentam as propriedades mais desejadas. Desta forma, é comum encontrar esse material usado em solução sólida com a ítria para promover a estabilização da fase desejada (CHEVALIER; GREMILLARD; DEVILLE, 2007a; SCOTT, 1975).

As propriedades desejadas em uma cerâmica são geralmente relacionadas a sua alta resistência a tensão mecânica, alto ponto de fusão, alta dureza, rigidez e inércia química. O uso de peças cerâmicas pode permitir redução de peso se comparadas as de metal, uma vez que são materiais menos densos. Todavia, deve se atentar para a possibilidade de choques mecânicos, aos quais cerâmicas apresentam baixa resistência (MARKANDAN, 2013; ASHBY, 2011; CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

3.2 - Alumina

O óxido de alumínio (Al_2O_3), ou simplesmente alumina, é obtida através da bauxita pelo processo Bayer e sua forma mais comum e estável em condições

normais de temperatura e pressão é a simetria romboédrica, ou hexagonal compacta, também chamada de corundum ou α -alumina. Também é possível obter outras estruturas, como a β -alumina, todavia isso exige processos específicos (STEVENS; BINNER, 1984) que não serão abordados nesse trabalho, sendo que sempre que alumina for referida, será a α -alumina.

A alumina é um material duro, resistente e inerte, com artigos indicando a dureza em uma faixa de 9,8 a 23 GPa, resistência a tensão de flexão de aproximadamente 345 MPa e tenacidade à fratura de 3 a 4 MPa.m^{1/2} (POPAT; DESAI, 2013; DUNTU, 2021; LEE, 2014). A estrutura cristalina da α -alumina é apresentada na Figura 2, sendo (A) como se apresenta o empacotamento da estrutura hexagonal em (1, 1, 0) e (B) a projeção em 3D considerando a ficha cristalográfica COD 9007498, com o software Vesta (MOMMA; IZUMI, 2011).

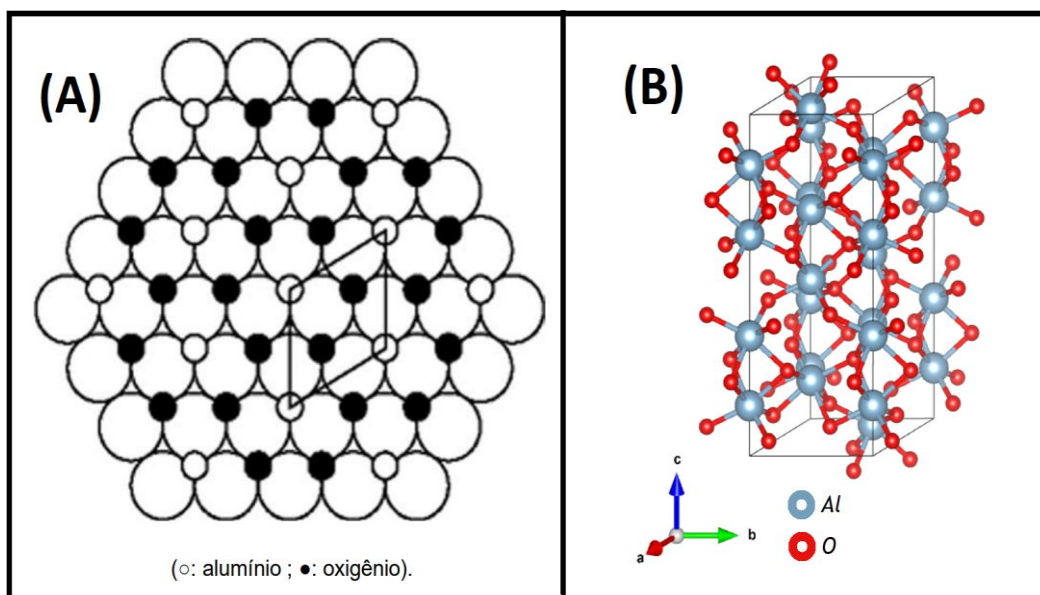


Figura 2 – Estrutura cristalina da alumina com: (A) demonstrando como se organiza a estrutura hexagonal (POPAT; DESAI, 2013) e (B) uma projeção em 3D da célula unitária de CHEN et al. (2021).

É importante ressaltar que como qualquer material cerâmico, a alumina pode apresentar propriedades mecânicas distintas quando existe variação nos métodos de fabricação, mesmo quando usado material puro (ASHBY, 2011; CALLISTER; RETHWISCH, 2012; POPAT; DESAI, 2013).

3.3 - Zircônia estabilizada com ítria

A Zircônia, ZrO_2 , possui três fases bem conhecidas com simetria e arranjo cristalinos diferentes, sendo elas: a monoclinica, tetragonal e cúbica. Elas são utilizadas conforme a aplicação desejada, logo, não estranha que já tenha sido apelidada de o aço das cerâmicas (GARVIE; HANNINK; PASCOE, 1975). Em condição ambiente a zircônia apresenta a forma monoclinica, menos densa que as demais e com uma transição tão disruptiva entre elas que pode fraturar o material durante o processo de fabricação (GARVIE; HANNINK; PASCOE, 1975). Tal transição pode ocorrer durante o resfriamento na sinterização o que a torna menos interessante para o uso industrial que de outras cerâmicas avançadas, como a alumina.

Por outro lado, com a estabilização pela adição de ítria, as fases de simetria tetragonal (TYSZ) e cúbica (CYSZ) se mostraram estáveis, evitando a formação da fase monoclinica durante a fabricação e a zircônia estabilizada com ítria (sigla do inglês YSZ - *yttria stablized zirconia*) começou a ganhar mais relevância (GARVIE; HANNINK; PASCOE, 1975).

A transição de fase das demais simetrias para a monoclinica acaba sendo usada como mecanismo de reforço na YSZ, uma vez pode ser induzida pela propagação de trincas. Devido à transição de fases, a região a ser rompida apresenta um aumento no volume, que acaba comprimindo essa região contra seu entorno, gerando uma tensão contrária à propagação da trinca. Além disso, cada fase apresenta propriedades mecânicas distintas. Somados esses dois efeitos, podem ser usados para conter a propagação de trincas (WANG; STEVENS, 1989).

A proporção de fases pode ser influenciada por fatores como temperatura de sinterização máxima atingida, tempo de exposição a altas temperaturas (CHEVALIER; GREMILLARD; DEVILLE, 2007b; WITZ et al., 2007) e até tamanho médio de grão (DRAZIN; CASTRO, 2015b). A Figura 3 apresenta o diagrama de fases (SCOTT, 1975) que apresenta os campos com as fases mais estáveis em função do teor de ítria em amostras produzidas por métodos convencionais, e que serviu de base para os demais estudos sobre este material.

zircônia, elas interferem também estruturalmente com as mudanças de fase, sendo difícil apontar valores absolutos de dureza, tenacidade à fratura ou resistência à tração do material.

Ainda assim, pode ser feita uma extensa comparação dos resultados bibliográficos para tentar se isolar a influência de cada variação. Assim, a Figura 4 mostra uma compilação feita por *Belli et al.* de diversos estudos (BELLI et al., 2021), sendo cada um representado por um símbolo diferente. Nela é observado que o aumento da concentração de ítria tende a diminuir a proporção da fase tetragonal, o que provoca uma queda na tenacidade à fratura.

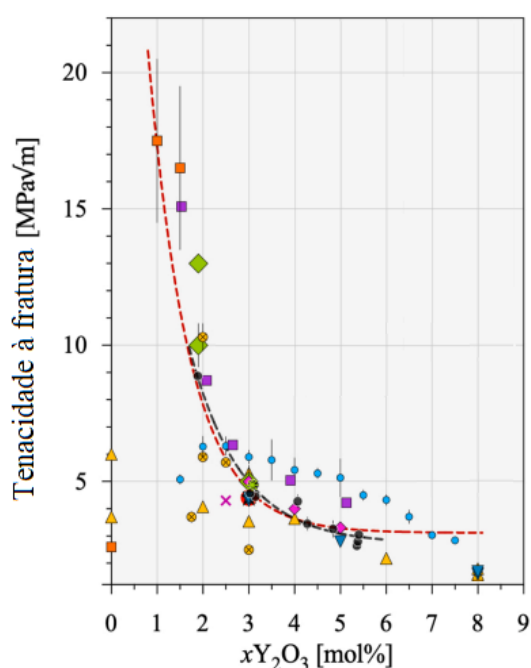


Figura 4– Compilação de diversos estudos, sendo cada um representado por um símbolo diferente, mostrando a tendência de queda da tenacidade à fratura com o aumento da concentração de ítria (BELLI et al., 2021) - Adaptado.

Outra opção, é comparar amostras feitas simultaneamente com pequenas variações de ítria entre si, na tentativa de isolar a contribuição exclusiva dessa variação (TANAKA et al., 2019). Dessa forma, na Figura 5 foi demonstrado que maiores concentrações de ítria (fase cúbica) favorecem a dureza, (REED; LEJUS, 1977) mesmo quando o estudo das fases na YSZ ainda carecia de bibliografia, por ser um material recentemente descoberto.

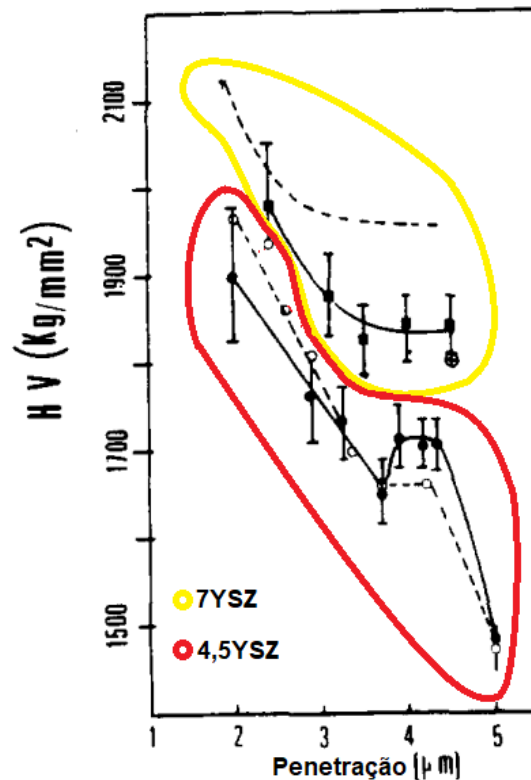


Figura 5 – Comparação entre os valores obtidos para dureza Vickers (HV) de amostras produzidas em diferentes métodos e com a variação na concentração de ítria, sendo 7YSZ, zircônia estabilizada com 7% de ítria em mol e 4,5YSZ; estabilizada com 4,5% (REED; LEJUS, 1977) – Adaptado.

Em síntese, a YSZ é uma matriz cerâmica que possui 3 fases que podem ser manipuladas principalmente pela concentração de ítria, mas também por outras variáveis como temperatura ou tempo de sinterização e presença de impurezas. Cabe aos ceramistas, dessa forma, escolher como utilizar tais variações para obter as propriedades desejadas.

3.4 - Alumina reforçada com YSZ

Quando misturadas, as matrizes de alumina e YSZ geram uma solução sólida, que é chamada de alumina reforçada com YSZ (da sigla em inglês, ZTA), que preserva o mecanismo de contenção de trincas por transição de fases da zircônia. Wang e Stevens (1989), compilaram diversos resultados e demonstraram que as propriedades mecânicas da ZTA também variam com tamanho de grão, quantidade de YSZ, proporção de fases e outras variáveis de

fabricação, produzindo comportamentos complexos que devem ser analisados caso a caso.

As propriedades de cada um dos componentes podem variar conforme exemplificado na Tabela 1 (SARKER et al., 2022). Tal tabela demonstra que a ZTA pode ser utilizada para atingir propriedades intermediárias, ou até superiores daquelas apresentadas pela alumina ou YSZ sozinhas. A amplitude desses valores pode ser dada não só pelas variações de fabricação, como também pela porcentagem de cada matriz.

	Dureza (GPa)	Tenacidade à fratura (MPa)	Módulo Elástico (GPa)
YSZ	12	6 a 15	201
Alumina	17,65	3,3 a 5	380
ZTA	10 a 18	4 a 10	350 a 450

Tabela 1 – Propriedades mecânicas da ZTA, YSZ e Alumina (SARKER et al., 2022), adaptado.

3.5 - Grafeno

O grafeno é um alótropo do carbono cujas ligações apresentam a hibridização sp^2 , formatado assim como um cristal bidimensional e estável, se conformando na conhecida estrutura de favo de mel (NOVOSELOV, 2011). A Figura 6 mostra duas camadas de grafeno sobrepostas e, segundo o autor, dependendo das propriedades desejadas, esse pode ser um caso que “a soma de um mais um é maior que dois”. Isso pois cada variável, como o posicionamento angular de cada camada, pode ser decisivo para as propriedades finais. De qualquer forma, já foram registradas propriedades mecânicas como um módulo elástico de até 1 TPa, *ibidem*.

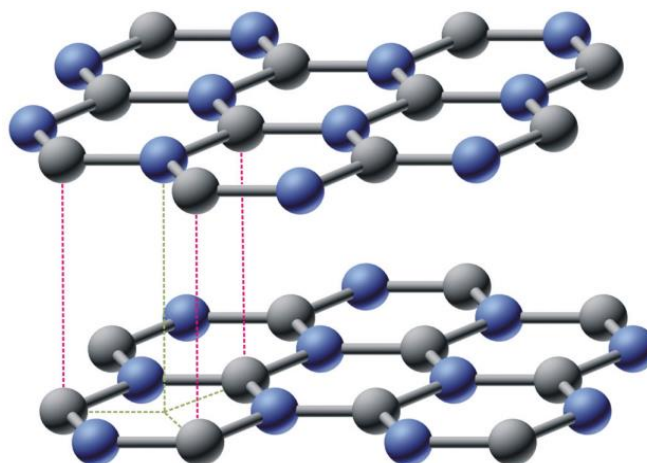


Figura 6– Estrutura cristalina de duas camadas de grafeno (NOVOSELOV, 2011).

Além do número de camadas, é possível produzir outras variações do grafeno, que também apresentam propriedades distintas, seja intencionalmente, seja por impurezas ou variações no método de síntese (LEE et al., 2014; ROUXINOL et al., 2010). Tal variedade demanda estudos caso a caso, inclusive para a confecção de compósitos, como recomendado por Novoselov (2011) e que vem acontecendo nos últimos anos (BONIECKI et al., 2017; DUNTU et al., 2021; FELE et al., 2020; NASIMUL ALAM et al., 2017; SUN et al., 2017; WOZNIAK et al., 2016).

Tais variações acabaram por gerar uma verdadeira gama de materiais baseados no grafeno (MBG). Dentre os quais podemos citar o grafano, grafeno + hidrogênio, Figura 7(A), o fluorografeno, grafeno + flúor, Figura 7(B) e o óxido de grafeno, Figura 8. Além disso, o grafeno pode ser convencionalmente dividido entre grafeno com uma única camada, grafeno com poucas camadas e múltiplas camadas. Todavia é importante se definir quantas camadas foram observadas pois “poucas” e “múltiplas” são abertos a interpretações arbitrárias.

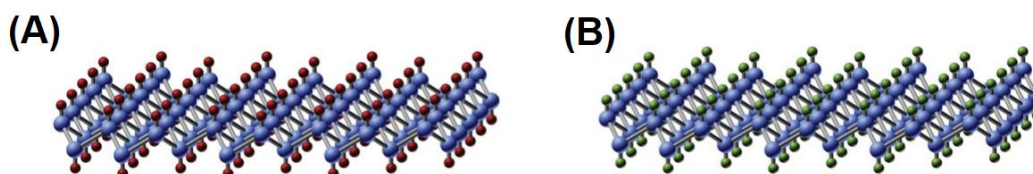


Figura 7– Grafano (A) e Fluorografeno (B)(NOVOSELOV, 2011).

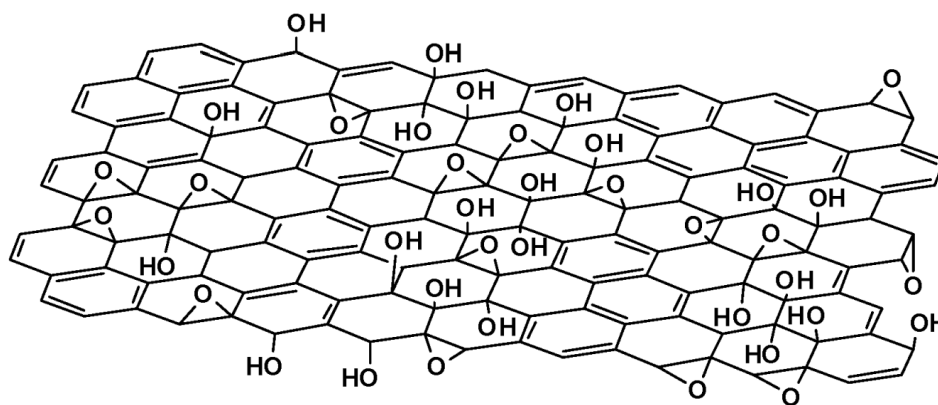


Figura 8– Modelo mais aceito para o óxido de grafeno (DREYER et al., 2010).

3.6 - Fabricação de materiais cerâmicos

Os processos de fabricação podem gerar grandes discrepâncias nos valores das propriedades mecânicas de um mesmo material cerâmico. Todavia, devido a seu alto ponto de fusão, materiais cerâmicos são produzidos convencionalmente por um processo semelhante a metalurgia do pó (CALLISTER; RETHWISCH, 2012; ASHBY, 2011). Tal processo se resume a uniformizações das dimensões das partículas do pó cerâmico, seguida pela compactação e sinterização.

Tamanho de grão possui influência no equilíbrio de fases (DRAZIN; CASTRO, 2015a) e para as propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos (LEE et al., 2014; ASHBY, 2011). Assim, é desejável que o pó utilizado para a fabricação tenha as dimensões conhecidas.

O pó selecionado deve ser compactado, para maior densificação e o procedimento é geralmente feito em uma prensa uniaxial. Esse procedimento é simples e rápido, mas é restrito a peças com seção transversal constante. O procedimento consiste em empurrar um punção através de um molde, onde a matriz está contida, para atingir a densidade desejada. Uma vez que o atrito das partículas cerâmicas com as laterais do molde dispersa parte da força, assim como a deformação da camada superior (BOCANEGRA-BERNAL, 2004), a compactação se torna gradualmente menos efetiva no interior da peça (MELO et al., 2018), Figura 9 (a).

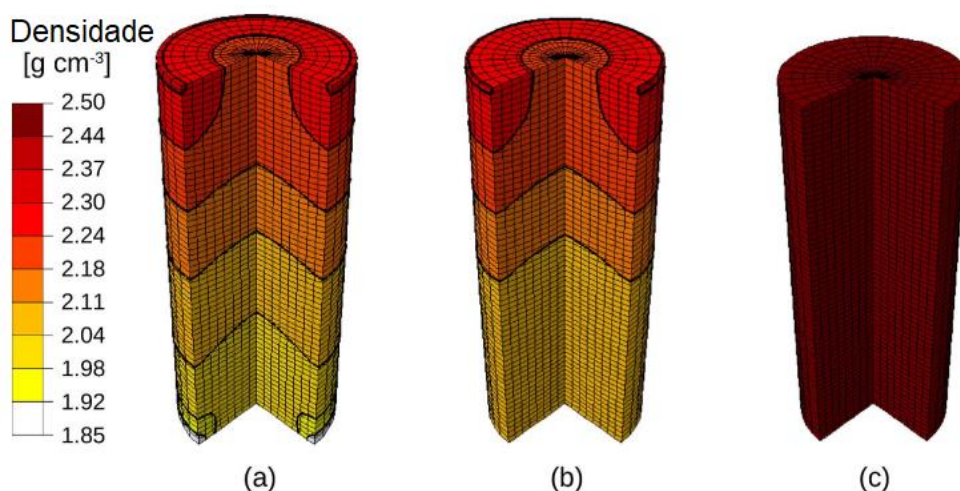


Figura 9– Distribuição de densidade estimada após prensagem uniaxial, com o pistão movendo-se de cima para baixo, à 73MPa, em (a), isostática a 25 MPa (b) e isostática à 200 MPa (c). (MELO et al., 2018).

Para se resolver tal problema emprega-se a compactação isostática, Figura 10 (b,c), que pode ser subsequente ou não à compactação uniaxial. No procedimento subsequente, a peça compactada uniaxialmente é envolvida por um molde de impermeável e moldado à sua forma e submersa em fluido a ser pressurizado (ATKINSON; DAVIES, 2000). A pressão distribuída em todo seu entorno permite uma compactação mais uniforme. O procedimento, que não segue a compactação isostática, é feito direto com o pó e tem a característica de permitir formas mais complexas, como mostrado na Figura 10. Todavia ele exige moldes mais complexos, podendo ser feitos até de borracha(BOCANEGRA-BERNAL, 2004).

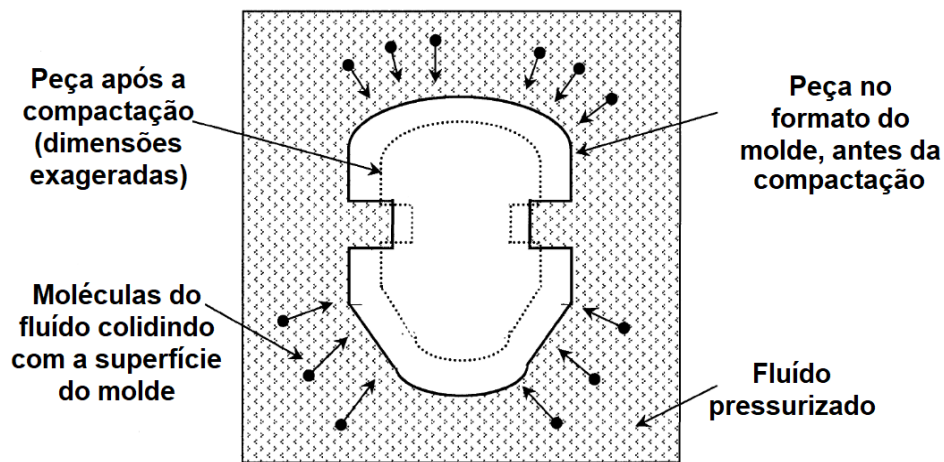


Figura 10– Procedimento da compactação isostática em geometrias complexas (ATKINSON; DAVIES, 2000).

Também podemos citar outras formas de se conformar uma matriz cerâmica, com a usinagem à verde (GONÇALVES JÚNIOR, 2022) ou a impressão 3d (SCHLORDT et al., 2013). A primeira é capaz de produzir melhores resultados dimensionais e a segunda uma técnica com crescimento exponencial nas pesquisas por permitir a fabricação de peças individuais sem a utilização de moldes (VALERA-JIMÉNEZ et al., 2021).

De qualquer forma, após ser compactada e atingir a forma final desejada, as cerâmicas passam pelo processo de sinterização. Isto é: o aquecimento da matriz, o para que ocorra a coalescência das partículas, Figura 11 (a,b) e maior densificação, Figura 11 (c). Esse procedimento permite a obtenção de uma peça rígida em vez de um pó frágil compactado. Isso ocorre pois durante o processo existe difusão de material do interior das partículas para os pontos de contato entre elas, esse material forma “pescoços” que as unem de maneira muito mais efetiva. Após a sinterização completa, os pescoços dão origem aos contornos de grão (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

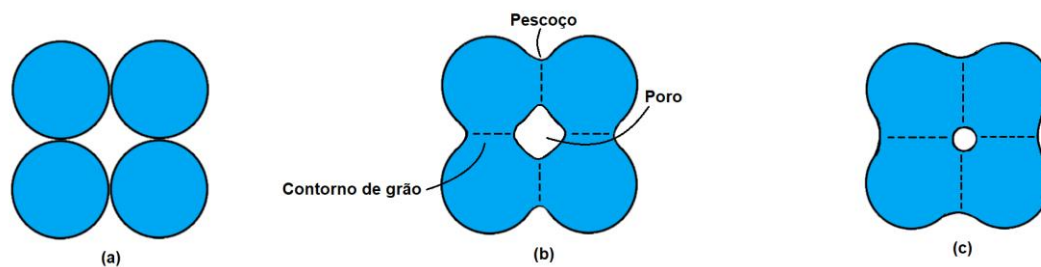


Figura 11– Material cerâmico antes da sinterização (a), durante a formação de pescoços (b) e densificado (c) (CALLISTER; RETHWISCH, 2012), adaptado.

A partir da Figura 11 também se nota que a porosidade concentra-se nos contornos de grão e quanto maior ela for, menor será o contato efetivo entre eles. Dessa forma a porosidade pode diminuir a seção transversal útil do material, que gera concentrações de tensão que o fragilizam como um todo. Assim, é necessário que, para obtenção de maiores durezas, tenacidade a fratura e tensão de ruptura, a sinterização e compactação sejam feitas com temperatura, pressão e tempo adequados para garantir a maior densificação.

A sinterização pode ser feita levando a peça compactada a fornos convencionais (NASIMUL ALAM et al., 2017), mas também juntamente com a compactação, na prensagem a quente (ATKINSON; DAVIES, 2000) ou através do efeito Joule na sinterização *spark plasma* (SPS) (OLEVSKY et al., 2012). De qualquer forma, altas temperaturas são exigidas para uma sinterização bem sucedida (AHMAD et al., 2015).

No procedimento convencional, assim como na prensagem a quente, o calor é transmitido para a matriz cerâmica através da convecção com um fluido aquecido ou por irradiação e então o calor é conduzido para o interior da peça. Para evitar deformações e trincas causadas por gradientes muito intensos entre exterior e interior da peça, o aquecimento deve ser gradual, podendo durar horas, o que torna esses procedimentos relativamente lentos.

Por outro lado, a SPS funciona por efeito Joule e se resume a passar uma alta corrente elétrica através da peça. Como a resistência elétrica, e o aquecimento, é maior nas regiões com menor seção transversal e, em microescala, a região de tangência entre duas partículas, que tendem a esferas, tem uma área que tende a zero, o aquecimento se concentra nesses pontos de tangência o que

favorece a formação dos pescoços. Outra vantagem desse método é a maior uniformidade do aquecimento que aliada ao aquecimento das regiões de interesse, permitem que o processo seja feito em segundos.

As desvantagens do SPS, todavia, são que para que o aquecimento seja uniforme na macroescala, a densidade de corrente precisa ser uniforme, logo, as seções transversais devem ser constantes, o que impede a utilização para geometrias mais complexas (OLEVSKY et al., 2012). Outro problema é a relação às dimensões das peças pois quando se combina a lei de Joule à segunda lei de Ohm, a produção de peças com mais de poucos centímetros torna-se economicamente inviável devido a corrente demandada (HOLLAND; ANSELMITAMBURINI; MUKHERJEE, 2013).

3.7 - Compósitos cerâmica-grafeno e as hipóteses acerca do mecanismo de reforço

Em retrospecto, em 2013, Liu, *et al.* (2013b), produziram compósitos utilizando grafeno multicamadas (GMC) e alumina, obtendo um ganho de 20% na tenacidade à fratura. No mesmo ano, Porwal, *et al.*, (2013) utilizaram grafeno e obtiveram 40% de ganho na mesma propriedade. Porwal et al. (2013) também mostraram que o grafeno posicionado nos contornos de grão, resulta em maior resistência que a matriz e eventualmente impede a propagação de trincas, como mostrado na Figura 12, sendo assim um efeito microestrutural. Ainda em 2013, Centeno, *et al.*, (2013) demonstraram que compósitos cerâmica-grafeno são anisotrópicos, uma vez que materiais bidimensionais tendem a se alinhar de maneira bidimensional à pressão aplicada, no caso da compactação uniaxial.

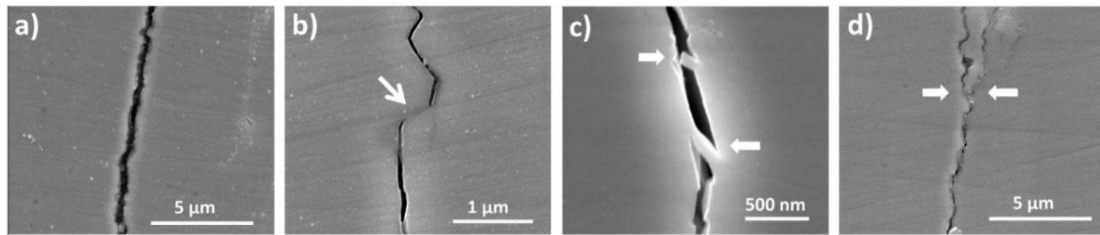


Figura 12- Propagação de trinca (a) em alumina pura e possíveis mecanismos de reforço nos compósitos. (b) ilustra a deflexão de trinca, (c) bloqueio e (d) a bifurcação (PORWAL et al., 2013).

Meng *et al.* (2016), posteriormente demonstraram que existem três sentidos em que as trincas podem se propagar, como representado na Figura 13. A resistência de propagação estaria relacionada ao momento de inércia das partículas bidimensionais, por isso uma variação de até 50% na tenacidade à fratura de acordo com o alinhamento entre a trinca e o material de reforço.

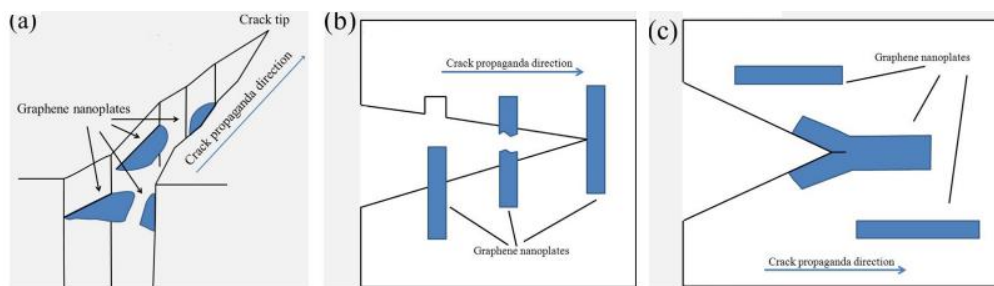


Figura 13- Alinhamento das partículas após a compressão uniaxial e os possíveis sentidos da propagação de trinca. Sendo (a) o sentido mais efetivo, (b) o segundo alinhamento mais efetivo e (c) o menos efetivo (MENG et al., 2016).

Em 2014 estudos com óxido de grafeno passaram a se tornar mais comuns, como os de Lee *et al.* e Wozniak *et al.* (2017). Este também pesquisou grafeno modificado com níquel (WOZNIAK et al., 2016).

Todos esses estudos encontraram um comportamento semelhante para a tenacidade à fratura, sendo: um pico de resistência em concentrações de MBG menores que 1% em massa (MENG et al., 2016; PORWAL et al., 2013; WEIBEL et al., 2018; WOZNIAK et al., 2016; WU et al., 2017). Esse limite de ganho de resistência se dá pois MBG tendem a se aglomerar em grandes concentrações, deixando de se comportar como uma ancora entre os grãos e passando a induzir

e se comportar como porosidade, tornando o material menos resistente (MARKANDAN; CHIN; TAN, 2017; PORWAL et al., 2013).

Com base nos estudos de compósitos cerâmica/grafeno citado até aqui, a Figura 14 compila em números o efeito da concentração de grafeno nas propriedades mecânicas de tenacidade à fratura. Independente dos números absolutos e do valor exato de concentração de grafeno, é observado um pico na tenacidade. Este pico é considerado a concentração de grafeno ótima para aquele trabalho

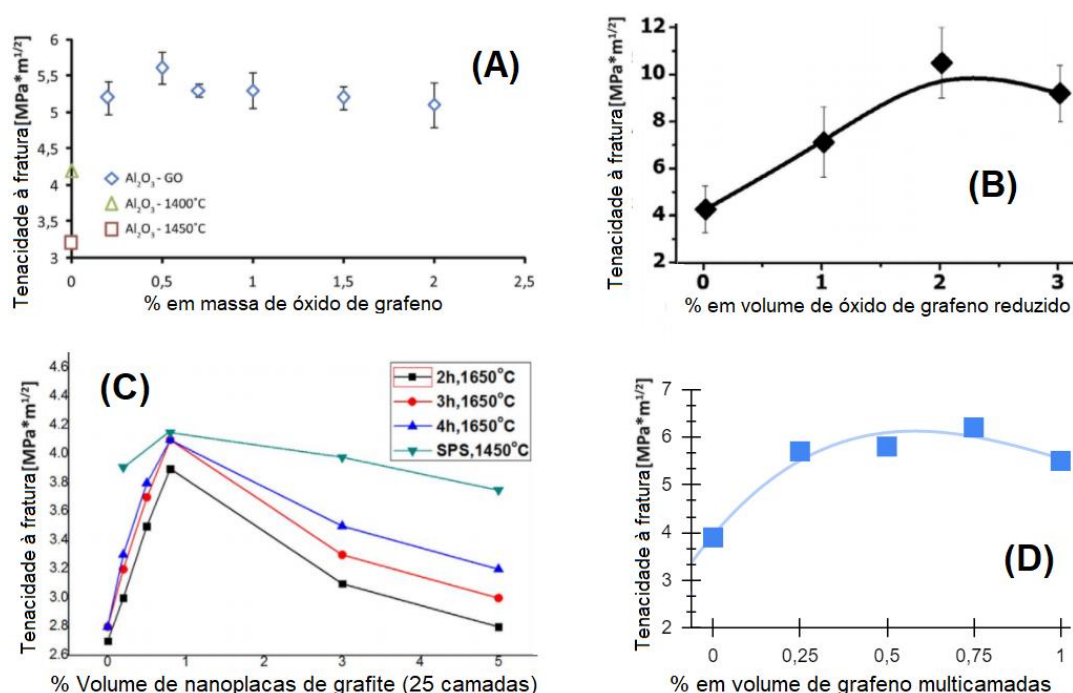


Figura 14– Compilação de resultados para a tenacidade à fratura, sendo (A) (CYGAN et al., 2017) (B) (LEE et al., 2014) (C) (NASIMUL ALAM et al., 2017) e (D) (MENG et al., 2016).

A Figura 15 compila o efeito da concentração de grafeno na dureza do compósito. Contudo, há uma divergência de comportamento entre os estudos indo de ganhos a quedas em seu valor. Tais contradições indicam que o mecanismo de reforço da tenacidade à fratura descrito na Figura 14 não é suficiente para descrever o comportamento da dureza, embora a Figura 15 (A) e (C) indiquem que talvez o mecanismo conhecido exerça alguma influência a ser somada com fatores desconhecidos.

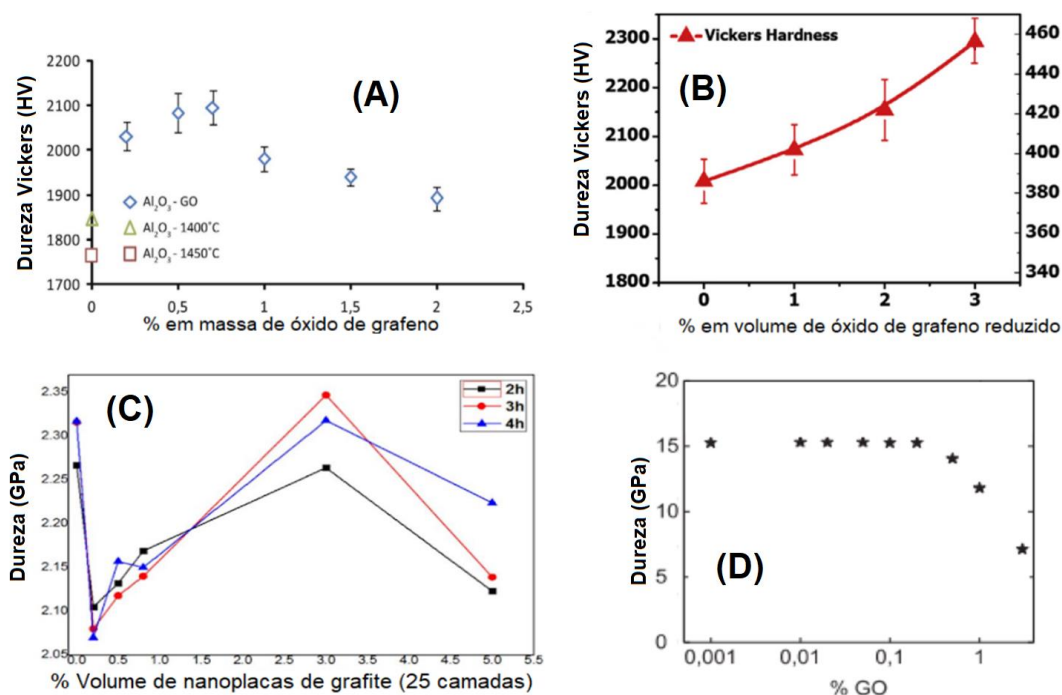


Figura 15 – Compilação de resultados para a dureza sendo (A) (CYGAN et al., 2017) (B) (LEE et al., 2014) (C) (NASIMUL ALAM et al., 2017) e (D) (BONIECKI et al., 2017).

A respeito do processo de fabricação de tais compósitos, ele geralmente é feito misturando o pó cerâmico e as nanopartículas em meio líquido utilizando um moinho de bolas (BONIECKI et al., 2017; NASIMUL ALAM et al., 2017; WOZNIAK et al., 2016). A sinterização é geralmente a *Spark Plasma* (LIU; YAN; JIANG, 2013a; PORWAL et al., 2013) simultânea à compactação isostática, o que permite a produção rápida de muitas amostras.

Além da produção rápida de amostras em escala laboratorial, uso da SPS se justifica pelo fato dos MBG poderem se degradar à temperaturas maiores que 600°C, o que é evitado pela rápida exposição garantida por esse método. Todavia, Alam, et al. (2017) foi capaz de preservar o grafeno utilizando uma atmosfera inerte durante a sinterização.

A respeito da caracterização estrutural, ela é geralmente feita com objetivo de assegurar a preservação, qualitativa, do grafeno após a sinterização (NASIMUL ALAM et al., 2017) ou seu alinhamento (CENTENO et al., 2013), mas geralmente limitando-se a isso.

Em síntese, com base nos estudos citados neste capítulo (CENTENO et al., 2013; MENG et al., 2016; PORWAL et al., 2013; WEIBEL et al., 2018; WOZNIAK et al., 2016; WU et al., 2017; CHIN; TAN, 2017; DUNTU et al, 2021), a hipótese mais aceita e estudada a respeito do comportamento da tenacidade a fratura pode ser condensada na Figura 16. Nela vemos o ganho proporcionado pelo efeito sobre a propagação de trincas representado em azul, a perda nos valores das propriedades mecânicas, em vermelho e a soma desses efeitos em amarelo, resultando em uma concentração ótima. O eixo das propriedades mecânicas está em unidades arbitrárias (U.A.) pois outros fatores, além da concentração de MBG, podem influenciar os valores absolutos e a inclinação dessas curvas, ainda que o comportamento dos ganhos relativos seja coerente, Figura 14.

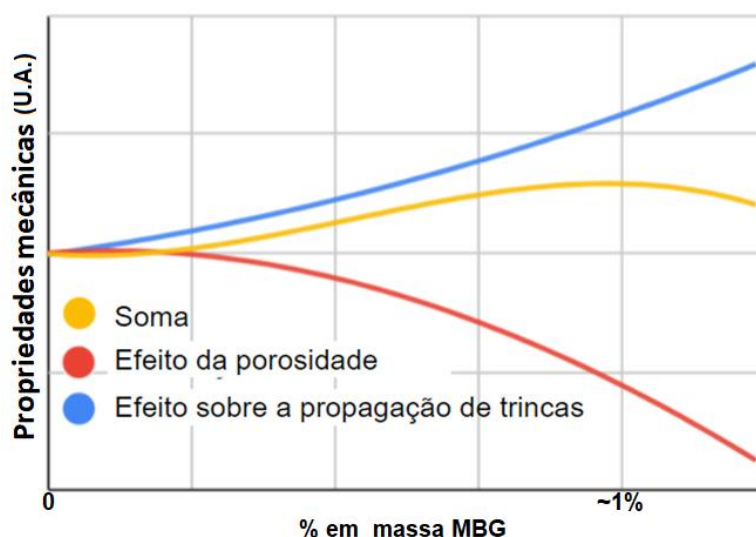


Figura 16– Estimativa do comportamento das propriedades mecânicas em relação à concentração de MBG. Fonte: elaborada pelo autor.

Por fim, a Figura 16 ainda não é suficiente para explicar o comportamento da dureza, quando comparada com os gráficos da Figura 15. Isso indica que outras variáveis, além das apresentadas pela caracterização microestrutural, deflexão de trincas e porosidade, são necessárias para que a hipótese evolua para modelo cujo gráfico descreva também comportamento da dureza.

3.8 - Caracterização estrutural por difração de raios-X

A caracterização estrutural por difração de raios X em policristais baseia-se na interação entre um feixe de luz monocromático com o material cristalino. Dentre toda literatura analisada na fundamentação deste trabalho, foram encontrados apenas estudos qualitativos de difração de compósitos cerâmica-MBG.

Um difratograma é um gráfico com a intensidade da luz espalhada nas abcissas e o ângulo 2θ no eixo das ordenadas como mostram os exemplos na Figura 17. Tais gráficos são chamados de impressão digital dos materiais com relações de simetria e composição compilada que podem estar em uma ficha cristalográfica (Crystallographic Information File - CIF). Estudos qualitativos são feitos por comparação (Search&match) de posição de pico versus intensidade nas bases de dados de cristalografia onde os CIFs estão depositados. Com o CIF é possível gerar modelos tridimensionais da estrutura utilizando em softwares, como o Vesta (MOMMA; IZUMI, 2011), como os desenhos inseridos na Figura 17 (A, B), além da Figura 2 (B).

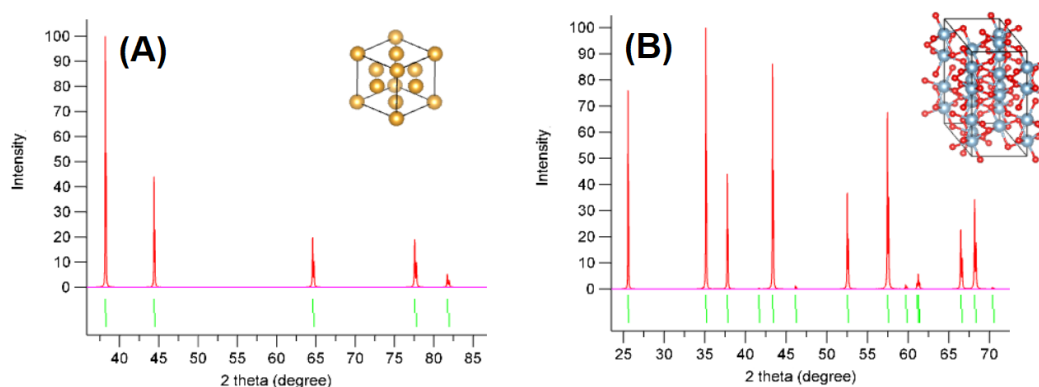


Figura 17 – Exemplos de padrões de difração de raios X como comprimento de onda característico do Cu K α , sendo (A) do ouro, estrutura cúbica de face centrada, (OWEN; YATES, 1933), e (B) do corundum, alumina hexagonal (CHEN et al., 2021).

Os picos de difração do perfil experimental podem ser diferentes do modelo CIF identificado devido a dois fatores: o químico ou o físico. Do ponto de vista físico-químico, a presença de átomos diferentes ou defeitos em meio a uma estrutura cristalina podem alterar, as distâncias entre os planos e consequentemente

deslocar relativamente os picos referentes aquela estrutura no difratogramas influenciando os parâmetros de rede medidos.

Do ponto de vista físico, a presença de deformações mecânicas residuais pode comprimir ou esticar a distância entre certos planos. Além disso é possível analisar da deformação mecânica residual de cada fase em um ensaio de tração/compressão *in situ*, ou seja, medindo DRX durante o tensionamento e o deslocamento dos picos característicos (VAN SWYGENHOVEN; VAN PETEGEM, 2013). Um exemplo de ensaio de tração *in-situ* é apresentado na Figura 23 em que é possível observar a compressão dos planos concorrentes, Figura 23 (B), ao sentido da tração, Figura 18 (A) aplicada a uma amostra:

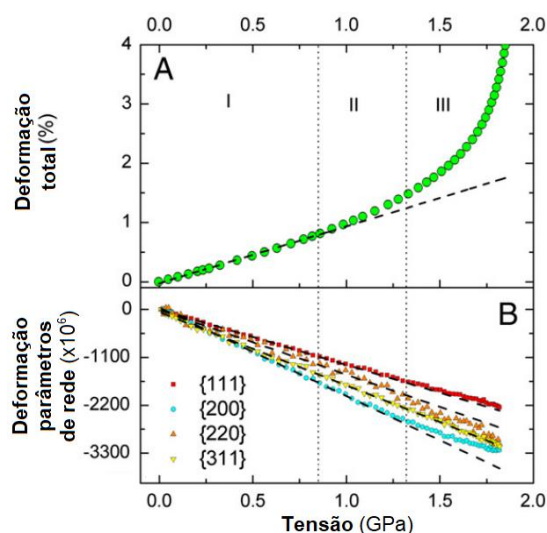


Figura 18 – (A) ensaio de tensão x deformação e (B) deformação dos parâmetros de rede transversais (VAN SWYGENHOVEN; VAN PETEGEM, 2013).

Além disso, um material policristalino pode possuir orientação preferencial em seus grãos, algo esperado para as placas de MBG. Neste caso, a difração em certas orientações variar a intensidade esperada ou até não ser detectada, isso não indicaria a ausência do material e sim sua orientação preferencial (CULLITY, 1978). Dá-se a esse fenômeno o nome de textura e se for utilizado um detector de área, ou um filme fotográfico ao invés de um detector pontual para o feixe difratado, obtém-se um padrão de anéis descontínuos, conforme a Figura 19: Uma alternativa é girar a amostra em direções estratégicas enquanto um detector linear ou pontual é utilizado para registrar-se diferentes padrões.

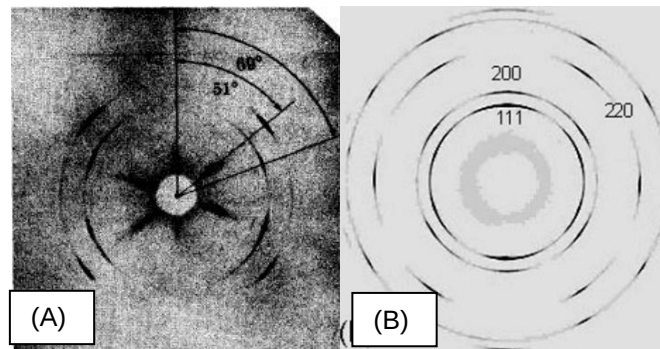


Figura 19 – Exemplo de anéis de difração descontínuos quando ocorre textura. Sendo retirada (A) de Cullity (1978) e (B), Wenk (2003).

Para a análise quantitativa dos perfis de difração e suas variações com relação à uma estrutura modelo é possível se utilizar um método numérico que refine virtualmente uma rede cristalina hipotética, calcule o padrão de difração e compare com o obtido experimentalmente. Neste método de análise de perfil completo de difração, quanto menor a diferença do calculado para o experimental, melhor. Tal método foi batizado em homenagem ao seu inventor, Rietveld.

Ainda assim, devido ao efeito das variáveis abordadas e que podem ser estimadas por esse método, ele ainda é considerado um procedimento complicado e que demanda um pesquisador treinado. Afinal, como todo método numérico, ele apresenta modelos matemáticos que representam a realidade, mas demandam um ser humano para saber se está bom o suficiente para cada demanda (TOBY, 2006).

No caso das demandas que exigem maior resolução é possível utilizar a difração de raios X gerados em um sincrotron. A luz sincrotron, pode ter a frequência ajustada para experimentos diferentes e, devido a uma fonte intensa e com baixa emitância, ela apresenta maior brilho (DOS REIS et al., 2020; ESTRADA et al., 2022; SILVA; WESTFAHL JUNIOR, 2017). Essa combinação resulta em dados com menos ruído e permite caracterizações mais precisas.

A luz sincrotron pode ser necessária para caracterização de materiais mais leves ou em pequenas quantidades, como pode ocorrer nos compósitos com menos de 1% em massa de uma das fases (BARUCHEL et al., 2006).

4 - Materiais e métodos

Neste capítulo serão apresentados os materiais e métodos para aferirmos a influência estrutural na tenacidade à fratura e dureza dos compósitos. Para tal será apresentado o processo de escolha dos materiais, produção e caracterização de amostras cerâmicas, sendo elas compostas por uma matriz constante, 94% alumina e 6% 8YSZ, adicionadas a quantidades incrementais de MLG, nominalmente, 0, 0,5; 0,75; 1,00; 1,25% de MLG, em massa.

Também será detalhado o processo de compactação e sinterização, além da caracterização física e mecânica dos compósitos. Por fim os procedimentos de difração de raios-X são relatados.

4.1 – Escolha e mistura dos materiais

A matriz escolhida é composta, em massa, por 96% Alumina comercial (A1000-SG, Almatiss) e 4% 8YSZ (Tosoh). O grafeno multicamadas (MLG), com espessura de 2 a 8 nm e largura e altura entre 0,5 e 20 μm , suspenso em isopropanol, e produzido por esfoliação química de acordo com a rota descrita em: (ROUXINOL et al., 2010).

A matriz cerâmica combinando zircônia estabilizada com ítria e alumina foi escolhida devido a suas propriedades mecânicas, que otimizam a relação entre dureza e tenacidade à fratura. A quantidade de ítria estabilizando a zircônia, 8% em mol, foi escolhida pois apresentaria apenas a fase tetragonal, enquanto se possuísse mais estabilizante apresentaria também fase cúbica. Assim escolhemos uma matriz suscetível a transição de fase e a sua detecção por DRX. Sendo esse também o motivo da escolha do grafeno multicamadas, uma vez que essa técnica mede a distância característica de tais camadas, sendo impossível em uma partícula com uma única camada.

O MLG suspenso em isopropanol, além de atender à exigência para realização dos experimentos de DRX, também facilita o procedimento de mistura pois a suspensão impede que as partículas flutuem no ar ou se aglomerem. Por fim, o isopropanol possui alta pressão de vapor o que permite uma secagem rápida e sua separação do compósito.

Para garantir a homogeneidade entre os componentes, a suspensão de MLG foi preparada na proporção de 1mg de MLG por 1ml de isopropanol. Na eminência do processo de mistura, a suspensão passou por uma agitação mecânica e sonicação por 40 minutos. A suspensão pode ser vista na Figura 20 (A):



Figura 20 – (A) Suspensão de grafeno em isopropanol após a diluição (B) Jarro com a mistura Alumina, YSZ e MLG; (C) Moinho de bolas durante o procedimento de mistura.

O procedimento de mistura foi feito em 5 lotes e utilizando um moinho de bolas, Figura 20 (B, C), com 500g esferas de zircônia de 10,5mm de diâmetro. O pó cerâmico foi adicionado ao jarro, de 300 mL, e em seguida as seguintes porcentagens, em massa, de MLG suspenso em isopropanol: 0,5; 0,75; 1,00 e 1,25%, foram adicionadas para cada lote. A massa total de matriz + material de reforço foi de 13,5g. Após 4 horas de mistura, à 70rpm, a barbotina resultante foi despejada em um recipiente de vidro e secada rapidamente com um soprador térmico à 220°C (HL 500, STEINEL), uma vez que a matriz tende a decantar. Após a secagem, o aglomerado resultante foi triturado com almofariz e pistilo de zircônia e peneirado para garantir dimensões máximas de partícula de 250µm. Parte desse pó resultante seguiu o para compactação e parte foi guardada para caracterizações de pó nessa etapa de fabricação.

4.2 - Compactação e sinterização

O pó da mistura foi adicionado a um molde de aço para obter corpos de prova com dimensões de 5 mm por 55 mm na base e 4 mm de altura, totalizando um volume de 1.100 mm³. O molde foi submetido a compactação uniaxial em uma prensa hidráulica uniaxial Skay modelo 60 t, Figura 21 (A, B), a uma pressão de 72 MPa por 60 segundos.

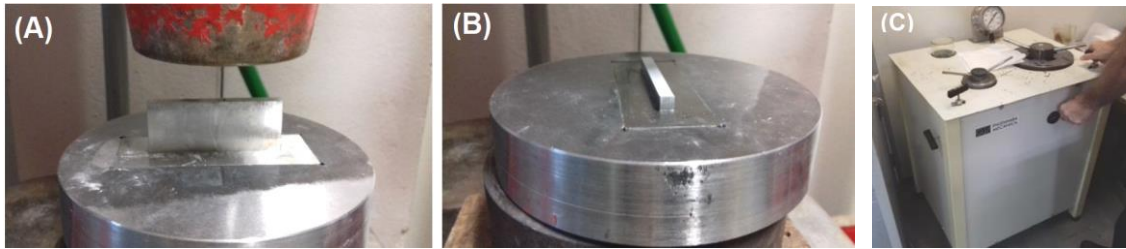


Figura 21 – Molde posicionado na prensa uniaxial (A) antes e (B) depois da compactação (C) Equipamento utilizado para compactação isostática.

Após esse procedimento as amostras já se apresentavam como barrinhas, logo, foram embaladas à vácuo, utilizando látex, para a compactação isostática. Tal procedimento dispensa a necessidade de construir um molde específico, uma vez que o látex envolve a amostra e o vácuo permite a retirada de bolhas de ar. A compactação foi feita utilizando uma prensa de fabricação própria do laboratório da USP (LTC-EESC-USP), Figura 21 (C), aplicando 200 MPa por 2 minutos.

A sinterização foi feita em um forno com atmosfera rica em carbono, atingindo uma temperatura de 1600 °C por 4 horas com rampa de aquecimento de 10 °C por minuto.

4.3 - Caracterização da densidade

Os valores da densidade foram obtidos através do método baseado no princípio de Arquimedes em um aparato de construção própria. Esse método permite medir a densidade de corpos porosos, por isso escolhido para o trabalho.

A Equação 1 mostra como a densidade foi calculada pelo método baseado no princípio de Arquimedes, sendo:

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

$$d_{amostra} = \frac{m_s}{(m_u - m_l)} d_{líquido} \quad \text{Eq. 1}$$

Após a obtenção dos valores de densidade, foi calculada a densidade relativa, considerando a densidade teórica das proporções de alumina, YSZ e MLG, conforme a Tabela 2. Dessa forma, foi calculada uma densidade teórica para cada lote de amostras, considerando a variação na quantidade de MLG. A Equação 2 mostra como foi feito esse cálculo, sendo X o valor a ser substituído pela porcentagem de MLG do lote e dt a densidade teórica do lote.

d Y ₂ O ₃	d ZrO ₂	d Al ₂ O ₃	d MLG
5,010 g/cm ²	5,680 g/cm ²	3,950 g/cm ²	2,2 g/cm ²

Tabela 2 – Densidade dos materiais utilizados fornecidas pelos respectivos fabricantes.

$$dt = X d MLG + (100\% - X)(94\% d Al_2O_3 + 6\% (92\% d Zr_2O + 8\% d Y_2O_3)) \quad \text{Eq.2}$$

A densidade relativa, por sua vez foi calculada dividindo dt por $d_{amostra}$ e multiplicando por 100%, conforme a Equação 3:

$$densidade\ relativa = 100\% \frac{d_{amostra}}{dt} \quad \text{Eq.3}$$

4.4 - Caracterização mecânica

A medição da resistência à flexão foi feita utilizando uma máquina universal de ensaios, Bionix® Servohydraulic Test Systems, Figura 22. Nele as amostras foram submetidas ao ensaio de flexão três pontos, com célula de carga de capacidade 15 kN e velocidade constante 0,2 mm/min. A norma ASTM C1161 (ASTM, 2019) estabelece que o valor de resistência à flexão, σ_f (MPa), é calculada pela equação 4.



Figura 22 – Máquina universal de ensaios durante o teste de flexão 3 pontos.

$$\sigma_f = \frac{3FL_a}{2bh^2} \quad \text{Eq.4}$$

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) e
- L_a é a distância entre apoios em (mm).

A microdureza foi obtida por endentação Vickers utilizando um Microdurômetro Mitutoyo HM – 211, Figura 23 (A) com carga de 0,5 kgf e tempo de permanência da aplicação de carga em 15 segundos. As medições foram feitas em duas faces distintas de cada amostra, nominalmente amarela e vermelha, Figura 23 (B), para detectar a anisotropia na dureza.

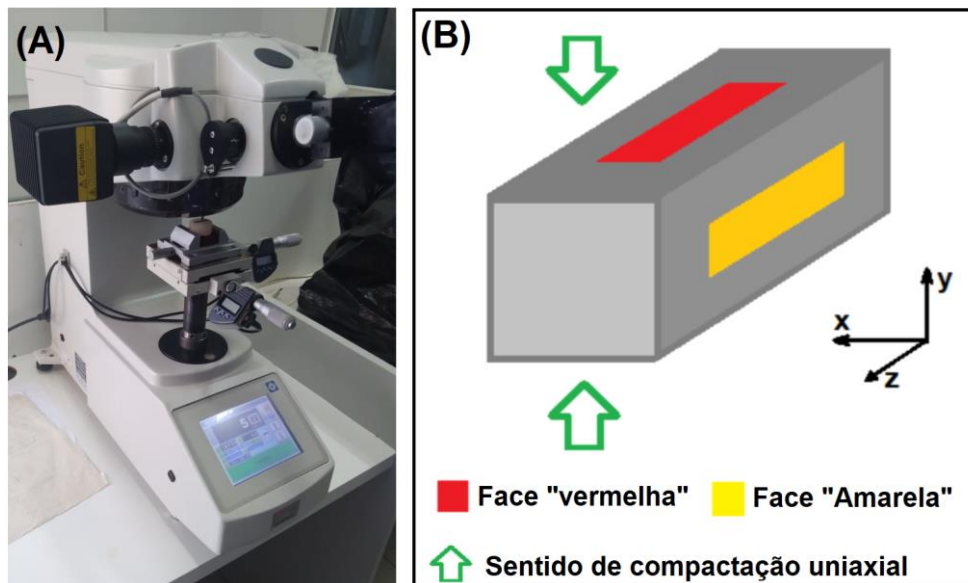


Figura 23 – (A) Microdurômetro e (B) Sentidos de medição da dureza.

A tenacidade à fratura foi obtida também por endentação Vickers. Foram medidas duas faces como na dureza, Figura 23 (B). Foi utilizado um durômetro Stiefelmayer, do laboratório de engenharia de materiais da UFSCar, com célula de carga de 98 N e a equação de Palmqvist, Equação 5 foi utilizada para estimar a tenacidade à fratura, K_{ic} .

$$K_{ic} = 0,0899 \sqrt{\frac{HP}{4L}} \quad \text{Eq. 5}$$

Onde:

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

A respeito do comprimento de trinca, L, é importante que ele não seja maior que duas vezes o comprimento da diagonal da endentação, ou seja $1,25E > L$, Caso contrário, deve se diminuir o valor célula de carga até atender essa condição. A Figura 24(A) mostra o durômetro utilizado, assim como (b) um exemplo de medição adequada.

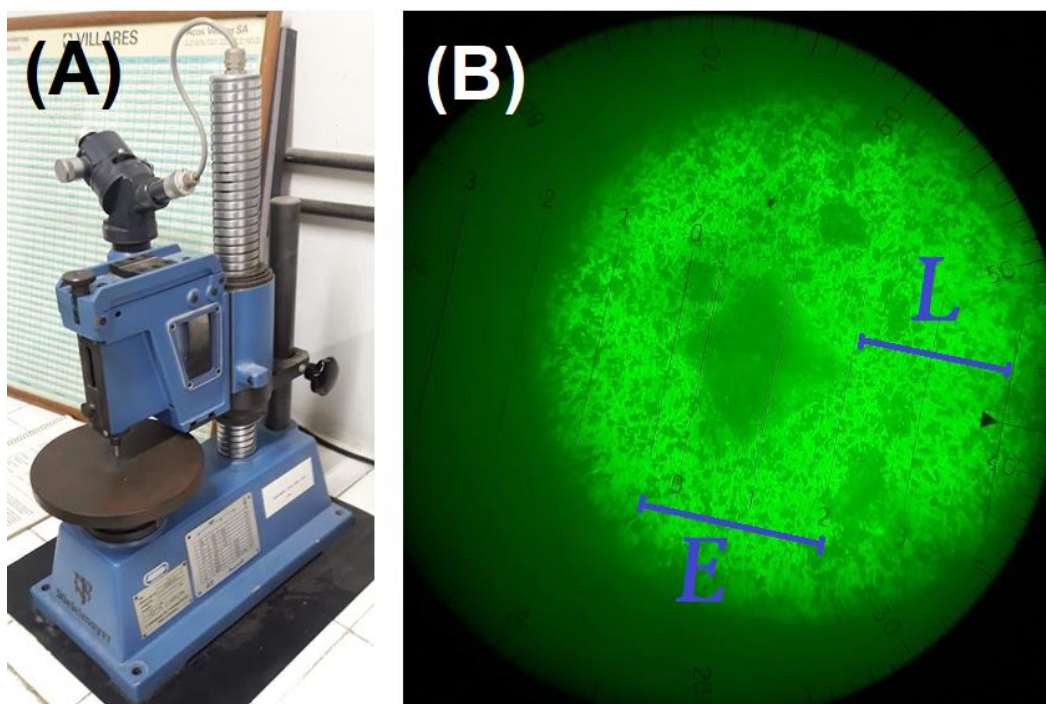


Figura 24 – (A) Durômetro utilizado para medição de tenacidade à fratura e (B) visualização da medição do comprimento de trinca, L .

Por dureza e tenacidade à fratura serem ensaios não destrutivos, para efeitos estatísticos foram repetidos seis vezes em cada amostra.

4.5 - Caracterização Estrutural

A caracterização estrutural está dividida em três etapas usando quatro estações/equipamentos diferentes, sendo eles Figura 25 (A) difratômetro de bancada Rigaku - D/Max-2100PC para análise qualitativa das fases, (C, D) Bruker - ECO D8 Advanced do Laboratório Nacional de Nanotecnologia, Brasil, para análise quantitativa e (E) em sincrotron, na linha de luz 11-BM-B no *Argonne National Laboratory*, nos EUA, para análise utilizando seu feixe e detector de alta resolução (F).

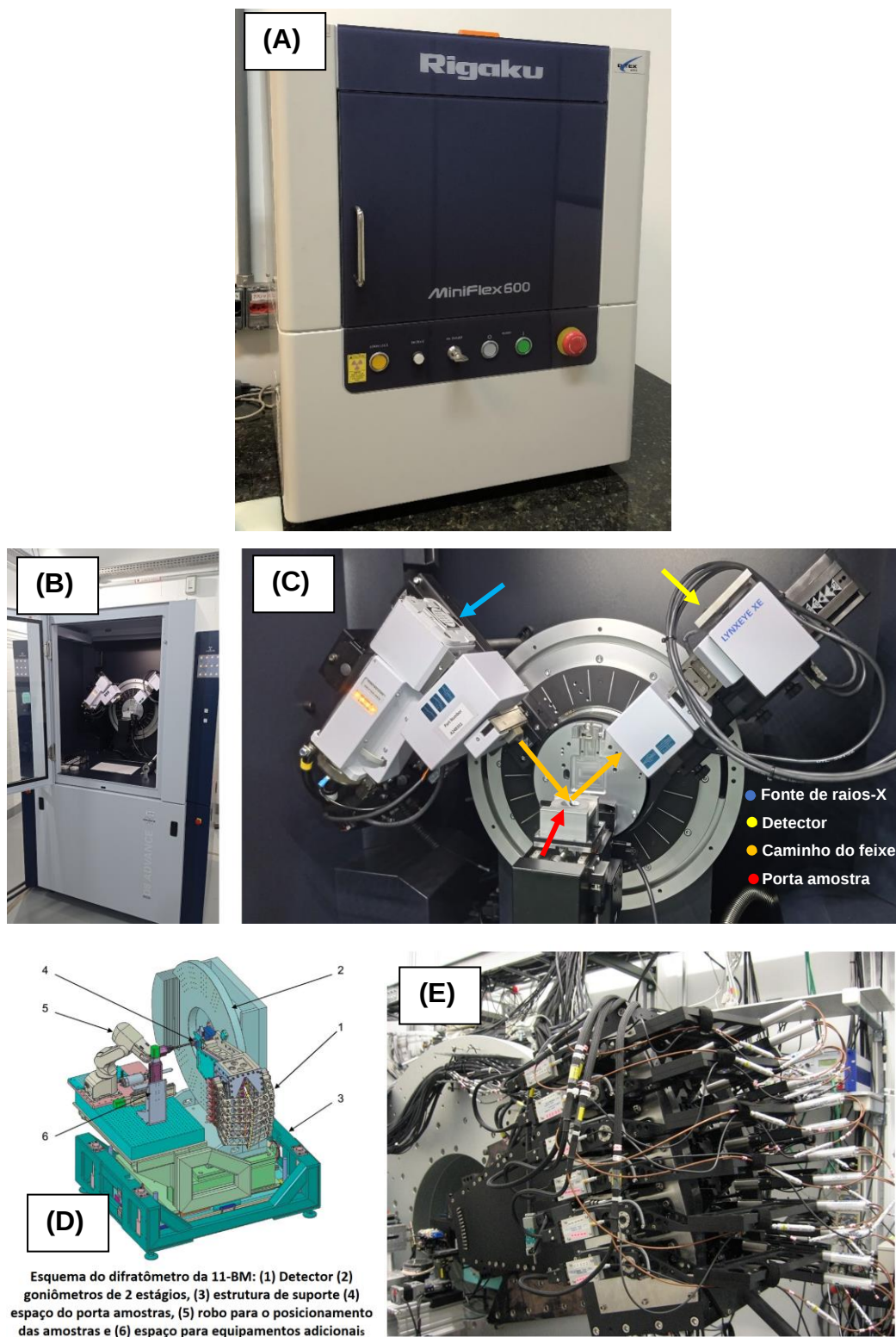


Figura 25 – (A) difratômetro de bancada Rigaku Miniflex 600 (B) Visão geral do difratograma do LNNano e (C) detalhe do ambiente experimental desse equipamento (D) esquema do difratômetro do APS e (E) detalhe do seu detector de alta resolução. Sendo (A, B e C) fotos do próprio autor, as demais foram fornecidas pelo próprio APS (11-BM STAFF, 2022).

A caracterização estrutural preliminar foi feita por DRX nas amostras com 0,75%MLG utilizando o Rigaku, - D/Max-2100PC, departamento de química UNESP Bauru, com: radiação Cu-K α e varreu entre $2\theta=20^\circ$ e $2\theta=100^\circ$. Este resultado foi utilizado para identificar padrões de fases e observar a anisotropia esperada. Para análise da anisotropia foram observadas as faces vermelha e amarela e a seção transversal, conforme a Figura 23 (B) e para a comparação dos picos também observado o pó, da 0,75%MLG, e o pó sem material de reforço para controle. Nessa caracterização, a ferramenta *Search& Match* do software *X'pert High Score* foi utilizada para identificar quais picos seriam referentes a cada fase.

Para análise quantitativa do corte transversal das amostras sinterizadas pelo método de Rietveld foi utilizando difratogramas obtidos com difratômetro Bruker - ECO D8 Advanced, do Laboratório Nacional de Nanotecnologia, proposta DRXB-2021-46 Figura 25 (B, C).

O refinamento da estrutura cristalina usando o método de Rietveld foi feito utilizando o software GSAS-2 (TOBY; VON DREELE, 2013). Contudo, a resolução angular combinada com o background vindo tipicamente de um equipamento de bancada, não foi possível detectar ou quantificar os picos característicos do MLG. A fim de analisar as amostras com maior resolução, a análise estrutural utilizou-se a linha de luz 11-BM-B no *Argonne National Laboratory*, nos EUA (Proposta aprovada #77979). A proposta consistiu em DRX de pó com alta resolução angular e baixo background de todas as amostras sinterizadas (maceradas) e dos pós não sinterizados das amostras 0%MLG, 0,75%MLG e 1,25%MLG.

A proposta foi executada em regime de *mail-in*, assim, recebemos 8 porta amostras, demonstrados na Figura 26, compostos por uma base magnética, um capilar de kapton e um invólucro plástico. As amostras sinterizadas tiveram as faces expostas à atmosfera redutora lixadas para garantir a análise das fases em seu interior. Após isso, elas foram trituradas com almofariz e pistilo de ágata. Os capilares foram preenchidos com pó cerâmico e selados com massa baseada em resina epóxi, encaixados em suas bases e enviados aos EUA para a análise no regime de *mail-in*.

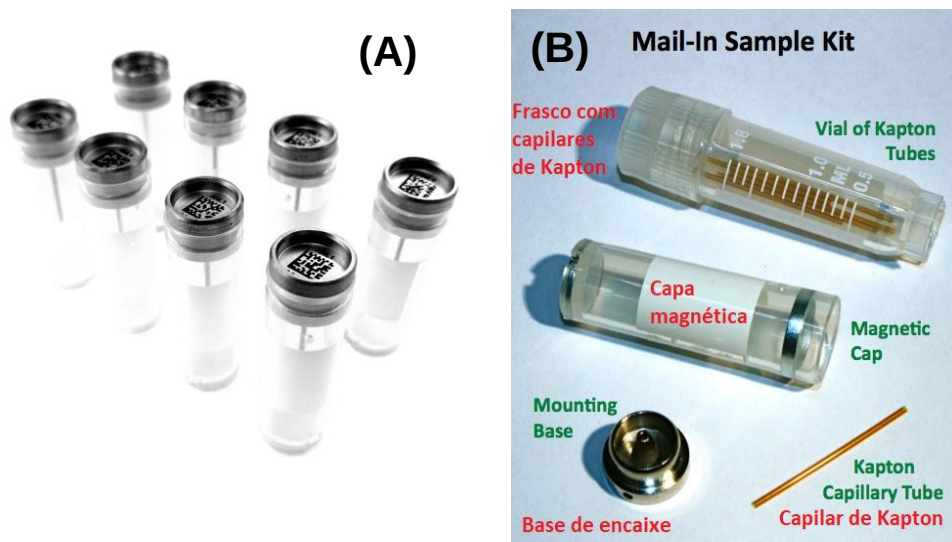


Figura 26 – (A) Porta amostras enviados pelo APS e (B) reprodução do manual fornecido pelo APS de seus componentes, com a descrição original em verde e a tradução em vermelho (11-BM STAFF, 2022), adaptado.

4.6 - Caracterização Microestrutural

A caracterização microestrutural foi feita através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), com o equipamento FEG Zeiss SigmaD, do instituto de física de São Carlos (USP), Figura 27. Essa técnica foi utilizada para identificar visualmente as partículas de grafeno após a sinterização, o que indica sua preservação após a sinterização, além do seu alinhamento que indica a anisotropia do compósito.



Figura 27 – MEV durante o experimento.

5 – Resultados e discussão

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos e a discussão embasada na literatura. A ordem de discussão segue da seguinte forma: análise de qualidade dos corpos cerâmicos volumétricos – densidade; propriedades mecânicas; análise estrutural e análise microestrutural.

5.1 – Caracterização Mecânica

As densidades real e relativa obtidas pelo método baseado no princípio de Arquimedes tiveram seus resultados plotados na Figura 28, (A) e (B), respectivamente, que mostram que a densidade dos corpos de prova ficou entre 93,5 e 95% da densidade relativa calculada de acordo com a Equação 2. Esse resultado indica a presença de poucos poros em relação ao estudo de Alam et al. (2016) que utilizou um método semelhante de fabricação. Ainda assim, é possível notar na Figura 28 (B) que, no limite da margem de erros, houve uma tendência de diminuição da densidade relativa com a adição de grafeno. Isso converge para o esperado pois em altas concentrações o material de reforço tende a aglomerar e induzir a formação de poros (MARKANDAN; CHIN; TAN, 2017).

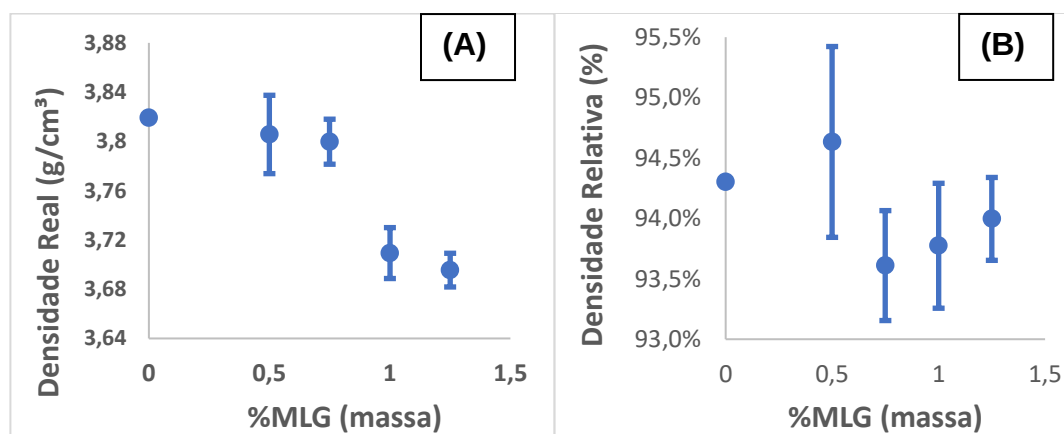


Figura 28 – Densidade absoluta (A) e relativa (B) dos corpos cerâmicos.

Os resultados do teste de flexão três pontos estão apresentados na Figura 29.

A tendência de queda observada nos valores ocorre devido a formação de poros induzida pelas diferentes concentrações de grafeno, reduzindo a resistência a fraturas monotônicas (CALLISTER; RETHWISCH, 2012; BONIECKI et al., 2017).

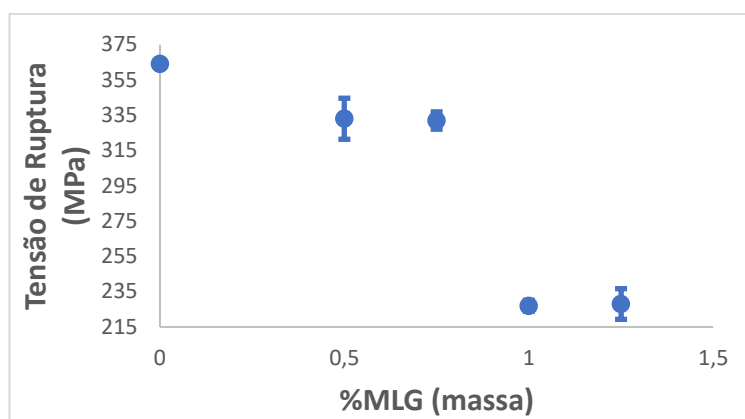


Figura 29 – Tensão de ruptura pelo ensaio de tensão de 3 pontos.

Os resultados para a tenacidade à fratura, em diferentes faces com relação à direção de compactação, estão apresentados na Figura 30 (A), seguido da representação dessas faces e direção de compactação uniaxial na Figura 32 (B). Neste caso, seguindo a tendencia discutida na revisão bibliográfica, condensada na Figura 14 (MENG et al., 2016; PORWAL et al., 2013; WEIBEL et al., 2018; WOZNIAK et al., 2016; WU et al., 2017), há um pico de resistência em ambas faces em amostras entre 0,75% e 1% de MLG em massa. Outro ponto em concordância com a literatura é a anisotropia presente no material, sendo a face amarela mais tenaz.

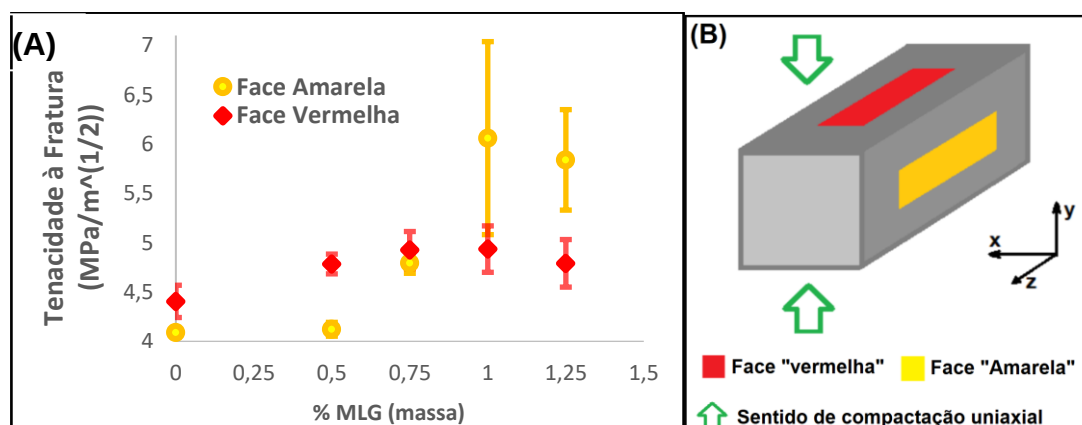


Figura 30 – (A) Tenacidade à fratura dos corpos de prova sinterizados medida por endentação Vickers em duas direções de acordo com as referências mostradas em (B).

Os resultados para a dureza em duas direções diferentes estão mostrados na Figura 31 (A). As direções também estão representadas na Figura 31 (B) com relação a direção da prensagem uniaxial. Além de anisotropia na magnitude e na composição da amostra com propriedade ótima, o ganho de dureza é comum às duas direções com o aumento do teor de grafeno. Todavia esse ganho de dureza em pico não está necessariamente reportado na literatura, como condensado na Figura 15.

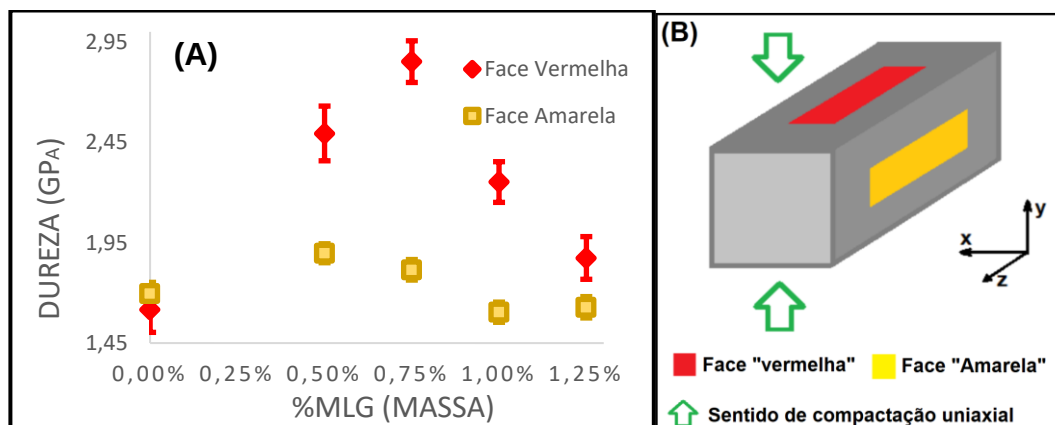


Figura 31 – (A) dos corpos de prova sinterizados medidas nas faces representadas em (B).

5.2 - Caracterização estrutural

A existência de discrepância nos resultados da dureza nos levou a analisar um fator que não havia recebido muita atenção na literatura relacionada a esses compósitos, que é a qualificação, quantificação e textura aparente de suas fases através da técnica de DRX. Os difratogramas obtidos pelo Rigaku-D/Max-2100PC permite a caracterização estrutural e análise qualitativa da estrutura cristalina das fases antes e depois da sinterização e avaliação de textura cristalina de todas as faces. Tais difratogramas são apresentados na Figura 32.

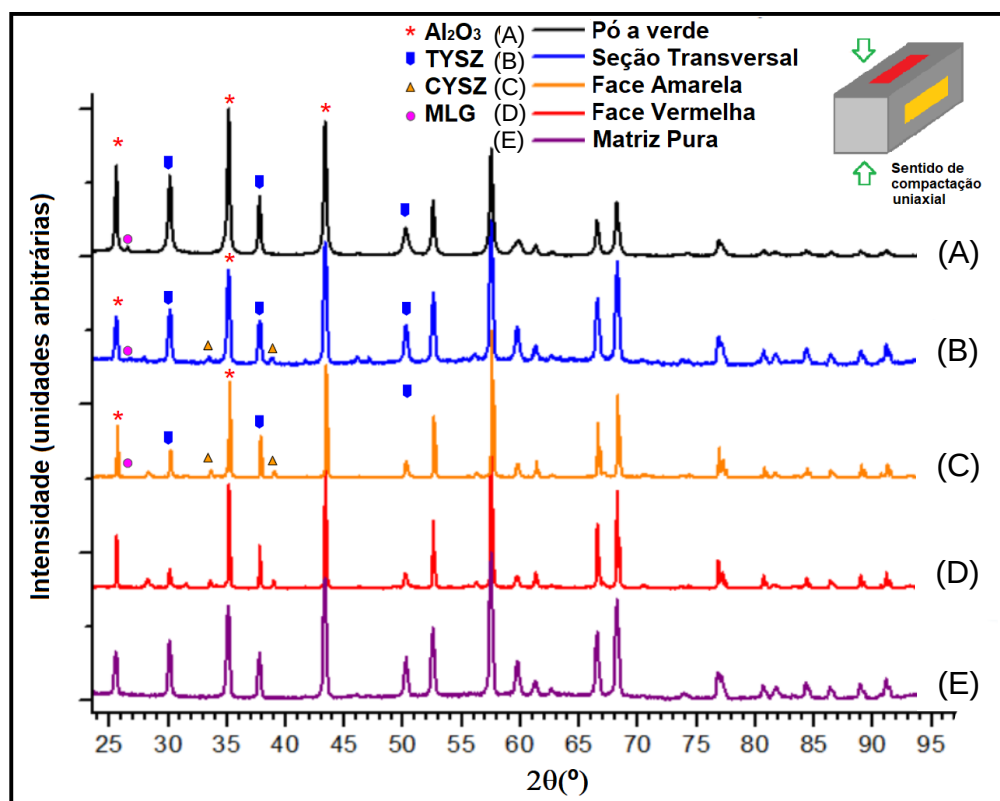


Figura 32 – Difratogramas de raios X obtidos pelo Rigaku-D/Max-2100PC.

As fases nos difratogramas estão sinalizadas com suas respectivas identificações de fixas cristalográficas, indicadas na Tabela 3. O difratograma (A), da amostra 0.75% verde, mostra a existência da alumina (Al_2O_3), do grafeno (MLG) e da YSZ na fase tetragonal (TYSZ). Os difratogramas (B), (C) e (D) são faces diferentes da amostra 0.75% sinterizada e e, da matriz cerâmica pura verde compactada. A matriz verde, (E), apresenta um difratograma com fases semelhantes ao da amostra não sinterizada, (A), com exceção do pico referente ao MLG. A preservação de todas as fases com ausência deste pico na amostra verde corrobora com a existência de textura cristalina. Os difratogramas (B), (C) e (D), faces diferentes da mesma amostra, apresentam alguns novos picos. Por exemplo, aqueles em aproximadamente 34° e 44° , que foram identificados com a existência da fase cúbica da zircônia (CYSZ) nas amostras após a sinterização.

Material	Alumina	CYSZ	TYSZ	MLG
Número (COD)	9007498	9008779	1521476	9014868

Tabela 3 – Fichas cristalográficas.

Observado os picos em relação a *seção transversal* (B), *face amarela* (C) e *face vermelha* (D) é possível notar algumas variações na intensidade relativa de certos picos, principalmente da TYSZ (pico em 30 e 37 graus), um indicativo de uma pequena textura na matriz. Contudo, embora não tenha sido detectado os MLG em nenhum destes difratogramas e a textura da matriz não apresentar ausência de picos de difração, ela ainda é indício de textura e algo complementar ao resultado que indica anisotropia na propriedade de dureza.

Além disso, tanto a amostra da matriz pura quanto a amostra a verde não apresentaram a fase CYSZ. Diferente do observado para a *face vermelha*, o que indica que ela deve se formar durante o processo de sinterização e induzida pela presença do MLG. Ela ajuda a explicar o aumento da dureza uma vez que como é sabido a fase CYSZ tende a ser mais dura (REED; LEJUS, 1977). Sendo este um indicativo que a proporção de fases tetragonal e cúbica da YSZ é um fator a ser considerado para estimar as propriedades mecânicas.

Para quantificar a influência da adição de grafeno foi realizado um segundo experimento de DRX na seção transversal de uma amostra de cada concentração de MLG, com o difratômetro Bruker - ECO D8 Advanced, e os difratogramas produzidos estão na Figura 33.

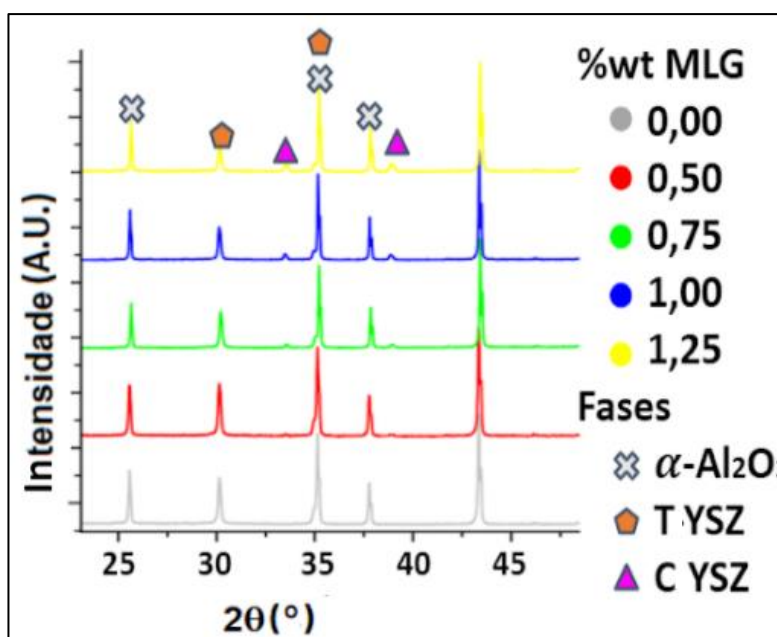


Figura 33 – Difratogramas de raios X de todas as composição sinterizadas obtidos pelo Bruker - ECO D8 Advanced.

Estes difratogramas mostram uma tendência da diminuição dos picos referentes à TYSZ e um aumento dos picos referentes à CYSZ com a adição de MLG. Para quantificar essa relação utilizamos o refinamento estrutural pelo método de Rietveld usando o software GSAS-II. Por ainda não ser possível observar picos referentes ao MLG, talvez pela baixa concentração, tais resultados foram utilizados como caracterização preliminar para o experimento de difração de raios X com luz síncrotron e os resultados são semelhantes entre ambos, seu refinamento é apresentado no Apêndice A para evitar redundâncias.

Os dados de difração de raios X usando síncrotron do experimento realizado no APS estão na Figura 34. Eles estão divididos em amostras a verde Figura 34 (A e B) e amostras sinterizadas Figura 34 (C e D). Da análise de preservação das fases, para além do que foi observado nos dados do difratogramas de bancada da Figura 47 é possível quantificar nas amostras sinterizadas a perda de MLG com o aumento da adição de MLG na síntese, ou seja, a quantidade de carbono que foi transferida para a matriz. Além disso, Figura 34 (A) mostra que, para as amostras à verde, foi detectado uma nova fase minoritária, sendo ela a zircônia monoclinica (MYSZ), identificada pela CIF 403483 (ICSD).

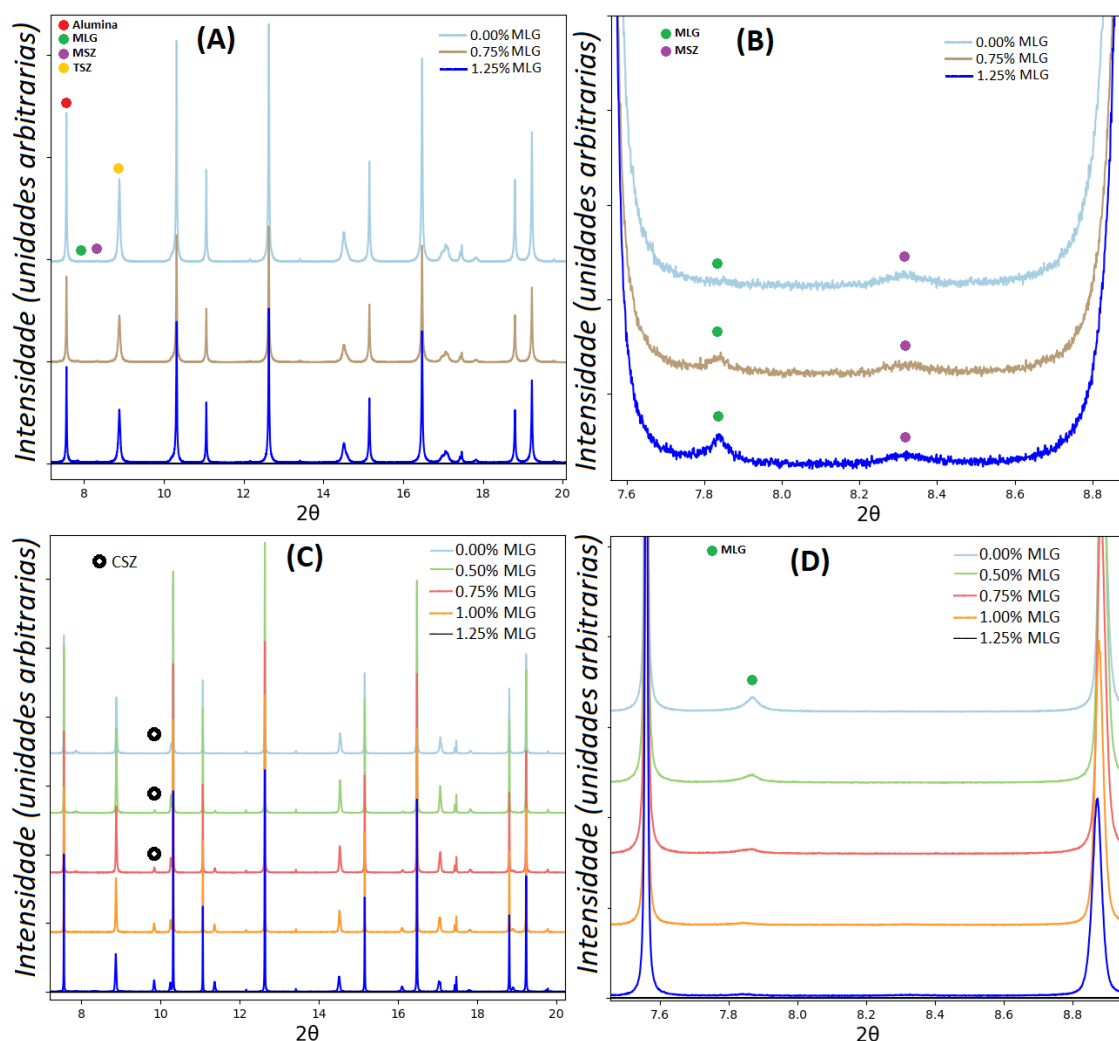


Figura 34 - Difratomogramas das amostras à verde (A e B) e sinterizadas (C e D).

A Figura 34 (B) também mostra a o pico referente ao MLG, carbono cristalino na estrutura semelhante ao grafite, aumentando conforme o material de reforço foi adicionado. Esse comportamento foi inverso no compósito sinterizado, Figura 34 (D), demonstrando ser esse pico, referente ao MLG, maior nas amostras sem adição de MLG. Uma explicação para isso é que o carbono da atmosfera redutora se depositou e difundiu na superfície dos corpos de prova durante a sinterização, inclusive naquele constituído pela matriz pura. Tal comportamento não é inédito, sendo a deposição química através de uma atmosfera rica em carbono uma via já utilizada para produção de compósitos cerâmica-grafeno (Weibel, *et al.* 2018). Assim, podemos assumir que a fase composta por carbono pode ter se depositado em toda superfície, todavia a geometria do MLG aumentou a área de contato com a matriz nos compósitos reforçados e facilitou

a difusão do carbono em todo compósito, favorecendo a transição para fase cúbica na YSZ.

A quantificação feita pelo método de Rietveld está mostrada na Figura 35 para as amostras verdes. A análise contemplou inclusive as todas as fases (Al_2O_3 , TYSZ, CYSZ, MYSZ e MLG). Os gráficos dos refinamentos e tabelas dos erros dos ajustes estão no Apêndice B. Tais resultados reforçam a hipótese da difusão durante a sinterização pois mostram que no material à verde as fases não apresentam grandes variações dos parâmetros de rede como mostra a Figura 36 e apresentam uma proporção próxima da esperada dado os materiais adicionados.

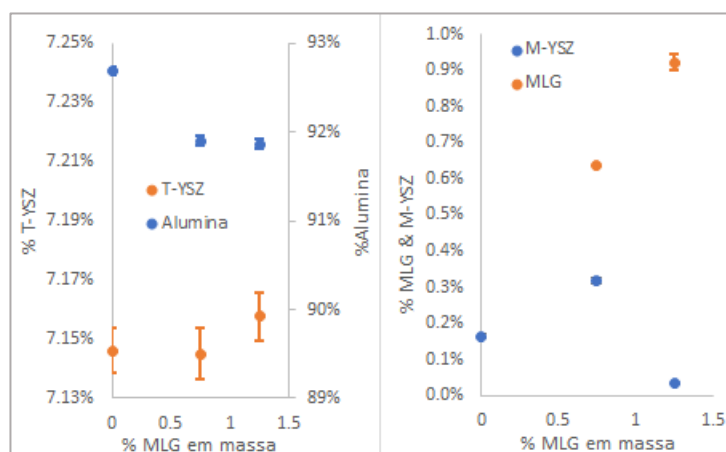


Figura 35 - Resultados de proporção de fases das amostras à verde obtidos por refinamento estrutural pelo método de Rietveld.

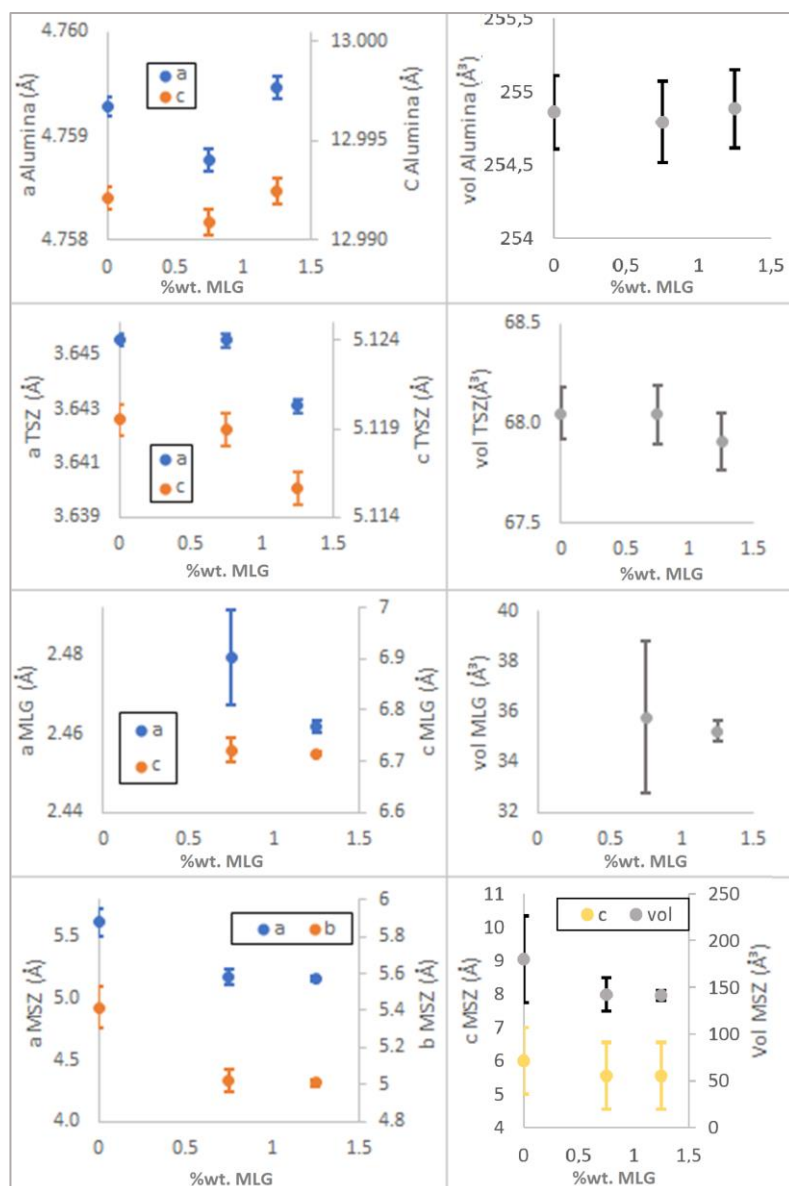


Figura 36 - Parâmetros de rede das amostras à verde, dados do APS.

Os parâmetros de rede permaneceram estáveis, variando dentro do erro estimado para a maioria das fases. Nisso, exceptuou-se a fase mais minoritária, a M-YSZ, que devido à sua pouca quantidade, os difratogramas podem representar mais um padrão local que universal de toda amostra. Isso pode ser verificado pela discrepância na porcentagem de massa identificada.

Os resultados das quantificações das fases cerâmicas nas amostras sinterizadas são mostrados na Figura 37. Como já observado, existiu um incremento notável na quantidade de fase C-YSZ, assim com a diminuição da

T-YSZ, indicando a transição de um para outra, todavia, também foi possível quantificar a transição para a fase M-YSZ minoritária.

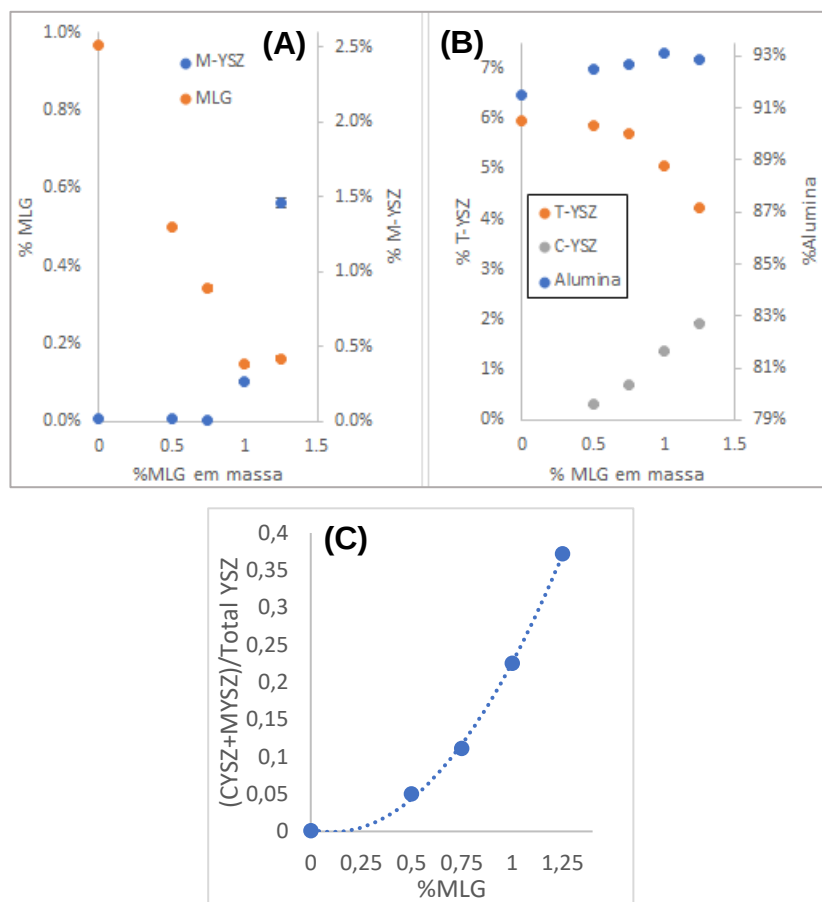


Figura 37 - Proporção de fases das amostras sinterizadas (A e B) e relação entre as fases de YSZ (C), dados do APS.

A fase de MLG, apresentou uma queda acentuada na sua concentração conforme adicionou-se mais material de reforço. Isso parece contraditório com o esperado, mas corrobora a hipótese da deposição química do carbono presente na atmosfera redutora.

A relação entre a fase CYSZ + MYSZ e o total de YSZ está plotada na Figura 37 (C), cujo incremento é tão evidente que nos permitiu plotar uma linha de tendência polinomial descrita pela Equação 6, sendo x a porcentagem, em massa, de MLG utilizada na amostra.

$$\%(CYSZ + MYSZ) = 0,2831x^2 - 0,0595x + 0,0024 \quad \text{Eq.6}$$

Uma relação tão explícita entre a porcentagem de material de reforço e a formação de novas fases corrobora para afirmar que foi induzida por ele. Para entender os parâmetros responsáveis pela indução da transição de fases de TYSZ para MYSZ e CYSZ, utilizamos os parâmetros de rede refinados cada uma das fases.

Os parâmetros de rede estão apresentados na Figura 38. A análise de cada um deles denota a difusão do carbono do grafeno na matriz, uma vez que as fases cerâmicas majoritárias apresentaram crescimento, sendo aproximadamente 0,05% para a fase de alumina, 0,5% para a TYSZ a 1,1% para CYSZ. As fases minoritárias mostraram certa estabilidade em seus parâmetros de rede, variando dentro do erro estimado, todavia devemos lembrar da observação feita a respeito de erros que podem surgir devido as baixas concentrações dessas fases.

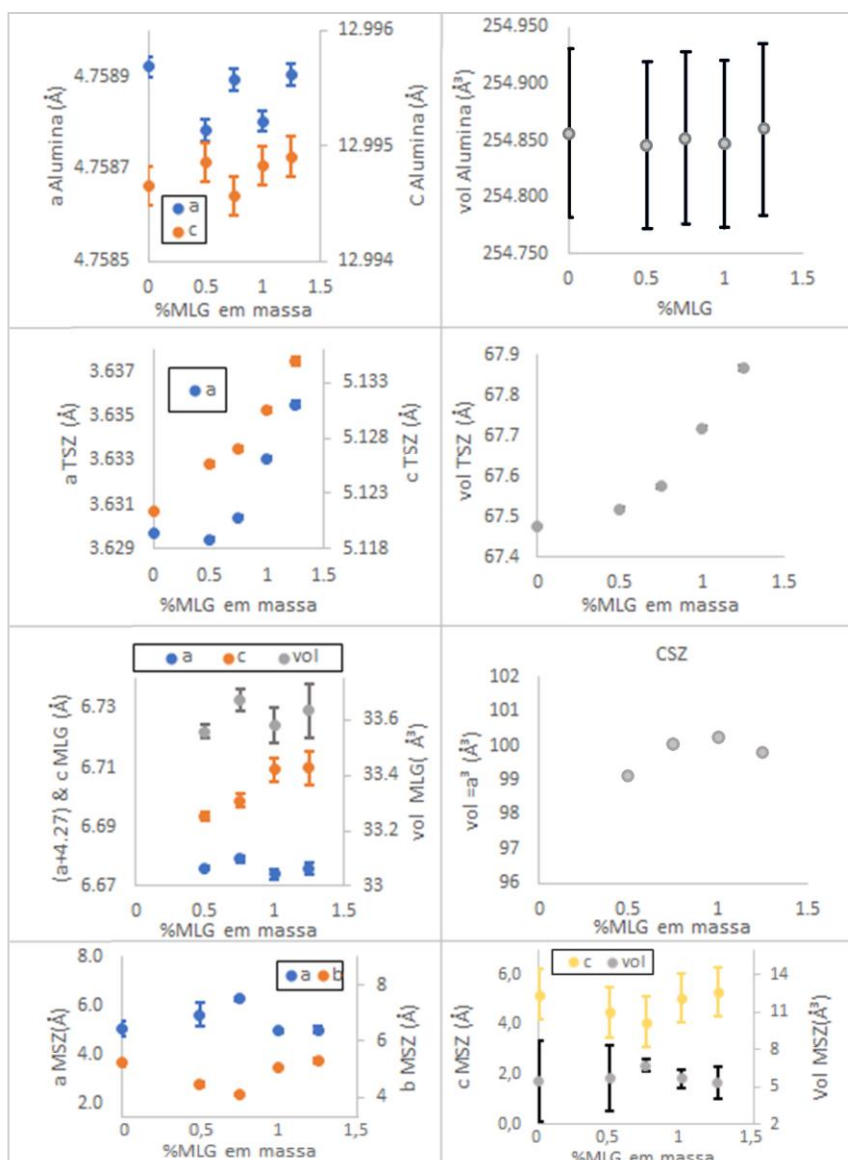


Figura 38 - Parâmetros de rede das amostras sinterizadas, dados do APS.

Nas amostras com maior porcentagem de MLG, as nanopartículas podem ter causado a difusão de átomos de carbono no interior da matriz e capturado novos átomos da atmosfera. Assim os resultados das propriedades mecânicas se apresentam complementares aos do DRX, uma vez que apesar da difusão, parte das nanopartículas continuaram preservadas.

5.3 – Propriedades microestruturais

Para a caracterização microestrutural dos corpos cerâmicos, assim como avaliar a existência, aglomeração e orientação das placas de MLG, as imagens de microscopia eletrônica de varredura da fratura de uma amostra com cada composição estão apresentadas Figura 39 (A, B, C, D e E). É possível observar

que, apesar da difusão do grafeno na rede cristalina da matriz cerâmica, houve preservação das placas como mostra a Figura 39 (B, C, D e E). Nela as folhas de MLG aparecem em meio aos grãos, indicadas por setas vermelhas.

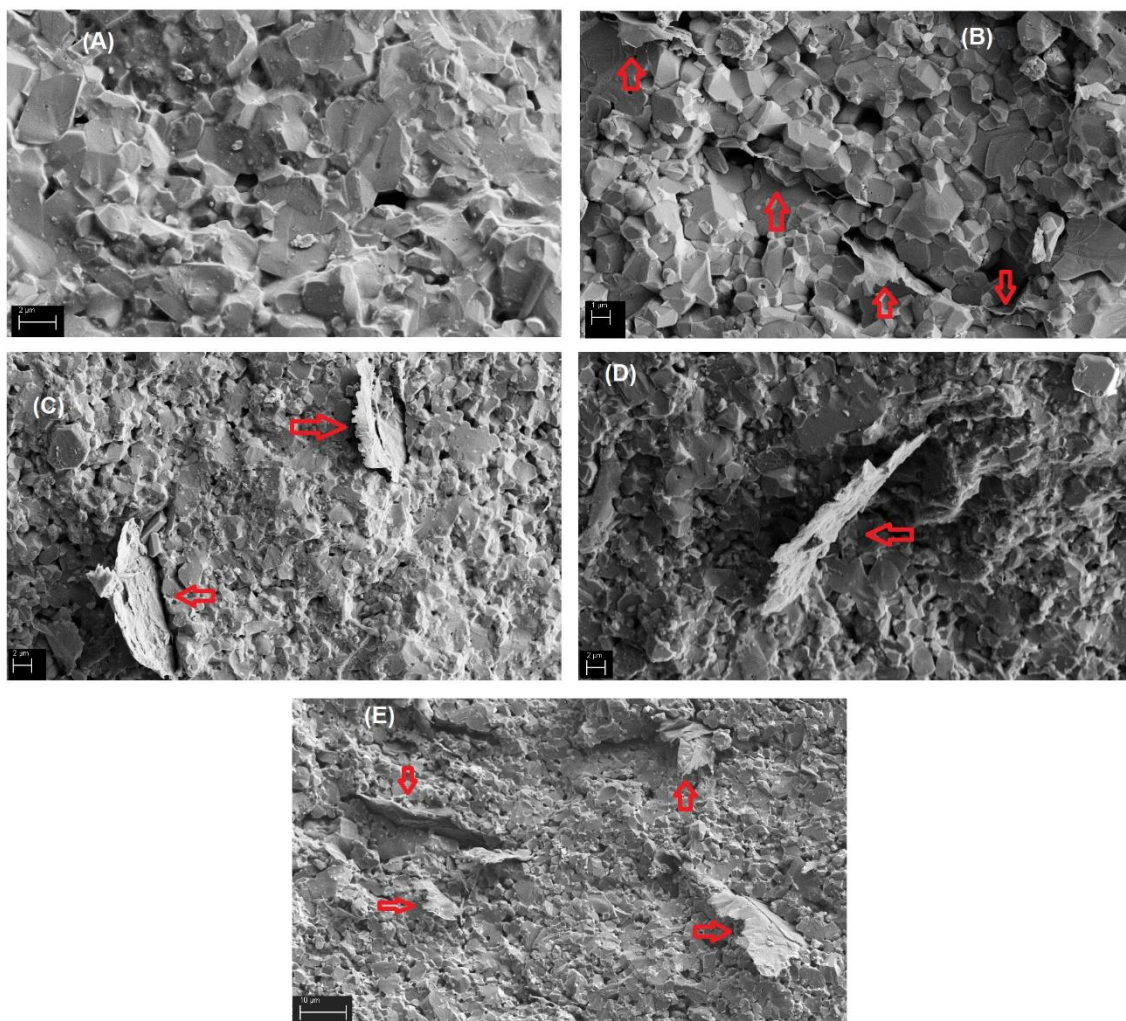


Figura 39 – MEV evidenciando as folhas de MLG.

A Figura 39 também permite observar que as folhas de MLG estão alinhadas entre si, o que corrobora o resultado de anisotropia, tanto para dureza apresentado na Figura 31, quando da tenacidade à fratura do apresentado na Figura 30.

A mudança no modo de fratura está indicada na Figura 40(A) mostra a prevalência da fratura intergranular, ou seja, o desprendimento dos grãos. A Figura 40 (B, C e D) mostra fraturas transgranulares, indicadas em azul, enquanto a Figura 40 (E) mostra o retorno ao predomínio das fraturas intergranulares.

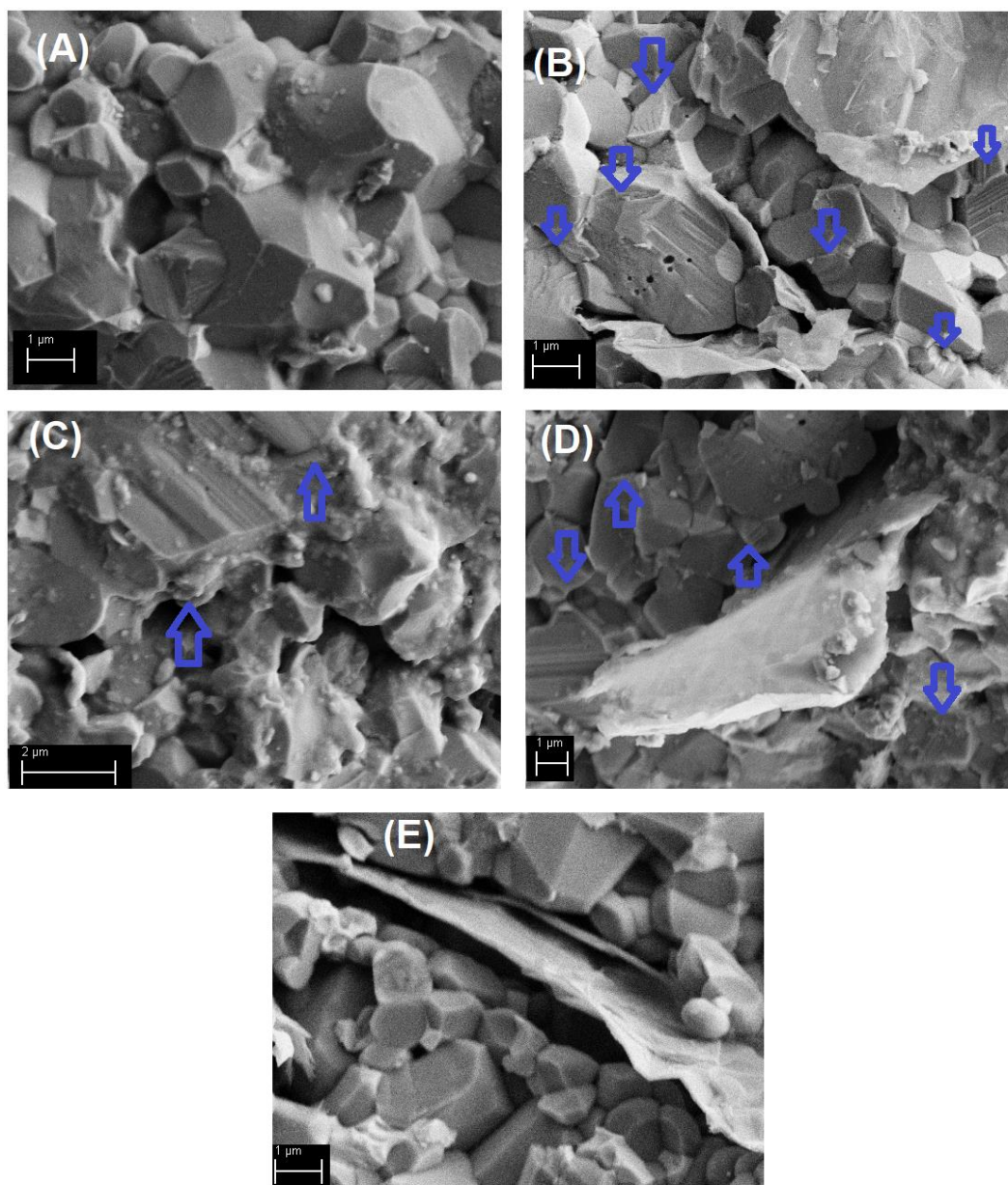


Figura 40 – MEV evidenciando as fraturas.

O retorno à prevalência das fraturas intergranulares é geralmente atribuído à formação de porosidade induzida pela aglomeração de MLG. Figura 40 (E) mostra justamente isto, pois vemos diversas folhas, com espaços entre elas e, ao mesmo tempo, se portando de maneira mais rígida. Ao invés de envolver os grãos cerâmicos, ancorando-se neles, o aglomerado permanece rígido, tangenciando-os em poucos pontos e gerando porosidade ao redor de sua superfície.

Quanto à anisotropia, também foi observado um alinhamento entre as placas de grafeno, como previsto por Meng, *et al.* (2016) e Centeno, *et al.* (2013) e a Figura

41 destaca isso, em amarelo, para todos os lotes de amostras fabricados. Segundo tais autores, esse alinhamento poderia ter surgido durante a compactação uniaxial (CENTENO et al., 2013; MENG et al., 2016). Por outro lado, a combinação dos resultados da caracterização mecânica, DRX (fase 1) e MEV demonstram que o alinhamento foi definido durante a compactação uniaxial. Contudo, a flutuação da intensidade de difração da matriz observada nas caracterizações estruturais da fase 1 pode ser apenas um indício de textura na difusão dos átomos de carbono. Mas este tópico não foi aprofundado neste trabalho de dissertação de mestrado.

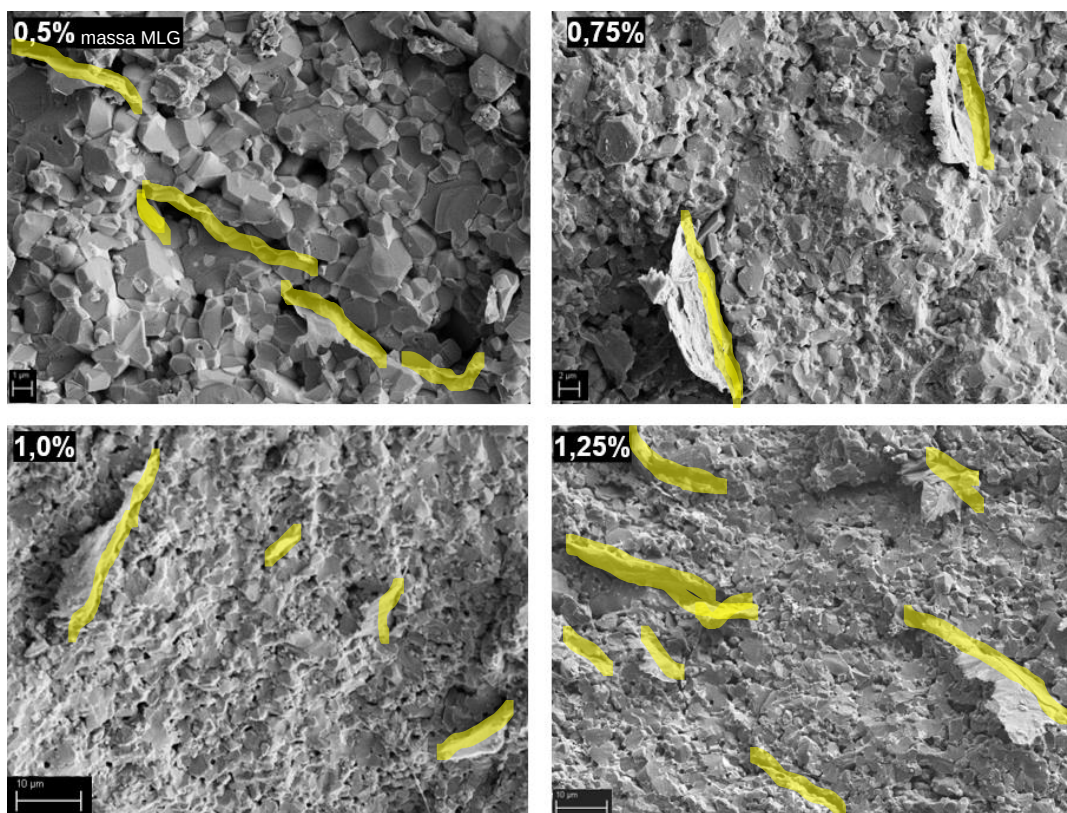


Figura 41 - MEV apresentando alinhamento do MLG.

O alinhamento demonstrado na Figura 41 também explica os resultados de tenacidade à fratura, com as trincas ilustradas na Figura 42 (A), enquanto a ilustração de Meng et al. (2016), demonstra como o sentido do alinhamento interage com a propagação de trinca, Figura 42(B). Assim, o resultado do melhor reforço na, denominada, face amarela, tem respaldo na literatura.

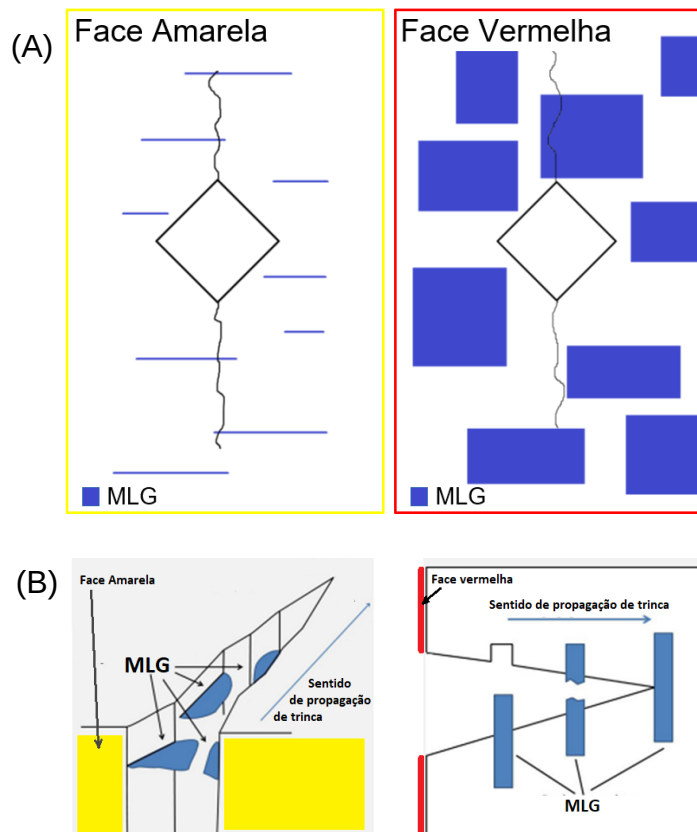


Figura 42- (A) Ilustração das endentações e suas trincas provenientes em cada face (B) hipótese de explicação para anisotropia.

5.4 – Síntese e discussão

O comportamento da dureza é pouco explorado, mas também pode ser explicado microestruturalmente. A tensão aplicada pelo indentador se dissipa de maneira uniforme entre os grãos, gerando uma deformação permanente na superfície Figura 43 (A). Todavia, quando o MLG está presente, tal compressão é distribuída em toda área da nanopartícula, o que a dissipa em vários grãos diminuindo a região de deformação permanente. A diferença é que a tensão seria distribuída pelas folhas de MLG de maneira diferente em faces diferentes, conforme ilustrado de maneira simplificada na Figura 43 (B) e (C).

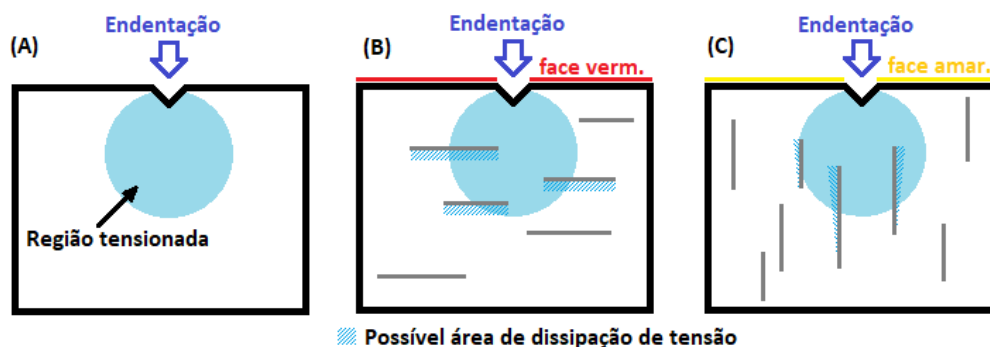


Figura 43 - Endentação no material puro (A), na face vermelha (B) e amarela (C) do material reforçado com MLG.

Intuitivamente, a endentação da face vermelha, tem a sua tensão de compressão diretamente dissipada através da superfície abaixo da nanopartícula. Isso ocorre devido ao fato das partículas estarem perpendiculares à força aplicada.

Na face amarela a área perpendicular à força é menor, predominando um efeito indireto, que é a distribuição da tensão transversal resultante da deformação ortogonal dada pelo coeficiente de Poisson (ν). Como tal coeficiente é usualmente menor que um ($\nu < 1$) em materiais convencionais (MIURA et al., 2022; POPAT; DESAI, 2013), a energia dissipada na transversal é menor, além de ser menos intensa na extremidade oposta à endentação.

As microscopias confirmam que microestruturalmente o compósito se comporta como predito pela literatura (MARKANDAN; CHIN; TAN, 2017), o que nos permite especular que resultados divergentes podem ser devido a outros fatores.

Os resultados de DRX, por sua vez mostram que a presença de MLG favorece a formação da fase C-YSZ. Além de ser mais dura (REED; LEJUS, 1977), é pode-se afirmar que essa fase se forme mais predominantemente em regiões adjacentes ao material de reforço, como esboçado no esquema da Figura 44, gerando uma região mais dura e menos tenaz, (BELLI et al., 2021) ao seu redor, hipótese que se mostra complementar aos resultados microestruturais.

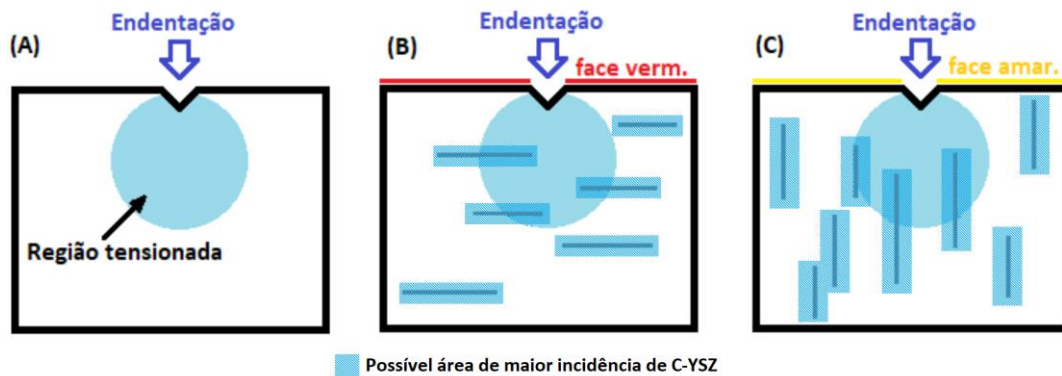


Figura 44 - Possíveis áreas de maior incidência de C-YSZ.

Após a análise desses resultados, conclui-se que a hipótese da Figura 16 pode ser complementada, pois como vimos, a presença do MLG induz mudanças na estrutura cristalina dos materiais. Logo é possível adicionar mais um componente nesse comportamento: a contribuição estrutural, o que geraria um novo gráfico, Figura 45, com as mudanças estruturais, principalmente a transição de fase da YSZ, atuando nas propriedades mecânicas.

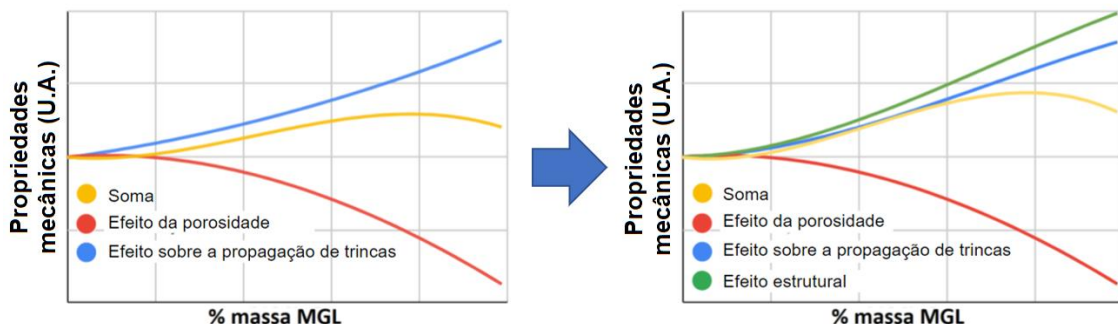


Figura 45 – Mudança proposta na hipótese mais comumente aceita.

Por fim, cada matriz cerâmica pode reagir de maneira diferente a adição de material de reforço, variações na composição tornam complexo prever o comportamento da contribuição estrutural. Dentro da própria contribuição estrutural observamos que pode ocorrer difusão, Figura 37 (A, B), defeitos na rede cristalina, Figura 38, e também transições de fase, Figura 37 (C), sendo necessário entender cada uma dessas contribuições.

6 - Conclusões

Dada a alta qualidade dos compósitos produzidos, com densidade relativa maior que 93% em todas as amostras. Foi possível construir uma visão geral da influência da microestrutura e estrutura nas propriedades mecânicas dos compósitos. Foi observada uma melhora na dureza e tenacidade à fratura na concentração ótima, entre 0,75% e 1% de MLG em massa. As propriedades mecânicas, assim como as microscopias atestaram a preservação do formato e função das partículas de MLG. A caracterização estrutural, por sua vez, demonstrou que, embora preservadas, tais partículas perderam massa, que foi transferida para a matriz e causou mudanças em suas fases cristalinas. Entre essas mudanças, foram caracterizadas a difusão do carbono na rede da matriz e transição estrutural em uma das fases da matriz. Como a estrutura cristalina influencia diretamente nas propriedades mecânicas, esse estudo mostra que as informações da estrutura cristalina são inalienáveis para uma explicação mais completa do reforço mecânico.

7- Perspectivas futuras

Para melhor entender como a difusão de carbono e decompor como a contribuição de cada fase do compósito afetas as propriedades mecânicas, o módulo elástico de cada fase pode ser medido através de um ensaio de DRX com tensão/deformação *in situ*. Sendo os módulos estimados através da alteração dos parâmetros de rede quando submetidos à tensão mecânica.

Além disso, para melhor compreender onde ocorre a difusão de carbono e como esses átomos se posicionam na estrutura cristalina, pode ser realizada uma série de microscopias de transmissão. Além disso, tais ensaios podem qualificar quais são os tipos de defeitos que surgem com a difusão e qual é a densidade de cada defeito em função da concentração de MLG.

Por fim, todos os procedimentos realizados e futuros podem ser repetidos em compósitos com matrizes diferentes, como a alumina pura ou a zircônia com diferentes graus de estabilização por ítria. Isso permitiria compreender melhor a contribuição de cada matriz para as propriedades mecânicas.

Apêndice A – Refinamento dos dados de XRD por equipamento de bancada

Na Figura 46 estão o perfil experimental observado, *obs*, o calculado pelo método de Rietveld, *calc*, e a diferença entre eles, *diff*, assim como as marcações das posições de pico das fases as fases utilizadas no refinamento.

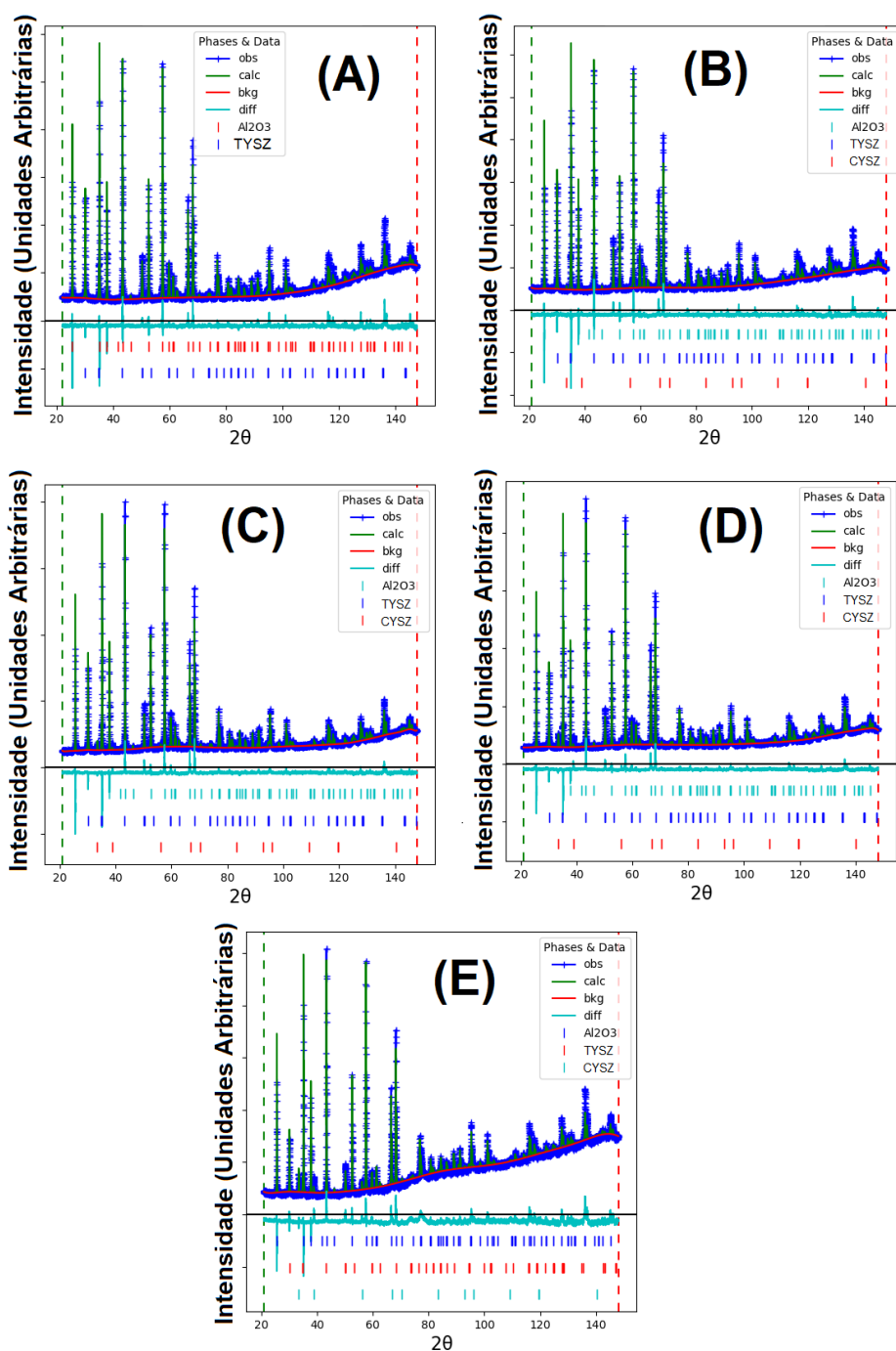


Figura 46 – Capturas de tela do Software GSAS-II sendo: (A) referente à amostra pura, (B) 0,5%MLG, (C) 0,75%MLG, (D) 1,00MLG e (E) 1,25%MLG.

Embora seja possível observar um pequeno pico na posição $2\theta \approx 26^\circ$, que corresponderia ao MLG, ele mal se destaca do ruído de fundo, ou *background*. Assim, optou-se por olhar para a influência do MLG na matriz e não foi incluído nestes refinamentos a sua fase.

Das análises quantitativas, a proporção das fases cerâmicas em massa da matriz está na Figura 47 (A). Há um aumento exponencial da fase CYSZ com a adição de MLG, assim como a diminuição de TYSZ, em comparação a proporção de massa da fase referente à alumina permaneceu praticamente constante.

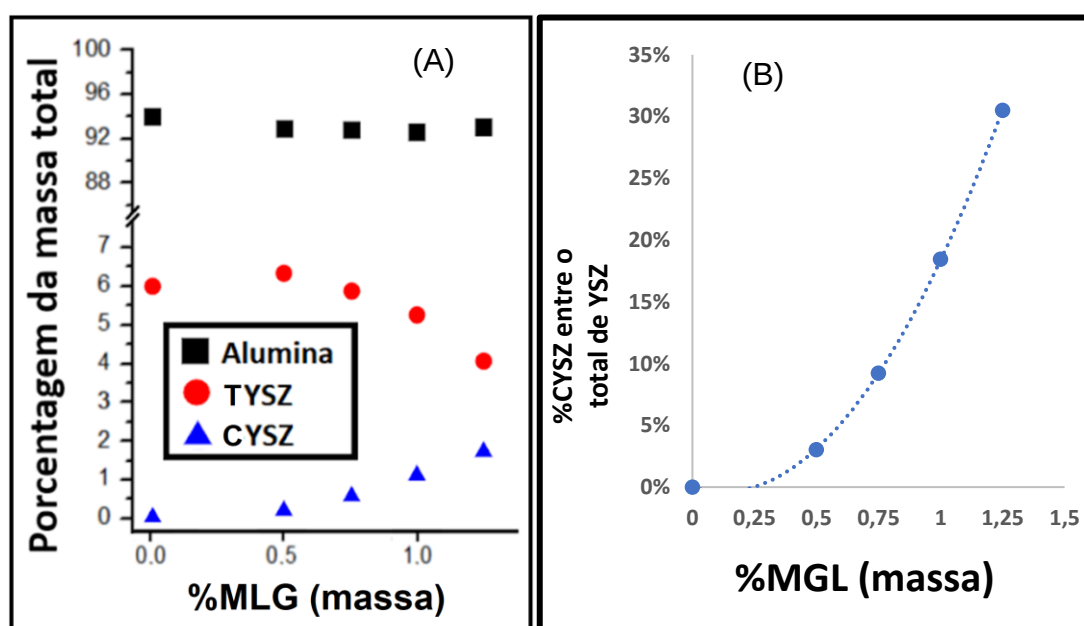


Figura 47 – (A) Quantificação das fases cerâmicas e (B) Relação entre a massa da fase CYSZ e do total de YSZ.

A relação entre a fase CYSZ e o total de YSZ está plotada na Figura 47 (B), cujo incremento é tão evidente que nos permitiu plotar uma linha de tendência polinomial descrita pela Equação 7, sendo x a porcentagem, em massa, de MLG utilizada na amostra.

$$\%CYSZ = 0,2429x^2 - 0,059x - 0,0002 \quad \text{Eq.7}$$

Os parâmetros de rede estimados por esse experimento estão presentes na Figura 48. É observado um aumento em cada um deles com a adição de MLG.

Esses dados foram utilizados para justificar o experimento com radiação síncrotron, uma vez que indicam o aumento do volume das células unitárias.

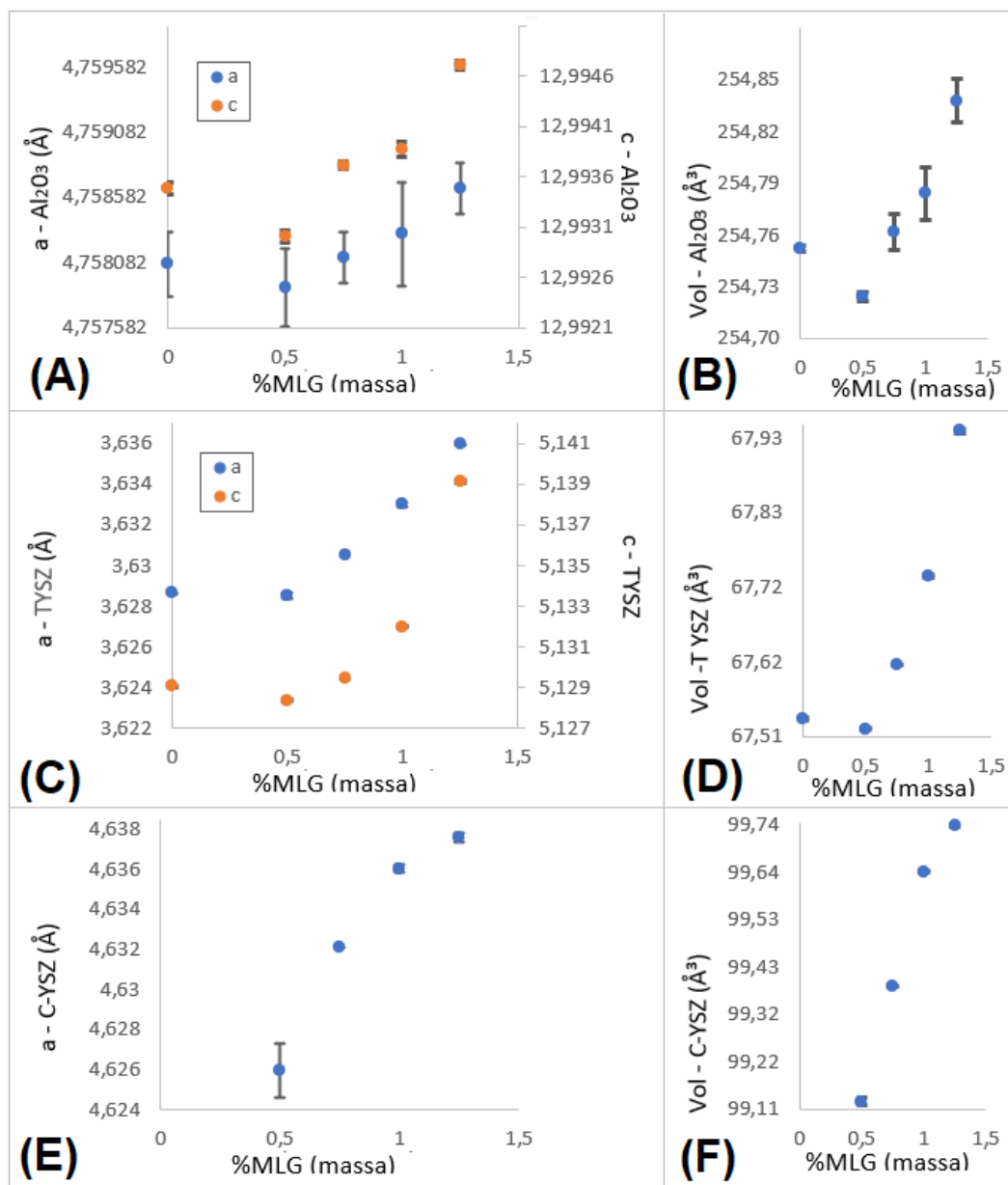


Figura 48 – Parâmetros de rede das fases cerâmicas sendo (A) os parâmetros a e c da alumina e (B) o seu volume; o mesmo ocorre com (C) e (D) para ZYSZ e (E) e (F) para CYSZ, cujo parâmetro a é igual a c .

Apêndice B – Refinamentos dos dados obtidos por radiação sincrotron

Os refinamentos pela técnica de Rietveld das amostras obtidas no experimento realizado com radiação sincrotron estão apresentados nas Figuras 49-56. Em cada figura está representado perfil experimental observado, *obs*, o calculado pelo método de Rietveld, *calc*, e a diferença entre eles, *diff*, assim como as marcações das posições de pico das fases as fases utilizadas no refinamento.

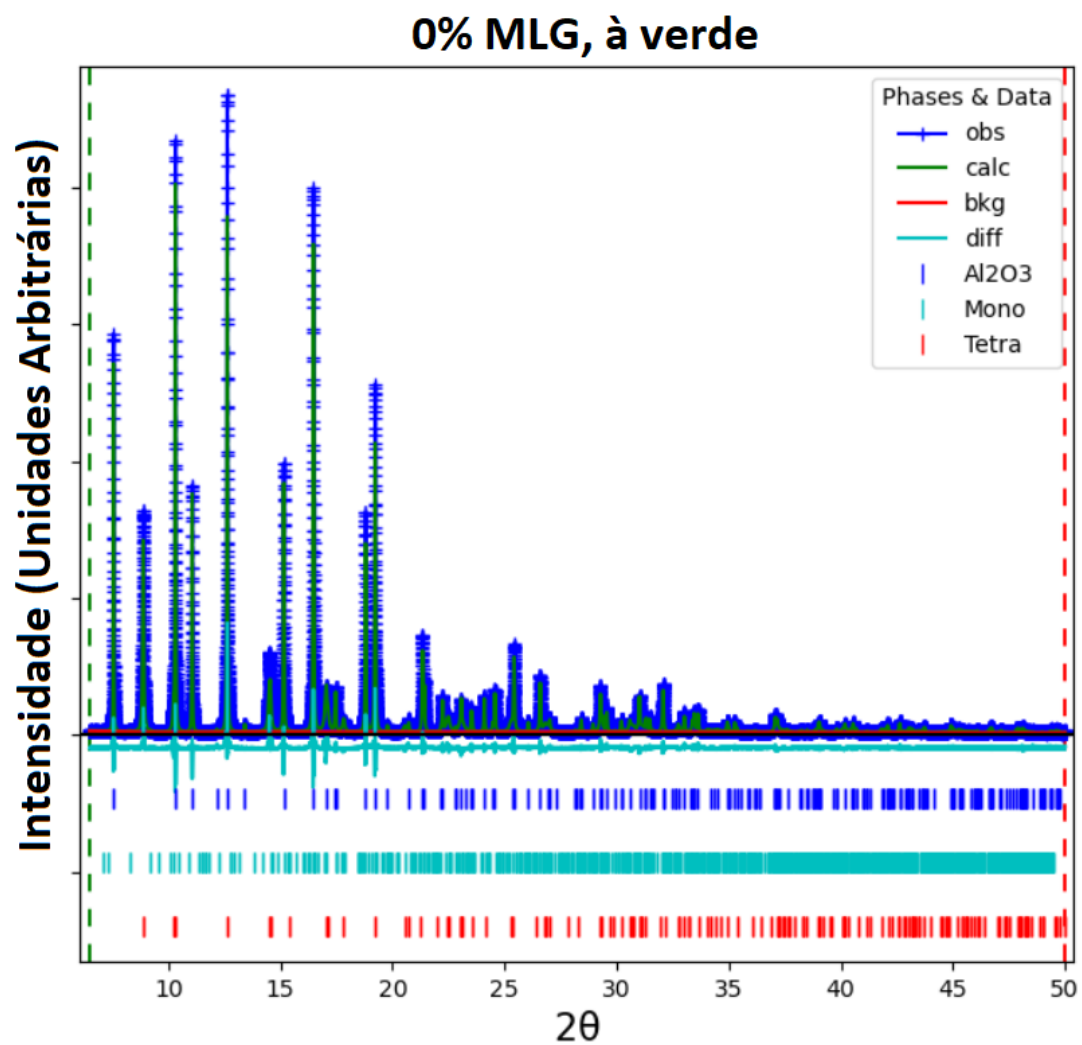


Figura 49 - Difratoograma e estimativa pelo método dos mínimos quadrados da amostra pura à verde.

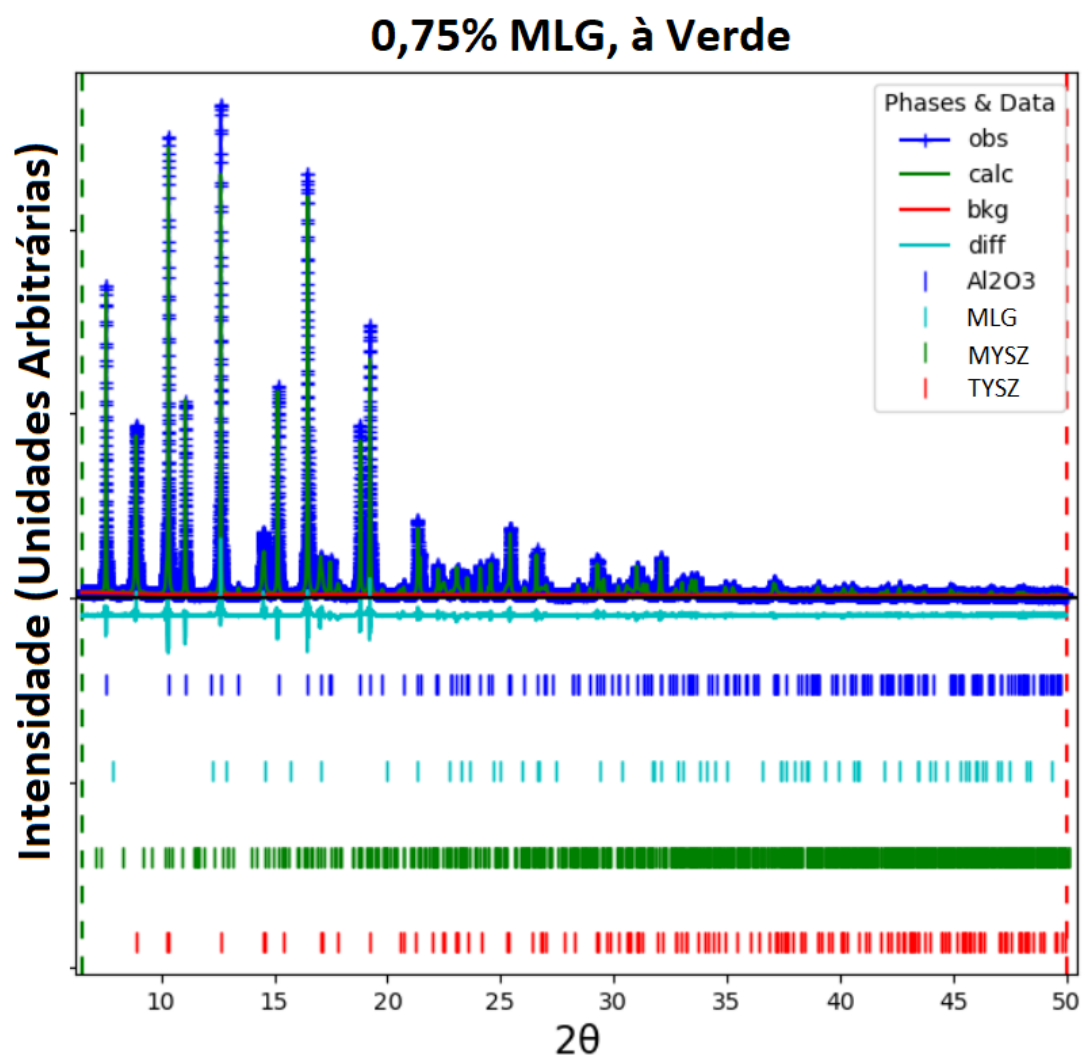


Figura 50 - Difratoograma e estimativa pelo método dos mínimos quadrados da amostra com 0,75% de MLG à verde.

1,25% MLG, à verde

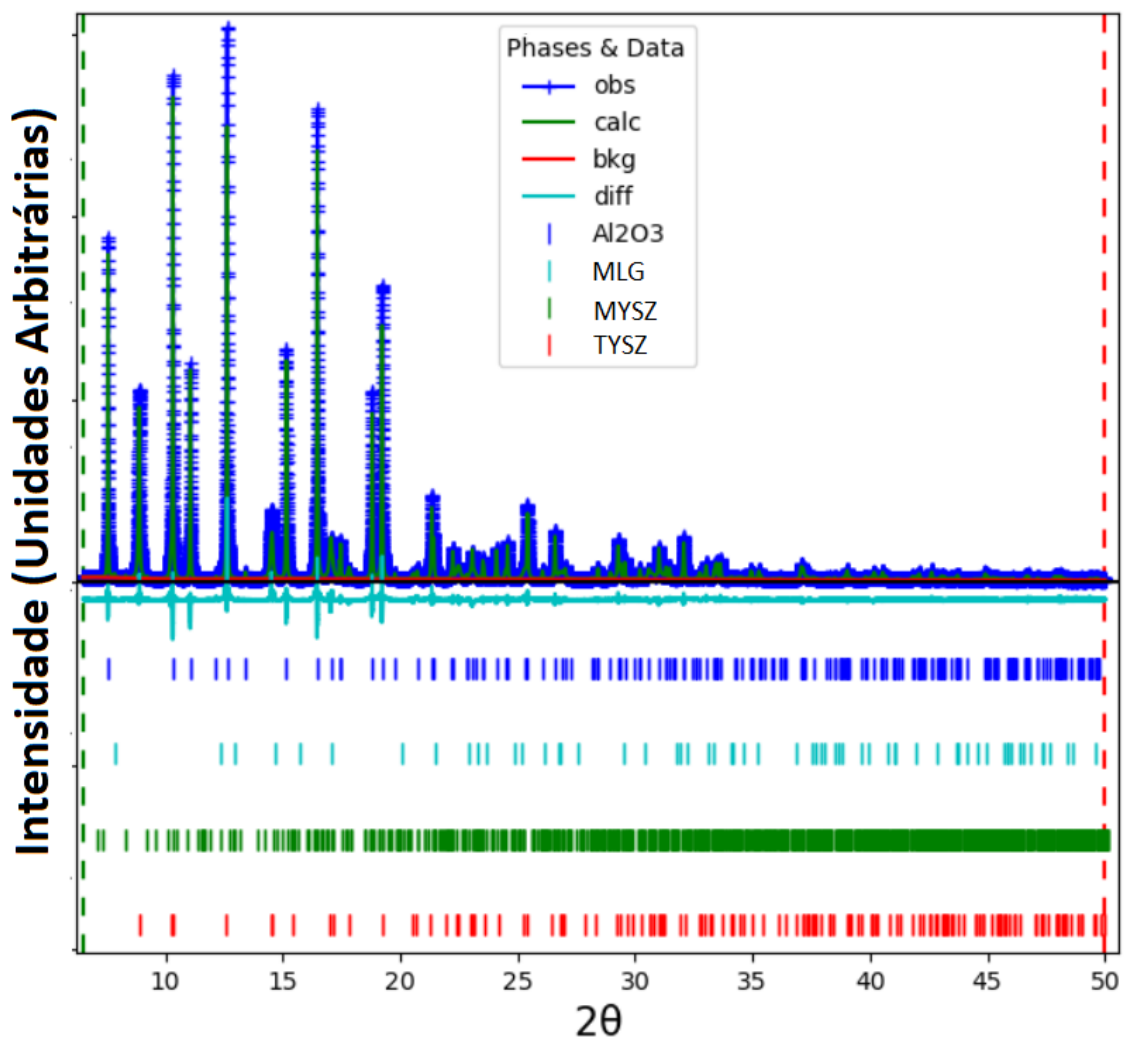


Figura 51 - Difratoograma e estimativa pelo método dos mínimos quadrados da amostra com 1,25% de MLG à verde.

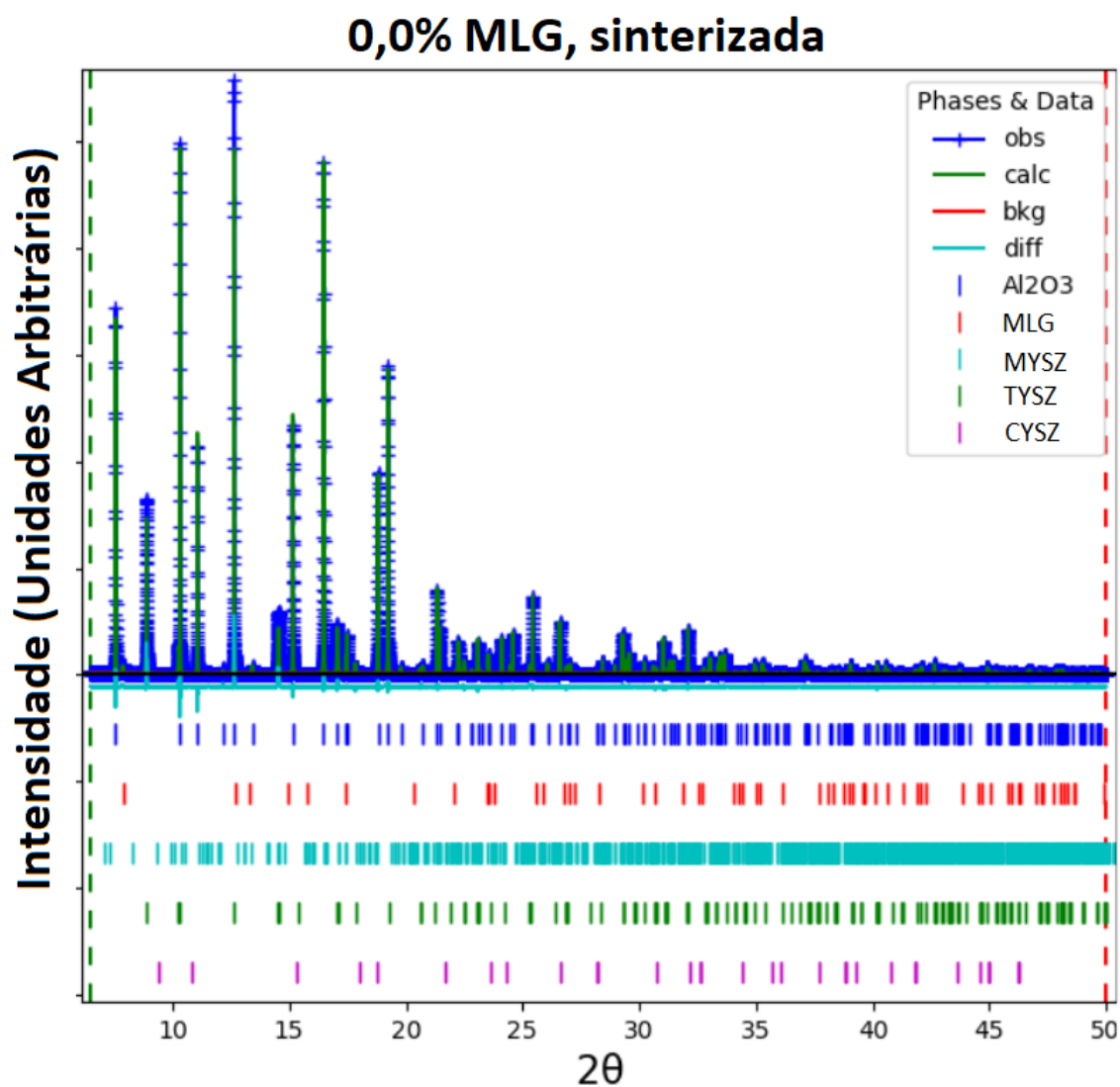


Figura 52 – Difratoograma e estimativa pelo método dos mínimos quadrados da amostra pura sinterizada.

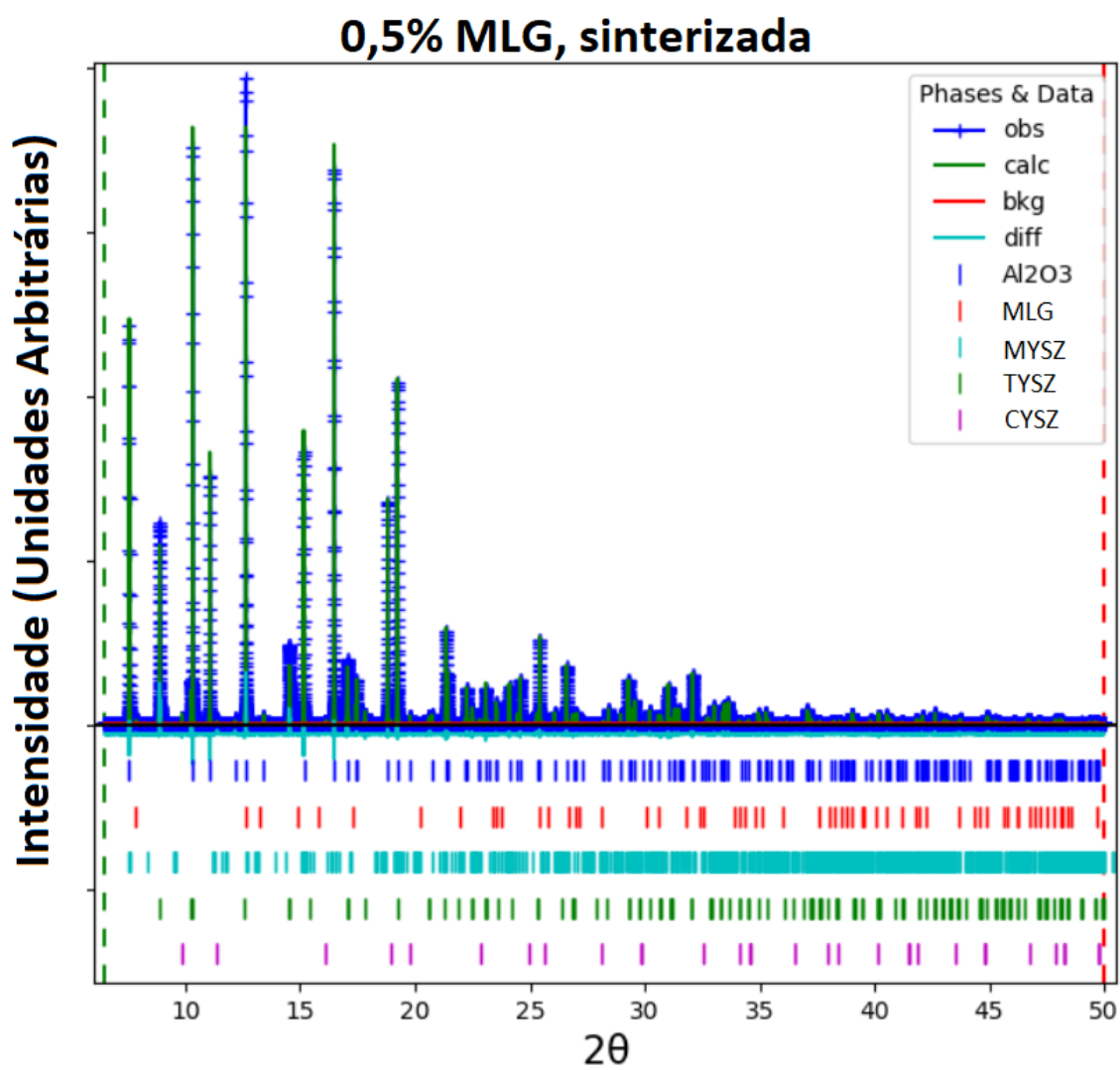


Figura 53 - Difratoograma e estimativa pelo método dos mínimos quadrados da amostra sinterizada com 0,5% de MLG em massa.

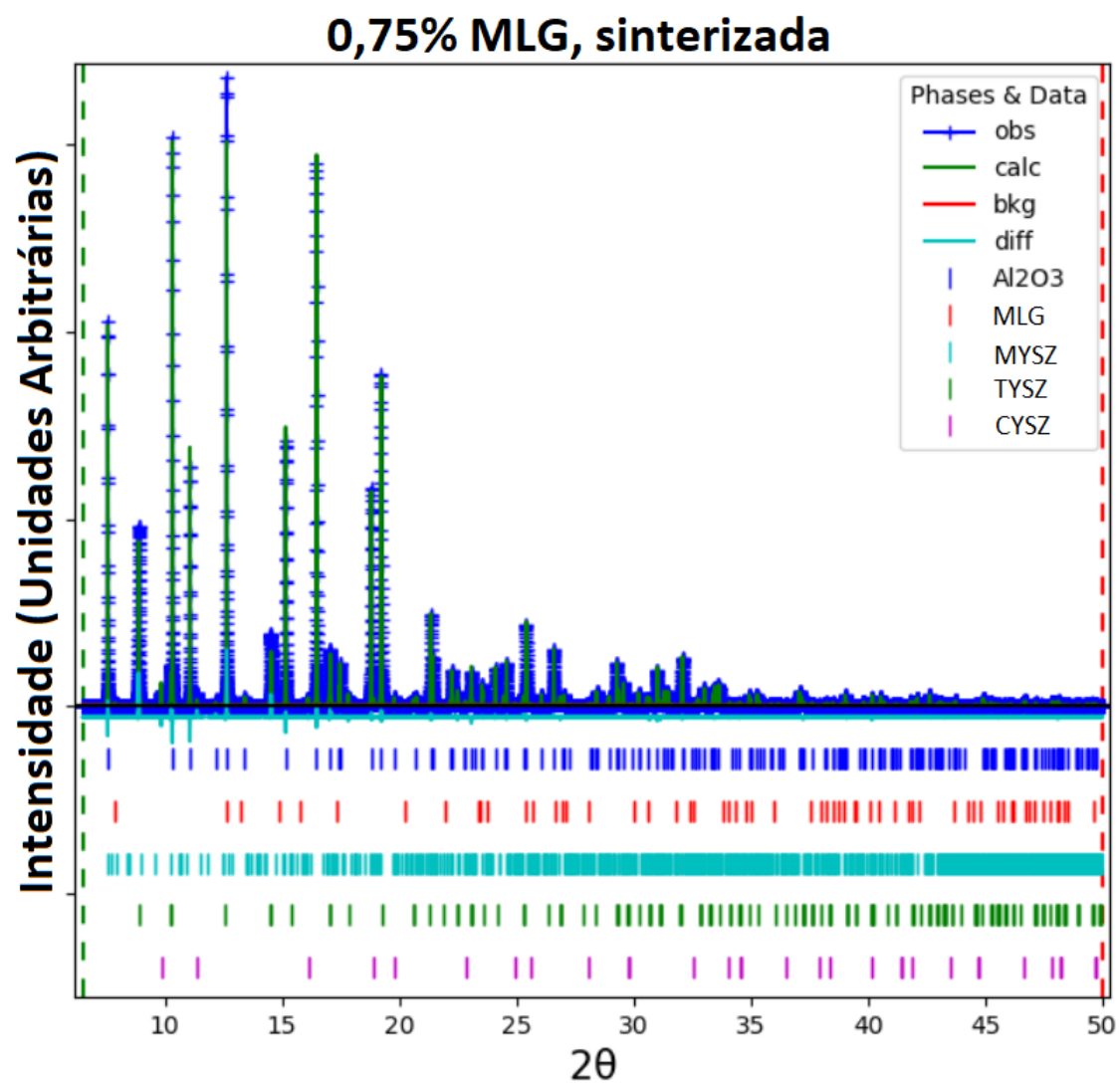


Figura 54 - Difratoograma e estimativa pelo método dos mínimos quadrados da amostra sinterizada com 0,75% de MLG em massa.

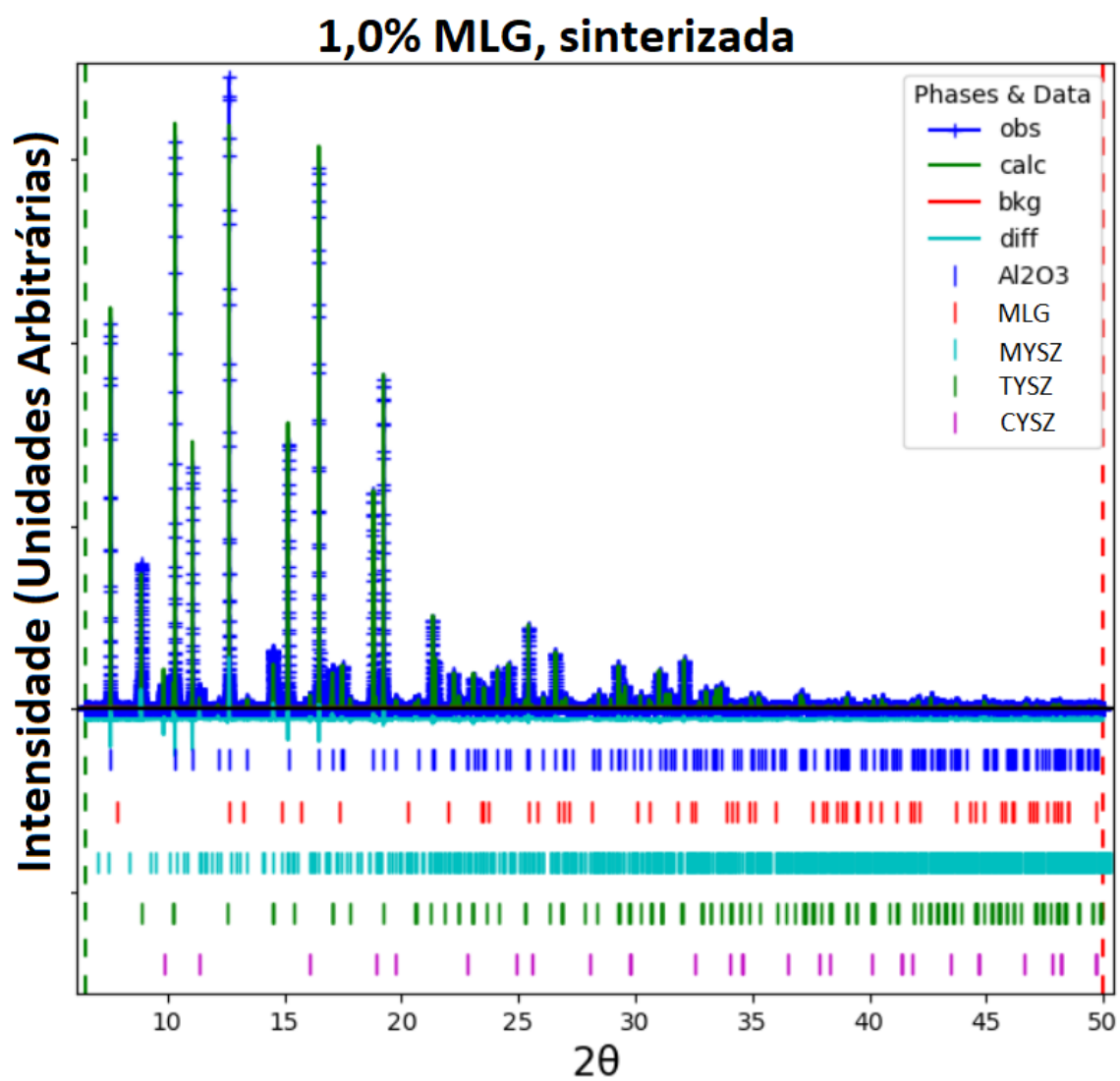


Figura 55 - Difratoograma e estimativa pelo método dos mínimos quadrados da amostra sinterizada com 1% de MLG em massa.

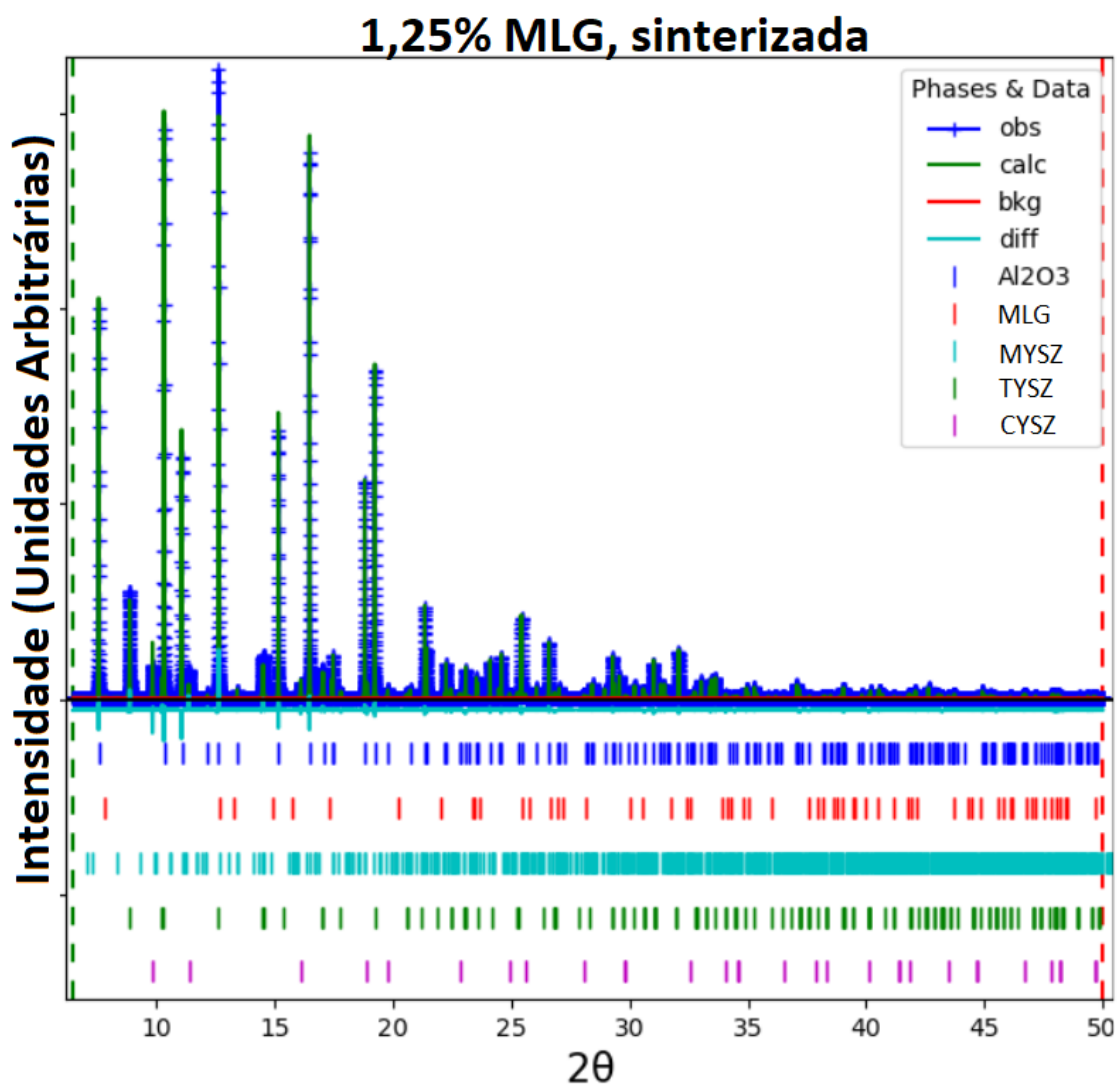


Figura 56 - Difratoograma e estimativa pelo método dos mínimos quadrados da amostra sinterizada com 1,25% de MLG em massa.

O resultado do erro que mede a discrepância ponderada entre o perfil medido e o computado (R_{WP} , do inglês *weighted profile R-factor*) em cada amostra pode ser resumido na Tabela 3. Tal tabela também apresenta o GOF (sigla em inglês: *goodness of fit*) que representa a razão quadrada entre o R_{WP} e do melhor perfil possível de se medir (R_e). Logo $GOF^2 = (R_{WP}/R_e)^2$ (TOBY, 2006).

Amostra	R_{WP}	GOF
0,00%MLG, à verde	13,11	2,62
0,75% MLG, à verde	13,35	2,22
1,25% MLG, à verde	12,92	2,23
0,00%MLG, sinterizada	11,39	2,25
0,50%MLG, sinterizada	12,14	2,76
0,75% MLG, sinterizada	11,52	2,51
1,00% MLG, sinterizada	12,91	2,66
1,25% MLG, sinterizada	12,63	2,57

Tabela 3 – R_{WP} e GOF do refinamento pelo método de Rietveld para cada amostra.

A análise do GOF e do R_{WP}, alinhadas à análise visual dos perfis de difração mostram uma boa coincidência entre posições e tamanhos de picos medidos e do modelo calculado. Embora um método numérico possa ser usado para atingir uma equivalência quase perfeita, os modelos cristalográficos precisam fazer sentido físico (TOBY, 2006), logo os valores obtidos são os menores possíveis para as variáveis refinadas.

Referências

11-BM STAFF. **Instructions for 11-BM Mail-in Users**. Disponível em: <<https://11bm.xray.aps.anl.gov/instructions.html>>. Acesso em: 24 maio. 2022.

AHMAD, I. et al. Toughening mechanisms and mechanical properties of graphene nanosheet-reinforced alumina. **Materials and Design**, v. 88, p. 1234–1243, 25 dez. 2015.

ASHBY, M. F. **Materials Selection in Mechanical Design**. 4. ed. [s.l.] Elsevier, 2011.

ASTM. Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature. Em: **Book of Standards**. [s.l.] ASTM, 2019. v. 15.01.

ATKINSON, H. V; DAVIES, S. **Fundamental Aspects of Hot Isostatic Pressing: An Overview**. [s.l: s.n.].

BARUCHEL, J. et al. Advances in synchrotron radiation microtomography. **Scripta Materialia**, v. 55, n. 1, p. 41–46, jul. 2006.

BELLI, R. et al. Relationships between fracture toughness, Y2O3 fraction and phases content in modern dental Yttria-doped zirconias. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 41, n. 15, p. 7771–7782, dez. 2021.

BOCANEGRA-BERNAL, M. H. **Review Hot Isostatic Pressing (HIP) technology and its applications to metals and ceramics**. [s.l: s.n.].

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

CALLISTER, W. D. , J.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais Uma Introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda., 2012.

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, 2013.

CHEN, K.-C. et al. Chemical and Mechanical Pressure-Induced Photoluminescence Tuning via Structural Evolution and Hydrostatic Pressure. **Chemistry of Materials**, v. 33, n. 10, p. 3832–3840, 25 maio 2021.

CHEVALIER, J. et al. Critical effect of cubic phase on aging in 3 mol% yttria-stabilized zirconia ceramics for hip replacement prosthesis. **Biomaterials**, v. 25, n. 24, p. 5539–5545, nov. 2004.

CHEVALIER, J.; GREMILLARD, L.; DEVILLE, S. **Low-temperature degradation of zirconia and implications for biomedical implants. Annual Review of Materials Research**, 2007a.

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

CUI, E. et al. Microstructure and toughening mechanisms of Al₂O₃/(W, Ti)C/graphene composite ceramic tool material. **Ceramics International**, v. 44, n. 12, p. 13538–13543, 15 ago. 2018.

CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. 2. ed. [s.l.: s.n.].

CUTLER, R. A.; REYNOLDS, J. R.; JONES, A. Sintering and Characterization of Polycrystalline Monoclinic, Tetragonal, and Cubic Zirconia. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 75, n. 8, p. 2173–2183, ago. 1992.

CYGAN, T. et al. Mechanical properties of graphene oxide reinforced alumina matrix composites. **Ceramics International**, v. 43, n. 8, p. 6180–6186, 1 jun. 2017.

DOS REIS, R. D. et al. Preliminary Overview of the Extreme Condition Beamline (EMA) at the new Brazilian Synchrotron Source (Sirius). **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1609, n. 1, p. 012015, 1 ago. 2020.

DRAZIN, J. W.; CASTRO, R. H. R. Phase stability in nanocrystals: A predictive diagram for yttria-zirconia. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 98, n. 4, p. 1377–1384, 1 abr. 2015a.

DRAZIN, J. W.; CASTRO, R. H. R. Phase Stability in Nanocrystals: A Predictive Diagram for Yttria–Zirconia. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 98, n. 4, p. 1377–1384, 16 abr. 2015b.

DREYER, D. R. et al. The chemistry of graphene oxide. **Chem. Soc. Rev.**, v. 39, n. 1, p. 228–240, 2010.

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

ESTRADA, F. R. et al. PAINEIRA beamline at Sirius: an automated facility for polycrystalline XRD characterization. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 2380, n. 1, p. 012033, 1 dez. 2022.

FELE, G. et al. Flash sintering of yttria-stabilized zirconia/graphene nano-platelets composite. **Ceramics International**, v. 46, n. 14, p. 23266–23270, 1 out. 2020.

GARVIE, R. C.; HANNINK, R. H.; PASCOE, R. T. Ceramic steel? **Nature**, v. 258, n. 5537, p. 703–704, dez. 1975.

GONÇALVES JÚNIOR, M. **Efeitos dos parâmetros de usinagem no acabamento superficial de materiais cerâmicos a verde**. [s.l.] Universidade Estadual Paulista, 2014.

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

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, 2014.

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

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. 2013b.

LUO, T. Y.; LIANG, T. X.; LI, C. S. Addition of carbon nanotubes during the preparation of zirconia nanoparticles: Influence on structure and phase composition. **Powder Technology**, v. 139, n. 2, p. 118–122, 14 jan. 2004a.

LUO, T. Y.; LIANG, T. X.; LI, C. S. Stabilization of cubic zirconia by carbon nanotubes. **Materials Science and Engineering A**, v. 366, n. 1, p. 206–209, 5 fev. 2004b.

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. A validation procedure for numerical models of ceramic powder pressing. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 8, p. 2928–2936, 1 jul. 2018.

MENG, X. et al. Microstructure and anisotropy of mechanical properties of graphene nanoplate toughened Al₂O₃-based ceramic composites. **Ceramics International**, v. 42, n. 14, p. 16090–16095, 1 nov. 2016.

MIURA, S. et al. Mechanical and surface properties of additive manufactured zirconia under the different building directions. **Journal of Prosthodontic Research**, p. JPR_D_22_00166, 2022.

MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal of Applied Crystallography**, v. 44, n. 6, p. 1272–1276, 1 dez. 2011.

NANOESTRUCTURED AND AMORPHOUS MATERIALS INC. **Graphene (> 98 wt%, D 2-10 um, < 3 layers)**. Disponível em: <<https://www.nanoamor.com/inc/sdetail/38008>>. Acesso em: 22 maio. 2022.

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, 1 out. 2017.

NOVOSELOV, K. S. Nobel Lecture: Graphene: Materials in the Flatland. **Reviews of Modern Physics**, v. 83, n. 3, p. 837–849, 3 ago. 2011.

OLEVSKY, E. A. et al. **Fundamental aspects of spark plasma sintering: I. Experimental analysis of scalability**. Journal of the American Ceramic Society. **Anais...**ago. 2012.

OWEN, E. A.; YATES, E. L. Precision measurements of crystal parameters. **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, v. 15, n. 98, p. 472–488, 3 fev. 1933.

POPAT, K. C.; DESAI, T. A. D. **Biomaterials Science**. [s.l.] Elsevier, 2013.

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

REED, J. S.; LEJUS, A.-M. Affect of grinding and polishing on near-surface phase transformations in zirconia. **Materials Research Bulletin**, v. 12, n. 10, p. 949–954, out. 1977.

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

SARKER, S. et al. Impacts of inclusion of additives on physical, microstructural, and mechanical properties of Alumina and Zirconia toughened alumina (ZTA) ceramic composite: A review. **Materials Today: Proceedings**, mar. 2022.

SCHLORDT, T. et al. Robocasting of alumina hollow filament lattice structures. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, n. 15–16, p. 3243–3248, dez. 2013.

SCOTT, H. G. **Phase relationships in the zirconia-yttria system**JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE. [s.l: s.n.].

SENGUPTA, P.; BHATTACHARJEE, A.; MAITI, H. S. Zirconia: A Unique Multifunctional Ceramic Material. **Transactions of the Indian Institute of Metals**, v. 72, n. 8, p. 1981–1998, 1 ago. 2019.

SILVA, A. J. R. DA; WESTFAHL JUNIOR, H. Projeto Sirius. **Ciência e Cultura**, v. 69, n. 3, p. 23–29, jul. 2017.

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

SUN, J. et al. Multilayer graphene reinforced functionally graded tungsten carbide nano-composites. **Materials and Design**, v. 134, p. 171–180, 15 nov. 2017.

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

TOBY, B. H. *R* factors in Rietveld analysis: How good is good enough? **Powder Diffraction**, v. 21, n. 1, p. 67–70, 1 mar. 2006.

TOBY, B. H.; VON DREELE, R. B. GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. **Journal of Applied Crystallography**, v. 46, n. 2, p. 544–549, 1 abr. 2013.

VALERA-JIMÉNEZ, J. F. et al. Additive Manufacturing of Functional Ceramics. Em: **3D Printing for Energy Applications**. [s.l.] Wiley, 2021. p. 33–67.

VAN SWYGENHOVEN, H.; VAN PETEGEM, S. In-situ mechanical testing during X-ray diffraction. **Materials Characterization**, v. 78, p. 47–59, abr. 2013.

WANG, J.; STEVENS, R. **Review Zirconia-toughened alumina (ZTA) ceramics** JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE. [s.l: s.n.].

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

WITZ, G. et al. Phase Evolution in Ytria-Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings Studied by Rietveld Refinement of X-Ray Powder Diffraction Patterns. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 9, p. 2935–2940, set. 2007.

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, 15 maio 2016.

WU, W. et al. The reinforcing effect of graphene nano-platelets on the cryogenic mechanical properties of GNPs/ Al_2O_3 composites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 691, p. 778–785, 2017.