

**MINISTÉRIO DA DEFESA  
EXÉRCITO BRASILEIRO  
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA  
CURSO DE MESTRADO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**VINÍCIUS MORAIS SANTANA MATOS**

**ANÁLISE DOS PARÂMETROS DE PROCESSO DO COMPÓSITO  
COBRE-GRAFENO PRODUZIDO POR METALURGIA DO PÓ**

**Rio de Janeiro  
2018**

**INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA**

**VINÍCIUS MORAIS SANTANA MATOS**

**ANÁLISE DOS PARÂMETROS DE PROCESSO DO COMPÓSITO COBRE-  
GRAFENO PRODUZIDO POR METALURGIA DO PÓ**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientadores: Wagner Anacleto Pinheiro – D.C.  
Luiz Paulo Mendonça Brandão – D.C.

Rio de Janeiro  
2018

c2018

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmar ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

620.1 Matos, Vinícius Morais Santana

M433a Análise dos parâmetros de processo do compósito cobre-grafeno produzido por metalurgia do pó / Vinicius Morais Santana Matos; orientado por Wagner Anacleto Pinheiro e Luiz Paulo Mendonça Brandão – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2019.

139p.: il.

Dissertação (Mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2018.

1. Curso de Ciência dos Materiais – teses e dissertações. 2. Cobre. 3. Grafeno. 4. Materiais compósitos. I. Pinheiro, Wagner Anacleto. II. Brandão, Luiz Paulo Mendonça. III. Instituto Militar de Engenharia. IV. Título.

**INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA**


**VINÍCIUS MORAIS SANTANA MATOS**

**ANÁLISE DOS PARÂMETROS DE PROCESSO DO COMPÓSITO  
COBRE-GRAFENO PRODUZIDO POR METALURGIA DO PÓ**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Ciência dos Materiais.

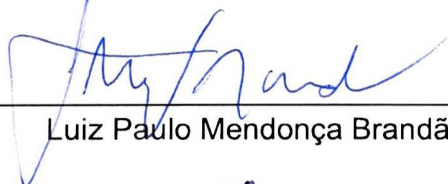
Orientadores: Wagner Anacleto Pinheiro – D.C.  
Luiz Paulo Mendonça Brandão – D.C.

Aprovada em 27 de Dezembro de 2018 pela seguinte banca examinadora:



---

Wagner Anacleto Pinheiro – D.C. do IME – Presidente



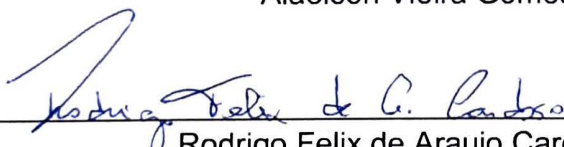
---

Luiz Paulo Mendonça Brandão – D.C. do IME



---

Alaelson Vieira Gomes – D.C. do IME



---

Rodrigo Felix de Araujo Cardoso – D.C. do CBPF

Rio de Janeiro  
2018

Aos meus pais, Patrícia Morais Santana e Euclides Ferreira Matos Filho, que me incentivaram, apoiaram e contribuíram com tudo que podiam para a minha formação.

## AGRADECIMENTOS

A conclusão deste trabalho não seria possível sem o apoio de várias pessoas e instituições nos últimos meses, aos quais eu não tenho palavras suficientes para demonstrar a minha gratidão.

Primeiramente gostaria de agradecer a minha família inteira na Bahia que sempre me apoiou e que durante os últimos dois anos entendeu a minha impossibilidade de ir vê-los nos períodos em que estive de férias do trabalho, mas atarefado com muitos procedimentos experimentais para realizar e artigos para ler. Aos meus avós, especialmente, que sofreram bastante com a minha ausência.

Ao Rafael Eveno pelo companheirismo, pela paciência, pelo suporte, por me ajudar em minhas crises e por abrir mão de muitos fins de semana para me acompanhar na realização de algumas etapas deste trabalho.

Agradeço a minha amiga Géssica por todos os ensinamentos e pela cumplicidade que criamos no decorrer deste ano. A sua amizade foi uma das coisas mais valiosas que conquistei no ano de 2018. A todos os meus colegas do IME, especialmente Mônica, Talita, Emília, Camila, Paula, Jheison, Wesley, Dian e Paulo Vitor pela ajuda e amizade no decorrer de todo o curso de mestrado.

Aos meus orientadores TC Wagner Anacleto e ao Prof. Luiz Paulo pela confiança, conselhos, compreensão e ajuda que me deram em todos os imprevistos que aconteceram no decorrer da realização do trabalho. Quero lembrar que, em primeiro lugar, toda a minha vontade de realizar o Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais no IME se deu após a excelente experiência sendo aluno de vocês. Parabéns por exercerem tão bem a nobre profissão de ser professor!

Ao IPT, em especial ao Daniel Leal e ao Israel do Laboratório de Processos Metalúrgicos. Eu devo toda gratidão do mundo pela ajuda nas compactações e sinterizações e pela disponibilização dos equipamentos em todas as vezes que precisei.

Aos meus chefes Maria Alice, Américo e todos os colegas de trabalho na Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM), principalmente Alessandra, pelo encorajamento, apoio, suporte e pela paciência comigo nos últimos meses. À Cabrini e ao meu amigo Mateus por fazerem os fins de dia serem menos estressantes e mais divertidos.

Às professoras Leila e Andersan por todos os ensinamentos e orientações em várias etapas da realização dos experimentos.

Ao professor Luis Felipe e ao bem-humorado técnico Hiron do CEFET/RJ, ao professor Luiz Henrique e ao técnico Robson do Lab. PropMec na Coppe/UFRJ pela ajuda na realização dos ensaios mecânicos. Muito obrigado!

Ao Professor Herval, da UENF, à Luciana Dornelas e à prof<sup>a</sup> Patrícia Lustosa da PUC/RJ e à Professora Daiana da Seção de Engenharia Elétrica do IME pela disponibilidade e apoio na realização dos experimentos e no auxílio com as dúvidas a respeito das medidas de condutividade realizadas.

Ao Cesar da PUC/RJ pela ajuda com a espectroscopia Raman.

Aos meus grandes amigos e colegas de graduação, especialmente Nicolis e Walber que estiveram comigo nos últimos anos e foram minha família no Rio de Janeiro.

Ao meu amigo Matheus, que me hospedou durante as passagens por São Paulo para realização de várias etapas deste trabalho. E além da hospedagem, por saber me escutar e ter paciência comigo.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....</b>	<b>10</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>14</b>
<b>LISTA DE EQUAÇÕES.....</b>	<b>16</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍGLAS .....</b>	<b>17</b>
<b>LISTA DE SIMBOLOS .....</b>	<b>19</b>
<b>1       INTRODUÇÃO .....</b>	<b>22</b>
1.1     OBJETIVOS .....	24
1.1.1   Objetivo Principal.....	24
1.1.2   Objetivos Específicos .....	24
<b>2       REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>26</b>
2.1     GRAFENO.....	26
2.1.1   Óxido de Grafeno (GO) .....	29
2.1.2   Óxido de Grafeno Reduzido (rGO) .....	30
2.2     COMPÓSITOS COBRE-GRAFENO.....	31
2.3     METALURGIA DO PÓ.....	32
2.3.1   Mistura e Homogeneização dos Pós .....	33
2.3.2   Compactação .....	36
2.3.3   Sinterização.....	39
2.4     ESTADO DA ARTE .....	43
<b>3       MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>60</b>
3.1     MATERIAIS .....	60
3.1.1   Pó de Cobre .....	60
3.1.2   Óxido de Grafeno .....	61
3.2     PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	62
3.2.1   Mistura dos Pós de Cobre e Óxido de Grafeno .....	62
3.2.2   Compactações.....	65
3.2.3   Sinterizações.....	65
3.2.4   Avaliação da Influência da Carga de Compactação .....	67



3.2.5	Avaliação da Influência dos Parâmetros de Sinterização.....	69
3.2.6	Avaliação da Influência do Teor de Grafeno e Atmosfera do Forno.....	70
3.2.7	Caracterização .....	73
3.2.7.1	Concentração da dispersão de GO .....	73
3.2.7.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	73
3.2.7.3	Espectroscopia Raman .....	74
3.2.7.4	Densificação dos Corpos de Prova .....	74
3.2.7.5	Difração de Raios X.....	75
3.2.7.6	Condutividade Elétrica.....	76
3.2.7.7	Ensaio de Compressão .....	80
3.2.7.8	Microdureza Vickers .....	81
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>82</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO PÓ DE COBRE .....	82
4.1.1	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	82
4.1.2	Difratometria de Raios X .....	83
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO .....	84
4.2.1	Concentração de GO.....	84
4.2.2	Espectroscopia Raman .....	84
4.2.3	Difratometria de Raios X .....	85
4.3	CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS DOS PÓS DE COBRE E GO .....	86
4.3.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	86
4.3.2	Difratometria de Raios X (DRX).....	89
4.3.3	Espectroscopia Raman .....	91
4.4	AVALIAÇÃO DA PRESSÃO DE COMPACTAÇÃO .....	92
4.4.1	Densidades Relativas a Verde e dos Sinterizados .....	93
4.4.2	Microdureza Vickers .....	95
4.4.3	Determinação da Pressão de Compactação Ótima.....	96
4.5	AVALIAÇÃO DA TEMPERATURA E TEMPO DE SINTERIZAÇÃO.....	97
4.5.1	Densidades Relativas a Verde e dos Sinterizados .....	97
4.5.2	Microdureza Vickers .....	100
4.5.3	Determinação de Melhor Temperatura/Tempo de Sinterização. ....	102
4.6	AVALIAÇÃO DO TEOR DE GRAFENO E ATMOSFERA DO FORNO ..	103

4.6.1	Densificação .....	103
4.6.2	Microdureza Vickers .....	106
4.6.3	Resistência à Compressão.....	110
4.6.4	Condutividade Elétrica.....	114
4.6.5	Espectroscopia Raman .....	117
4.6.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	119
4.6.7	Difratometria de Raios X .....	122
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>126</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>128</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>130</b>
<b>8</b>	<b>APÊNDICE .....</b>	<b>136</b>

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 2.1 Representação estrutural do (a) grafeno e ilustração de como a mesma base estrutural repete-se no (b) fulereno. (c) nanotubo de carbono e (d) grafite (adaptado de SABOORI et al., 2018 e GEIM e NOVOSELOV, 2007).....	27
FIG. 2.2 Representação estrutural do grafite, adaptado de GOPAKUMAR, 2004....	27
FIG. 2.3 Publicações relacionadas a grafeno entre os anos de 2004 e 2018 no ScienceDirect (adaptado de SABOORI et al. (2018); baseado na pesquisa simples do termo “graphene” em <a href="http://www.sciencedirect.com">www.sciencedirect.com</a> ) .....	28
FIG. 2.4 Representação da estrutura do Óxido de Grafeno (CONTRERAS e BRIONES, 2015). .....	30
FIG. 2.5 Representação de compactação uniaxial, formando uma peça cilíndrica (CHIAVERINI, 1986).....	36
FIG. 2.6 Curva de Compressibilidade para o pó de cobre eletrolítico (Adaptado de NADKARNI, 1998).....	38
FIG. 2.7 Resultados obtidos por Saboori et al. (2018) para o comportamento da compactação de compósitos alumínio-grafeno .....	38
FIG. 2.8 Representação das alterações que ocorrem no material no decorrer das diferentes etapas da sinterização (LENEL, 1980, apud BRAVO SALAZAR, 2007) .....	40
FIG. 2.9 Comparação entre os perfis de temperatura para o modo de sinterização convencional e por micro-ondas (AYYAPPADAS et al., 2017).....	45
FIG. 2.10 Micrografias óticas de compósitos cobre-grafeno sinterizados pelo modo convencional (esquerda) e por micro-ondas (direita) (AYYAPPADAS et al., 2017). .....	48
FIG. 2.11 Densidades dos compósitos que passaram por sinterização, prensagem a quente e prensagem isostática a quente (SABOORI et al., 2017).....	50
FIG. 2.12 Condutividade elétrica para o cobre puro e compósitos como função do teor de grafeno para amostras sinterizadas e com diferentes técnicas de pós-processamento (SABOORI et al., 2017).....	53
FIG. 2.13 Densidade relativa (%) dos compósitos a verde e sinterizados em função da concentração de trGO (%) (FARIA, 2017).....	55

FIG. 2.14 Curvas tensão deformação para cobre puro e compósitos fabricados por Faria (2017).....	55
FIG. 3.1 Pó de cobre (à esquerda) e dispersão de GO (à direita).....	63
FIG. 3.2 Dispersão resultante da mistura do GO com o pó de cobre, imediatamente ao fim da agitação mecânica (a) e após 10 min de decantação (b, c, d), com diferentes concentrações de GO (0,1%p, 0,3%p e 0,5%p, respectivamente). .....	64
FIG. 3.3 Mistura de pós após secagem a vácuo (esquerda) e ao ser levada a peneira (direita). ....	64
FIG. 3.4 Máquina de Ensaio EMIC utilizada para compactação da mistura de pós. .....	65
FIG. 3.5 Forno resistivo utilizado nas sinterizações da etapa de otimização dos parâmetros do processo de fabricação dos compósitos.....	66
FIG. 3.6 Forno resistivo utilizado na etapa de avaliação de diferentes teores de GO com aplicação de atmosfera de H <sub>2</sub> .....	66
FIG. 3.7 Fluxograma das etapas da avaliação da carga de compactação. ....	68
FIG. 3.8 Fluxograma da etapa de otimização da sinterização.....	69
FIG. 3.9 Fluxograma das etapas de avaliação da influência do teor de grafeno e atmosfera do forno. ....	71
FIG. 3.10 Desenho esquemático do método de 4 pontas .....	77
FIG. 3.11 Representação esquemática do arranjo dos eletrodos no método de quatro pontas (GIROTTI e SANTOS, 2002 <i>apud</i> SOUSA, 2018). ....	78
FIG. 4.1 Micrografias obtidas através do MEV com ampliações de (a) 5.000× e (b), (c) e (d) com 1.000×. ....	82
FIG. 4.2 Difractograma do pó de cobre. ....	83
FIG. 4.3 Espectro Raman do GO utilizado. ....	84
FIG. 4.4 Difractograma do GO usado como matéria-prima.....	85
FIG. 4.5 Pó de cobre utilizado e misturas de pós de compósitos obtidas. ....	86
FIG. 4.6 Pós dos compósitos de cobre com 0,1%p de GO sob ampliação de 5.000×. .....	87
FIG. 4.7 Pós dos compósitos de cobre com 0,3%p de GO com ampliação de 5.000×. .....	87

FIG. 4.8 Pós dos compósitos de cobre com 0,5%p de GO com ampliação de 5.000×. .....	88
FIG. 4.9 Mistura de compósito com 0,5%p GO descartada por ter sofrido oxidação. .....	89
FIG. 4.10 Difractogramas das misturas de pós de cobre e diferentes teores de GO .	90
FIG. 4.11 Difractograma da mistura de pós com 0,5% GO descartada por ter sofrido oxidação. ....	90
FIG. 4.12 Espectros Raman das misturas de Cu com diferentes teores de GO.....	91
FIG. 4.13 Amostras compactadas a verde em diferentes cargas. ....	92
FIG. 4.14 Amostras compactadas em diferentes cargas, após a sinterização. ....	92
FIG. 4.15 Densidades relativas das amostras a verde e sinterizadas. ....	94
FIG. 4.16 Microdureza Vickers das amostras da curva de compressibilidade .....	96
FIG. 4.17 Corpos de prova obtidos após prensagem a 686 MPa e sinterização em diferentes condições.....	97
FIG. 4.18 Densidades relativas das amostras sinterizadas em diferentes temperaturas e tempo de patamar de temperatura no forno. ....	98
FIG. 4.19 Amostras compactadas a 686 MPa e sinterizadas a 950 °C por 2 h com alteração das dimensões e do formato cilíndrico.....	99
FIG. 4.20 Microdureza Vickers dos CPs do compósito Cu+0,3%trGO fabricados com diferentes parâmetros na etapa de sinterização.....	101
FIG. 4.21 Densidades relativas das peças compactadas a verde e sinterizadas com tratamento em atmosfera de H <sub>2</sub> .....	104
FIG. 4.22 Comparação dos resultados para densificação do sinterizado para as amostras com 0,3%p trGO com e sem tratamento em atmosfera de H <sub>2</sub> . 105	
FIG. 4.23 Microdureza Vickers dos CPs produzidos com diferentes teores de trGO sob atmosfera de H <sub>2</sub> .....	107
FIG. 4.24 Comparação dos resultados de microdureza para as amostras com 0,3%p de trGO com e sem tratamento em atmosfera de H <sub>2</sub> . ....	109
FIG. 4.25 CPs com diferentes teores de trGO antes e após ensaio de compressão. .....	110
FIG. 4.26 Curvas tensão vs deformação do cobre puro e compósitos fabricados com parâmetros otimizados e com tratamento em atmosfera de H <sub>2</sub> .....	111

FIG. 4.27 Curvas tensão vs deformação dos compósitos com 0,3%p de fabricados com e sem tratamento em atmosfera de H <sub>2</sub> . .....	113
FIG. 4.28 Resultados de condutividade elétrica normalizados. ....	115
FIG. 4.29 Condutividades elétricas obtidas para o compósito 0,3%p de trGO com e sem tratamento em atmosfera de H <sub>2</sub> . ....	117
FIG. 4.30 Espectros Raman obtidos dos CPs fabricados sob atmosfera de H <sub>2</sub> . ....	118
FIG. 4.31 Superfície dos CPs produzidos com cobre puro em aumento de (a) 1.000× e (b) 10.000×; e com Cu+0,1%p trGO em aumento de (c) 1.000× e (d) 10.000×. ....	120
FIG. 4.32 Superfície dos CPs produzidos com Cu+0,3%p trGO em aumento de (a) 1.000× e (b) 10.000× e com Cu+0,5%p trGO em aumento de (c) 1.000× e (d) 10.000×. ....	121
FIG. 4.33 Difratoograma do CP de cobre puro após ensaio de compressão. ....	123
FIG. 4.34 Difratoograma do CP de Cu+0,1%p trGO após ensaio de compressão. ..	123
FIG. 4.35 Difratoograma do CP de Cu+0,3%p trGO após ensaio de compressão. ..	124
FIG. 4.36 Difratoograma do CP de Cu+0,5%p trGO após ensaio de compressão. ..	124

## LISTA DE TABELAS

TAB. 2.1 Efeito da adição de grafeno e do modo de aquecimento na densificação dos compósitos compactados (adaptado de AYYAPPADAS et al., 2017). ....	46
TAB. 2.2 Microdureza Vickers dos compósitos sinterizados por processo convencional e por micro-ondas.....	46
TAB. 2.3 Variação da condutividade elétrica dos compósitos cobre-grafeno sinterizados por processo convencional e por micro-ondas. ....	49
TAB. 2.4 Dureza Vickers à temperatura ambiente do cobre e dos compósitos após sinterização e diferentes técnicas de pós-processamento .....	51
TAB. 2.5 Resumo dos Principais Parâmetros do Processo de Metalurgia do Pó dos Trabalhos Encontrados na Literatura. ....	56
TAB. 3.1 Composição química do pó de cobre. ....	60
TAB. 3.2 Distribuição granulométrica do pó de cobre. ....	61
TAB. 3.3 Carga em tonelada-força aplicadas para cada pressão de compactação. ....	67
TAB. 3.4 Densidade teórica dos compósitos .....	75
TAB. 4.1 Deslocamentos Raman e intensidade das bandas identificadas nos pós dos compósitos. ....	91
TAB. 4.2 Valores das densidades relativas dos CPs obtidos. ....	93
TAB. 4.3 Valores de Microdureza Vickers dos CPs sinterizados.....	95
TAB. 4.4 Densidades relativas dos CPs sinterizados em diferentes temperaturas e tempos de sinterização.....	98
TAB. 4.5 Microdureza Vickers dos CP's do compósito Cu+0,3%trGO fabricados com diferentes temperaturas e tempos de sinterização.....	101
TAB. 4.6 Densidades relativas obtidas para diferentes teores de grafeno no compósito, na sinterização usando atmosfera de hidrogênio. ....	103
TAB. 4.7 Microdureza Vickers dos CPs produzidos com diferentes teores de GO sob atmosfera de H <sub>2</sub> .....	106
TAB. 4.8 Valores de resistência à compressão dos compósitos fabricados com parâmetros otimizados e com tratamento em atmosfera de H <sub>2</sub> .....	110
TAB. 4.9 Valores de resistência à compressão do compósito fabricado com parâmetros otimizados com e sem tratamento em atmosfera de H <sub>2</sub> . ....	113

TAB. 4.10	Condutores elétricas obtidas para diferentes teores de grafeno no compósito, na sinterização usando atmosfera de hidrogênio.....	114
TAB. 4.11	Condutores elétricas obtidas para o compósito 0,3%p de trGO com e sem tratamento em atmosfera de H <sub>2</sub> .....	116
TAB. 4.12	Resultados obtidos através dos espectros Raman obtidos para os CPs produzidos sob atmosfera de H <sub>2</sub> . ....	118



## LISTA DE EQUAÇÕES

EQ. 3.1.....	67
EQ. 3.2.....	75
EQ. 3.3.....	75
EQ. 3.4.....	77
EQ. 3.5.....	78
EQ. 3.6.....	79
EQ. 3.7.....	80

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍGLAS

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
CEFET/RJ	Centro Federal de Educação Tecnológico do Rio de Janeiro
CFC	Cúbica de Face Centrada
CP	Corpo de Prova
CPs	Corpos de Prova
CPRM	Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais
CNT	Nano tubos de carbono ( <i>carbon nanotubes</i> )
CTAB	Cetiltrimetilamonio
CTMM	Centro de Tecnologia em Metalurgia e Minerais
CVD	<i>Chemical vapor deposition</i>
DRX	Difração de raios x
FRX	Fluorescência de raios X
GO	Óxido de grafeno ( <i>graphene oxide</i> )
Gr	Grafeno
GNP	Nanoplaquetas de Grafeno ( <i>Graphene Nanoplatelets</i> )
HIP	<i>Hot Isostatic Press</i>
IACS	<i>International Annealed Copper Standard</i>
IME	Instituto Militar de Engenharia
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
LaMat	Laboratório de Materiais
LAMAV	Laboratório de Materiais Avançados
LAMIN	Laboratório de Análises Minerais
LPM	Laboratório de Processos Metalúrgicos
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
PG	Grafeno puro ( <i>pristine graphene</i> )
PropMec	Laboratório de Propriedades Mecânicas
PSS	Poli (4-estirenosulfonato de sódio)
PUC-Rio	Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro
PVA	Álcool polivinílico

PVP	Polivinilpirrolidona
rGO	Óxido de grafeno reduzido ( <i>reduced graphene oxide</i> )
SPS	Sinterização por plasma ( <i>spark plasma sintering</i> )
trGO	Óxido de grafeno termicamente reduzido (thermally reduced graphene oxide)
UENF	Universidade Estadual do Norte Fluminense

## LISTA DE SIMBOLOS

$\sigma$	Condutividade elétrica
$\Omega$	Ohm
S	Siemens (S/m – siemens por metro)
t	Tonelada
tf	Tonelada-força
$\rho$	Resistividade
Cu	Cobre
% at	Porcentagem atômica
% p	Porcentagem em peso
% vol	Porcentagem em volume
H <sub>2</sub>	Gás de hidrogênio
$\alpha_{\text{vertical}}$	Difusividade térmica na direção paralela
$\alpha_{\text{horizontal}}$	Difusividade térmica na direção perpendicular
0D	Zero dimensional
1D	Unidimensional
2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
#	Mesh
s	Segundos
min	Minuto (s)
h	Hora (s)
d	Dia (s)
I <sub>D</sub>	Intensidade da banda D
I <sub>G</sub>	Intensidade da banda G
$\rho_{\text{amostra}}$	Densidade da amostra
$\rho_{\text{relativa}}$	Densidade relativa da amostra
$\rho_{\text{teórica}}$	Densidade teórica
C	Carbono
O	Oxigênio
<i>m</i>	Massa
V	Volume

## RESUMO

Nos últimos anos a fabricação de compósitos cobre-grafeno tem sido estudada como alternativa para obtenção de um material com excelente condutividade elétrica e resistência mecânica superior. Porém alcançar melhores resultados para as propriedades mecânicas e elétricas destes compósitos ainda é um desafio e são escassos os trabalhos que realizam a fabricação do compósito utilizando a rota de metalurgia do pó de menor custo, que é através da compactação uniaxial a frio seguida de aquecimento em forno resistivo. Além disso são muitas as variáveis do processo de fabricação que afetam diretamente as propriedades obtidas e não foi encontrado na literatura nenhum trabalho que faça uma avaliação mais detalhada da compressibilidade e da influência da temperatura e tempo de sinterização nas propriedades finais para compósito com matriz de cobre reforçada com grafeno. Além disso, não existe nenhum trabalho que estude as consequências nas propriedades finais do compósito obtidas com a realização de tratamento a quente dos compactados a verde sob atmosfera redutora de  $H_2$  combinado com a sinterização. Este trabalho propõe encontrar as condições otimizadas do processo de fabricação de compósitos cobre-grafeno por metalurgia do pó e avaliar a resistência mecânica e condutividade elétrica dos compósitos resultantes. Foram então realizadas a otimização da pressão de compactação, da temperatura e do tempo de sinterização e a tentativa de utilizar uma atmosfera redutora de  $H_2$  na fabricação dos compósitos. Os resultados permitiram o alcance de altas densificações e maiores valores para a microdureza Vickers e resistência à compressão dos compósitos.

## ABSTRACT

In recent years the manufacture of copper-graphene composites has been studied as an alternative to obtain a material with excellent electrical conductivity and superior mechanical strength. However, achieving better results for the mechanical and electrical properties of these composites is still a challenge and the works that manufacture the composite are scarce using the lower cost powder metallurgy route, which is through cold uniaxial compaction followed by heating in Resistive furnace. In addition, there are many manufacturing process variables that directly affect the properties obtained and no work has been found in the literature that makes a more detailed evaluation of the compressibility and the influence of temperature and sintering time on the final properties for copper matrix composite reinforced with graphene. In addition, there is no work studying the consequences on the final properties of the composite obtained by performing heat treatment of green compacts under H<sub>2</sub> reducing atmosphere combined with sintering. This work proposes to find the optimal conditions of the process of manufacture of copper-graphene composites by powder metallurgy and to evaluate the mechanical strength and electrical conductivity of the resulting composites. Optimization of the compaction pressure, temperature and sintering time and the attempt to use an atmosphere of H<sub>2</sub> reduction in the manufacture of the composites were carried out. The results allowed the reach of high densities and higher values for the Vickers microhardness and the compressive strength of the composites.

## 1 INTRODUÇÃO

Com relação à produção e ao consumo mundiais, o cobre e suas ligas ficam atrás apenas do ferro/aço e do alumínio, formando o terceiro principal grupo de metais comerciais. Devido às suas elevadas condutividades elétricas e térmicas, excelente resistência à corrosão e à fadiga e propriedades que facilitam sua fabricação, este metal é amplamente utilizado nas mais diversas aplicações. O cobre puro é usado principalmente em cabos e fios, contatos elétricos e uma grande variedade de outras peças nas quais é necessário passar corrente elétrica (CELEBI EFE et al., 2012).

O cobre também é usado em contatos elétricos em relés, magnetrons em equipamentos de micro-ondas, eletroímãs, eletrodos de soldagem, microchips, tubos de vácuo, trocadores de calor, sistemas de tubulações, automóveis, etc. (AYYAPPADAS et al., 2017).

Dentre os metais condutores, a prata é o único que possui condutividade maior que o cobre, porém seu elevado custo impossibilita a sua utilização em larga escala. A importância do cobre como material condutor é tanta que a escala de condutividade elétrica estabelecida em 1913 é baseada em um padrão de cobre definido como 100%, e a condutividade elétrica de qualquer material ainda é comumente expressa como porcentagem em relação ao IACS (do inglês "*International Annealed Copper Standard*"), onde o valor de resistividade padrão é o do cobre recozido a 20°C (0,017241  $\mu\Omega\cdot m$ ) (CELEBI EFE et al., 2012).

Porém o cobre não é considerado um bom material para aplicações estruturais devido às suas baixas propriedades mecânicas, especialmente em elevadas temperaturas, onde sua aplicação é limitada (AYYAPPADAS et al., 2017).

Dentre as principais maneiras de aumentar significativamente a resistência mecânica do cobre estão o endurecimento por envelhecimento ou por meio da introdução de partículas dispersas em sua matriz. Porém as ligas de cobre envelhecidas são propensas à precipitação em temperaturas elevadas, reduzindo drasticamente a sua resistência mecânica. Por outro lado, o cobre reforçado por dispersão, geralmente classificado como compósito de matriz à base de cobre, tem a capacidade de reter a maioria das suas propriedades na exposição a altas temperaturas (CELEBI EFE et al., 2012).

Logo, a fabricação de compósitos com matriz de cobre por meio da adição de material de reforço adequado tem se mostrado como o mais efetivo método de melhorar suas propriedades mecânicas. (AYYAPPADAS et al., 2017).

O grafeno é um alótropo bidimensional do carbono. Sua estrutura possui forma planar e o grafeno sob a forma de monocamada é considerado o material mais resistente já testado, com uma resistência à tração de 130 GPa e módulo de elasticidade de 1 TPa (LEE et al., 2008; FRANK et al., 2007). Além disso apresenta uma alta condutividade elétrica ( $10^4$  S/cm) (DEBELAK e LAFDI, 2007), térmica ( $5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) (BALANDIN et al, 2008) e excelentes propriedades lubrificantes tanto em condições secas como úmidas (AYYAPPADAS et al., 2017).

Por conta de suas características, o grafeno e materiais derivados do grafeno têm sido amplamente explorados como alternativas para reforço em compósitos de matrizes metálicas, como o cobre. O óxido de grafeno (GO – do inglês *graphene oxide*) é o principal derivado do grafeno puro. Sua estrutura se difere deste último pela presença de grupos funcionais de epóxi, hidroxilas, carbonilas e carboxilas ligados à camada de átomos de carbono (ZHANG et al., 2016).

Os maiores desafios ao desenvolver compósitos metálicos com grafeno tem sido superar a tendência deste material em aglomerar-se entre os contornos de grão da matriz e a obtenção de uma fraca adesão entre os componentes (KUMAR e XAVIOR., 2016).

A aplicação de grafeno em matrizes de cobre tem sido estudada por meio da utilização de diversas técnicas de fabricação dos compósitos e diferentes tentativas de otimizar a dispersão do grafeno na matriz com boa adesão entre os componentes.

A Metalurgia do Pó representa uma das abordagens mais comuns para fabricação dos compósitos cobre-grafeno, porém diversas modificações em relação aos procedimentos convencionais dessa técnica têm sido propostas, com o objetivo de obter compósitos com as melhores propriedades.

Em geral a fabricação dos compósitos cobre-grafeno segue as etapas de: obtenção dos pós dos dois componentes, mistura dos pós, compactação e sinterização dos compósitos. Os trabalhos produzidos até então que estudam compósitos de cobre-grafeno dividem-se na proposição de diferentes técnicas para mistura homogênea dos componentes combinadas com diferentes formas de compactação e sinterização dos compósitos.



Em relação à forma de compactação e sinterização dos compósitos cobre-grafeno, são escassos os trabalhos que fazem a compactação uniaxial a frio combinada com sinterização por forno resistivo convencional. Além disso, os variados métodos experimentais utilizados entre os diferentes autores e a falta de realização de um estudo sistemático a respeito impossibilitam uma avaliação mais precisa da influência de determinados parâmetros do processo nas características finais dos compósitos obtidos.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 OBJETIVO PRINCIPAL

O principal objetivo deste trabalho é avaliar a influência das condições do processo de metalurgia do pó na consolidação de compósitos de cobre reforçados com grafeno e consequentes efeitos em suas propriedades elétricas e mecânicas.

Propõe-se otimizar a fabricação de compósitos por metalurgia do pó através da avaliação dos resultados obtidos em variadas pressões de compactação e diferentes atmosferas, temperaturas e tempos de sinterização.

Compósitos com várias concentrações de grafeno foram fabricados sob as condições otimizadas com o intuito de se obter os melhores resultados de resistência mecânica e condutividade elétrica em relação ao cobre puro.

### 1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a compressibilidade de compósitos cobre-grafeno.
- Testar diferentes combinações de temperatura e tempo de sinterização na fabricação de compósitos cobre-grafeno por metalurgia do pó.
- Avaliar a densificação, dureza e resistência à compressão dos compósitos sinterizados e determinar quais condições de sinterização geram compósitos com melhores propriedades.
- Usar a pressão de compactação, o tempo e a temperatura de sinterização otimizados anteriormente para fabricar compósitos com matriz de cobre em diferentes teores de grafeno.

- Avaliar o impacto do emprego de tratamento com atmosfera de hidrogênio nas propriedades dos compósitos sinterizados.

- Avaliar as propriedades dos compósitos fabricados com diferentes teores de grafeno em relação ao cobre puro, usando as condições otimizadas anteriormente.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 GRAFENO

A maior parte das rotas de produção do grafeno e compostos similares ao grafeno tem o grafite como precursor. O grafite é formado pelo empilhamento de diversas camadas planas de carbono, onde cada átomo tem hibridização  $sp^2$  e estabelece ligações químicas do tipo  $\sigma$  com os três átomos de carbono adjacentes formando uma rede hexagonal, além de uma ligação deslocalizada do tipo  $\pi$  com um dos átomos adjacentes, a qual é responsável pela elevada condutividade elétrica deste material (SENGUPTA, 2011; SUN, 2011).

Denomina-se grafeno a monocamada de átomos de carbono organizados desta forma, numa estrutura totalmente bidimensional (2D). Segundo Geim e Novoselov (2007) esta estrutura 2D seria a “mãe de todas as formas gráficas do carbono” por representar a base estrutural das outras formas alotrópicas em que o carbono se distribui em redes hexagonais, como o fulereno (0D), nanotubos de carbono (CNT) (1D) e o próprio grafite (3D), também representados na FIG. 2.1.

No grafite, as camadas estruturais adjacentes estão empilhadas e ligadas por forças de Van der Waals. Cada átomo dessa rede tem um elétron disponível num orbital perpendicular ao plano da camada estrutural e estes elétrons formam ligações  $\pi$  deslocalizadas, mais fracas que as ligações  $\sigma$  (SENGUPTA, 2011; SUN, 2011), como representado na FIG. 2.2.

Apesar do termo grafeno normalmente referir-se apenas a uma única camada plana de átomos de carbono (numa estrutura totalmente 2D) o empilhamento de até dez camadas desta forma ainda é considerado grafeno (BIANCO et al., 2013). Contudo, o número de camadas afeta significativamente suas características, de modo que o grafeno é classificado em três tipos diferentes: na forma de monocamada (*single layer*) onde é comumente referido como PG (do inglês *pristine graphene*), como também na forma de poucas camadas (*few-layer graphene*, de 2 a 5 camadas) ou múltiplas camadas (*multi-layer graphene*, até 10 camadas) (FARIA, 2017; BIANCO et al., 2013).

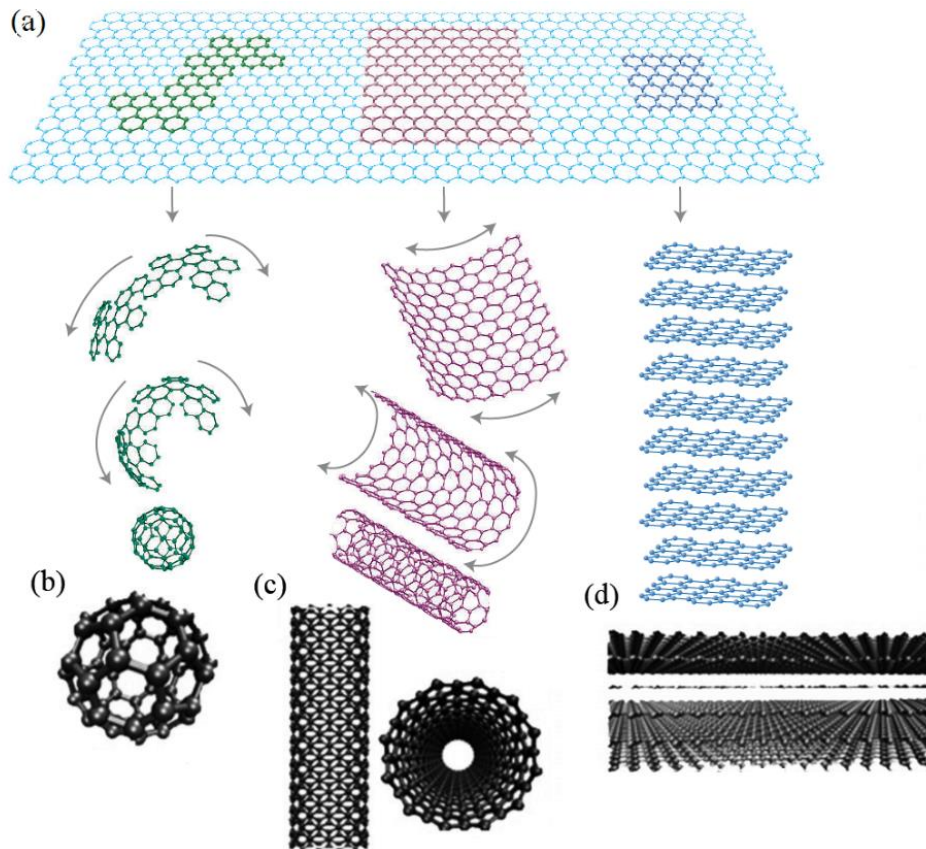


FIG. 2.1 Representação estrutural do (a) grafeno e ilustração de como a mesma base estrutural repete-se no (b) fulereno. (c) nanotubo de carbono e (d) grafite (adaptado de SABOORI et al., 2018 e GEIM e NOVOSELOV, 2007).

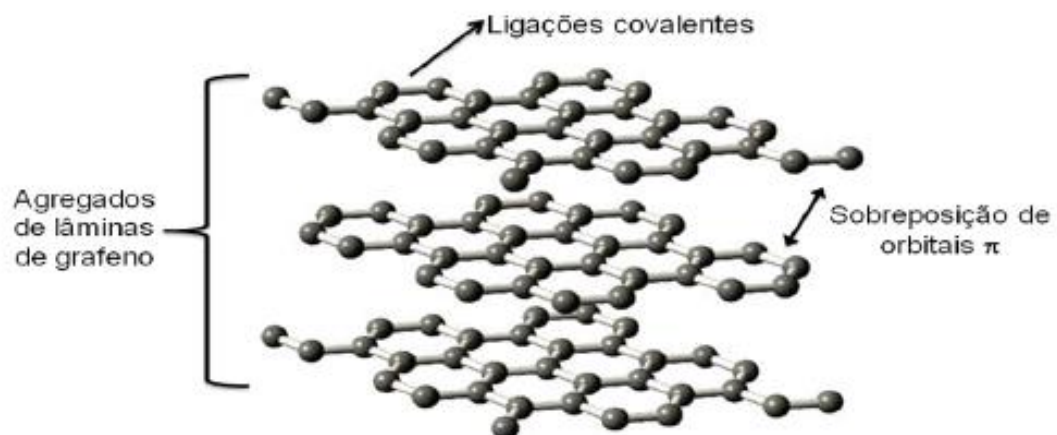


FIG. 2.2 Representação estrutural do grafite, adaptado de GOPAKUMAR, 2004

Na literatura é muito comum o uso da sigla GNP (do inglês “*Graphene Nano Platelets*”) para se referir a um grupo de poucas camadas de grafeno ligadas entre si

por forças interatômicas de Van der Waals, formando uma estrutura com forma de plaqueta, com dimensão lateral menor que 100 nm.

A obtenção da monocamada de grafeno foi realizada pela primeira vez em laboratório por Novoselov e Geim (Novoselov et al., 2004) e a partir de então, este demonstrou ser um material com propriedades extraordinárias, o que levou esses pesquisadores ao recebimento do Prêmio Nobel de Física em 2010. Entre essas propriedades estão a maior resistência mecânica já encontrada até então (130 GPa), um módulo de elasticidade de 1 TPa e impressionantes condutividades elétrica ( $10^4$  S/cm) e térmica (5000 W/m K) (CARVALHO et al., 2010; MATIAS, 2016).

Desde 2004, o número de publicações em relação ao grafeno e suas variadas aplicações continua crescendo exponencialmente, pois, além de excelentes propriedades, esse material e suas aplicações ainda apresentam muitos desafios e oportunidades de melhoramento. Essa relevância das pesquisas com grafeno foi ilustrada por Saboori et al. (2018) através de um gráfico do número de publicações no banco de dados ScienceDirect relacionadas ao grafeno no decorrer dos últimos anos, mostrado na FIG. 2.3.

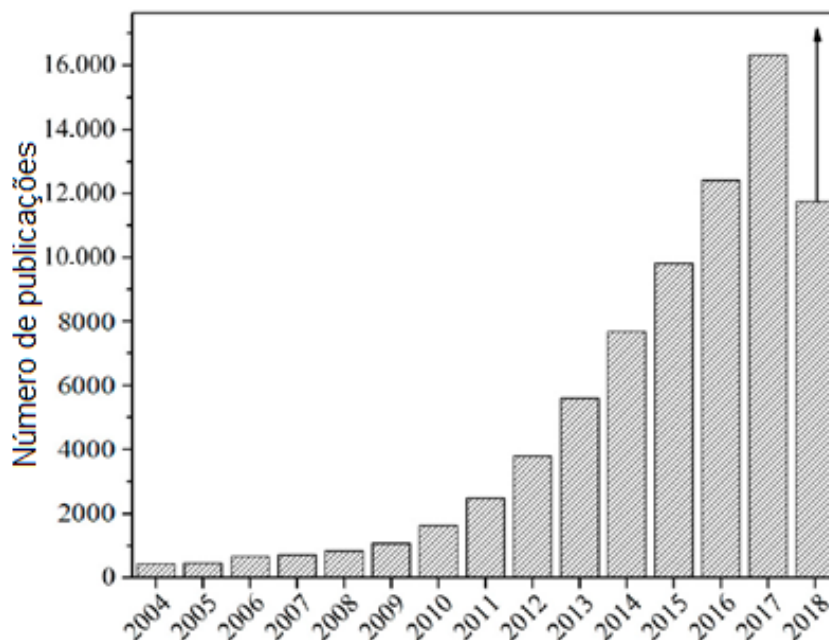


FIG. 2.3 Publicações relacionadas a grafeno entre os anos de 2004 e 2018 no ScienceDirect (adaptado de SABOORI et al. (2018); baseado na pesquisa simples do termo “graphene” em [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com))

Dentre os principais métodos de obtenção de grafeno destacam-se entre os mais utilizados a esfoliação mecânica do grafite, a esfoliação em fase líquida, a deposição química a vapor (*chemical vapor deposition* – CVD) e o crescimento por decomposição térmica de carbeto de silício (SiC) (GEIM e NOVOSELOV, 2007).

A estrutura e as propriedades do grafeno obtido estão relacionadas ao método usado na sua fabricação. Em geral, os métodos de fabricação da monocamada de grafeno puro (com propriedades mecânicas mais elevadas) possuem baixa produtividade e alto custo, restringindo sua utilização para fabricação em larga escala (YUE et al., 2017; GAO et al., 2016; FARIA et al., 2017).

Para fabricação que possibilite utilização em grandes quantidades, podem ser obtidos os GNPs através da esfoliação incompleta do grafite, resultando em múltiplas camadas (SABOORI et al., 2018). Porém, com o aumento da pesquisa em novas aplicações utilizando grafeno, a dificuldade em sua produção fez crescer o interesse em outros compostos derivados do grafeno, e de mais fácil obtenção na forma de monocamadas, principalmente o óxido de grafeno (*graphene oxide* – GO) e o óxido de grafeno reduzido (*reduced graphene oxide* – rGO).

### 2.1.1 ÓXIDO DE GRAFENO (GO)

No óxido de grafeno os átomos de carbono estruturam-se de forma semelhante ao apresentado no grafeno, porém encontram-se grupos funcionais oxigenados ligados à camada plana de carbono, principalmente grupos epóxi, hidroxila, carboxílicos e carbonila (JIANG et al., 2016; HWANG et al., 2013). Uma representação esquemática da estrutura do óxido de grafeno é mostrada na FIG. 2.4.

O GO apresenta uma vantagem em relação ao grafeno puro por ser um composto de obtenção mais simples e de menor custo, já que pode ser produzido em larga escala através da oxidação do grafite pelo método de Hummers. Além disso, o GO mantém-se esfoliado em dispersão aquosa e pode ser posteriormente reduzido a grafeno através de rotas químicas e térmicas (GAO et al., 2016; FARIA et al., 2017).

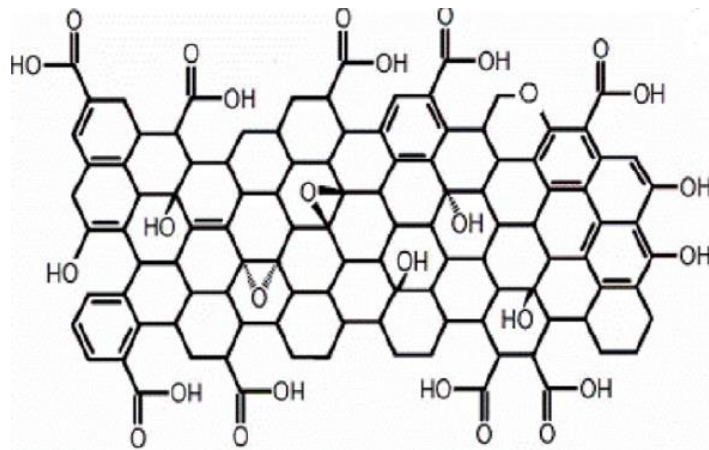


FIG. 2.4 Representação da estrutura do Óxido de Grafeno (CONTRERAS e BRIONES, 2015).

Em comparação ao grafeno na utilização como reforço em compósitos, o GO tende a apresentar melhor dispersão e melhor adesão em matrizes, pois os grupos funcionais ligados à estrutura plana de carbono conferem a este um caráter hidrofílico que facilita a dispersão do grafeno na matriz metálica, ajuda a prevenir aglomeração e aumenta a ligação do reforço com a matriz (HWANG et al., 2013).

Por outro lado, o GO tende a apresentar mais defeitos em sua estrutura e os grupos funcionais ligados à rede de carbono alteram a hibridização dos átomos e modificam as propriedades mecânicas e elétricas, que são inferiores em relação ao grafeno puro (DIKIN et al., 2007; JIANG et al., 2016; ZHANG et al., 2016).

### 2.1.2 ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO (RGO)

No processo de redução do GO os grupos funcionais são removidos e a estrutura original do grafeno pode ser quase totalmente ou parcialmente restaurada, resultando no óxido de grafeno reduzido (rGO).

Os grupos funcionais de oxigênio e defeitos estruturais remanescentes podem fazer com que o rGO tenha propriedades bastante inferiores ao grafeno puro. Por exemplo suas condutividades elétrica e térmica, que são diminuídas em comparação com o PG (JIANG et al., 2016).

Normalmente em compósitos metálicos fabricados a partir do GO forma-se o óxido de grafeno termicamente reduzido (trGO) na etapa de sinterização, que ocorre em

altas temperaturas. Realizar a sinterização em atmosfera redutora (com gás H<sub>2</sub> por exemplo) favorece a redução do GO (HWANG et al., 2013; JIANG et al., 2016).

## 2.2 COMPÓSITOS COBRE-GRAFENO

O desenvolvimento de compósitos com matrizes metálicas tem se mostrado a melhor saída para o seu fortalecimento em trabalhos que envolvem temperaturas moderadas e altas. Principalmente porque em ligas expostas a temperaturas moderadas acontece o progresso do processo de envelhecimento e a temperaturas elevadas ocorre a solução de precipitados (SABOORI et al., 2018).

A alta resistência mecânica, baixa densidade, suas propriedades térmicas e elétricas, assim como grande área específica superficial fazem do grafeno um excelente material para ser usado como reforço em compósitos de matrizes de vários tipos. O grafeno foi inicialmente investigado principalmente como um reforço 2D em compósitos poliméricos, porém tem crescido a pesquisa em relação aos efeitos do grafeno nas propriedades de compósitos com matrizes metálicas, principalmente matrizes de alumínio, magnésio e cobre. Em pesquisas no campo de revestimentos eletrônicos, as atenções são voltadas principalmente para o cobre devido às suas excelentes propriedades elétricas e térmicas (AYYAPPADAS et al., 2017; SABOORI et al., 2018).

Compósitos cobre-grafeno têm potencial para serem aplicados em bobinas de magnetos de alta potência, materiais de rolamento, dissipadores de calor e outras aplicações que requerem altas condutividades elétricas e térmicas, combinadas com baixo coeficiente de expansão térmica e maiores valores de dureza e resistência mecânica (LI et al., 2015; FARIA, 2017; CORRÊA, 2004).

Na literatura é comum observar a nomenclatura “compósito cobre-grafeno” tanto para nomear compósitos fabricados através da mistura do cobre com o grafeno puro como também para aqueles que utilizam rGO ou GO.

Alguns autores, como Chu e Jia. (2013) e Chen et al. (2016) realizaram diretamente a mistura dos pós de Cu com o PG ou com o rGO, enquanto outros misturaram o cobre com o GO por este apresentar uma maior adesão ao metal. A principal dificuldade ao lidar com o grafeno puro ao invés do GO é que a pouca



molhabilidade entre o grafeno e matrizes metálicas dificulta a obtenção de compósitos com propriedades melhoradas em relação ao cobre puro (YUE et al., 2017).

No trabalho de Hwang et al. (2013), por exemplo, a redução do GO é feita após a mistura com o cobre e antes das etapas de consolidação dos compósitos. Enquanto outros autores como Yue et al. (2017), Gao et al. (2016), Ponraj et al. (2017) e Faria (2017) obtiveram bons resultados fazendo a consolidação da mistura dos pós de cobre e GO em altas temperaturas, onde o GO é reduzido a trGO.

### 2.3 METALURGIA DO PÓ

O termo metalurgia do pó denomina a técnica de fabricação de peças na qual o pó de um determinado material ou uma mistura de pós é compactada num molde (matriz) e consolidada através de um processo de aquecimento abaixo do seu ponto de fusão denominado sinterização. Assim, por meio da realização da compactação e sinterização em condições controladas de tempo, temperatura e pressão, é possível promover ligação metalúrgica entre as partículas de pó e permitir a fabricação de peças de geometria complexas (BRITO et al., 2007).

Entre as inúmeras vantagens da técnica da metalurgia do pó estão: (i) a possibilidade de fabricar materiais compósitos e ligas com variadas combinações fora do equilíbrio termodinâmico com baixo desperdício da matéria-prima (alcançado aproveitamento acima de 95%); (ii) o baixo custo da produção em larga escala; (iii) a simplicidade do processo de fabricação; e (iv) o menor consumo energético com conseqüente menor impacto ambiental quando comparada a outras técnicas de fabricação de peças metálicas (Grupo Setorial de Metalurgia do Pó).

A metalurgia do pó tem sido amplamente utilizada para fabricação de compósitos metálicos, entre eles aqueles com matriz de cobre, cuja alta conformabilidade e alta ductilidade favorecem este processo (FURTADO, 2016). Esta é a principal técnica para fabricação de compósitos com matriz de cobre devido principalmente à baixa molhabilidade do cobre fundido nos tipos de reforços comumente utilizados (SABOORI et al., 2018).

Apesar das vantagens, a utilização da metalurgia do pó na fabricação de compósitos de cobre reforçados com grafeno ainda apresenta alguns problemas técnicos que têm sido alvo de intensa pesquisa para otimização. Diversos autores têm

proposto variações nas condições em que as principais etapas da metalurgia do pó são realizadas com o objetivo de atingir as melhores propriedades no compósito resultante, como será discutido mais adiante.

As três etapas principais na fabricação de compósitos por metalurgia do pó são: mistura e homogeneização dos pós, compactação e sinterização.

### 2.3.1 MISTURA E HOMOGENEIZAÇÃO DOS PÓS

Na etapa de mistura, o objetivo principal é alcançar completa homogeneização entre os componentes do compósito na proporção desejada. São adicionadas proporcionalmente as quantidades de cada componente de acordo com a sua concentração e então a mistura passa por um processo de homogeneização.

O tempo de duração do processo empregado é a principal variável desta etapa, onde a mistura deve ser realizada por um tempo suficientemente longo para homogeneização completa (FURTADO, 2016).

A dispersão do grafeno na matriz de cobre é desafiadora por causa da diferença relativamente alta entre as densidades dos dois componentes (AYYAPPADAS et al., 2017) e pelas partículas de grafeno geralmente se apresentarem na forma de folhas com dimensões muito inferiores em relação aos grãos do cobre, tendendo a aglomerar-se nos seus contornos (GAO et al., 2017; VAROL et al., 2015; DUTKIEWICS et al., 2015).

Analisando os trabalhos feitos até então com compósitos de matrizes metálicas fabricados por metalurgia do pó, observam-se os mais diversos procedimentos propostos para realizar a mistura entre os pós de cobre e grafeno de forma a obter a distribuição mais uniforme possível.

Tradicionalmente, pelo processo mais convencional da metalurgia do pó a homogeneização é realizada através da moagem dos pós em conjunto. Porém trabalhos recentes têm mostrado as vantagens do processo de mistura e homogeneização utilizando suspensões aquosas ou alcólicas dos componentes que são agitadas mecanicamente ou por equipamento de ultrassom, sendo essa técnica chamada de “*wet-mixing*” (termo em inglês para “mistura molhada”) (SABOORI et al., 2018).

Na literatura para compósitos cobre-grafeno, a maioria dos autores realiza a mistura de dispersões aquosas ou alcólicas contendo os componentes. Para completa homogeneização, essas dispersões são misturadas enquanto recebem agitação mecânica ou com auxílio de ultrassom. Podem ser realizadas misturas de dispersões de cobre com dispersões de grafeno ou adiciona-se em pequenas quantidades o pó do metal em uma dispersão que contém grafeno. (FARIA, 2017; GAO et al., 2016; PONRAJ et al., 2017; JIANG et al., 2016; CHEN et al., 2016; YANG et al., 2017; SABOORI et al., 2017; ZHANG et al., 2016).

Outros autores realizam a mistura através de moagem mecânica dos pós dos componentes em conjunto. Entre os autores que utilizam moagem mecânica, Ayyappadas et al. (2017) realizaram a moagem dos pós de cobre e grafeno entre 30 e 45 min com auxílio apenas de pistilo e almofariz. Porém a maioria dos trabalhos que realiza moagem mecânica dos pós faz isso usando um moinho de bolas (YUE et al., 2017; VAROL E CANAKCI, 2015; DUTKIEWICZ et al., 2015; CHU e JIA, 2014).

Yue et al. (2017) realizaram um estudo sobre a influência da moagem mecânica sobre a microestrutura do compósito cobre-grafeno e concluíram que, apesar de o aumento no tempo de moagem melhorar a dispersão das partículas de grafeno entre os grãos de cobre, quanto maior o tempo de moagem, maior também o dano causado pelo moinho de bolas na estrutura das folhas de grafeno. Após um certo tempo de moagem, as folhas apresentaram mais defeitos e diminuíram significativamente de tamanho.

Saboori et al. (2017) compararam a dispersão de GNP na matriz de cobre alcançada pelo método *wet-mixing* com a técnica utilizando moagem em moinho de bolas. Os autores também observaram a introdução de defeitos na rede de carbono e redução do tamanho das folhas de GNP na moagem dos pós. A mistura realizada através de dispersões aquosas do GNP e dispersão alcóolica do cobre mostrou ser altamente eficiente em realizar a dispersão dos componentes de forma homogênea mantendo inalterada a estrutura de grafeno em comparação com o material inicial.

Como mais uma variável desta etapa, além da técnica utilizada para realizar a mistura física dos componentes, existe também a possibilidade de realizar o tratamento da superfície dos pós do metal ou do reforço com polímero ou outros agentes, com o objetivo de aumentar a adesão entre os dois componentes.

Segundo Gao et al. (2016) a presença dos grupos funcionais oxigenados faz com que as folhas de GO sejam carregadas negativamente. Para tentar obter uma mistura de pós mais eficiente e uma melhor distribuição das partículas de grafeno na matriz de cobre, Gao et al. (2016) usaram um agente de superfície catiônica (CTAB) para tratar a superfície dos pós de cobre gerando uma carga positiva. Isso permite promover auto adesão eletrostática entre os pós de cobre e de grafeno. A mistura dos dois pós foi realizada através da mistura de dispersões aquosas.

Ponraj et al. (2017) utilizaram o polímero PVA para fazer tratamento do pó de cobre antes de misturar ao pó de GO. Jiang et al. (2016), além de utilizar o PVA para tratamento do Cu, também usaram o polímero PVP para tratar o pó de grafeno a fim de aumentar a dispersão do mesmo no metal.

Hwang et al. (2013) propuseram um método de mistura a nível molecular para obter a mistura dos pós de grafeno e cobre. A chave do processo proposto consistiu em trabalhar inicialmente com GO ao invés de grafeno puro e reduzi-lo para rGO após a mistura com o cobre. Os autores misturaram então uma solução aquosa de sal de cobre a uma solução aquosa de GO. A solução Cu/GO resultante foi oxidada através da adição de NaOH, obtendo-se CuO/GO. Essa oxidação preveniu a redução do GO a rGO antes de sua completa dispersão e ligação com o metal. Os pós de CuO/GO secos à vácuo foram então reduzidos por Hwang et al. (2013) a 400°C por 3 horas sob atmosfera de H<sub>2</sub> para Cu/rGO e posteriormente a mistura foi sinterizada.

Faria (2017) tentou aumentar a adesão entre os componentes através do tratamento do rGO com o polímero PSS. Porém os resultados mostraram baixa adesão entre o cobre e o rGO tratado com PSS e essa rota foi descartada.

Além de tentar tratar o rGO com PSS, Faria (2017) também fez o tratamento do pó de cobre com PSS para tentar melhorar a dispersão do reforço na matriz. Porém a autora não observou diferença nos compósitos finais obtidos com ou sem tratamento prévio do Cu com PSS. A partir do resultado dos seus testes, Faria (2017) decidiu adicionar pó de cobre sem tratamento com PSS à dispersão aquosa de GO com posterior agitação mecânica. A autora não observou aglomeração do grafeno no compósito resultante, o que indica que a utilização da dispersão aquosa dos componentes misturada mecanicamente é uma técnica eficaz para realizar a homogeneização dos componentes sem a necessidade de tratamentos superficiais.

### 2.3.2 COMPACTAÇÃO

Na etapa de compactação, os pós homogeneizados são colocados num molde (denominado matriz) onde é aplicada uma pressão elevada o suficiente para comprimir as partículas do pó de forma que seja alcançada a geometria da peça desejada com densificação e coesão entre as partículas que possibilite manipulação posterior da peça compactada, comumente chamada de “compactado a verde” (FURTADO, 2016).

A FIG. 2.5 ilustra o processo de compactação a frio unidimensional de uma peça cilíndrica. Primeiramente o pó é compactado dentro da matriz, entre as punções superior e inferior.

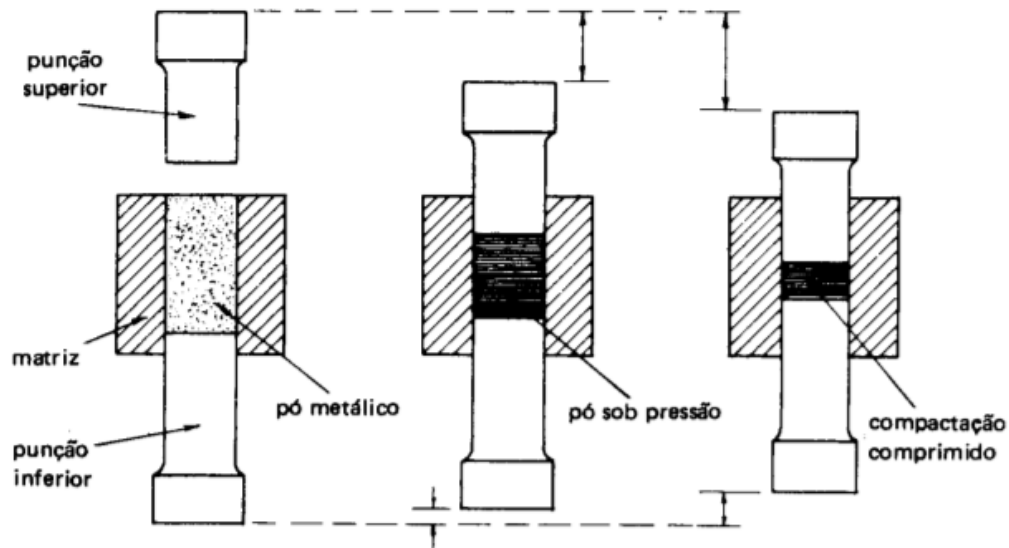


FIG. 2.5 Representação de compactação uniaxial, formando uma peça cilíndrica (CHIAVERINI, 1986)

Segundo Zwan e Siskens (1982), a compactação ocorre em 4 estágios. No primeiro estágio ocorre acomodação das partículas, de modo que são preenchidos os espaços vazios entre os grãos. No segundo estágio ocorre deformação plástica dos grãos e sua fragmentação. No terceiro estágio ocorre preenchimento dos espaços vazios entre as partículas primárias formadas na fragmentação. No último estágio ocorre fragmentação e deformação plástica das partículas primárias.

O principal parâmetro da etapa de compactação é a pressão utilizada na compressão do pó, sendo que a pressão ótima para cada pó ou mistura de pós deve ser estabelecida por meio de curvas de compressibilidade (SCHATT, 1997, apud, BRAVO SALAZAR, 2007).

Maiores pressões de compactação tendem a resultar em maiores densidades a verde e do sinterizado, porém a contração, ou mudança da densidade a verde para o sinterizado, é menor (NADKARNI, 1998).

A compressibilidade é definida por Chiaverini (1986) como sendo “a capacidade de um material em ser conformado em uma peça de determinado volume a uma dada pressão”. A compressibilidade estaria então diretamente relacionada com o comportamento da densidade a verde do compactado com relação à pressão de compactação.

No estudo da compressibilidade para metalurgia do pó é comum a construção de curvas de compressibilidade, que são obtidas com a análise da densidade relativa do compactado a verde em relação à densidade teórica do pó e seu comportamento com a variação da pressão de compactação.

Além da pressão de compactação, outras variáveis influenciam na densificação obtida, como o tamanho e a forma dos grãos do pó, a presença de porosidade interna aos pós, a presença de impurezas e a adição de lubrificantes ao pó compactado. A FIG. 2.6 mostra uma curva de compressibilidade obtida para um pó de cobre eletrolítico.

Ao estudar compósitos metálicos com reforço de grafeno, conhecer o comportamento da compactação desse tipo de compósito é de grande interesse, já que a compactação é uma etapa chave na obtenção de compósitos com melhores propriedades (SABOORI et al., 2017).

O trabalho de Saboori et al. (2017) foi o único encontrado na literatura que faz um estudo sobre a compressibilidade de um compósito metálico reforçado com grafeno e faz esse estudo para o compósito alumínio-grafeno. Eles avaliaram a densidade relativa de compósitos compactados em quatro pressões diferentes (150, 300, 500 e 750 MPa) e com cinco teores de grafeno diferentes (0,0; 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0% p) e obtiveram os resultados mostrados na FIG. 2.7.

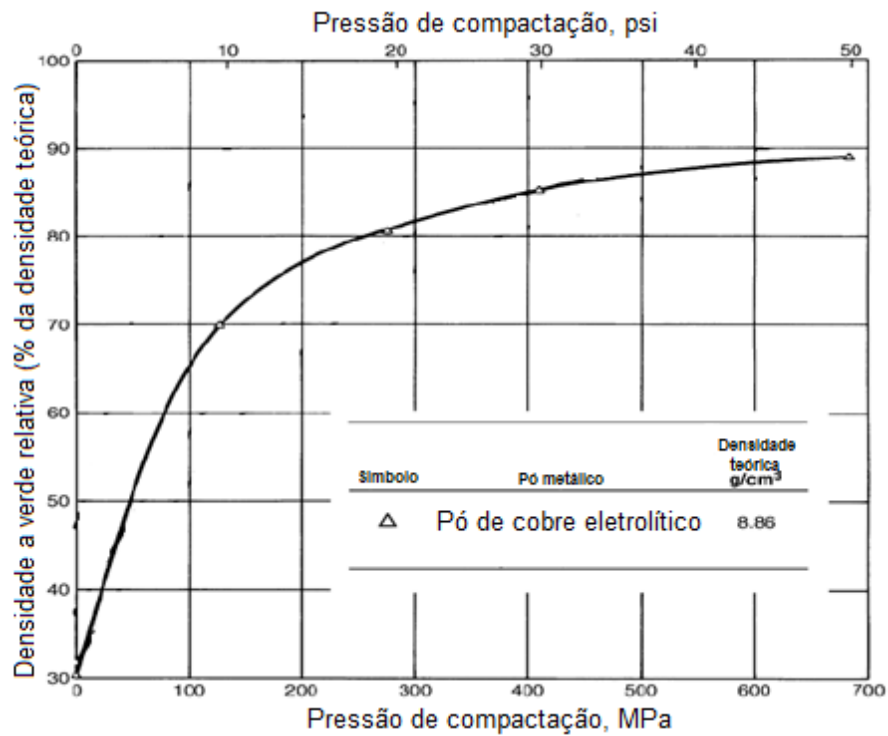


FIG. 2.6 Curva de Compressibilidade para o pó de cobre eletrolítico (Adaptado de NADKARNI, 1998)

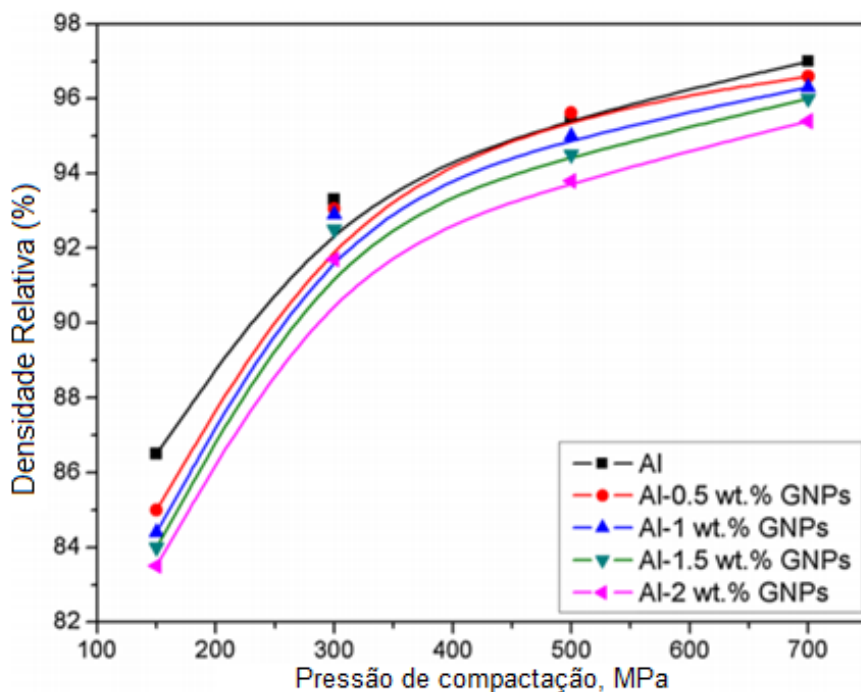


FIG. 2.7 Resultados obtidos por Saboori et al. (2018) para o comportamento da compactação de compostos alumínio-grafeno

Os autores observaram que para pressões acima de 500 MPa a taxa de densificação diminui, o que indica que a partir dessa pressão a deformação plástica dos grãos se sobrepõe ao rearranjo das partículas. Isso não é favorável para a sinterização, devido à possibilidade de ocorrer aprisionamento de gases no interior do material, que não seriam eliminados na sinterização e permaneceriam na peça final (SABOORI et al., 2017).

Os resultados de Dureza Vickers após a sinterização das peças confirmaram que para a maior pressão de compactação (700 MPa), mesmo tendo resultado em densidades relativas a verde do compactado ligeiramente maiores, apresentou propriedade mecânica inferior às peças compactadas com 500 MPa e com 300 MPa. Desse modo, mostrou-se que a relação entre a compressibilidade e as propriedades das peças sinterizadas não é linear.

Na continuação do trabalho, Saboori et al. (2017) apresentaram resultados de sinterizações em diversas temperaturas utilizando a pressão de compactação otimizada anteriormente (500 MPa).

Resultado parecido da relação entre compressibilidade e propriedades da peça sinterizada foi obtido por Faria (2017), que estudou o compósito cobre-grafeno também produzido por compressão uniaxial a frio e sinterização em forno resistivo. A autora fabricou os compósitos em duas pressões de compactação distintas e encontrou que, apesar de uma pressão de 265 MPa fornecer melhores densidades a verde, uma pressão menor (87 MPa) resultava em melhores propriedades quando as peças foram sinterizadas, mesmo partindo de densidades a verde menores (FARIA, 2017).

### 2.3.3 SINTERIZAÇÃO

A sinterização é um processo físico, termicamente ativado, em que, por meio da aplicação de alta temperatura, aumenta-se a ligação entre as partículas em contato de um determinado material, fazendo com que este adquira resistência mecânica. Nesse processo, o material é aquecido num procedimento em que a temperatura, o tempo de duração, a atmosfera e a velocidade de aquecimento e de resfriamento são controlados. O material é aquecido a altas temperaturas, mas que permanecem abaixo da sua temperatura de fusão (BRITO et al, 2007).



A FIG. 2.8 ilustra o andamento do processo de sinterização em uma imagem geral partindo de partículas inicialmente esféricas, onde são ilustradas as diferentes etapas nas quais se dá a sinterização.

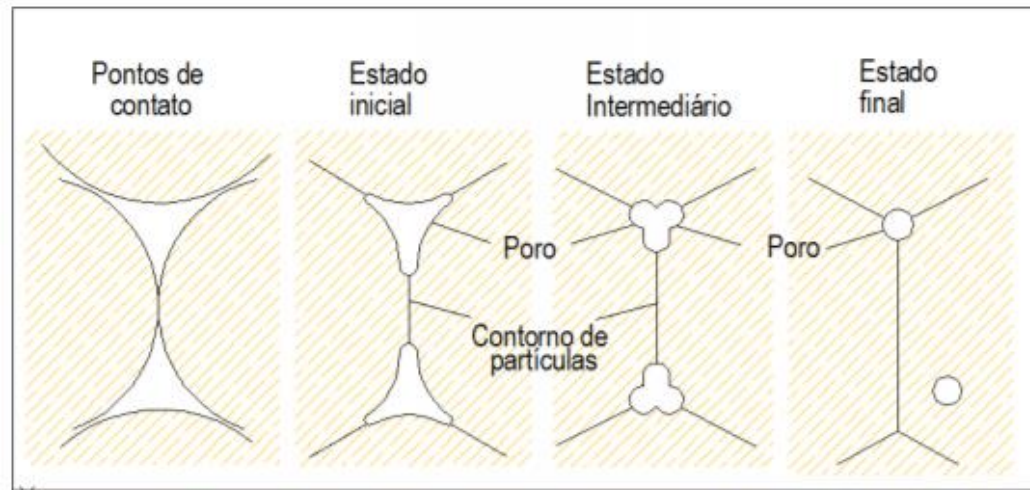


FIG. 2.8 Representação das alterações que ocorrem no material no decorrer das diferentes etapas da sinterização (LENEL, 1980, apud BRAVO SALAZAR, 2007)

O processo de sinterização se dá em três etapas. Na etapa inicial os pontos de contato entre as partículas vão se transformando em contornos e a ligação entre as partículas aumenta enquanto elas ainda mantêm sua identidade e o material ainda não sofreu grandes alterações em suas dimensões. Na etapa intermediária ocorre o isolamento dos canais existentes entre as partículas e a formação de poros arredondados. Nessa etapa ocorre a maior parte da densificação do material e é quando as partículas perdem sua identidade inicial a partir da difusão de átomos entre elas. Na etapa final da sinterização os poros existentes diminuem de tamanho e a distância média entre os poros aumenta, ocorrendo coalescência entre eles. Nessa etapa a densificação do material segue lentamente por meio da difusão atômica entre a região de alta pressão (interior das partículas) e a de baixa pressão (poro); no entanto, ao final do processo, uma certa quantidade de pequenos poros pode permanecer. (BRAVO SALAZAR, 2007; NADKARNI, 1998).

Durante a sinterização ocorre o desaparecimento da interface material/poro, que é substituída pela interface material/material, levando à diminuição da superfície total do sistema e conseqüente decréscimo da energia livre associada à superfície do

conjunto de partículas. Este decréscimo da energia livre é a força motriz do processo (SILVA E JÚNIOR, 1998).

A sinterização se dá com base em vários mecanismos que acontecem simultaneamente em taxas diferentes. Entre eles, difusão superficial, difusão em volume, evaporação-condensação, fluência plástica e difusão nos contornos de grãos (BRAVO SALAZAR, 2007). Outros processos podem acontecer juntamente com o prosseguimento da sinterização. Como, por exemplo, crescimento de grãos, transformações de fases, reações químicas, entre outros, dependendo das condições em que é realizada e das características químicas do material que está sendo caracterizado.

Diversas variáveis afetam o processo de sinterização, como, por exemplo, o tamanho, a geometria, a distribuição e a composição química das partículas, a densidade a verde do compactado, a temperatura de sinterização, a pressão utilizada na compactação, o tempo de sinterização, as taxas de aquecimento e resfriamento e a atmosfera na qual ocorre o processo (FURTADO, 2016).

Sinterização realizada em partículas de tamanho menor, em geral apresentam maior densificação. Quando o tamanho das partículas é menor, aumenta-se o número de contatos entre as partículas, facilitando o transporte de massa por difusão em volume. Aumenta-se também a zona de interface poro/sólido, aumentando a força propulsora dos mecanismos de sinterização (NADKARNI, 1998; FURTADO, 2016).

Com relação à temperatura empregada na sinterização, esta deve ser ajustada de forma a otimizar o processo de sinterização. Altas temperaturas aumentam a difusão dos átomos, que é um dos principais mecanismos da sinterização, diminuindo então o tempo necessário para a finalização do processo. Porém, o aquecimento exagerado causará aumento do tamanho dos grãos e formação de poros maiores, que irão afetar negativamente as propriedades do sinterizado (BRAVO SALAZAR, 2007).

O controle da atmosfera na sinterização pode ser usado para prevenir ou minimizar reações químicas entre o compactado a verde e os gases da atmosfera; evitar a oxidação e remover impurezas superficiais existentes (GERMAN e BOSE, 1997).

Apesar de diferentes procedimentos e técnicas propostas para realização de sinterizações, existem, basicamente, dois tipos de sinterização: a sinterização por fase sólida e a sinterização por fase líquida. Na primeira, a matéria é transferida para a

região de contato entre partículas vizinhas sem que haja qualquer tipo de líquido na estrutura. A sinterização por fase líquida acontece devido à formação de líquido na estrutura. Este líquido pode ser causado pela fusão de um dos componentes do sistema ou pode ser o resultado de uma reação de componentes do sistema. A presença de líquido altera significativamente os mecanismos de transporte de massa envolvidos na sinterização, acelerando a sua densificação.

Na literatura a respeito de compósitos cobre-grafeno, as sinterizações realizadas são sinterizações em fase sólida, visto que são empregadas temperaturas inferiores aos pontos de fusão dos dois componentes. A sinterização de compósitos de matrizes metálicas reforçados com grafeno não é realizada em temperaturas maiores do que o ponto de fusão do metal da matriz, de forma que ocorre sempre sinterização em fase sólida. A principal razão disso é a baixa molhabilidade de grafeno em metais fundidos, que dificultaria a dispersão uniforme do reforço (SABOORI et al., 2018).

Dentre as técnicas experimentais utilizadas para realizar sinterização de amostras por metalurgia do pó, as principais são: sinterização por forno resistivo, sinterização com auxílio de pressão, sinterização por SPS, sinterização reativa, sinterização por micro-ondas e por laser.

A compactação a frio seguida de sinterização em forno resistivo é a técnica mais simples, de menor custo e de alta capacidade produtiva para fabricar compósitos com matrizes metálicas (SABOORI et al, 2017).

## 2.4 ESTADO DA ARTE

O início de estudos em relação aos compósitos de cobre reforçado com grafeno se deu há poucos anos e este ainda é um tema no qual existem muitas variáveis a serem analisadas na busca da obtenção de um material com as melhores propriedades possíveis.

Apesar de o grafeno ter resistência mecânica e condutividade elétrica superiores ao do cobre (JAGANNADHAM, 2013), a maioria dos autores ainda encontra dificuldade em conseguir aproveitar ao máximo as propriedades do grafeno como reforço e conseguir adicionar maiores quantidades de grafeno à matriz de cobre sem reduzir significativamente a sua condutividade elétrica.

Este comportamento ocorre principalmente pois a adição de pouca quantidade de grafeno à matriz já insere uma quantidade considerável de porosidade ao compósito final. A porosidade presente no compósito resultante também favorece o aparecimento de trincas em seu interior e conseqüentemente reduz a sua resistência mecânica (FARIA, 2017).

Chu e Jia (2014), Ayyappadas et al. (2017), Gao et al. (2017), Varol e Canakci (2015), Faria (2017) e Saboori et al. (2017) observaram quantidade significativa de porosidade em compósitos cobre-grafeno. Essa porosidade é observada por meio de baixos valores de densidade relativa sinterizada do compósito quando comparados à densidade teórica obtida pela regra das misturas.

Segundo Gao et al. (2016), Varol e Canakci (2015), Ayyappadas et al. (2017), Saboori et al. (2017) e Chu e Jia (2014), a porosidade nos compósitos de matriz de cobre com grafeno está relacionada à aglomeração das partículas do reforço entre os contornos de grão do cobre quando uma quantidade maior de grafeno é adicionada. O grafeno aglomerado estabeleceria uma barreira à difusão do cobre durante a sinterização, o que atrapalharia a densificação e resultaria em retenção de porosidade no compósito final.

Dessa forma, os trabalhos da literatura sobre compósitos cobre-grafeno propõem diferentes alternativas para alcançar a melhor densificação possível. O principal objetivo em diversos trabalhos é aumentar o efeito da introdução de grafeno nas propriedades mecânicas de compósitos com matriz de cobre (CHU e JIA, 2014). Nesse contexto, a grande maioria dos trabalhos nessa área realizou a sinterização

dos compósitos pela técnica de SPS (sinterização por plasma - *spark plasma sintering*), com o objetivo de aumentar a densidade dos compósitos fabricados. É o exemplo dos trabalhos de Jiang et al. (2016), Chen et al. (2016), Yang et al. (2017), Hwang et al. (2013) e Zhang et al. (2016). Porém a sinterização por SPS é um processo dispendioso e de difícil realização quando comparado a outras opções como a sinterização usando forno resistivo convencional. Além disso, mesmo os compósitos fabricados por SPS apresentam tendência à aglomeração do grafeno puro, que tem pouca afinidade com a matriz de cobre.

Outros autores como Varol e Canakci (2015), Dutkiewicz et al. (2015), Yue et al. (2017), Gao et al. (2017) e Chu e Jia (2014) utilizaram a sinterização e compressão simultâneas numa prensagem a quente.

São escassos os trabalhos na literatura que realizaram a fabricação de compósitos cobre-grafeno utilizando a compactação uniaxial a frio seguida de sinterização por forno resistivo, que é técnica mais econômica e altamente produtiva para fabricar compósitos metálicos (SABOORI et al., 2017).

Um destes trabalhos foi feito por Ayyappadas et al. (2017), onde compósitos de cobre com diferentes quantidades de grafeno (0,9%, 1,8%, 2,7% e 3,6% em volume) foram produzidos usando duas formas diferentes de sinterização: uma utilizando aquecimento convencional num forno resistivo tubular e outra num equipamento de micro-ondas, cuja taxa de aquecimento era significativamente maior. Foram avaliadas as consequentes diferenças na densificação obtida, na dureza, na resistência ao desgaste e na condutividade elétrica dos compósitos.

Para fabricação dos compósitos, Ayyappadas et al. (2017) misturaram pós de cobre e grafeno puros utilizando almofariz e pistilo entre 30 e 45 minutos, a mistura então foi compactada a frio com pressão de 600 MPa. Para cada teor de grafeno, cilindros compactados a verde foram sinterizados das duas formas diferentes. (AYYAPPADAS et al., 2017). A FIG. 2.9 mostra os perfis de temperaturas dos dois modos de aquecimento usados por Ayyappadas et al. (2017).

A sinterização em forno convencional teve uma taxa de aquecimento de 5°C/min e patamares adicionais de temperatura intermediário de 20 minutos foram deixados para queimar o lubrificante utilizado para remover os cilindros da matriz de compactação. A sinterização em forno de micro-ondas foi realizada com taxa de aquecimento de 20°C/min. Os dois modos de sinterização testados usaram o mesmo

patamar de temperatura em 900°C, mantido por 60 minutos e com atmosfera de gás de formação (95%N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>). Independentemente do modo de aquecimento, as amostras sinterizadas foram deixadas resfriar naturalmente após o forno ser desligado (AYYAPPADAS et al., 2017).

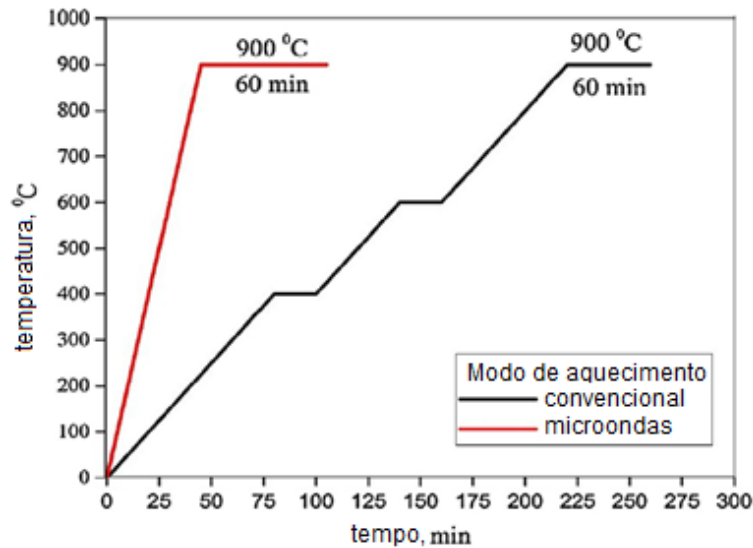


FIG. 2.9 Comparação entre os perfis de temperatura para o modo de sinterização convencional e por micro-ondas (AYYAPPADAS et al., 2017).

A TAB. 2.1 mostra as densidades relativas a verde e sinterizadas obtidas por Ayyappadas et al. (2017). Observa-se que partindo de amostras com densidades a verde bastante semelhantes, alcançou-se uma densificação maior para todos os teores de grafeno quando foi usado o forno de micro-ondas ao invés do forno convencional. Os autores explicaram que a densificação maior das amostras sinterizadas por micro-ondas foi causada pela aplicação da taxa de aquecimento mais elevada (AYYAPPADAS et al., 2017).

Uma densidade comparativamente maior foi observada para o Cu-0,9%vol PG em relação ao cobre puro, apesar da menor densidade do grafeno (2,1 g/cm<sup>3</sup>) em relação ao cobre (8,96 g/cm<sup>3</sup>). Os autores explicam que isso se dá graças ao fato de o grafeno agir como um lubrificante durante a prensagem a frio (AYYAPPADAS et al., 2017).

Segundo Ayyappadas et al. (2017) a diminuição dos valores de densidade com a adição de grafeno pode estar relacionada com o estabelecimento de uma barreira de difusão às partículas de cobre. Assim, com a adição de grafeno a difusão do cobre torna-se mais difícil o que resulta em densificação um pouco menor.

TAB. 2.1 Efeito da adição de grafeno e do modo de aquecimento na densificação dos compósitos compactados (adaptado de AYYAPPADAS et al., 2017).

Composição	Densidade a verde relativa		Densidade sinterizada relativa	
	Amostra 1	Amostra 2	Convencional	Micro-ondas
0,0 % <sub>vol</sub>	83%	83%	86%	89%
0,9 % <sub>vol</sub>	84,2%	84,4%	88%	92%
1,8 % <sub>vol</sub>	83,8%	84%	87,43%	90%
2,7 % <sub>vol</sub>	82,6%	83%	85%	89%
3,6 % <sub>vol</sub>	81%	81,2%	84,39%	88%

Micrografias óticas realizadas por Ayyappadas et al. (2017) mostraram distribuição homogênea de partículas de grafeno na matriz de cobre nos teores estudados. Como mostrado na FIG. 2.10. Ayyappadas et al. (2017) observaram então que a taxa de aquecimento mais elevada resultou em uma microestrutura mais refinada e homogênea. A TAB. 2.2 mostra os resultados de dureza encontrados por Ayyappadas et al. (2017).

TAB. 2.2 Microdureza Vickers dos compósitos sinterizados por processo convencional e por micro-ondas.

Composição	Microdureza Vickers (HV <sub>100</sub> )	
	Forno Convencional	Forno Micro-ondas
0,0 % <sub>vol</sub>	43 ± 2,6 HV <sub>100</sub>	46 ± 2,8 HV <sub>100</sub>
0,9 % <sub>vol</sub>	45 ± 2 HV <sub>100</sub>	52 ± 2 HV <sub>100</sub>
1,8 % <sub>vol</sub>	56 ± 2,2 HV <sub>100</sub>	60 ± 2 HV <sub>100</sub>
2,7 % <sub>vol</sub>	68 ± 1,8 HV <sub>100</sub>	74 ± 2,2 HV <sub>100</sub>
3,6 % <sub>vol</sub>	82 ± 3 HV <sub>100</sub>	89 ± 2,8 HV <sub>100</sub>

Adaptado de AYYAPPADAS et al., 2017

A adição de grafeno confirmou-se favorável ao aumento da dureza, de modo que maiores valores de dureza foram encontrados para maiores valores de grafeno em todos os teores testados por Ayyappadas et al. (2017). Uma vez que não há muita diferença nos valores de densidade com a adição de grafeno para cada modo de

aquecimento, o efeito do teor de grafeno foi atribuído como sendo o fator-chave na concessão de alta dureza aos compósitos.

Ayyappadas et al. (2017) mostraram então que pequenas frações de grafeno são suficientes para aumentar substancialmente os valores de dureza. A distribuição de grafeno foi observada como homogênea no estudo de Ayyappadas et al. (2017), que não encontraram diminuição da dureza com o aumento do teor de grafeno.

Aumento de resistência mecânica por dispersão é o principal mecanismo responsável pelo aumento dos valores de dureza desses compósitos (VAROL E CANAKCI, 2015). O aumento da dureza pode ser atribuído à forte ligação mecânica entre as partículas de cobre e grafeno para todos os teores de reforço estudados. A presença de limites geminados nas amostras sinterizadas muda a orientação do cristal através da interface, o que resulta em descontinuidade do sistema de deslizamento e fortalece o material. As amostras sinterizadas por micro-ondas exibem maior dureza comparadas àquelas sinterizadas em forno convencional (AYYAPPADAS et al., 2017).

Como esperado pelos valores de dureza, os compósitos de cobre e grafeno exibem excelente resistência ao desgaste devido às propriedades mecânicas e lubrificantes superiores das partículas de grafeno. Com uma pequena quantidade de grafeno Ayyappadas et al. (2017) conseguiram uma drástica mudança na resistência ao desgaste. A taxa de desgaste encontrada pelos autores foi condizente com a equação de Archard, em que o aumento na dureza resulta em aumento da resistência ao desgaste (AYYAPPADAS et al., 2017).

Conforme explicado por Ayyappadas et al. (2017), o principal mecanismo responsável pela redução da taxa de desgaste é o corte das camadas internas das partículas de grafeno. As camadas removidas agem como um lubrificante sólido e previnem remoções adicionais do material. Camadas de grafeno previnem o contato metal-metal, resultando numa baixa taxa de desgaste.

A lubrificação pela formação de filme de carbono e óxidos são úteis e ajudam a estender a vida do compósito cobre-grafeno durante o teste de desgaste, o que é confirmado pelas imagens de MEV-EDS obtidas por Ayyappadas et al. (2017).



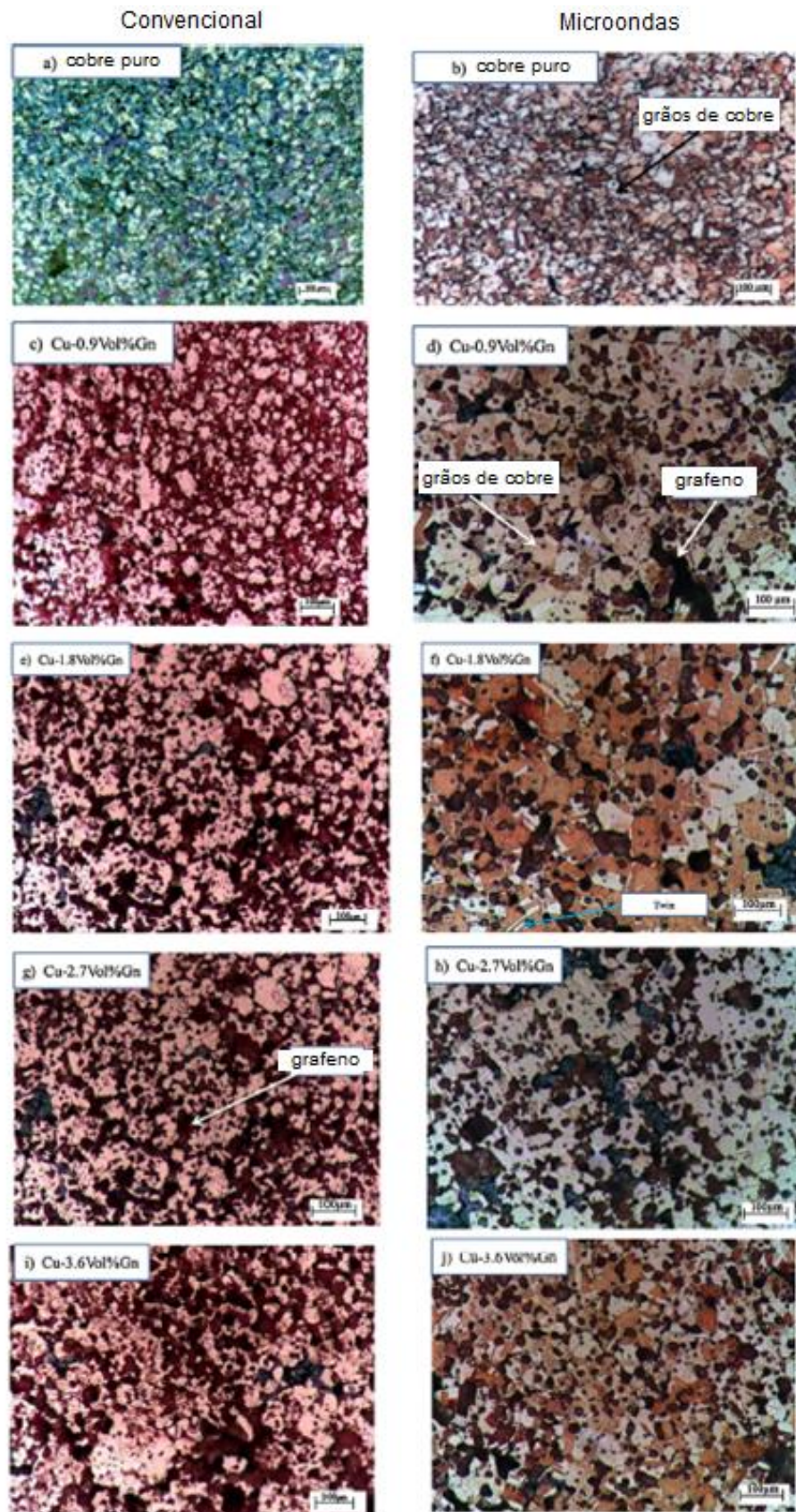


FIG. 2.10 Micrografias óticas de compósitos cobre-grafeno sinterizados pelo modo convencional (esquerda) e por micro-ondas (direita) (AYYAPPADAS et al., 2017).

Ayyappadas et al. (2017) também obtiveram resultados para a condutividade elétrica dos compósitos, mostrados na TAB. 2.3.

TAB. 2.3 Variação da condutividade elétrica dos compósitos cobre-grafeno sinterizados por processo convencional e por micro-ondas.

Composição	Condutividade elétrica (%IACS)	
	Forno Convencional	Forno Micro-ondas
0,0 % <sub>vol</sub>	89 %IACS	92 %IACS
0,9 % <sub>vol</sub>	92 %IACS	94 %IACS
1,8 % <sub>vol</sub>	91 %IACS	92 %IACS
2,7 % <sub>vol</sub>	88 %IACS	89 %IACS
3,6 % <sub>vol</sub>	84 %IACS	86 %IACS

Adaptado de AYYAPPADAS et al., 2017.

Através dos resultados de condutividade elétrica, Ayyappadas et al. (2017) concluíram que, apesar de a condutividade elétrica do grafeno ser maior do que a condutividade do cobre puro, a presença de porosidade nas amostras causa uma redução nos valores de condutividade elétrica.

A presença de uma rede condutora é essencial para alcançar altos valores de condutividade elétrica. O contato partícula-partícula estabelece a rede do caminho condutor dentro do compósito. Com a adição de uma alta quantidade de grafeno, a porosidade é introduzida nas amostras do compósito, o que quebra a continuidade do caminho condutor. A presença de porosidade resulta então em crescimento da área interfacial acompanhada por diminuição na condutividade para maiores quantidades de grafeno presente no compósito (Ayyappadas et al., 2017).

Saboori et al. (2017), além de fabricar compósitos por metalurgia do pó usando sinterização em forno, também fizeram testes por meio de duas técnicas diferentes de pós-processamento: uma re-prensagem à temperatura ambiente com tratamento térmico posterior (*repressing-annealing*) e uma prensagem isostática a quente (HIP, do inglês *hot isostatic pressing*).

Para fabricação dos compósitos, Saboori et al. (2017) utilizaram ultrassom por 45 min para fazer dispersões de cobre e de grafeno puro em etanol. A suspensão de grafeno foi então adicionada gota por gota na suspensão de cobre e então a mistura

final passou novamente por ultrassom por 1 h para completa homogeneização. A mistura foi então filtrada e seca a 80°C por 6 h (SABOORI et al., 2017).

A mistura de pós foi compactada a frio numa matriz de 30 mm de diâmetro em temperatura ambiente. O compactado a verde obtido foi sinterizado a 950°C por 2,5 h sob uma atmosfera redutora de N<sub>2</sub>. Foram preparados inicialmente compósitos com teores de grafeno de 4%v e 8%v.

A partir das amostras sinterizadas, Saboori et al. (2017) aplicaram duas técnicas de pós-processamento com o objetivo de verificar a influência na densidade final das peças e nas propriedades mecânicas, elétricas e térmicas dos compósitos.

A FIG. 2.11 mostra as densidades obtidas para os compósitos sinterizados e para as amostras que, além de sinterizadas, passaram por nova prensagem e tratamento térmico (*press-annealing*) e por prensagem isostática a quente (HIP). A FIG. 2.11 mostra também as densidades teóricas esperadas para cada teor de grafeno no cobre, calculadas pelos autores utilizando a regra das misturas.

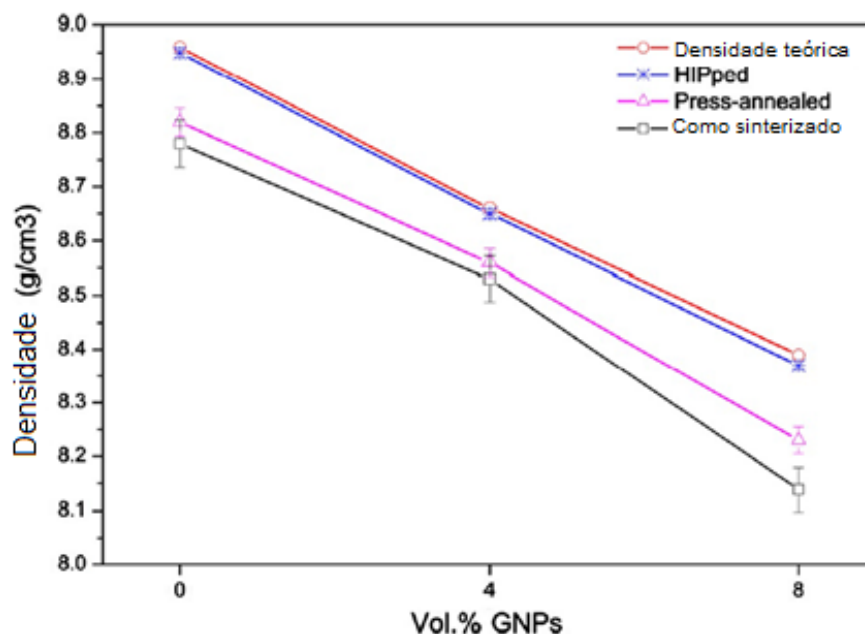


FIG. 2.11 Densidades dos compósitos que passaram por sinterização, prensagem a quente e prensagem isostática a quente (SABOORI et al., 2017).

Como esperado, as técnicas de pós-processamento das amostras sinterizadas resultaram em maiores densidades. A prensagem isostática a quente elevou a

densidade das amostras sinterizadas para valores muito próximos da densidade teórica, levando à densificação quase completa.

Apesar disso, Saboori et al. (2017) observaram também que o aumento da quantidade de grafeno tem uma influência negativa na densidade final dos compósitos, já que a diminuição dos valores de densidade foi mais pronunciada do que a diminuição dos valores de densidade teórica. Segundo os autores, isto ocorre devido à presença de porosidade extra dentro do compósito. Saboori et al. (2017) observaram que, com o aumento do teor de grafeno, aumentou a aglomeração do grafeno e uma maior porcentagem de porosidade foi retida no compósito.

A influência do teor de grafeno e das técnicas de pós-processamento na dureza Vickers das amostras também foi avaliada por Saboori et al. (2017). Os resultados encontrados estão na TAB. 2.4.

TAB. 2.4 Dureza Vickers à temperatura ambiente do cobre e dos compósitos após sinterização e diferentes técnicas de pós-processamento

Composição	Dureza Vickers (HV)		
	Apenas sinterizada	Reprensada + tratamento térmico	Prensagem Isostática a Quente
Cobre puro	42,3 ± 2,1	45,2 ± 1,5	50,4 ± 0,9
4,0% <sub>vol</sub> GNP	45,1 ± 3,2	51,6 ± 2,2	57,5 ± 1,6
8,0% <sub>vol</sub> GNP	48,6 ± 5,0	55,8 ± 3,6	62,3 ± 1,2

Adaptado de SABOORI et al., 2017

A dureza Vickers aumentou com o aumento da quantidade de grafeno em todos os casos. Além disso, as técnicas de pós processamento, principalmente a prensagem isostática à quente (HIP), mostraram-se eficazes em proporcionar uma maior dureza em relação às amostras apenas sinterizadas (SABOORI et al., 2017).

No trabalho de Saboori et al. (2017) não foi notada então a tendência de diminuição da dureza após um certo teor de grafeno ser alcançado, como observado nos trabalhos de Yue et al. (2017) e Gao et al. (2016).

O aumento da dureza com o teor de grafeno observado é explicado pelos seguintes fatores: refinamento de grão alcançado pela adição de grafeno e formação de alta densidade de discordâncias, devido à significativa diferença entre os

coeficientes de expansão térmica do cobre e grafeno e efeito de transferência de carga (SABOORI et al., 2017; LIU L. et al. 2015). Já o aumento da dureza com a realização das técnicas de pós-processamento é explicado principalmente pela redução de porosidade, que resultou em aumento da densificação do compósito (SABOORI et al., 2017).

Ao avaliar a condutividade térmica dos compósitos, Saboori et al. (2017) observaram que, para os teores de grafeno inicialmente testados (4%v e 8%v), ocorreu uma diminuição nos valores de condutividade em todas as temperaturas testadas.

A presença de porosidade não deve ser apontada como fator determinante para a diminuição da condutividade térmica nesse caso, já que as amostras que passaram por prensagem isostática à quente apresentaram quantidade de porosidade insignificante e apresentaram redução da propriedade térmica para teores de 4%v e 8%v de grafeno.

Foram então fabricados compósitos com teores menores de grafeno (1%v e 2%v). O compósito de 1%v de grafeno, menor valor analisado, foi o que apresentou maior condutividade térmica, chegando a valores 17% maiores comparados à condutividade da amostra de cobre puro. Para o compósito com 2%v foi observado apenas um ligeiro aumento nos valores de condutividade, o que indica que abaixo desse valor existe uma quantidade de grafeno crítica necessária para obter uma condutividade térmica máxima.

Saboori et al. (2017) explicaram a diminuição da condutividade térmica para elevados teores de grafeno como consequência da resistência interfacial entre o grafeno e cobre e da tendência do grafeno de formar aglomerados quando altas quantidades são adicionadas. Outro fator colocado como responsável pela diminuição da condutividade térmica foi o fato de que as amostras de cobre puro apresentaram maiores tamanhos de grão após a sinterização, já que a adição de grafeno inibe o crescimento de grão nas altas temperaturas de sinterização.

A condutividade elétrica também foi avaliada por Saboori et al. (2017) para compósitos com 2%v, 4%v e 8%v para as amostras sinterizadas e para as que passaram por técnicas de pós-processamento (*repress-annealing* e HIP). Os resultados obtidos estão mostrados na FIG. 2.12.



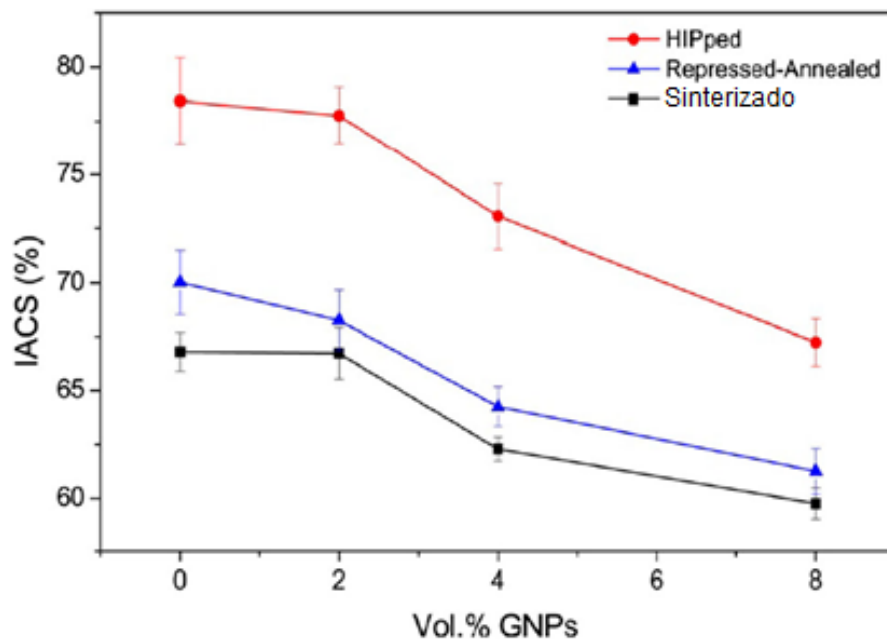


FIG. 2.12 Condutividade elétrica para o cobre puro e compósitos como função do teor de grafeno para amostras sinterizadas e com diferentes técnicas de pós-processamento (SABOORI et al., 2017).

A partir dos resultados obtidos pelos autores, foi observado que para pequenos valores de grafeno adicionado, a condutividade elétrica não é deteriorada significativamente, porém ocorre uma diminuição significativa da condutividade elétrica para maiores quantidades de grafeno no compósito. Saboori et al. (2017) explicam que entre os motivos para esse comportamento estão a diminuição do caminho livre dos elétrons como consequência do refinamento de grão e a maior densidade de discordâncias para quantidades maiores de grafeno (CHEN, J. et al., 2016).

Outro fator que pode causar a diminuição da condutividade elétrica é a presença de porosidade, que pode agir como uma barreira isolante aos elétrons (GOLI, P. et al., 2014; SABOORI et al., 2017). O que é condizente com os resultados obtidos por Saboori et al. (2017), em que as amostras que passaram por técnicas de pós-processamento e alcançaram densificação muito superior às amostras apenas sinterizadas também apresentaram condutividades elétricas superiores para todos os teores de grafeno testados.

Faria (2017) também realizou a fabricação de compósitos cobre-grafeno utilizando a compactação uniaxial a frio e sinterização em forno resistivo, por este ser o método menos complexo e de menor custo econômico.

Faria (2017) realizou diversos testes utilizando misturas de cobre com GO e com rGO tratado com PSS para aumentar a sua adesão ao cobre. Porém a autora abandonou os testes utilizando o rGO devido a dificuldades na realização da mistura do mesmo com o pó de cobre para fabricação dos compósitos, não sendo alcançada homogeneização da mistura dos pós.

A mistura do pó de GO com o cobre foi realizada com sucesso através da adição do cobre numa dispersão aquosa de GO e agitação mecânica da dispersão resultante por 1 h, seguida de secagem à vácuo à temperatura ambiente para eliminação da água sem degradação térmica do GO (FARIA, 2017).

Foram fabricadas misturas com 0,2%, 0,4%, 0,6%, 0,8% e 1,0% em peso de GO, que foram compactadas com aplicação de 87 MPa de pressão. Nota-se que a pressão utilizada pela autora foi bem inferior do que a utilizada na compactação a frio nos trabalhos de Ayyappadas et al. (2017) e Ponraj (2017), que foram de 600 MPa e 1GPa, respectivamente.

A autora explicou que durante testes preliminares com pressões de compactação maiores, as amostras compactadas tiveram densidades a verde maiores, porém, ao serem sinterizadas apresentaram bolhas e expansão nas dimensões das peças. Este comportamento possivelmente foi causado pela aplicação de pressões excessivas num metal muito macio como o cobre, que resulta em expansão dos gases aprisionados em poros isolados durante a sinterização (FARIA, 2017).

As amostras compactadas a frio foram sinterizadas por 2 h numa temperatura de 820 °C. A sinterização foi realizada num forno tubular cuja taxa de aquecimento utilizada foi de 10 °C/min sob vácuo de  $10^{-6}$  Torr.

As densidades dos compactados a verde e das peças sinterizadas alcançadas nos compósitos fabricados por Faria (2017) estão mostradas na FIG. 2.13.

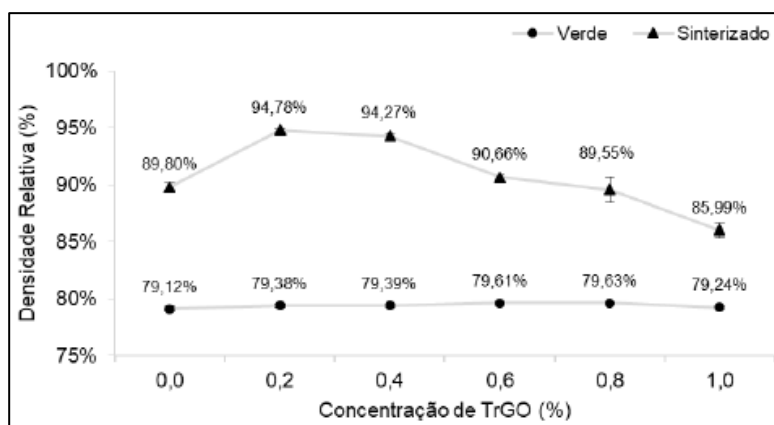


FIG. 2.13 Densidade relativa (%) dos compósitos a verde e sinterizados em função da concentração de trGO (%) (FARIA, 2017).

Faria (2017) observou o efeito da adição de grafeno na resistência mecânica ao comparar resultados de ensaio de tração dos compósitos com diferentes teores de grafeno ao resultado obtido com a amostra sinterizada de cobre puro. Os resultados dos ensaios de compressão realizados por Faria (2017) estão mostrados na FIG. 2.14. As amostras com 0,2 e 0,4% de reforço apresentaram um aumento da resistência à compressão de 16 e 14%, respectivamente, para 40% de deformação. Enquanto que a amostra com 0,6% de óxido de grafeno apresentou resistência semelhante à do cobre puro e as amostras com 0,8 e 1,0% apresentaram diminuição da propriedade.

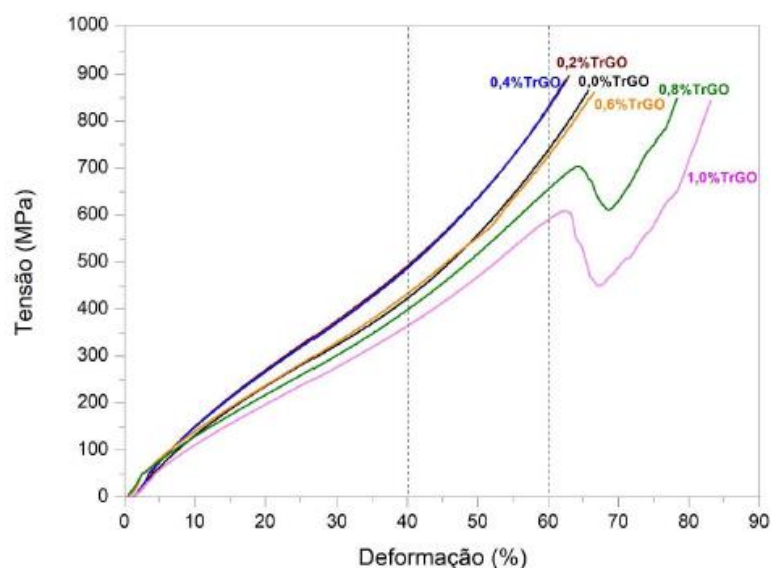


FIG. 2.14 Curvas tensão deformação para cobre puro e compósitos fabricados por Faria (2017).



Ao analisar a condutividade elétrica, Faria (2017) encontrou que a condutividade elétrica do compósito só se mantinha igual ao do cobre puro para adição de 0,2 %p de trGO. Acima desta quantidade já foi observada redução da condutividade, que foi diminuindo cada vez mais com maiores adições de grafeno no compósito.

Além dos três trabalhos já citados, foi encontrado apenas o trabalho de Ponraj et al. (2017) que fabricou compósitos cobre-grafeno utilizando prensagem a frio, totalizando quatro trabalhos publicados que utilizam o mesmo tipo de processo de fabricação.

Ao analisar os resultados obtidos pelos trabalhos encontrados na literatura, fica evidente que o caminho para conseguir melhores resultados de compósitos de cobre reforçados com grafeno é conseguir uma maior densificação da peça sinterizada, resultando na menor porosidade possível.

Os quatro trabalhos encontrados na literatura que fazem a fabricação dos compósitos cobre-grafeno com compressão uniaxial a frio e sinterização em forno convencional realizam o processo usando diferentes pressões de sinterização, em diferentes atmosferas no forno e com diferentes temperaturas, tempos e taxas de aquecimento na sinterização, como resumido na TAB. 2.5.

TAB. 2.5 Resumo dos Principais Parâmetros do Processo de Metalurgia do Pó dos Trabalhos Encontrados na Literatura.

	Ayyappadas et al. (2017)	Saboori et al. (2017)	Faria (2017)	Ponraj et al. (2017)
Pressão de Compactação (MPa)	600	Não informado	87	1000
Temperatura de Sinterização (°C)	900	950	820	750
Tempo de Sinterização (min)	60	150	120	Não informado
Taxa de Aquecimento (°C/min)	5	Não informado	10	Não informado
Atmosfera do forno	95%N <sub>2</sub> +5%H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Vácuo de 10 <sup>-6</sup> Torr	N <sub>2</sub>

A pressão de compactação dos compósitos, por exemplo, chega a variar de 87 MPa no trabalho de Faria (2017) até 1 GPa no trabalho de Ponraj et al. (2017) e é difícil mensurar o impacto desta mudança nas propriedades finais do compósito, visto que todos os outros parâmetros do processo de fabricação também são alterados.

Os trabalhos se diferenciam também quanto à forma como a mistura dos componentes é feita. Enquanto Saboori et al. (2017) e Ayyapadas et al. (2017) realizaram a mistura do cobre com nanoplaquetas formadas por diferentes números de camadas de grafeno, Faria (2017) misturou o cobre com o GO, que é termicamente reduzido a trGO durante a sinterização. Ponraj et al. (2017) também misturou o cobre com GO, porém, antes da compactação e sinterização, os autores realizam uma etapa de redução térmica do GO.

Além de partirem de componentes iniciais diferentes e terem praticamente todos os parâmetros do processo variados entre um trabalho e outro, diferentes propriedades são avaliadas no compósito resultante, de forma que não há uma propriedade mecânica que seja analisada simultaneamente em todos os trabalhos.

Entre os que realizam ensaio de dureza Vickers, Saboori et al. (2017) e Ayyappadas et al. (2017) encontram resultados similares para o valor de dureza da amostra de cobre puro (42,3 HV e 43 HV) e encontraram o mesmo comportamento crescente com teor de grafeno.

Ayyapadas et al. (2017) encontraram maiores valores absolutos para a dureza, porém a maior quantidade de grafeno adicionada por Ayyappadas et al. (2017) ainda é menor do que a menor quantidade de grafeno adicionada por Saboori et al. (2017), o que pode mascarar uma possível queda no valor da dureza após determinada quantidade de grafeno adicionado, como acontece nos trabalhos de Yue et al. (2017) e Gao et al. (2016).

Ponraj et al. (2017) e Faria (2017) realizaram ensaios de compressão com os compósitos e conseguem, respectivamente, incrementos de 9% e 16% na resistência a compressão. Porém os trabalhos analisaram a resistência à compressão em diferentes níveis de deformação. Vale lembrar também que um incremento muito maior na resistência à compressão foi alcançado no trabalho de Jiang et al. (2016) para compósitos de cobre com 0,3% p de trGO, com sinterização por SPS. Faria (2017) explica que melhores valores de resistência a compressão poderiam ser

encontrados caso fosse obtida uma maior densidade relativa dos compósitos. Ponraj et al. (2017) não analisa a densidade dos compósitos obtidos.

Nenhum dos quatro trabalhos mencionados realiza ensaios de tração.

Saboori et al. (2017), Ayyappadas et al. (2017) e Faria (2017) analisaram a condutividade elétrica das amostras e encontraram um perfil de comportamento semelhante, em que a condutividade elétrica diminui com a adição de maiores quantidades de grafeno. Os valores absolutos de condutividade obtidos por Faria (2017) não foram publicados, já que a autora reportou apenas valores de condutividades comparativamente à amostra fabricada com cobre puro.

Os valores mais baixos de condutividade elétrica encontrados por Ayyappadas et al. (2017) ainda foram superiores aos melhores valores encontrados por Saboori et al. (2017). Inclusive a amostra de Saboori et al. (2017) com 2% em volume de grafeno que foi prensada isostaticamente a quente após sinterizada (obtendo densificação praticamente total) teve condutividade elétrica de aproximadamente 67% IACS, enquanto que a amostra com 1,8% em volume de grafeno de Ayyappadas et al. (2017) que havia apresentado densidade relativa de 87,43% obteve uma condutividade elétrica de 91% IACS.

Os resultados de condutividade elétrica de Ayyappadas et al. (2017) também foram muito superiores na amostra de cobre puro, mesmo com densificação mais baixa do que a obtida por Saboori et al. (2017).

Esta constatação vai contra o discutido na maioria dos trabalhos de compósitos cobre-grafeno, nos quais o aumento da porosidade, juntamente com a aglomeração do grafeno nos contornos de grão, são apontados como os maiores responsáveis pela diminuição da condutividade elétrica das amostras (FARIA, 2017; AYYAPPADAS et al., 2017; VAROL et al., 2017; JIANG et al., 2016;

Isso pode demonstrar que, além da densificação, outros fatores também têm grande influência na redução do caminho livre médio dos elétrons e consequente redução da condutividade elétrica do compósito resultante, como a redução do tamanho do grão de cobre e o aumento do número de discordâncias, que agem como centros de espalhamento de elétrons (CHEN et al., 2016; SABOORI et al., 2017).

Neste caso, vale lembrar que Ayyappadas et al. (2017) não observaram aglomeração significativa do grafeno em todos teores de reforço testados, enquanto Saboori et al. (2017) observaram não só aglomeração como também orientação

preferencial do grafeno nas peças fabricadas. Desta forma, a aglomeração do grafeno aparenta ter também influência significativa na condutividade elétrica da peça resultante. Faria (2017) obteve distribuição homogênea do grafeno nos compósitos fabricados, mas concluiu que maiores valores de condutividade elétrica poderiam ser alcançados caso uma maior densificação das amostras fosse obtida (FARIA, 2017).

Como mostrado, não foi encontrado na literatura um trabalho que realize um estudo detalhado da influência dos principais parâmetros do processo nas propriedades dos compósitos cobre-grafeno e essa análise torna-se inviável através de simples observação dos resultados disponíveis na literatura, visto que os parâmetros não são variados de uma forma sistemática entre um trabalho e outro, assim como não são analisadas as mesmas propriedades do compósito resultante.

O único trabalho encontrado que faz um estudo detalhado da compressibilidade e sinterabilidade de compósitos metálicos com adição de grafeno foi realizado por Saboori et al. (2018) para uma matriz de alumínio, por meio da fabricação do compósito por compressão uniaxial a frio em variadas pressões de compactação seguida de sinterizações em forno resistivo realizadas em diferentes temperaturas.

Este tipo de estudo e otimização dos principais parâmetros do processo de fabricação mostra-se essencial para que seja otimizada a densificação da peça sinterizada com consequente obtenção de melhores resultados.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS

O trabalho consistiu na otimização das condições do processo de fabricação de compósitos cobre-grafeno por metalurgia do pó. Para isto, pó de cobre eletrolítico e uma dispersão aquosa de óxido de grafeno foram usados como matérias-primas na produção dos corpos de prova posteriormente avaliados e caracterizados.

##### 3.1.1 PÓ DE COBRE

Para a utilização como a material matriz do compósito, foi utilizado pó de cobre eletrolítico fornecido pelo IME e adquirido pela empresa Pós Metálicos Especiais Ltda. De acordo com o laudo de qualidade fornecido pela empresa, este pó contém 99,94% de cobre, conforme mostrado na TAB. 3.1.

Ainda conforme laudo do produto, o pó de cobre possui densidade aparente de  $3,0 \text{ g/cm}^3$  (ou seja, uma densidade medida desconsiderando que existe ar entre as partículas de pó, resultando num valor menor do que a densidade real do sólido) e granulometria média  $<44$  microns ( $-325$  mesh), seguindo a distribuição mostrada na TAB. 3.2.

TAB. 3.1 Composição química do pó de cobre.

Elementos	(%)
Níquel	0,0052
Silício	0,0305
Ferro	0,0071
Zinco	0,0056
Chumbo	0,0072
Cobre	99,9444

(Conforme Anexo A)

TAB. 3.2 Distribuição granulométrica do pó de cobre.

Mícron ( $\mu\text{m}$ )	Mesh (#)	% retida	% acumulada
149	100	0,0	0,0
74	200	0,0	0,0
44	325	0,0	0,0
37	400	6,5	6,5
	Fundo	93,5	100,0

(Conforme Anexo A)

### 3.1.2 ÓXIDO DE GRAFENO

O óxido de grafeno utilizado no trabalho foi produzido pelos alunos de doutorado Géssica Seara Faria, Wesley Oliveira da Silva, Andreza Menezes Lima e Camila Cristine Lopes, baseado no método de Hummers e Offeman (1958), modificado por Rourke et al. (2011), como descrito por Faria (2017).

Nesse método o óxido de grafeno é produzido por meio de etapas de intercalação, oxidação e esfoliação do grafite por rota química.

## 3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os experimentos do presente trabalho foram divididos em três grandes etapas. Inicialmente foi realizado um estudo em relação à pressão de compactação na fabricação dos compósitos cobre-grafeno, por meio da construção da curva de compressibilidade para o compósito com 0,3%p de GO. Foram então fabricados corpos de prova cilíndricos com 1 cm<sup>2</sup> de área de seção transversal a partir da mistura de pós de cobre e grafeno com teor de GO igual a 0,3%p.

Na segunda etapa do trabalho, a mistura de cobre com 0,3%p de GO continuou sendo usada para estudo do processo de sinterização através da fabricação de compósitos cobre-grafeno realizada em diferentes combinações de temperatura e tempo de sinterização.

Essas duas primeiras etapas permitiram que fossem otimizadas as principais variáveis do processo de fabricação dos compósitos por metalurgia do pó, utilizando compressão uniaxial a frio seguida de sinterização em forno resistivo.

A terceira etapa do trabalho consistiu em utilizar os parâmetros otimizados de compactação e sinterização para produzir compósitos com diferentes teores de óxido de grafeno, que tiveram suas condutividade elétrica e resistência mecânica avaliadas.

Nesta etapa foi avaliada também a influência da utilização de gás H<sub>2</sub> para geração de uma atmosfera redutora durante a sinterização dos compósitos. Esperava-se que a sinterização sob atmosfera de hidrogênio favorecesse a redução do GO, com eliminação dos grupos funcionais oxigenados e consequente diminuição da porosidade dos compósitos e melhoria nas propriedades mecânicas e elétricas.

A seguir são apresentados detalhadamente o procedimento experimental realizado em cada uma dessas etapas.

### 3.2.1 MISTURA DOS PÓS DE COBRE E ÓXIDO DE GRAFENO

Para fabricação dos compósitos, as misturas de cobre e GO foram obtidas por meio da adição do pó de cobre na dispersão aquosa de GO sob agitação mecânica. Após a quantidade necessária de cobre ser adicionada, baseada na proporção desejada entre os componentes no compósito, a mistura resultante continuou sendo

agitada por 1 h para garantir a completa homogeneização utilizando um agitador mecânico Fisatom, modelo 713.

A FIG. 3.1 mostra a porção de pó de cobre puro e da dispersão de óxido de grafeno utilizados na mistura com 0,3%p de GO. Outras quantidades do mesmo pó de cobre e da mesma dispersão de GO foram utilizadas para os compósitos com diferentes teores de GO.

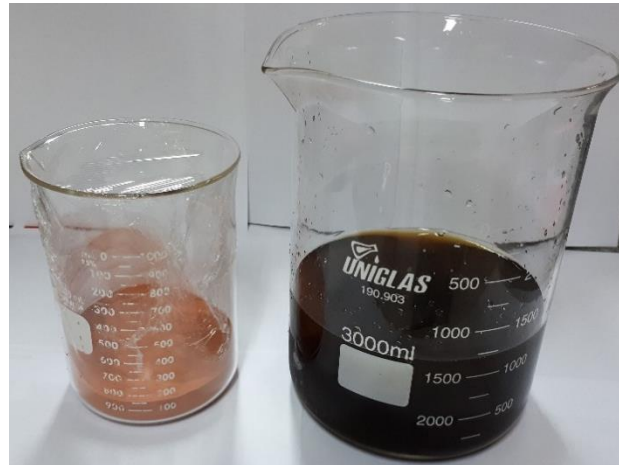


FIG. 3.1 Pó de cobre (à esquerda) e dispersão de GO (à direita).

A FIG. 3.2 mostra as dispersões obtidas com as misturas do cobre com o GO. Na foto à esquerda (a) encontra-se uma das dispersões resultantes imediatamente após a interrupção da agitação mecânica. Nas imagens em (b), (c), (d) estão respectivamente as dispersões com 0,1%p, 0,3%p e 0,5%p de GO mostradas após 10 minutos de interrupção da agitação mecânica.

Nas imagens (b), (c) e (d) da FIG. 3.2 é possível observar claramente a decantação da mistura de cobre e óxido de grafeno, resultando numa parte líquida límpida superior à mistura decantada. Segundo Faria (2017), essa decantação bem definida da mistura resultante, resultando em água límpida sobrenadante, demonstra uma boa adesão entre o GO e os grãos de cobre. Além disso, fica evidente as diferentes concentrações de GO nas misturas de acordo com suas diferentes velocidades de decantação. Quanto mais GO aderido aos grãos de cobre, maiores os tamanhos totais das partículas na dispersão e, portanto, mais lentamente ocorre a decantação.



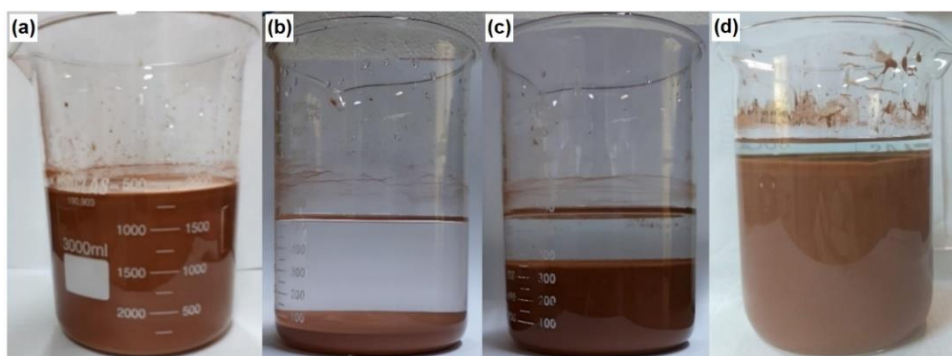


FIG. 3.2 Dispersão resultante da mistura do GO com o pó de cobre, imediatamente ao fim da agitação mecânica (a) e após 10 min de decantação (b, c, d), com diferentes concentrações de GO (0,1%p, 0,3%p e 0,5%p, respectivamente).

As dispersões resultantes foram então filtradas a vácuo usando um funil de Buchner, kitassato, bomba de vácuo a óleo e papel de filtro quantitativo Whatman 1003-90, com abertura da malha de retenção de 6  $\mu\text{m}$ . As misturas dos pós foram obtidas por meio da secagem a vácuo do filtrado por 42 h em temperatura ambiente para evitar oxidação do cobre.

Após a secagem, as misturas de pós foram desaglomeradas usando pistilo e almofariz e então peneiradas numa peneira com malha com abertura de 45  $\mu\text{m}$  (325 mesh). A FIG. 3.3 à esquerda mostra uma porção da mistura de cobre com 0,3% de GO antes da desaglomeração. À direita na FIG. 3.3 é mostrada essa mistura de pós a ser peneirada.



FIG. 3.3 Mistura de pós após secagem a vácuo (esquerda) e ao ser levada a peneira (direita).

### 3.2.2 COMPACTAÇÕES.

As compactações necessárias em todas as fases de preparação de corpos de prova foram realizadas no Laboratório de Processos Metalúrgicos (LPM) do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), em São Paulo, utilizando como prensa a Máquina Universal de Ensaio EMIC modelo DL 10000 mostrada na FIG. 3.4.

A pressão de compactação foi um dos parâmetros otimizados, como mostrado na seção 3.2.4.



FIG. 3.4 Máquina de Ensaio EMIC utilizada para compactação da mistura de pós.

### 3.2.3 SINTERIZAÇÕES.

Assim como as compactações, todas as sinterizações necessárias foram realizadas no Laboratório de Processos Metalúrgicos (LPM) do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), em São Paulo.

Dois fornos diferentes foram utilizados, de acordo com a etapa do trabalho. As sinterizações realizadas apenas à vácuo foram realizadas utilizando forno resistivo produzido pela empresa Combustol, operando em vácuo na faixa de  $10^{-4}$  Torr mantido por uma bomba difusora, como mostrado na FIG. 3.5. De acordo com os resultados

encontrados na revisão da literatura, foi utilizada a maior taxa de aquecimento possível para este forno, que foi de 10°C/min.

As sinterizações que utilizaram atmosfera de gás hidrogênio na última etapa do trabalho foram realizadas num forno maior, mostrado na FIG. 3.6, também no LPM/IPT. Esse segundo forno permitia o emprego de uma maior taxa de aquecimento na sinterização, porém, foi mantida a taxa de 10°C/min para que pudesse ser avaliado o impacto da utilização de atmosfera de hidrogênio durante a sinterização.



FIG. 3.5 Forno resistivo utilizado nas sinterizações da etapa de otimização dos parâmetros do processo de fabricação dos compósitos.

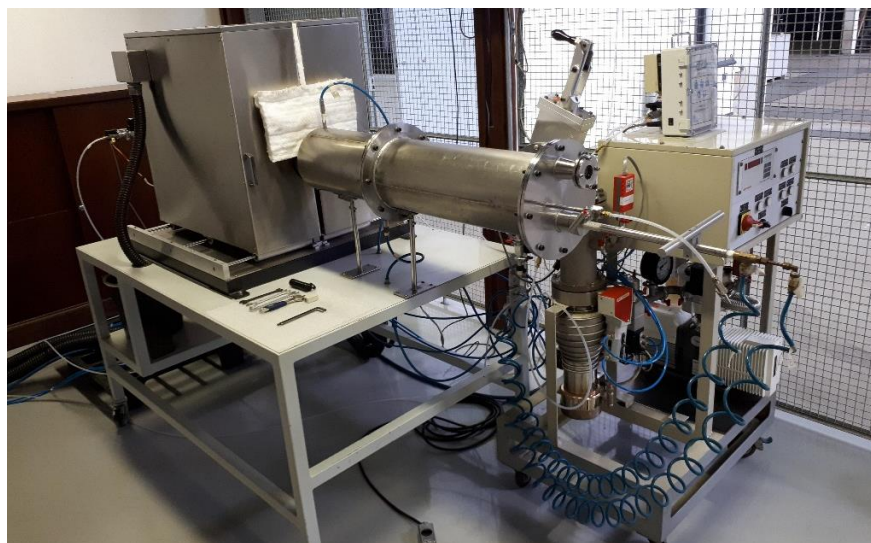


FIG. 3.6 Forno resistivo utilizado na etapa de avaliação de diferentes teores de GO com aplicação de atmosfera de H<sub>2</sub>.

### 3.2.4 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA CARGA DE COMPACTAÇÃO

A influência da carga de compactação foi avaliada por meio da construção de uma curva de compressibilidade com a fabricação de diferentes corpos de prova com mesma quantidade de grafeno, os quais foram compactados a frio numa matriz de aço inoxidável com aplicação de diferentes pressões de compactação.

Para essa etapa foi usada a mistura de pós fabricada com 0,3%p de GO. Essa composição do compósito foi escolhida pois é próximo desta concentração de reforço que são geralmente encontrados os resultados que mais bem combinam aprimoramento das propriedades mecânicas e manutenção de alta condutividade elétrica para esse tipo de compósito, como visto nos trabalhos de Faria (2017), Gao et al. (2016), Ponraj et al. (2017), Saboori et al. (2017) e Ayyappadas et al. (2017).

Além disso, os resultados de Saboori et al. (2017) demonstram que, apesar de teores diferentes de GO interferirem na compressibilidade dos compósitos metálicos fabricados, o comportamento relativo da curva de compressibilidade e os parâmetros ótimos de fabricação continuam sendo os mesmos para diferentes teores de GO.

Foram avaliadas pressões entre os valores de aproximadamente 50 MPa e 700 MPa. Como foram utilizadas diferentes pressões para compactação do compósito e a matriz cilíndrica a ser utilizada tem 1 cm<sup>2</sup> de área de seção circular, as cargas, em tonelada-força, a serem utilizadas nesta etapa, são calculadas de acordo com a EQ. 3.1 e estão mostradas na TAB. 3.3.

$$P = \frac{F \times 98,07}{A} \quad \text{EQ. 3.1}$$

Onde,

P = Pressão (MPa)

F = Carga (tonelada-força)

A = Área (cm<sup>2</sup>) = 1 cm<sup>2</sup>

TAB. 3.3 Carga em tonelada-força aplicadas para cada pressão de compactação.

Pressão (MPa)	49	98	147	196	294	392	490	588	686
Carga (tf)	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0

Os compactados a verde tiveram sua densidade avaliada e foram posteriormente sinterizados sob as mesmas condições de temperatura e tempo no forno. A temperatura empregada foi de 850 °C e o tempo de sinterização de 1 h.

A FIG. 3.7 ilustra por meio de um fluxograma como foi realizada a avaliação da carga de compactação nas propriedades dos compósitos cobre-grafeno resultantes.

Essa etapa permitiu determinar qual faixa de pressão de compactação resulta em compósitos sinterizados com maior densificação. De acordo com o explicado na revisão bibliográfica, espera-se que as amostras sinterizadas que tenham maior densificação apresentem melhor resistência mecânica, que foi avaliada por ensaios de dureza.

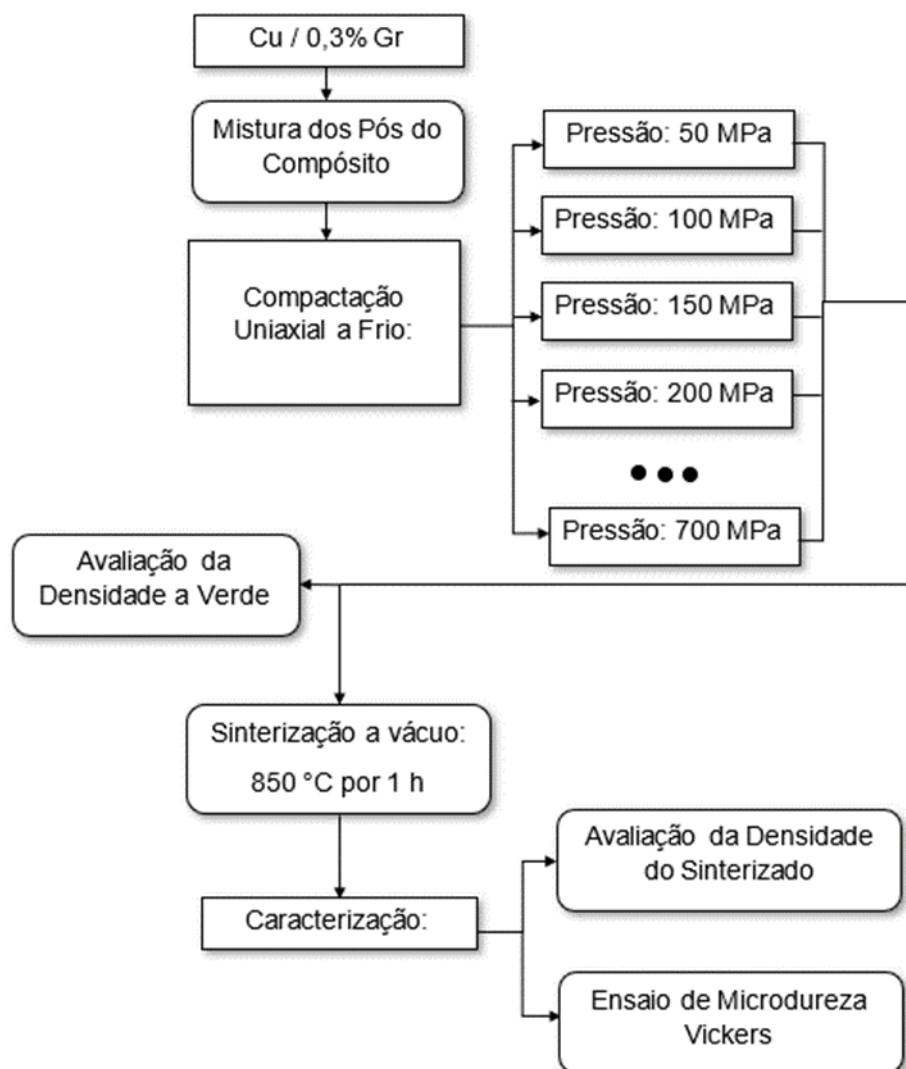


FIG. 3.7 Fluxograma das etapas da avaliação da carga de compactação.

### 3.2.5 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE SINTERIZAÇÃO

Após determinação da pressão de compactação a ser utilizada para alcançar maior densificação dos corpos de prova, novos corpos de prova com 0,3%p de GO foram compactados utilizando a carga otimizada anteriormente, e então foram levados ao forno onde foram sinterizados em diferentes combinações de temperatura e tempo do processo, como ilustrado pelo fluxograma apresentado na FIG. 3.8.

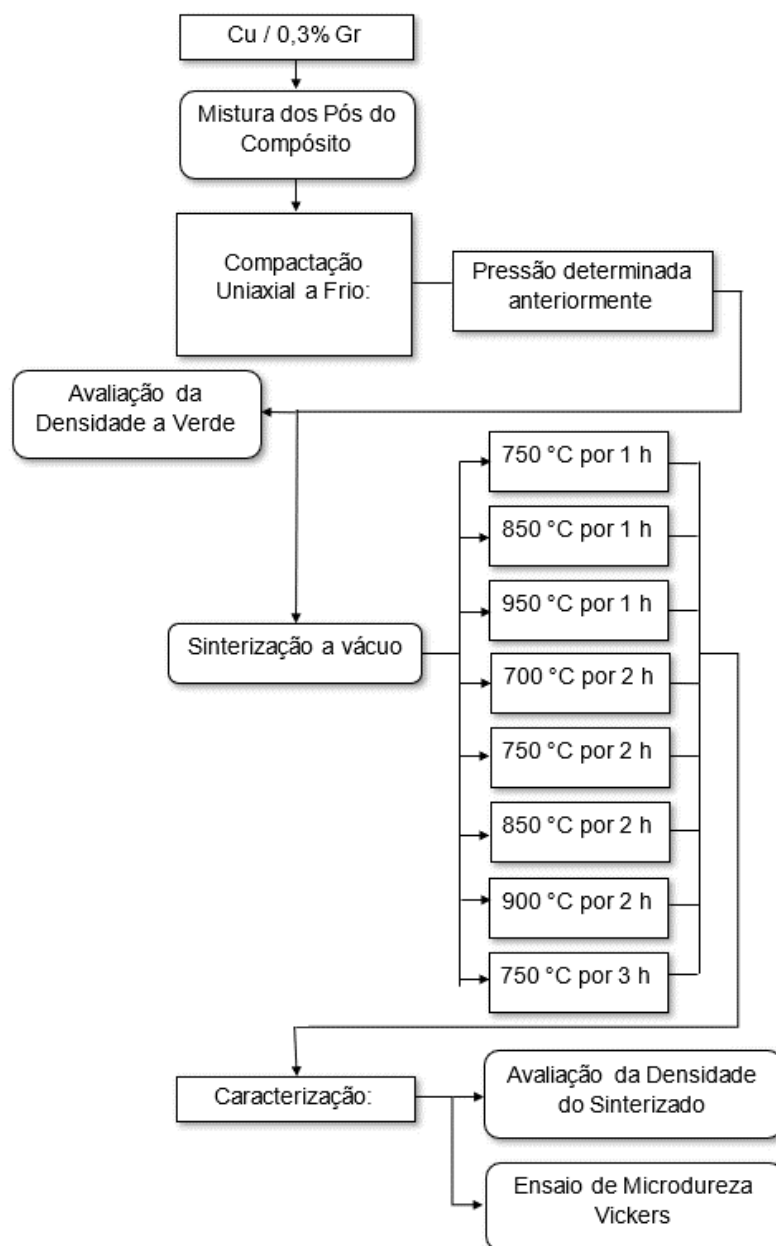


FIG. 3.8 Fluxograma da etapa de otimização da sinterização.

Inicialmente foram testadas temperaturas 100 °C acima e abaixo da temperatura utilizada inicialmente. Desta forma, a menor e a maior temperatura de sinterização seriam de 750 °C e 950 °C, respectivamente, cobrindo a faixa de temperaturas utilizadas na literatura para os trabalhos que fabricam os compósitos cobre-grafeno por compactação uniaxial a frio e sinterização em forno resistivo. Após os primeiros resultados, percebeu-se que seria importante testar temperaturas ainda menores, sendo, portanto, realizada uma sinterização a 700°C por 2 horas.

Assim como na avaliação da carga de compactação, os corpos de prova resultantes foram avaliados quanto a sua densificação e dureza.

### 3.2.6 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO TEOR DE GRAFENO E ATMOSFERA DO FORNO

Como discutido na revisão da literatura, os compósitos cobre-grafeno geralmente apresentam um comportamento em que menores quantidades de grafeno adicionadas resultam num incremento significativo em suas propriedades mecânicas. Ao mesmo tempo, a partir de uma certa quantidade de grafeno adicionado, existe uma diminuição significativa de sua condutividade elétrica, bem como a sua resistência mecânica e dureza deixam de ser aumentadas.

Dessa forma, a melhora nas propriedades do compósito cobre-grafeno geralmente apresenta um ponto ótimo para um pequeno teor de grafeno adicionado. Segundos os principais resultados da literatura, esta composição ótima geralmente se dá na faixa de concentração próxima de 0,3 %p.

Para garantir que sejam alcançados os melhores resultados de resistência mecânica combinada com condutividade elétrica elevada, foram fabricados também compósitos com teores acima e baixo de 0,3%p, que foram também avaliados.

Nesta etapa também foram fabricados corpos de prova com o cobre puro, seguindo a mesma metodologia de metalurgia do pó adotada para fabricação dos compósitos. Esta amostra de cobre puro serviu de amostra controle e permitiu a comparação para avaliar a eventual melhoria ou deterioração das propriedades do compósito com a adição de grafeno.

Nesta fase do trabalho os parâmetros de fabricação do compósito já haviam sido otimizados anteriormente e, a partir da avaliação dos resultados prévios, foi escolhida

a pressão de compactação de 686 MPa, temperatura de sinterização de 750°C mantida por um tempo de tempo 2 h.

Diferentemente das etapas anteriores, as sinterizações nesta etapa foram realizadas sob atmosfera de H<sub>2</sub>, com o objetivo de favorecer a redução do GO. Dessa forma, foi possível verificar o impacto da atmosfera redutora nas propriedades finais do compósito. Para isso compararam-se os resultados do compósito com 0,3%p de GO obtido nesta etapa com o compósito 0,3%p de GO fabricado anteriormente sem atmosfera de H<sub>2</sub> (sinterizado em vácuo).

A FIG. 3.9 apresenta num fluxograma as etapas que foram realizadas nesta terceira fase do trabalho.

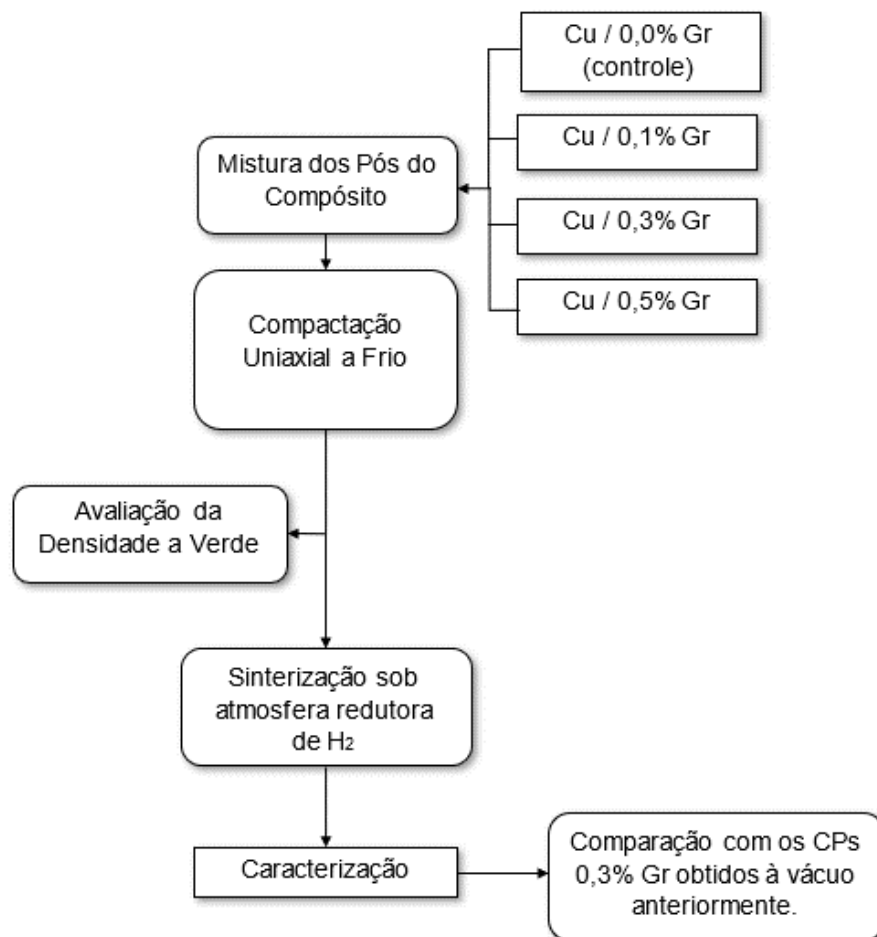


FIG. 3.9 Fluxograma das etapas de avaliação da influência do teor de grafeno e atmosfera do forno.



Diversos autores que trabalham com compósitos com óxido de grafeno utilizam gás hidrogênio a altas temperaturas para realizar a redução do GO. É o caso de Hwang et al. (2013) que reduziram a mistura de pós de CuO e GO colocando a mistura a 400°C por 3 h sob atmosfera de H<sub>2</sub>. No trabalho de Jiang et al (2016) os autores expõem a mistura Cu+GO a uma atmosfera com 8% de hidrogênio e 92% de argônio por 30 min a 300°C e 650°C por 2 h e afirmam que o H<sub>2</sub> é capaz de remover a maioria dos grupos funcionais oxigenados do GO neste processo.

A ideia inicial era realizar todo o processo de sinterização sob atmosfera de hidrogênio, pois nenhum outro trabalho de fabricação de compósitos cobre-grafeno havia realizado este processo. Porém, devido a problemas de segurança ligados a explosividade do hidrogênio e seu ponto de autoignição a 581°C (ESTEVÃO, 2008), esse processo foi realizado em duas etapas distintas.

As peças compactadas a verde com diferentes teores de GO foram então levadas ao forno, no qual inicialmente foi realizado um alto vácuo (10<sup>-4</sup> Torr) para remoção do oxigênio e em seguida o gás H<sub>2</sub> puro foi inserido até que a pressão no interior do forno fosse levemente superior à pressão atmosférica.

Com a atmosfera de gás hidrogênio inserida, o forno foi aquecido a uma taxa de 10°C/min partindo da temperatura ambiente até a temperatura de 450°C que foi mantida por 2 h. Após este período foi realizada uma purga, com geração de alto vácuo (10<sup>-4</sup> Torr), para remoção do H<sub>2</sub> e de possíveis produtos da reação de redução (vapor d'água). Então os corpos de prova (CPs) foram aquecidos a 10°C/min até a temperatura de sinterização de 750°C que foi mantida por 2 h.

Esse procedimento em duas etapas também poderia favorecer que os poros dos corpos de prova permanecessem abertos por tempo suficiente para que a reação de redução ocorresse com o oxigênio do GO no interior dos poros das peças compactadas.

### 3.2.7 CARACTERIZAÇÃO

A dispersão de óxido de grafeno utilizada foi analisada quanto à sua concentração e caracterizada por Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia Raman.

O pó de cobre utilizado teve seu tamanho de partícula analisado por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e foi avaliado por Difração de Raios X (DRX).

As misturas de cobre com GO e os corpos de prova fabricados também foram caracterizados por MEV, DRX e espectroscopia Raman.

Na parte de otimização da fabricação do compósito, foram avaliadas a microdureza Vickers, as densidades a verde e do sinterizado e foram realizados ensaios de compressão para alguns dos corpos de prova cilíndricos fabricados nessa etapa.

Na etapa de avaliação da influência do teor de GO e do impacto da utilização de atmosfera redutora, foi adicionalmente realizada a avaliação da condutividade elétrica dos compósitos fabricados.

#### 3.2.7.1 CONCENTRAÇÃO DA DISPERSÃO DE GO

A análise da concentração da dispersão de GO utilizada foi realizada por diferença da massa em volumes conhecidos da dispersão que foram levados à secagem em uma câmara de vácuo.

1 mL da dispersão de GO utilizada foi adicionado a um recipiente leve de papel alumínio, pesado em balança analítica e colocado para secar numa câmara de vácuo. Posteriormente o papel com o GO seco foi pesado novamente.

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

O microscópio eletrônico de varredura do IME da marca FEI, modelo QUANTA FEG 250, foi utilizado para caracterização do pó de cobre utilizado, das misturas de pós e dos compósitos obtidos.

Foram examinadas as morfologias, a distribuição e adesão das folhas (*flakes*) de GO na matriz de cobre nos pós do compósito. A superfície dos corpos de prova obtidos

com diferentes teores de GO também foi analisada, a fim de avaliar a densificação obtida, a formação de pescoços entre as partículas e a distribuição dos poros no material sinterizado.

O MEV também foi utilizado para avaliação do tamanho de partículas do pó de cobre utilizado como matriz nos compósitos. Para esse procedimento foram analisadas quatro regiões distintas da amostra, com ampliações de 1.000× e 5.000× e com um total de 56 medidas em diferentes partículas.

### 3.2.7.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização rápida e não destrutiva que permite identificar a impressão digital do óxido de grafeno inicial bem como sua presença nos compósitos fabricados. Foi avaliada a presença das bandas características D, G e 2D relacionadas ao grafeno.

A relação entre as intensidades dos picos destas bandas está relacionada à presença de defeitos na estrutura do grafeno. Quanto maior for a relação da intensidade da banda D ( $I_D$ ) sobre a da banda G ( $I_G$ ), mais defeitos estão presentes na estrutura do grafeno. Espera-se que a razão  $I_D/I_G$  diminua após a eliminação dos grupos oxigenados causados pela redução do GO na sinterização dos compósitos (YUE et al., 2017).

Os espectros Raman foram obtidos utilizando um espectrômetro confocal NT-MDT NTEGRA, com comprimento de onda do laser de 473 nm, faixa de varredura entre 850 a 3380  $\text{cm}^{-1}$ , e tempo de radiação de 100 s, na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio).

### 3.2.7.4 DENSIFICAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

A determinação das densidades a verde e sinterizadas dos corpos de prova foi realizada pelo método geométrico.

Para determinar a densidade por meio do método geométrico o volume das amostras foi determinado por meio de suas dimensões, usando um paquímetro digital

com precisão de 0,01 mm e as massas medidas em uma balança analítica digital. Em seguida, calculou-se a densidade através da EQ. 3.2.

$$\rho_{amostra} = \frac{m}{V} \quad \text{EQ. 3.2}$$

onde:

$\rho_{amostra}$  = densidade calculada (g/cm<sup>3</sup>);

$m$  = massa da amostra (g);

$V$  = volume da amostra (cm<sup>3</sup>).

A densidade relativa ( $\rho_{relativa}$ ) relaciona, em termos percentuais, a densidade teórica ( $\rho_{teórica}$ ) do material, com a densidade obtida pelo método geométrico ( $\rho_{amostra}$ ), através da EQ. 3.3.

$$\rho_{relativa} (\%) = \left( \frac{\rho_{amostra}}{\rho_{teórica}} \right) \times 100 \quad \text{EQ. 3.3}$$

No decorrer do trabalho, foram fabricados compósitos com 0,1%, 0,3% e 0,5% de GO, além de amostras de cobre puro. A densidade do cobre puro é de 8,94 g/cm<sup>3</sup> e a densidade do óxido de grafeno é de 0,981 g/cm<sup>3</sup> (SIGMA-ALDRICH, 2017 *apud* FARIA, 2017). As densidades teóricas dos compósitos são calculadas de acordo com a regra das misturas, resultando nos valores descritos na TAB. 3.4.

TAB. 3.4 Densidade teórica dos compósitos

Teor de GO na matriz de Cu (%)	$\rho_{teórica}$ (g/cm <sup>3</sup> )
0,1	8,932
0,3	8,916
0,5	8,900

### 3.2.7.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A Difração de Raios X foi utilizada para caracterizar o pó de cobre como recebido, o GO utilizado, as misturas de Cu e GO preparadas para fabricação dos CPs e os

próprios corpos de prova tanto de cobre puro quanto dos compósitos obtidos na etapa final do trabalho, após otimização dos parâmetros de fabricação.

Devido às dimensões das amostras, os difratogramas dos corpos de prova sinterizados só puderam ser obtidos após realização do ensaio de compressão, em que houve achatamento das peças cilíndricas, com diminuição da altura do CP e aumento da área da seção circular. Por causa disso, na interpretação dos resultados para estas amostras foram levadas em conta as possíveis alterações dos picos causadas pela deformação do ensaio de compressão, que pode ser responsável por deslocamentos de picos e alterações nas intensidades devido à orientação preferencial, por exemplo.

Os difratogramas foram gerados no equipamento X'Pert Pro MPD da PANalytical, no Laboratório de Raios X da CPRM, utilizando um tubo com fonte de Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 0,154$  nm), com tensão de 45 kV e corrente de 40 mA, e técnica de rotação  $\theta$ - $2\theta$  acoplados. A varredura em  $2\theta$  foi executada em um intervalo angular de 5 a 100° para todos os materiais analisados.

O tempo por passo utilizado foi de 2,5 segundos e o passo angular de 0,05°. Os ensaios foram realizados na configuração foco linha, utilizando o software Data Collector e a análise realizada através do software X'Pert HighScore Plus da Panalitical.

### 3.2.7.6 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

Para avaliar o impacto na condutividade elétrica da adição do óxido de grafeno na matriz de cobre, foram realizados ensaios de resistividade elétrica no Laboratório de Materiais Avançado (LAMAV) da Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF).

As medidas de resistividade em amostras de material muito condutor (como o cobre e o grafeno) são desafiadoras. Devido ao valor muito baixo de sua resistividade, é importante garantir que o aparato experimental montado seja capaz de diferenciar a resistividade própria do material e a resistência dos contatos com as sondas usadas na medição. Também são necessários medidores de tensão que quantifiquem com precisão medidas na ordem de grandeza de poucos  $\mu$ V, ou até mesmo menores que 1  $\mu$ V.

Muitos métodos têm sido sugeridos para medidas de resistividade elétrica e a escolha do método ideal e a sua acurácia dependem de diversos fatores como a resistência de contato e a forma das amostras. Alguns dos métodos mais usados são o método de duas sondas, mais aconselhável para amostras de alta resistividade, e o método de quatro sondas, para amostras com menores resistividades, além de outros como as técnicas de Montgomery, van der Pauw e Smith (SINGH, 2013).

No método de quatro sondas, a medida é realizada como mostrado esquematicamente na FIG. 3.10 e a resistividade é calculada de acordo com a EQ. 3.4.

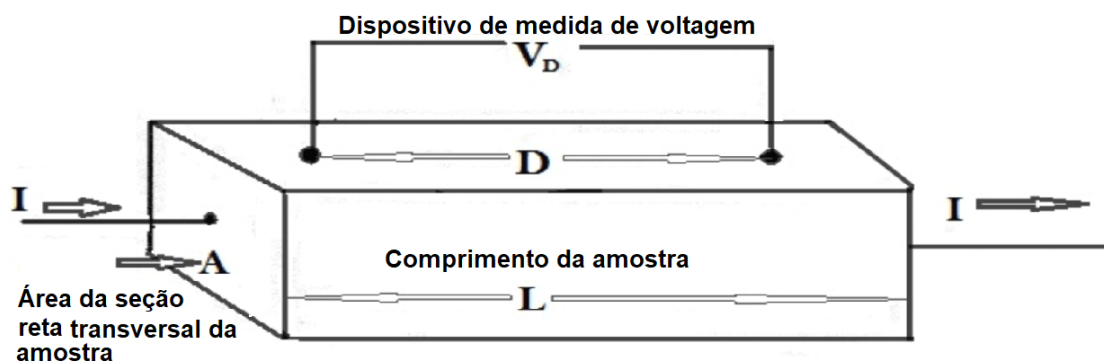


FIG. 3.10 Desenho esquemático do método de 4 pontas

$$\rho = \frac{V_D A}{D I} \quad \text{EQ. 3.4}$$

onde  $V_D$  é a tensão aplicada entre as 2 sondas mais internas,  $D$  é a distância entre essas sondas,  $A$  é a área de seção reta transversal da amostra e  $I$  é a corrente medida entre as sondas mais externas.

O método de quatro pontas é uma variação do método de quatro sondas, que tem se mostrado bastante eficaz para medidas de resistividade em amostras pequenas (da ordem de mm) (SINGH, 2013).

Segundo Giroto (2002) o método de quatro pontas é o mais amplamente utilizado para a determinação da resistividade elétrica em amostras de diversas formas (amostras cilíndricas, circulares, quadradas, arranjos com substratos, filmes finos depositados sobre substrato condutor ou sobre substrato isolante, etc.) de materiais condutores metálicos e semicondutores.

Nesse método dois pares de eletrodos são utilizados dispostos em linha reta como representado na FIG. 3.11.

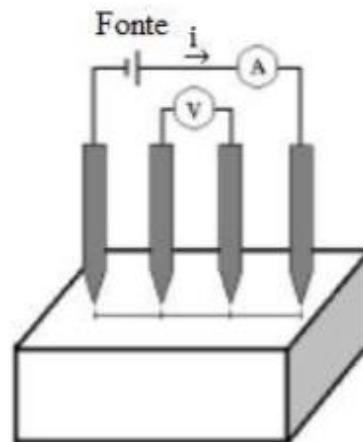


FIG. 3.11 Representação esquemática do arranjo dos eletrodos no método de quatro pontas (GIROTTO e SANTOS, 2002 *apud* SOUSA, 2018).

Os eletrodos externos, conectados a uma fonte de diferença de potencial, são usados para passagem de corrente elétrica, enquanto que o par de eletrodos internos é conectado a um voltímetro que mede a diminuição da tensão entre as duas sondas. A resistividade elétrica ( $\rho_e$ ) é então encontrada como função do espaçamento entre as sondas, a tensão medida pelo voltímetro e a corrente aplicada (SOUSA, 2018).

A descrição detalhada do método foi dada por Valdes (1954) e nos trabalhos de Uhler (1955) e Albert e Combs (1964), em que os autores detalharam os cálculos para fatores de correção das medidas realizadas por esse método para diferentes geometrias das amostras. Alguns fatores de correção devem ser usados na obtenção do valor da resistividade por esse método. Esses fatores corrigem interferências, por exemplo, causadas pelas bordas das amostras, pela espessura da amostra, pelo diâmetro da área em que se faz a medida e pela posição das sondas. A EQ. 3.5 mostra o cálculo a ser feito para determinação de uma amostra de dimensões finitas ao se utilizar o método de quatro pontas com estas separadas de forma equidistante, onde “s” é a distância entre as pontas e  $F$  o fator de correção necessário.

$$\rho = \frac{V}{I} 2\pi s F \quad \text{EQ. 3.5}$$

Nas medidas realizadas neste trabalho, foi utilizada uma corrente aplicada ( $I$ ) de 144 mA e com uma distância entre as pontas ( $s$ ) de 1,25 mm.

O fator  $F$  pode considerado como a multiplicação de diversos fatores independentes. De forma que poderíamos escrever, por exemplo, a EQ. 3.5 na forma da EQ. 3.6. Nessa equação  $F_1$  é o fator que corrige o fato de a amostra não ter uma espessura infinitesimal mas sim uma espessura “ $w$ ”,  $F_2$  é o fator que corrige o fato de as dimensões laterais da amostra não serem infinitas e sim, por exemplo, um círculo de diâmetro finito “ $d$ ”, como é o caso das amostras deste trabalho,  $F_3$  seria o fator que corrige o fato de as medidas não serem tomadas exatamente no centro da área da superfície da amostra, mas  $F_3$  poderia ser desconsiderado ao se tomar o cuidado de realizar as medidas o mais ao centro da amostra possível. Quando a amostra tem uma espessura infinitesimal, um diâmetro infinitamente maior que a distância entre as sondas e também a medida é realizada exatamente no centro da área, todos estes fatores se igualam a 1 (SCHRODER, 2006; GIROTTO, 2002). No presente trabalho, os CPs sinterizados nos quais foram realizadas as medidas de resistividade tinham diâmetros  $d$  próximos a 11,30 mm e valores de espessuras variando próximos de 12,00 mm, variando de acordo com a densificação obtida para cada CP após a sinterização.

$$\rho = \frac{V}{I} 2\pi s F_1 F_2 F_3 \quad \text{EQ. 3.6}$$

Segundo Schroder (2006) o fator  $F$  só pode ser escrito na forma da multiplicação desses fatores independentes se a espessura da amostra for menor que o espaçamento entre as sondas. Caso o contrário, deveriam ser levadas em conta as interações entre os efeitos da espessura e das bordas. Esse não é o caso das amostras analisadas neste trabalho. Porém, segundo Smits (1958) e Giroto (2002), essa multiplicação dos fatores independentes já fornece uma correção de primeira ordem satisfatória para amostras com todas as dimensões finitas.

Neste trabalho, obteve-se a resistividade dos CPs cilíndricos por meio da utilização do método de 4 pontas com as medidas sendo realizadas no centro das superfícies de área circular, com a amostra posta sobre um material isolante (vidro). Assim, considerando os fatores de correção necessários, a resistividade foi calculada através da EQ. 3.7 (SCHODER, 2006; GIROTTO, 2002; SMITS, 1958).



$$\rho = \frac{V}{I} \frac{2\pi s \ln(2)}{\left[ \ln(2) + \ln \left\{ \frac{\left[ \left( \frac{d}{s} \right)^2 + 3 \right]}{\left[ \left( \frac{d}{s} \right)^2 - 3 \right]} \right\} \right]} \frac{w}{\left\{ w + 4s \left[ \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{1}{\sqrt{\left( \frac{s}{w} \right)^2 + (2n)^2}} - \frac{1}{\sqrt{\left( 2 \frac{s}{w} \right)^2 + (2n)^2}} \right) \right] \right\}}$$

EQ. 3.7

Os cálculos realizados neste trabalho utilizando a EQ. 3.7 foram conferidos usando os valores fornecidos pelas tabelas de fatores de correção fornecidas por GIROTTO (2002) e SMITS (1958).

Sabendo-se que a condutividade elétrica pode ser obtida como inverso do valor da resistividade, a condutividade do material em %IACS é encontrada pela comparação entre a sua resistividade volumétrica e o valor padrão do cobre puro a 20 °C ( $1,7241 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ). Para este valor de resistividade, a condutividade elétrica é considerada de 100%IACS.

### 3.2.7.7 ENSAIO DE COMPRESSÃO

Ensaio de compressão foram realizados nos compósitos fabricados para verificar os efeitos das alterações nos parâmetros de fabricação e da adição de grafeno nas propriedades mecânicas dos compósitos em relação ao cobre puro. Por meio do ensaio é possível determinar a resistência à compressão das amostras e acompanhar o desempenho dos compósitos.

O estudo foi realizado de forma comparativa, uma vez que as dimensões e formato das amostras fabricadas não permitiram que os testes fossem realizados conforme as normas ASTM. Os testes foram executados no Laboratório de Propriedades Mecânicas (PropMec) do grupo de pesquisa da Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ (Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia/Universidade Federal do Rio de Janeiro), utilizando uma máquina universal de ensaio EMIC modelo DL10000, operando com uma taxa de deformação de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  até o limite da célula de carga utilizada (10 tf).

### 3.2.7.8 MICRODUREZA VICKERS

As amostras sinterizadas nas etapas de otimização dos parâmetros de fabricação passaram por ensaios de microdureza, para auxiliar na avaliação da evolução da resistência mecânicas dos compósitos ,devido a alteração dos parâmetros.

Os ensaios de Microdureza Vickers foram realizados no Laboratório de Materiais, LaMat, do CEFET/RJ (Centro Federal de Educação Tecnológico *campus* Maracanã). Foi utilizado um microdurômetro da marca Wolpert Wilson Instruments modelo 422MVD sob uma carga de 300 gf durante o tempo de 10 s.

As amostras cilíndricas tiveram 5 indentações realizadas em cada uma das faces planas circulares, resultando em 10 indentações por amostra, sempre respeitando o espaçamento mínimo de 3 indentações entre uma e outra e afastando-se das extremidades da superfície da área ensaiada.

A preparação da superfície das amostras foi realizada utilizando lixas de carbetto de silício com granulometria de 400, 600, 1200, 2000, 2500 e 5000 e finalizadas com polimento mecânico com pano em pasta de diamante de 1  $\mu\text{m}$ .

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO PÓ DE COBRE

#### 4.1.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A FIG. 4.1 mostra micrografias obtidas do pó de cobre utilizado na fabricação dos compósitos, com diferentes ampliações, juntamente com medidas realizadas para estimativa do tamanho dos grãos.

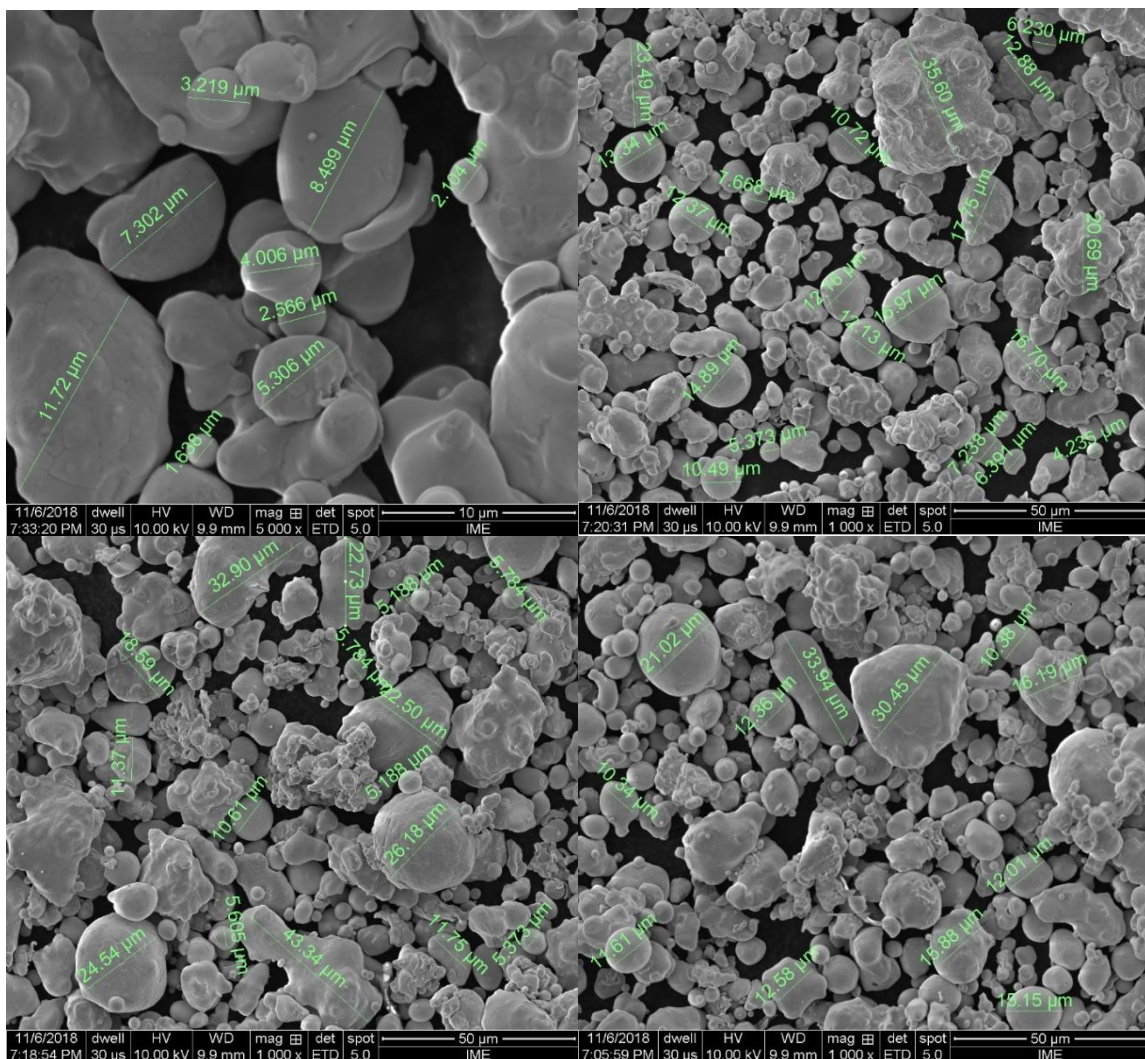


FIG. 4.1 Micrografias obtidas através do MEV com ampliações de (a) 5.000 $\times$  e (b), (c) e (d) com 1.000 $\times$ .

É possível observar uma grande variação nos tamanhos dos grãos, com existência de uma distribuição de tamanho de grão bastante ampla. Essa distribuição é coerente com o laudo informado pela empresa da qual o cobre foi adquirido.

Observando as imagens obtidas, percebe-se que existe uma distribuição ampla de tamanhos diferentes de partículas. Foram identificadas partículas com dezenas de micrômetros de diâmetro médio, assim como existiam diversas partículas com diâmetro pouco maior do que 1  $\mu\text{m}$ .

Foi medido o diâmetro médio de 53 partículas escolhidas aleatoriamente e o valor médio do diâmetro das partículas foi de 14,09  $\mu\text{m}$  com um desvio padrão de 9,18  $\mu\text{m}$ . Como discutido na revisão da literatura, o tamanho pequeno das partículas favorece a densificação do material, assim como uma ampla faixa de diâmetros, que favorece a compactação de partículas menores nos espaços presentes entre partículas maiores.

#### 4.1.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A análise por DRX do pó de cobre utilizado nos compósitos resultou no difratograma mostrado na FIG. 4.2. Apenas os picos referentes aos planos (111), (200), (220), (311) e (222), indexados pela ficha ICDD 04-0836 foram identificados e são referentes a reflexão da estrutura cúbica de face centrada (CFC) do cobre, indicando uma alta pureza do pó metálico utilizado.

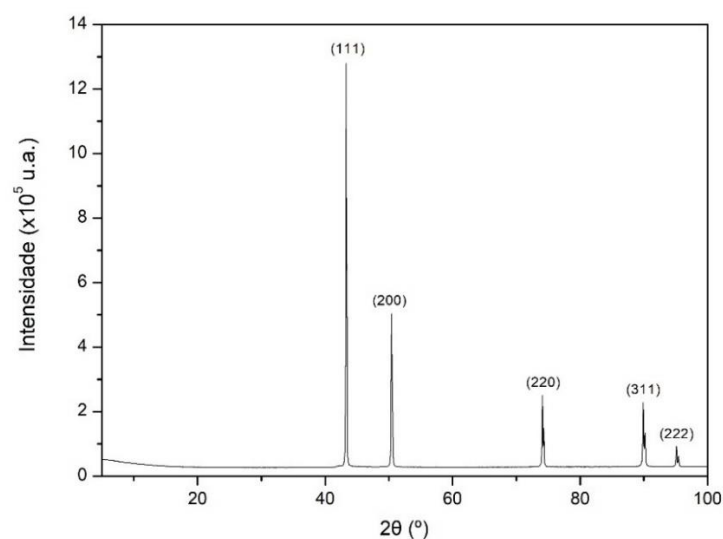


FIG. 4.2 Difratograma do pó de cobre.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO

### 4.2.1 CONCENTRAÇÃO DE GO

O valor médio e desvio padrão encontrados para a concentração da dispersão de GO utilizada na fabricação dos compósitos foi de  $4,55 \pm 0,27$  mg/L. Este valor serviu de base para o cálculo do volume de dispersão de GO a ser misturado à determinada quantidade de cobre na fabricação dos compósitos.

### 4.2.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A FIG. 4.3 mostra o espectro encontrado pela espectroscopia Raman da dispersão de GO utilizada para fabricação dos compósitos.

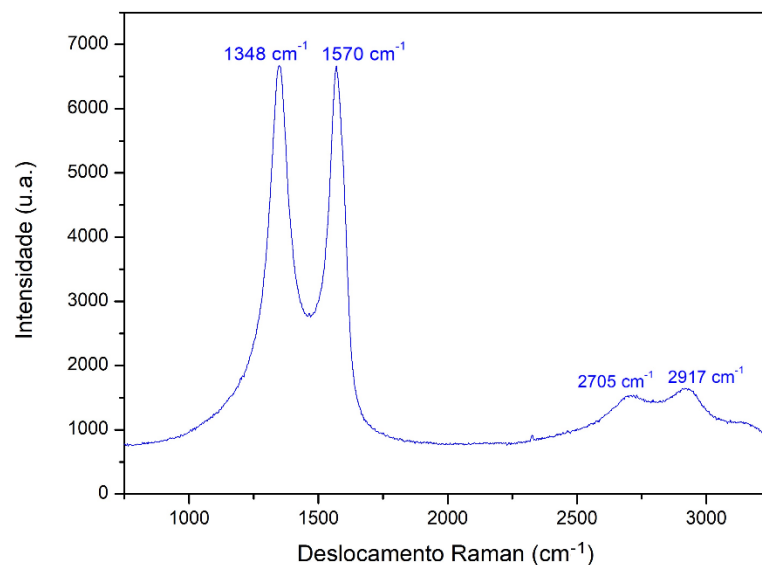


FIG. 4.3 Espectro Raman do GO utilizado.

Foram identificadas as bandas D ( $1348 \text{ cm}^{-1}$ ) e G ( $1570 \text{ cm}^{-1}$ ) com valores de deslocamento Raman coerentes com os encontrados nos espectros Raman de GO obtidos nos trabalhos de Faria (2017), Yue et al. (2017), Gao et al. (2016) e Jiang et al. (2016).

A relação entre as intensidades da banda D e G está relacionada aos defeitos presentes na estrutura de carbono. O GO tende a apresentar uma razão  $I_D/I_G$  superior

ao grafeno ou ao óxido de grafeno reduzido devido a presença dos grupos funcionais oxigenados ligados à estrutura de carbono (ZHANG et al., 2016; HWANG et al., 2013). A razão das intensidades das bandas D e G ( $I_D/I_G$ ) para o GO utilizado na fabricação dos compósitos foi de 1,00.

Além das bandas D e G foram observados picos relacionados as bandas 2D ( $2705\text{ cm}^{-1}$ ) e 2D' ( $2917\text{ cm}^{-1}$ ). Como pode ser visto na FIG. 4.3, as bandas 2D e 2D' aparecem com uma intensidade muito menor do que as bandas D e G. Segundo Ferrari e Basko (2013), as bandas 2D e 2D' estão relacionadas ao empilhamento de um determinado número de camadas de carbono da estrutura do grafeno. Portanto, sua presença no espectro analisado indica que esta amostra de óxido de grafeno não é apenas formada por monocamadas, mas também pelo empilhamento de algumas poucas camadas.

#### 4.2.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A FIG. 4.4 apresenta o difratograma obtido para o óxido de grafeno utilizado. Foi possível identificar no ângulo de  $6,6^\circ$  o pico relacionado ao plano de difração (002) característico do GO. Este ângulo de difração está coerente com o encontrado por Faria et al. (2017) para GO produzido com o mesmo procedimento adotado neste trabalho.

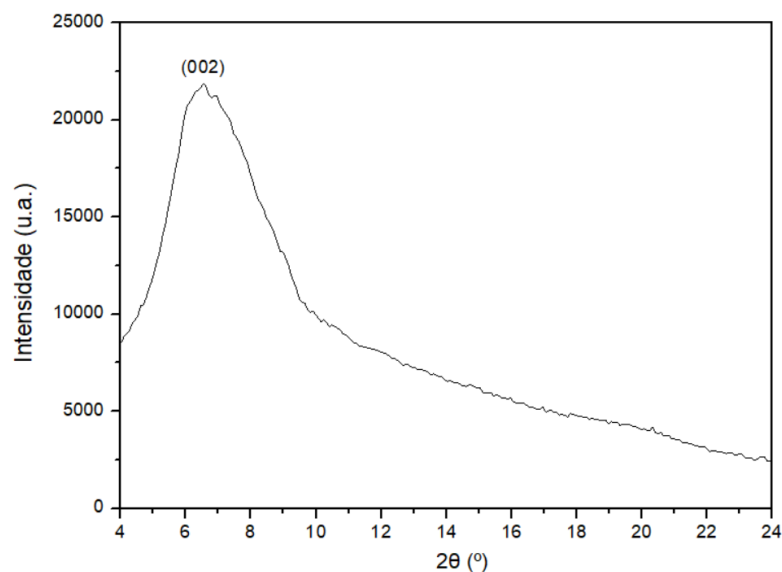


FIG. 4.4 Difratograma do GO usado como matéria-prima

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS DOS PÓS DE COBRE E GO

As misturas de pós com cobre e GO com diferentes teores de grafeno, obtidas após agitação mecânica, filtragem, secagem a vácuo e peneiramento, estão mostradas na FIG. 4.5, juntamente com o pó de cobre utilizado.

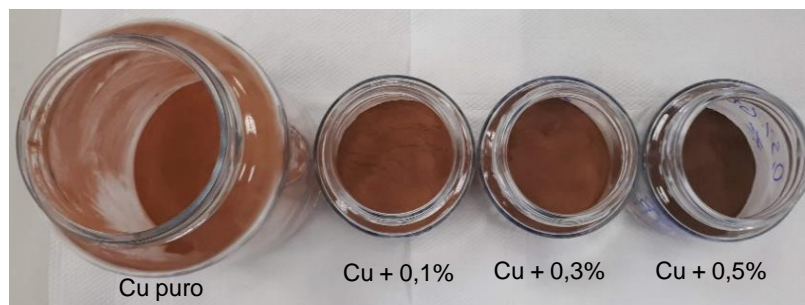


FIG. 4.5 Pó de cobre utilizado e misturas de pós de compósitos obtidas.

Como pode ser observado na FIG. 4.5, ocorreu uma pequena alteração na cor das misturas de pós com grafeno em relação ao cobre puro. A mistura de pós tornou-se mais escura quanto maior a quantidade de GO, de forma que a mistura com 0,5% adquiriu uma coloração bem mais escura comparadas com as misturas com 0,1% e 0,3%, que tiveram uma alteração bem mais sutil da cor comparadas ao cobre puro.

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

As FIG. 4.6, FIG. 4.7 e FIG. 4.8 mostram micrografias obtidas para as misturas dos pós de compósito. É possível observar as folhas de óxido de grafeno envolvendo as partículas de cobre. Também é claramente visível o aumento do número das folhas de GO nas diferentes composições dos pós de compósito fabricados, com a mistura Cu + 0,1%p de GO tendo discretas folhas envolvendo alguns grãos e a mistura com 0,5%p de GO tendo um grande número de folhas entre vários grãos de cobre.



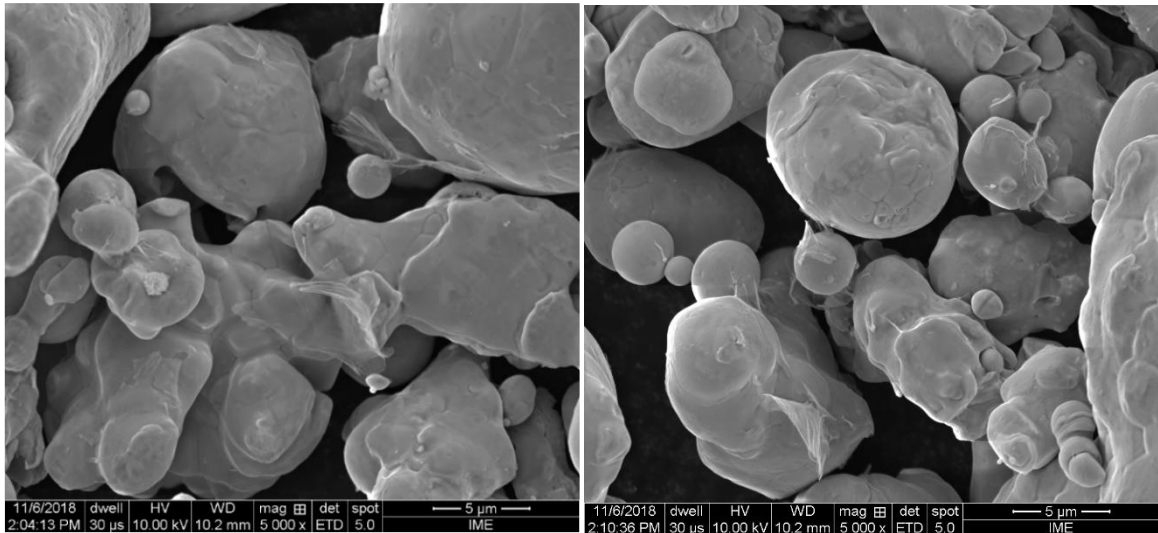


FIG. 4.6 Pós dos compósitos de cobre com 0,1%p de GO sob ampliação de 5.000x.

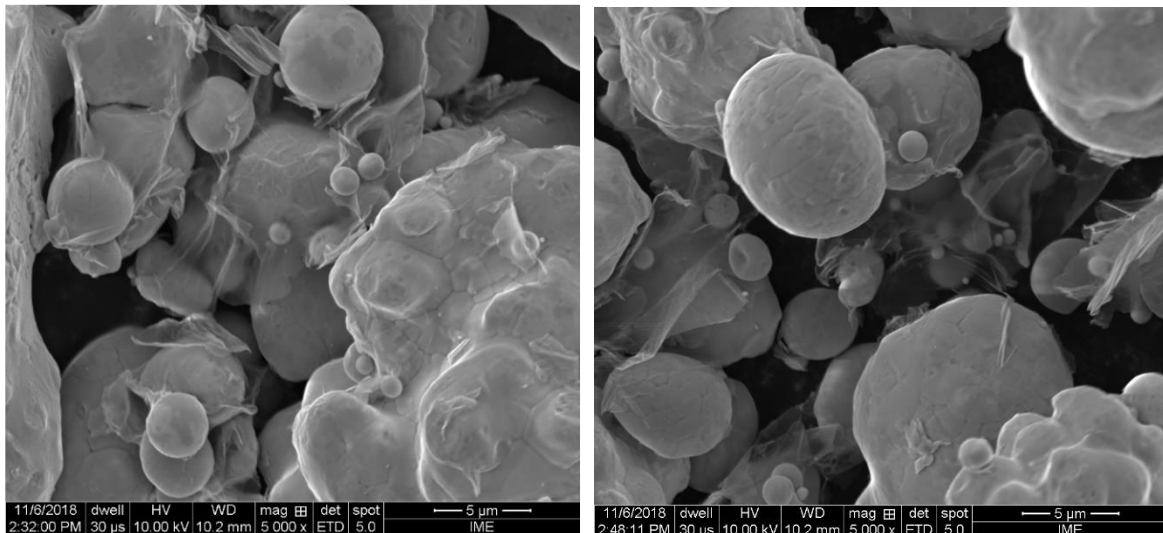


FIG. 4.7 Pós dos compósitos de cobre com 0,3%p de GO com ampliação de 5.000x.



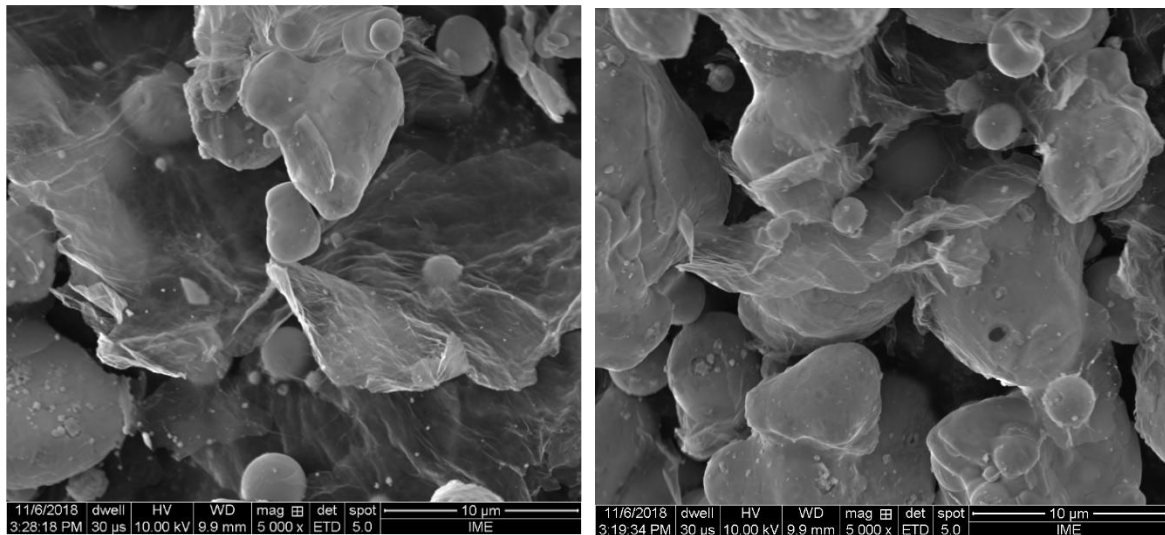


FIG. 4.8 Pós dos compósitos de cobre com 0,5%p de GO com ampliação de 5.000 $\times$ .

Pela microscopia eletrônica primeiramente concluiu-se que foram obtidas misturas uniformes do GO entre as partículas de cobre de forma que não houve grandes aglomerados, mostrando que o método de mistura através da agitação mecânica dos pós em dispersão aquosa foi eficiente para obter o compósito com boa homogeneidade. Porém, mais discussões a respeito desta homogeneidade precisaram ser realizadas ao serem obtidos os resultados para as propriedades mecânicas dos CPs com diferentes teores de grafeno, como mostrado posteriormente no tópico 4.6.2.

Um outro detalhe que chamou atenção na micrografia da mistura com 0,5%p de GO foi a presença significativa de pequenas plaquetas em tamanhos muito menores que os grãos de cobre, que não foram observados pelo MEV do cobre puro, nem nas misturas de pós com 0,1% e 0,3% de GO. Estes cristais apareceram tanto na superfície das partículas de cobre como também junto das folhas de GO, como pode ser observado na FIG. 4.8.

Uma provável hipótese é que essas pequenas plaquetas sejam partículas de óxido ou hidróxido de cobre, gerados a partir da reação com água (ou grupos oxidados) do GO que não tenha sido removida completamente durante a fase de secagem da mistura. O aumento da concentração de GO favorece este processo devido ao seu caráter hidrofílico (HWANG et al., 2013), que aumenta a retenção de água no pó do compósito. Contudo, não foi possível detectar a presença das fases

oxidadas de cobre por DRX, provavelmente devido à pequena quantidade dessas fases, como será mostrado na seção 4.3.2.

A mistura com 0,5% de GO foi produzida em 2 bateladas, pois na primeira tentativa ocorreu uma falha no sistema de vácuo durante a secagem, e a mistura, em contato com a atmosfera em temperatura ambiente, mudou completamente de cor, adquirindo uma coloração preta bastante escura. Segundo Faria (2017) essa mudança de cor acentuada é indício que o cobre sofreu oxidação. Essa mistura oxidada e posteriormente descartada também foi analisada por MEV e apresentou as mesmas pequenas plaquetas recobrendo a superfície das partículas de cobre, porém em quantidade muito maior, como mostrado na FIG. 4.9.

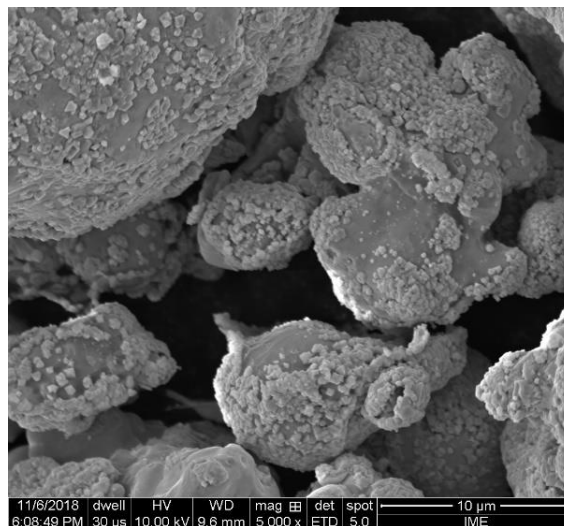


FIG. 4.9 Mistura de compósito com 0,5%p GO descartada por ter sofrido oxidação.

#### 4.3.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

A FIG. 4.10 mostra os difratogramas obtidos para as misturas de pós de compósito com os diferentes teores de GO utilizados, juntamente com o difratograma do pó de cobre. Apenas os picos referentes aos planos (111), (200), (220), (311) e (222) da estrutura CFC do cobre (ficha ICDD 04-0836) foram identificados.

Esse resultado indica que não houve oxidação do cobre nas misturas fabricadas ou que esta oxidação resultou em uma quantidade muito baixa de óxido, insuficiente para gerar um pico acima do ruído de fundo no difratograma. Com base nas conclusões obtidas pelo MEV, para a amostra de cobre com 0,5%p, ocorreu a segunda alternativa.

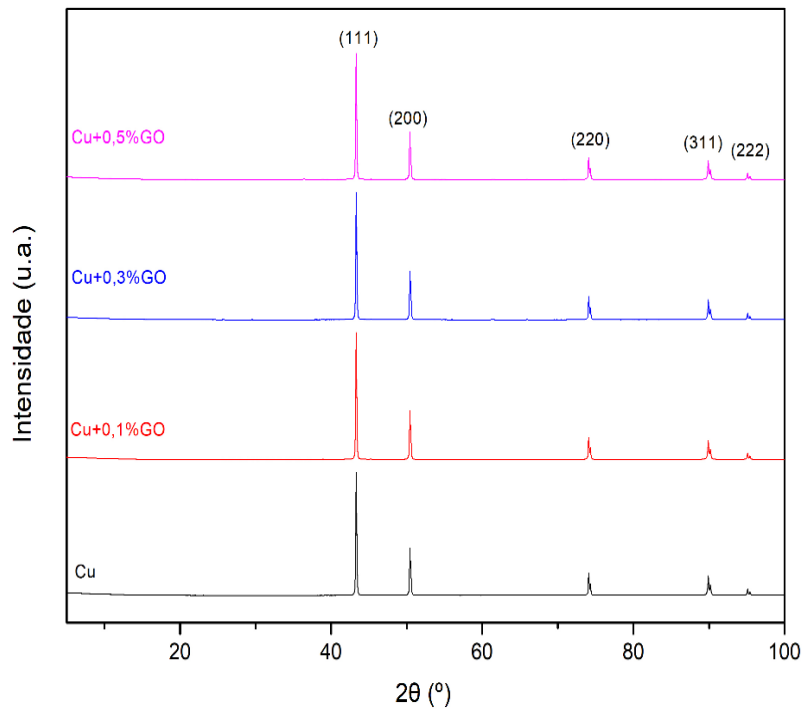


FIG. 4.10 Difratomogramas das misturas de pós de cobre e diferentes teores de GO

A difração de Raios X também permitiu a confirmação da oxidação intensa sofrida na mistura com 0,5% de GO mostrada na FIG. 4.9. Onde foi possível observar a presença de picos relacionados às estruturas de óxidos de cobre, identificados pelas fichas ICDD 03-065-3288 e 01-078-0428, como mostrado na FIG. 4.11.

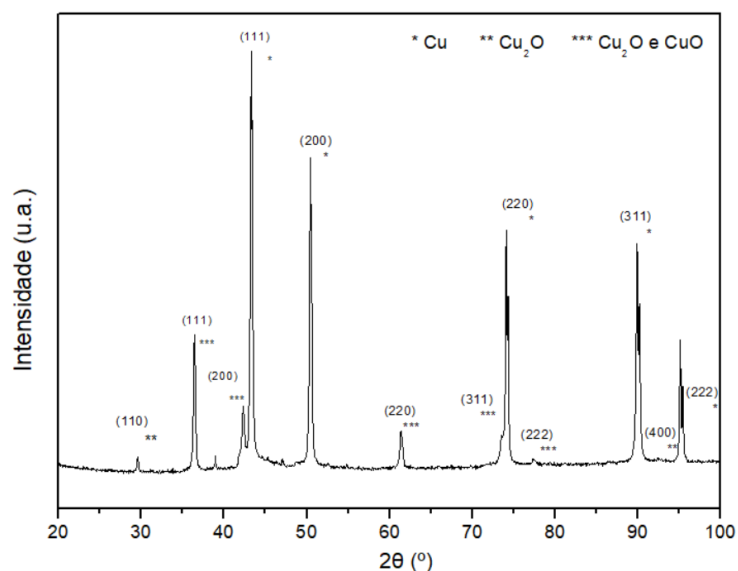


FIG. 4.11 Difratomograma da mistura de pós com 0,5% GO descartada por ter sofrido oxidação.

### 4.3.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A FIG. 4.12 mostra os espectros Raman obtidos a partir da análise das misturas de pós de cobre com 0,1%p, 0,3%p e 0,5%p de GO. Foi possível identificar em todas as misturas obtidas as bandas D e G com deslocamentos Raman bastante próximos daqueles encontrados para as bandas D e G do GO utilizado para a mistura.

A TAB. 4.1 mostra os valores dos deslocamentos Raman e intensidades dos picos encontrados para cada banda identificada nos pós dos compósitos.

Através dos resultados obtidos para a razão  $I_D/I_G$ , pode-se observar que o processo de mistura para obtenção dos pós dos compósitos não acarretou em danos na estrutura do GO utilizado, dado que a razão  $I_D/I_G$  não aumentou em relação ao valor encontrado no espectro Raman do GO mostrado na FIG. 4.3.

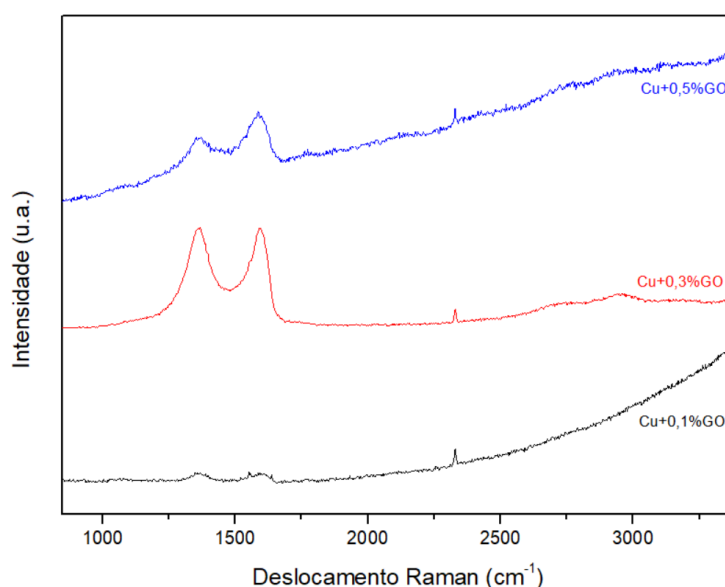


FIG. 4.12 Espectros Raman das misturas de Cu com diferentes teores de GO.

TAB. 4.1 Deslocamentos Raman e intensidade das bandas para as misturas de pós

Compósito	Cu+0,10%p GO	Cu+0,30%p GO	Cu+0,50%p GO
Deslocamento Banda D ( $\text{cm}^{-1}$ )	1368	1368	1372
Intensidade Banda D (u.a.)	645	1297	1821
Deslocamento Banda G ( $\text{cm}^{-1}$ )	1587	1593	1587
Intensidade Banda G (u.a.)	652	1291	2071
Razão $I_D/I_G$	0,99	1,00	0,88

#### 4.4 AVALIAÇÃO DA PRESSÃO DE COMPACTAÇÃO

Na etapa de avaliação da pressão de compactação na fabricação dos compósitos, a mesma massa de mistura de cobre com 0,3% de GO foi compactada com diferentes cargas para avaliação do comportamento da densidade do compactado a verde. A FIG. 4.13 mostra algumas das amostras compactadas nessa etapa com a indicação das cargas utilizadas na compressão, em toneladas-força.

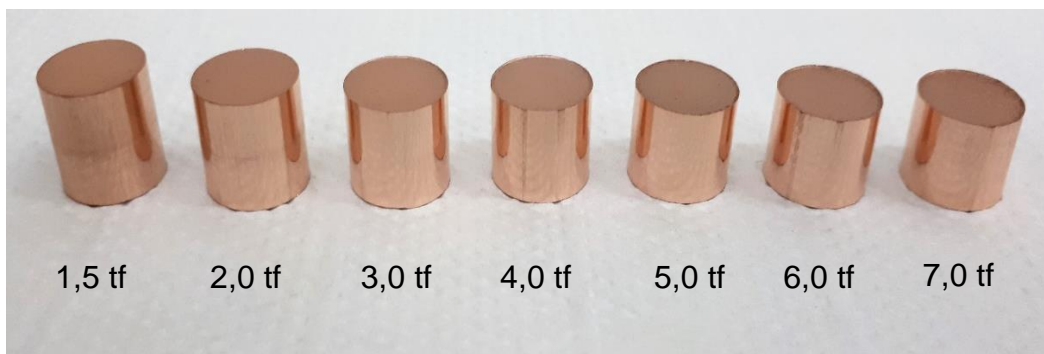


FIG. 4.13 Amostras compactadas a verde em diferentes cargas.

As amostras tiveram seus volumes medidos e foram pesadas para cálculo da densidade a verde. Posteriormente foram sinterizadas na mesma condição de atmosfera, tempo e temperatura do forno. A FIG. 4.14 mostra as amostras após a sinterização.

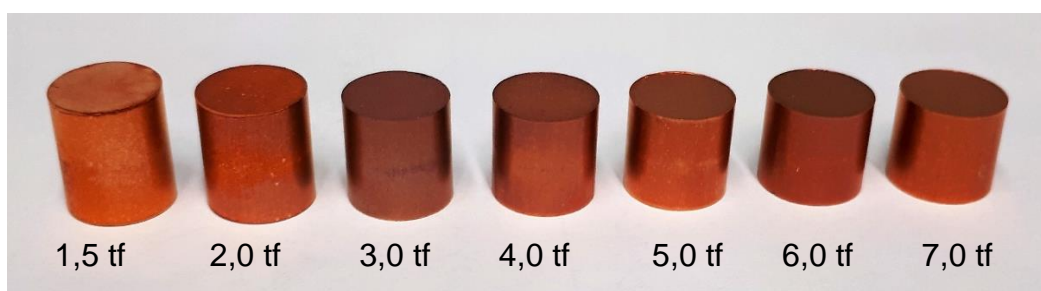


FIG. 4.14 Amostras compactadas em diferentes cargas, após a sinterização.

Houve uma pequena alteração de cor após a sinterização destas amostras, provavelmente causada pela oxidação da superfície. Após tratamento metalográfico feito posteriormente para o ensaio de Microdureza Vickers foi perceptível que a

oxidação ocorreu apenas na camada mais superficial do material e não alterou as propriedades do corpo de prova como um todo.

#### 4.4.1 DENSIDADES RELATIVAS A VERDE E DOS SINTERIZADOS

Na etapa de avaliação da compressibilidade da mistura de cobre e GO foi obtida a curva de compressibilidade mostrada na FIG. 4.15. Neste gráfico estão mostradas as densidades obtidas para o compactado a verde e as densidades após a sinterização das amostras, cujos valores estão na TAB. 4.2.

Partindo das pressões de compactação mais baixas para as mais altas, é possível observar que inicialmente a taxa de densificação é elevada com o aumento da carga de compactação. Neste estágio o significativo aumento da densidade a verde com o aumento da carga de compactação é explicado pelo aumento do rearranjo das partículas com o aumento da pressão (SABOORI et al., 2017).

TAB. 4.2 Valores das densidades relativas dos CPs obtidos.

Pressão de Compactação (MPa)	$\rho_{relativa}$ média do compactado a verde (%)	$\rho_{relativa}$ média das amostras sinterizadas (%)
49	61,30 ± 0,19	65,98 ± 0,38
98	67,35 ± 0,36	71,91 ± 0,62
147	72,27 ± 0,36	77,12 ± 0,49
196	76,35 ± 0,00	79,87 ± 0,00
294	81,67 ± 0,00	84,04 ± 0,00
392	86,61 ± 0,10	88,29 ± 0,11
490	89,38 ± 0,14	90,44 ± 0,17
588	91,56 ± 0,13	91,97 ± 0,24
686	92,15 ± 0,00	92,14 ± 0,00

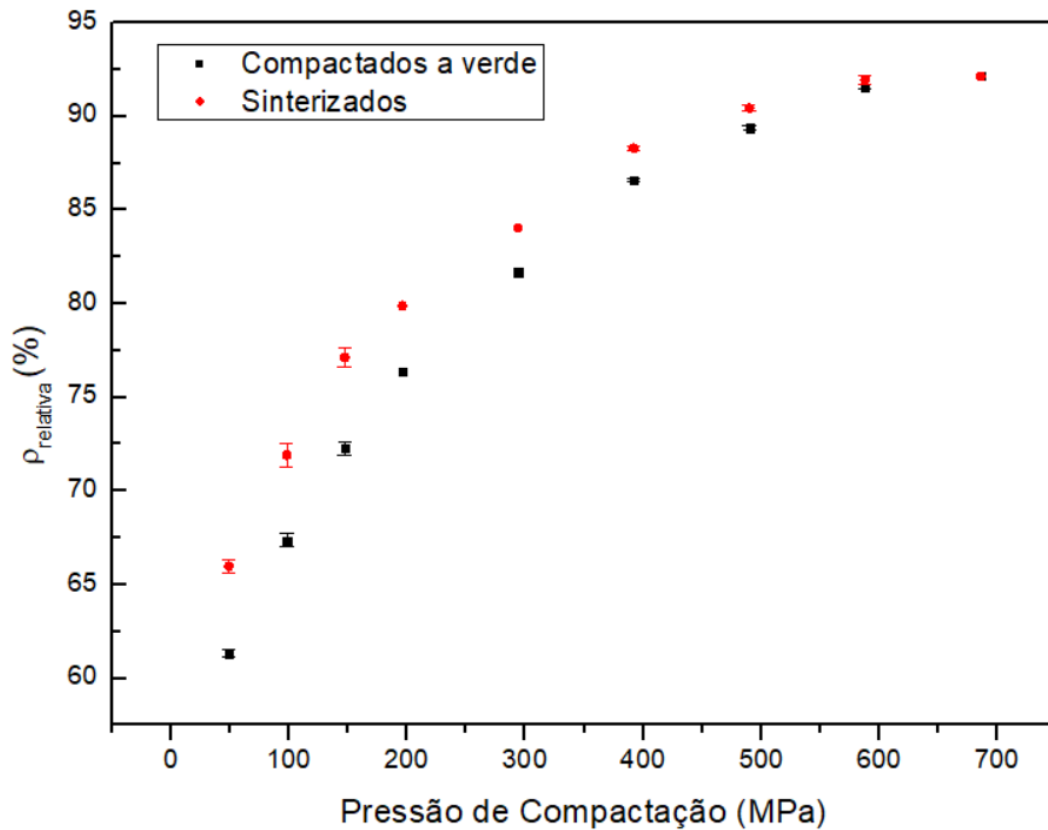


FIG. 4.15 Densidades relativas das amostras a verde e sinterizadas.

Com o contínuo aumento da carga de compactação, a densificação deixa de aumentar significativamente e um comportamento assintótico é observado tanto para a densidade do compactado quanto para a densidade dos corpos de prova após a sinterização.

O comportamento assintótico da densidade do compactado a verde é explicado pelo fato de que, nas pressões mais elevadas, o aumento da carga deixa de induzir um aumento significativo no rearranjo das partículas, e, a partir de certo ponto, a diminuição do volume dos corpos de prova passa a ser principalmente devida à deformação plástica das partículas do metal (SABOORI et al., 2017).

Outro aspecto a ser observado com o aumento da carga de compactação é a diminuição da densificação das amostras sinterizadas em relação às amostras compactadas a verde. Nas pressões mais baixas a sinterização é responsável por um aumento significativo da densidade dos corpos de prova, enquanto que nas pressões mais elevadas pouco acréscimo na densidade é observado após a sinterização.

Esse comportamento é esperado, já que amostras com maior densidade a verde tendem a apresentar menor redução do volume quando sinterizadas, o que se deve a

um menor grau de isolamento dos canais e coalescência dos poros, conforme descrito no item 2.3.3. Apesar da contração menor, amostras compactadas com maiores pressões continuam a apresentar maior densidade quando sinterizadas, devido principalmente à maior densidade do compactado (NADKARNI, 1998).

Os resultados encontrados nesta etapa do trabalho demonstraram que as pressões de compactação de 588 MPa e 686 MPa resultam nas maiores densificações do corpo de prova sinterizado. Nesta primeira etapa, onde foi usada a temperatura de 850 °C num patamar de 1 hora, os melhores foram de 91,97% para 588 MPa e 92,14% para 686 MPa, o que indica, considerando o desvio-padrão, que as duas pressões de compactação resultaram na mesma densificação do sinterizado.

#### 4.4.2 MICRODUREZA VICKERS

Os resultados de Microdureza Vickers para as amostras sinterizadas usadas na construção da curva de compressibilidade estão mostrados na FIG. 4.16, cujos valores estão na TAB. 4.3.

Os valores de Microdureza Vickers demonstraram que o comportamento da propriedade mecânica acompanhou a densificação dos CPs, com as pressões de 588 MPa e 686 MPa resultando nos maiores valores de dureza (47,52 HV<sub>0,3</sub> e 47,17 HV<sub>0,3</sub>, respectivamente), porém estatisticamente semelhantes ao se considerar o desvio padrão das medidas.

TAB. 4.3 Valores de Microdureza Vickers dos CPs sinterizados.

Pressão de Compactação (MPa)	HV <sub>0,3</sub>
98	17,93 ± 0,74
147	25,97 ± 2,25
196	24,40 ± 1,88
294	26,61 ± 1,00
392	41,13 ± 1,23
490	44,84 ± 1,68
588	47,52 ± 0,80
686	47,17 ± 1,26



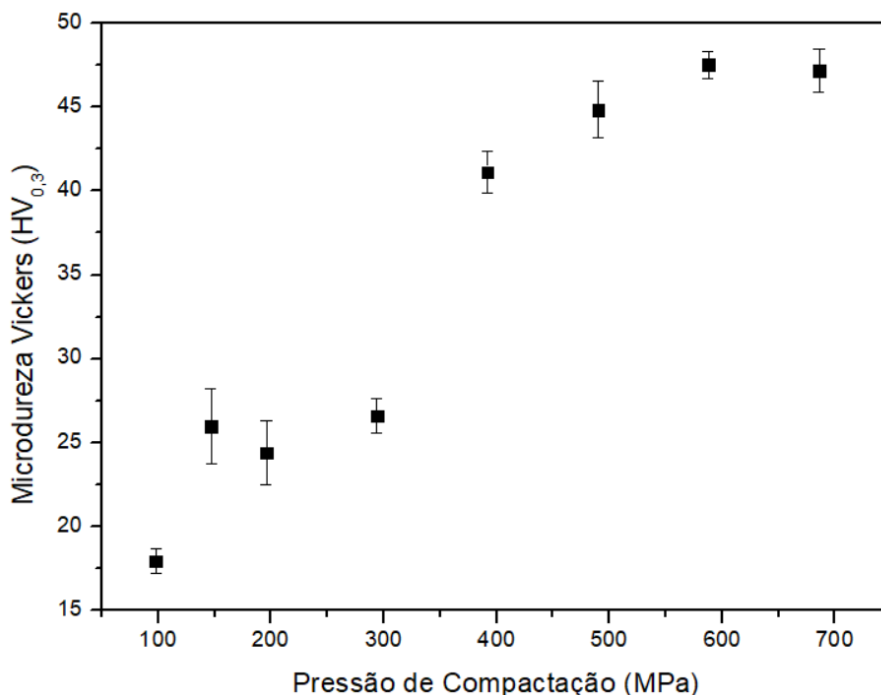


FIG. 4.16 Microdureza Vickers das amostras da curva de compressibilidade

#### 4.4.3 DETERMINAÇÃO DA PRESSÃO DE COMPACTAÇÃO ÓTIMA

Os resultados da curva de compressibilidade, da densificação dos sinterizados e da Microdureza Vickers levaram à conclusão de que as pressões de 588 MPa e 686 MPa oferecem os melhores resultados para fabricação dos compósitos cobre-grafeno.

Inicialmente esperava-se atingir altas densificações na faixa entre 49 MPa e 196 MPa, a partir dos resultados encontrados por Faria (2017), que encontrou densidades relativas de 94,78% para compósitos de cobre com 0,2% de GO usando uma pressão de compactação de 87 MPa, ao mesmo tempo em que usando uma pressão de 265 MPa a autora reportou expansão dos CPs ao serem sinterizados, caracterizando o uso de carga excessiva na compactação.

Os resultados encontrados nesse trabalho, apesar de divergirem do encontrado por Faria (2017), estão coerentes com todo o restante da literatura sobre compósitos de cobre reforçados com grafeno. O comportamento encontrado está coerente também com a literatura sobre metalurgia do pó do cobre puro.

Decidiu-se então continuar trabalhando com as pressões de 588 MPa e 686 MPa na etapa de avaliação da temperatura e do tempo de sinterização.

## 4.5 AVALIAÇÃO DA TEMPERATURA E TEMPO DE SINTERIZAÇÃO

Após a definição das pressões de compactação com melhores resultados, realizou-se o estudo da variação do tempo e temperatura de sinterização com as duas pressões que mostraram melhores resultados na etapa anterior. Decidiu-se utilizar também a pressão de 490 MPa em algumas etapas do trabalho, para verificar se esta pressão menor realmente não oferece melhores resultados de densificação e propriedades mecânicas que as pressões de 588 MPa e 686 MPa.

A FIG. 4.17 mostra alguns corpos de prova obtidos após a sinterização nas diferentes temperaturas e tempos utilizados nessa etapa do trabalho, usando a pressão de 686 MPa.

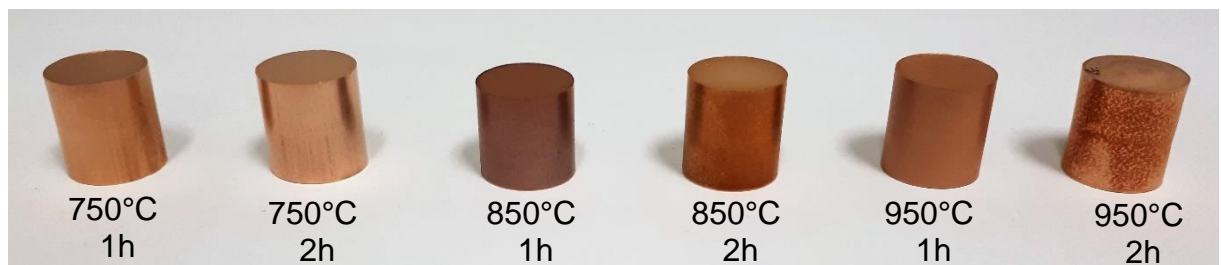


FIG. 4.17 Corpos de prova obtidos após prensagem a 686 MPa e sinterização em diferentes condições.

### 4.5.1 DENSIDADES RELATIVAS A VERDE E DOS SINTERIZADOS

Os resultados para as densidades relativas dos compósitos sinterizados encontrados para os diferentes tempos e temperaturas de sinterização, incluídos os parâmetros utilizados na etapa anterior (850°C por 1 hora) estão mostrados na TAB. 4.4 e na FIG. 4.18.

TAB. 4.4 Densidades relativas dos CPs sinterizados em diferentes temperaturas e tempos de sinterização.

		Densidade Relativa (%)		
Pressão (MPa)		490	588	686
Compactado a verde		89,58 ± 0,16	91,51 ± 0,32	92,15 ± 0,28
700 °C	2 h	-	92,54 ± 0,00	93,84 ± 0,10
	1 h	91,33 ± 0,21	91,25 ± 0,33	92,37 ± 0,37
750 °C	2 h	91,50 ± 0,00	93,10 ± 0,35	93,96 ± 0,38
	3 h	-	91,72 ± 0,00	90,84 ± 0,01
850 °C	1 h	90,44 ± 0,17	91,97 ± 0,24	92,14 ± 0,00
	2 h	-	92,34 ± 0,43	90,87 ± 0,43
950 °C	1 h	-	90,54 ± 0,31	91,12 ± 0,21
	2 h	84,85 ± 0,10	84,80 ± 0,58	85,18 ± 0,77

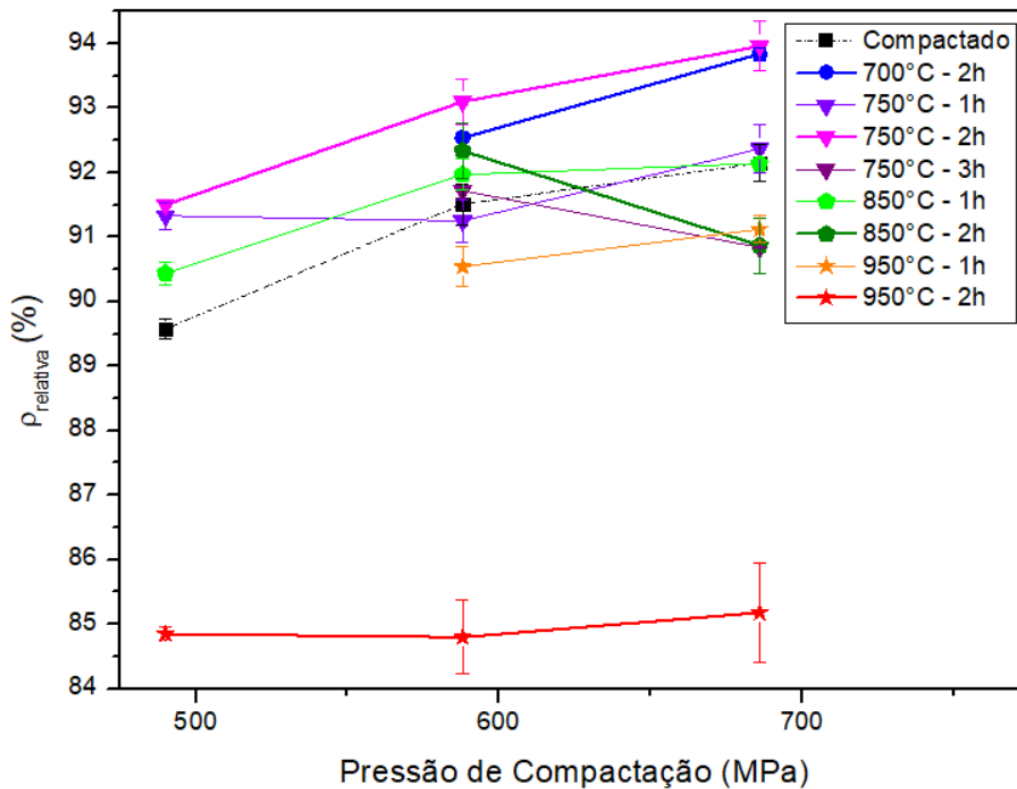


FIG. 4.18 Densidades relativas das amostras sinterizadas em diferentes temperaturas e tempo de patamar de temperatura no forno.

Analisando os resultados obtidos, percebe-se que as maiores densificações foram para as menores temperaturas testadas (750 °C e 700°C) mantidas pelo tempo de 2 h.

Inicialmente iriam ser testadas apenas as temperaturas de sinterização de 750°C, 850°C e 950°C. Porém, com os primeiros resultados mostrando o melhor resultado da temperatura de 750°C, resolveu-se realizar também sinterizações na temperatura de 700°C, que resultou em densificações próximas às obtidas com 750°C, porém ligeiramente inferiores.

O melhor resultado foi então para o processo a 750°C por 2 h. A manutenção da temperatura de 750°C por um período mais longo, de 3h, não resultou em melhores resultados para a densificação do material.

Ao analisar os resultados obtidos com temperaturas maiores (850°C e 950°C), observou-se uma tendência de diminuição da densificação com o aumento da temperatura, principalmente quando o tempo de sinterização foi de 2 h.

Para os corpos de prova sinterizados a 950°C por 2 h houve uma visível expansão irregular dos corpos de prova, com o aparecimento de bolhas e deformações na superfície da forma cilíndrica das amostras. Isto aconteceu para todas as pressões de compactação utilizadas nesta etapa, principalmente para a pressão de 686 MPa. A FIG. 4.19 mostra algumas das amostras duplicatas comprimidas a 686 MPa após a sinterização por 950°C por 2 horas, em todas elas o formato cilíndrico sofreu alterações em sua superfície, perceptível principalmente pelo toque.



FIG. 4.19 Amostras compactadas a 686 MPa e sinterizadas a 950 °C por 2 h com alteração das dimensões e do formato cilíndrico.

Este fato ocorre devido à expansão de gases retidos no interior de poros fechados no interior do corpo de prova. A aplicação de elevadas pressões de compactação,

principalmente na região assintótica da curva de compressibilidade, favorece essa expansão do CP pois na etapa de compressão a aplicação de pressão elevada pode levar à deformação plástica dos grãos do metal dúctil, gerando poros internos que aprisionam gases em seu interior (SABOORI et al., 2017).

A expansão das dimensões do CP ocorreu também para as sinterizações realizadas a 950°C por 1 h, e 850°C por 2 h (com menos alterações no formato cilíndrico comparados à sinterização a 950°C por 2 h).

Os resultados mostram então que temperaturas e tempos de sinterização mais elevados, além da aplicação de elevadas pressões, também favorecem a expansão dos gases aprisionados dentro de poros fechados retidos no interior do CP.

Analisando apenas as pressões de 686 MPa e 588 MPa, as sinterizações realizadas com 750°C e 850°C por 1 hora resultaram em CPs com pouca alteração de dimensões quando comparados aos compactados a verde. Essas sinterizações resultaram em densificação estatisticamente equivalente aos compactados a verde.

Para as sinterizações a 750°C e 850°C por 1 hora, a pressão de compactação menor (490 MPa) resultou em maior redução do sinterizado em relação ao compactado a verde, porém a densidade relativa para estes casos ainda permaneceu menor em relação à maior pressão de compactação (686 MPa), devido à maior densidade do compactado à verde na pressão maior.

#### 4.5.2 MICRODUREZA VICKERS

Foram realizados ensaios de Microdureza Vickers para verificar o comportamento da resistência mecânica do compósito para as diferentes condições de sinterização avaliadas. Estes resultados estão expostos na TAB. 4.5 e representados graficamente na FIG. 4.20.

O comportamento da Microdureza Vickers foi coerente com as densificações obtidas em cada condição de sinterização, sendo que a sinterização em 750 °C por 2 h resultou nos maiores valores de dureza.

Contudo, através das médias e desvios-padrões obtidos nas diferentes medidas, pode-se perceber que as diferenças entre os valores de dureza são ainda menores do que as diferenças entre as densidades das amostras fabricadas em diferentes

tempos e temperaturas de sinterização. Pode-se observar pela FIG. 4.20 bastante sobreposição entre as barras de desvio das diferentes amostras.

TAB. 4.5 Microdureza Vickers dos CP's do compósito Cu+0,3%trGO fabricados com diferentes temperaturas e tempos de sinterização.

		Microdureza Vickers (HV <sub>0,3</sub> )		
Pressão (MPa)		490	588	686
700 °C	2 h	-	45,65 ± 1,90	48,44 ± 1,16
	1 h	46,51 ± 1,77	46,95 ± 1,67	47,99 ± 1,70
750 °C	2 h	47,43 ± 1,51	48,93 ± 1,84	49,65 ± 1,96
	3 h	-	44,44 ± 1,18	45,61 ± 1,46
850 °C	1 h	44,84 ± 1,68	47,52 ± 0,80	47,17 ± 1,26
	2 h	-	44,41 ± 1,06	44,97 ± 1,84
950 °C	1 h	-	37,53 ± 5,47	33,79 ± 3,58
	2 h	34,80 ± 2,87	30,94 ± 3,02	28,21 ± 1,84

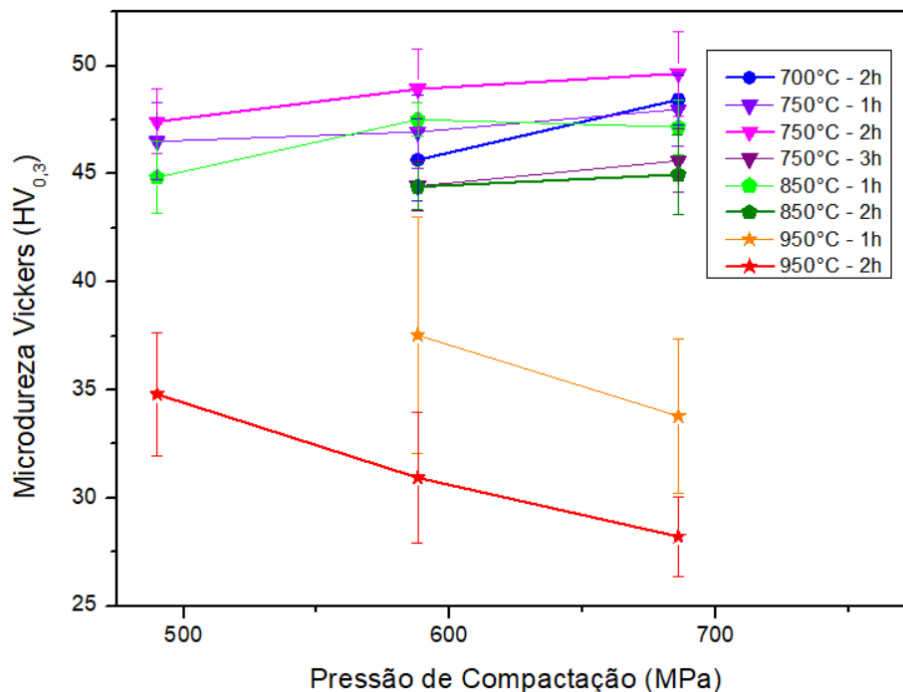


FIG. 4.20 Microdureza Vickers dos CP's do compósito Cu+0,3%trGO fabricados com diferentes parâmetros na etapa de sinterização

As amostras sinterizadas em que ocorreram expansão das amostras, com formação significativa de bolhas nas superfícies das mesmas, apresentaram maiores desvios nas medidas de microdureza realizadas. Isto ocorreu devido à heterogeneidade da densificação ocorrida no corpo de prova acarretando em grande variação dos valores de dureza obtidos entre uma face e outra do mesmo corpo de prova, por exemplo.

#### 4.5.3 DETERMINAÇÃO DE MELHOR TEMPERATURA/TEMPO DE SINTERIZAÇÃO.

Conclui-se então que a sinterização a 750°C por 2 horas é a que forneceu melhor densificação entre as condições testadas (93,96%), assim como maior resistência mecânica. A temperatura de 700 °C mantida pelo mesmo período também resultou em altos valores de densificação (93,84%) e dureza, com desempenho estatisticamente semelhante.

Essas temperaturas relativamente mais baixas fazem com que a difusão dos átomos durante a sinterização aconteça de forma mais lenta, possibilitando que a sinterização aconteça de forma que os poros internos sejam fechados antes de as partes mais externas do corpo de prova se fecharem, diminuindo a retenção de gases expansíveis no interior do CP, e resultando em diminuição das suas dimensões. Ao mesmo tempo que a manutenção da temperatura por 2 h permite que o processo ocorra por tempo suficiente para alteração significativa da densidade em relação ao compactado a verde.

Baseado nos maiores valores médios de microdureza e densidade obtidos, determinou-se a condição de sinterização com 750 °C por 2 horas como sendo a condição otimizada para fabricação do compósito de cobre e óxido de grafeno.

## 4.6 AVALIAÇÃO DO TEOR DE GRAFENO E ATMOSFERA DO FORNO

Realizada a otimização dos parâmetros de fabricação do compósito cobre-grafeno, determinou-se a melhor pressão de compactação como sendo 686 MPa, a melhor condição de sinterização como sendo a temperatura de 750°C mantida por 2 h.

A etapa seguinte do trabalho consistiu em utilizar os parâmetros otimizados para realizar uma sinterização em peças com diferentes teores de GO e com tratamento prévio das peças compactadas a verde usando atmosfera redutora de H<sub>2</sub>. A seguir estão apresentados os resultados referentes a essa etapa.

### 4.6.1 DENSIFICAÇÃO

A TAB. 4.6 mostra os resultados obtidos para as densidades relativas médias e os desvios padrões obtidos para os compósitos fabricados sob atmosfera de H<sub>2</sub>, com diferentes teores de grafeno.

TAB. 4.6 Densidades relativas obtidas para diferentes teores de grafeno no compósito, na sinterização usando atmosfera de hidrogênio.

Teor de trGO (%)	Densidade Relativa (%)	
	Compactado	Sinterizado
0,0	92,64 ± 0,19	94,75 ± 0,16
0,1	92,51 ± 0,54	95,48 ± 0,37
0,3	92,47 ± 0,76	94,77 ± 0,51
0,5	92,54 ± 0,20	93,70 ± 0,05

Os valores da TAB. 4.6 estão mostrados na FIG. 4.21 para melhor visualização dos resultados.



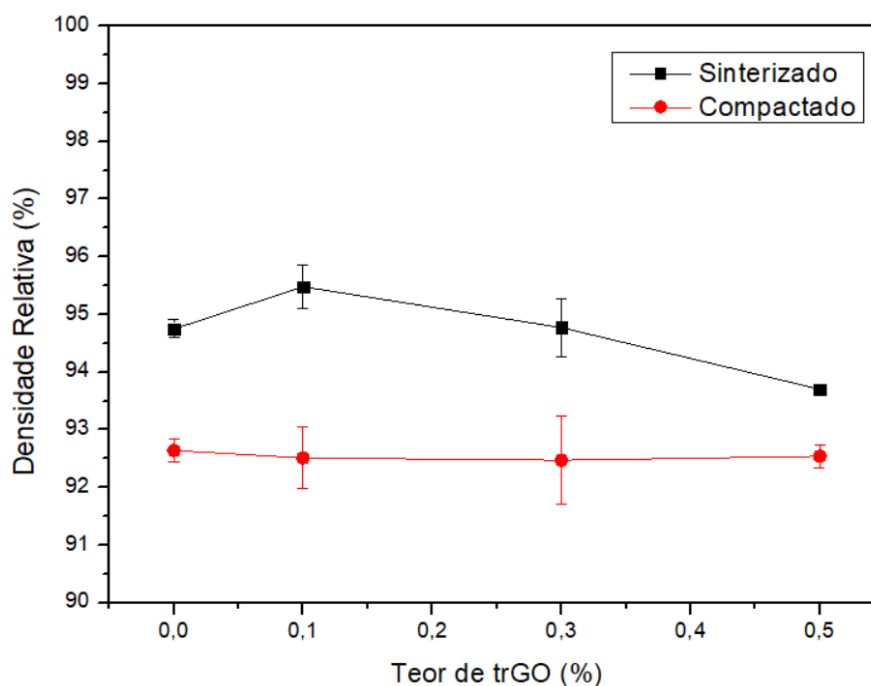


FIG. 4.21 Densidades relativas das peças compactadas a verde e sinterizadas com tratamento em atmosfera de H<sub>2</sub>.

Assim como nos resultados das etapas anteriores do trabalho, percebe-se que já é bem elevada a densificação obtida para as peças a verde compactadas usando a pressão de 686 MPa, obtendo-se valores de densificação acima de 90% para todos os teores de GO utilizados. Isto se dá devido a matriz de cobre ser de um material macio e o pó de cobre utilizado ser formado por partículas pequenas com uma grande variação nos diâmetros médios, como mencionado na caracterização do pó de cobre mostrada em 4.1.1.

Em relação à densidade das amostras sinterizadas, os resultados são coerentes com a literatura, em que para menores valores de trGO presentes nas amostras, ocorre um aumento da densificação em relação ao cobre puro e com o aumento do teor de reforço, essa densificação do sinterizado volta a diminuir (FARIA, 2017). Segundo Ayyappadas (2017) a diminuição da densificação com o aumento do teor de GO está relacionada ao estabelecimento de barreiras à difusão do cobre durante a sinterização.

Outra análise importante dos resultados obtidos nesta etapa foi a comparação da densificação para a amostra sinterizada com 0,3%p de GO ( $94,77 \pm 0,51$ ) com a densificação obtida anteriormente das amostras com mesmo teor de GO fabricadas

com mesmos parâmetros de compactação e sinterização, porém sem utilização de atmosfera de H<sub>2</sub> (93,96 ± 0,38). A densificação obtida após tratamento com atmosfera de H<sub>2</sub> foi então levemente superior ao processo realizado anteriormente, porém, considerando os desvios padrões das medidas realizadas, ambas as condições resultaram em densificações estatisticamente semelhantes, como pode ser melhor visualizado na FIG. 4.22.

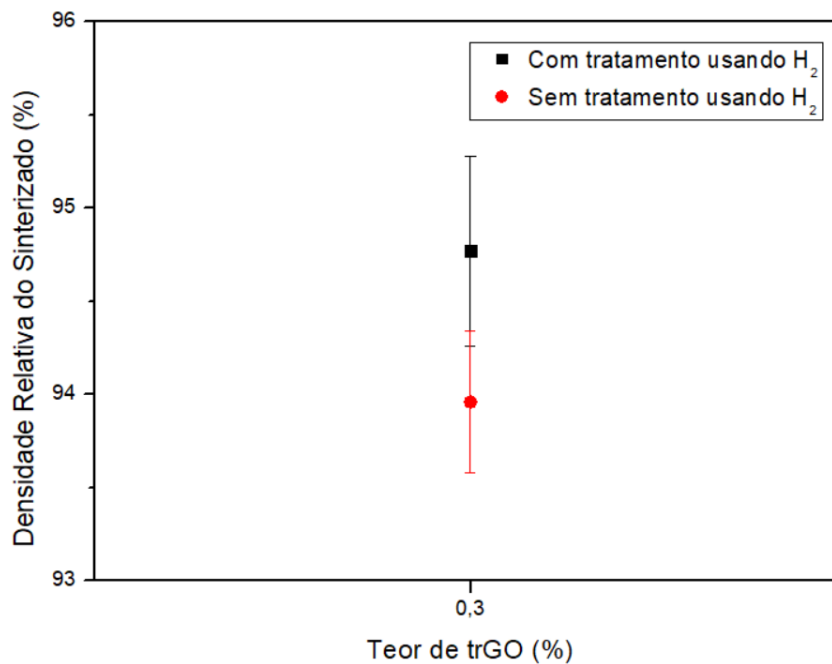


FIG. 4.22 Comparação dos resultados para densificação do sinterizado para as amostras com 0,3%<sub>p</sub> trGO com e sem tratamento em atmosfera de H<sub>2</sub>.

Como explicado na revisão da literatura, a expectativa era de que a atmosfera de H<sub>2</sub> no forno de sinterização contribuisse para uma redução mais acentuada do GO em trGO e que essa remoção dos grupos funcionais oxigenados levasse a uma diminuição maior da porosidade retida no compósito. Esse aumento de densificação foi observado, porém não foi tão significativo.

Esperava-se obter densificações acima de 98% após otimização dos parâmetros de compactação, sinterização e utilização de atmosfera de H<sub>2</sub>. Porém os resultados ficaram aquém do esperado.

Os resultados de densidade relativa do sinterizado foram superiores aos encontrados por Faria (2017) e Ayyappadas et al. (2017), que realizaram compactação uniaxial a frio e sinterização em forno resistivo convencional. Mas

ficaram abaixo dos resultados obtidos por outros autores como Varol et al. (2017), Chu et al. (2014) e Chen et al. (2016) que realizaram a compactação e sinterização simultaneamente, num processo de compressão a quente.

Os resultados obtidos neste trabalho e a comparação com os resultados de autores que utilizam outras técnicas de fabricação indicam que, para obter densificações quase totais para o compósito cobre-grafeno, seria realmente necessário o uso de outras técnicas de fabricação durante a etapa de compactação e sinterização.

#### 4.6.2 MICRODUREZA VICKERS

Os resultados de Microdureza Vickers para os diferentes teores de GO estão mostrados na TAB. 4.7 e FIG. 4.23.

Percebe-se que a dureza aumentou significativamente para a amostra com 0,1% de trGO em relação ao cobre puro. Porém, a partir deste valor, diminui com o aumento do teor de trGO, de forma que a amostra com 0,1%p teve uma microdureza 15% maior do que a amostra de cobre puro, já a amostra com 0,3% teve um aumento menor, de 9%. Enquanto isso a amostra com maior teor de trGO (0,5%) teve um valor obtido para a microdureza estatisticamente equivalente ao da amostra de cobre puro.

TAB. 4.7 Microdureza Vickers dos CPs produzidos com diferentes teores de trGO sob atmosfera de H<sub>2</sub>.

Teor de trGO (%)	Microdureza Vickers (HV <sub>0,3</sub> )
0,0	48,14 ± 1,84
0,1	55,60 ± 1,72
0,3	52,68 ± 0,99
0,5	49,50 ± 1,36

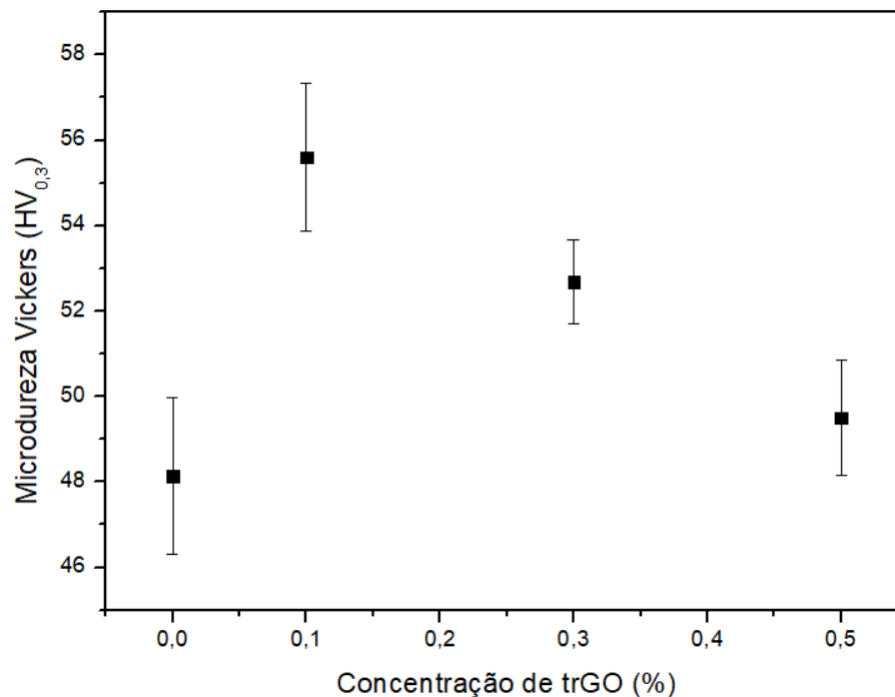


FIG. 4.23 Microdureza Vickers dos CPs produzidos com diferentes teores de trGO sob atmosfera de H<sub>2</sub>.

É possível afirmar que os aumentos da microdureza estão diretamente ligados à adição de grafeno no compósito, visto que os compósitos com 0,1% e 0,3% de trGO apresentaram aumentos na microdureza Vickers muito mais expressivos do que a diferença da densidade entre estas amostras e o cobre puro. Isso indica que o aumento dessa propriedade mecânica não esteve relacionado à densificação do material e sim aos diferentes teores de trGO.

Segundo Ayyappadas et al. (2017) o reforço por dispersão é o principal mecanismo responsável pelo aumento da dureza para esse tipo de compósito e uma forte ligação mecânica entre as partículas de cobre e as folhas do grafeno são essenciais para este aumento.

A respeito do comportamento decrescente da dureza obtida após um determinado teor de GO adicionado no cobre, o resultado foi semelhante ao observado por outros autores como Dutkiewics et al. (2015), Yue et al. (2017) e Gao et al. (2016). Todos esses autores apontaram a não homogeneidade e aglomeração das folhas do reforço como a causa da diminuição da dureza com o aumento do teor de grafeno. O que leva ao questionamento das conclusões tiradas anteriormente na caracterização das misturas por MEV mostrada em 4.3.1.

Durante as análises com MEV das misturas de pós obtidas com diferentes teores de GO, não foi determinada, a princípio, a presença de grandes aglomerados de folhas de grafeno. Esta conclusão foi tirada baseada na hipótese de que aglomerações de grafeno se mostrariam nas micrografias das misturas de pós como enormes conjuntos de folhas de GO.

Porém, pode ser que apenas a quantidade observada de folhas de GO soltas entre as partículas de cobre já possa ser responsável por aglomerações após o pó ser compactado e sinterizado.

Provavelmente essas folhas de grafeno soltas entre as partículas de cobre tenham se aglomerado durante as etapas seguintes de fabricação do compósito. Essa aglomeração não deve ter ocorrido para o teor de 0,1%p de GO, em que já nas misturas de pós as folhas de grafeno presentes estavam envolvendo de forma mais intrincada as partículas de cobre e aparecendo de forma mais discreta nos vazios entre elas.

Seria uma conclusão similar ao resultado discutido por Gao et al. (2016) em seu trabalho, onde inicialmente os autores afirmam não terem encontrados agregações óbvias a partir dos resultados de MEV, mas posteriormente ao realizar análises com Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e discutir os resultados para a dureza do material, determinam que existe aglomeração de grafeno entre os grãos de cobre nos corpos de prova dos compósitos fabricados.

Apesar da diminuição para as concentrações mais altas de trGO, o resultado para o compósito com 0,1%p de trGO foi bastante significativo, com um aumento de 15% na dureza usando uma quantidade muito baixa de GO. Para a mesma concentração de GO, Gao et al. (2016) consegue um aumento de 11% em relação a amostra de cobre puro.

Com relação ao efeito do uso da atmosfera de H<sub>2</sub>, a maior microdureza obtida até o momento, das amostras com 0,3%p de trGO compactadas a 686 MPa e sinterizadas a 750°C por 2 h sem atmosfera de H<sub>2</sub>, havia sido de  $49,65 \pm 1,96$ . As amostras com mesmo teor de trGO e mesmos parâmetros, porém sinterizadas sob atmosfera de H<sub>2</sub>, resultaram numa média de microdureza maior ( $52,68 \pm 0,99$ ). Para melhor visualização, na FIG. 4.24 são mostrados ambos valores médios e seus respectivos desvios, referentes à microdureza Vickers das amostras com e sem tratamento sob H<sub>2</sub>.

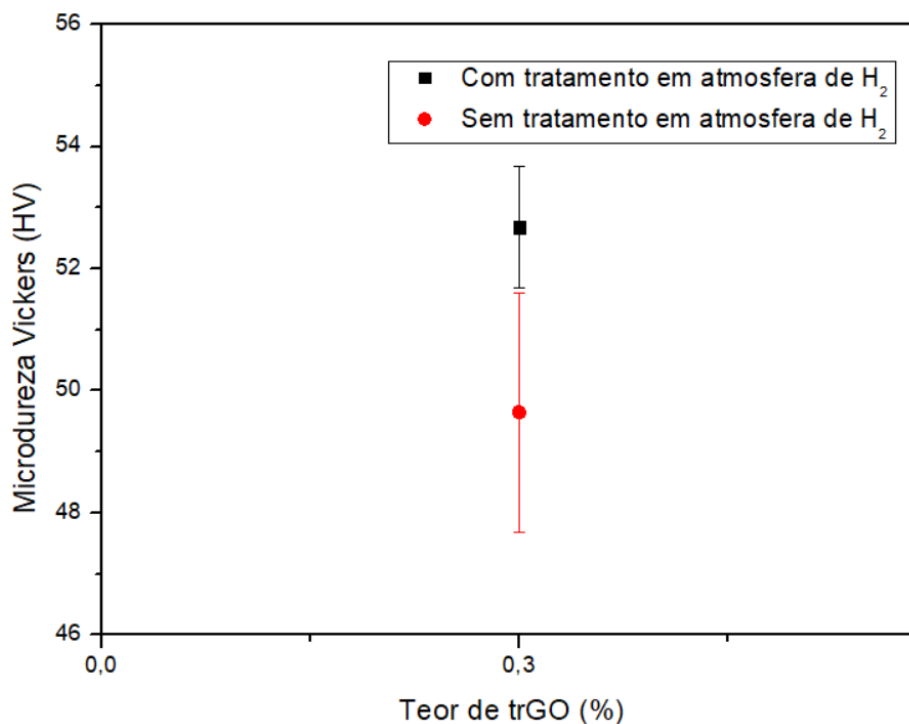


FIG. 4.24 Comparação dos resultados de microdureza para as amostras com 0,3%<sub>p</sub> de trGO com e sem tratamento em atmosfera de H<sub>2</sub>.

O maior valor de microdureza obtido para as peças sinterizadas com tratamento em atmosfera de H<sub>2</sub> é uma evidência de que a atmosfera de H<sub>2</sub> contribuiu para uma maior conversão do GO em trGO, que, com menos grupos funcionais oxigenados e menores defeitos na estrutura de carbono, apresenta melhores propriedades mecânicas (JIANG et al., 2016; ZHANG e ZHAN, 2016).

O impacto do tratamento com atmosfera de H<sub>2</sub> gerou uma diferença na microdureza maior do que as diferenças obtidas para todas as outras propriedades avaliadas (como densificação e resistência à compressão). Este comportamento pode ser um indício de que a redução devido à utilização da atmosfera de H<sub>2</sub> tenha ocorrido de forma mais acentuada na região mais próxima da superfície das peças, onde o ensaio de microdureza é realizado.

#### 4.6.3 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

As amostras sinterizadas com diferentes teores de GO também tiveram suas propriedades mecânicas avaliadas por ensaios de compressão. A FIG. 4.25 mostra as amostras com diferentes teores de trGO antes e após o ensaio de compressão.

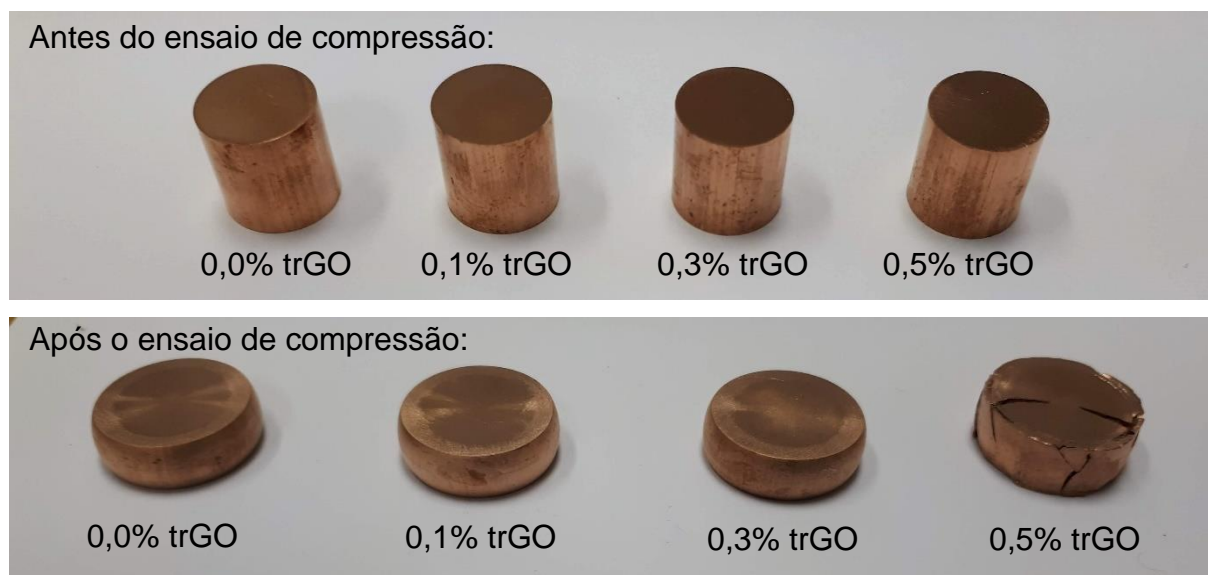


FIG. 4.25 CPs com diferentes teores de trGO antes e após ensaio de compressão.

Os resultados desses ensaios para os diferentes CPs estão mostrados na FIG. 4.26. Foram escolhidas as deformações de 5%, 40% e 60% para avaliação da resistência à compressão dos corpos de prova fabricados, a TAB. 4.8 resume estes valores para cada CP.

TAB. 4.8 Valores de resistência à compressão dos compósitos fabricados com parâmetros otimizados e com tratamento em atmosfera de H<sub>2</sub>.

Composição	Resistência a Compressão (MPa)		
	5% de Deformação	40% de Deformação	60% de Deformação
Cu+0,0% trGO	89 ± 3	473 ± 5	791 ± 8
Cu+0,1% trGO	111 ± 2	562 ± 5	943 ± 8
Cu+0,3% trGO	103 ± 3	526 ± 8	891 ± 13
Cu+0,5% trGO	105 ± 5	454 ± 10	-

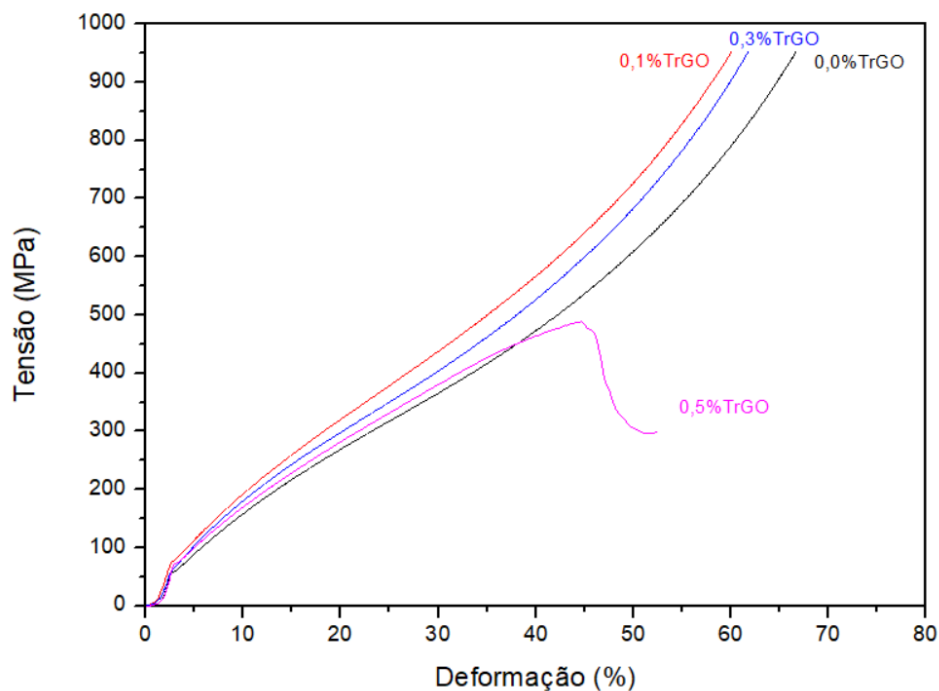


FIG. 4.26 Curvas tensão vs deformação do cobre puro e compósitos fabricados com parâmetros otimizados e com tratamento em atmosfera de H<sub>2</sub>.

Os resultados para a resistência à compressão dos compósitos com diferentes teores de GO tiveram comportamento parecido com o encontrado para os valores da microdureza Vickers do material, sendo que o compósito com 0,1% de trGO apresentou aumento significativo da propriedade mecânica em relação ao cobre puro e para maiores concentrações de trGO o efeito do fortalecimento mecânico diminui. As possíveis razões para este comportamento da resistência a compressão são as mesmas discutidas anteriormente para o comportamento da microdureza.

Levando em consideração a resistência à compressão para 40% de deformação, a amostra com 0,1%p de trGO apresentou uma resistência mecânica 19% maior do que o cobre puro. O que é uma clara demonstração do potencial do trGO como reforço, já que a diferença de densificação entre estas amostras foi bem menor do que o incremento gerado na propriedade mecânica.

Para a amostra de 0,5% de trGO observa-se por meio da FIGs. 4.24 e 4.25 um processo de fratura frágil, ocorrendo a diminuição da resistência à compressão e fratura do corpo de prova antes de 60% de deformação ser alcançado. Isso pode ser associado a presença das prováveis plaquetas de cobre oxidado entre os grãos de



cobre, as quais são materiais cerâmicos, de comportamento frágil, resultando na fragilização do compósito.

Esses resultados alcançados para resistência à compressão foram melhores do que aqueles encontrados por Ponraj et al. (2017), que conseguiram um aumento de 9% na resistência à compressão em relação ao cobre puro para compósitos com 0,2%p de nanoplaquetas de grafeno.

O aumento na resistência à compressão também foi maior do que o encontrado por Faria (2017), que fabricou os corpos de prova com o mesmo procedimento de compactação e sinterização realizados nesse trabalho, mas não realizou otimização dos parâmetros e não utilizou atmosfera de H<sub>2</sub>. Faria (2017) conseguiu um aumento de 16% na resistência a compressão para 40% de deformação do CP com 0,2%p de trGO, enquanto no presente trabalho foi alcançado um aumento percentual maior (19%) para uma quantidade de trGO menor (0,1%p). Esse aumento certamente foi alcançado com base na otimização dos parâmetros de compactação e sinterização realizada nas fases iniciais desta pesquisa.

Por outro lado, Jiang et al. (2016) consegue um aumento muito maior (de 73%) na resistência à compressão em relação ao cobre puro usando 0,3% de rGO como reforço. No trabalho de Jiang et al. (2016), os autores realizam a mistura do GO com um pó de cobre tratado com polímero PVP para aumentar a adesão dos componentes, além disso os autores também utilizam uma atmosfera de H<sub>2</sub> para fazer a redução do GO presente na mistura de pós, antes da compactação. Outra mudança no procedimento experimental do trabalho de Jiang et al. (2016) é que esses autores utilizam a técnica de SPS para sinterização. Alguma(s) desta(s) mudança(s) no procedimento experimental deve(m) ser responsável(is) pelo maior aumento na resistência à compressão.

Para avaliação do efeito da etapa de utilização da atmosfera de H<sub>2</sub> aplicada às peças compactadas a verde, foi realizado também ensaio de compressão das amostras fabricadas anteriormente com mesma pressão, temperatura e tempo de sinterização, mas sem a utilização da atmosfera de H<sub>2</sub>. O resultado do ensaio de compressão para esta amostra está mostrado na FIG. 4.27, juntamente com a curva tensão vs deformação para a amostra com 0,3% de trGO, que já havia sido mostrada na FIG. 4.26. A TAB. 4.9 resume os valores de resistência à compressão encontrados para a amostra sem tratamento em atmosfera de H<sub>2</sub>.

TAB. 4.9 Valores de resistência à compressão do compósito fabricado com parâmetros otimizados com e sem tratamento em atmosfera de H<sub>2</sub>.

Composição	Resistência à compressão (MPa)		
	5% de deformação	40% de deformação	60% de deformação
Cu+0,3%trGO Sinterização sem H <sub>2</sub>	96 ± 6	515 ± 3	857 ± 3
Cu+0,3%trGO Sinterização com H <sub>2</sub>	103 ± 3	526 ± 8	891 ± 13

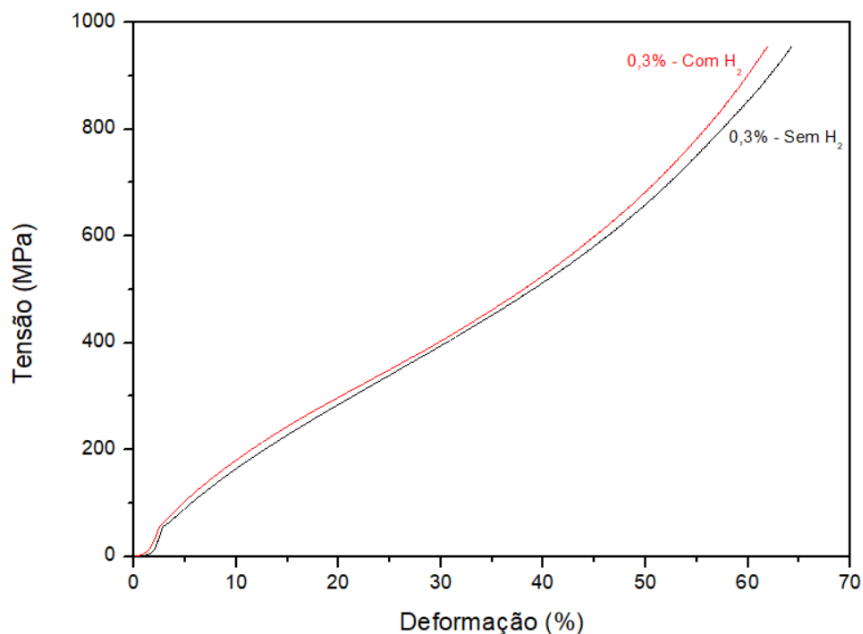


FIG. 4.27 Curvas tensão vs deformação dos compósitos com 0,3%p de fabricados com e sem tratamento em atmosfera de H<sub>2</sub>.

Ao comparar os valores das duas amostras, percebe-se que a fabricação dos corpos de prova usando atmosfera de H<sub>2</sub> resultou num sutil aumento da resistência à compressão, em relação às amostras obtidas sem tratamento com hidrogênio.

Sendo que o aumento da resistência à compressão foi mais significativo para os maiores níveis de deformação, próximo a 60% por exemplo. Por outro lado, a fabricação com e sem atmosfera de H<sub>2</sub> resultaram em resultados de resistência à compressão estatisticamente equivalentes para menores níveis de deformação dos CPs, como 5% e 40%.

#### 4.6.4 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

A TAB. 4.10 mostra os valores de condutividade elétrica obtidos através da técnica de 4 pontas para os compósitos obtidos com diferentes teores de grafeno sob atmosfera de H<sub>2</sub>. O corpo de prova fabricado apenas com o cobre puro resultou numa condutividade de 24,75 %IACS, o que foi considerado extremamente abaixo do esperado para esta amostra. A condutividade manteve-se próximo a esse valor para todas as amostras analisadas, resultando em todos os valores de condutividade estando muito abaixo do esperado.

TAB. 4.10 Condutividades elétricas obtidas para diferentes teores de grafeno no compósito, na sinterização usando atmosfera de hidrogênio.

Teor de trGO (%)	Condutividade Elétrica	
	(% IACS)	Relativo à amostra de Cu puro
0,0	24,75 ± 1,53	100,0 ± 6,2%
0,1	24,98 ± 1,92	100,9 ± 7,7%
0,3	24,34 ± 1,87	98,3 ± 7,6%
0,5	20,74 ± 1,19	83,8 ± 4,8%

A primeira possibilidade cogitada para explicar estes valores foi algum erro no cálculo dos fatores utilizados na EQ. 3.7, já que esses fatores alteram enormemente o resultado da resistividade resultante. Foi então verificado que o cálculo foi realizado exatamente da forma como indicada na literatura a respeito e os valores calculados para os fatores de correção pela EQ. 3.7 são iguais aos valores desses fatores de correção tabelados por Smits (1958) e Giroto (2002).

Como não foi encontrado nenhum erro no cálculo realizado, a segunda possibilidade é de que os valores de diâmetro e espessura das amostras cilíndricas fabricadas aumentem o erro causado na consideração de que os fatores F<sub>1</sub> e F<sub>2</sub> sejam independentes, como mostrado na seção 3.2.7.6. Como explicado anteriormente, a amostra idealizada para o método de 4 pontas teria um diâmetro semi-infinito e conseqüentemente área semi-infinita e ao mesmo tempo uma espessura infinitesimal.

Os corpos de prova fabricados neste trabalho, pelo contrário, tinham uma espessura maior do que o próprio diâmetro do cilindro, o que provavelmente aumentariam os erros mencionados por Schroder (2006) gerados ao se considerar que os fatores de correção de diâmetro e espessura fossem independentes.

Para verificar esta possibilidade, deveriam ser refeitas as medidas de condutividade em amostras de compósito com maiores diâmetros e menores espessuras e serem avaliados os valores obtidos e comparados com os obtidos nesse trabalho.

Uma terceira possibilidade de erros experimentais que explicassem os valores tão baixos obtidos seriam problemas com os contatos eletrônicos dos eletrodos com os CPs e outras resistências de contato no aparato experimental utilizado.

De qualquer forma, os valores obtidos em (%IACS) mostrados na TAB. 4.10 podem ser utilizados para averiguar de forma comparativa o comportamento da resistividade/condutividade dos compósitos com a variação do teor de GO. Para isso, os valores obtidos em %IACS foram normalizados em relação à amostra de cobre puro e estão também mostrados na TAB. 4.10. Para melhor visualização, esses valores estão dispostos na FIG. 4.28.

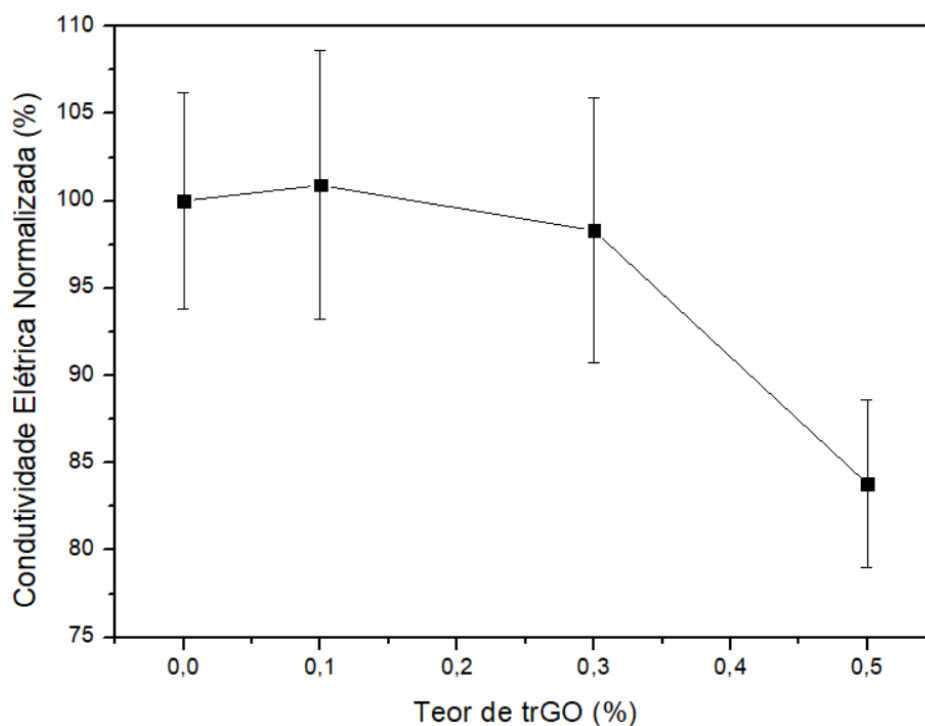


FIG. 4.28 Resultados de condutividade elétrica normalizados.

É possível observar que a adição de 0,1%p e 0,3%p de trGO não alteraram significativamente a condutividade elétrica das amostras em relação ao cobre puro. Já para a amostra com 0,5%p de TrGO ocorreu uma queda de 16,2% em relação ao cobre puro. Esse comportamento é similar ao encontrado por Faria (2017), em que as amostras fabricadas com 0,2%p não alteravam a condutividade do cobre, a amostra com 0,4%p alterava minimamente (4% inferior) e a amostra com 0,6%p apresentava uma queda de 19% na condutividade.

O comportamento da condutividade é o mesmo que o observado para os valores de densidade das peças sinterizadas, de forma coerente com o observado por Ayyappadas et al. (2017) e Faria (2017), em que a queda na condutividade acompanhou a diminuição na densificação das amostras. Esses autores explicaram que a menor fração de poros presentes diminui os centros de espalhamentos de elétrons responsáveis pelo aumento da resistividade da amostra.

O mesmo comportamento de diminuição da condutividade elétrica com o aumento do teor de trGO é observado por Chen et al. (2016), Jiang et al. (2016), Varol e Canacki (2015) e Saboori et al. (2017).

Para avaliação do efeito da atmosfera de H<sub>2</sub>, foi realizada a avaliação da condutividade também da amostra com 0,3%p de trGO compactada e sinterizada com os mesmos parâmetros, só que sem utilizar atmosfera de H<sub>2</sub>. Os resultados e a comparação com a amostra obtida com atmosfera de H<sub>2</sub> estão expostos na TAB. 4.11 e FIG. 4.29.

TAB. 4.11 Condutividades elétricas obtidas para o compósito 0,3%p de trGO com e sem tratamento em atmosfera de H<sub>2</sub>.

Atmosfera	Condutividade Elétrica (% IACS)
Com H <sub>2</sub>	24,34 ± 1,87
Sem H <sub>2</sub>	21,75 ± 1,43

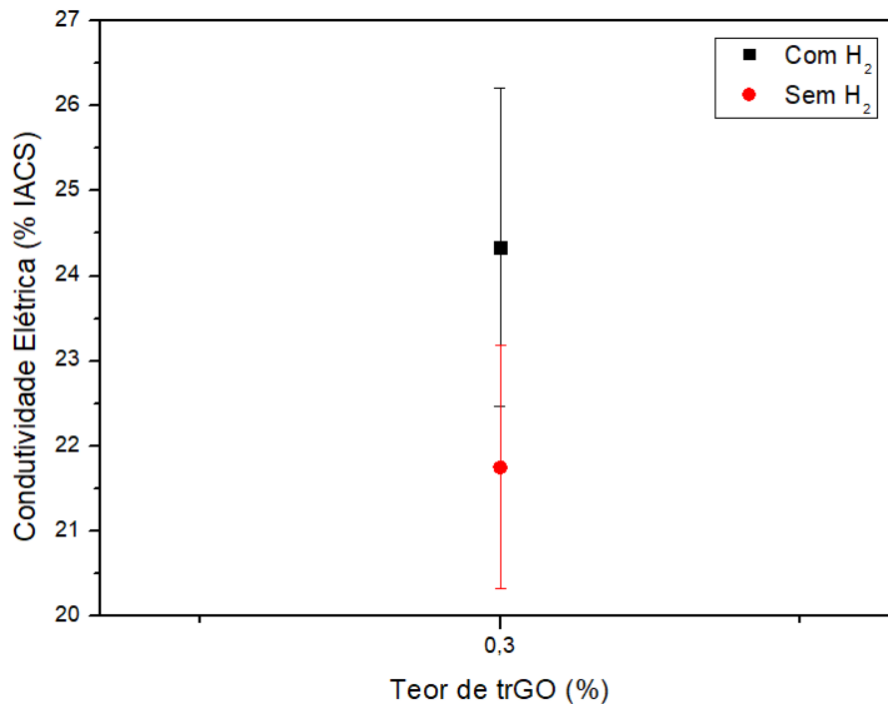


FIG. 4.29 Condutividades elétricas obtidas para o compósito 0,3%p de trGO com e sem tratamento em atmosfera de H<sub>2</sub>.

Assim como para a densificação obtida, microdureza Vickers e resistência à compressão, nos resultados de condutividade elétrica obtidos não houve diferenças significativas entre as amostras com e sem tratamento em atmosfera de H<sub>2</sub>.

#### 4.6.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A FIG. 4.30 mostra os espectros Raman obtidos para os corpos de prova fabricados nesta etapa, com diferentes teores de GO.

As bandas D e G foram identificadas e a TAB. 4.12 mostra os resultados do deslocamento Raman e de intensidades destas bandas.

Os valores de deslocamento Raman das bandas D e G foram coerentes com o normalmente encontrado na literatura para o grafeno e seus derivados. Além disso, para as concentrações de 0,1%p e 0,3%p de GO, a razão entre as intensidades das bandas D e G diminuiu em relação ao valor de I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> do GO usado como matéria prima e do GO presente nos pós dos compósitos após as etapas de mistura e homogeneização.

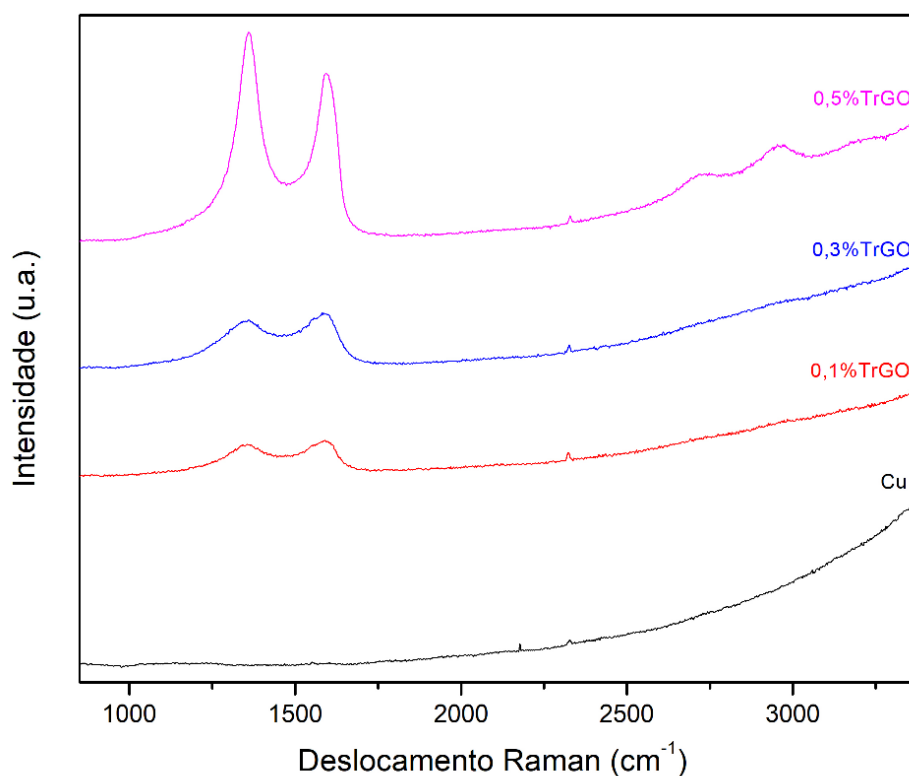


FIG. 4.30 Espectros Raman obtidos dos CPs fabricados sob atmosfera de H<sub>2</sub>.

TAB. 4.12 Resultados obtidos através dos espectros Raman obtidos para os CPs produzidos sob atmosfera de H<sub>2</sub>.

Composito	Cu+0,10%p trGO	Cu+0,30%p trGO	Cu+0,50%p trGO
Deslocamento Banda D (cm <sup>-1</sup> )	1356	1359	1359
Intensidade Banda D (u.a.)	1144	1432	4156
Deslocamento Banda G (cm <sup>-1</sup> )	1590	1593	1593
Intensidade Banda G (u.a.)	1214	1534	3478
Razão I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>	0,94	0,93	1,19

O valor de I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> está relacionado ao tamanho do domínio sp<sup>2</sup> na estrutura de carbono (WANG et al., 2009). Segundo Cheng et al. (2012) a queda no valor de I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> após um processo de redução está relacionada à remoção dos grupos funcionais oxigenados e consequente diminuição dos defeitos na estrutura, o que gera a conversão de domínios sp<sup>3</sup> em domínios sp<sup>2</sup> de menor tamanho. Com o aumento do número de pequenos domínios sp<sup>2</sup>, ocorre a diminuição da razão I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>. Por isso a

diminuição no valor de  $I_D/I_G$  é usada por muitos autores como parâmetro para verificar a formação de rGO ou TrGO a partir do GO (DUTKIEWICZ et al., 2015; ZHANG et al., 2016; HWANG et al., 2013). Este foi o caso das amostras fabricadas com 0,1%p e 0,3%p após processo de redução em atmosfera de  $H_2$ .

Porém, segundo Stankovich et al. (2007) e Wang et al. (2009), o valor de  $I_D/I_G$  pode aumentar após a redução caso durante o processo sejam gerados numerosos domínios  $sp^2$  de tamanhos menores do que os domínios  $sp^2$  anteriormente existentes na estrutura, porém em maior número. Essa é uma hipótese do que pode ter acontecido com a amostra com 0,5%p que teve sua razão  $I_D/I_G$  aumentada nos espectros Raman obtidos das amostras sinterizadas. Vale lembrar que essa mistura de pós, ao contrário das outras concentrações de GO, apresentou a provável formação de óxidos ou hidróxidos de cobre, o que pode ter influenciado para que o processo de redução nestes corpos de prova resultasse em um comportamento diferente em relação às misturas de 0,1% e 0,3%p de GO.

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

As FIG. 4.31 e FIG. 4.32 mostram a superfície dos corpos de prova com diferentes teores de trGO vistos por meio do microscópio eletrônico de varredura (MEV). É possível observar os grãos da matriz de cobre e a criação de pescoços entre eles resultantes do processo de sinterização. É possível identificar na FIG. 4.31(b) da superfície da amostra de cobre puro a conformação dos grãos sinterizados muito parecida com a ilustrada na FIG. 2.8.

Para as amostras de compósitos com trGO as imagens de maior ampliação (10.000×) foram realizadas em regiões com poros mais abertos para mostrar os pedaços de folhas de trGO que são visíveis entre alguns grãos de cobre, principalmente nos maiores poros.



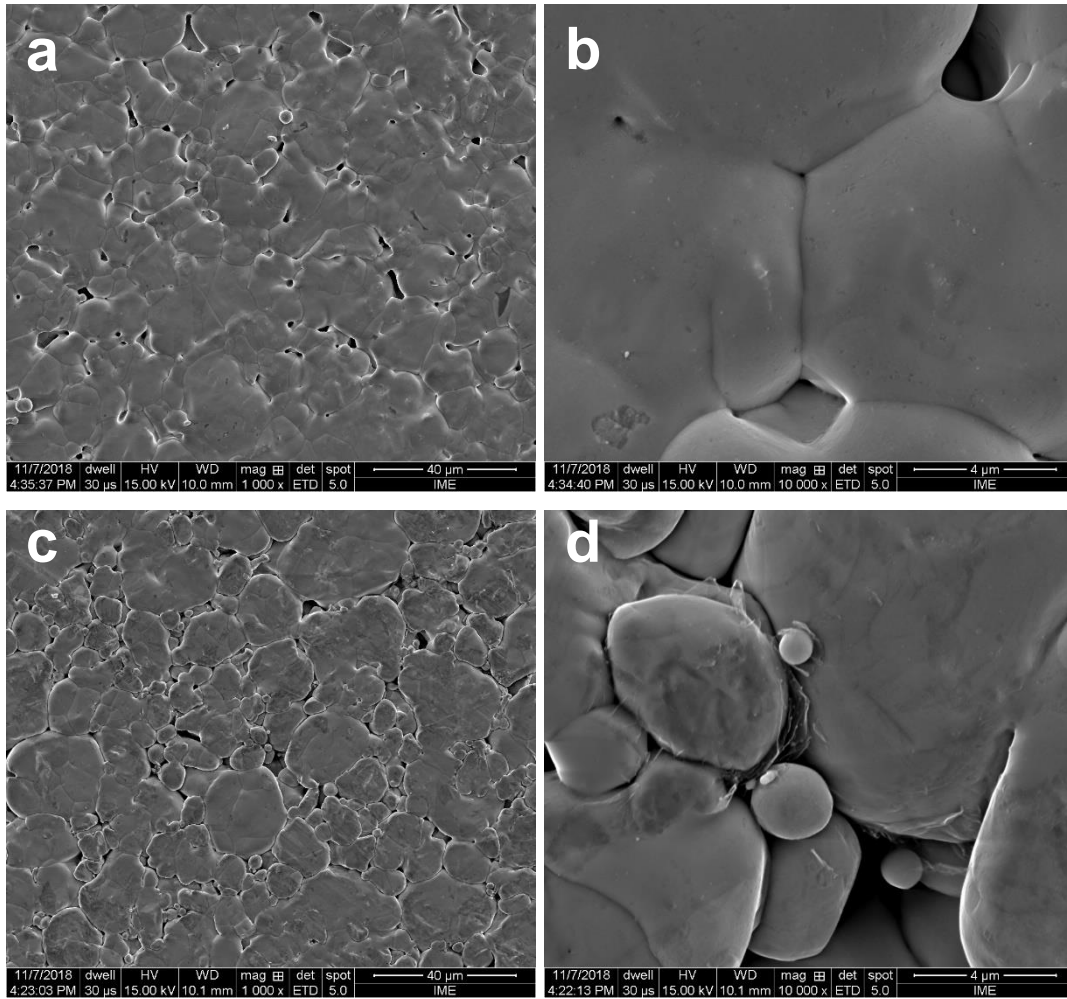


FIG. 4.31 Superfície dos CPs produzidos com cobre puro em aumento de (a) 1.000× e (b) 10.000×; e com Cu+0,1%p trGO em aumento de (c) 1.000× e (d) 10.000×.

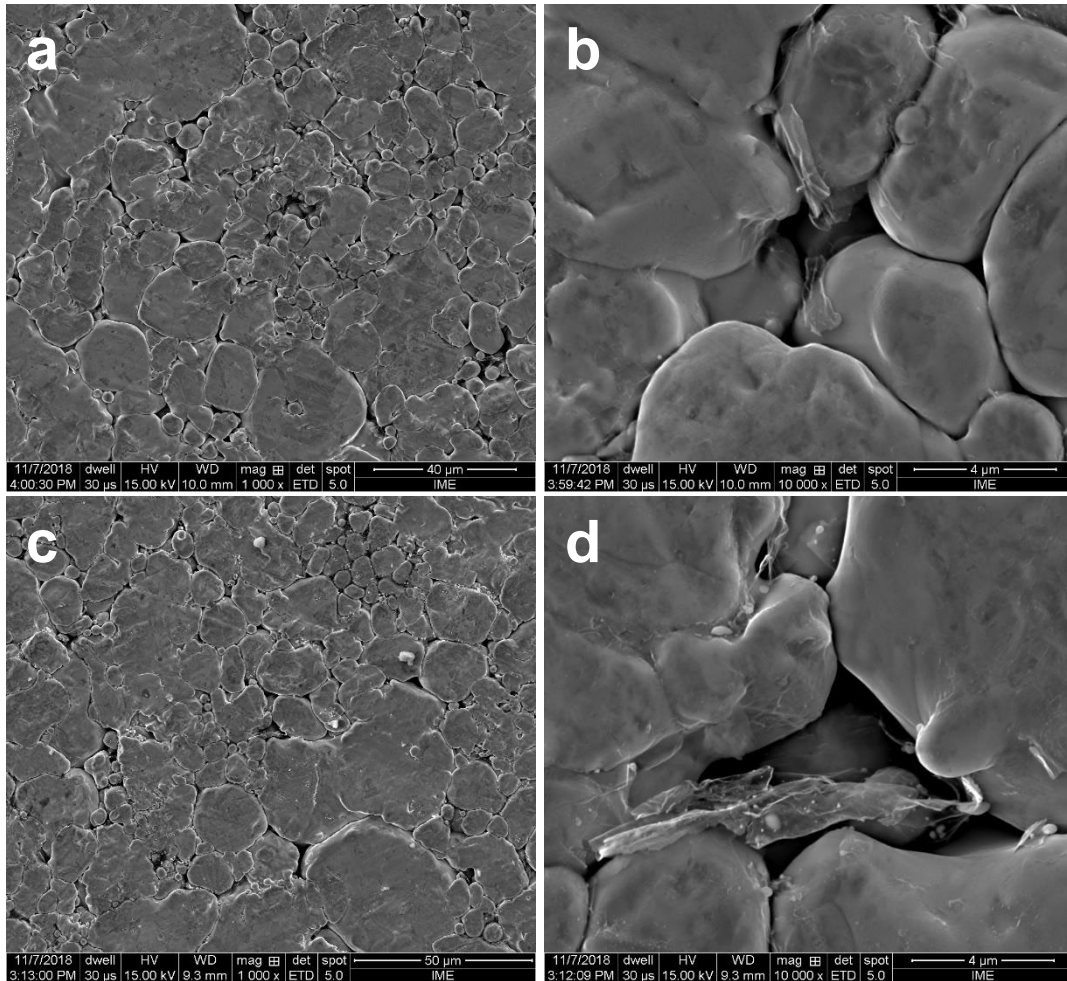


FIG. 4.32 Superfície dos CPs produzidos com Cu+0,3%<sub>p</sub> trGO em aumento de (a) 1.000× e (b) 10.000× e com Cu+0,5%<sub>p</sub> trGO em aumento de (c) 1.000× e (d) 10.000×.

As micrografias obtidas das superfícies das amostras sinterizadas não são capazes de representar o grau de homogeneidade, e até mesmo de densificação, das amostras dos compósitos como um todo. Pelas FIG. 4.31 e FIG. 4.32 pode-se observar que a amostra com cobre puro teve uma superfície com menos poros e mais união entre as partículas do que as superfícies dos compósitos. Porém, as medidas realizadas pelo método geométrico, explicado em 3.2.7.4 com resultados discutidos em 4.6.1, mostram que a densificação média da peça de cobre foi inferior às dos compósitos com 0,1%<sub>p</sub> e 0,3%. Vê-se então que apesar de terem tido maior densificação, as amostras com trGO apresentam uma superfície externa ainda bastante porosa em relação à superfície do cobre puro. Esse fato está provavelmente ligado à reação de redução do GO sob atmosfera de H<sub>2</sub> que deve ter alterado o processo de densificação dos compósitos, que resultou numa maior densificação no

interior das peças com trGO e menor fechamento dos poros na superfície externa. Provavelmente por esses poros externos é que foi eliminado o vapor d'água, produto da reação de redução que ocorreu nos poros no interior das peças.

#### 4.6.7 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

As FIG. 4.33, FIG. 4.34, FIG. 4.35 e FIG. 4.36 mostram os difratogramas obtidos a partir dos corpos de prova produzidos na última etapa do trabalho, com os parâmetros de pressão, tempo e temperatura otimizados e utilização de atmosfera redutora de H<sub>2</sub>.

Assim como foi para o difratograma do pó de cobre utilizado e para as misturas de pós, nos difratogramas dos CPs os mesmos picos (111), (200), (220), (311) e (222) da ficha ICDD 04-0836 referentes a estrutura CFC do cobre foram identificados.

Porém, nos difratogramas dos compósitos com 0,1%p, 0,3%p e 0,5%p de trGO um pico extra foi detectado num ângulo 2 $\theta$  igual a 14,7°. Esse pico não foi encontrado no DRX da amostra de cobre puro e sua intensidade foi maior conforme aumentou-se o teor de trGO no compósito. Esse pico também não coincidiu com nenhum pico referente a óxidos e hidróxidos de cobre que por algum acaso poderiam ter sido formados.

A partir dessas observações, o pico extra que aparece na faixa de 14,7° deve ser referente a folhas de trGO que estejam dispostas na forma de algumas camadas empilhadas, já que monocamadas não apresentam picos de difração.

Observou-se então um ângulo de difração para o trGO (14,7°) maior do que o encontrado para o GO usado como matéria prima (6,6°). O processo de redução de GO em trGO envolve a remoção dos grupos funcionais oxigenados, que resulta numa diminuição da distância interplanar. Além disso, de acordo com a Lei de Bragg, quanto menor for a distância entre os planos, maior será o ângulo de difração encontrado (FARIA et al., 2017). Portanto, o aumento observado do ângulo de difração é uma evidência da ocorrência do processo de redução de GO a trGO durante a fabricação dos CPs dos compósitos.

O GO não havia causado nenhum tipo de pico nos difratogramas obtidos para as misturas de pós de compósitos em todas as concentrações de GO utilizadas, ao mesmo tempo em que o pico em 14,7° apareceu em todos os teores de trGO dos

compósitos. Essa diferença pode ser causada por possíveis aglomerações ou empilhamentos das folhas do reforço em alguma etapa na fabricação dos corpos de prova ou durante a compactação a elevadas cargas durante o ensaio de compressão.

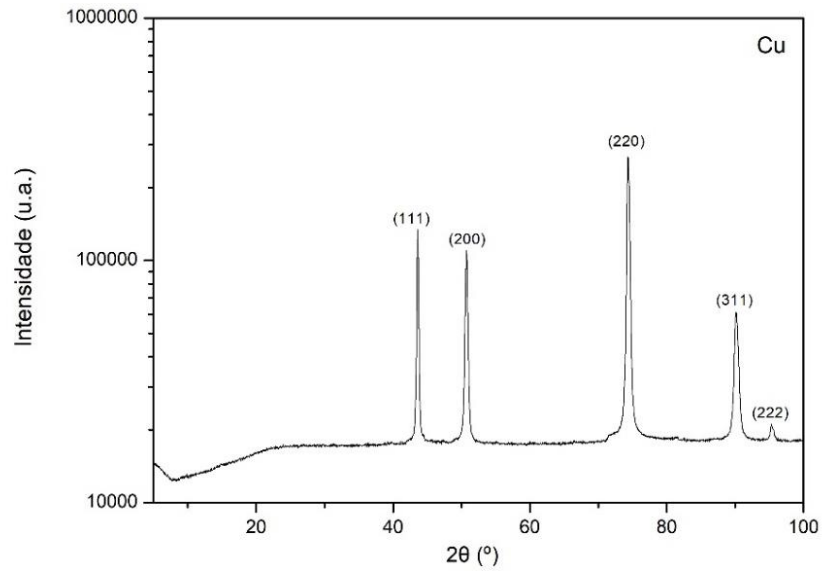


FIG. 4.33 Difratoograma do CP de cobre puro após ensaio de compressão.

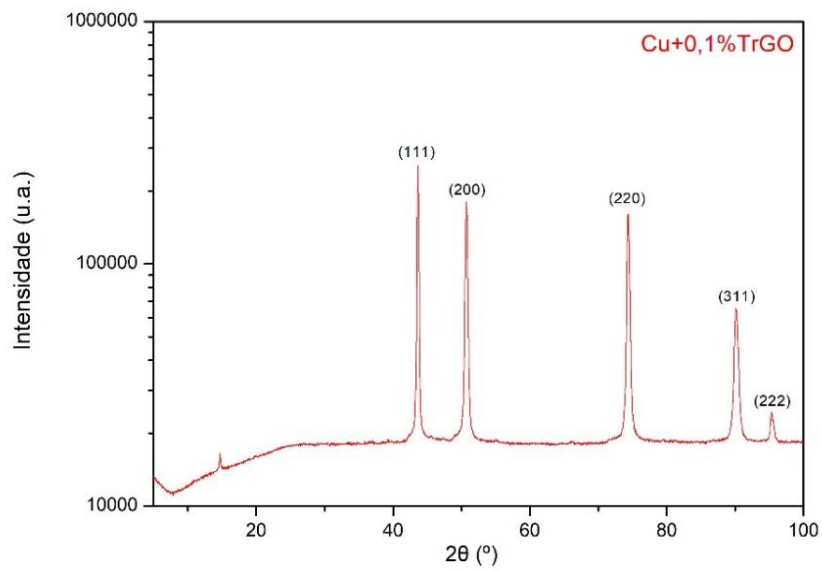


FIG. 4.34 Difratoograma do CP de Cu+0,1%<sub>p</sub> trGO após ensaio de compressão.

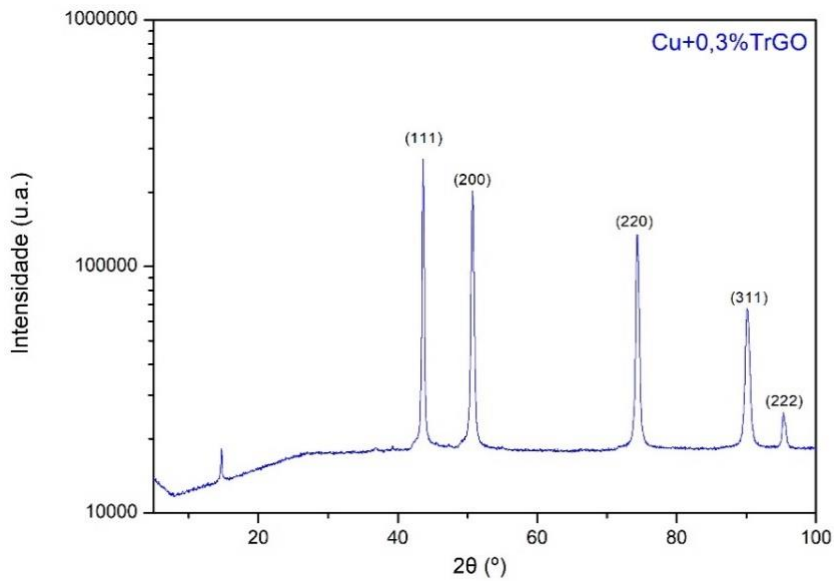


FIG. 4.35 Difratoograma do CP de Cu+0,3%<sub>op</sub> trGO após ensaio de compressão.

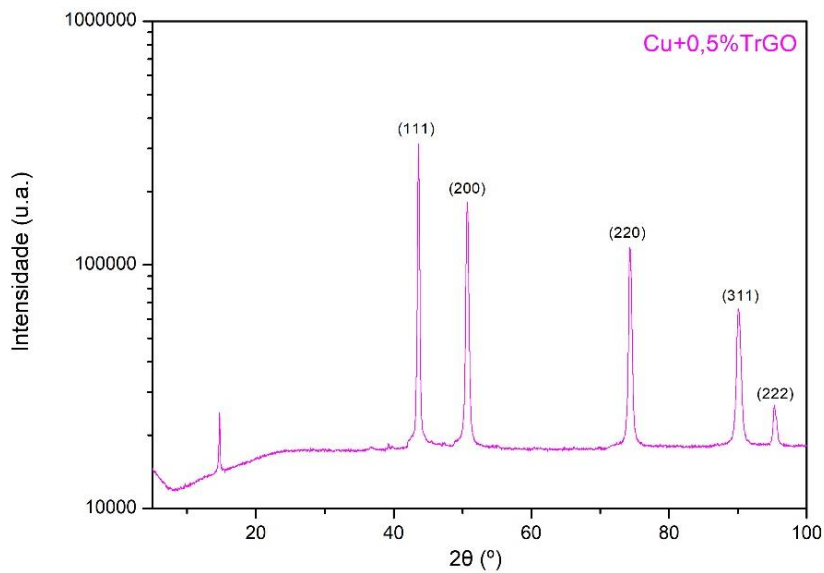


FIG. 4.36 Difratoograma do CP de Cu+0,5%<sub>op</sub> trGO após ensaio de compressão.

Outro fator a se observar é a alteração das intensidades relativas entre os picos no difratograma. Nas amostras com algum teor de trGO o pico referente ao plano (111) manteve-se como o pico mais intenso e a intensidade relativa dos picos seguintes foi diminuindo acompanhando o aumento do ângulo  $2\theta$ . Este comportamento é similar ao observado no difratograma do pó de cobre puro mostrado na FIG. 4.2. Contudo, o corpo de prova da peça de cobre puro após ensaio de compressão resultou num difratograma em que a intensidade relativa dos picos foi alterada e o pico referente ao plano (220) passou a ter uma intensidade maior que o pico do plano (111), o que é

um indicativo de que após o ensaio de compressão as partículas deste CP adquiriram orientação preferencial.

Aparentemente, a presença do reforço dificultou o alinhamento preferencial das partículas da matriz, que resulta na alteração das razões entre as intensidades dos picos no difratograma.

## 5 CONCLUSÃO

A otimização dos parâmetros de fabricação dos compósitos cobre-grafeno foi realizada em diferentes etapas. A avaliação da curva de compressibilidade e a otimização da melhor combinação de temperatura e tempo de sinterização mostraram-se bastante importantes para obtenção de melhores resultados na densificação dos CPs e suas propriedades mecânicas.

Estas etapas permitiram a obtenção de amostras com pressão de compactação otimizada e temperatura e tempo de sinterização que possibilitaram um processo de densificação mais organizado, evitando a formação de bolhas e expansão da amostra.

A utilização da atmosfera de H<sub>2</sub> resultou em CPs com propriedades sutilmente superiores, não acarretando em alteração significativa em algumas propriedades – como na densificação e condutividade elétrica. Seu impacto foi maior no aumento da microdureza Vickers.

Possivelmente o tratamento a quente com atmosfera de H<sub>2</sub> resultaria em melhorias mais significativas se o processo fosse realizado nas misturas de pós de compósito e não sobre os compactados a verde com densificação já superior a 90%.

Ao serem avaliados diferentes teores de trGO e comparadas as propriedades mecânicas com o cobre puro, obteve-se com 0,1%p de trGO um aumento de 19% na resistência à compressão referente a 40% de deformação em relação ao CP de cobre puro, resultando num valor de resistência à compressão de 562 MPa.

Para a amostra com 0,3%p de trGO foi alcançado um aumento de 9% na resistência à compressão, enquanto que para a amostra de 0,5% de trGO ocorreu fragilização da mesma, com diminuição da resistência à compressão e fratura do corpo de prova antes de 60% de deformação ser alcançado.

Na avaliação da microdureza Vickers, o compósito com 0,1%p de GO obteve uma microdureza de 55,60 HV<sub>0,3</sub>, sendo este valor 15% maior do que o obtido para a amostra de cobre puro (48,14 HV<sub>0,3</sub>). A amostra com 0,3%p resultou numa microdureza Vickers 9% maior que a do cobre puro e a amostra com 0,5%p teve uma dureza estatisticamente equivalente à amostra de cobre puro.

Foi então bem similar o comportamento das duas propriedades mecânicas avaliadas com relação às diferentes concentrações de reforço, sendo que a amostra de 0,1%p apresentou melhores resultados e foi observada a deterioração da

resistência mecânica com o aumento da quantidade de trGO nos compósitos. Esse comportamento provavelmente é causado pelo grande número de folhas de trGO entre as partículas de cobre nos CPs resultantes, que favorecem o aparecimento de trincas entre as folhas e consequente diminuição da resistência mecânica.

Com relação à condutividade elétrica, as amostras com 0,1%p e 0,3%p de trGO resultaram em valores estatisticamente equivalentes ao resultado referente a amostra sem adição de reforço. Enquanto que a amostra com 0,5%p de trGO resultou numa condutividade elétrica 16% menor que a amostra de cobre puro.

Nos espectros Raman de todas as misturas de pós de compósito contendo GO, assim como em todos os CPs contendo trGO, foram encontradas as bandas D e G referentes aos materiais carbonosos, em valores de deslocamento Raman compatíveis com os encontrados normalmente na literatura.

Para todas as misturas de pós de compósito obtidas após agitação mecânica, filtração, secagem e peneiramento o valor da razão  $I_D/I_G$  não aumentou em relação ao valor de espectro Raman do GO usado como matéria-prima. Este fato demonstra que a etapa de mistura e homogeneização dos pós não resultou em aumento da quantidade de defeitos na estrutura de carbono do material de reforço.

Para os CPs de compósitos obtidos com 0,1%p e 0,3%p de trGO a razão  $I_D/I_G$  diminuiu significativamente, o que evidencia o processo de redução do GO com remoção dos grupos funcionais oxigenados de sua estrutura e consequente diminuição de defeitos na estrutura de carbono. O comportamento do espectro Raman para o CP com 0,5%p de GO foi diferente, no qual a razão  $I_D/I_G$  aumentou em relação ao GO inicial. Isso pode significar que o processo de redução tenha ocorrido de forma diferente para esta amostra, com geração de um grande número de orbitais  $sp^2$  em relação ao número desses domínios antes da sinterização, o que resultaria num aumento da razão  $I_D/I_G$ .

A partir das análises de DRX realizadas nos CPs fabricados, foram identificados os picos referentes à estrutura CFC do cobre para todas as amostras. Um único pico extra foi identificado para  $2\theta$  igual a  $14,7^\circ$  nos CPs contendo trGO. A comparação com o ângulo de difração  $2\theta$  de  $6,6^\circ$  obtido para o GO utilizado evidencia o processo de redução do GO em trGO que ocorreu durante a fabricação dos CPs dos compósitos.



## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Mesmo tendo-se esgotado o estudo de otimização de diversas variáveis-chave para o processo de fabricação dos compósitos por metalurgia do pó, não foram alcançadas densificações superiores a 97%. Além disso, o tratamento a quente utilizando atmosfera de  $H_2$  pode resultar em melhorias mais significativas às propriedades finais do material, caso sejam estudadas algumas alterações possíveis para esse processo.

O tempo disponível para o desenvolvimento da dissertação não permite esgotar o estudo de avaliação de todas as variáveis responsáveis pelas propriedades finais dos compósitos. A inclusão no escopo do trabalho da avaliação de todas as variáveis e possíveis modificações no processo resultaria num trabalho muito extenso e fora do objetivo de uma dissertação de mestrado. Novas teses e dissertações darão continuidade ao projeto e que devem acontecer a seguir.

Diante deste contexto, algumas sugestões para trabalhos futuros podem ser relacionadas:

- Avaliar a realização do tratamento a quente sob atmosfera de  $H_2$  das misturas de pós soltos de cobre e GO, a fim de obter a mistura de pós já contendo Cu+trGO antes mesmo da compactação das peças a verde.

- Estudar outras rotas de processamento de compósitos cobre-grafeno, por exemplo, metalurgia do pó associada à extrusão em canal angular (ECA), que permite o refinamento do tamanho de grão.

- Avaliar o tamanho de grão dos corpos de prova finais, pois exerce influência direta na propriedade de resistência mecânica dos compósitos.

- Fabricar compósitos utilizando o processo de SPS e compactação a quente ao invés de metalurgia do pó utilizada, que deve resultar em compósitos com maiores densificações.

- Estudar de forma mais profunda a possível presença de aglomerações de reforço nos corpos de prova sinterizados, através de MET ou outra técnica apropriada.

- Realizar medidas de condutividade elétrica com precisão, para que os valores absolutos obtidos possam ser avaliados. Se necessário, fabricar corpos de prova de compósito com dimensões ideais para realização dessas medidas, como, por exemplo, na forma de discos com pequena espessura e grande diâmetro.

- Fabricar amostras com formato ideal para realização do ensaio de tração, seguindo a norma ASTM B925, para avaliação de outras propriedades mecânicas do material.

- Fabricar amostras com dimensões adequadas a ensaios de Charpy. Assim, será possível analisar a tenacidade à fratura, bem como avaliar a superfície de fratura por MEV e espectroscopia Raman.

- Realizar estudos utilizando a Barra de Hopkinson para avaliação da resposta dinâmica de tensão-deformação do material.

- Realização de estudos estatísticos com análise de variância e superfície de resposta por regressão parabólica, para verificação de tendências e possíveis interações de variáveis.

- Avaliar a porosidade dos compósitos por metalografia quantitativa utilizando imagens de MEV em diferentes regiões das amostras.

- Realizar a deconvolução dos espectros de alta resolução, da análise de XPS (espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X - *X-ray photoelectron spectroscopy*) para o GO e rGO/PSS, a fim de avaliar a estrutura química.

- Analisar a superfície de fratura das amostras por meio da técnica de XPS a fim de avaliar a possível formação de óxido de cobre durante as etapas de mistura e de sinterização.

## 7 REFERÊNCIAS

ALBERT, M. P.; COMBS, J. F. Correction factors for radial resistivity gradient evaluation of semiconductor slices. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 11, n. 4, p. 148–151, abr. 1964.

AYYAPPADAS, C. et al. An investigation on the effect of sintering mode on various properties of copper-graphene metal matrix composite. **Advanced Powder Technology**, v. 28, n. 7, p. 1760–1768, 2017.

BALANDIN, A. A. et al. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. **Nano Lett**, v. 8, n. 3, p. 902-907, 2008.

BIANCO, A. et al. All in the graphene family - A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. **Carbon**, v. 65, p. 1–6, 2013.

BRITO, F. I.; MEDEIROS, K. F.; LOURENÇO, J. M. Um estudo teórico sobre a sinterização na metalurgia do pó. **Holos**, v. 3, p. 204-211, 2007.

BRAVO SALAZAR, J. A. **Estudo do Processo de Fabricação de Compósitos AA6061+TiCN por Sinterização com Fase Líquida e Caracterização do Produto**. Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

CARVALHO, M. G., ÁVILA, A. F., PETTEN, A. M. V., **Utilização de Nanofolhas de Grafeno para Melhoria do Desempenho Mecânico e da Estabilidade Térmica de Compósitos Fibrosos**, Congresso Nacional de Engenharia Mecânica (CONEM), 2010.

CELEBI EFE, G. et al. An investigation of the effect of SiC particle size on Cu-SiC composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 43, n. 4, p. 1813–1822, 2012.

CELEBI EFE, G.; ZEYTIN, S.; BINDAL C. The effect of SiC particle size on the properties of Cu–SiC composites. **Materials and Design**, v. 36, p. 633- 639, 2012.

CHEN, F. et al. Effects of graphene content on the microstructure and properties of copper matrix composites. **Carbon**, v. 96, p. 836–842, 2016.

CHEN, J. et al. Synthesis of graphene oxide sheets with controlled sizes from sieved graphite flakes. **Carbon**, v. 110, p. 34–40, 2016.

CHENG, M. et al. Restoration of graphene from graphene oxide by defect repair. **Carbon**, v. 50, n. 7, p. 2581–2587, 2012.

CHIAVERINI, V. Metalurgia do Pó. In: **Tecnologia Mecânica**, v. 2, 2ª ed, São Paulo: MAKRON Books do Brasil Editora Ltda, 1986.

CHU, K.; JIA, C. Enhanced strength in bulk graphene-copper composites. **Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science**, v. 211, n. 1, p. 184–190, 2014.

CONTRERAS, J. G.; BRIONES, F. C. Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 153, p. 209-220, 2015.

CORRÊA, V. R. **Produção e Caracterização de Microcompósitos de Cu/NbTi**. Tese de Doutorado em Ciência dos Materiais. Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2004.

DEBELAK, B.; LAFDI, K. Use of exfoliated graphite filler to enhance polymer physical properties. **Carbon**, v. 45, n. 9, p. 1727–1734, 2007.

DIKIN, D. A.; et al. Preparation and characterization of graphene oxide paper. **Nature**. v. 448, p. 457 – 460, 2007.

DUTKIEWICZ, J. et al. Microstructure and properties of bulk copper matrix composites strengthened with various kinds of graphene nanoplatelets. **Materials Science and Engineering A**, v. 628, p. 124–134, 2015.

ESTÊVÃO, T. E. R. O hidrogénio como combustível. Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Lisboa, 2005.

FARIA, G. S. RESISTÊNCIA MECÂNICA E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DE COMPÓSITOS COBRE-GRAFENO. Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais. Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2017.

FARIA et al. Produção e caracterização de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido com diferentes tempos de oxidação. **Revista Matéria**, 2017.

FERRARI, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. **Solid State Communications**, v. 143, n. 1–2, p. 47–57, 2007.

FRANK, I. W. et al. Mechanical properties of suspended graphene sheets. **Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures**, v. 25, n. 6, p. 2558, 2007.

FURTADO, N. S. Preparação e Caracterização do Compósito de Liga de Alumínio AA6061 Reforçado com Diferentes Concentrações de Escória de Alto Forno a Coque Metalurgico via Metalurgia do Pó. Dissertação de Mestrado em Integridade de Materiais da Engenharia. Faculdade Gama e Faculdade de Tecnologia da Universidade de Brasília, Brasília, 2016.

GAO, X. et al. Mechanical properties and thermal conductivity of graphene reinforced copper matrix composites. **Powder Technology**, v. 301, p. 601–607, 2016.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, p. 183-191, 2007.

GERMAN, R. M.; BOSE, A. **Injection Molding of Metals and Ceramics**. [s.l.] Metal Powder Industries Federation, 1997.

GIROTTO, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: Como efetuá-las corretamente. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 639–647, 2002.

GOLI, P. et al. Thermal Properties of Graphene-Copper-Graphene Heterogeneous Films. **Nano Lett.**, v. 14, n. 3, p. 1497-1503, 2014.

GOPAKUMAR, T. G.; PAGÉ, D. J. Y. S. Polypropylene/graphite nanocomposites by thermo-kinetic mixing. **Polymer Engineering & Science**, v. 44 (6), p. 1162–1169, 2004.

Grupo Setorial de Metalurgia do Pó – página <http://www.metalurgiadopo.com.br>, visitado em 15/07/2018.

HWANG, J. et al. Enhanced mechanical properties of graphene/copper nanocomposites using a molecular-level mixing process. **Advanced Materials**, v. 25, n. 46, p. 6724–6729, 2013.

HUMMERS JR, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **J. Am. Chem. Soc.**, 80 (6), p. 1339–1339, 1958.

JAGANNADHAM, K. Volume Fraction of Graphene Platelets in Copper-Graphene Composites. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 44, n. 1, p. 552–559, jan. 2013.

JIANG, R. et al. Copper-graphene bulk composites with homogeneous graphene dispersion and enhanced mechanical properties. **Materials Science and Engineering A**, v. 654, p. 124–130, 2016.

KUMAR, H. G. P.; XAVIOR, M. A. Fatigue and Wear Behavior of Al6061–Graphene Composites Synthesized by Powder Metallurgy. **Transactions of the Indian Institute of Metals**, v. 69, n. 2, p. 415–419, 2016.

L.B.VALDES. Resistivity Measurements on Germanium Transistors\*. **Proceedings OF THE IRE**, v. 29, p. 1429–1434, 1952.

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

LI, W. et al. Conductive enhancement of copper/graphene composites based on high-quality graphene. **RSC Advances**, v. 5, n. 98, p. 80428–80433, 2015.

LIU, L.; et al. Defects in Graphene: Generation, Healing, and Their Effects on the Properties of Graphene: A Review. **J. Mater. Sci. Technol.**, v. 31(6), p. 599-606, 2015.

MATIAS, P. C. **Produção de Carbetos de Silício Reforçado por Óxido de Grafeno**. Dissertação de Mestrado. Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2016.

NADKARNI, A. OMG Americas, Inc. In: ASM Handbook Volume 7: **Powder Metal Technologies and Applications**. 10<sup>a</sup> ed. ASM International. 1998.

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

PONRAJ, N. V. et al. Graphene nanosheet as reinforcement agent in copper matrix composite by using powder metallurgy method. **Surfaces and Interfaces**, v. 6, p. 190–196, 2017.

PONRAJ, N. V. et al. Effect of milling on dispersion of graphene nanosheet reinforcement in different morphology copper powder matrix. **Surfaces and Interfaces**, v. 9, n. October, p. 260–265, 2017.

ROURKE, J. P. et al. The Real Graphene Oxide Revealed - Stripping the Oxidative Debris from the Graphene like Sheets. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 50, p. 3173–3177, 2011.

SABOORI, A. et al. An Investigation on the Sinterability and the Compaction Behavior of Aluminum/Graphene Nanoplatelets (GNPs) Prepared by Powder Metallurgy. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 26, n. 3, p. 993–999, 2017.

SABOORI, A. et al. An Overview of Metal Matrix Nanocomposites Reinforced with Graphene Nanoplatelets; Mechanical, Electrical and Thermophysical Properties. **Metals**, v. 8, n. 6, p. 423, 2018.

SABOORI, A. et al. An Overview of Key Challenges in the Fabrication of Metal Matrix Nanocomposites Reinforced by Graphene Nanoplatelets. **Metals**, v. 8, n. 3, p. 172, 2018.

SABOORI, A. et al. A Novel Approach to Enhance the Mechanical Strength and Electrical and Thermal Conductivity of Cu-GNP Nanocomposites. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 49, n. 1, p. 333–345, 2018.

SCHRODER, D. K. Semiconductor Material and Device Characterization: Third Edition. **Semiconductor Material and Device Characterization: Third Edition**, p. 1–779, 2005.

SENGUPTA, R.; et al. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 36(5), p. 638–670, 2011.

SILVA, A. G. P., JÚNIOR, C. A. A sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização. **Cerâmica**, v. 44 (290), 1998.

SINGH, Y. Electrical Resistivity Measurements: a Review. **International Journal of Modern Physics: Conference Series**, v. 22, n. January 2013, p. 745–756, 2013.

SMITS, F. M. Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe. **Bell System Technical Journal**, v. 37, n. 3, p. 711–718, maio 1958.

SOUSA, T. G. RESISTÊNCIA MECÂNICA E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DA LIGA COMERCIAL CuCrZr PROCESSADA POR ECAP. Tese de Doutorado em Ciência dos Materiais. Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2018.

SUN, H.; et al. Preparation and Structural Variation of Graphite Oxide and Graphene Oxide. **Integrated Ferroelectrics**, v. 128(1), p. 163–170, 2011.

TUINSTRAL, F.; KOENIG, J. L. Raman Spectrum of Graphite. **The Journal of Chemical Physics**, v. 53, n. 3, p. 1126-1131, 1970.

UHLIR JR., A. The Potentials of Infinite Systems of Sources and Numerical Solutions of Problems in Semiconductor Engineering. **Bell System Technical Journal**, v. 34, p. 105–128, 1954.

VAROL, T.; CANAKCI, A. Microstructure, electrical conductivity and hardness of multilayer graphene/Copper nanocomposites synthesized by flake powder metallurgy. **Metals and Materials International**, v. 21, n. 4, p. 704–712, 2015.

VAROL, T.; CANAKCI, A. The effect of type and ratio of reinforcement on the synthesis and characterization Cu-based nanocomposites by flake powder metallurgy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 649, p. 1066–1074, 2015.

VIJAY PONRAJ, N. et al. Study of Processing and Microstructure of Copper Composite Reinforced with Graphene Nanosheet by Powder Metallurgy Technique. **Powder Metallurgy and Metal Ceramics**, v. 56, n. 9–10, p. 523–534, 2018.

WANG, H. et al. Solvothermal reduction of chemically exfoliated graphene sheets. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 29, p. 9910–9911, 2009.

YANG, M. et al. Simultaneously enhancing the strength, ductility and conductivity of copper matrix composites with graphene nanoribbons. **Carbon**, v. 118, p. 250–260, 2017.

YUE, H. et al. Effect of ball-milling and graphene contents on the mechanical properties and fracture mechanisms of graphene nanosheets reinforced copper matrix composites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 691, p. 755–762, 2017.

ZHANG, D.; ZHAN, Z. Preparation of graphene nanoplatelets-copper composites by a modified semi-powder method and their mechanical properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 658, p. 663–671, 2016.

ZHANG, D.; ZHAN, Z. Strengthening effect of graphene derivatives in copper matrix composites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 654, p. 226–233, 2016.

ZWAN, J. V. D.; SISKENS, C. A. M. The Compaction and Mechanical Properties of Agglomerated Materials. **Powder Technology**, v. 33, p. 43 – 54, 1982.



## 8 APÊNDICE

Um dos objetivos deste trabalho seria realizar ensaios de tração com corpos de prova fabricados sob condições otimizadas. Foram compactados e sinterizados alguns corpos de prova com cobre puro e alguns CPs de compósito com 0,3%p de trGO, gerando CPs apropriados para ensaios de tração segundo a norma ASTM B925-03.

Porém, a matriz nos quais os corpos de tração foram compactados apresentou um pequeno problema na hora de retirar os corpos de prova compactados a verde. Esse problema resultou que todos os corpos de prova de tração fabricados tivessem um grande risco paralelo ao eixo em que foram aplicadas a tensão uniaxial a frio.

Os três CPs fabricados com cobre puro e os três CPs fabricados com compósito 0,3%p de trGO estão mostrados nas FIGs. 8.1 e 8.2.



FIG. 8.1 Amostras de Cu puro.



FIG. 8.2 Amostras com 0,3%p de trGO.

Inicialmente essa fissura não pareceu ser um problema para o ensaio de tração, pois era um risco paralelo ao eixo de aplicação da tensão no ensaio e provavelmente não acarretaria fragilização dos CPs.

Porém, numa das tentativas de medir a condutividade, cogitou-se usar os CPs de tração para tal e, portanto, eles passaram por um processo de decapagem com uma solução 5% de  $\text{HNO}_3$  para remover oxidações superficiais da área a ter a condutividade medida. Após a decapagem com ácido, o CP foi rapidamente molhado em água corrente e seco rapidamente em seguida. Este procedimento foi realizado para todos os CPs, porém algumas horas após este procedimento todos os CPs contendo GO adquiriram uma coloração bastante escura, principalmente nas margens da fissura presente no corpo de prova. As alterações nas cores do CP eram características de oxidação e ocorreram apenas nas amostras com trGO.

Essa oxidação provavelmente se deu devido a erro no procedimento de secagem do corpo de prova, que deveria ter sido realizado com mais cuidado e por mais tempo, principalmente devido à presença do risco profundo nos CPs. Os CPs foram então guardados junto com água que oxidou bastante as amostras com trGO.

Devido a esta oxidação, os resultados dos ensaios de tração foram bastante afetados de forma a inutilizar os resultados obtidos. Os CPs com trGO, que estavam visivelmente mais oxidados, apresentaram fratura frágil que ocorreu sobre a fissura causada na compactação na matriz defeituosa. A FIG. 8.3 mostra um destes CPs.



FIG. 8.3 Corpo de prova fragilizado devido a oxidação e com presença de uma fissura concentradora de tensão.

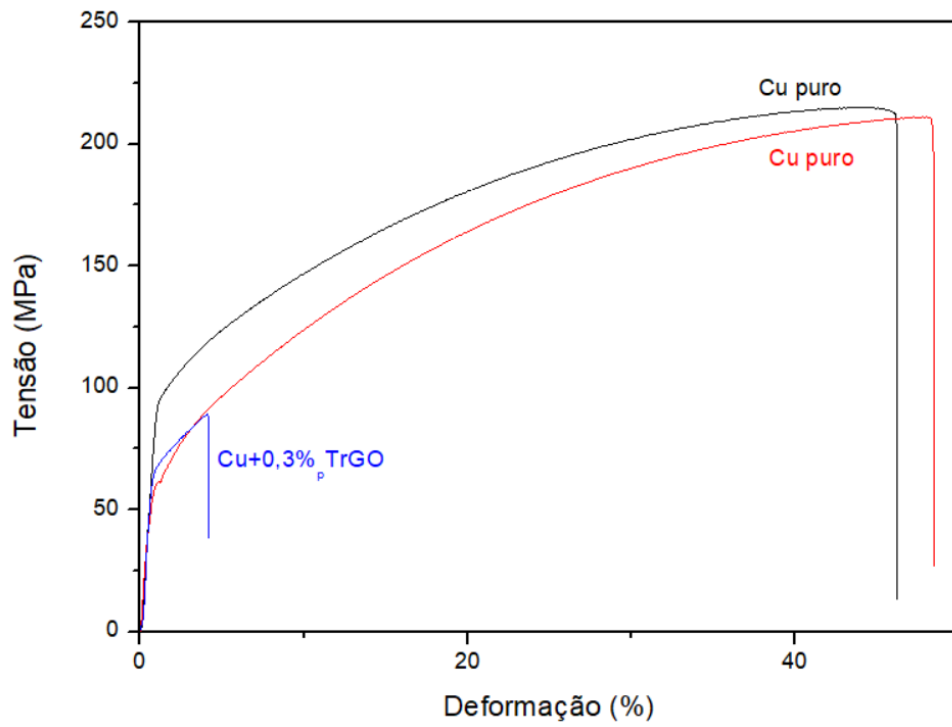


FIG. 8.4 Curvas tensão vs deformação obtidas para os ensaios de tração.

## ANEXO A

**P/M** pós metálicos especiais

Nº: 28/08

### CERTIFICADO DE QUALIDADE

Data: 31.08.2016

**Cliente:** LEILA ROSA DE OLIVEIRA CRUZ  
**Material:** P/M Cu XF  
**Lote:** 160712  
**Quantidade:** 15,0 Kg  
**Nota Fiscal Nº:** 006591

Composição Química Nominal (%)		
Elementos:	(%)	Obs.:
Cobre:	Balanço	
Niquel:	0,0052	
Silício:	0,0305	
Ferro:	0,0071	
Zinco:	0,0056	
Chumbo:	0,0072	

Distribuição Granulométrica (%)			
Micron	Mesh	% retida	% acumulada
149	100	0,0	0,0
74	200	0,0	0,0
44	325	0,0	0,0
37	400	6,5	6,5
Fundo:		93,5	100,0

LrfSTS00033812NF20160629

Densidade Aparente: 3,0 g/cm3

Escoabilidade: 0 s/50g Dureza: - HRC

**Observações:**

\_\_\_\_\_  
Departamento da Qualidade

**Pós Metálicos Especiais Ltda.**

Rua Pedro Stancato, 110 - Campo dos Amarais - Campinas CEP: 13082-050 - SP - Brasil.

Fone / Fax: 55 19 3746-7538 - e-mail: [posmetal@posmetalicos.com.br](mailto:posmetal@posmetalicos.com.br)

Elaboração: Analista da Qualidade	Data: 09/05/2013	Aprovação: Diretoria	Data: 09/05/2013	F008	Revisão: 01
-----------------------------------	------------------	----------------------	------------------	------	-------------