

**MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

ISAQUE ALAN DE BRITO MOURA

**AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE SINTERIZAÇÃO A *LASER* DOS
COMPÓSITOS DE COBRE-GRAFENO OBJETIVANDO A MANUFATURA
ADITIVA**

**RIO DE JANEIRO
2021**

ISAQUE ALAN DE BRITO MOURA

AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE SINTERIZAÇÃO A *LASER* DOS
COMPÓSITOS DE COBRE-GRAFENO OBJETIVANDO A MANUFATURA
ADITIVA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em
Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia,
como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre
em Ciência em Ciência dos Materiais.

Orientador(es): Luiz Paulo Mendonça Brandão, D.Sc.
Talita Gama de Sousa, D.Sc.

Rio de Janeiro

2021

©2021

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, microfilmear 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).

Moura, Isaque Alan de Brito.

Avaliação dos parâmetros de sinterização a *laser* dos compósitos de cobre-grafeno objetivando a manufatura aditiva / Isaque Alan de Brito Moura. – Rio de Janeiro, 2021.

126 f.

Orientador(es): Luiz Paulo Mendonça Brandão e Talita Gama de Sousa.

Dissertação (mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, Ciência dos Materiais, 2021.

1. Cobre. 2. Grafeno. 3. Materiais compósitos. 4. Sinterização a *laser*. 5. Manufatura aditiva. i. Brandão, Luiz Paulo Mendonça (orient.) ii. de Sousa, Talita Gama (orient.) iii. Título

ISAQUE ALAN DE BRITO MOURA

Avaliação dos parâmetros de sinterização a *laser* dos compósitos de cobre-grafeno objetivando a manufatura aditiva

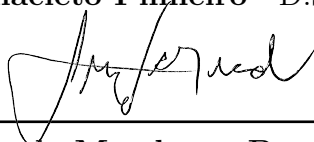
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência em Ciência dos Materiais.

Orientador(es): Luiz Paulo Mendonça Brandão e Talita Gama de Sousa.

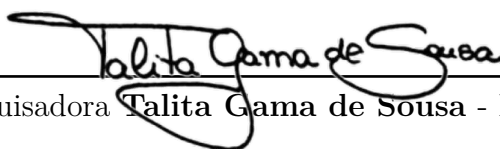
Aprovado em Rio de Janeiro, 03 de fevereiro de 2021, pela seguinte banca examinadora:




TC Wagner Anacleto Pinheiro - D.Sc. do IME - Presidente



Prof. Luiz Paulo Mendonça Brandão - D.Sc. do IME



Pesquisadora Talita Gama de Sousa - D.Sc. do IME



Prof.^a Anderson dos Santos Paula - D.Sc. do IME



Prof. Milton Sérgio Fernandes de Lima - D.Sc. do IEAv.

Rio de Janeiro

2021

*Este trabalho é dedicado a todos que como eu tentam mudar o mundo,
uma lantejoula de cada vez.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por tudo.

Aos meus pais Francisco e Edigleuba, pelo seu amor e por sempre me inspirarem. Por todo cuidado e apoio, mesmo apesar da distância. Por sempre me aconselharem sobre o caminho a ser percorrido, sendo eles o motivo por eu ter chegado onde cheguei e ser quem eu sou.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Luiz Paulo Mendonça Brandão pela confiança no desenvolvimento desta pesquisa e por todo apoio nos meses de realização deste trabalho.

A minha coorientadora, Pesquisadora Dr^a. Talita Gama de Sousa, por toda paciência e prontidão no desenvolvimento desta dissertação, por todas conversas e aconselhamentos. Além de uma orientação sobre o caminho a ser trilhado academicamente, ganhei uma amiga para a vida.

Aos amigos que estiveram ao meu lado durante toda essa jornada, compartilhando felicidades e aventuras, em especial Andreza Soares, Carlos Ruan, Yumi Komoda, Pedro Henrique e Ricardo Teixeira.

Aos meus parentes que me apoiaram nessa fase, em especial as minhas primas, Thaislane Brito, Nathyele Brito e Feliciano Diogo e minhas tias Leila e Graça, que foram um alicerce em diversos momentos nessa caminhada.

Aos companheiros de turma, Raí Felipe, Lucas Neuba, Hugo Pedra, Vanessa Ermes, Iran Aragão e Sabrina Bento que estiveram comigo durante horas de estudo e me apoiaram desde o começo desse mestrado.

Aos colegas do Laboratório de Difração de Raios X do Instituto Militar de Engenharia (IME), pela dedicação, companheirismo e por usarem rosa nas quartas. Agradeço a todos que me ajudaram a crescer nessa caminhada, em especial Nahrma Chambela, Juliana Diniz, Julianna Garcia, Isabela Jorge, Andrey Casanova, Gabriel Onofre, Yuri Mikael, Leandra Cordeiro, Eustáquio de Souza, Mônica Aline, Renato Batista, Bruna Madeira, Rodolfo Teixeira, Laís Couto, Thaissa Nunes, Wellington Pires e Hiron Akira.

Aos colegas do Laboratório de Filmes Finos do IME pela presteza durante o desenvolver do trabalho, em especial Andreza Lima e Wesley Oliveira.

Aos demais colegas do IME, por todos conselhos e conversas durante essa etapa, em especial Isadora Gonçalves, Suzana Noronha, Karina Alkimim, Daysianne Kessy e Gessica Seara.

A Sargento Renata da Seção de Química do IME pela diligência na realização das

análises de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier.

Aos professores da Seção de Ciência dos Materiais do IME por todo auxílio e conhecimento compartilhado, em especial aos professores Sérgio Neves, Wagner Anacleto, Leila Cruz e Andersan dos Santos, os quais tive o prazer de ser aluno.

Aos professores do Instituto de Estudos Avançados (IEAv)¹, Milton Sérgio e Getúlio de Vasconcelos, pelos conselhos no começo do desenvolvimento desse trabalho e auxílio durante o processo.

Aos Pós-doutorandos do IEAv, Rafael Siqueira e Silvelene Alessandra, pela prontidão na realização das sinterizações e por toda contribuição nesse trabalho.

Ao doutorando em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de São Paulo (USP)² Pérsio Mozart, pelo apoio e solicitude na realização da redução do compósito.

Ao amigo e Analista da Gerência Técnica da Redução da Companhia Siderúrgica do Pecém (CSP)³ Roberto Abreu Alencar, pela paciência, pelos ensinamentos e principalmente pelo auxílio no desenvolvimento da simulação via Ansys.

Por fim, agradeço as agências de fomento CAPES e FAPERJ pelo financiamento desse trabalho e aos recursos do projeto de Manufatura Aditiva, em curso, fomentado pelo Edital Capes Pró-defesa IV, sob número de processo 88887.285953/2018-00.

¹ <<https://www.ieav.cta.br/>>

² <<https://site.eel.usp.br/home-eel-4/>>

³ <<https://www.cspecem.com/pt-br/>>

“N3o tente se encaixar quando voc4 nasceu para se destacar”.
(Rupaul Charles)

RESUMO

O cobre puro possui elevados valores de condutividade elétrica e térmica em contrapartida possui baixa resistência mecânica, tornando-o quase inviável para algumas aplicações, dentre elas componente para bobinas magnetos de alta potência. O desenvolvimento de materiais para aplicação nesses magnetos se torna limitado pelas características dos seus condutores, que devem ter elevados valores de resistência mecânica e alta condutividade elétrica. Nos últimos anos têm sido desenvolvidas rotas de processamento que objetivam a produção de materiais a base de cobre com propriedades superiores ao cobre puro. Todavia, a obtenção dessas elevadas propriedades simultâneas ainda é um obstáculo devido aos mecanismos de aumento de resistência causarem atenuação nas propriedades elétricas. Em alternativa, tem sido estudada a fabricação de compósitos a base de cobre com diferentes materiais de reforço, como grafeno. Diversas rotas de processamento desses compósitos têm sido desenvolvidas, dentre elas a metalurgia do pó. Entretanto, para algumas aplicações, essa rota não é a mais indicada devido ao componente final obter elevada porosidade. Em função disso, este trabalho propõe uma rota de processamento alternativa. Nesse estudo, foi investigado comportamento do pó de compósitos de cobre reforçados com óxido de grafeno reduzido através de fusão a *laser* objetivando futura produção por manufatura aditiva. Para isso, os compósitos foram produzidos por uma rota de mistura entre o pó de cobre e o óxido de grafeno, originando o pó do compósito. A redução do pó do compósito foi realizada sob atmosfera redutora de hidrogênio. A fusão a laser foi realizada utilizando *laser* Yb:Fibra com comprimento de onda de 1064 nm sob potência otimizada de 445 W e diferentes valores de velocidade de varredura e diâmetros de feixe de laser. Os resultados microestruturais mostraram o aspecto das trilhas após irradiação e foi possível conduzir a uma velocidade ótima de processamento, para esse estudo. Através de FTIR foi observado que durante o processamento a *laser* houve redução de grupos funcionais e mediante análise de nanodureza vickers foi observado incremento na dureza após irradiação a *laser* sugerindo assim possíveis parâmetros preliminares a serem aplicados em manufatura aditiva.

Palavras-chave: Cobre. Grafeno. Materiais compósitos. Sinterização a *laser*. Manufatura aditiva.

ABSTRACT

Pure copper has high values of electrical and thermal conductivity, on the other hand, it has low mechanical resistance, making it almost unfeasible for some applications, among them a component for high power magnet coils. The development of materials for application on these magnets is limited by the characteristics of their conductors, which must have high values of mechanical resistance and electrical conductivity. In recent years, processing routes have been developed that aim to produce copper-based materials with properties superior to pure copper. However, obtaining these high simultaneous properties is still an obstacle due to the mechanisms of increased resistance causing attenuation in the electrical properties. Alternatively, the manufacture of copper-based composites with different reinforcement materials, such as graphene, has been studied. Several processing routes for these composites have been developed, including powder metallurgy. However, for some applications, this route is not the most suitable due to the final component obtaining high porosity. As a result, this work proposes an alternative processing route. In this study, the behavior of the powder of copper composites reinforced with reduced graphene oxide was investigated through a laser sintering aiming at future production by additive manufacturing. For this, the composites were produced by a mixing route between copper powder and graphene oxide, giving rise to the composite powder. The reduction of the composite powder was carried out under a hydrogen reducing atmosphere. Laser sintering was performed using Yb:Fiber laser with a wavelength of 1064 nm under optimized power of 445 W and different scan speed and laser beam diameters. The microstructural results showed the appearance of the tracks after irradiation and it was possible to lead to an optimal processing speed for this study. Through FTIR it was observed that during the laser processing functional groups were reduced and through analysis of nanohardness vickers an increase in the hardness was observed after irradiation to laser thus suggesting possible preliminary parameters to be applied in manufacturing additive.

Keywords: Copper. Graphene. Composite materials. Laser sintering. Additive manufacturing.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Condutividade elétrica de uma solução sólida de cobre em função do soluto presente na liga ((BARBOSA, 2014)) apud MONTEIRO, 1990.	27
Figura 2 – Efeito de diferentes tempos de envelhecimento a 450 °C na dureza e condutividade elétrica da liga Cu-3Ti-2Mg previamente solubilizada e laminada a frio com 70% de redução (Adaptada de (LI et al., 2020)).	29
Figura 3 – Diagrama de fases do sistema Cu-Ag (Adaptada de (LEROUX; NY; GUÉNEAU, 2000)).	31
Figura 4 – Diagrama de fases do sistema Cu-Zr (Adaptado de ZHOU e NAPOLITANO, 2010).	32
Figura 5 – Diagrama de fases do sistema Cu-Cr (Adaptada de (ZHOU; NAPOLITANO, 2010)).	33
Figura 6 – Curva tensão-deformação para a liga Cu-0,4Cr-0,3Zr com diferentes condições de tratamento (Adaptada de (MENG et al., 2019)).	34
Figura 7 – Gráfico dureza Vickers versus amostras de Cu-0,65Cr-0,08Zr tratadas termomecanicamente versus Condutividade elétrica (Adaptada de (SOUSA et al., 2020)).	35
Figura 8 – Diagrama de equilíbrio do sistema Cu-Nb (Adaptada de (CHAKRABARTI; LAUGHLIN, 1983)).	36
Figura 9 – Relação entre condutividade elétrica e tempo de recozimento (Adaptada de (ZHOU; HU; YI, 2019)).	37
Figura 10 – Representação esquemática de diferentes alótropos de carbono: a) grafite; b) diamante; c) fulereno; d) nanotubo de carbono de parede simples; e) nanotubo de carbono de parede múltipla; f) grafeno (Adaptada de (G.; M., 2013)).	39
Figura 11 – Representação esquemática dos modelos estruturais do GO (Adaptada de (HOFMANN; HOLST, 1939; RUESS, 1947; SCHOLZ; BOEHM, 1969; NAKAJIMA; MATSUO, 1994; GAO et al., 2009)).	43
Figura 12 – Representação esquemática da obtenção do grafeno quimicamente reduzido a partir da oxidação do grafite (Adaptada de (G.; M., 2013)).	44
Figura 13 – Diagrama esquemático dos métodos de manufatura aditiva em função do estado da matéria prima (Adaptada de (RAJAGURU; KARTHIKEYAN; VIJAYAN, 2020).)	48
Figura 14 – Esquema do processo de manufatura aditiva via leito de pó (Adaptada de (MOSTAFA; ELBESTAWI; STHEPEN, 2018)).	50
Figura 15 – Fenômenos de transferência de calor nos processos de manufatura aditiva (Adaptado de (MIRKOOHI et al., 2018)).	51

Figura 16 – Simulação do perfil de temperatura obtido por meio de modelos numéricos: (a) $P = 400$ W e $V=0,4$ m/min; (b) $P = 600$ W e $V=0,4$ m/min; (c) $P = 400$ W e $V = 0,2$ m/min e (d) $P = 600$ W e $V = 0,6$ m/min (Adaptada de (MIRKOOHI et al., 2018)).	53
Figura 17 – Variação na geometria da poça de fusão em diferentes condições de parâmetros de processamento: (a) 120 W-1000 mm/s, (b) 120 W-750 mm/s, (c) 150 W-1000 mm/s, (d) 150 W-750 mm/s, respectivamente (Adaptada de (ANSARI; NGUYEN; PARK, 2019).)	54
Figura 18 – Variação da distribuição de intensidade para diferentes modos (Adaptada de (STEEN, 2003)).	55
Figura 19 – MEV das morfologias características do fenômeno de <i>balling</i> da primeira linha de varredura em diferentes temperaturas de pré-aquecimento: a) 20 °C e b) 100 °C (Adaptada de (GU; SHEN, 2007)).	56
Figura 20 – Curvas de (a) dureza e (b) módulo de elasticidade de cobre puro e compósito de cobre-grafeno recozido preparados por PRED (Adaptada de (PAVITHRA et al., 2014)).	59
Figura 21 – Resistência mecânica e resistividade elétrica de compósitos com diferentes percentuais de grafeno (em massa) (Adaptada de (DUTKIEWICZ, 2015)).	60
Figura 22 – Microscopia eletrônica de varredura dos compósitos sinterizados contendo: a) 1% de N006, b) 1% de FL-RGO, c) 2% de N006, d) 2% de FL-RGO (Adaptada de (DUTKIEWICZ, 2015)).	60
Figura 23 – Resultados de condutividade elétrica normalizados (FARIA, 2017).	62
Figura 24 – Curvas tensão x deformação do cobre puro e compósitos (FARIA, 2017).	62
Figura 25 – Condutividade elétrica do cobre puro e compósitos com diferentes adições de grafeno (Adaptada de (WANG et al., 2019)).	64
Figura 26 – Microdureza do cobre puro e compósitos com diferentes adições de grafeno (Adaptada de (WANG et al., 2019)).	65
Figura 27 – Medidas de microdureza Vickers da superfície da amostra de cobre como recebida, sinterizado por manufatura aditiva e compósito de Gr-Cu (Adaptada de (ZENGRONG et al., 2017)).	66
Figura 28 – Curvas de deslocamento de carga para o cobre como recebido e compósitos fabricados por manufatura aditiva (Adaptada de (ZENGRONG et al., 2017)).	66
Figura 29 – Fluxograma das etapas experimentais.	68
Figura 30 – Esfoliação em fase líquida por rota química, através do método de Hummers modificado (Adaptada de M. e Tour (2014)).	70
Figura 31 – Mistura do pó de cobre e óxido de grafeno.	71

Figura 32 – Dispersão resultante da mistura de pó de cobre com GO (a) imediatamente ao fim da agitação mecânica (b) após 10 minutos de decantação.	71
Figura 33 – Fluxograma com as etapas de fabricação dos compósitos.	72
Figura 34 – Forno resistivo utilizado na redução dos compósitos.	73
Figura 35 – Largura teórica das trilhas com diâmetros de feixe de (a) 0,8 mm; (b) 1,0 mm e (c) 2,0 mm.	74
Figura 36 – Pastilhas após processamento a <i>laser</i> com diferentes condições.	75
Figura 37 – Micrografias obtidas através do MEV para o pó de cobre utilizado com ampliações de (a) 1000 e (b) 5000x.	80
Figura 38 – Distribuição do tamanho de partículas do pó de cobre.	81
Figura 39 – Difratoograma do pó de cobre.	82
Figura 40 – Micrografias obtidas através do MEV para o GO utilizado com ampliações de (a) 1000 e (b) 2000x.	83
Figura 41 – Difratoograma do GO utilizado como reforço do compósito.	83
Figura 42 – Espectro Raman do GO utilizado para fabricação do compósito.	85
Figura 43 – FTIR do GO utilizado para a fabricação do compósito.	86
Figura 44 – Análise termogravimétrica do GO utilizado para a fabricação do compósito.	87
Figura 45 – Morfologia dos pós da mistura com 0,1% de GO, que foram secos a temperatura ambiente; a) aumento de 500X; b) aumento de 5000X; c) aumento de 12000X; d) aumento de 20000X.	88
Figura 46 – Difratoograma da mistura dos pós de cobre e óxido de grafeno.	89
Figura 47 – FTIR da mistura de Cu0,1%pGO.	90
Figura 48 – Morfologia dos pós da mistura com 0,1% de rGO, que foram secos a temperatura ambiente; a) aumento de 500X; b) aumento de 5000X; c) aumento de 12000X; d) aumento de 20000X.	91
Figura 49 – Difratoograma da mistura do pó de cobre e óxido de grafeno após redução.	92
Figura 50 – FTIR da mistura de Cu0,1%prGO.	92
Figura 51 – Pastilha do compósito CurGO prensada: (a) aumento de 500x; (b) aumento de 50000x.	93
Figura 52 – Morfologia das pastilhas processadas com aumento de 500 X: a) 80 W; b) 445 W, e com aumentos de 5000 X: c) 80 W; d) 445 W.	94
Figura 53 – Pastilhas após irradiação com estratégia: (a) circular; (b) trilhas.	95
Figura 54 – Estratégia de varredura: a) Circular; b) Trilha com aumentos de 75X e (c) Circular na região irradiada; (d) Trilha na região irradiada com aumentos de 5000X.	96
Figura 55 – Imagens de MEV para as pastilhas processadas com diâmetro de feixe de 0,8 mm: (a) 60 mm/min; (b) 120 mm/min; (c) 240 mm/min; com ampliações de 45x.	97

Figura 56 – Imagens de MEV das trilhas para as pastilhas processadas com diâmetro de feixe de 0,8 mm: (a) 60 mm/min; (b) 120 mm/min; (c) 240 mm/min; com ampliações de 500x.	98
Figura 57 – Diâmetro teórico e medido para a condição processada com 0,8 mm. . .	99
Figura 58 – Imagens de MEV para as pastilhas processadas com diâmetro de feixe de 1,0 mm: (a) 60 mm/min; (b) 120 mm/min; (c) 240 mm/min; com ampliações de 45x.	100
Figura 59 – Imagens de MEV para as pastilhas processadas com diâmetro de feixe de 2,0 mm: (a) 60 mm/min; (b) 120 mm/min; (c) 240 mm/min; com ampliações de 45x.	101
Figura 60 – MEV indicando a profundidade de modificação nas pastilhas processadas a 120 mm/min com aumento de 1000X: (a) 0,8 mm; (b) 1,0 mm; (c) 2,0 mm.	102
Figura 61 – FTIR para as pastilhas processadas com diâmetro de feixe de 0,8 mm.	103
Figura 62 – FTIR para as pastilhas processadas com diâmetro de feixe de 1,0 mm.	104
Figura 63 – FTIR para as pastilhas processadas com diâmetro de feixe de laser de 2,0 mm.	105
Figura 64 – Nanodureza vickers nas pastilhas prensadas de cobre puro, CuGO e CurGO.	106
Figura 65 – Modelagem numérica para a condição processada com velocidade de 60 mm/min e diferentes diâmetros de feixe.	125
Figura 66 – Modelagem numérica para a condição processada com velocidade de 120 mm/min e diferentes diâmetros de feixe.	125
Figura 67 – Modelagem numérica para a condição processada com velocidade de 240 mm/min e diferentes diâmetros de feixe.	126

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores de resistividade elétrica de alguns metais puros (Adaptado de (HUMMEL, 2011)).	25
Tabela 2 – Processos bottom-up para síntese de grafeno (Adaptada de (KIM; ABDALA; MACOSKO, 2010).	42
Tabela 3 – Classificação das tecnologias de MA de acordo com o principio de processamento das camadas (Adaptada de (ISO/ASTM 52900:2015 (E), 2016)).	49
Tabela 4 – Parâmetros de processamento e variáveis dos materiais que influenciam no processamento e mecanismo de densificação dos componentes (Adaptado de (AGARWALA et al., 1995)).	52
Tabela 5 – Resistividade elétrica do cobre eletrolítico e das amostras de compósito Cu-Gr (Adaptada de (JAGANNADHAM, 2011)).	61
Tabela 6 – Microdureza Vickers dos CPs produzidos com diferentes teores de trGO sob atmosfera de H ₂ (MATOS, 2018).	63
Tabela 7 – Condutividade elétrica obtida para diferentes teores de grafeno no compósito, na sinterização usando atmosfera de H ₂ (MATOS, 2018).	63
Tabela 8 – Composição do pó de cobre.	69
Tabela 9 – Distribuição granulométrica do pó de cobre.	69
Tabela 10 – Relação entre diâmetro de feixe de laser e distância focal	73
Tabela 11 – Aporte de calor linear para as condições adotadas.	75
Tabela 12 – Condições instrumentais utilizadas para a Espectroscopia Raman.	77
Tabela 13 – Condições instrumentais utilizadas para a Microscopia Eletrônica de Varredura.	77
Tabela 14 – Condições instrumentais utilizadas para a Difração de Raios X.	78
Tabela 15 – Parâmetros para cálculo de distância interplanar do GO.	84
Tabela 16 – Valores de nanodureza Vickers para cobre irradiado com <i>laser</i> e pastilhas prensadas.	106
Tabela 17 – Valores de nanodureza Vickers para cobre puro irradiado com <i>laser</i>	107
Tabela 18 – Valores de nanodureza Vickers para as pastilhas de CurGO processadas.	107
Tabela 19 – Parâmetros do material utilizados na modelagem numérica (Adaptada de (MIRKOOHI et al., 2018)).	124

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	<i>American Society for Testing Materials</i>
CAD	Modelo virtual (<i>Computer aided design</i>)
CFC	Cúbica de face centrada
CIP	Impressão colorida por jato (<i>Colored impression printing</i>)
CLIP	Produção contínua com interface líquida (<i>Continuous liquid interface production</i>)
CO	Monóxido de carbono
CP	Corpo de prova
CPS	Sistemas ciber-físicos (<i>Cyber-physics systems</i>)
CPs	Corpos de prova
CVD	Deposição química de vapor (<i>Chemical vapor deposition</i>)
DMD	Deposição direta de metal (<i>Direct metal deposition</i>)
DMLS	Sinterização direta de metal a laser (<i>Direct metal laser sintering</i>)
DRX	Difração de raios X
EBM	Fusão por feixe de elétrons (<i>Electron beam melting</i>)
ECAP	Extrusão por canal angular (<i>Equal channel angular pressing</i>)
ED	Densidade de energia (<i>Energy density</i>)
FDM	Modelagem por fusão e deposição (<i>Fusion deposition modeling</i>)
FEA	Análise por elementos finitos (<i>Finite element analysis</i>)
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (<i>Fourier Transform infrared spectroscopy</i>)
GO	Óxido de grafeno (<i>Graphene oxide</i>)
Gr	Grafeno

HV	Dureza vickers
IACS	<i>International Annealed Copper Standard</i>
IEAv	Instituto de Estudos Avançados
IMA	Instituto de Macromoléculas
IME	Instituto Militar de Engenharia
LENS	Forma final obtida com <i>laser</i> (<i>Laser engineered net shaping</i>)
LHI	Aporte de calor linear (<i>Linear heat input</i>)
LOM	Manufatura laminar de objetos (<i>Laminated objects manufacturing</i>)
LPVD	Deposição física de vapor pulsada a <i>laser</i> (<i>Laser physical vapor deposition</i>)
LSP	Processamento de choque a <i>laser</i> (<i>Laser shock processing</i>)
MA	Manufatura aditiva
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
MJP	Impressão por múltiplos jatos (<i>Multijet printing</i>)
MO	Microscópio ótico
NTC	Nanotubos de carbono
PMDS	Polidimetilsiloxano
PRED	Eletrodeposição pulsada reversa (<i>Pulsed eletrodeposition</i>)
PUC	Pontifícia Universidade Católica
PVA	Álcool polivinílico
SiC	Carbeto de silício
SLA	Estereolitografia
rGO	Óxido de grafeno reduzido (<i>Reduced graphene-oxide</i>)
TEM	Modo transversal eletromagnético (<i>Transverse electromagnetic mode</i>)
TGA	Análise termogravimétrica (<i>Thermogravimetric analysis</i>)
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
USP	Universidade de São Paulo

LISTA DE SÍMBOLOS

σ	Condutividade elétrica
Ω	Ohm
S	Siemens (S/m - siemens por metro)
T	Tesla
t	Tonelada
ρ	Resistividade elétrica
ρ_T	Resistividade térmica
ρ_I	Resistividade por impurezas
%at	Porcentagem atômica
%p	Porcentagem em peso
H_2	Gás de hidrogênio
2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
#	Mesh
h	Hora
λ	Comprimento de onda
I_D	Intensidade da banda D
I_G	Intensidade da banda G
W	Watt
J	Joule
K	Kelvin
μ	micro
N	Newton
N_2	Gás de nitrogênio
V	Volts

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	OBJETIVOS	23
1.1.1	OBJETIVO GERAL	23
1.1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1	COBRE E SUAS PROPRIEDADES	24
2.2	RESISTÊNCIA MECÂNICA X PROPRIEDADES ELÉTRICAS	26
2.2.1	AUMENTO DA RESISTÊNCIA MECÂNICA POR REFINAMENTO DE GRÃO	26
2.2.2	AUMENTO DA RESISTÊNCIA MECÂNICA POR SOLUÇÃO SÓLIDA	27
2.2.3	AUMENTO DA RESISTÊNCIA MECÂNICA POR PRECIPITAÇÃO	28
2.2.4	AUMENTO DA RESISTÊNCIA MECÂNICA POR ENCRUAMENTO	29
2.3	LIGAS DE COBRE COM ALTA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA E ALTA RESISTÊNCIA MECÂNICA	30
2.3.1	COBRE-PRATA	31
2.3.2	COBRE-CROMO-ZIRCÔNIO	32
2.3.3	COBRE-NÍÓBIO	35
2.4	COMPÓSITOS COM MATRIZ DE COBRE	37
2.5	GRAFENO E SEUS DERIVADOS	39
2.5.1	MÉTODOS DE OBTENÇÃO DO GRAFENO	41
2.5.2	ÓXIDOS DE GRAFENO (GO E RGO)	42
2.5.3	MÉTODOS DE OBTENÇÃO DOS ÓXIDOS DE GRAFENO	43
2.5.4	MÉTODOS CONVENCIONAIS DE PREPARAÇÃO DE COMPÓSITOS DE COBRE-GRAFENO	45
2.6	MANUFATURA ADITIVA	45
2.6.1	CLASSIFICAÇÃO DAS TECNOLOGIAS DE MA	48
2.6.2	PROCESSOS DE PÓ METÁLICO UTILIZANDO LASER	50
2.6.3	TÉCNICAS CONVENCIONAIS DE MANUFATURA ADITIVA PARA COBRE E COMPÓSITOS	56
2.7	ESTADO DA ARTE	58
3	MATERIAIS E MÉTODOS	68
3.1	MATERIAIS	68
3.1.1	PÓ DE COBRE	69
3.1.2	ÓXIDO DE GRAFENO	69
3.2	MÉTODOS	70

3.2.1	PRODUÇÃO DOS COMPÓSITOS EM PÓ	70
3.2.2	REDUÇÃO	72
3.2.3	SINTERIZAÇÃO A <i>laser</i>	73
3.2.3.1	CÁLCULO DO APORTE DE CALOR LINEAR	75
3.2.4	CARACTERIZAÇÃO	76
3.2.4.1	ESPECTROSCOPIA RAMAN	76
3.2.4.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	77
3.2.4.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	77
3.2.4.4	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	78
3.2.4.5	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	79
3.2.4.6	NANODUREZA VICKERS	79
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	80
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO PÓ DE COBRE	80
4.1.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	80
4.1.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	81
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO GO	82
4.2.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	82
4.2.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	83
4.2.3	ESPECTROSCOPIA RAMAN	84
4.2.4	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	86
4.2.5	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	87
4.3	CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO CUGO	88
4.3.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	88
4.3.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	89
4.3.3	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	89
4.4	CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO CURGO	90
4.4.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	90
4.4.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	91
4.4.3	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	92
4.5	CARACTERIZAÇÃO DAS PASTILHAS IRRADIADAS POR <i>LASER</i>	93
4.5.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	93
4.5.1.1	PASTILHA VERDE	93
4.5.1.2	DEFINIÇÃO DE POTÊNCIA	94
4.5.1.3	DEFINIÇÃO DE ESTRATÉGIA DE VARREDURA	95
4.5.1.4	VELOCIDADE DE VARREDURA E DIÂMETRO DO FEIXE DE <i>LASER</i>	97

4.5.1.5	ANÁLISE NA TRANSVERSAL	101
4.5.2	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	102
4.5.3	NANODUREZA VICKERS	105
5	CONCLUSÃO	108
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	110
	REFERÊNCIAS	111
	A – MODELAGEM NUMÉRICA POR ELEMENTOS FINITOS . . .	124

1 INTRODUÇÃO

O cobre é um dos metais mais usado em diversas aplicações industriais, especialmente nas áreas eletromagnéticas e eletrônicas, e isso se deve às suas excelentes condutividades elétrica e térmica. Em contrapartida ele não é considerado um bom material para aplicações que demandem elevada resistência mecânica (BROOKS, 1988). Por exemplo, para aplicações na indústria eletromagnética, em que os componentes devem possuir, concomitantemente, altos valores de resistência mecânica e condutividade elétrica. Dentre essas aplicações, citam-se materiais para bobinas de magnetos de alta potência. A elevada resistência mecânica é necessária para que as bobinas resistam às elevadas tensões tangenciais produzidas pela força de Lorentz, proveniente do campo magnético (BALDIOTTI, 2014). Por sua vez, a condutividade elétrica elevada, é necessária para evitar um superaquecimento provocado pelo efeito Joule, decorrente da passagem de altas correntes elétricas pelas bobinas do magneto, que pode ocasionar diminuição do seu desempenho mecânico durante o uso (EFE et al., 2012).

O aumento da resistência mecânica dos metais pode ser obtido por diversos mecanismos. Todavia, esses mecanismos geralmente causam uma atenuação considerável na condutividade elétrica, posto que modificam a microestrutura desses materiais e tais modificações podem operar como centros espalhadores para os elétrons, e por conseguinte manifestando-se em um aumento da resistência elétrica.

Nos últimos anos a fabricação de compósitos a partir de matriz de cobre com diferentes tipos de adição de material de reforço tem recebido uma maior atenção dos pesquisadores, visto que esse método tem se mostrado efetivo para o aperfeiçoamento de suas propriedades mecânicas, interferindo de forma menos expressiva na condutividade elétrica (JAGANNADHAM, 2011; DUTKIEWICZ, 2015; Hu, Z.; et al., 2016.).

Devido às características superiores aos materiais comumente usados, o grafeno e seus derivados têm sido estudados para incorporação nos materiais usados no dia a dia e na indústria. Esse material é caracterizado como uma monocamada planar de carbono cujos átomos são arranjados de forma bidimensional (2D) e é considerado um dos materiais mais resistente já testados, obtendo valores de resistência à tração de 130 GPa. Além disso, apresenta altos valores de condutividade elétrica ($\sigma = 10^6 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e térmica ($5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) (Novoselov, K. S. et al., 2004.; NOVOSELOV; GEIM; MOROZOV, 2005.; GEIM; NOVOSELOV, 2007.; BALADIN et al., 2008.; EL-WARDANY; SHE; JAGDALE, 2017).

O óxido de grafeno (GO – do inglês *graphene oxide*) é o principal derivado do grafeno e em sua estrutura são encontrados grupos funcionais de carbonilas, carboxilas,

epóxi e hidroxilas ligados à camada planar de átomos de carbono (HUMMERS; OFFEMAN, 1957).

A produção de compósitos a base de cobre reforçados com óxido grafeno tem sido estudada por meio da utilização de diversas técnicas de fabricação e diferentes tentativas de determinação de parâmetros de fabricação, dentre eles a obtenção de uma dispersão otimizada de grafeno na matriz, favorecer uma boa adesão entre os componentes, e minimizar a aglomeração de grafeno entre os contornos de grão, esse último tem sido um dos maiores desafios (DUTKIEWICZ, 2015).

Uma das rotas de processamento mais comuns para a fabricação desses compósitos é a metalurgia do pó. Essa tecnologia refere-se à mistura do reforço (grafeno ou derivados) com pós de cobre e posteriormente sinterização por prensagem a quente para obter os compósitos (CHEN et al., 2016).

Outra rota alternativa que tem crescido nos últimos anos é a manufatura aditiva, conhecida também como impressão 3D (LI et al., 2019). Uma das principais características desse processo é sua flexibilidade e sua capacidade de produção de componentes com geometrias complexas, fator limitante para outros processos como a metalurgia do pó.

Quando o objetivo de estudo se trata de matéria-prima em pó, as técnicas mais utilizadas de manufatura aditiva são a sinterização seletiva a *laser* e a fusão seletiva a *laser*. Na sinterização seletiva a *laser*, o pó não passa pelo processo de fusão, mas é aquecido ao ponto que haja união em um nível atômico a partir da difusão no estado sólido, que se inicia nos pontos de contato entre as partículas do pó. Já para a fusão seletiva a *laser* o pó passa por uma fusão completa.

Alguns parâmetros para manufatura aditiva devem ser estudados profundamente para se obter o melhor processamento do componente, que são fundamentais e precisam ser bem determinados. Essa necessidade requer um estudo inicial de otimização antes da fabricação do produto final.

Em face disso, esse trabalho objetivou uma análise da variação dos parâmetros de processamento, dentre os quais citam-se potência, velocidade de varredura, distância entre trilhas e diâmetro de feixe de laser na sinterização a *laser* dos compósitos de cobre reforçados com óxido de grafeno.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo principal deste trabalho é o estudo da variação dos parâmetros de processamento de sinterização a *laser* dos compósitos de cobre-grafeno (com proporção de 0,1% prGO) visando a posterior utilização desses parâmetros em manufatura aditiva.

1.1.2 Objetivos específicos

- Acompanhar o comportamento do grafeno durante todas as etapas do processo através de análise de espectroscopia;
- Promover a redução térmica do compósito CuGO sob atmosfera de hidrogênio antes do tratamento a *laser*;
- Avaliar o aspecto superficial dos compósitos após a irradiação com diferentes valores de potência, estratégia de varredura, velocidade de varredura e diâmetro do feixe de *laser*;
- Acompanhar a evolução das propriedades mecânicas nas camadas modificadas pelo *laser* com as diferentes variações de parâmetros de processamento.
- Correlacionar os aspectos microestruturais com os diferentes parâmetros e assim indicar a melhor condição de processo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O cobre possivelmente é o metal utilizado há mais tempo pelo homem. Atualmente, é o terceiro metal mais usado, ficando atrás do ferro e do alumínio, sendo que o alumínio ultrapassou o cobre apenas após a Segunda Guerra Mundial. Um dos fatores que explica esse acontecimento é, principalmente, a relação com o custo de obtenção, sabendo que o cobre se faz presente na crosta terrestre em quantidades menores em comparação aos outros dois elementos supracitados. Porém, para algumas aplicações, o cobre puro ainda é inigualável devido às suas características físicas e químicas (GOMES M. R. ; BRESCIANI FILHO, 1987; BROOKS, 1988; BUTTS, 1960).

A seção seguinte se destina a abordagem do cobre e suas principais propriedades, bem como seus mecanismos de aumento de resistência e diferentes ligas a base de cobre. As seções subsequentes explanam a respeito dos materiais utilizados como reforço em matriz de cobre, como o grafeno, e ainda sobre técnicas de produção de compósitos de cobre-grafeno.

2.1 Cobre e suas propriedades

A propriedade física mais importante do cobre é sua condutividade elétrica, que é tida como referência e definida como sendo 100% International Annealed Cooper Standard (IACS), sendo a sua resistividade elétrica, no estado recozido e puro, $0,017241 \mu \Omega \cdot m$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ (o que é equivalente a uma condutividade de $58 \times 10^6 \text{ S/m}$) (GOMES M. R. ; BRESCIANI FILHO, 1987; BROOKS, 1988; EFE et al., 2012). Essa propriedade é definida como a facilidade que as cargas elétricas têm em se movimentar de uma posição a outra. Dentre os metais conhecidos atualmente, apenas a prata supera o valor de condutividade elétrica do cobre, entretanto seu elevado custo inviabiliza o uso industrial na mesma escala em que o cobre é usado (BUTTS, 1960).

A elevada condutividade elétrica e térmica do cobre se deve a quantidade de elétrons livres dispersos no material (HUMMEL, 2011; ASM, 2001) e devido a esse fator o cobre e suas ligas têm um vasto número de aplicações na área de eletrônicos (PAVITHRA et al., 2014).

Para entender o motivo do cobre ter elétrons livres dispersos na sua estrutura, é importante entender como se dá sua distribuição eletrônica. Os orbitais 4s do cobre comportam apenas um elétron, sendo esse orbital capaz de conter até 2 elétrons, dessa forma, os orbitais atômicos 4s do cobre se sobrepõe formando orbitais moleculares com energias próximas, dando origem assim uma banda quasi-contínua 4s. Para que um elétron

de valência se torne livre ele precisa ser excitado para o nível vazio, presente acima da energia correspondente ao nível ocupado de maior energia, chamado de energia de Fermi. Devido essa proximidade entre os níveis preenchido e vazio, é requerido pouca energia para que os elétrons próximos da energia de Fermi passem para um nível vazio de menor energia. Essa facilidade de gerar elétrons livres resulta em uma maior condução de elétrons no cobre, que sempre possui uma densidade de elétrons em níveis próximos ao nível de Fermi, devido à temperatura do sistema ser sempre superior ao zero absoluto (HUMMEL, 2011).

De acordo com Clark e Reed (1984) a resistividade elétrica nos materiais pode ser compreendida como o impedimento da movimentação dos elétrons livres, que pode ocorrer devido aspectos microestruturais (CLARK; REED, 1984). Para metais e ligas metálicas, é dominada por vacâncias, discordâncias e defeitos intersticiais. A resistividade elétrica também pode ser definida como o inverso da condutividade, expressa na EQ. 2.1. Na Tabela 1 são apresentados valores de resistividade elétrica de alguns metais puros.

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (2.1)$$

Tabela 1 – Valores de resistividade elétrica de alguns metais puros (Adaptado de (HUMMEL, 2011)).

	Resistividade elétrica $10^{-8} \Omega \text{ m}$
Prata	1,6
Cobre	1,7
Ouro	2,2
Alumínio	2,5
Molibdênio	5,2
Tungstênio	5,5
Níquel	6,8
Platina	10,6
Paladino	10,8
Chumbo	19,2
Cromo	20,1

De acordo com regra empírica de Matthiessen (EQ. 2.2) a resistividade elétrica se dá pela contribuição de diversos fatores, como:

$$\rho = \rho_T + \rho_I \quad (2.2)$$

em que, ρ_T é a componente térmica da resistividade (fônon) e ρ_I é a parcela relacionada a imperfeições da estrutura, como vacâncias, discordâncias e impurezas (REEDHILL, 1973). Como apresentado na EQ. 2.2, quanto mais aproximado do zero absoluto menos

resistência elétrica o material possuirá e terá maior tendência a dispor de características intituladas de supercondutoras.

2.2 Resistência Mecânica x Propriedades Elétricas

O aumento de resistência mecânica se dá, basicamente, pela restrição ou impedimento do movimento das discordâncias. Todavia, essas mesmas restrições agem como centros espalhadores de elétrons, provocando assim aumento da resistividade elétrica do material. Logo, a compreensão dos mecanismos de aumento de resistência mecânica se torna importante para o entendimento de como esses mecanismos contribuem na alteração da resistividade elétrica dos materiais (DIETER; BACON, 1986).

2.2.1 Aumento da resistência mecânica por refinamento de grão

O tamanho de grão tem uma grande influência na resistência mecânica, pois nos estágios iniciais da deformação, os seus contornos são obstáculos importantes para a movimentação das discordâncias. Dessa forma, materiais com tamanho de grão pequeno possuem resistência mecânica maior que materiais com tamanho de grão grande devido ao aumento da área total dos contornos. Esta relação entre a tensão de escoamento com o tamanho de grão foi proposta por Hall-Petch, expressa na EQ. 2.3 (HALL, 1951):

$$\sigma_0 = \sigma_I + k' D^{-\frac{1}{2}} \quad (2.3)$$

σ_0 = tensão de escoamento

σ_I = tensão de atrito que se opõe ao movimento das discordâncias

k' = constante que significa uma medida da extensão do empilhamento de discordâncias nas barreiras

D = diâmetro do grão.

Em contrapartida, a diminuição do tamanho de grão que ora provoca aumento na resistência mecânica pode causar um efeito degradante na condutividade elétrica. Isso ocorre se o contorno de grão for menor que o livre caminho médio dos elétrons, se comportando, dessa forma, como barreira a movimentação dos elétrons livres do material, atuando assim como um centro espalhador. Abbas et al. (2017) estudaram o efeito do tamanho de grão na condutividade elétrica em ligas de Cu-10Fe. Inicialmente o tamanho de grão era de 5,75 μm e foi observado que após tratamento térmico a 320 °C por 40 h o grão teve acréscimo de 3,13%, passando para 5,93 μm . Essas ligas apresentaram incremento na condutividade elétrica, passando de 33,10% IACS, para 71,10% IACS após o tratamento.

2.2.2 Aumento da resistência mecânica por solução sólida

A adição de elementos em solução sólida geralmente aumenta a resistência mecânica dos cristais e pode se dar em duas maneiras: intersticial e substitucional.

Para a solução sólida substitucional, os átomos de soluto e solvente devem possuir diferença de tamanho de no máximo 15%, dessa forma, os átomos de soluto ocupam parte da rede cristalina do átomo solvente. O efeito de solutos substitucionais pode ser atribuído ao aumento da tensão necessária para mover uma discordância em seu plano de deslizamento na presença de barreiras ao movimento de discordâncias (MEYERS; CHAWLA., 2010).

Para o caso em que os átomos de soluto são muito menores que os átomos de solvente, eles ocupam as posições intersticiais na rede cristalina. O carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio são os elementos que normalmente formam soluções sólidas intersticiais (DIETER; BACON, 1986).

O mecanismo de solução sólida promove um endurecimento significativo da liga, como a adição de zinco e estanho, dando origem as ligas conhecidas como latão (Cu-Zn) e bronze (Cu-Sn) que apresentam propriedades mecânicas, em termos de resistência, superiores às do cobre puro (BARBOSA, 2014). Porém, a presença desses elementos causa uma forte atenuação da condutividade elétrica quando comparados à outros mecanismos de aumento de resistência, como a precipitação. Na Figura 1 é apresentado o efeito de alguns elementos de liga na condutividade elétrica de uma solução sólida de cobre.

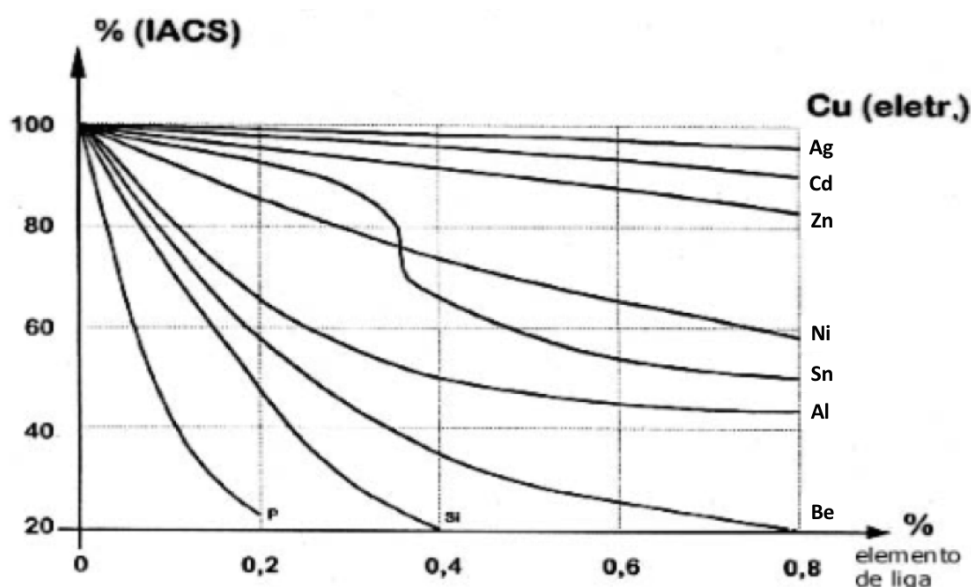


Figura 1 – Condutividade elétrica de uma solução sólida de cobre em função do soluto presente na liga ((BARBOSA, 2014)) apud MONTEIRO, 1990.

Segundo Hummel (2011) um dos fatores que a adição de soluto influencia na condutividade elétrica é decorrente da diferença de tamanho entre os átomos, que causa

variações no parâmetro de rede, provocando assim o espalhamento de elétrons. Devido à adição de solução sólida ser mais deletéria para a condutividade elétrica, procura-se promover endurecimento pela adição de elementos imiscíveis, ou seja, elementos que possuem baixa ou nenhuma solubilidade na rede do material, provocando precipitação de segunda fase.

2.2.3 Aumento da resistência mecânica por precipitação

A introdução de precipitados provoca um aumento de resistência mecânica devido as diferentes formas de interações com as discordâncias. Durante sua movimentação existem duas maneiras para que uma discordância continue sua trajetória: ela deve cortar os precipitados ou se movimentar entre eles. Em ambos os casos deve haver um aumento de tensão para que seja possível a movimentação das discordâncias pela rede que contém os precipitados (HOSFORD, 2010).

O endurecimento por precipitação também é conhecido como envelhecimento, e para que ele ocorra é necessário que haja dissolução da segunda fase em elevadas temperaturas, mas que conforme haja diminuição desta ocorra também diminuição de sua solubilidade dos elementos de liga que constituem a segunda fase (DIETER; BACON, 1986).

Como discutido na subseção 2.2.2 esse mecanismo de aumento de resistência é mais favorável para a condutividade elétrica quando comparado com a solução sólida. Para o cobre, isso pode ser explicado com base na distância entre a partícula precipitada ser maior que o livre caminho médio dos elétrons, em torno de 30 nm, tornando seu efeito de centro espalhador quase insignificante (JIANG; FU; WANG, 2020).

Li et al. (2020) estudaram os efeitos da laminação a frio seguida de tratamento térmico de envelhecimento nas propriedades de uma liga de Cu-3Ti-2Mg previamente solubilizada. Na Figura 2 é apresentado o efeito do tempo de envelhecimento na dureza e condutividade elétrica da liga deformada a 70% e envelhecida a 450 °C.

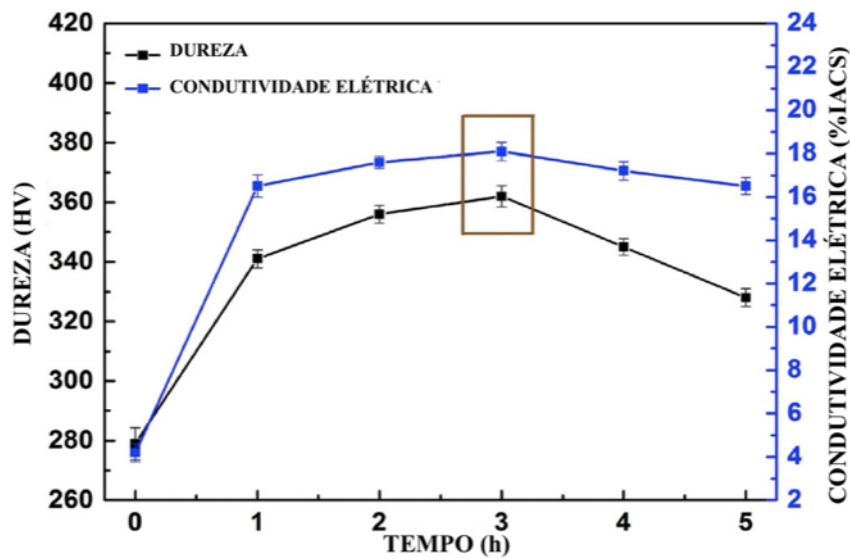


Figura 2 – Efeito de diferentes tempos de envelhecimento a 450 °C na dureza e condutividade elétrica da liga Cu-3Ti-2Mg previamente solubilizada e laminada a frio com 70% de redução (Adaptada de (LI et al., 2020)).

A dureza de uma liga é afetada pela composição, tamanho morfológico, estrutura, distribuição e natureza da interface matriz-precipitado após o tratamento térmico de envelhecimento (MAKI; ITO; MATSUNAGA, 2013; RODRÍGUEZ-CALVILLO; FERRER; CABRERA, 2015; YANG et al., 2015). Após envelhecimento por 3 h foram observados os maiores valores de resistência mecânica e condutividade elétrica na liga, sendo 357,6 HV e 18,5 %, respectivamente.

2.2.4 Aumento da resistência mecânica por encruamento

O encruamento é causado pela interação de discordâncias entre si e interação de discordâncias com barreiras que dificultam seu movimento através do reticulado. O número de discordâncias em um cristal aumenta com o aumento da quantidade de deformação imposta, a densidade de discordâncias em um material recozido é da ordem de 10^5 a 10^6 cm^{-2} , ao passo que em um material trabalhado a frio é da ordem de 10^{10} a 10^{12} cm^{-2} .

Um dos principais conceitos para explicar o encruamento se baseava na ideia das discordâncias se empilharem nos planos de deslizamento, quando bloqueadas por barreiras do cristal. Esses empilhamentos produzem uma tensão de reação que se opõe a tensão aplicada no plano de deslizamento (DIETER; BACON, 1986).

Além da tensão de recuo, outros fenômenos de encruamento são conhecidos, como o bloqueio de discordâncias, que surge do encontro de discordâncias com partículas de precipitados e átomos de soluto. Para esse caso, discordâncias que se movimentam no plano de deslizamento se interseccionam e se combinam com outras produzindo novas discordâncias.

Outros mecanismos de encruamentos que podem ser citados são o de floresta de discordâncias e o de multiplicação de discordâncias. Para o primeiro caso, as discordâncias que se movimentam no plano de deslizamento são atravessadas por outras discordâncias que interseccionam o plano de deslizamento ativo. Já a multiplicação de discordâncias pode advir da condensação de lacunas, de fontes regenerativas que atuam sob a tensão aplicada, tais como a fonte de Frank-Read ou um mecanismo de deslizamento cruzado múltiplo (DIETER; BACON, 1986).

Basinski e Saimoto (1967) estimaram a resistividade por unidade de comprimento de uma linha de discordância, sendo um valor da ordem de $10^{-25} \Omega\text{m}^3$. A resistividade elétrica do cobre puro à temperatura ambiente é de $1,7 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$, assim, para ser alcançada metade da resistividade do cobre puro, seria necessária uma densidade de discordância de 10^{17}m^{-2} . Logo, o efeito das discordâncias sobre o reticulado é menor em relação a outras propriedades, como resistividade térmica (CORRÊA, 2004).

Tong et al. (2019) realizaram um estudo em uma liga de Cu-0,2Mg preparada por laminação criogênica com objetivo de discriminar a diferença entre as propriedades mecânicas e elétricas. Após 90% de redução, os autores verificaram que as amostras alcançaram valores de resistência mecânica de 726 MPa e 74,5% IACS de condutividade elétrica, apresentando decréscimo em relação a amostra como recebida (85% IACS). Os autores sugerem que essa diferença na condutividade elétrica se deve a presença de um maior número de contornos de macla e elevada densidade de discordâncias, que seriam responsáveis pelo efeito deletério da condutividade elétrica, devido à maior dispersão de elétrons (TONG et al., 2019).

2.3 Ligas de cobre com alta condutividade elétrica e alta resistência mecânica

O cobre puro além de ser utilizado em fios e cabos condutores também pode ser usado na condução de energia térmica, tubos de fluidos e na indústria de construção civil. O cobre com elevado grau de pureza é o mais indicado para aplicações em transmissão de energia elétrica e calor, ao passo que o cobre que contém teores residuais de elementos como fósforo é mais indicado para fabricação de tubos para a condução de fluidos e na construção civil, de um modo geral (BARBOSA, 2014).

Quando a soma de elementos de liga é menor que 1% em massa, denomina-se cobre ligado. Esses elementos têm como objetivo o aumento de resistência mecânica do cobre sem que haja redução considerável em sua condutividade elétrica. Ocasionalmente são necessários tratamentos térmicos para aumento de resistência mecânica do cobre ligado (BARBOSA, 2014).

A classe de cobre ligado é dividida em três grupos, cobre ligado de alta condutividade elétrica e térmica, cobre ligado de alta resistência mecânica e cobre ligado de alta usinabilidade. Nos tópicos seguintes são enfatizados alguns exemplos de cobre ligados de alta condutividade térmica e elétrica e alta resistência mecânica.

2.3.1 Cobre-Prata

No grupo de cobre ligado de alta condutividade elétrica e térmica tem-se o cobre-prata (Cu-Ag), que possui baixa solubilidade da prata no cobre, contendo um teor de 0,02% a 0,12%p de prata em temperatura ambiente, explicitado na Figura 3. Nesses teores a prata se encontra totalmente solubilizada no cobre e acima desses valores ocorre precipitação, seja no contorno de grão e/ou interior do grão da matriz conforme as condições adotadas na rota de processamento. A prata pode ser adicionada ou já estar contida como impureza no cobre, e não influencia de maneira negativa na condutividade elétrica. Essa liga possui alta resistência mecânica se comparado aos cobres de alta condutividade (de 90% a 100% IACS).

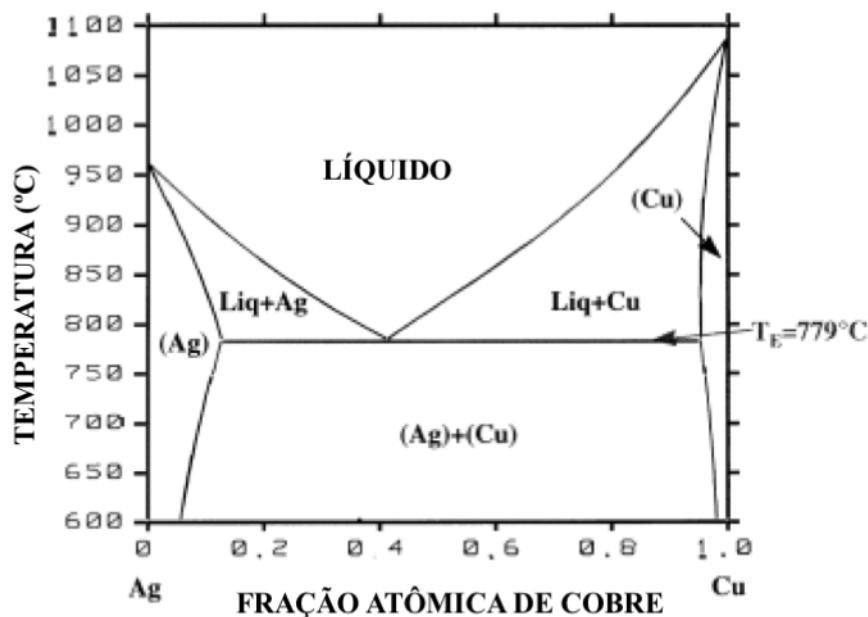


Figura 3 – Diagrama de fases do sistema Cu-Ag (Adaptada de (LEROUX; NY; GUÉNEAU, 2000)).

Ambos cobre e prata possuem estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), porém seus parâmetros de rede diferem de aproximadamente 10%. Em temperaturas eutéticas, 779°C , cobre e prata possuem solubilidade máxima, formando um sistema binário com reação eutética. Se essa liga for resfriada lentamente, é possível que esses materiais se tornem um composto com baixo teor de impureza e que pode possuir elevados

valores de condutividade elétrica, alcançando até 95% IACS (BARBOSA, 2014; LEROUX; NY; GUÉNEAU, 2000).

Devido à precipitação da prata fora da matriz de cobre ocasionada pela baixa solubilidade da prata no cobre, após o resfriamento até a temperatura ambiente apenas uma pequena quantidade de prata permanece dissolvida na matriz de cobre. Assim, os materiais costumam ter muito boa condutividade elétrica com elevados valores de resistência mecânica. Em consequência ao reforço do precipitado, os materiais podem ter resistência até 200 MPa (HAN; NIU; ZHAO, 2014).

2.3.2 Cobre-Cromo-Zircônio

A liga de cobre-cromo-zircônio (Cu-Cr-Zr) é um exemplo de liga de cobre endurecida por precipitação. Essas ligas têm sido usadas em diversas aplicações devido à sua elevada condutividade elétrica proveniente da baixa solubilidade do cromo e zircônio no cobre, observado nos diagramas de fases representados nas Figuras 4 e 5.

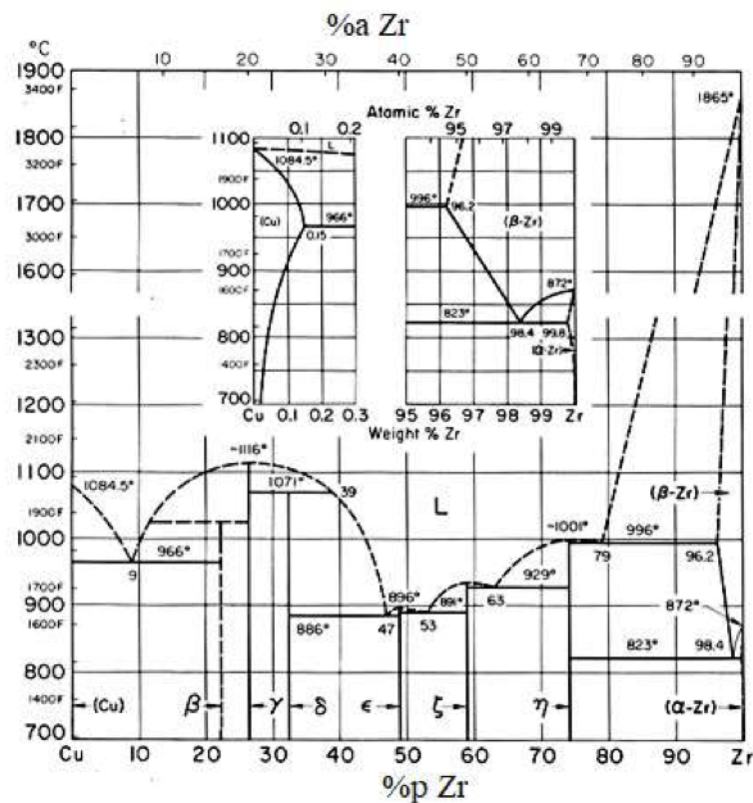


Figura 4 – Diagrama de fases do sistema Cu-Zr (Adaptado de ZHOU e NAPOLITANO, 2010).

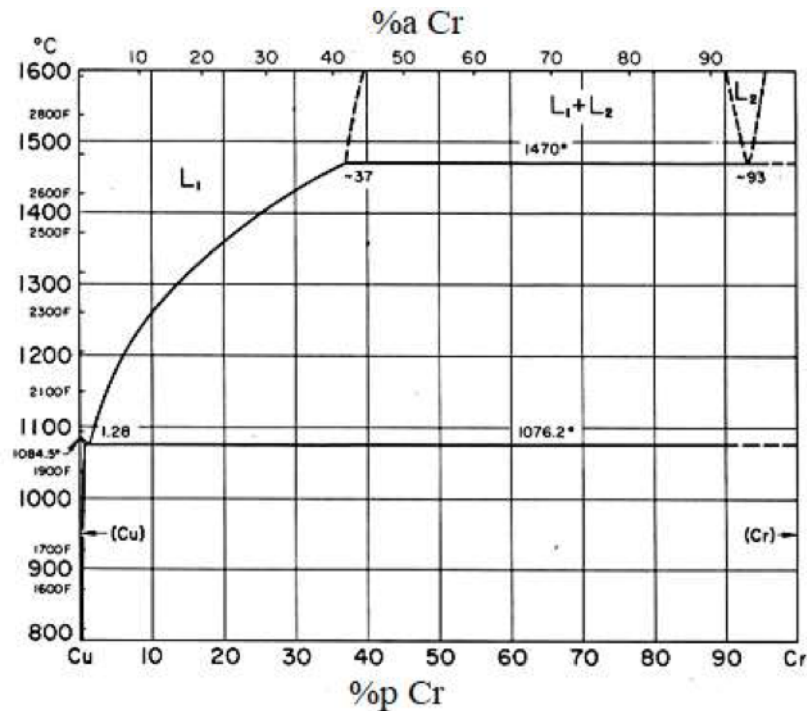


Figura 5 – Diagrama de fases do sistema Cu-Cr (Adaptada de (ZHOU; NAPOLITANO, 2010).

Uma liga Cu-Cr-Zr pode alcançar excelentes valores de propriedades mecânicas e condutividade elétrica após tratamento termomecânico e envelhecimento (KRISHNA; RAO; JHA, 2016; WANG; ZHANG; HU, 2016; WANG; ZHANG; LI, 2017). Meng et al. (2019) estudaram as propriedades mecânicas e condutividade elétrica de uma liga de Cu-0,4Cr-0,3Zr após laminação a frio e tratamento térmico de envelhecimento. As amostras foram submetidas a duas diferentes rotas de processamento: a primeira se baseava na laminação com redução de 50% seguido de tratamento térmico a 450 °C por 3 horas enquanto a segunda consistia na realização de tratamento térmico a 450 °C por 3 horas seguido de laminação com reduções de 50% e 80%, respectivamente. As curvas de tensão-deformação de engenharia das amostras estudadas pelos autores são apresentadas na Figura 6.

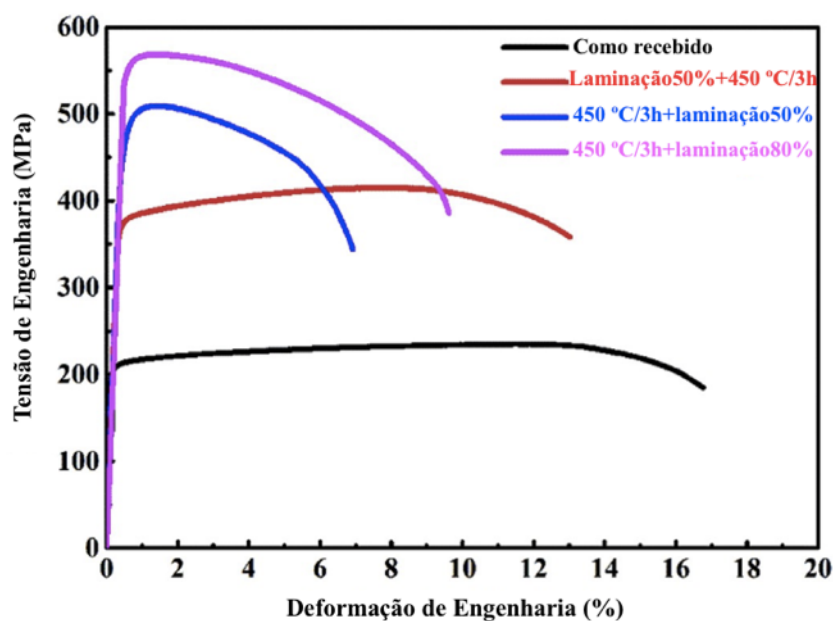


Figura 6 – Curva tensão-deformação para a liga Cu-0,4Cr-0,3Zr com diferentes condições de tratamento (Adaptada de (MENG et al., 2019)).

Para a amostra como recebida (solubilizada), a resistência à tração final foi de aproximadamente 234 MPa e é possível observar que essa aumentou significativamente após os tratamentos termomecânicos, juntamente com uma diminuição moderada no alongamento até a fratura. Os autores concluíram que, para esse estudo, os melhores parâmetros foram de tratamento térmico de envelhecimento a 450 °C por 3 horas seguido de laminação a frio com redução de 80%, em que a liga obteve resistência a tração de 568 MPa e condutividade elétrica de 75,3% IACS.

Sousa et al. (2020) em seu estudo objetivaram aumentar as propriedades mecânicas e elétricas de uma liga de Cu-0,65Cr-0,08Zr submetendo-a a um tratamento termomecânico por meio da técnica de extrusão em canal angular, ECAP, seguido por um tratamento térmico de precipitação. Os autores observaram o aumento dessas propriedades, em que a dureza aumentou de 96 HV para 179 HV e a condutividade elétrica aumentou de 82% IACS para 87% IACS. Na Figura 7 é apresentada a evolução das propriedades em estudo com os passes de ECAP e tratamento térmico de precipitação subsequente.

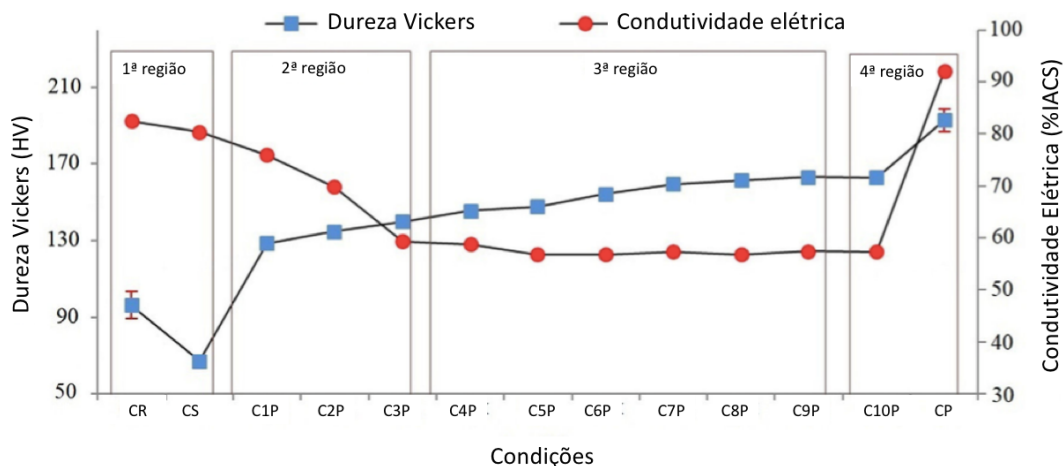


Figura 7 – Gráfico dureza Vickers versus amostras de Cu-0,65Cr-0,08Zr tratadas termomecanicamente versus Condutividade elétrica (Adaptada de (SOUSA et al., 2020)).

As amostras CR e CS correspondem as amostras como recebida e solubilizada, as amostras seguintes são referentes aos passes de ECAP, com nomenclatura relativa aos passes aplicados, exemplo: C1P referente a 1 passe, etc. E por fim as amostras tratadas termicamente, com nomenclatura CP. Como observado, o primeiro passe de ECAP já foi capaz de promover um aumento acentuado da dureza comparado à amostra solubilizada. Até o sexto passe, foi observado que a dureza permaneceu crescendo, e que, a partir desse ponto constatou-se a sua saturação (SOUSA et al., 2020).

Já na etapa do tratamento térmico de precipitação, notou-se um novo aumento significativo da dureza, este fato pode ser atribuído à precipitação de partículas das fases Cr e dos compostos de Cu-Zr (SOUSA et al., 2020).

2.3.3 Cobre-Nióbio

O interesse significativo na utilização das ligas de Cu-Nb se deve a ótima combinação de propriedades mecânicas e elétricas. Nesse sistema a fase líquida se forma em temperaturas relativamente altas, especialmente devido ao alto ponto de fusão do nióbio, como apresentado na Figura 8. A estrutura cristalina do nióbio é cúbica de corpo centrado, assim, cobre e nióbio são imiscíveis, sendo apresentada menos de 0,1% de solubilidade do nióbio no cobre (HAN; NIU; ZHAO, 2014).

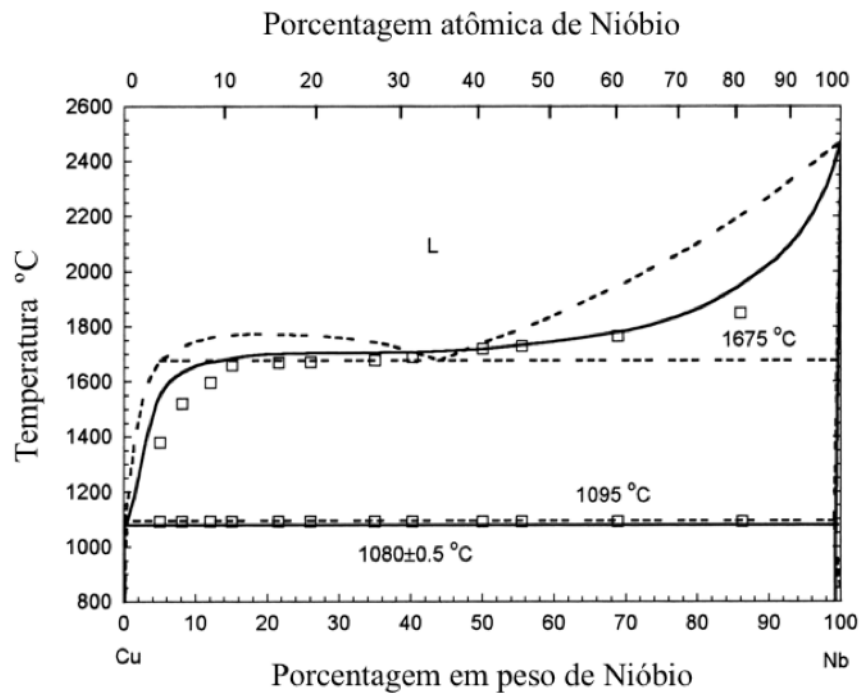


Figura 8 – Diagrama de equilíbrio do sistema Cu-Nb (Adaptada de (CHAKRABARTI; LAUGHLIN, 1983).

Lei et al. (2013) analisaram a microestrutura e propriedades mecânicas e elétricas de uma liga Cu-10Nb. Os autores relataram que a liga produzida por *mechanical alloying* atingiu valores de resistência mecânica de 1102 MPa e condutividade elétrica de 57% IACS quando compactadas a 900 °C por 2 h. Os efeitos nas propriedades elétricas foram atribuídos à precipitação de nióbio na matriz de cobre e ao crescimento de grãos nanocristalinos de cobre durante a sinterização, que diminui o espalhamento de elétrons, beneficiando o aprimoramento da condutividade elétrica.

No entanto, devido ao alto ponto de fusão do nióbio, sua forte afinidade com oxigênio e carbono, e a imiscibilidade com o cobre, apresentado na Figura 8, a homogeneização da fusão e medições precisas da temperatura são muito difíceis, sendo um fator limitante para o estudo dessas ligas. Com base nisso, os processos tradicionais de lingotamento não são práticos para a fabricação da liga de Cu-Nb. Um recurso para essa limitação é a fabricação de compósitos e microcompósitos, que têm sido uma saída encontrada por diversos autores, como Brandão e Kalu (2000) que realizaram um estudo comparativo entre microcompósitos de cobre reforçados com filamentos de nióbio/titânio. Os autores encontraram valores de resistência mecânica de até 838 MPa.

2.4 Compósitos com matriz de cobre

Devido a baixa resistência mecânica do cobre estudos com foco no aprimoramento das propriedades mecânicas têm sido desenvolvidos, especialmente a formação de compósitos com uma variedade de reforços. Essa tem sido uma saída, pois estes compósitos possibilitam a combinação de boas propriedades mecânicas sem comprometer a condutividade elétrica do cobre.

Ao longo dos últimos anos, diversos estudos foram desenvolvidos com este objetivo, como o de Zhou, Hu e Yi (2019). Devido o cobre possuir uma característica de formação de uma fina camada de óxido que não são condutoras de eletricidade, os autores analisaram o aperfeiçoamento da resistência a oxidação e condutividade elétrica de um compósito a base de cobre reforçado com alumina e prata após tratamento térmico de recozimento. Na Figura 9 é apresentado o comportamento elétrico do compósito após o recozimento a 500 °C.

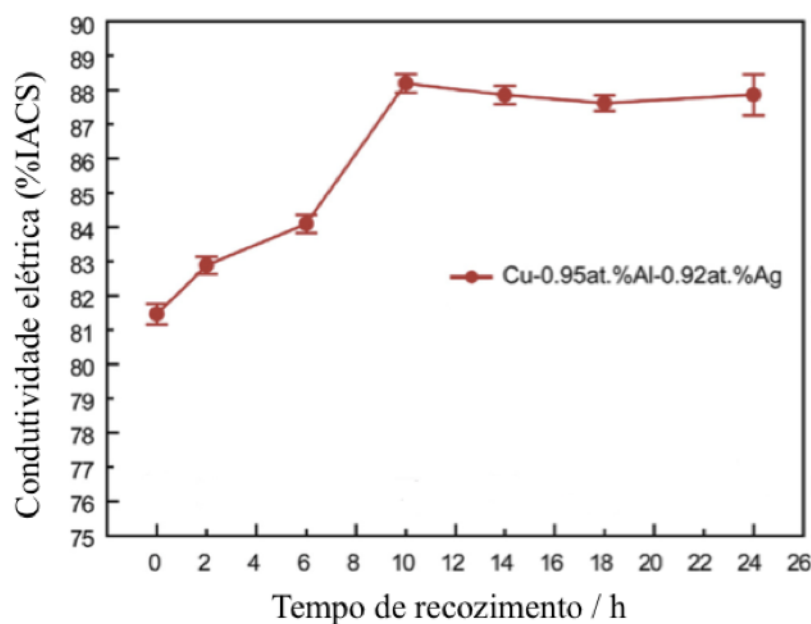


Figura 9 – Relação entre condutividade elétrica e tempo de recozimento (Adaptada de (ZHOU; HU; YI, 2019).

Os autores observaram o incremento da condutividade elétrica após 10 h de tratamento e relacionaram esse aumento à segregação da prata na interface com o cobre, como a interface Cu/Al₂O₃, durante o recozimento (ZHOU; HU; YI, 2019).

Para algumas aplicações industriais, como contatos elétricos, além de altos valores de condutividade elétrica é requerida certa estabilidade mecânica sob altas temperaturas. Tendo em vista que para essas aplicações o cobre é o material mais utilizado devido à sua elevada condutividade elétrica, é necessário a obtenção de meios que permitam sua funcionalização. Alguns autores relataram a utilização de outros materiais em combinação

com o cobre, como TiO_2 (MOGHNIAN et al., 2017), Al_2O_3 (RAJKOVIC et al., 2010), TiC (CHANDRAKANTH; RAJKUMAR; ARAVINDAN, 2010), SiC (SELVAKUMAR; MURUGANANDAM; SENTHILKUMAR, 2017) e TiB_2 (WANG et al., 2015), e eles mostram que quando adicionados à matriz de cobre esses materiais reforçam suas propriedades mecânicas. Embora os materiais reforçados com Titânio, especificamente TiC e TiB_2 tenham boas condutividades elétricas e térmicas, os reforços não atendem as características esperadas. Em face disso, estudos com materiais a base de carbono para utilização como reforços mostraram um bom aumento nas propriedades requeridas desses compósitos.

Materiais a base de carbono aumentam a resistência da matriz sem comprometer muito a condutividade elétrica do compósito, isso se deve a baixa solubilidade entre cobre e carbono, dessa forma, a difusão do material carbonoso na matriz de cobre tende a ser muito baixa (ISHIDA; NISHIZAWA, 1992; SINGH; JOUNG; ZHAI, 2011; FADAVI et al., 2015). Fibras e nanomateriais de carbono possuem ótima condutividade elétrica e têm sido utilizados para fabricação de compósitos com matrizes metálicas, especialmente compósitos baseados em cobre (TJONG, 2013).

Devido às excelentes propriedades elétricas e mecânicas, o grafeno tem sido estudado como reforço em matriz de cobre (NOVOSELOV; GEIM; MOROZOV, 2005.; GEIM; NOVOSELOV, 2007.; AKTURK; GOLDSMAN, 2008; SAITO; NAKAMURA; NATORI, 2007). Em processos que envolvem aquecimento a altas temperaturas em que o objetivo é a formação do compósito entre cobre e grafeno, a matriz de cobre tende a proteger o grafeno de modo que ele permaneça sem ser degradado com o aumento da temperatura (BALADIN et al., 2008).

Wang et al. (2019) estudaram os efeitos nas propriedades elétricas e mecânicas decorrentes da adição de grafeno em matriz de cobre (Cu-Gr). Os autores encontraram valores de 90% IACS para a amostra de cobre puro e 94% IACS, 83% IACS e 76% IACS para os compósitos contendo 0,5%p, 1%p e 1,5%p de grafeno, respectivamente. Para explicar esse fenômeno, os pesquisadores comentam que a medida que a quantidade de grafeno disperso na matriz de cobre aumenta, a densidade de discordâncias do compósito também aumenta, o que reduz o caminho livre médio e aumenta a capacidade de dispersão dos elétrons, levando ao declínio da condutividade elétrica do compósito.

Enquanto para a resistência mecânica, foram encontrados valores de microdureza de 70 HV, 85 HV, 78 HV e 72 HV, para as amostras de cobre puro, Cu-0,5%pGr, Cu-1%pGr, Cu-1,5%pGr, respectivamente. Esses valores são explicados devido a transferência da carga da matriz de cobre para o reforço de grafeno depende principalmente da força de ligação interfacial da matriz de cobre e do reforço de grafeno. O grafeno se aglomera no contorno de grão do cobre e pode efetivamente impedir que os átomos se difundam através do contorno de grão, melhorando a dureza dos compósitos Cu-Gr. A distribuição do grafeno nos contornos de grão do cobre aumenta com o aumento do teor de grafeno, para maiores

teores uma grande quantidade de grafeno se acumula nos contornos de grão do cobre, causando um grande número de defeitos, como pequenos orifícios, e trincas nos contornos de grão do cobre, o que afeta a dureza dos compósitos Cu-Gr (WANG et al., 2019).

A subseção seguinte trata de explicar sobre o grafeno, seus derivados e modos de obtenção com foco em como se deu sua utilização no decorrer desse estudo.

2.5 Grafeno e seus derivados

O carbono possui uma característica intitulada como encadeamento, podendo assim criar uma variedade de materiais estáveis. Esses materiais podem apresentar estruturas cristalinas diversas, sendo assim chamados de formas alotrópicas do carbono (MORGAN; SUTCLIFFE; O'NEILL, 2004). Na Figura 10 são apresentadas esquematizações dos alótropos de carbono.

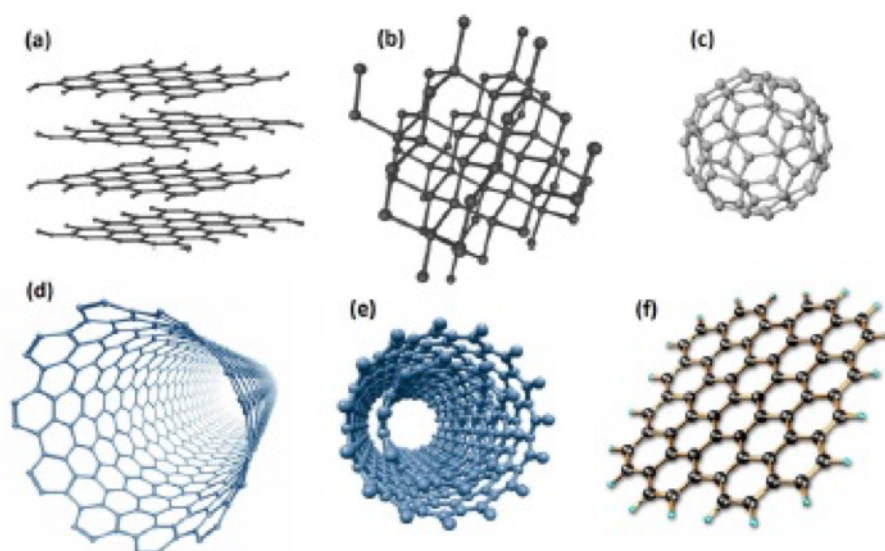


Figura 10 – Representação esquemática de diferentes alótropos de carbono: a) grafite; b) diamante; c) fulereno; d) nanotubo de carbono de parede simples; e) nanotubo de carbono de parede múltipla; f) grafeno (Adaptada de (G.; M., 2013)).

Os alótropos do carbono são usados atualmente em muitas aplicações no dia a dia, como para revestimentos magnéticos para discos rígidos, revestimentos biomédicos (como quadris ou stents), revestimentos protetores e anti-reflexivos para ferramentas tribológicas, peças de motores, lâminas de barbear e óculos de sol e sistemas mecânicos e microeletrônicos (CASIRAGHI; ROBERTSON; FERRARI, 2007). Carbono grafitico e, em certa medida, nanotubos de carbono, também podem ser utilizados em baterias (ENDO et al., 2006).

A capacidade do carbono de originar diversos materiais se deve à sua habilidade de hibridização, que é decorrente da quantidade de átomos vizinhos com os quais o átomo de

carbono precisa se ligar para se tornar estável. O tipo de hibridização sp^2 se refere a um átomo de carbono com três vizinhos e sp^3 se houver quatro vizinhos (DREYER; TODD; BIELAWSKI, 2014). A hibridização sp^2 resulta em estruturas planares com presença de ligações duplas, enquanto a sp^3 resulta em arranjos tetraédricos (FIM, 2012), essas diferentes estruturas afetam diretamente as propriedades elétricas do material, tendo em vista que a hibridização sp^2 é condutora de elétrons enquanto a sp^3 é isolante. Isso se deve a presença de ligações conjugadas na hibridização sp^2 , que são facilitadoras da movimentação de elétrons na estrutura planar, enquanto a hibridização sp^3 não possui essa ligação (SINGH et al., 2015; VELASCO-SOTO et al., 2015).

No geral, materiais a base de carbono têm desenvolvido um papel importante no avanço da ciência e tecnologia de hoje. Esses avanços incluem, por exemplo, a deposição química de vapor de diamante (ANGUS; HAYMAN, 1988), a descoberta de fulerenos e de nanotubos de carbono (KROTO; HEATH; O'BRIEN, 1985; OBERLIN; ENDO; KOYAMA, 1976; MONTHIOUX; KUZNETZOV, 2006) e o domínio das propriedades dos carbonos amorfos e desordenados (CASIRAGHI; ROBERTSON; FERRARI, 2007; FERRARI, 2004). Desde sua descoberta, o grafeno provocou um grande avanço na ciência do carbono (FERRARI, 2007).

O grafeno caracterizado como uma monocamada planar de carbono ou empilhamento de até 10 camadas cujos átomos são arranjados de forma bidimensional (2D) e é citado na literatura como uma estrutura com geometria de “favo de mel” com comprimento carbono-carbono de 0,142 nm (CARTER; KRUMHANS, 1953). O nome “grafeno” foi utilizado pela primeira vez no ano de 1987 para caracterizar um número reduzido de camadas de grafite que continham grupos funcionais incorporados (BAUGHMAN; ECKHARDT; KERTESZ, 1987).

Algumas das características marcantes do grafeno são: ótima condutividade elétrica ($\sigma=10^6 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) (NOVOSELOV; GEIM; MOROZOV, 2005.; GEIM; NOVOSELOV, 2007.), alta condutividade térmica ($K = 4000\text{-}5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), e elevado valor de tensão de resistência a tração de 130 GPa (BALADIN et al., 2008; SAITO; NAKAMURA; NATORI, 2007).

A excepcional resistência mecânica do grafeno é oriunda da superposição dos estados atômicos de valência 2s com os estados $2p_x$ e $2p_y$, que resulta na formação dos orbitais híbridos e das fortes ligações no plano da estrutura. Os estados $2p_z$ não hibridizados originam orbitais fora do plano que conferem valores elevados de mobilidade eletrônica (NETO et al., 2009; KATSNELSON, 2007; MALARD et al., 2009; LIAO; PENG; LIU, 2014).

A alta mobilidade faz do grafeno um material ideal para aplicação em nanoeletrônicos, especialmente para aplicações que exigem alta frequência (LIN, 2010).

Os elevados valores de condutividade térmica se devem à força entre $C_{sp}^2 - C_{sp}^3$, que é a ligação mais forte conhecida na natureza (G.; M., 2013).

Baladin et al. (2008) analisaram a condutividade térmica de uma folha de grafeno e para isso eles obtiveram grafeno pelo método de esfoliação mecânica e suspenderam a folha em um suporte que permitia tanto aquecimento como dissipação da energia por meio de aletas térmicas. Os resultados alcançados foram de uma condutividade térmica de $5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ à temperatura ambiente, aproximadamente. Porém, para medir esse valor experimental uma condição ideal foi utilizada e para aplicação industrial o grafeno seria disposto em um substrato ou inserido em um compósito, o que interfere no valor de condutividade térmica.

As propriedades mecânicas e ópticas do grafeno são ideais para micro e nanosistemas mecânicos, transistores, compósitos estruturais e condutores, fotônica, dentre outros (GEIM; NOVOSELOV, 2007.; BONACCORSO et al., 2010; TORRISI et al., 2012; SUN et al., 2009).

Uma das principais vantagens do grafeno é o possível advento de uma tecnologia plana, compatível com os processos de fabricação existentes (Novoselov, K. S. et al., 2004.).

2.5.1 Métodos de obtenção do grafeno

Os primeiros pesquisadores a terem êxito na obtenção do grafeno foram Andre Geim e Kostya Novoselov (Novoselov, K. S. et al., 2004.) que lhe renderam o prêmio Nobel de Física em 2010, atribuído ao isolamento do grafeno pelo método de esfoliação mecânica. Nesse método é utilizado um pedaço de fita-adesiva com objetivo de remover folhas de átomos de carbono a partir de um bloco de grafite pirolítica com super orientação.

Um dos principais desafios na síntese do grafeno é a produção com o menor custo de quantidades abundantes do material e com especificações adequadas para diversas aplicações. As atuais rotas de obtenção incluem os processos bottom-up e top-down (KIM; ABDALA; MACOSKO, 2010; G.; M., 2013).

Dentre os processos bottom-up pode-se citar deposição química de vapor (CVD), crescimento epitaxial em SiC, redução de monóxido de carbono (CO), conversão química, descompactação de nanotubos de carbono (NTC) e descarga de arco (KIM; ABDALA; MACOSKO, 2010; G.; M., 2013).

Kim, Abdala e Macosko (2010) discriminaram as principais diferenças entre os processos bottom-up. Os resultados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Processos bottom-up para síntese de grafeno (Adaptada de (KIM; ABDALA; MACOSKO, 2010)).

Método	Espessura	Vantagem	Desvantagem
CVD	Poucas camadas	Alta qualidade	Baixa produção
Crescimento epitaxial em SiC	Poucas camadas	Grande área de grafeno puro	Baixa produção
Redução de CO	Múltiplas camadas	Folhas sem oxidação	Contaminação com α -Al ₂ O ₃ e α -Al ₂ S
Descompactação de NTC	Múltiplas camadas	Tamanho controlado de acordo com os NTC iniciais	Custo elevado de matéria-prima; grafeno oxidado
Descarga de arco	Monocamada, bicamada e poucas camadas	Produção de aproximadamente 10 g/h	Impurezas carbonáceas

Em contrapartida, os processos top-down permitem a obtenção do grafeno através da esfoliação da grafite ou de compostos derivados. A produção de dispersões de grafeno em larga escala é a maior vantagem desse método (KIM; ABDALA; MACOSKO, 2010).

2.5.2 Óxidos de grafeno (GO e rGO)

Um empecilho para a utilização do grafeno em certas aplicações é sua obtenção em pequenas quantidades, tornando assim sua manufatura cara, para grandes volumes, o que resultou em um grande interesse no estudo dos seus derivados.

O óxido de grafeno (GO) é o principal derivado do grafeno. Suas estruturas são similares pelo empacotamento de átomos de carbono. Entretanto, a oxidação insere diferentes grupos funcionais no plano basal e nas regiões periféricas, como grupos hidroxila (C-OH), carboxila (COOH), carbonila (C=O), e epóxido (C-O-C). Modelos estruturais foram propostos por diferentes autores na tentativa de esclarecer resultados experimentais ao longo dos últimos anos, na Figura 11 são apresentados alguns esquemas propostos.

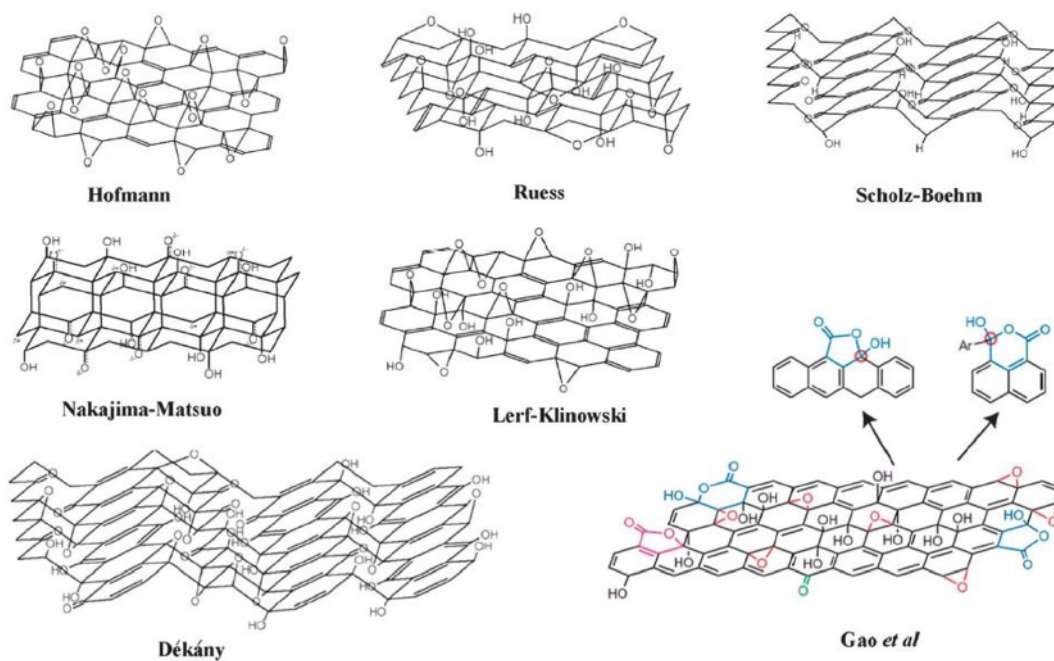


Figura 11 – Representação esquemática dos modelos estruturais do GO (Adaptada de (HOFMANN; HOLST, 1939; RUESS, 1947; SCHOLZ; BOEHM, 1969; NAKAJIMA; MATSUO, 1994; GAO et al., 2009).

O óxido de grafeno possui hibridização sp^2 ou sp^3 e pode ser considerado como um material eletricamente isolante quando comparado ao grafeno (YASIN; TAUQEER; SYED, 2015). Para a hibridização sp^3 o caráter de deterioração da condutividade elétrica se deve a extensiva presença de ligações C-C que se comportam como defeitos (desvio da camada basal gráfitica) (LI, 2019). As propriedades elétricas do GO podem ser alteradas variando o teor de oxigênio (JEONG; JIN; SO, 2009), de impurezas (XINGYI et al., 2013) ou retornando, parcialmente, as ligações sp^2 (LI, 2019). Esse retorno pode recuperar parcialmente sua condutividade elétrica através da reestruturação original do grafeno a partir de uma redução subsequente. Essa redução consiste na remoção dos grupos funcionais que resulta no óxido de grafeno reduzido (rGO).

Quando comparado ao grafeno e ao rGO em utilização como reforço em compósitos, o GO apresenta melhor dispersão e maior adesão na matriz. De acordo com Hwang, Yoon e Jin (2013) isso se deve à presença dos grupos funcionais ligados à estrutura plana dos átomos de carbono que proporcionam um caráter hidrofílico, facilitando assim a dispersão do grafeno na matriz metálica e prevenindo aglomeração.

2.5.3 Métodos de obtenção dos óxidos de grafeno

Atualmente, uma das abordagens mais usadas para obtenção do óxido de grafeno (GO) é a oxidação da grafite, seguida pela esfoliação em um líquido, método esse proposto por Hummers e Offeman, em 1958 (HUMMERS; OFFEMAN, 1957). Na Figura 12 é

esquematizado o processo de obtenção do GO e rGO por esfoliação em fase líquida por rota química.

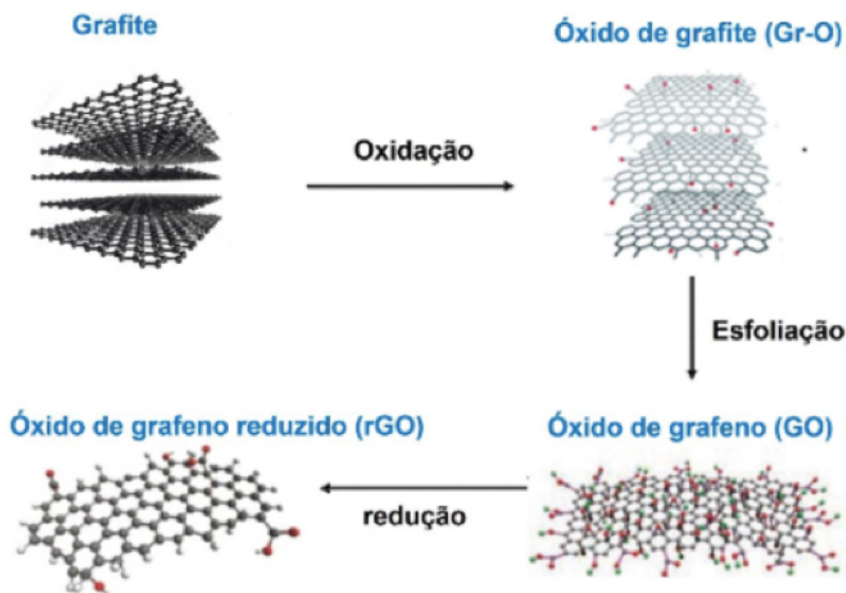


Figura 12 – Representação esquemática da obtenção do grafeno quimicamente reduzido a partir da oxidação do grafite (Adaptada de (G.; M., 2013)).

A obtenção do rGO a partir do GO pode ser através de dois métodos: redução química ou redução térmica. Na redução química são utilizados reagentes fortemente oxidantes (por exemplo, HNO_3 , H_2SO_4 e KMnO_4) e redutores (por exemplo, hidrazina e NaBH_4), o que causa preocupações de segurança e questões ambientais (ROURKE; PANDEY; MOORE, 2011). Já a redução térmica ocorre através de um aquecimento, promovendo a liberação de CO , CO_2 e H_2O forçando a separação das folhas. É observado que a partir de temperaturas próximas a $200\text{ }^\circ\text{C}$, os grupos funcionais presentes no GO são ou parcialmente ou totalmente eliminados. Assim, a via de redução térmica é considerada mais vantajosa quando comparada a redução química, por ser mais rápida e por ser capaz de promover, concomitantemente, esfoliação e redução do GO. Além disso, por não ser necessária utilização de solventes, esse método é indicado para aplicação em materiais secos (BOTAS, 2013; CHUA; PUMERA, 2014).

Entretanto muitos defeitos na estrutura do carbono com hibridização sp^2 (como orifícios e defeitos sp^3 com uma distância média de 1–2 nm) induzidos durante o processo de oxidação, nunca são totalmente revertidos. Esses defeitos estão presentes na estrutura basal e degradam as propriedades eletrônicas exclusivas do grafeno.

2.5.4 Métodos convencionais de preparação de compósitos de Cobre-Grafeno

Muitas pesquisas sobre a preparação de compósitos a base de cobre reforçados com grafeno têm sido relatadas, demonstrando que o grafeno possui uma vantagem incomparável no aprimoramento das propriedades mecânicas sem comprometer a condutividade elétrica do cobre. Os principais e mais conhecidos métodos para a produção do compósito cobre-grafeno incluem a metalurgia do pó e a deposição eletroquímica, sendo o primeiro o mais conhecido e investigado (CHEN et al., 2016).

A metalurgia do pó é o processo de fabricação de peças metálicas e não metálicas em que o pó de um determinado material ou uma mistura de pós é compactada em uma matriz e consolidada por meio de sinterização, que consiste em aquecimento abaixo do ponto de fusão do material. Através da compactação e sinterização em condições controladas de tempo, temperatura e pressão, é possível promover ligação metalúrgica entre as partículas de pó e permite a obtenção de peças com características estruturais diferentes dos demais processos metalúrgicos (BRITO et al., 2008).

Dentre as vantagens da metalurgia do pó estão: fabricação de materiais com pouco desperdício da matéria-prima; baixo custo da produção em larga escala; processo de fabricação relativamente simples e um menor consumo energético em comparação com outros processos de fabricação, com conseqüente menor impacto ambiental (FOGAGNOLO, 2000).

Entretanto, apesar das vantagens, a utilização da metalurgia do pó ainda apresenta algumas limitações. Dentre elas, destacam-se a dificuldade de confecção de materiais com geometria complexa e a presença de porosidade no material final (FARIA, 2017; MATOS, 2018). Assim, faz-se necessária a utilização de tecnologias alternativas na produção desses compósitos.

2.6 Manufatura aditiva

Robôs que se comportam como seres humanos não estão mais apenas nos filmes e livros de ficção científica, apesar de aparentar ser uma utopia, essa não é uma realidade muito distante da que já vivemos. O impacto tem sido tão relevante que esse movimento recebeu o nome de Quarta Revolução Industrial.

Para lembrar as demais, a Primeira Revolução Industrial aconteceu entre 1760 e 1830 na Inglaterra. O símbolo dessa revolução foi o advento das máquinas a vapor na manufatura, ampliando suas atividades aos setores da indústria de agricultura, têxtil e transportes, fazendo uso do carvão mineral como principal combustível (DUARTE, 2017).

A Segunda Revolução se iniciou em 1870 tendo maior foco na Europa, Estados Unidos da América e Japão. A eletricidade foi o grande descobrimento nessa revolução

e os principais setores abrangidos foram o metalúrgico e químico. Modelos de trabalho, como o Fordismo, proposto por Henry Ford obtiveram êxito junto a indústria automotiva, reforçando a produção em massa (LU, 2017).

A Terceira Revolução teve início em meados de 1960, nela teve-se como marco a emprego de processos que utilizam máquinas controladas por inteligência tecnológica, digitalização e mundo virtual. Assim, essa revolução se caracteriza pela automação das máquinas, uso dos computadores e da informática, que antes não eram empregadas nas atividades produtivas (DUARTE, 2017).

De acordo com Stock e Seliger (2016), os processos dessa nova revolução estão relacionados as intituladas fábricas inteligentes, as quais fazem uso da tecnologia com objetivo de otimizar suas atividades e garantir resultados exatos quando comparados com empresas que não seguem o modelo da indústria 4.0. Esses autores ainda ratificam como benefício da indústria 4.0 o crescimento da competitividade entre os sistemas produtivos das empresas, fazendo com que a busca pelo desenvolvimento de melhores processos se torne uma prática comum no cenário mercadológico.

Para os autores Sanders, Elangeswaran e Wulfsberg (2016), a indústria 4.0 representa a execução de princípios dos sistemas ciber-físicos (CPS) e tecnologias que objetivam a estruturação de fábricas inteligentes, em que a dependência do homem diante o comando das máquinas seja ínfimo, e provocando a descentralização de tomada de decisão do homem, realizando essa tarefa por meio de algoritmos que seguem lógica de programação, reduzindo a probabilidade de erros.

A Manufatura Aditiva (MA) é uma das tecnologias que têm crescido nos últimos anos em função da implantação da indústria 4.0. A fonte de materiais e o tempo de processamento são os principais parâmetros no mercado que decidem o processo de produção, dessa forma, as técnicas de Manufatura Aditiva têm a chance de mudar a face da indústria de transformação. Essa tecnologia é impulsionada por programas de computador e software e a facilidade na manipulação de dados é a chave principal para a evolução da MA.

A Manufatura Aditiva difere dos processos de fabricação tradicionais pois não é um processo subtrativo, tornando-a uma tecnologia disruptiva (KIETZMANN; PITT; BERTHON, 2015). A maioria dos processos de fabricação (fundição, usinagem, etc) produzem peças tridimensionais, através da fabricação subtrativa, em que o material indesejável ou excedente é removido para se chegar ao produto desejado (COZMEI; CALOIAN, 2012).

A MA se baseia na união de camadas de materiais para fabricação de objetos a partir de dados provenientes de um modelo em 3D (TECHNOLOGIES; TERMINOLOGY, 2012). Desse modo, a MA emprega o processo de impressão 3D, em que os produtos são

construídos sobre uma base, camada por camada (BERMAN, 2012).

Materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos podem ser utilizados na MA (TUAN et al., 2018). Dentre os materiais metálicos se destacam as ligas a base de titânio desenvolvidas para indústria médica e odontológica devido à sua alta densidade, propriedades mecânicas necessárias e biocompatibilidade (ZHANG; KLEMM; J., 2011; PONADER; VAIRAKTARIS; HEINL, 2008; D.; MATIC, 2010).

No escopo do processo de MA estão inseridas as etapas: prototipagem dos componentes, definição dos materiais a serem usados na prototipagem, criação do modelo virtual, entendimento das partes funcionais, conversão para linguagem de MA e etapas de pós processamento (RAJAGURU; KARTHIKEYAN; VIJAYAN, 2020).

Na etapa de prototipagem são usadas diferentes técnicas, desde esboço a lápis até a criação de modelos matemáticos. A prototipagem normalmente acelera o processo de design e produção dos componentes e pode criar, por exemplo, produtos livres de defeitos de fabricação (WONG; HERNANDEZ, 2012).

A criação do modelo virtual se baseia na utilização de softwares de modelagem. Este modelo virtual também é conhecido como modelo CAD (do inglês - *computer aided design*) e pode ser criado por softwares como solidworks, autocad, catia, etc (FRANCIS; PRASHANT, 2015; LOY, 2015).

O entendimento das partes funcionais engloba o estudo da elaboração do projeto, em que variáveis como espaçamento entre camadas, fatiamento, fabricação de uma peça única ou componentes montados, definição de estruturas de suporte e estratégias de deposição (VOLPATO, 2017) são levadas em consideração de acordo com a geometria e capacidade da máquina.

Os modelos criados são convertidos em linguagem padrão para MA, essa linguagem normalmente é representada por uma malha de triângulos. O arquivo converte os dados de design em uma superfície triangulada usando coordenadas cartesianas tridimensionais.

O pós-processamento varia de acordo com a tecnologia empregada, pode envolver etapas de limpeza, processamentos adicionais como tratamento térmico para alívio de tensões e processos de usinagem para acabamento (VOLPATO, 2017).

2.6.1 Classificação das tecnologias de MA

Os processos de Manufatura Aditiva podem ser classificados de acordo com o estado inicial da matéria-prima utilizada, sendo assim divididos em sólido, líquido e pó (CHUA; LEONG; LIM, 2010), na Figura 13 é apresentada a classificação das técnicas de MA.

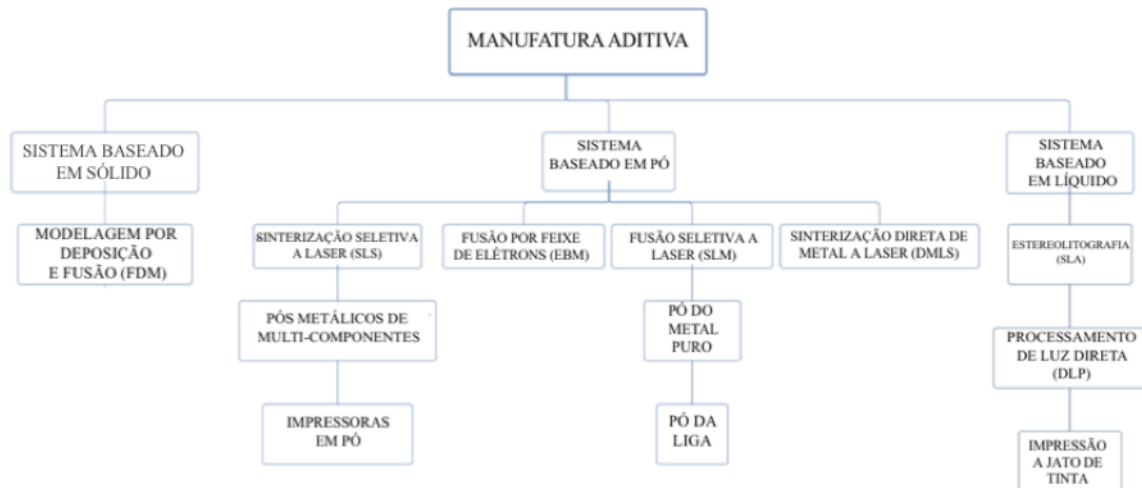


Figura 13 – Diagrama esquemático dos métodos de manufatura aditiva em função do estado da matéria prima (Adaptada de (RAJAGURU; KARTHIKEYAN; VIJAYAN, 2020).)

Entretanto, informações além das características iniciais da matéria-prima devem ser levadas em consideração no detalhamento das tecnologias. A norma ISO/ASTM 52900:2015 (E) (2016) fornece dados sobre os diferentes princípios, mecanismo de adição e adesão e propõe sete categorias para as diferentes tecnologias de MA descritas na Tabela 3.

Tabela 3 – Classificação das tecnologias de MA de acordo com o princípio de processamento das camadas (Adaptada de (ISO/ASTM 52900:2015 (E), 2016)).

Classificação das tecnologias de MA	Princípios	Algumas tecnologias da categoria
Adição de lâminas	Lâminas recortadas de material são unidas para formar um objeto	Deposição seletiva de laminados (SDL) e Manufatura laminar de objetos (LOM)
Deposição com energia direcionada	Fusão dos materiais pela energia térmica a medida que são depositados	Forma final obtida com laser (LENS) e Deposição direta de metal (DMD)
Extrusão de material	Extrusão do material através de um bico sendo seletivamente depositado	Modelagem por fusão e deposição (FDM)
Fotopolimerização em cuba	Polímero fotossensível líquido curado seletivamente por polimerização ativada por luz	Estereolitografia (SLA)
Fusão de leito de pó	Energia térmica funde seletivamente regiões de um leito de pó	Sinterização seletiva a laser (SLS), Sinterização direta de metal a laser (DMLS), Fusão seletiva a laser (SLM) e Fusão por feixe de elétrons (EBM)
Jateamento de aglutinante	Agente aglutinante líquido depositado para unir materiais em forma de pó	Impressão colorida por jato (CIP)
Jateamento de material	Material é depositado em gotas de forma seletiva	Impressão por múltiplos jatos (MJP)

O estudo e desenvolvimento de tecnologias de MA em metais têm crescido pela gama de aplicações e de acordo com Shellabear e Nyrilå (2004) essas tecnologias surgiram no começo da década de 90 e têm sido desenvolvidas e aprimoradas objetivando serem tão bem aceitas quanto as tecnologias tradicionais de manufatura subtrativa. Dessa forma, o entendimento dessas tecnologias e dos parâmetros utilizados na manufatura aditiva de materiais metálicos é necessário e no subitem seguinte são abordadas as características desses processos.

2.6.2 Processos de pó metálico utilizando laser

As tecnologias de manufatura aditiva para a produção de peças metálicas normalmente necessitam de uma fonte energética para que haja consolidação entre camadas do componente que está sendo construído. O tipo de material influencia diretamente na escolha do tipo de fonte a ser utilizada no processo de manufatura aditiva e as principais fontes de energia são: *laser* (fibra e CO₂), feixe de elétrons e arco com eletrodo consumível ou não consumível (ASTM WK37654, 2015).

Dentre as tecnologias por fusão de leito de pó metálico se destacam as que utilizam *laser*, em que energia térmica promove fusão ou sinterização da cama de pó, como: Sinterização seletiva a *laser* (SLS do inglês – *selective laser sintering*), Fusão seletiva a *laser* (SLM do inglês – *selective laser melting*) e Sinterização direta de metal a *laser* (DMLS do inglês – *direct metal laser sintering*). Normalmente essas tecnologias utilizam um feixe de *laser* que compreende uma faixa no espectro do infravermelho e são controladas por um conjunto de espelhos o qual irradia a superfície do leito provocando a sinterização ou a fusão das partículas de pó (KHAING; FUH; LU, 2001).

O processo começa com a sinterização ou fusão da camada do pó previamente espalhada sobre a plataforma de construção e após o feixe percorrer toda a região pré-estabelecida, a plataforma se move no eixo z e o pó é novamente espalhado sobre a próxima camada. Esse processo continua até que o objeto seja concluído (LIU; WANG; ZHANG, 2017; KRUTH; LEVY; KLOCKE, 2007; VOLPATO, 2007; SALMI et al., 2012). A atmosfera no interior da câmara é mantida com gás inerte para evitar que haja oxidação do material (MURR et al., 2009). Na Figura 14 é esquematizado o processo de Manufatura Aditiva via leito de pó.

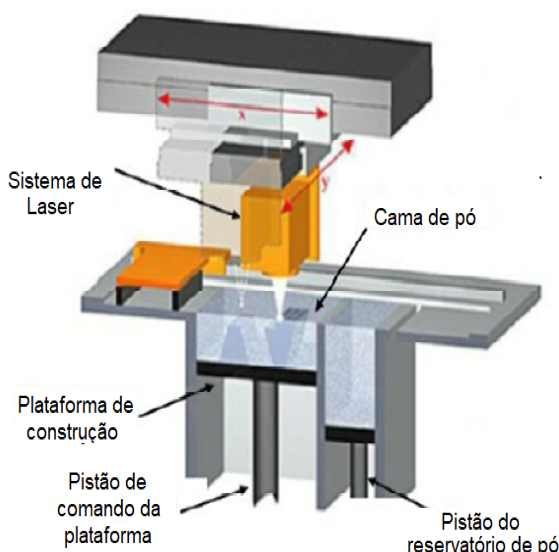


Figura 14 – Esquema do processo de manufatura aditiva via leito de pó (Adaptada de (MOSTAFA; ELBESTAWI; STHEPEN, 2018)).

Quando a energia é incidida sobre o material ocorre um complexo ciclo térmico de fusão solidificação e refusão em um intervalo de tempo muito curto, para o caso que ocorre a fusão seletiva (HERZOG, 2016; KING, 2015). Os ciclos térmicos para os processos de fusão seletiva a laser (SLM), apresentados na Figura 15, possuem alta complexidade pois envolvem fenômenos de troca de calor por condução, convecção e radiação. No que tange a sinterização seletiva a laser (SLS) o esquema da Figura 15 seria diferenciado por toda área da poça de fusão ser uma extensão tão somente da área da zona afetada pelo calor.

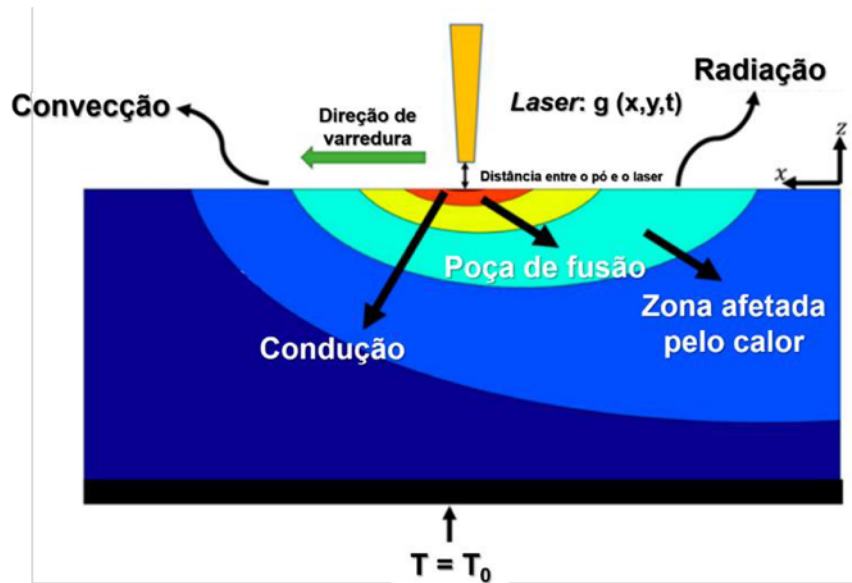


Figura 15 – Fenômenos de transferência de calor nos processos de manufatura aditiva (Adaptado de (MIRKOOHI et al., 2018)).

Os principais parâmetros que determinam o processamento e as características de qualidade de um componente fabricado pela técnica SLS/SLM são listados na primeira coluna da Tabela 4, enquanto as características dos materiais em pó que são uma preocupação especial estão listados em sua segunda coluna. De acordo com Cherry (2014), existe uma condição ótima de processamento, relacionando potência do *laser* com velocidade de varredura, que minimiza a formação de alguns defeitos durante o processo, como a formação de poros.

Tabela 4 – Parâmetros de processamento e variáveis dos materiais que influenciam no processamento e mecanismo de densificação dos componentes (Adaptado de (AGARWALA et al., 1995)).

Parâmetro de processamento	Propriedades dos materiais
Potência do <i>laser</i>	Refletividade/absortividade
Taxa de varredura	Condutividade térmica
Controle da atmosfera	Tamanho de distribuição da partícula
Fluxo de gás	Forma da partícula
Tipo de <i>laser</i>	Temperatura de fusão
Espessura das camadas	Composição química
Distância entre as camadas	Tensão superficial

A relação entre essas duas variáveis pode ser representada na forma de aporte térmico ou aporte de calor linear (LHI – do inglês *linear heat input*) ou em densidade de energia (ED – do inglês *energy density*), de acordo com as EQ. 2.4 e 2.5, expressas em J/mm e J/mm³, respectivamente.

$$LHI = \frac{P}{v} \quad (2.4)$$

$$ED = \frac{P}{vhd} \quad (2.5)$$

em que:

P = potência do laser;

v = velocidade de varredura;

d = espessura das camadas;

h = *hatch spacing* (distância entre os centros das poças de fusão de duas camadas vizinhas).

Mirkoohi et al. (2018) utilizaram modelos numéricos para simular os perfis de temperatura para uma fonte a *laser*, os resultados são apresentados na Figura 16 em função da profundidade de ação (z) e direção de deslocamento (x) do laser.

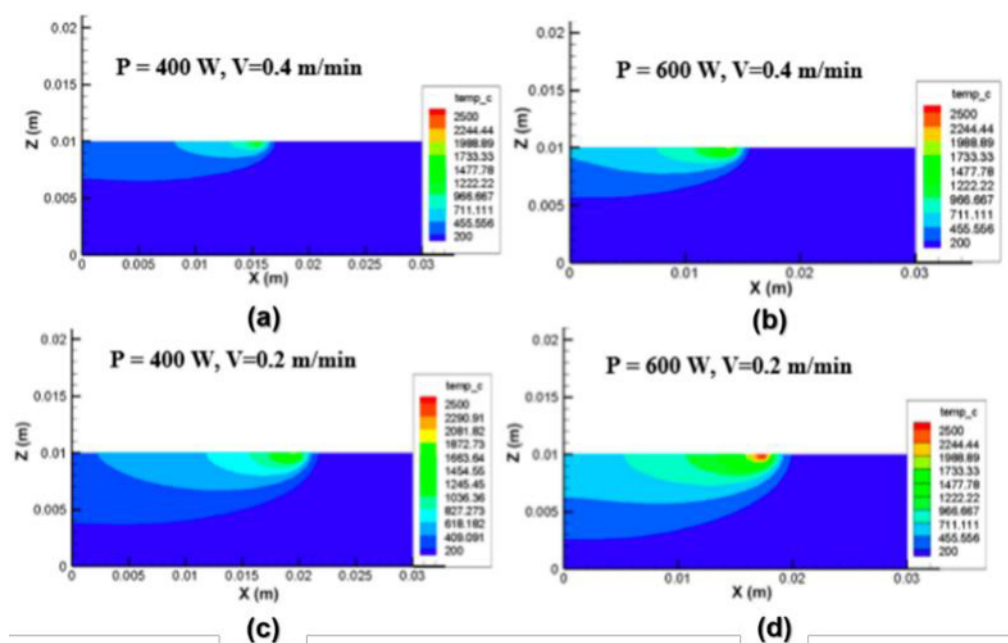


Figura 16 – Simulação do perfil de temperatura obtido por meio de modelos numéricos: (a) $P = 400$ W e $V = 0,4$ m/min; (b) $P = 600$ W e $V = 0,4$ m/min; (c) $P = 400$ W e $V = 0,2$ m/min e (d) $P = 600$ W e $V = 0,6$ m/min (Adaptada de (MIRKOOHI et al., 2018)).

Os autores salientam o efeito da variação de parâmetros como potência do feixe do *laser* e da velocidade de varredura, além de acentuarem as elevadas temperaturas atingidas durante o processamento. Com o aumento da velocidade (Figura 16 (a) e (c)) é possível notar uma diminuição da máxima temperatura alcançada. Isto é decorrente do menor tempo em que há contato entre o *laser* e o pó. Quando a potência é mantida e a velocidade de varredura é variada (Figuras 16 (b) e (d)), é atingida a temperatura máxima em valores superiores, especialmente para a menor velocidade de varredura, isso ocorre devido ao aumento da densidade de potência.

Ainda utilizando métodos numéricos Ansari, Nguyen e Park (2019) analisaram as dimensões da poça de fusão gerada durante irradiação a *laser* com diferentes parâmetros, os resultados são apresentados na Figura 17. Os autores utilizaram diferentes velocidades de varredura e potências de *laser* e comentam que com o aumento da velocidade ou diminuição da potência do *laser* foi observada uma redução da dimensão da poça de fusão.

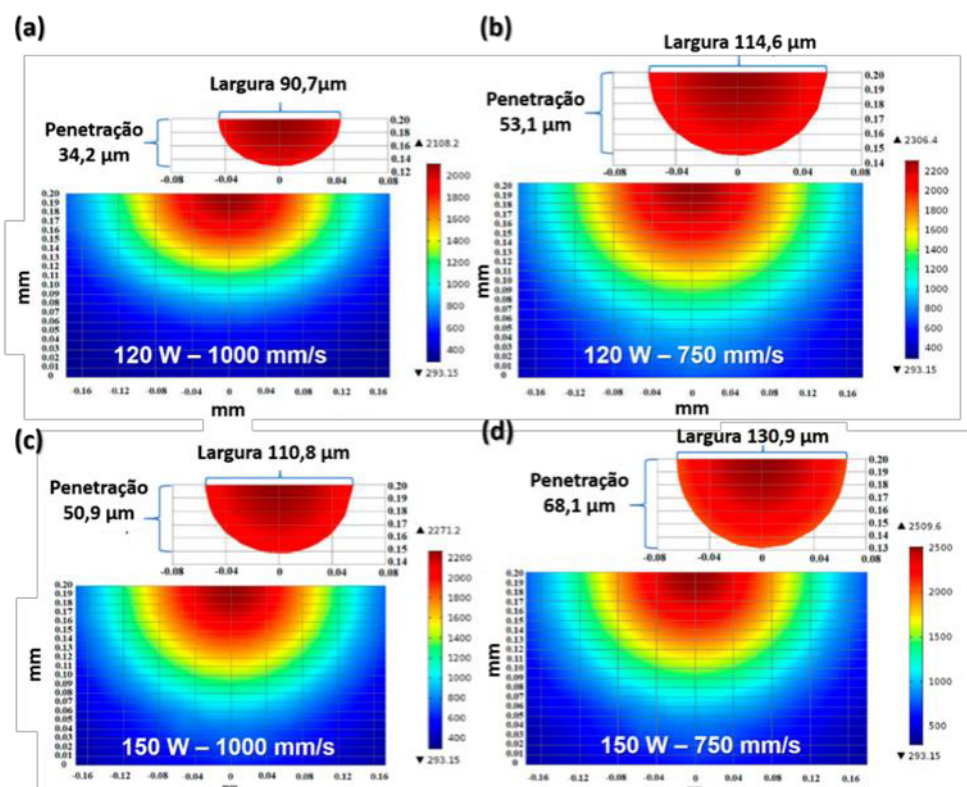


Figura 17 – Variação na geometria da poça de fusão em diferentes condições de parâmetros de processamento: (a) 120 W-1000 mm/s, (b) 120 W-750 mm/s, (c) 150 W-1000 mm/s, (d) 150 W-750 mm/s, respectivamente (Adaptada de (ANSARI; NGUYEN; PARK, 2019).)

Outros parâmetros do *laser* precisam ser bem entendidos no escopo do processo, como o modo transversal eletromagnético (TEM - do inglês *transverse electromagnetic mode*) que é uma variável que caracteriza a alteração da intensidade do feixe incidido de acordo com a posição em um plano perpendicular à direção de sua propagação. Esse fator é importante para as características do feixe bem como o desempenho do *laser* (STEEN, 2003). Na Figura 18 é apresentada a distribuição de intensidade para diferentes modos. A distribuição de intensidade gaussiana é a menor ordem do modo e se refere a TEM₀₀ (STEEN, 2003).

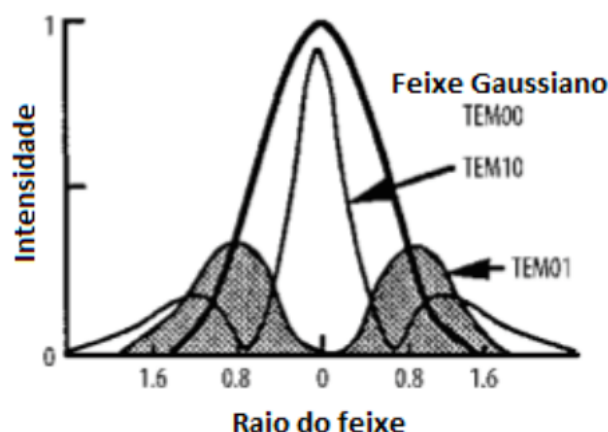


Figura 18 – Variação da distribuição de intensidade para diferentes modos (Adaptada de (STEEN, 2003)).

Outro conceito importante no estudo de *laser* é o M^2 . Este fator se dedica a discriminar a qualidade do feixe, medida a partir da sua capacidade de foco. Para diferenciar feixes de *laser*, é comum utilizar o M^2 (STEEN, 2003), quanto menor o valor de M^2 maior é a qualidade do feixe.

Sinterização seletiva a *laser* (SLS) de metais e Sinterização direta de metal a *laser* (DMLS) apresentam outras problemáticas devido aos processos físicos e químicos que ocorrem durante a fabricação de componentes além da oxidação, como formação esferas (*balling*) (TOLOCHKO; MOZZHAROV; YADROITSEV, 2004; MORGAN; SUTCLIFFE; O'NEILL, 2004). Como o processo de DMLS é realizado linha por linha, o fenômeno de formação de esferas pode resultar na geração de faixas de varredura descontínuas e más propriedades de ligação entre camadas. Além disso, como o DMLS é um processo de fabricação que consiste na adição de camada por camada, o fenômeno de formação de esferas é um sério impedimento para a deposição uniforme do pó na camada previamente sinterizada e tende a causar porosidade e até mesmo má adesão entre as camadas devido a gradientes térmicos desiguais, provocando baixa densidade, baixa resistência e superfície rugosa do componente processado (TANG; LOH; WONG, 2003; GU; SHEN, 2007).

Portanto, os fenômenos de formação de esferas ocorrem no pó processado a laser e degradam severamente as propriedades do material e a geometria da peça. O efeito do *balling* é um processo complexo que requer um estudo e entendimento significativos, em termos do seu mecanismo e dos fatores de influência.

Gu e Shen (2007) estudaram o fenômeno de formação de esferas durante a sinterização de pó de liga a base de cobre e concluíram que durante a primeira linha de sinterização ocorre uma formação de esferas devido ao elevado gradiente térmico imposto no processo. O leito de pó frio tende a fazer com que o sinterizado se quebre em aglomerados metálicos de forma esférica devido à redução da energia superficial. Utilizar um pré-aquecimento

na cama de pó pode aliviar a formação das esferas durante as primeiras varreduras. Na Figura 19 é apresentada a microscopia eletrônica de varredura das amostras sinterizadas em leito de pó a temperatura ambiente e pré-aquecida a 100 °C.

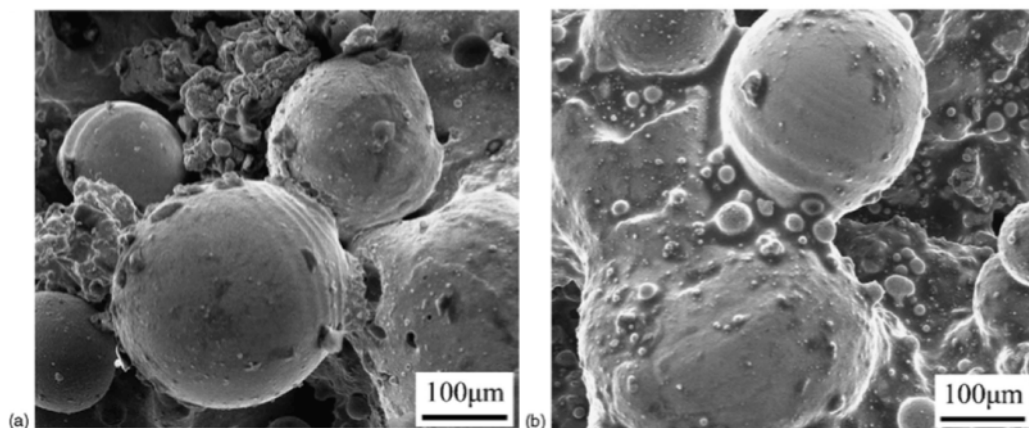


Figura 19 – MEV das morfologias características do fenômeno de *balling* da primeira linha de varredura em diferentes temperaturas de pré-aquecimento: a) 20 °C e b) 100 °C (Adaptada de (GU; SHEN, 2007)).

Em uma tentativa de mitigar o efeito deletério da oxidação, além de garantir uma consolidação bem sucedida camada a camada na sinterização direta a laser de metais, várias abordagens foram adotadas pelos investigadores das técnicas de leito de pó, como sinterização em uma atmosfera inerte como argônio e nitrogênio, que inativa ou retarda o processo de oxidação; determinação dos parâmetros ótimos de processamento que permitem um mínimo de *balling* e nova sinterização do substrato subjacente, a fim de decompor os contaminantes da superfície para garantir uma superfície limpa (OLAKANMI, 2008; GU; SHEN, 2007; ZHU; FUH; LU, 2005; ZHU; LU; FUH, 2004).

Devido a alta energia térmica em um curto período de tempo durante o processamento, alguns problemas inerentes podem ocorrer, como trincas e empenamentos (SIMCHI; PETZOLD; POHL, 2001). Esses problemas surgem devido ao aquecimento induzido pelo *laser* seguido de resfriamento rápido do material, provocando campos de temperatura não homogêneos. Em adição a isso, durante o resfriamento do material, sua morfologia passa da fase amorfa para a semicristalina e regiões cristalinas possuem uma densidade maior que regiões amorfas levando assim a uma perda de volume. Como o processo se baseia em sobreposições de camadas, elas podem estar sujeitas a diferentes tensões, resultando assim em um efeito de distorções e empenamentos (THONE et al., 2012).

2.6.3 Técnicas convencionais de manufatura aditiva para Cobre e compósitos

A manufatura aditiva para fabricação de materiais com aplicabilidades eletromagnéticas e elétricas tem sido bastante explorada nos últimos anos. Devido às propriedades

elétricas do cobre ele é fortemente utilizado em componentes elétricos (RAMIREZ et al., 2011). Entretanto, trabalhar com cobre puro tem sido desafiador para a maior parte das técnicas de manufatura aditiva.

Estudos prévios de técnicas baseadas em leito de pó com cobre puro mostraram que o processo é prejudicado devido às propriedades inerentes do metal. Algumas problemáticas são no tocante a obtenção de uma densificação acima de 88% (LYKOV; SAFONOV; AKHMEDIANOV, 2016; IKESHOJI; NAKAMURA; YONEHARA, 2017) que ocorre devido à inabilidade de fundir completamente o cobre previamente depositado com *laser* que tem uma densidade média de potência na faixa de 5 a 10 MW/cm², sendo que a maioria das máquinas que utilizam da tecnologia de leito de pó estão nesse intervalo. De acordo com Becker, Meiners e Wissenbach (2009) a elevada condutividade térmica do cobre causa uma rápida transferência de calor para longe da poça de fusão através do material previamente solidificado. O cobre sólido também é altamente refletivo nos comprimentos de onda utilizados nessa técnica, que são da ordem de aproximadamente 1094 nm, refletindo em torno de 90-98% da energia térmica fornecida (KRUTH; WANG; LAOUI, 2003), porém, estudos mostraram que pó de cobre, pode diminuir sua refletividade para valores de 71-72% da energia dependendo da granulometria (KHAN, 2010).

El-Wardany, She e Jagdale (2017) realizaram um estudo sobre o processo de leito de pó e relataram as dificuldades na utilização do cobre puro. Uma poça de fusão instável pode resultar no fenômeno de formação de esferas (JONES; WIMPENNY; CHUDASAMA, 2011) e devido a uma rápida formação de camadas de óxidos residuais, tanto internos como na superfície da poça de fusão (POGSON et al., 2003), há um elevado nível de porosidade no componente final. Isso exige uma manipulação e armazenamento específicos em todas as etapas de fabricação dos componentes. Para eliminação dos óxidos internos, a seleção adequada do processo de produção de pó tem sido estudada e a atomização por gás inerte é a técnica mais estimada, resultando em pós com oxigênio residual insignificante no seu interior (EL-WARDANY; SHE; JAGDALE, 2017).

Entretanto, os autores comentaram que a eliminação de óxidos superficiais tem sido um problema. Durante o transporte e armazenamento, o pó exposto à atmosfera cria uma camada de óxido na superfície. A menos que o pó seja mantido inerte durante todas as etapas de processamento, esse obstáculo é inevitável. É possível a remoção desse óxido aquecendo o pó em um ambiente redutor (geralmente utilizado gás argônio com hidrogênio). Uma vez removida a camada de óxido, a questão de impedir que haja a re-oxidação é uma preocupação (EL-WARDANY; SHE; JAGDALE, 2017).

Outro problema na utilização do cobre na manufatura aditiva é a sua elevada ductilidade, o que dificulta a remoção e recuperação de pós pós-impressão. As partículas de cobre também tendem a se aglomerar, reduzindo a fluidez geral e impedindo a deposição de pó (EL-WARDANY; SHE; JAGDALE, 2017).

Para superar esses desafios, pesquisadores têm investigado opções diversas. Lasers com alta potência têm sido utilizados, com potência variando de 200 W a 1 kW (ZHANG; KLEMM; J., 2013) e devido a alta absorção do cobre a comprimentos de onda menores que 532 nm (KRUTH; WANG; LAOUI, 2003) a utilização de diferentes comprimentos de onda nos lasers também tem sido analisada (KADEN; SEYFARTH; ULLSPERGER, 2018).

Em um dos trabalhos publicados que relataram propriedades elétricas, pó de cobre foi processado em uma máquina com potência de 300 W. O pó primeiramente passou por um processo de redução por hidrogênio gasoso para remoção de óxidos e depois foi revestido com alguns nanômetros de polidimetilsiloxano (PDMS) para inibir oxidação (EL-WARDANY; SHE; JAGDALE, 2017). O PDMS passaria então por uma vaporização durante o processo de Manufatura Aditiva. A densidade máxima atingida foi de 91%, porém, a condutividade obteve um valor muito abaixo do esperado (máximo de 16% de IACS) para essa densidade e pureza do cobre (99,4%, conforme indicado pelo fabricante). Os autores verificaram que o pó de cobre usado no experimento tinha um teor de 0,6% de fósforo, o que tem um efeito negativo severo na condutividade.

Ventura et al. (2017) testaram ligas de cobre com 3,3% a 5% de estanho o que resultou em peças de alta densidade. Os autores realizaram o teste de condutividade elétrica usando a técnica de 4 pontos e encontraram valores de até 24% IACS da amostra como recebida e após o envelhecimento as ligas alcançaram valores 43,2% IACS.

A capacidade de obter um componente por impressão 3D permite uma mudança gradual no projeto e na fabricação das materiais de geometrias complexas, como as bobinas para magnetos. Outra vantagem é a obtenção de fatores mais altos de densificação, que podem aumentar a eficiência e a densidade de potência (MADONNA; GIANGRANDE; GALEA, 2018).

2.7 Estado da arte

Estudos utilizando compósitos com matrizes de cobre reforçados com grafeno e seus derivados têm sido explorados nos últimos anos, como o de Pavithra et al. (2014) que estudaram a preparação do compósito de cobre-grafeno por eletrodeposição pulsada reversa (PRED) com objetivo de incrementar as propriedades mecânicas do compósito mantendo a resistividade elétrica do cobre. Os autores obtiveram valores de dureza de aproximadamente 2,5 GPa e módulo de elasticidade de aproximadamente 137 GPa, apresentados na Figura 20, sendo esses valores aproximadamente 2 e 1,2 vezes maior que os valores para o cobre puro, sendo 1,2 GPa e 116 GPa, respectivamente. As nomenclatura das amostras foi de DC e DC-A para as condições produzidas por eletrodeposição por corrente direta e as amostras intituladas de PR e PR-A se referem as condições produzidas por PRED. O

sufixo "A" foi utilizado para denotar as condições em que foi realizado recozimento após o processamento.

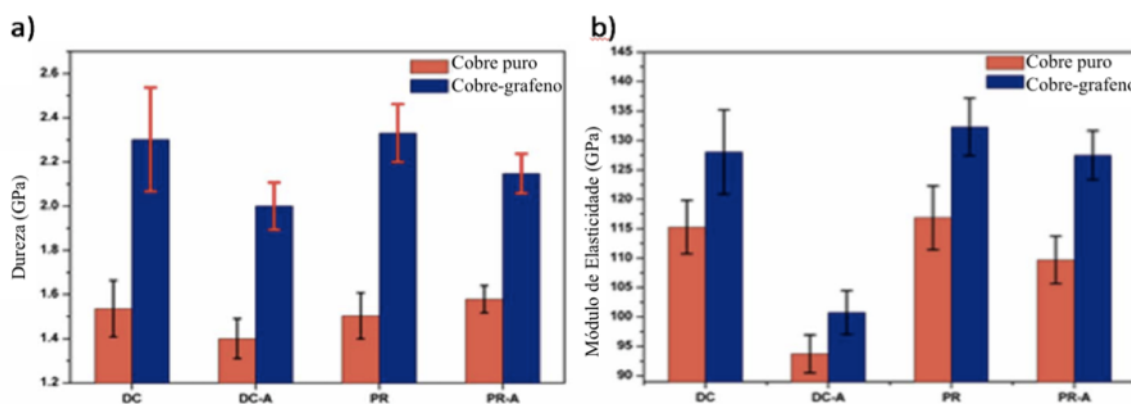


Figura 20 – Curvas de (a) dureza e (b) módulo de elasticidade de cobre puro e compósito de cobre-grafeno recozido preparados por PRED (Adaptada de (PAVITHRA et al., 2014)).

De acordo com os resultados experimentais, os autores concluíram que o PRED exibiu uma distribuição uniforme de grafeno na matriz cobre e a concentração ótima de GO foi de 0,5 g/L. Um estudo de tamanho de grão ainda foi avaliado e após o recozimento das folhas dos compósitos a 300 °C, o tamanho dos grãos na folha de cobre puro aumentou em 10 microns, enquanto as folhas de cobre-grafeno não apresentaram aumento significativo e sugeriram que isso se devia à presença de grafeno como o segundo material da fase no limite do grão, que obstruiu o movimento dos limites do grão e, assim, retardou o crescimento do grão (PAVITHRA et al., 2014).

Hwang, Yoon e Jin (2013) propuseram um processo de mistura em nível atômico e sinterização por plasma (SPS – do inglês *spark plasma sintering*). O módulo de elasticidade e a resistência ao escoamento do compósito resultante Cu-Gr 2,5vol.% rGO/Cu foram 131 GPa e 284 MPa, respectivamente, que eram aproximadamente 30% e 80% superiores aos valores do cobre puro.

Dutkiewicz (2015) foram os primeiros a estudar a adição de nanoplaquetas de grafeno em matriz de cobre pela técnica de sinterização em câmara de vácuo. Para isso eles utilizaram pó de cobre na granulometria de 40-90 μm com pureza de 99,9% e dois tipos distintos de nanoplaquetas de grafeno: grosseiros, chamados de FL-RGO, com granulometria entre 10-20 nm e finos, denominados N006, com granulometria de 2 a 4 nm. Quatro tipos de compósitos foram fabricados, para o primeiro grupo utilizou-se diferentes adições de FL-RGO e os demais com diferentes adições de N006. Os autores notaram um aumento significativo na resistência mecânica e na resistividade elétrica em comparação ao pó de cobre puro ($1,724 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$). As mudanças na resistência mecânica e na resistividade elétrica são mostradas na Figura 21.

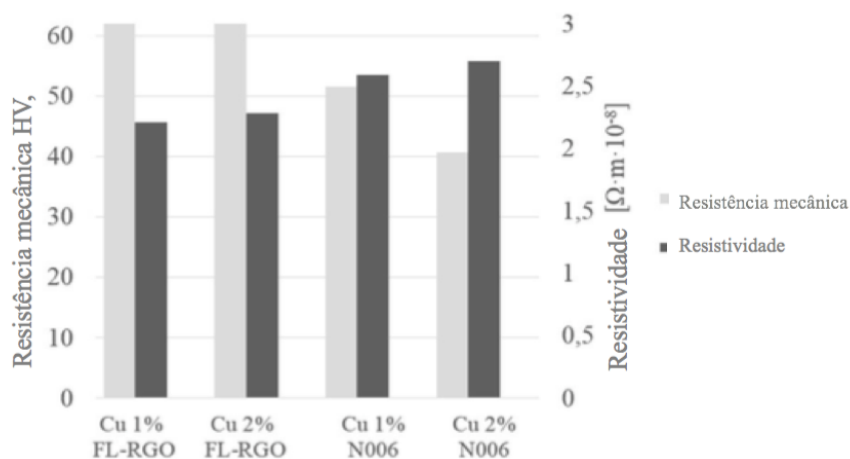


Figura 21 – Resistência mecânica e resistividade elétrica de compósitos com diferentes percentuais de grafeno (em massa) (Adaptada de (DUTKIEWICZ, 2015)).

A resistência mecânica dos compósitos com adição de FL-RGO foi maior que o compósito reforçado com N006. Com base em observações utilizando imagens de MEV os autores concluíram que o N006 tende a se aglomerar no contorno de grão da partícula de cobre, enquanto o compósito com adição de 1% de FL-RGO há distribuição de maneira mais homogênea do grafeno. Com 2% de adição poucas partículas foram observadas no contorno de grão, na Figura 22 são apresentadas as microestruturas dos compósitos.

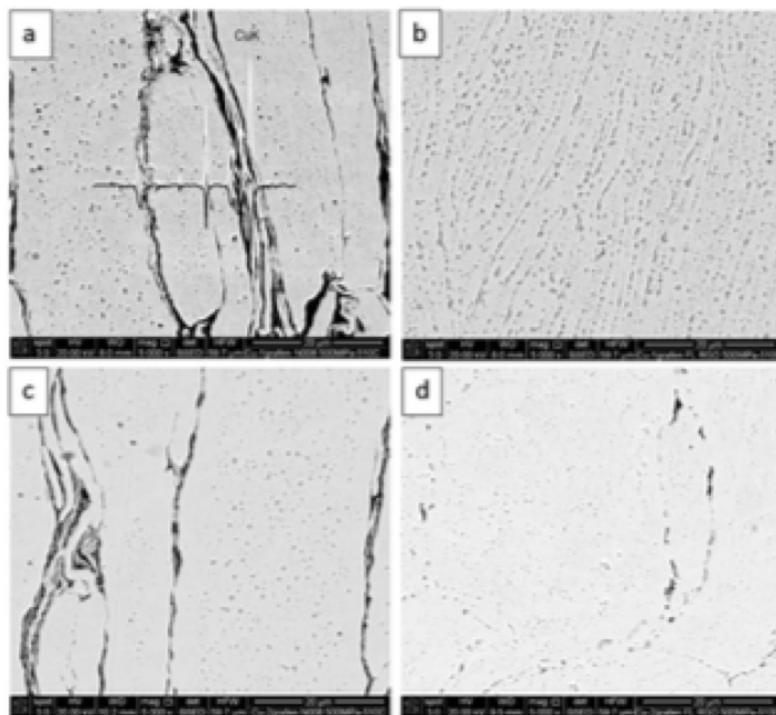


Figura 22 – Microscopia eletrônica de varredura dos compósitos sinterizados contendo: a) 1% de N006, b) 1% de FL-RGO, c) 2% de N006, d) 2% de FL-RGO (Adaptada de (DUTKIEWICZ, 2015)).

Entretanto, para as amostras com adição de N006, o incremento da resistividade elétrica foi de 57% em comparação ao compósito reforçado com finos de grafeno que teve incremento de apenas 28% (DUTKIEWICZ, 2015). Esses valores ilustram a potencial aplicação desses compósitos, especialmente usando finos de grafeno objetivando um aumento de resistência mecânica.

Compósitos com matriz de cobre reforçados com grafeno também foram estudados por Jagannadham (2011), sendo desenvolvidos por *laser physical vapor deposition* (LPVD) com objetivo de depositar cobre sobre o óxido de grafeno (GO) e posteriormente reduzir o GO retornando as características do grafeno objetivando o estudo do aumento da condutividade elétrica pela incorporação de grafeno na matriz de cobre. Os resultados de resistividade elétrica do cobre e dos compósitos são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 – Resistividade elétrica do cobre eletrolítico e das amostras de compósito Cu-Gr (Adaptada de (JAGANNADHAM, 2011)).

AMOSTRA	LARGURA (mm)	ESPESSURA (μm)	ρ ($10^{-6} \Omega \text{ cm}$)
Folha de cobre	4,00	135	1,66
Cu-1 (eletrolítico)	3,57	335	2,05
Cu-2 (eletrolítico)	4,17	365	1,97
Cu-Gr3	2,40	490	1,87
Cu-Gr4	4,68	405	1,77
Cu-Gr5	6,03	465	2,03
Cu-Gr6	3,28	365	1,91
Cu-Gr7	2,40	515	1,98

De acordo com os autores, as amostras do compósito de Cu-Gr mostraram resistividade elétrica menor que a do cobre eletrolítico, isso deve-se a presença de oxigênio no cobre eletrolítico, que aumenta sua resistividade, assim, os compósitos de Cu-Gr têm uma condutividade maior que a do cobre eletrolítico.

Estudos realizados por LI, CAI e AN (2009) mostraram que o crescimento do grafeno sobre uma matriz de cobre cresce na forma de um filme epitaxial durante o tratamento de deposição química de vapor (CVD) na presença de metano e hidrogênio a temperaturas que superem 1000 °C.

Faria (2017) estudou a influência do teor de grafeno em matriz de cobre e suas propriedades elétricas e mecânicas. Os compósitos foram fabricados a partir da mistura de pó de cobre e dispersões aquosas de GO e rGO em diferentes composições. Para composições de 0,0 e 0,2% de óxido de grafeno termicamente reduzido (TrGO) a condutividade elétrica não teve seu valor alterado, com aumento para 0,4% de TrGO os resultados foram afetados, havendo redução de 4% em relação ao cobre puro. Para teores de grafeno maiores, a diminuição da condutividade elétrica foi mais intensa, chegando a 19, 26 e 41% para as concentrações de 0,6, 0,8 e 1,0% de TrGO, respectivamente. Os resultados de condutividade

elétrica normalizados são apresentados na Figura 23.

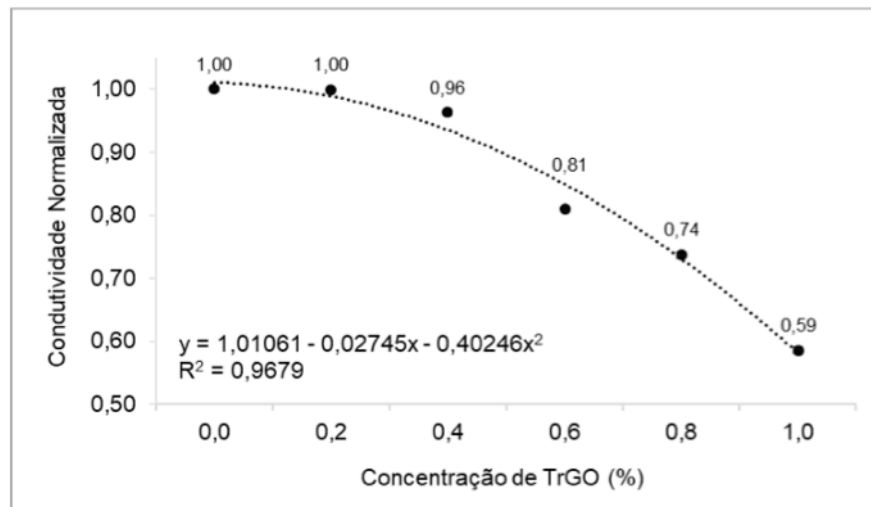


Figura 23 – Resultados de condutividade elétrica normalizados (FARIA, 2017).

De acordo com Faria (2017), um fator que contribui para a redução da condutividade elétrica é a presença de poros inerente ao processo de metalurgia do pó (CHIAVERINI, 2001). Para mensurar a resistência mecânica dos compósitos fabricados, testes de compressão foram realizados e deram origem às curvas de tensão x deformação, como mostradas na Figura 24.

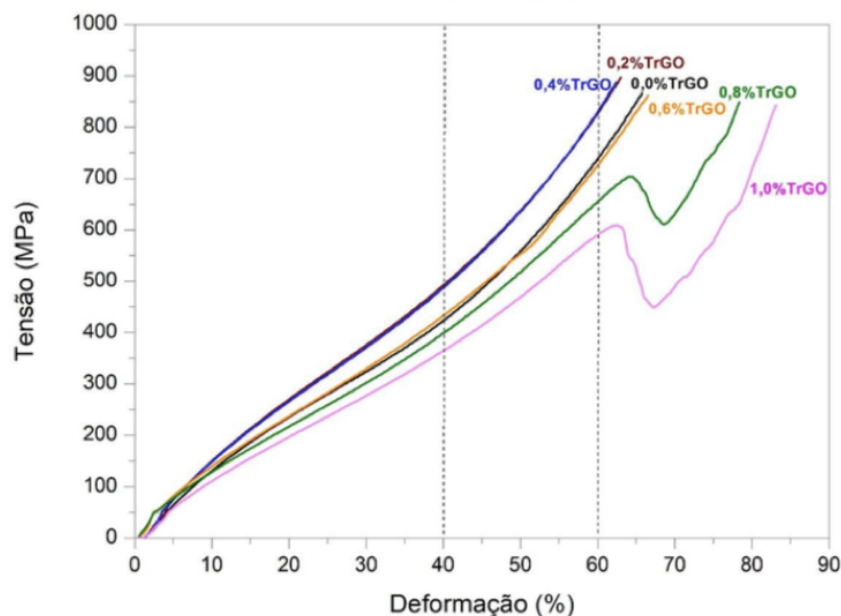


Figura 24 – Curvas tensão x deformação do cobre puro e compósitos (FARIA, 2017).

Como observado na Figura 24, os compósitos com maiores teores de TrGO (0,8 e 1,0%) apresentaram comportamento completamente distinto dos demais. Os CPs com composição variando entre 0,0 e 0,6% de TrGO tiveram o ensaio finalizado quando o limite

da célula de carga da máquina universal foi atingido, enquanto que para as amostras com 0,8 e 1,0% de TrGO, esse limite não foi atingido devido à baixa resistência mecânica dos compósitos, dessa forma, os CPs chegaram a maiores níveis de deformação (FARIA, 2017).

Matos (2018) analisou a variação de parâmetros de processamento na fabricação de um compósito de cobre-grafeno produzido por metalurgia do pó. O autor estudou a adição de 0,1, 0,3 e 0,5% em peso de óxido de grafeno reduzido na matriz de cobre. Os valores de resistência mecânica são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Microdureza Vickers dos CPs produzidos com diferentes teores de trGO sob atmosfera de H₂ (MATOS, 2018).

Teor de trGO (%)	Microdureza Vickers (HV _{0,3})
0,0	48,14
0,1	55,60
0,3	52,68
0,5	49,50

Como apresentado pela Tabela 6, o compósito com 0,1% de TrGO apresentou aumento significativo da dureza em relação ao cobre puro e com aumento das concentrações de TrGO o efeito do fortalecimento mecânico diminuiu. O autor comentou que a possível razão para esse comportamento também foi relatado por estudos realizados por outros autores como Dutkiewicz (2015), Yue et al. (2017) e Gao et al. (2016), em que foi observada a diminuição da dureza após um determinado teor de GO adicionado no cobre. Esses autores relataram a não homogeneidade e aglomeração das folhas do reforço como causa da diminuição da dureza. A condutividade elétrica foi medida através da técnica de 4 pontas e os resultados são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Condutividade elétrica obtida para diferentes teores de grafeno no compósito, na sinterização usando atmosfera de H₂ (MATOS, 2018).

Teor de trGO (%)	Condutividade elétrica (%IACS)
0,0	24,75
0,1	24,98
0,3	24,34
0,5	20,74

O corpo de prova fabricado apenas com o cobre puro que resultou numa condutividade de 24,75% IACS, o que foi considerado muito abaixo do valor esperado para este CP. A condutividade manteve-se próxima a esse valor para todas as amostras analisadas, resultando os valores muito abaixo do esperado. O autor discutiu três possibilidades para o ocorrido: erros nos cálculos baseados na literatura, alterações nas dimensões das amostras cilíndricas utilizadas no método de 4 pontas ou erros experimentais decorridos de problemas com contatos eletrônicos dos eletrodos com os CPs (MATOS, 2018).

Cao et al. (2019) desenvolveram um compósito de cobre reforçado por monocamadas de grafeno pelo método de deposição química por vapor (CVD) e obtiveram um resultado de aproximadamente 117% IACS com uma quantidade de grafeno de 0,008% volume. Esse valor foi o maior encontrado na literatura de compósitos de cobre-grafeno.

Wang et al. (2019) estudaram os efeitos nas propriedades elétricas e mecânicas decorrentes da adição de grafeno em matriz de cobre (Cu-Gr). Os compósitos foram produzidos por meio de sinterização e foram obtidos valores de até 94% IACS, na Figura 25 é apresentada a variação na condutividade elétrica com diferentes adições de grafeno. Foi observado que o aumento da quantidade de grafeno usado causou uma atenuação na condutividade elétrica e para explicar esse fenômeno os pesquisadores comentam que a medida que a quantidade de grafeno na matriz de cobre aumenta, a densidade de discordâncias do compósito também aumenta, o que reduz o caminho livre médio e aumenta a capacidade de dispersão dos elétrons, levando ao declínio da condutividade elétrica do compósito.

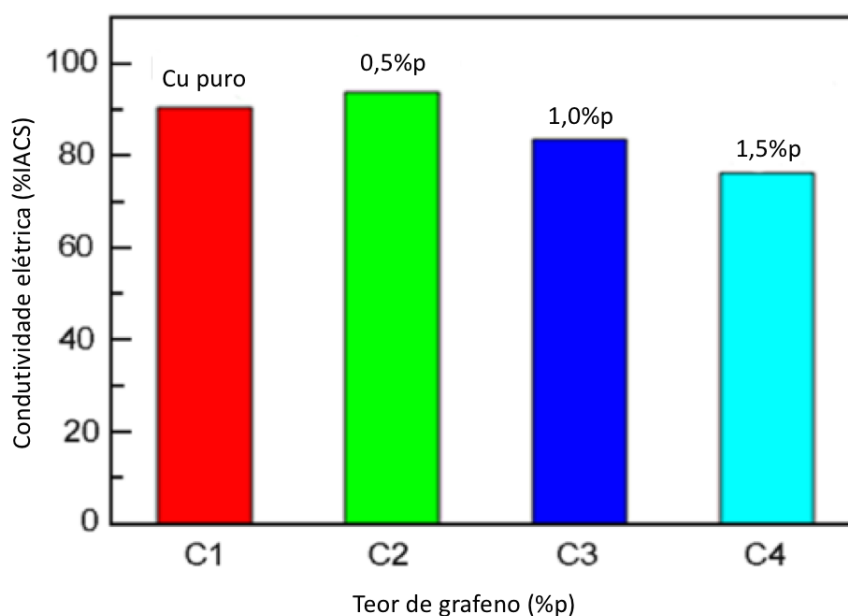


Figura 25 – Condutividade elétrica do cobre puro e compósitos com diferentes adições de grafeno (Adaptada de (WANG et al., 2019)).

Na Figura 26 são apresentados os valores de microdureza Vickers da amostra pura e compósitos, que alcançaram valores de até 85 HV. Foi observado o mesmo caráter de degradação da resistência mecânica com o aumento no teor de grafeno utilizado, esses valores são explicados devido à transferência da carga da matriz de cobre para o reforço de grafeno depende principalmente da força de ligação interfacial da matriz de cobre e do reforço de grafeno. O grafeno se aglomera no contorno de grão do cobre e pode efetivamente impedir que os átomos se difundam através do contorno de grão, melhorando a dureza dos compósitos Cu-Gr. A distribuição do grafeno nos contornos de grão do cobre aumenta com

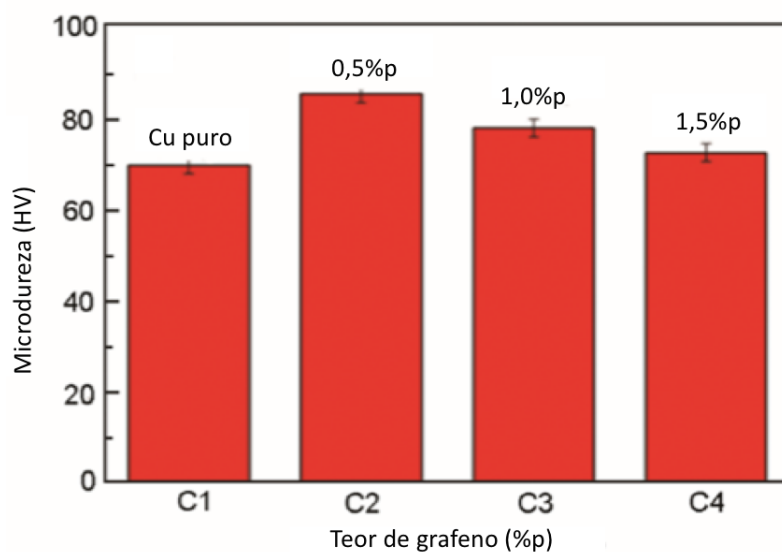


Figura 26 – Microdureza do cobre puro e compósitos com diferentes adições de grafeno (Adaptada de (WANG et al., 2019)).

o aumento do teor de grafeno, para maiores teores uma grande quantidade de grafeno se acumula nos contornos de grão do cobre, causando um grande número de defeitos, como pequenos orifícios e trincas nos contornos de grão do cobre, o que afeta a dureza dos compósitos Cu-Gr (WANG et al., 2019).

Zengrong et al. (2017) utilizaram a técnica de leito de pó para fabricar um nanocompósito de cobre reforçado com grafeno, disposto em nanoplaquetas de multicamadas. Os autores afirmam que devido ao rápido aquecimento e resfriamento durante o processo de manufatura a *laser*, o tempo de sinterização e de solidificação da mistura é muito pequeno. O ponto de fusão do grafeno é muito maior que o do cobre, sendo aproximadamente 3000 °C (ZAKHARCHENKI; FASOLINO; LOS, 2011) e 1083,4 °C, respectivamente, assim, mesmo que sejam utilizadas elevadas potências de irradiação não há destruição do compósito, e de acordo com os autores não há reação entre o cobre e o grafeno, mantendo matriz e reforço separados.

A manufatura aditiva foi realizada com potência de 70 W, largura do feixe de *laser* de 0,8 mm, velocidade de varredura de 2 mms⁻¹ e espessura das camadas de 0,25 mm. As amostras foram mantidas em câmara de N₂ para proteção contra oxidação durante o procedimento de fabricação. Os resultados esperados eram de excelentes propriedades mecânicas, térmicas e elétricas. As medidas de microdureza Vickers estão representadas na Figura 27.

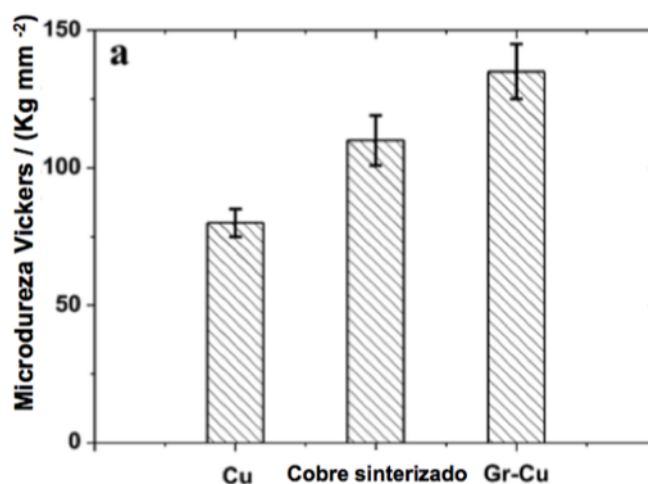


Figura 27 – Medidas de microdureza Vickers da superfície da amostra de cobre como recebida, sinterizado por manufatura aditiva e composto de Gr-Cu (Adaptada de (ZENGRONG et al., 2017)).

Testes de nanoindentação foram realizados nas amostras para investigar as propriedades mecânicas. Na Figura 28 são apresentados os resultados da nanoindentação nas amostras de cobre puro polido e nos compostos de Cu-Gr processado por manufatura aditiva, é possível observar que as amostras de cobre tiveram maior penetração para a mesma carga aplicada quando comparada com o composto o que indica que a dureza do cobre puro é menor que a do composto de Cu-Gr.

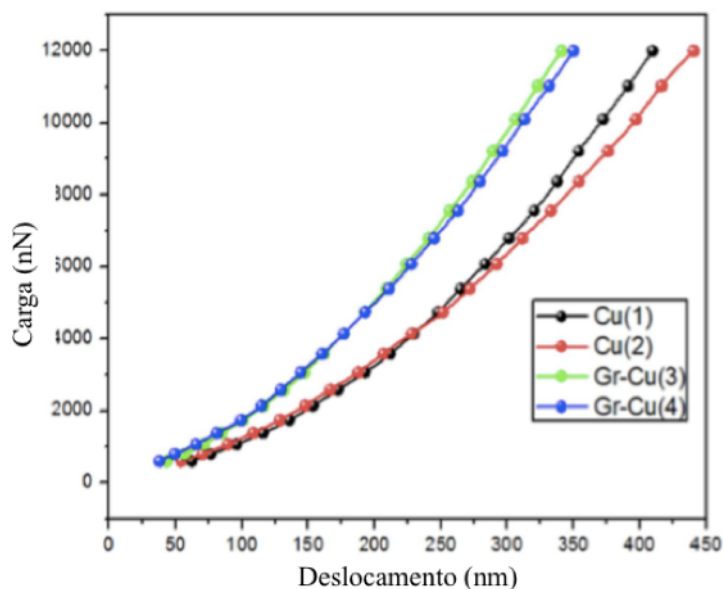


Figura 28 – Curvas de deslocamento de carga para o cobre como recebido e compostos fabricados por manufatura aditiva (Adaptada de (ZENGRONG et al., 2017)).

Cheng et al. (2020) estudaram o efeito da variação de parâmetros de processamento de fusão seletiva a *laser* na evolução das propriedades mecânicas e elétricas de compostos

de cobre reforçados com grafeno. Os autores obtiveram valores de dureza de 92,9 HV e 53,8 % IACS de condutividade elétrica para materiais processados com os maiores aportes térmicos e associam esse fator à maior consolidação dos materiais processados nessa condição.

Logo, observa-se que os compósitos cobre-grafeno têm sido uma alternativa para a combinação de melhores propriedades para aplicações que exijam elevada resistência mecânica e alta condutividade elétrica. Em adição, a utilização da manufatura aditiva permite a criação de componentes com geometrias complexas que não são possíveis por outros processos convencionais de produção de peças. Além da elevada velocidade de processo, com essa automação é esperada diminuição da porosidade, característica de processos convencionais, e obtenção de altos valores de densificação no componente final. Isso posto, esse trabalho pretendeu desenvolver um compósito de cobre reforçado com óxido de grafeno para posterior produção por manufatura aditiva através da técnica de sinterização seletiva a *laser*. Para isto, se faz necessária a definição de parâmetros de processamento, logo, foi estudada a melhor combinação de variáveis de acordo com microestrutura e valores de propriedades finais das camadas irradiadas com diferentes condições de processamento.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste estudo, foi pretendido definir os melhores parâmetros de processamento de sinterização a *laser* de compósitos de cobre reforçados com óxido de grafeno com objetivo de produzir em um trabalho futuro componentes via manufatura aditiva e assim obter um material com elevados valores de resistência mecânica e condutividade elétrica.

As etapas do procedimento experimental utilizadas estão apresentadas, esquematicamente, no fluxograma da Figura 29.

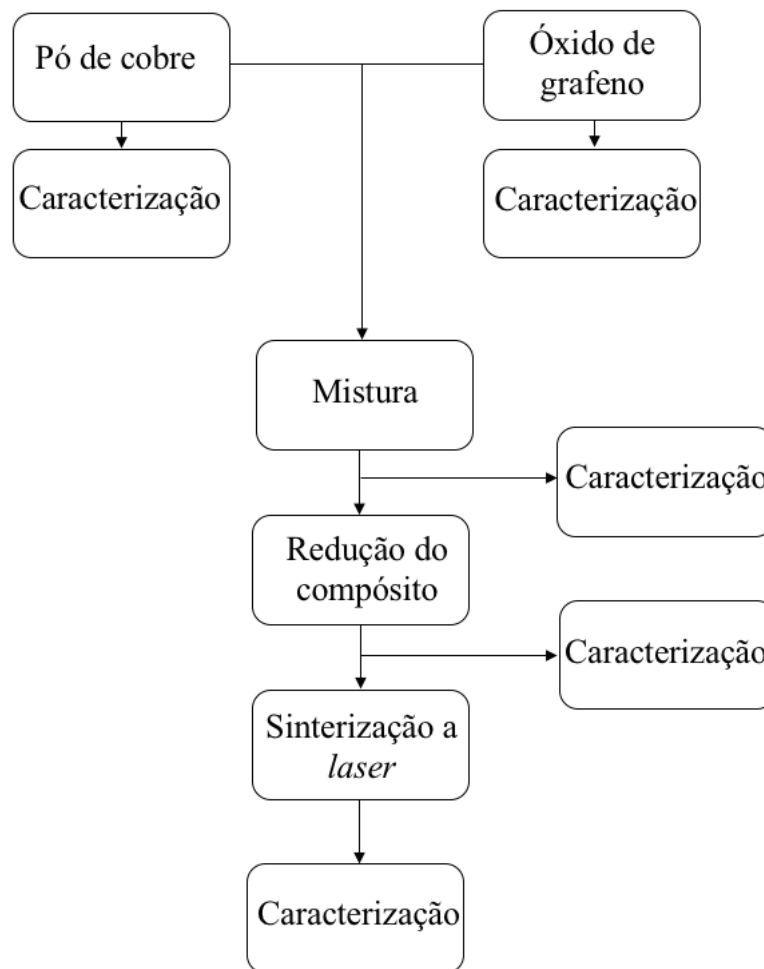


Figura 29 – Fluxograma das etapas experimentais.

3.1 Materiais

Para realização deste trabalho, pó de cobre eletrolítico e uma dispersão aquosa de óxido de grafeno foram utilizados como matéria-prima para produção do compósito. Nas subseções seguintes as características desses materiais são explicitadas.

3.1.1 Pó de cobre

O pó de cobre eletrolítico utilizado como matriz do compósito foi fornecido pela empresa Pós Metálicos Especiais Ltda. Na Tabela 8 é apresentada a composição química do pó fornecido pela empresa.

Tabela 8 – Composição do pó de cobre.

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

De acordo com as especificações do produto, a densidade aparente do pó de cobre é de 3,0 g/cm³ e a granulometria média <44 microns (-325 #), com distribuição apresentada na Tabela 9.

Tabela 9 – Distribuição granulométrica do pó de cobre.

Mícron (μm)	Mesh (#)	% retida
149	100	0,0
74	200	0,0
44	325	0,0
37	400	6,5

3.1.2 Óxido de Grafeno

Como discutido na subseção 2.5.2 a utilização do grafeno se torna inviável para esse estudo devido ao alto custo para baixas quantidades, dessa forma, optou-se por utilizar o óxido de grafeno (GO).

O GO utilizado nesse trabalho foi produzido através da técnica de esfoliação em fase líquida por via química, fundamentado no método de Hummers e Offeman (1957), modificado por Rourke, Pandey e Moore (2011), descrito por Faria (2017). A escolha dessa técnica se baseava no menor custo de produção combinada à possibilidade de obtenção de um maior volume de grafeno se comparada às demais técnicas.

O processo de obtenção pode ser dividido em três etapas: intercalação, oxidação e esfoliação/lavagem. A intercalação consiste na mistura da grafite com ácido sulfúrico concentrado isento de água (H₂SO₄) e nitrato de sódio (NaNO₃) sobre agitação magnética. A etapa seguinte consiste na oxidação, utilizando permanganato de potássio (KMnO₄)

seguida pela esfoliação e lavagem utilizando ácido sulfúrico (H_2SO_4) e peróxido de oxigênio (H_2O_2). As etapas de preparação são explicitadas na Figura 30.

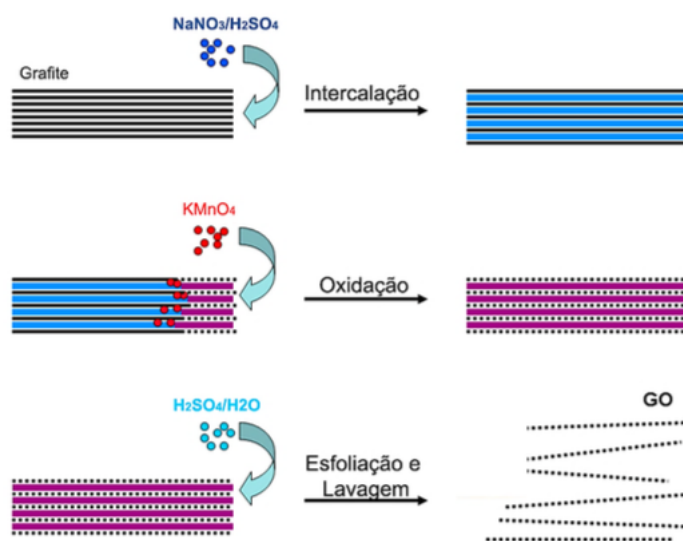


Figura 30 – Esfoliação em fase líquida por rota química, através do método de Hummers modificado (Adaptada de M. e Tour (2014)).

O GO utilizado foi produzido pelos alunos de doutorado do Instituto Militar de Engenharia, Gessica Seara Faria, Wesley Oliveira da Silva e Camila Cristine Lopes em conjunto com a Pós-doutoranda Andreza Menezes.

3.2 Métodos

3.2.1 Produção dos compósitos em pó

A fabricação dos compósitos em pó foi realizada no Laboratório de Filmes Finos do Instituto Militar de Engenharia (IME). Foi utilizado teor de 0,1%p GO para a quantidade de 500 g de pó de cobre. A escolha desse teor se baseia nos estudos prévios realizados por Faria (2017) e Matos (2018), que sugerem que a concentração ótima de GO no compósito referente às propriedades mecânicas e elétricas é de 0,1%p. O GO utilizado possui concentração de 4,55 mg/mL, assim, o cálculo do volume de dispersão a ser misturado ao pó de cobre foi de 115 mL (MATOS, 2018). Na Figura 31 é apresentada a mistura de pó de cobre puro com a dispersão de óxido de grafeno utilizados na mistura antes da agitação mecânica.

A mistura permaneceu sob agitação por 1 h, utilizado um agitador mecânico Fisatom, modelo 713, após esse tempo foi possível observar visualmente a sua completa homogeneização. Na Figura 32 é apresentada a mistura após agitação mecânica, em que são enfatizados (a) mistura exatamente retirada do agitador mecânico e (b) mistura após 10 minutos de interrupção da agitação mecânica.

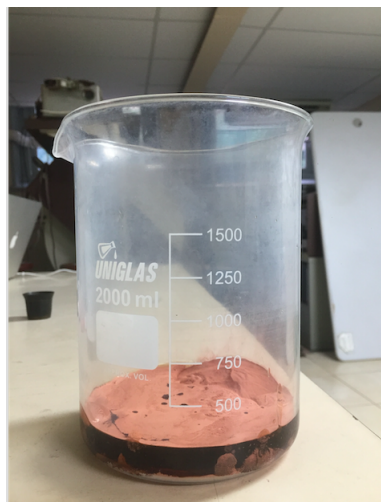


Figura 31 – Mistura do pó de cobre e óxido de grafeno.

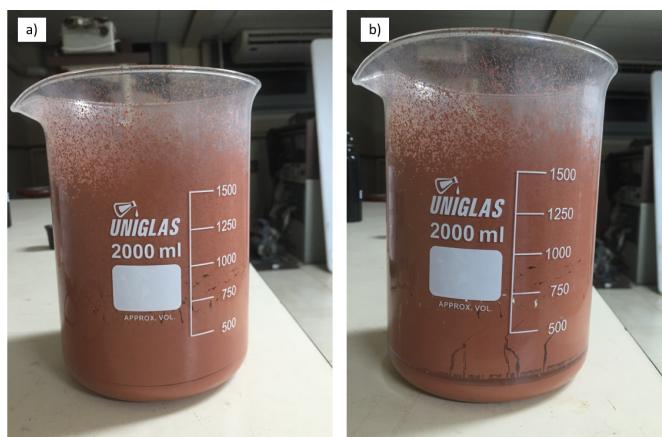


Figura 32 – Dispersão resultante da mistura de pó de cobre com GO (a) imediatamente ao fim da agitação mecânica (b) após 10 minutos de decantação.

Na Figura 32 (b) pode-se observar que houve uma decantação da mistura, resultando em uma parte líquida límpida superior à mistura. De acordo com Faria (2017), essa decantação nítida certifica que houve uma boa adesão entre as partículas de cobre e o GO, resultando em um líquido sobrenadante límpido.

As dispersões resultantes foram filtradas a vácuo utilizando um funil de Buchner, kitasato, bomba de vácuo a óleo e filtro quantitativo Whatman 1003-90, com abertura da malha de retenção de 6 μm . Após esse procedimento, o pó do compósito foi obtido através da secagem a vácuo do filtrado por 42 h para evitar oxidação (MATOS, 2018). Para melhor entendimento do procedimento realizado para a obtenção do pó do compósito, na Figura 33 são sumarizadas as etapas do processo, desde a mistura entre o pó de cobre com o óxido de grafeno até a caracterização.

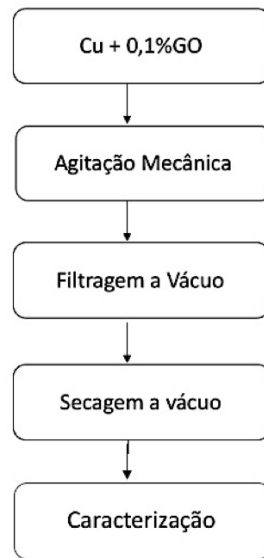


Figura 33 – Fluxograma com as etapas de fabricação dos compósitos.

3.2.2 Redução

Como demonstrado no trabalho de Faria (2017) o compósito final de cobre-grafeno produzido por metalurgia do pó possui porosidade inerente do processo, proveniente do aprisionamento de gases oriundos da redução do óxido de grafeno durante a sinterização e vaporização dos lubrificantes. Com intuito de eliminar ou minimizar a presença desses poros, nesse estudo foi realizada a redução do pó do compósito sob atmosfera de H_2 antes do processamento, objetivando assim uma diminuição da possibilidade de liberação de gases durante sinterização a *laser*.

Como apresentado no fluxograma da Figura 30 a etapa de redução foi realizada após a mistura do compósito em pó. Isso se deve ao caráter hidrofílico do GO decorrente da presença de grupos funcionais na sua estrutura facilitando sua aderência às partículas de cobre. Esses grupos formam ligações covalentes de oxigênio entre o cobre e os átomos de carbono (PARK; RUOFF, 2009; HWANG; YOON; JIN, 2013).

A etapa de redução do compósito em pó foi realizada no Laboratório de Hidrogenação da Universidade de São Paulo (USP) - Campus Lorena. O forno resistivo utilizado é apresentado na Figura 34. A taxa de aquecimento utilizada foi de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Durante essa etapa foi utilizada atmosfera redutora de gás hidrogênio sob pressão de $3,4\text{ kgf}/\text{cm}^2$ introduzida sob vácuo na faixa de 10^{-5} mbar , sendo a redução conduzida na temperatura de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 45 minutos. Esses parâmetros foram adotados com base nos trabalhos de Hwang, Yoon e Jin (2013) e El-Wardany, She e Jagdale (2017) em conjunto com as curvas obtidas através de análise termogravimétrica do GO.



Figura 34 – Forno resistivo utilizado na redução dos compósitos.

3.2.3 Sinterização a *laser*

O processo de sinterização foi realizado no Instituto de Estudos Avançados (IEAv) em São José dos Campos. Essa etapa consistiu na irradiação do *laser* na superfície de pastilhas produzidas a partir do pó do compósito. Para a produção dessas pastilhas, 2,5 g de pó do compósito foram utilizados e a prensagem foi realizada com matriz de diâmetro de 20 mm sob carga de 8 t. Para a irradiação, o laser utilizado foi de Yb:Fibra com comprimento de onda de 1064 nm, contínuo e com potência média de 2 kW da IPG, modelo YLR-2000, dotado de uma fibra de saída com 50 μm de diâmetro e 5,0 m de extensão. Esse *laser* está inserido em uma cabine de processamento em alumínio equipada com sistemas de gases auxiliares de processo. O perfil do laser é do tipo gaussiano (TEM_{00}), com qualidade M^2 de aproximadamente 12. O espaçamento entre as trilhas foi mantido fixo em 1,4 mm, e foi realizada a variação da velocidade de varredura, sendo utilizadas velocidades de 60 mm/min, 120 mm/min e 240 mm/min e variação do diâmetro do feixe do *laser* nos valores de 0,8 mm, 1,0 mm e 2,0 mm. Essa variação de diâmetro impacta diretamente na densidade de energia conduzida a cada condição e ainda na distância focal. Na Tabela 10 são apresentados os diâmetros de feixe adotados e suas relações com as distâncias focais e na Figura 35 é apresentada a largura teórica das trilhas com os valores de diâmetros e espaçamento utilizados.

Tabela 10 – Relação entre diâmetro de feixe de laser e distância focal

Diâmetro de feixe (mm)	Distância focal (mm)
0,8	1
1,0	6
2,0	13

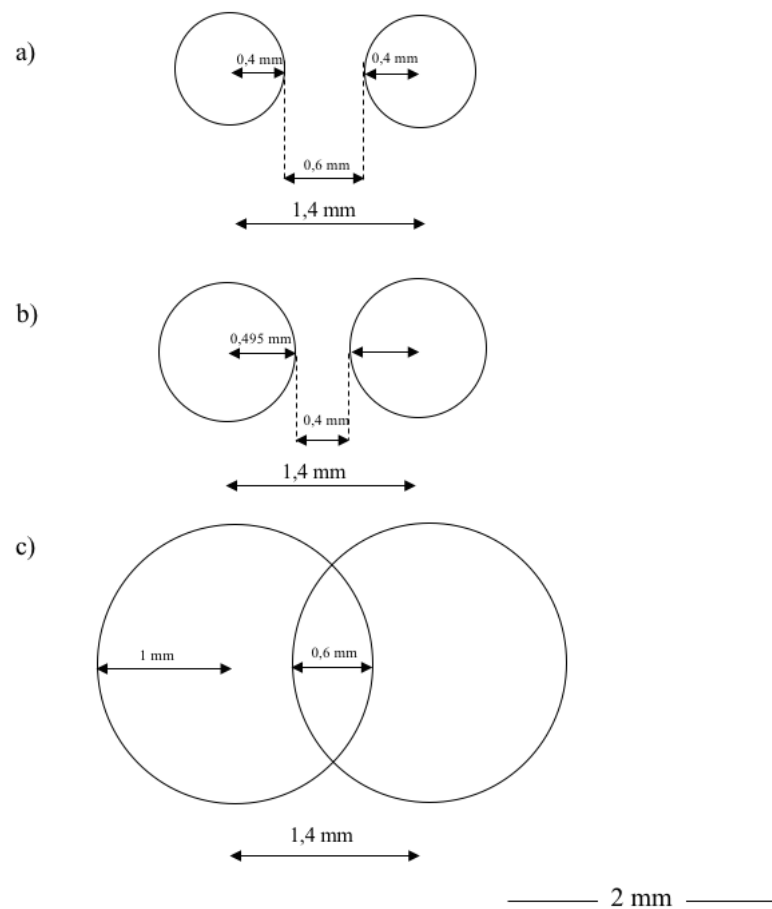


Figura 35 – Largura teórica das trilhas com diâmetros de feixe de (a) 0,8 mm; (b) 1,0 mm e (c) 2,0 mm.

É observado que para as condições processadas com diâmetro de 0,8 e 1,0 mm não é esperada uma sobreposição entre as trilhas, enquanto para a condição com diâmetro de 2,0 mm a sobreposição teórica seria de 0,6 mm. A escolha da potência se baseou em um estudo comparativo entre duas potências, 80 W e 445 W, em que a potência de 445 W apresentou melhor aspecto de superfície, sendo assim mantida fixa em todo o estudo. Essa variação de parâmetros objetiva a obtenção da melhor relação entre variáveis de processamento com propriedades mecânicas e microestruturais do componente irradiado.

O aspecto das pastilhas obtidas após a sinterização com diferentes condições pode ser observado na Figura 36, onde os diferentes parâmetros são indicados.

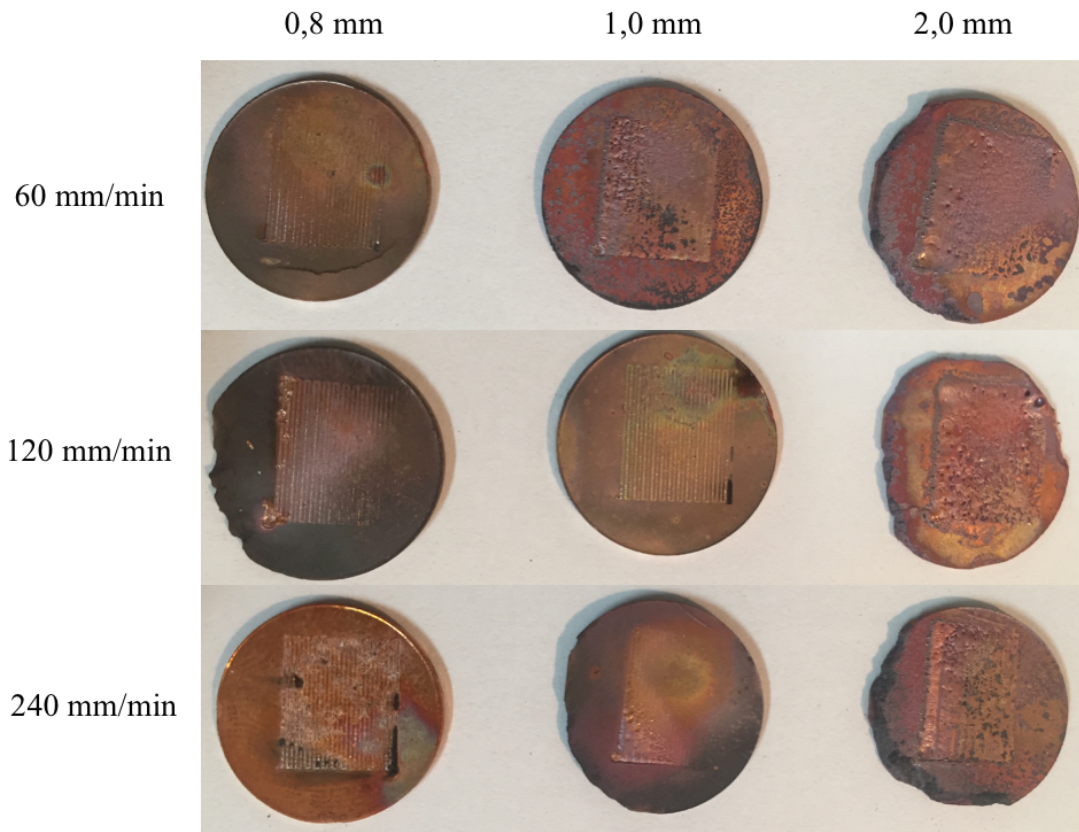


Figura 36 – Pastilhas após processamento a *laser* com diferentes condições.

3.2.3.1 Cálculo do aporte de calor linear

Com as velocidades adotadas e de acordo com a EQ. 2.6 foi possível calcular o aporte de calor linear para cada condição de processamento. Os resultados são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Aporte de calor linear para as condições adotadas.

Velocidade de varredura (mm/min)	LHI (J/mm)
60	445,0
120	222,5
240	111,3

É importante salientar que para esse cálculo foram utilizados apenas os parâmetros brutos, não sendo considerados dados de abortividade, que é uma variável dependente da temperatura (THOMPSON et al., 2014). Assim, esse não é o real valor do aporte de calor linear, apenas um dado teórico para fim de conhecimento.

3.2.4 Caracterização

A caracterização do óxido de grafeno utilizado na pesquisa foi realizada por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia Raman, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Análise termogravimétrica (TGA) e Difração de Raios X (DRX).

O pó de cobre foi analisado por Difração de Raios X (DRX) e teve seu tamanho de partícula examinado através de imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Os pós do compósito (CuGo e CurGO) foram analisados por Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

As pastilhas irradiadas também foram caracterizadas por MEV, FTIR e ensaio de nanodureza.

3.2.4.1 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman mede o espalhamento inelástico da luz, quando há interação com a matéria, em que o fóton espalhado tem uma energia distinta do fóton incidente, também conhecido como espalhamento Raman-Stokes e espalhamento Raman-AntiStokes. Estes espalhamentos se diferem pelo estado de energia final do fóton que foi incidido na amostra (SMITH; DENT, 2005).

Essa é uma técnica de caracterização não destrutiva e rápida e foi utilizada para identificar a impressão digital do grafeno produzido e sua presença nos compósitos fabricados. De acordo com Ferrari e Basko (2013) a avaliação parte das análises das bandas D (1350 cm^{-1}) e G (1580 cm^{-1}), bem como a avaliação da quantidade de camadas de grafeno nas amostras produzidas.

A partir dos espectros Raman do GO é possível a determinação das posições das bandas D e G e a relação entre suas intensidades (I_D/I_G). Quanto maior essa relação, maior quantidade de defeitos estarão presentes na estrutura analisada, visto que a banda D está associada a defeitos na estrutura (domínios de hibridização sp^3), enquanto que a banda G está associada ao plano de átomos de carbono (domínios de hibridização sp^2) ligados em forma de anéis hexagonais (ABOUELSAYED, 2017). Por essa técnica ainda foi possível obter outra informação relevante que é a quantificação do número de camadas das amostras de GO.

A análise foi realizada no GO utilizado como reforço no compósito com a utilização de um espectrômetro confocal NT-MDT NTEGRA, presente no Laboratório de Revestimentos Protetores e Materiais Nanoestruturados da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio). O método de preparação da amostra para essa análise consistiu

na deposição do GO em um substrato de vidro, seguido da secagem a vácuo até que fosse obtida uma camada espessa. Os parâmetros utilizados para essa análise são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Condições instrumentais utilizadas para a Espectroscopia Raman.

Parâmetros	Valores
Comprimento de onda do laser	473 nm
Faixa de varredura	Entre 702 e 3343 cm^{-1}
Tempo de exposição	200 s

3.2.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a caracterização do pó de cobre, do óxido de grafeno, da mistura de pós dos compósitos produzidos (CuGO e CurGO) e das pastilhas sinterizadas foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura do Laboratório de Microscopia do Instituto Militar de Engenharia (IME) da marca FEI, modelo QUANTA FEG 250. O MEV foi utilizado, primeiramente, para avaliação do tamanho e a geometria das partículas do pó de cobre utilizado como matriz no compósito. Para esse procedimento foram analisadas diferentes regiões da amostra com aumentos distintos. Também foi examinada a morfologia da dispersão de óxido de grafeno e a distribuição e adesão das folhas (flakes) na matriz de cobre nos pós do compósito. As pastilhas processadas com *laser* também foram analisadas objetivando o estudo do aspecto superficial da região irradiada, bem como presença de porosidade e profundidade de modificação do laser. Para a análise da camada modificada, as pastilhas foram cortadas na transversal e a preparação foi realizada utilizando lixas de carbetto de silício com granulometrias de 400, 600, 1200, 2500 e 4000 e finalizadas com polimento mecânico com pano em pasta de diamante de 1 μm . Os parâmetros utilizados estão discriminados na Tabela 13.

Tabela 13 – Condições instrumentais utilizadas para a Microscopia Eletrônica de Varredura.

Parâmetros	Materiais			
	Cobre	GO	Compósito	Pastilhas
Tensão (kV)	15	5	10	20
Distância de trabalho (mm)	11	9,5	10	10
Spot	5,0	5,0	4,5	5,0

3.2.4.3 Difração de Raios X (DRX)

A Difração de raios X é uma das principais técnicas utilizadas para caracterização microestrutural, permitindo a obtenção de informações como estrutura cristalina, parâmetro

de rede, etc. A relação entre o ângulo de incidência de um feixe de raios X com a distância interplanar dos materiais é obtida através da Lei de Bragg, descrita pela EQ. 3.1:

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (3.1)$$

em que,

d = distância interplanar;

n = ordem de difração;

λ = comprimento de onda;

θ = ângulo de incidência.

A Difração de raios X foi utilizada para caracterizar o pó de cobre, o GO e os pós do compósito (CuGO e CurGO). A preparação do GO para essa análise consistiu na sua deposição em um substrato de silício monocristalino, seguido da secagem a vácuo até que fosse obtida uma camada espessa. Na Tabela 14 são descritos os parâmetros aplicados para a geração dos difratogramas.

Tabela 14 – Condições instrumentais utilizadas para a Difração de Raios X.

Parâmetros	Valores
Radiação	Co K α ($\lambda = 1,78 \text{ \AA}$)
Filtro	Fe
Voltagem do tubo	40 kV
Corrente do tubo	40 mA
Soller slit	0,04
Mask	10 mm
Step size	0,03 $^\circ$
Time per step	100 s

Os difratogramas foram gerados no equipamento X Pert Pro MRD da PANalytical, no Laboratório de Difração de Raios X do IME.

3.2.4.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia de infravermelho analisa as diferentes frequências específicas em que as moléculas absorvem energia, que são características de sua estrutura. Essas absorções são frequências ressonantes, isto é, a frequência da radiação que é absorvida é correspondente à frequência da ligação ou do grupo que vibra. De acordo com (STUART, 2005) as energias são determinadas por alguns fatores: a forma do poço de potencial molecular, as massas atômicas e o acoplamento associado a essas vibrações. Essas vibrações, também podem ser chamadas de modos de vibração, que podem ser: translacional, rotacional e vibracional, e cada tipo de modo está associado um grau de liberdade.

A técnica de FTIR foi realizada no Laboratório de Apoio Instrumental (LAPIN1) do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA-UFRJ), com auxílio do espectrômetro FT-IR/FIR Perkin Elmer, com acessório ATR, número de varreduras 60 e resolução de 4 cm^{-1} . E também foi realizada no Laboratório de Infravermelho da Seção de Química (SE/5) do Instituto Militar de Engenharia (IME-RJ), utilizando um espectrômetro IR PRESTIGE-21 Shimadzu, com número de varreduras 32 e resolução de 16 em transmitância. As análises foram realizadas no óxido de grafeno, nos compósitos em pó (CuGO e CurGO) e nas pastilhas após a irradiação com feixe de laser com objetivo de identificar e acompanhar o comportamento dos grupos funcionais durante o processamento.

3.2.4.5 Análise termogravimétrica (TGA)

A Análise Termogravimétrica (TGA) é uma técnica termoanalítica que permite acompanhar a variação de massa em função da temperatura. O equipamento é composto por uma termobalança que possibilita a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura durante a análise.

Essa técnica foi realizada no óxido de grafeno utilizado como reforço nos compósitos. Foi utilizado o equipamento da marca TGA Q-500, que se encontra no LAPIN1 do Instituto de Macromoléculas (IMA-UFRJ). As amostras foram analisadas até $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, em uma atmosfera controlada de nitrogênio, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

3.2.4.6 Nanodureza Vickers

O ensaio de nanodureza Vickers foi realizado na transversal das pastilhas irradiadas com laser nas diferentes condições adotadas, de modo que objetivou-se realizar a indentação na profundidade de modificação do laser, visando acompanhar a eficiência da otimização dos parâmetros em relação ao incremento da resistência mecânica desses compósitos. Os ensaios de nanodureza foram realizados no Laboratório de Ensaios Mecânicos do Instituto Militar de Engenharia (IME). Foi utilizado o microdurômetro Micromet 2003 da Buehler sob uma carga de $19,61\text{ mN}$ (2 gf) durante o tempo de 15 s. A preparação das amostras foi realizada utilizando lixas de carbetto de silício com granulometrias de 400, 600, 1200, 2500 e 4000 mesh e finalizadas com polimento mecânico com pano em pasta de diamante de $1\text{ }\mu\text{m}$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo é destinado à abordagem dos resultados e sua respectiva discussão. As seções a seguir estão divididas de forma a discorrer sobre as caracterizações de cada material em todas as etapas do procedimento realizado.

4.1 Caracterização do pó de cobre

Nas subseções seguintes são apresentados os resultados das técnicas utilizadas para caracterizar o pó de cobre utilizado como matriz do compósito. Este estudo consiste na análise da morfologia do pó através de imagens obtidas por MEV, medição do tamanho de partícula através de software Image J®, bem como sua identificação por difração de Raios X.

4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 37 são apresentadas as morfologias das partículas do pó de cobre. A distribuição granulométrica possui uma faixa ampla, corroborando com o mencionado pela empresa fornecedora do pó.

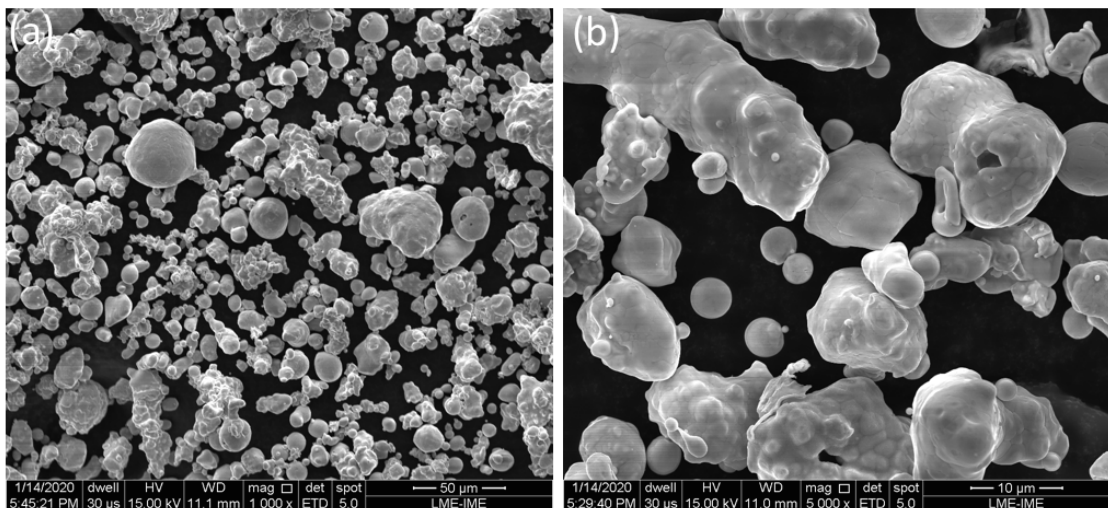


Figura 37 – Micrografias obtidas através do MEV para o pó de cobre utilizado com ampliações de (a) 1000 e (b) 5000x.

Em geral, pode-se constatar que as partículas possuem formato irregular, sendo constituídas por aglomerados de partículas menores, como é possível notar, especificadamente, na imagem da Figura 37 (b). O formato e o tamanho das partículas favorecem na densificação do material e auxiliam durante o processo de manufatura aditiva, como

citado no subitem 2.6.2 da revisão bibliográfica. O formato e os tamanhos das partículas observados são condizentes com o processo de fabricação eletrolítico utilizado, que dá origem a partículas de formato irregular com tamanho médio de partículas entre 5 e 300 μm (ABREU, 2009 apud (FARIA, 2017)). O diâmetro médio de partícula do cobre utilizado nesse estudo foi medido para confirmar a distribuição informada pelos fornecedores, sabendo que essa informação é importante para determinados processamentos a *laser*, como o leito de pó, e que partículas com granulometrias menores são preferíveis pois resultam em maiores valores de densificação e poças de fusão mais estáveis (MIRKOOHI et al., 2018). Essa análise foi obtida através do software Image J® em um total de 208 contagens aleatórias. Foi obtido um diâmetro médio de 48,5 μm , o que é consistente com a faixa granulométrica média (<44 microns) indicada pelo fornecedor do pó. Na Figura 38 é apresentada a distribuição do tamanho de partícula encontrado através dessa análise em que foi observada uma faixa de distribuição ampla, variando de 5 μm até 145 μm .

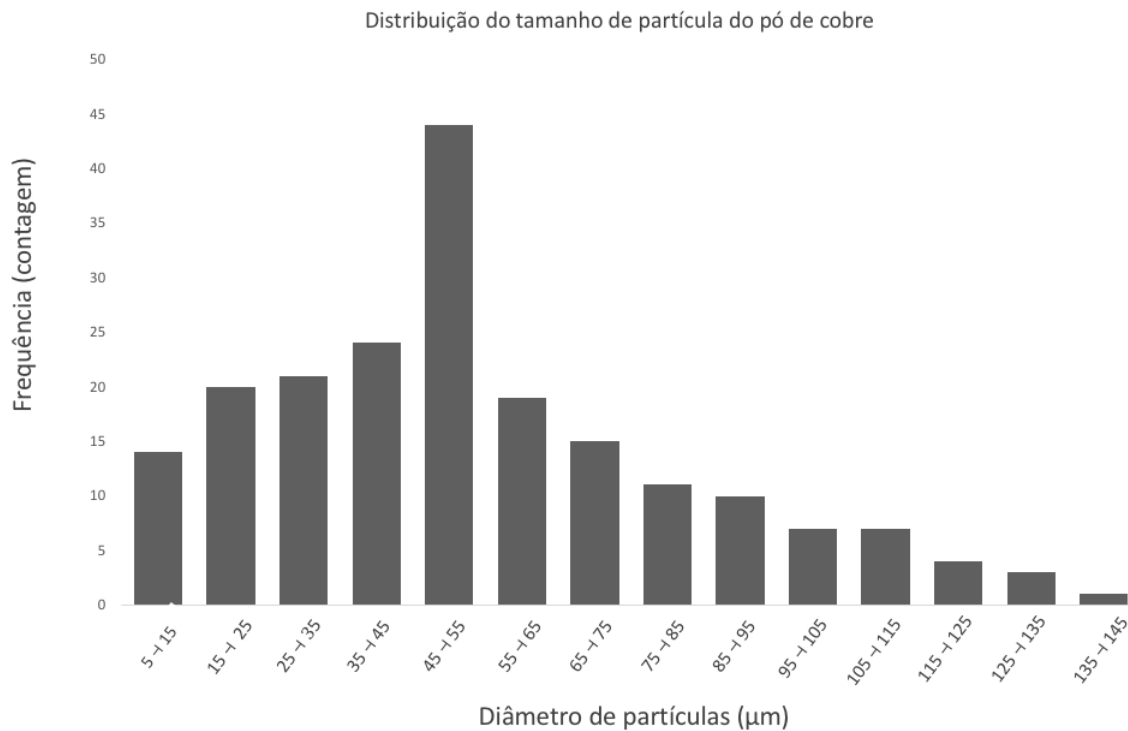


Figura 38 – Distribuição do tamanho de partículas do pó de cobre.

4.1.2 Difração de Raios X (DRX)

A análise por Difração de Raios X do pó de cobre utilizado como matriz dos compósitos está representada na Figura 39. Observam-se os picos referentes aos planos (111), (200), (220), (311) e (222), indexados pela ficha catalográfica ICDD 04-0836. Esses planos são referentes a estrutura cúbica de face centrada (CFC) do cobre.

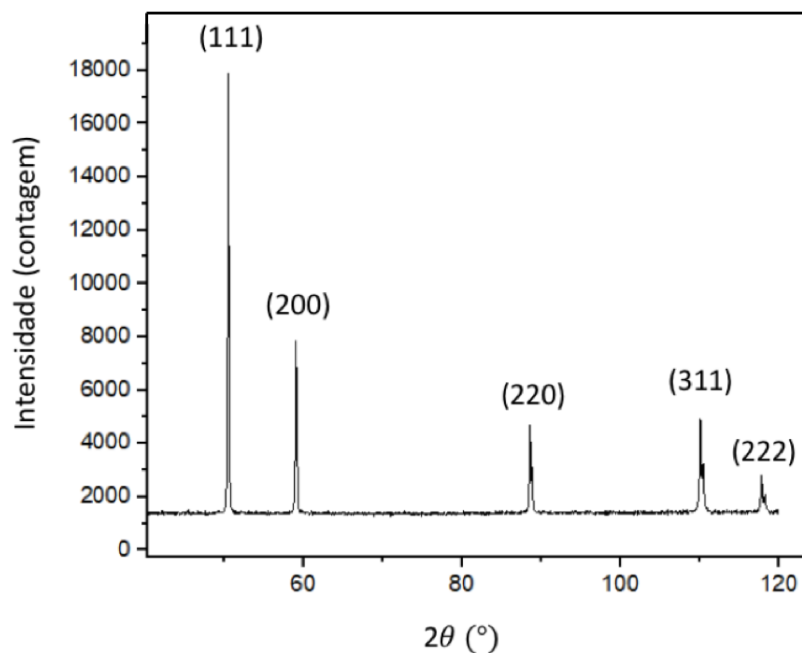


Figura 39 – Difratograma do pó de cobre.

Como é possível observar no difratograma da Figura 39, apenas os picos relativos ao cobre foram indexados, não sendo observado nenhum outro pico. Sugerindo que as possíveis presenças de impurezas e óxidos são diminutas, sendo abaixo do limite de detecção do equipamento.

4.2 Caracterização do GO

Nas subseções seguintes são apresentadas as caracterizações realizadas no óxido de grafeno utilizado como reforço do compósito. Essa investigação objetiva a análise da morfologia das folhas de grafeno por MEV, a identificação de bandas D, G e 2D e o cálculo do número de camadas por espectroscopia Raman, a identificação de picos através de análises de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e a obtenção da perda de massa por análise de termogravimetria (TGA).

4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 40 são apresentadas as imagens obtidas através do MEV para a dispersão de GO utilizada como reforço no compósito.

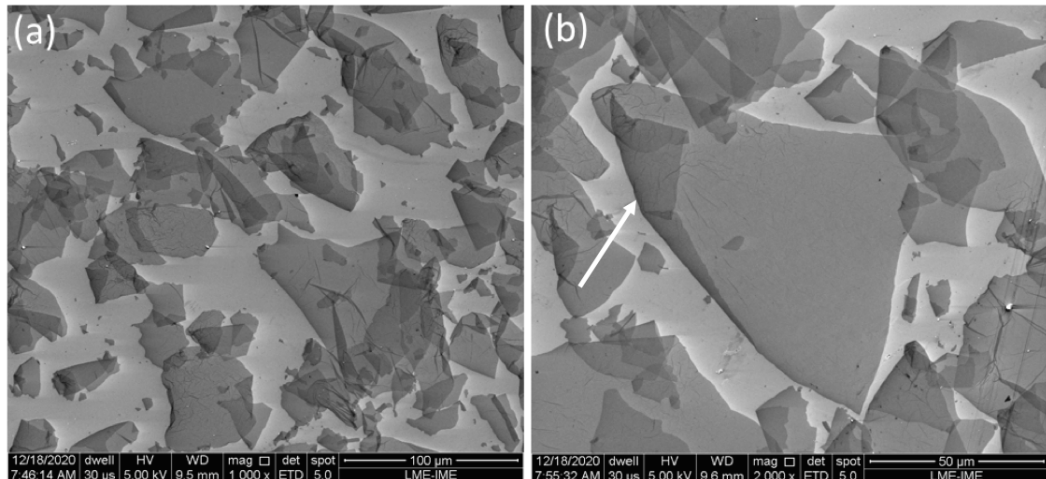


Figura 40 – Micrografias obtidas através do MEV para o GO utilizado com ampliações de (a) 1000 e (b) 2000x.

Como apresentado na Figura 40 (a) é possível observar uma estrutura curvada nas folhas, o que é decorrente do processo de oxidação (CAICEDO et al., 2020). A transparência observada (Figura 40 (b)) também evidencia uma maior esfoliação entre as folhas de grafeno (*flakes*). Em adição, a presença dessas dobras ao longo das folhas, indicadas pela seta, permite comprovar a flexibilidade, que é uma característica típica do grafeno (PARK; KIM, 2015).

4.2.2 Difração de Raios X (DRX)

O difratograma obtido para o óxido de grafeno é apresentado na Figura 41. O pico identificado é referente ao plano (002), indexado pela ficha catalográfica ICDD 03-065-6512 e é relativo à estrutura hexagonal do carbono.

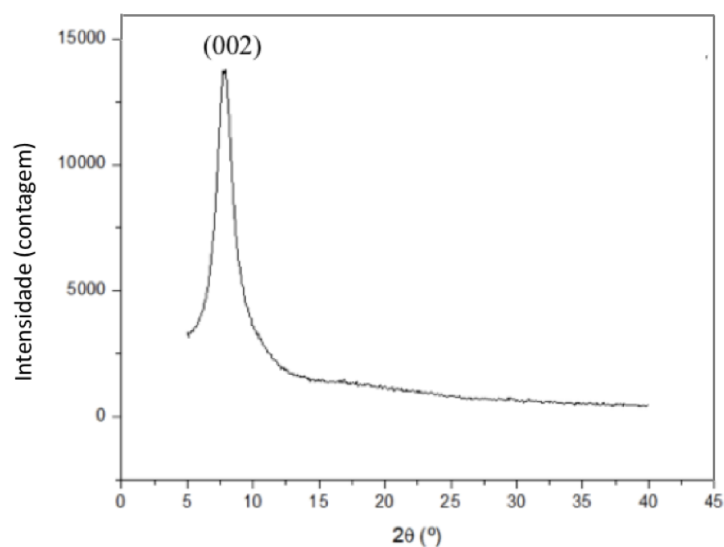


Figura 41 – Difratograma do GO utilizado como reforço do compósito.

O pico de difração apresentados no difratograma são referentes às folhas que não são dispostas na forma de monocamadas, pois monocamadas não apresentam pico de difração. Dessa forma, tem-se um indicativo que o GO utilizado para esse estudo é formado por várias camadas e aliado ao resultado de espectroscopia Raman, apresentado na subseção seguinte, sugere-se que o GO utilizado é formado por um empilhamento de camadas.

A grafite utilizado apresenta um pico característico referente ao plano (002) em 2θ igual a $26,5^\circ$ (GAO et al., 2018), logo, pela Figura 42 pode-se notar um deslocamento do pico para ângulos menores ($2\theta = 7,8^\circ$). Esse fator pode ser atribuído ao aumento das distâncias interplanares da grafite devido à inserção de grupos funcionais durante a oxidação e à possibilidade de presença de moléculas de água entre as camadas (SWAIN; BAHADOUR, 2014; HUH, 2010).

Utilizando as informações obtidas através do difratograma, apresentadas na Tabela 15 e com auxílio da EQ. 3.1 é possível calcular a distância interplanar para o GO utilizado nesse estudo.

Tabela 15 – Parâmetros para cálculo de distância interplanar do GO.

2θ	θ	$\text{sen}\theta$	λ
$7,8^\circ$	$3,9^\circ$	0,068	$1,78 \text{ \AA}$

Logo:

$$d = \frac{n\lambda}{2\text{sen}\theta} \rightarrow d = \frac{1,78\text{\AA}}{2 \times 0,068} \rightarrow d = 1,31\text{nm}$$

Esse valor obtido de distância interplanar será utilizado na subseção seguinte para o cálculo do número de camadas do GO.

4.2.3 Espectroscopia Raman

Na Figura 42 é apresentado o espectro Raman encontrado para a dispersão de óxido de grafeno utilizado para a fabricação do compósito em pó.

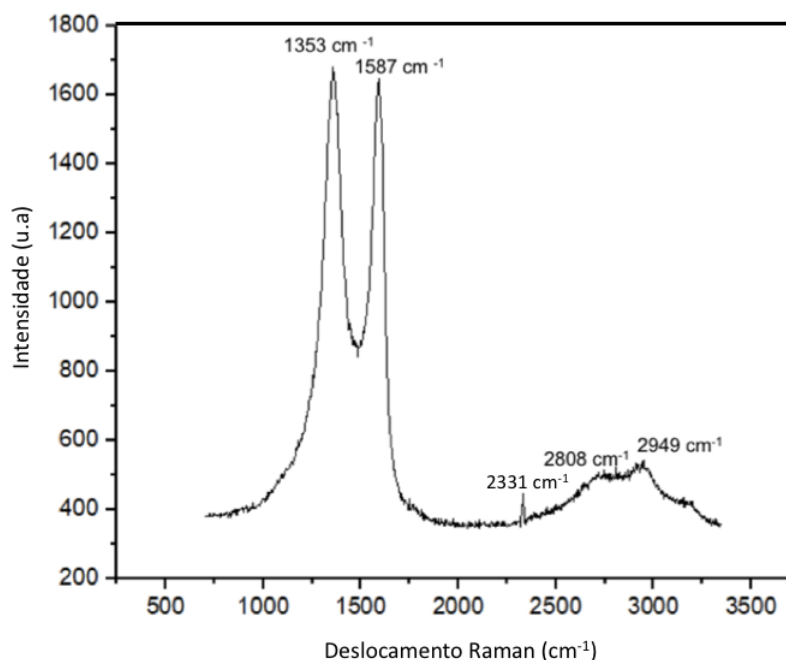


Figura 42 – Espectro Raman do GO utilizado para fabricação do compósito.

Foram identificadas, com valores aproximados, as bandas D (1353 cm^{-1}) e G (1587 cm^{-1}) características do GO com deslocamento Raman similar aos encontrados nos trabalhos de Matos (2018), Faria (2017), Yue et al. (2017) e Gao et al. (2016).

A relação entre as intensidades das bandas D e G permite a obtenção da quantidade de defeitos presente na estrutura do carbono. A razão I_D/I_G encontrada para o GO nesse estudo foi de aproximadamente 1,02 e essa intensidade deve ser maior que a do grafeno e do óxido de grafeno reduzido e isso se deve a presença dos grupos funcionais oxigenados ligados à estrutura do carbono (WANG; ZHANG; HU, 2016; HWANG; YOON; JIN, 2013).

Em adição as bandas D e G, foi possível observar a presença dos picos referentes às bandas 2D (2808 cm^{-1}) e 2D' (2949 cm^{-1}) e um pico presente em 2331 cm^{-1} . As bandas 2D aparecem com intensidade menor em relação as bandas D e G e estão relacionadas ao empilhamento de um número de camadas de carbono da estrutura do grafeno (FERRARI; BASKO, 2013). Assim, a presença dessas bandas mostra que o óxido analisado é formado por empilhamento de camadas e não apenas monocamadas, e ainda indica um notável grau de oxidação do GO, o que é confirmado pela distância interplanar observada através da análise de Difração de Raios X na subseção 4.2.2.

A banda presente em 2331 cm^{-1} pode ser associada ao nitrogênio presente no ar, visto que essa análise é realizada ao ar livre, não sendo utilizada uma câmara específica, e de acordo com Rupp et al. (2015) as bandas referentes o nitrogênio aparecem entre 2200 e 2400 cm^{-1} .

Ainda utilizando o espectro Raman foi possível calcular o número de camadas para o GO (KAUSHAL; DHAWAN; SINGH, 2019). Para esse cálculo, é necessário determinar

a distância interplanar, utilizando Lei de Bragg, descrita pela EQ. 3.1 e o tamanho de cristalito (τ), utilizando a EQ. 4.1 (CANÇADO et al., 2011), descrita por:

$$\tau(nm) = (2,4 \cdot 10^{-10})\lambda^4 \left(\frac{I_D}{I_G}\right) \quad (4.1)$$

em que:

λ : Comprimento de onda utilizado na análise, igual a 473 nm

$\frac{I_D}{I_G}$: Intensidade entre as bandas D e G, igual a 1,02.

A distância interplanar encontrada através da EQ. 3.1 foi de 1,31 nm, enquanto o tamanho de cristalito calculado utilizando a EQ. 4.1 resultou em aproximadamente 12,5 nm. Assim, para calcular o número de camadas, utiliza-se a EQ. 4.2 (CHEN et al., 2013; LIMA et al., 2017), descrita por:

$$\tau = n \cdot 0,8 + (n - 1)d \quad (4.2)$$

Em que n é o número de camadas, d a distância interplanar e τ o tamanho de cristalito. O valor de n encontrado para essa análise é de aproximadamente 7 (FERRARI et al., 2006; FERRARI; BASKO, 2013).

4.2.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O espectro obtido por meio da análise de FTIR pode ser observado na Figura 43.

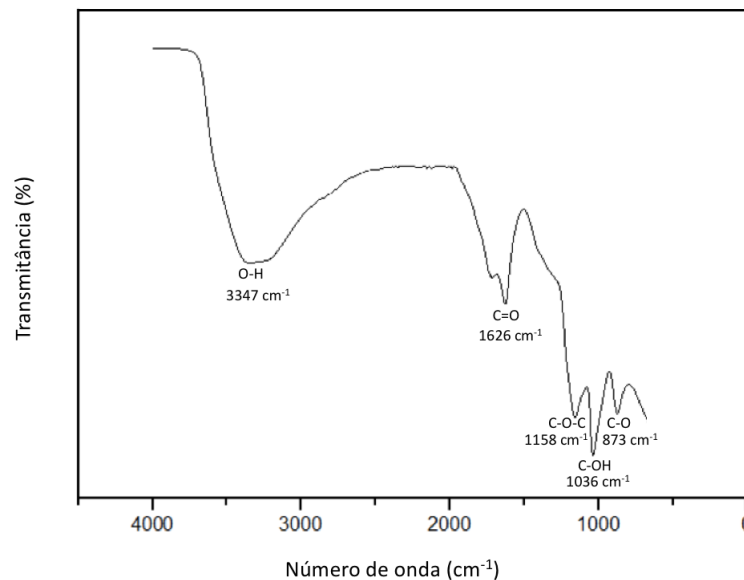


Figura 43 – FTIR do GO utilizado para a fabricação do compósito.

A análise do espectro obtido pela técnica de FTIR permite observar bandas referentes a vibrações das ligações relativas aos grupos funcionais oxigenados característicos do GO. Inicialmente observa-se a ocorrência de uma banda larga entre 3000 até 3700 cm^{-1} ,

que é relacionada à existência de água adsorvida entre as folhas com um mínimo em 3347 cm^{-1} , que pode ser atribuído a faixa de alongamento de O-H. Em 1626 cm^{-1} outro pico é identificado, correspondente as vibrações de alongamento de C=O; seguido de um terceiro pico em 1158 cm^{-1} , referente a vibrações de grupos epóxi C-O-C; 1036 cm^{-1} , vibrações de ligações C-OH e por fim um último pico em 873 cm^{-1} , devido às vibrações de alongamento de grupos epóxi (PRUNA; PULLINI; BUSQUETS, 2013; COROS et al., 2020; GHADIM et al., 2014).

4.2.5 Análise termogravimétrica (TGA)

Na Figura 44 é apresentado o resultado de termogravimetria.

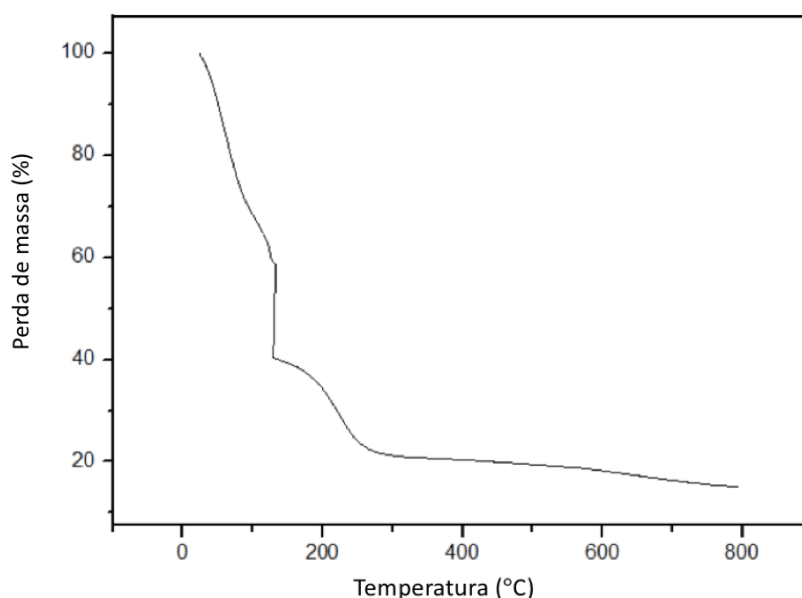


Figura 44 – Análise termogravimétrica do GO utilizado para a fabricação do compósito.

A análise das curvas obtidas pela técnica de TGA permite observar perdas de massa características da retirada dos grupos funcionais oxigenados do GO. É possível observar inicialmente uma perda de massa abaixo de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, de cerca de 30%, que está associada a eliminação de moléculas de água e gás adsorvidas. Já a faixa entre $100\text{-}200\text{ }^{\circ}\text{C}$ observa-se uma perda abrupta de 34% de massa e entre $200\text{-}300\text{ }^{\circ}\text{C}$ de 13%, ambas relacionadas a eliminação de grupos funcionais de oxigênio. Na região de $300\text{-}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ o material permanece estável, apresentando uma perda de massa pouco significativa (aproximadamente 3%), seguida de uma última perda na região de $600\text{-}800\text{ }^{\circ}\text{C}$, relacionada à remoção de grupos funcionais de oxigênio ainda mais estáveis (PRUNA; PULLINI; BUSQUETS, 2013; COROS et al., 2020). O comportamento do GO apresentado na curva de TGA também auxiliou na determinação da temperatura de redução do compósito, em que foi observado que na temperatura de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ é possível ocorrer sua redução.

4.3 Caracterização do compósito CuGO

Nas subseções seguintes são apresentadas as caracterizações realizadas no pó do compósito CuGO. Este estudo objetiva a análise da adesão e morfologia entre cobre e GO bem como a identificação de bandas e picos referentes ao óxido de grafeno por análises de espectroscopia.

4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foram obtidas imagens através de MEV para o pó da mistura, apresentadas na Figura 45.

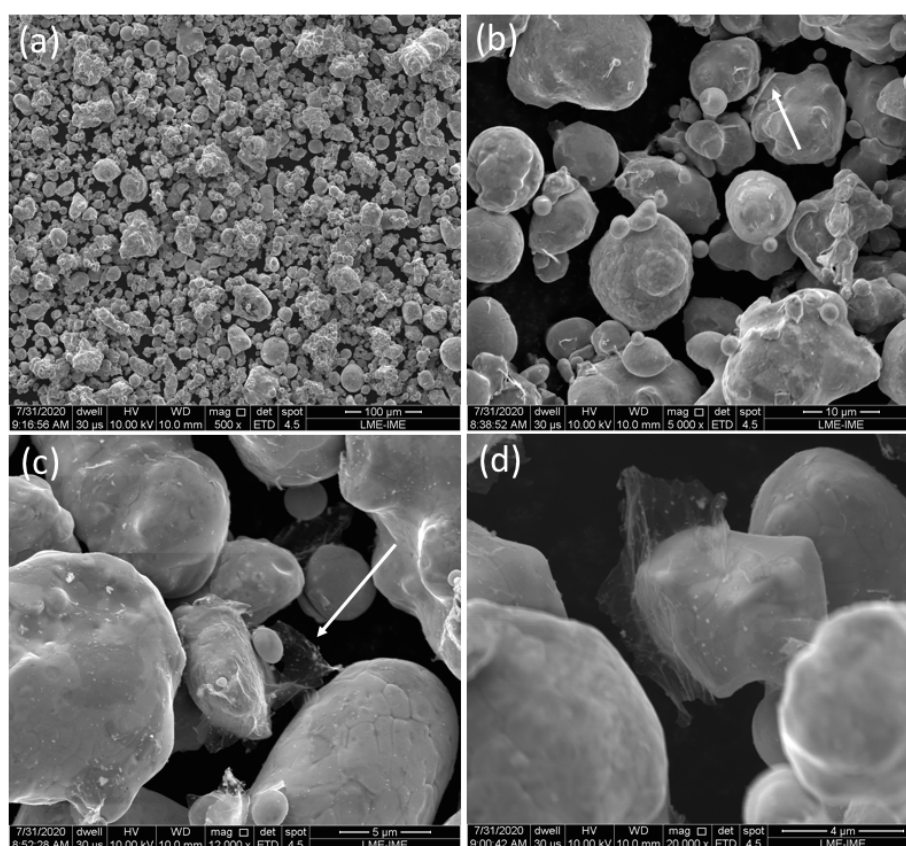


Figura 45 – Morfologia dos pós da mistura com 0,1% de GO, que foram secos a temperatura ambiente; a) aumento de 500X; b) aumento de 5000X; c) aumento de 12000X; d) aumento de 20000X.

É observado que partículas do pó da mistura se assemelham ao aspecto do pó de cobre puro, apresentado na Figura 39. É possível identificar as folhas de GO aderidas à superfície das partículas de cobre e entre as partículas, mostrando adesão entre o cobre e o GO (Figura 45 (c,d)).

Com base nos resultados obtidos por MEV, sugere-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 uma boa homogeneidade.

4.3.2 Difração de Raios X (DRX)

Na Figura 46 é apresentado o difratograma obtido para o pó da mistura. Os picos referentes aos planos (111), (200), (220), (311) e (222) foram identificados pela ficha ICDD 04-0836, e como discutido na subseção 4.1.2, se referem a estrutura CFC do cobre.

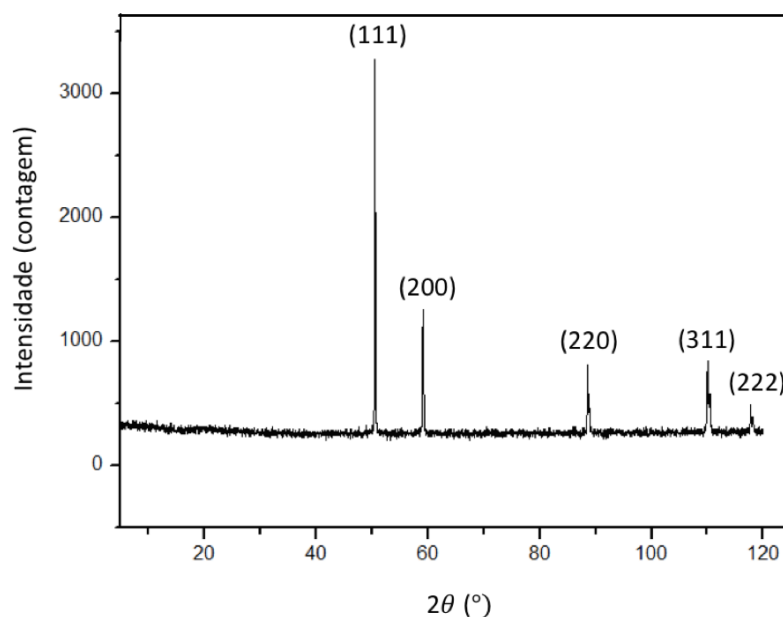


Figura 46 – Difratograma da mistura dos pós de cobre e óxido de grafeno.

Com base nesse resultado, infere-se que não houve oxidação do cobre na mistura produzida, ou como citado por Matos (2018) a oxidação presente resultou em uma quantidade muito pequena de óxido, sendo insuficiente para gerar um pico acima do ruído do difratograma. Além disso, não foi observado pico de difração referente ao GO, isto explica-se devido à quantidade utilizada para fabricação da mistura ser muito baixa a ponto de não gerar um pico de difração (ESAWI et al., 2010; GAO et al., 2018).

4.3.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 47 é apresentado o espectro obtido para a mistura de CuGO.

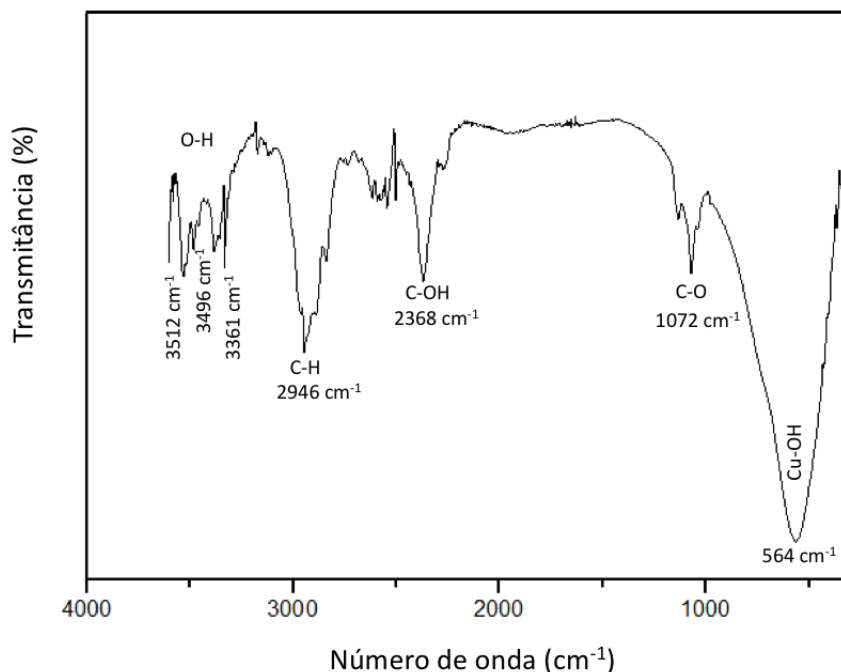


Figura 47 – FTIR da mistura de Cu_{0,1}%pGO.

Algumas bandas características do GO podem ser observados, como a existência de uma banda presente em 3361 e 3496 e 3512 cm⁻¹ relativos à vibração de alongamento de O-H. Em 2946 cm⁻¹ é observada uma banda relativa ao estiramento assimétrico de C-H. Em 2368 cm⁻¹ é observada uma banda relacionadas às ligações C-OH. Em 1072 cm⁻¹ é notada uma banda relativa ao alongamento de C-O (epóxi/éter) e ligações relativas à vibrações de Cu-OH são apresentadas nos picos presentes em 564 cm⁻¹ (ROUESSAC; ROUESSAC; BROOKS, 2007; HWANG; YOON; JIN, 2013; LORYUENYONG et al., 2013; MABAYOJE; SEREDYCH; BANDOSZ, 2012).

4.4 Caracterização do compósito CurGO

Nas subseções seguintes são apresentadas as caracterizações realizadas no pó da mistura de CurGO após a etapa de redução sugerida. Esse estudo objetiva a indicação da eficácia dos parâmetros adotados durante a redução.

4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O MEV para a mistura CurGO após o processo de redução é apresentado na Figura 48.

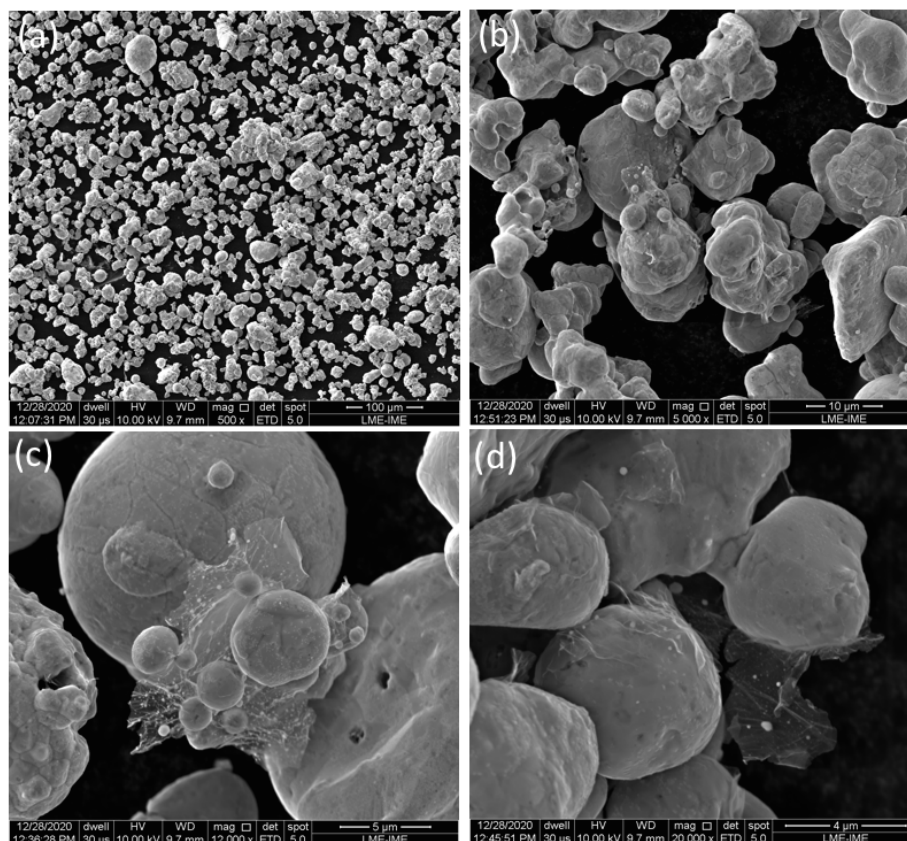


Figura 48 – Morfologia dos pós da mistura com 0,1% de rGO, que foram secos a temperatura ambiente; a) aumento de 500X; b) aumento de 5000X; c) aumento de 12000X; d) aumento de 20000X.

É observada uma morfologia semelhante à apresentada para a mistura antes da redução (Figura 45) em que as partículas se assemelham ao aspecto do pó de cobre puro. É possível observar folhas finas de rGO aderidas à superfície das partículas de cobre (Figura 48 (c)) e dispersas entre as partículas (Figura 48 (d)), mostrando adesão entre o cobre e o rGO. Em adição, não foi observada aglomeração, isso se deve as folhas de rGO terem sido ligadas as partículas de cobre antes do processo de redução, resultados similares aos encontrados nos trabalhos de Hwang, Yoon e Jin (2013) e Gao et al. (2016).

4.4.2 Difração de Raios X (DRX)

Na Figura 49 é apresentado o difratograma obtido para a mistura dos pós do composto após processo de redução. Os picos relativos à estrutura CFC do cobre identificados são referentes aos planos (111), (200), (220), (311) e (222) indexados pela ficha ICDD 04-0836.

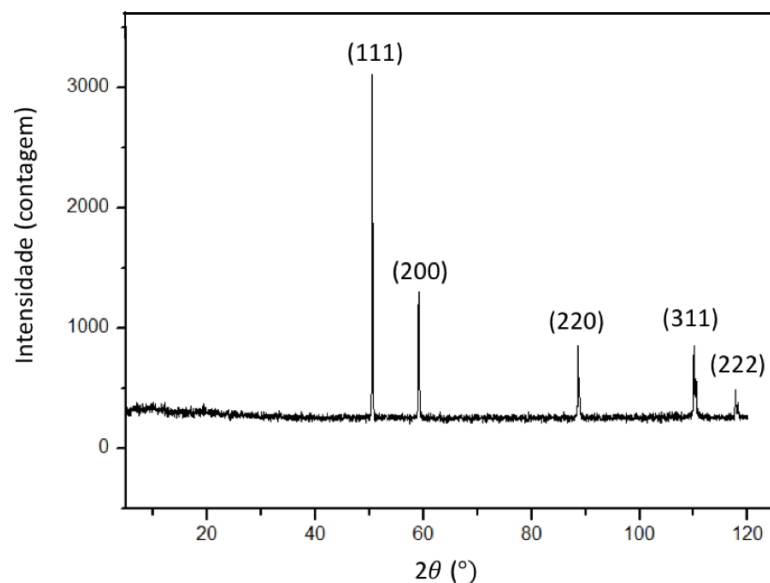


Figura 49 – Difratoograma da mistura do pó de cobre e óxido de grafeno após redução.

Como acima citado para o caso do compósito sem redução, por não haver picos de outros elementos é sugerido que não houve oxidação do cobre na mistura ou que a quantidade de óxido não foi o suficiente para gerar um pico de difração (ESAWI et al., 2010; GAO et al., 2018). Ainda, como no caso do compósito sem redução, também não foi observado pico referente ao GO devido à quantidade utilizada para fabricação do compósito ser muito baixa a ponto de não gerar um pico de difração.

4.4.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 50 é apresentado o espectro obtido para a mistura de CurGO.

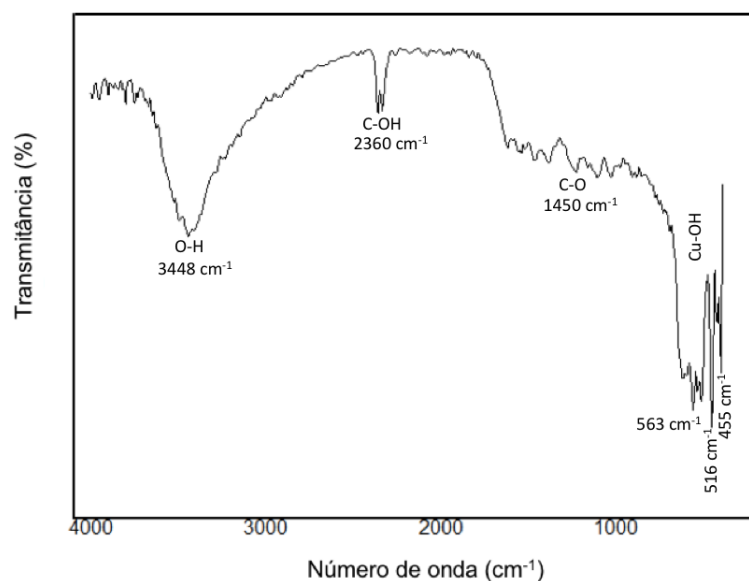


Figura 50 – FTIR da mistura de Cu_{0,1}%prGO.

Quando comparado ao espectro obtido para a mistura de CuGO, no espectro CurGO são observadas algumas bandas referentes a ligações semelhantes ao GO, como uma banda presente em aproximadamente 3448 cm^{-1} , relativa à vibração de alongamento de O-H. Em 1450 cm^{-1} é observado um pico referente ao alongamento de C-O (epóxi) e também são identificadas ligações relativas à vibrações de Cu-OH, presentes em 455 , 516 e 563 cm^{-1} (ROUESSAC; ROUESSAC; BROOKS, 2007; HWANG; YOON; JIN, 2013; LORYUENYONG et al., 2013; MABAYOJE; SEREDYCH; BANDOSZ, 2012).

É observada uma diminuição e até supressão de algumas bandas, como as bandas presentes em aproximadamente 3000 cm^{-1} , relativas a vibração de C-H, da banda presente em aproximadamente 2360 cm^{-1} , relativa a vibração de C-OH, e da banda presente em 1450 cm^{-1} , relativa a vibração de epóxi, apresentadas na Figura 47. Essa característica de atenuação e desaparecimento de bandas relacionadas aos grupos oxigenados indica que houve uma redução do GO com os parâmetros adotados.

4.5 Caracterização das pastilhas irradiadas por *laser*

Esta seção destina-se a apresentar e discutir os resultados de microscopia eletrônica de varredura e ensaios de nanodureza para todos os compósitos produzidos na forma de pastilha. Em adição nas pastilhas processadas a *laser* foi realizada espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.

4.5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

4.5.1.1 Pastilha verde

O aspecto da pastilha compactada é apresentado na Figura 51.

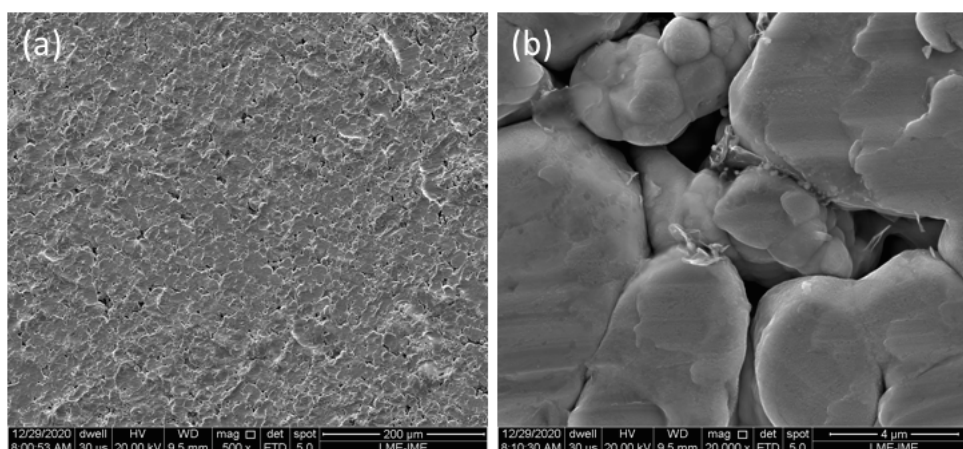


Figura 51 – Pastilha do compósito CurGO prensada: (a) aumento de 500x; (b) aumento de 50000x.

É possível notar regiões bem compactadas devido à granulometria do pó utilizado facilitar durante o processo de prensagem e esta ter sido efetiva. Ainda foi possível destacar regiões com as folhas de rGO entre as partículas de cobre, observadas na Figura 51 (b), sendo resultados similares aos encontrados por Asgharzadeh e Eslami (2019).

4.5.1.2 Definição de potência

Realizaram-se testes com potência do *laser* de 80 W e 445 W correspondendo a 20% e 100% da capacidade do diodo, respectivamente.

Foram obtidas imagens através de microscopia eletrônica de varredura nas pastilhas processadas nesses dois valores de potências a fim de observar o diferente aspecto dessa variação. A velocidade de varredura foi mantida fixa em 240 mm/min com diâmetro de feixe de 2,0 mm. Na Figura 52 são apresentadas as imagens obtidas para as duas condições.

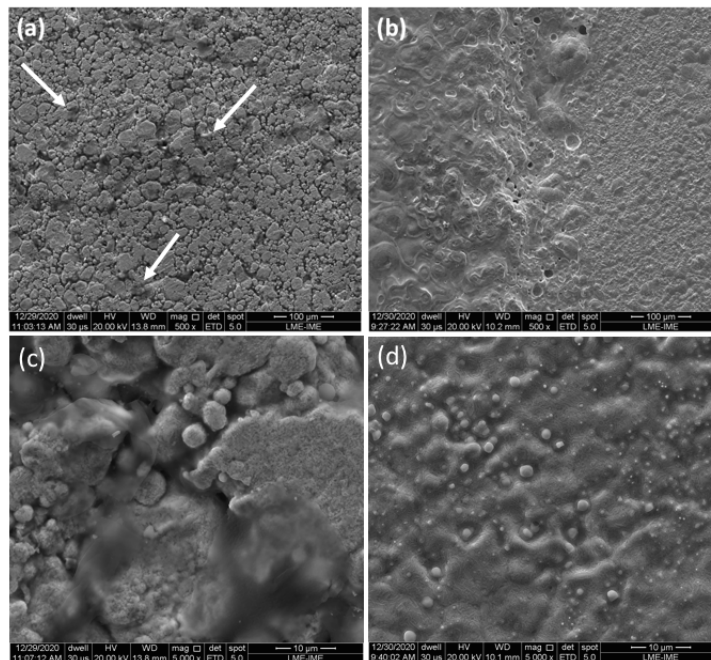


Figura 52 – Morfologia das pastilhas processadas com aumento de 500 X: a) 80 W; b) 445 W, e com aumentos de 5000 X: c) 80 W; d) 445 W.

Para a condição processada a 80 W, apresentada na Figura 52 (a) é possível notar apenas um aspecto de pó compactado na superfície da pastilha, não aparentando característica de material sinterizado ou pré sinterizado. Salienta-se a presença do rGO na superfície como as regiões mais escuras, indicadas pelas setas, mesmo após irradiação do *laser*, com maior aumento apresentado na Figura 52 (c). Na Figura 52 (b) é apresentada a condição processada a 445 W, em que, diferentemente da processada a 80 W, já é possível observar uma modificação no pó, especificamente por se perceber uma delimitação entre a trilha e o pó compactado. Na Figura 52 (d) é apresentada a micrografia referente à

potência de 445 W com aumento de 5000 X, em que é possível perceber com mais detalhes a modificação decorrente da irradiação.

De acordo com esse resultado, a potência adotada nesse estudo foi 445 W. Todavia, esta análise sugere que um valor maior de potência seria necessário para promover uma completa sinterização do pó ou até mesmo completa fusão. Diante disso, apesar desta necessidade, o processamento foi realizado na potência correspondente ao valor máximo do diodo disponível.

4.5.1.3 Definição de estratégia de varredura

Com a definição da utilização de potência de 445 W, foi estudada a variação da estratégia de varredura. Foram realizados testes com estratégia circular e em formato de trilhas. Para a estratégia em trilhas, a distância (*hatch spacing*) entre cada uma foi mantida fixa em 1,4 mm. A velocidade de varredura foi de 60 mm/min com diâmetro de feixe de 2,0 mm. Na Figura 53 são apresentadas as pastilhas após a irradiação.

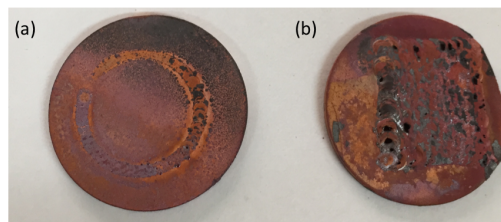


Figura 53 – Pastilhas após irradiação com estratégia: (a) circular; (b) trilhas.

É observado que a área irradiada na condição com estratégia circular é menor que a estratégia em trilhas, em que observa-se sobreposição das trilhas. Dessa forma, fez-se interessante analisar através de imagens de MEV para averiguar os diferentes aspectos decorrentes dessa variação, apresentados na Figura 54.

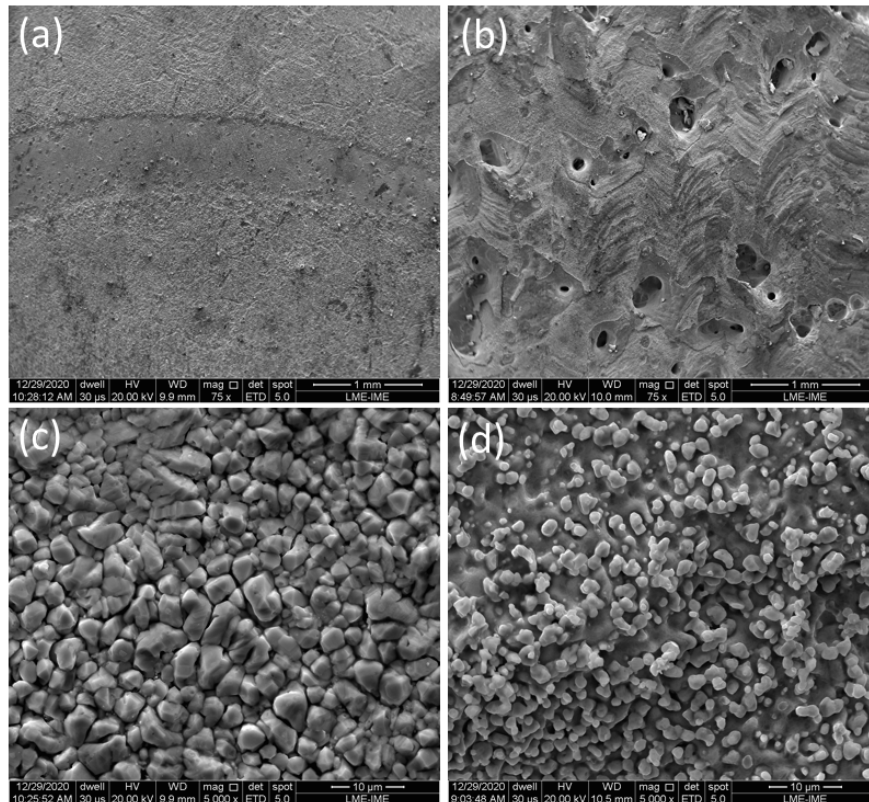


Figura 54 – Estratégia de varredura: a) Circular; b) Trilha com aumentos de 75X e (c) Circular na região irradiada; (d) Trilha na região irradiada com aumentos de 5000X.

Na Figura 54 (a) e (b) são apresentadas as regiões irradiadas com diferentes estratégias e na Figura 54 (c) e (d) são apresentadas essas regiões com aumentos maiores, a fim de indicar o aspecto do pó após a irradiação. Na Figura 54 (a) nota-se que apenas as regiões irradiadas foram marcadas pelo *laser*, e com aumentos maiores, referentes a Figura 54 (c) é observado apenas um aspecto de pó compactado, sem muitos indícios de sinterização. Na Figura 54 (b) é possível observar o aspecto de sobreposição entre as trilhas e com aumentos maiores, apresentado na Figura 54 (d), tem-se um indicativo de material possivelmente fundido, em que é observado um aspecto de coalescência entre as partículas de pó.

A estratégia em trilhas percorre um caminho em forma retangular na pastilha em um total de 13 trilhas, dessa forma o calor é irradiado na pastilha em maior área e a pastilha é exposta por mais tempo a altas temperaturas. Apesar de nenhuma das estratégias de varredura testadas promover um tratamento total da superfície da pastilha, a estratégia em trilhas foi adotada pois como é objetivado que toda a superfície da pastilha seja irradiada, essa condição foi que melhor se adequou para esse estudo.

4.5.1.4 Velocidade de varredura e diâmetro do feixe de *laser*

Definidas potência e estratégia de varredura foram realizadas variações nas velocidades de varredura e nos diâmetros de feixe com objetivo de estudar o aspecto superficial e profundidade de modificação decorrentes dessas variações.

Para efeito de comparação e para melhor entendimento, as imagens foram agrupadas de acordo com o diâmetro do feixe de *laser* utilizado, assim, a seguir são apresentadas imagens relativas ao mesmo diâmetro de feixe para as três velocidades utilizadas.

a) Pastilhas processadas com diâmetro de 0,8 mm

Os aspectos superficiais das pastilhas processadas com diâmetro de 0,8 mm são apresentados na Figura 55.

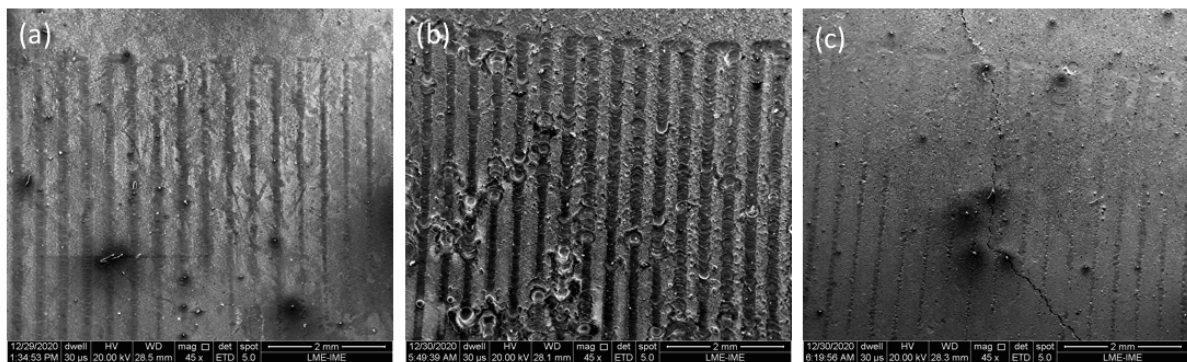


Figura 55 – Imagens de MEV para as pastilhas processadas com diâmetro de feixe de 0,8 mm: (a) 60 mm/min; (b) 120 mm/min; (c) 240 mm/min; com ampliações de 45x.

Para essa condição de diâmetro, o *laser* é mais focalizado, dessa forma a densidade de energia que é transferida para a pastilha é concentrada. É possível observar que para as 3 condições de velocidade as trilhas formadas apresentaram uma consolidação das partículas de pó, apresentando até mesmo aspecto de uma possível fusão, entretanto esse fenômeno só é observado nas regiões em que houve contato direto com o *laser*, conforme pode ser visto em maior detalhe na Figura 56.

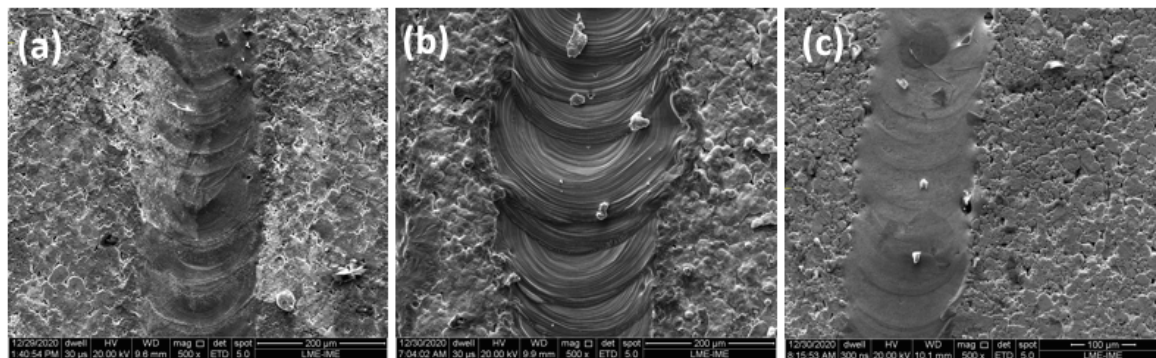


Figura 56 – Imagens de MEV das trilhas para as pastilhas processadas com diâmetro de feixe de 0,8 mm: (a) 60 mm/min; (b) 120 mm/min; (c) 240 mm/min; com ampliações de 500x.

Através das Figuras 55 e 56 observa-se diferentes comportamentos decorrentes da variação de velocidade, em que a condição processada a 120 mm/min apresentou trilhas mais marcadas e com a presença de mais defeitos em relação as velocidades de 60 e 240 mm/min. Além disso, na condição de 240 mm/min foram observadas trilhas visualmente suaves.

Este comportamento não pôde ser explicado utilizando os conceitos de aporte térmico ou densidade de energia. Como o compósito em estudo se trata de cobre e grafeno, e que ambos possuem elevados valores de condutividade térmica, um fator importante considerado na discussão foram os fenômenos de perda de calor, esse argumento também foi apresentado no trabalho de Yadav et al. (2020).

Sabe-se que a perda de calor pode ocorrer por várias formas, entretanto nesse estudo foram consideradas apenas as perdas por condução devido aos tempos muito curtos de processamento característicos dos tratamentos a *laser* (STEEN, 2003).

A luz dessas informações, observa-se que para velocidades mais baixas (60 mm/min), o calor irradiado na superfície é conduzido (dissipado) pela pastilha. Esta condução promovida pelo elevado valor de condutividade térmica do compósito, faz com que exista uma grande perda do calor, diminuindo assim a região aquecida necessária para proporcionar um tratamento de superfície (EL-WARDANY; SHE; JAGDALE, 2017; JADHAV et al., 2020).

Para a condição com velocidade de 240 mm/min (Figura 56 (c)) o aspecto das trilhas pode ser explicado devido à velocidade do feixe ter sido tão alta que não houve tempo suficiente para aquecer e promover um tratamento significativo na superfície. Embora haja condução o fator predominante é a velocidade (FRANCO et al., 2021).

A velocidade de 120 mm/min foi a que apresentou visualmente trilhas com melhor aspecto, sugerindo um equilíbrio entre a velocidade e o fenômeno de condução. Ou seja, a velocidade não é tão baixa para causar grandes perdas por condução e nem tão elevada

impedindo o aquecimento para o tratamento da superfície. Resultados similares foram obtidos por Aboulkhair et al. (2014) e Jadhav et al. (2020) que estudaram a microestrutura de ligas não ferrosas processadas a diferentes velocidades, encontrando valores ótimos para as velocidades intermediárias.

Através da Figura 56, ainda é possível observar a largura das trilhas, que mediram aproximadamente 0,2 mm, como também a característica de solidificação do pó em formato de chevron, denotando o movimento da fonte de calor.

Teoricamente, sabendo que o diâmetro do feixe foi de 0,8 mm, se toda energia gerada pelo *laser* fosse transmitida para a pastilha, as larguras das trilhas obedeceriam esse valor. Todavia, foram observadas larguras de aproximadamente 0,2 mm, sugerindo assim que houve uma perda na quantidade de energia utilizada no processo, possivelmente conduzida na pastilha, como esquematizado na Figura 57.

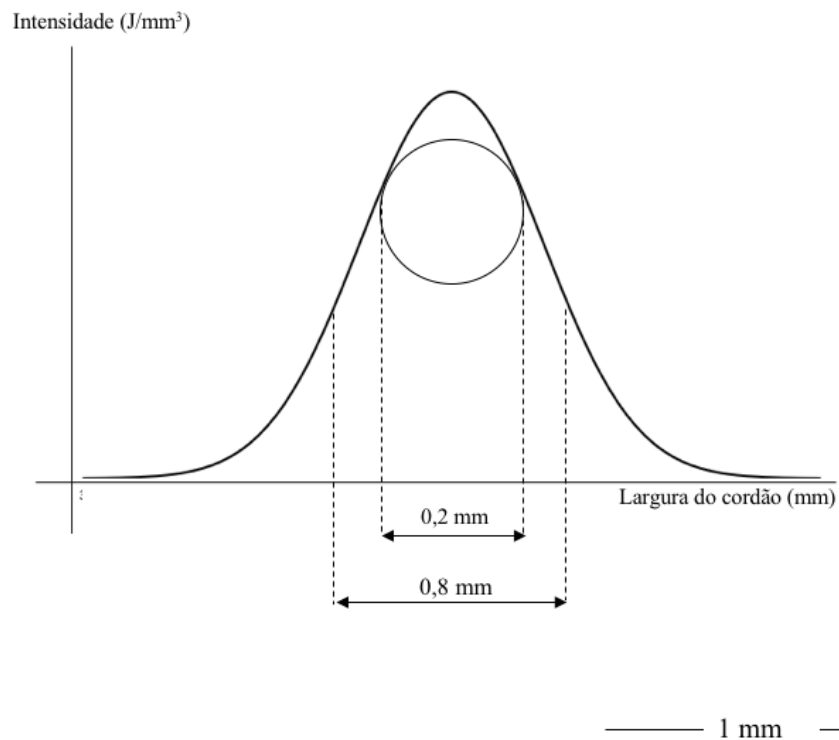


Figura 57 – Diâmetro teórico e medido para a condição processada com 0,8 mm.

b) Pastilhas processadas com diâmetro de 1,0 mm

Os aspectos superficiais das pastilhas processadas com diâmetro de 1,0 mm são apresentados na Figura 58.

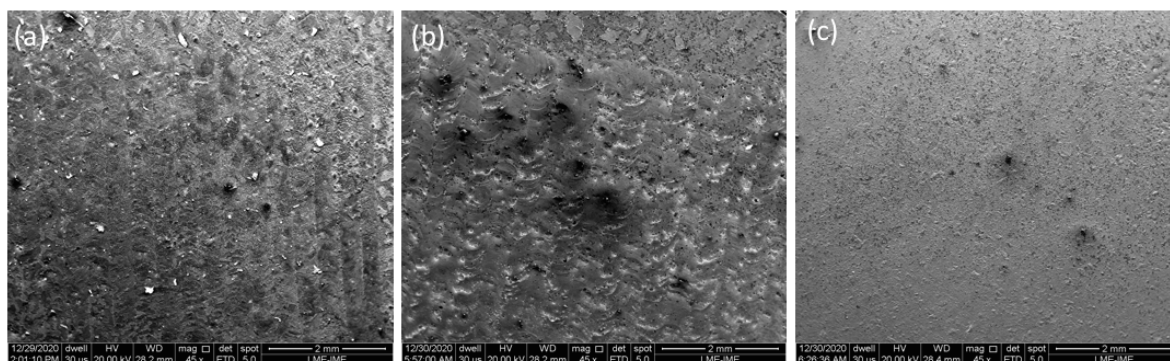


Figura 58 – Imagens de MEV para as pastilhas processadas com diâmetro de feixe de 1,0 mm: (a) 60 mm/min; (b) 120 mm/min; (c) 240 mm/min; com ampliações de 45x.

De acordo com a Figura 58 é possível notar um comportamento semelhante ao observado com o feixe de 0,8 mm de diâmetro. Em que a velocidade de 120 mm/min apresentou trilhas mais marcadas quando comparada a condição de 60 mm/min. Para a velocidade de 240 mm/min, correspondente a Figura 58 (c), foi observada ausência das marcas de trilhas. A explicação para esse comportamento segue a mesma apresentada para o diâmetro de 0,8 mm, em que foi considerado o balanço entre o fenômeno de condução de calor e a velocidade para a justificar a diferença entre as trilhas.

Com relação a largura da trilha, sabe-se que para a condição processada com diâmetro de feixe de 1,0 mm uma área maior é iluminada e é esperado que haja um quase tangenciamento entre as trilhas, como apresentado no esquema da Figura 35. Entretanto, como é possível notar na Figura 58 (a) e (b) houve uma sobreposição entre as trilhas, não sendo possível observar regiões de pó entre as trilhas. Esse caráter de sobreposição sugere que o calor não difunde mas sim contribui para o processo de modificação, ou seja, o calor das primeiras trilhas ainda está presente quando o feixe de *laser* irradia as trilhas seguintes, sendo assim acumulado (PUPO et al., 2013; WANG et al., 2012; YADROITSEV et al., 2010). Logo, supõe-se que toda região irradiada foi modificada, exceto para a condição processada a 240 mm/min, como supracitado.

c) Pastilhas processadas com diâmetro de 2,0 mm

Os aspectos superficiais das pastilhas processadas com diâmetro de 2,0 mm são apresentados na Figura 59.

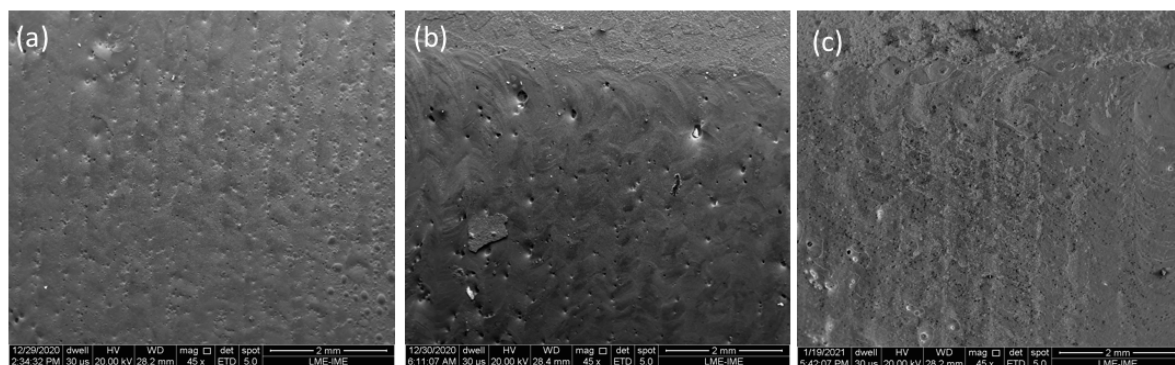


Figura 59 – Imagens de MEV para as pastilhas processadas com diâmetro de feixe de 2,0 mm: (a) 60 mm/min; (b) 120 mm/min; (c) 240 mm/min; com ampliações de 45x.

De acordo com a Figura 59 é possível notar um comportamento semelhante aos demais. Em que a velocidade de 120 mm/min apresentou trilhas mais marcadas quando comparada a condição de 60 e 240 mm/min. Como mencionado anteriormente, novamente a explicação se deve ao equilíbrio entre a velocidade e dissipação do calor para justificar essa diferença entre trilhas.

Utilizando diâmetro de feixe de 2,0 mm, como esquematizado na Figura 35 é esperada uma sobreposição de 0,6 mm entre as trilhas. De acordo com a Figura 59 é possível observar que essa sobreposição de fato aconteceu, sendo notada que toda a região irradiada foi modificada superficialmente. Como o caso do diâmetro de 1,0 mm, por haver sobreposição não foi possível estimar a largura das trilhas.

Com os resultados apresentados, é possível sugerir que a velocidade de 120 mm/min seja a mais adequada, uma vez que é a que apresenta melhor aspecto em todas as condições. Além disso, foi a que representou um equilíbrio com o calor conduzido, resultados similares aos obtidos por Aboulkhair et al. (2014).

Entretanto, esta velocidade de processamento é apenas sugestiva, sendo necessárias análises microestruturais futuras mais detalhadas para confirmação dessa suposição.

Com relação ao diâmetro, pouco pode-se concluir com as imagens de superfície. Na tentativa de sugerir uma melhor condição de diâmetro, analisou-se a transversal das pastilhas.

4.5.1.5 Análise na transversal

Com objetivo de analisar a profundidade de possíveis de regiões modificadas após a irradiação, foram obtidas imagens na transversal das pastilhas processadas a 120 mm/min, os resultados são apresentados na Figura 60.

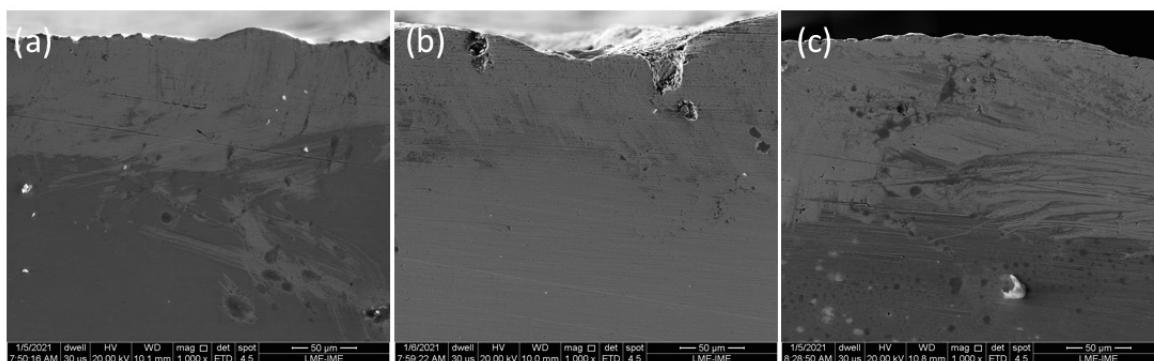


Figura 60 – MEV indicando a profundidade de modificação nas pastilhas processadas a 120 mm/min com aumento de 1000X: (a) 0,8 mm; (b) 1,0 mm; (c) 2,0 mm.

É possível perceber que para as 3 condições de diâmetros adotadas houve uma modificação na região próxima a superfície que o *laser* foi irradiado. Além disso, é possível notar que houve um gradiente de modificação ao longo da espessura da pastilha. No geral, esse aspecto também foi observado para as pastilhas nas demais velocidades. Essa observação foi realizada para indicar que houve, de fato, uma modificação na espessura das pastilhas. Entretanto, para maior estudo sobre as microestruturas modificadas nessas camadas, seria necessário a utilização de outras técnicas, que possibilitariam uma análise mais apropriada sobre a evolução da microestrutura decorrente da irradiação a *laser*.

Embora obtidas imagens nas transversais, elas pouco sugerem a respeito da melhor condição de diâmetro. Todavia, sabe-se que quando utilizados materiais com elevados valores de refletividade, como o cobre, a distância focal é um fator que deve receber uma atenção (TREVISAN et al., 2017). Para o diâmetro de 0,8 mm, cuja distância focal corresponde a 1 mm, foi observado que grande parte da energia era refletida da pastilha para o bico do feixe. Essa refletividade pode apresentar um risco à ótica do *laser*.

Em face disso, o diâmetro de 0,8 mm não se torna favorável, podendo comprometer o sistema, especialmente quando é exigido que esse componente opere por um longo período.

4.5.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Com objetivo de estudar a possibilidade de redução do rGO utilizado como reforço na matriz de cobre durante a irradiação com *laser*, foram realizadas análises de FTIR em todas as pastilhas processadas com as diferentes condições.

Para efeito de comparação, os resultados estão apresentados por pastilhas processadas com mesmo diâmetro de feixe de *laser*, sendo possível assim observar o efeito das diferentes velocidades utilizadas em cada pastilha. Na Figura 61 são apresentados os resultados para a pastilha processada com diâmetro de feixe de 0,8 mm.

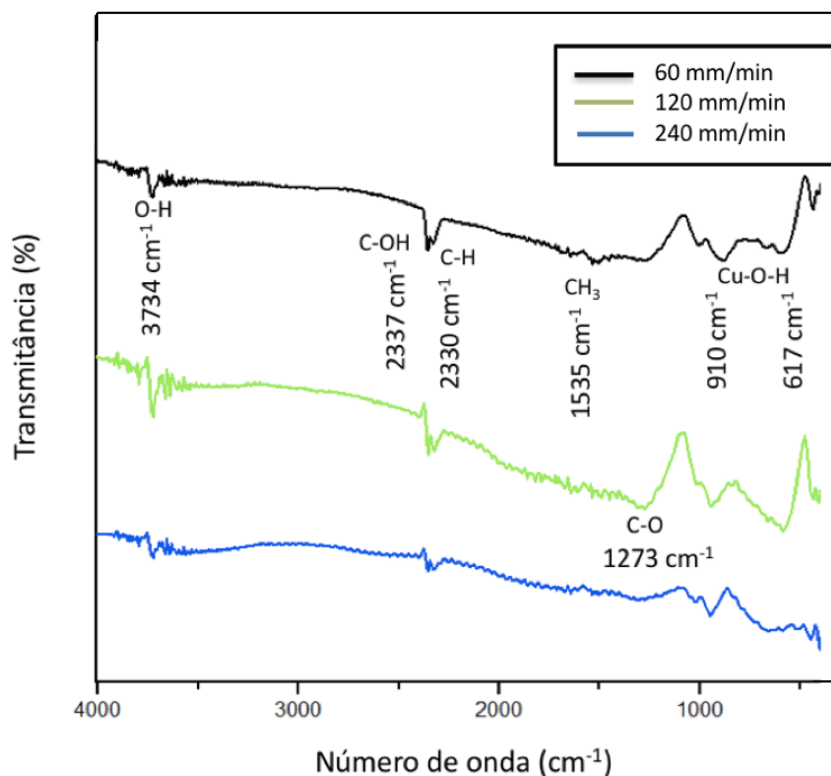


Figura 61 – FTIR para as pastilhas processadas com diâmetro de feixe de 0,8 mm.

É possível observar uma supressão das bandas presentes em aproximadamente 3734 cm^{-1} para as três condições, essas bandas são relacionadas ao estiramento da ligação O-H, características do rGO. Essa supressão indica uma redução durante o processamento a *laser*, e o mesmo também é observado em bandas presentes em 910 e 617 cm^{-1} , relacionadas a ligação entre Cu-OH que normalmente aparecem entre 500 e 1000 cm^{-1} (MABAYOJE; SEREDYCH; BANDOSZ, 2012; SARKAR; DOLUI, 2015).

Os resultados para a condição processada com diâmetro de feixe de $1,0\text{ mm}$ são apresentados na Figura 62.

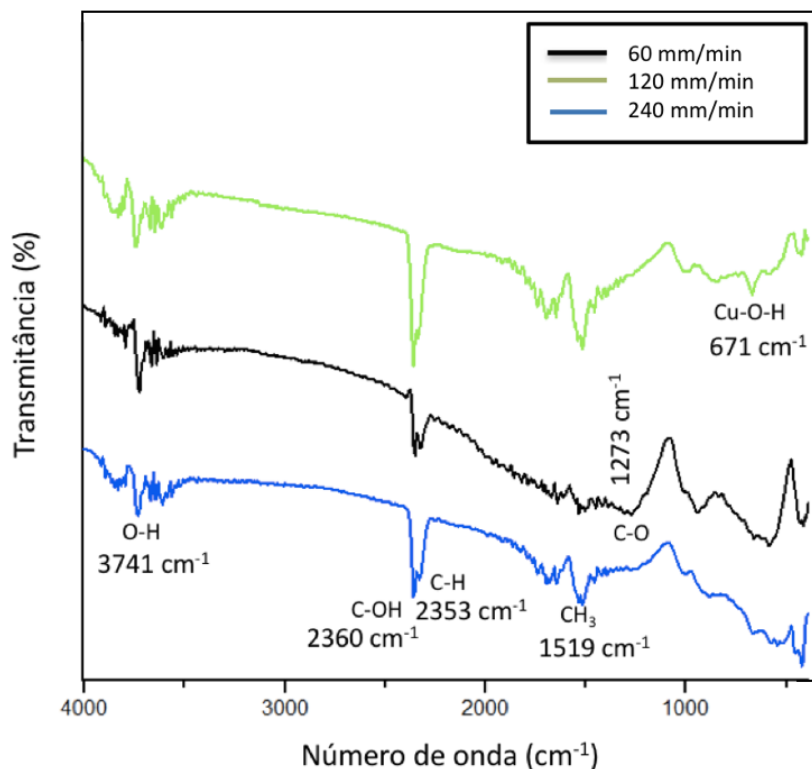


Figura 62 – FTIR para as pastilhas processadas com diâmetro de feixe de 1,0 mm.

Logo também pode ser notado a supressão das bandas presentes em aproximadamente 3741 cm^{-1} , relacionadas ao estiramento da ligação O-H quando comparado ao rGO antes da irradiação com feixe de laser. Em adição, nota-se que as bandas presentes entre 2360 e 2553 cm^{-1} relacionadas às ligações C-OH e C-H são maiores quando comparadas às encontradas para a condição de 0,8 mm (Figura 61), sugere-se que para essa condição, a redução tenha sido menor quando comparada à anterior, devido à supressão menor dessas bandas relacionadas a grupos funcionais oxigenados.

Na Figura 63 são apresentados os resultados para FTIR das pastilhas processadas com diâmetro de feixe de laser de 2,0 mm.

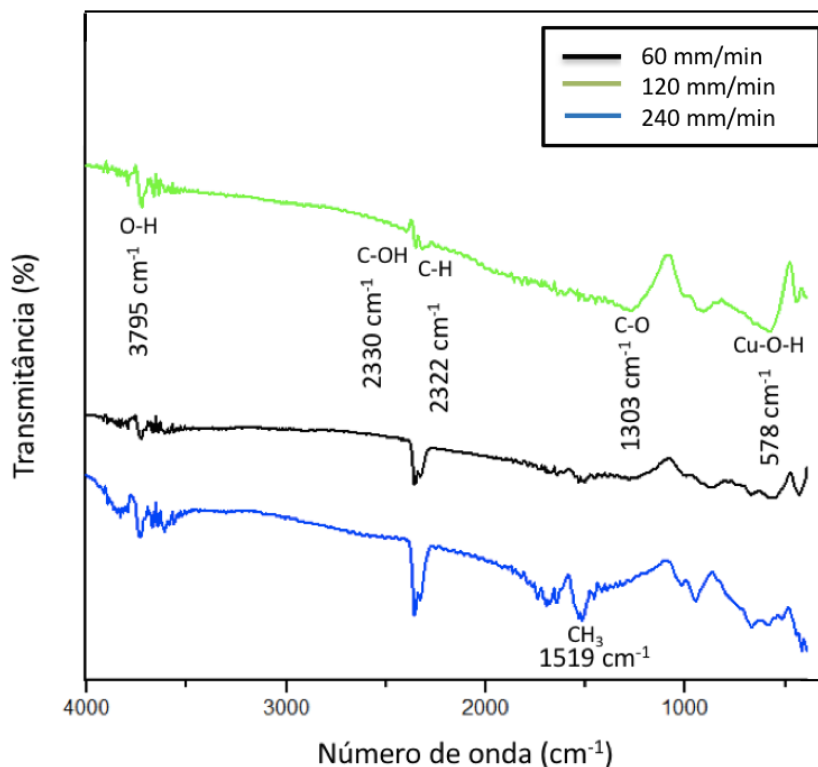


Figura 63 – FTIR para as pastilhas processadas com diâmetro de feixe de laser de 2,0 mm.

Observa-se um caráter similar às demais condições apresentadas nas Figuras 61 e 62, entretanto é notado que as bandas presentes em aproximadamente 578 cm^{-1} são levemente maiores quando comparadas às apresentadas nas Figuras 61 e 62. Essas bandas são relativas a ligação Cu-OH, dessa forma indica-se que para essa condição não foram removidos tantos grupos funcionais quanto para as demais condições (THAKUR; KARAK, 2012).

4.5.3 Nanodureza Vickers

Devido às limitações instrumentais, os ensaios de dureza não foram realizados na superfície das amostras, sendo obtidos nas transversais das pastilhas. Como observado nas imagens adquiridas através do MEV (Figura 60) as espessuras das camadas modificadas foram muito estreitas, em torno de $100\ \mu\text{m}$, fazendo-se necessária a utilização de uma carga pequena que assegurasse uma pequena área de indentação e ainda satisfazendo as normas (ASTM E2546-15, 2015; ASTM E140-12B, 2019).

Na Tabela 16 são apresentados os valores de nanodureza referentes as pastilhas simplesmente prensadas de cobre puro, CuGO e CurGO cujos valores estão dispostos na Figura 64. Salienta-se que esses ensaios de nanodureza foram realizados a fim de comparação com os compósitos processados a *laser*.

Como é possível observar, com a adição de GO houve incremento na dureza do cobre puro. O principal mecanismo responsável pelo aumento da resistência mecânica do

Tabela 16 – Valores de nanodureza Vickers para cobre irradiado com *laser* e pastilhas prensadas.

Condição	HV _{0,002}
Cobre puro	66,4 ± 7
CuGO	102 ± 6
CurGO	138 ± 6

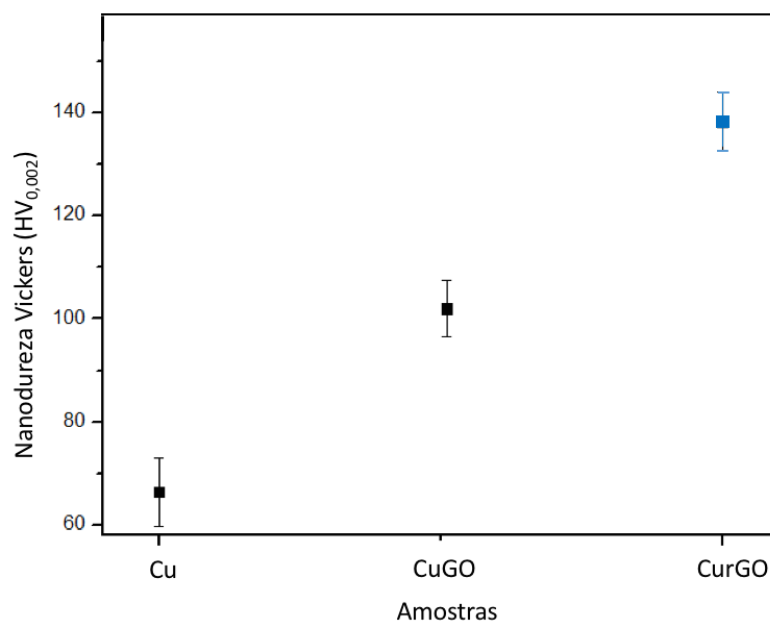


Figura 64 – Nanodureza vickers nas pastilhas prensadas de cobre puro, CuGO e CurGO.

cobre é o reforço por dispersão do grafeno, em que há uma forte ligação mecânica entre o cobre e os *flakes* (AYYAPADAS, 2017). Essa forte ligação é decorrente da presença de grupos funcionais -COOH e -OH presentes no GO formando ligações covalentes entre a partícula de cobre e o grafeno (PAVITHRA et al., 2014).

As medidas de nanodureza obtidas para a pastilha CurGO alcançaram valores maiores quando comparados à CuGO. Isso era esperado uma vez que o procedimento de redução retorna as propriedades originais do grafeno, que apresenta propriedades mecânicas superiores ao GO. Além disso, estudos realizados por Marahana, Rai e Basu (2017) sugerem que o processo de redução diminui o tamanho médio das folhas de rGO, que, por sua vez, formam uma distribuição uniforme ao longo da matriz causando um melhor endurecimento por dispersão do que o composto CuGO.

Ainda, foi realizado ensaio de nanodureza na pastilha de cobre puro após irradiação a *laser* com objetivo de investigar o aumento de dureza decorrente apenas da irradiação, apresentado na Tabela 17.

Tabela 17 – Valores de nanodureza Vickers para cobre puro irradiado com *laser*.

Condição	HV _{0,002}
Cobre puro irradiado	97,4 ± 7

Em relação a pastilha de cobre puro irradiada é possível notar um aumento na dureza quando comparada a pastilha de cobre puro apenas prensada. É possível observar ainda que a dureza aumenta mesmo na ausência dos óxidos de grafeno, tal fato pode ser atribuído as modificações microestruturais promovidas pelo tratamento a *laser*.

Na Tabela 18 são apresentados os resultados de nanodureza das pastilhas de CurGO irradiadas pelo *laser*. As medidas foram obtidas na camada que houve modificação após processamento, como observada na Figura 60.

Tabela 18 – Valores de nanodureza Vickers para as pastilhas de CurGO processadas.

Velocidade de varredura (mm/min)	Diâmetro de feixe (mm)	HV _{0,002}
60	0,8	175 ± 6
	1,0	179 ± 5
	2,0	174 ± 6
120	0,8	163 ± 7
	1,0	172 ± 12
	2,0	170 ± 7
240	0,8	175 ± 6
	1,0	182 ± 5
	2,0	167 ± 8

Todas as pastilhas após o processamento a *laser* apresentaram resultados de dureza maiores. O incremento na dureza era esperado decorrente tanto da introdução do rGO quanto da irradiação a *laser*. O tratamento a *laser* introduz tensões superficiais compressivas e modificam a microestrutura interna do material (GUOXIN et al., 2019; FRANCO et al., 2021).

Além disso, as observações durante o processamento sugerem que as pastilhas irradiadas pelo *laser* utilizado nesse estudo não atingiram uma completa fusão, como sugerido na simulação no Apêndice A, mas que as temperaturas foram suficientes para promover um tratamento, até mesmo fusão da camada superficial do material ocasionando um endurecimento (GAO et al., 2009; KWOK; WONG; MAN, 2021).

É importante também observar que o as medições somadas com os erros relativos é muito próximo, sendo possível considerar estatisticamente que os resultados de nanodureza para todas as condições são iguais.

5 CONCLUSÃO

Utilizando os resultados encontrados pode se concluir que:

- Através de espectroscopia Raman foi possível obter a relação de intensidade entre as bandas D e G, que apresentou valor próximo a 1,02. Este valor pode ser atribuído a grande quantidade de defeitos atribuídos a presença dos grupos funcionais para o óxido de grafeno. Além disso foi calculado o número de camadas do GO, sendo um valor de aproximadamente 7;

- Mediante as análises de difração de raios X foi observado um deslocamento em 2θ do pico referente à difração do plano (002), relativo ao aumento da distância interplanar para o GO em comparação ao grafite;

- Os pós de compósitos produzidos apresentaram uma distribuição homogênea de GO, em que foram observadas partículas de cobre envolvidas pelas folhas de grafeno;

- Os parâmetros de temperatura, tempo e pressão de H_2 sugeridos para realizar a redução do compósito foram satisfatórios, podendo ser confirmada pela análise termogravimétrica do GO e suas caracterizações;

- A estratégia de varredura em trilhas é a mais sugerida para trabalhos futuros e foi adotada pois foi a que promoveu maior área tratada;

- A potência de 445 W foi a que proporcionou melhor aspecto superficial, indicando uma consolidação ou até mesmo uma possível fusão entre as partículas do pó. Apesar de ter sido adotada essa potência, esse estudo indicou que para futuros trabalhos em manufatura aditiva seriam necessários valores maiores de potência para promover completa fusão;

- Com relação ao diâmetro, não houve indicativo da melhor condição, entretanto sabe-se que os diâmetros de 1,0 e 2,0 mm apresentaram uma maior área da superfície modificada. Na prática o diâmetro de 0,8 mm apresentou risco para o sistema devido à elevada quantidade de energia refletida pelo cobre;

- Através das imagens de superfície, verificou-se que um fator importante a ser levado em consideração, principalmente para materiais como o cobre, é a condução térmica. Assim, sugere-se que a velocidade de 120 mm/min foi a que demonstrou maior equilíbrio com este fator através das marcas das trilhas;

- Através da análise na transversal das pastilhas tratadas a *laser* foi observado que, de fato, houve uma profundidade e gradiente de modificação e até mesmo uma possível fusão decorrente da irradiação;

- Através das análises de FTIR das pastilhas após irradiação, indica-se que durante

o processamento a *laser* houve ainda mais redução do rGO pela eliminação e supressão de bandas referentes à grupos funcionais oxigenados;

- Através dos ensaios de nanodureza, foi considerado que a presença de GO incrementou a resistência mecânica do cobre e foi observado que após a redução esse valor ainda aumentou. Em adição, após o processamento a *laser* ainda foi observado que esses valores de dureza intensificaram. Entretanto as variações nos parâmetros de processo não proporcionaram modificação significativa nos seus valores.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o comportamento dos compósitos CurGO após irradiação utilizando *laser* com potências maiores que 445 W;
- Analisar detalhadamente a microestrutura na região modificada pelo *laser* utilizando EBSD;
- Realizar um estudo especificado sobre a interação e comportamento do rGO com o cobre após a irradiação do *laser*;
- Estudar variação dos parâmetros para processo de redução do compósito CuGO sob atmosfera de H₂;
- Investigar a utilização de artifícios na superfície do cobre com objetivo de atenuar sua refletividade;
- Testar efetivamente o pó do compósito CurGO na manufatura aditiva.

REFERÊNCIAS

- ABBAS, S. F. et al. Effect of grain size on the electrical conductivity of copper–iron alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 720, p. 8–16, 2017.
- ABOUELSAYED, A. e. a. Preparation, characterization, raman, and terahertz spectroscopy study on carbon nanotubes, graphene nano-sheets, and onion like carbon materials. *Materials Chemistry and Physics*, v. 189, p. 127–135, 2017.
- ABOULKHAIR, N. et al. Reducing porosity in alsi10mg parts processed by selective laser melting. *Additive Manufacturing*, Elsevier, v. 1-4, p. 77–86, 2014.
- AGARWALA, M. et al. Direct selective laser sintering of metals. *Rapid Prototyping Journal*, MCB UP Ltd, 1995.
- AKTURK, A. et al. Electron transport and full-band electron-phonon interactions in graphene. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 103, n. 5, p. 053702, 2008.
- AMERICAN SOCIETY OF THE INTERNATIONAL ASSOCIATION FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM E2546-15*: Standard practice for instrumented indentation testing. [S.l.], 2015. 24 p.
- AMERICAN SOCIETY OF THE INTERNATIONAL ASSOCIATION FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM WK37654*: Standard guide for directed energy deposition of metals. [S.l.], 2015. 22 p.
- AMERICAN SOCIETY OF THE INTERNATIONAL ASSOCIATION FOR TESTING AND MATERIALS. *ISO/ASTM 52900:2015 (E)*: Standard terminology for additive manufacturing – general principles – terminology. Geneve, 2016. 9 p.
- AMERICAN SOCIETY OF THE INTERNATIONAL ASSOCIATION FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM E140-12b*: Standard hardness conversion tables for metals relationship among brinell hardness, vickers hardness, rockwell hardness, superficial hardness, knoop hardness, scleroscope hardness, and leeb hardness. [S.l.], 2019. 25 p.
- ANGUS, J. C. et al. Low-pressure, metastable growth of diamond and "diamondlike" phases. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 241, n. 4868, p. 913–921, 1988.
- ANSARI, M. J. et al. Investigation of slm process in terms of temperature distribution and melting pool size: Modeling and experimental approaches. *Materials*, v. 12, n. 8, 2019.
- ASGHARZADEH, H. et al. Effect of reduced graphene oxide nanoplatelets content on the mechanical and electrical properties of copper matrix composite. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 806, p. 553–565, 2019.
- ASM, A. Specialty handbook: Copper and copper alloys. *ASM International*, 2001.
- AYYAPADAS, C. e. a. 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.

- BALADIN, A. et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Lett*, v. 8, n. 3, p. 902–907, 2008.
- BALADIN, A. A. et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano letters*, ACS Publications, v. 8, n. 3, p. 902–907, 2008.
- BALDIOTTI, M. C. *Física Moderna I: A teoria da relatividade*. 1. ed. Londrina: [s.n.], 2014. 212 p.
- BARBOSA, C. Metais não-ferrosos e suas ligas—microestrutura, propriedades e aplicações. *Rio de Janeiro: E-papers*, 2014.
- BAUGHMAN, R. H. et al. Structure-property predictions for new planar forms of carbon: Layered phases containing sp^2 and sp atoms. *The Journal of Chemical Physics*, v. 87, n. 11, p. 6687, 1987.
- BECKER, D. et al. Additive manufacturing of copper alloy by selective laser melting. In: *Fifth International WLT-Conference Lasers in Manufacturing (LIM), Munich, Germany, June*. [S.l.: s.n.], 2009. p. 15–18.
- BERMAN, B. 3-d printing: The new industrial revolution. *Business horizons*, Elsevier, v. 55, n. 2, p. 155–162, 2012.
- BONACCORSO, F. et al. Graphene photonics and optoelectronics. *Nature photonics*, Nature Publishing Group, v. 4, n. 9, p. 611, 2010.
- BOTAS, C. e. a. Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the hummers and brodie methods. *Carbon*, v. 65, p. 156–164, 2013.
- BRANDÃO, L. et al. Comparison of the properties of cu-nb/ti composite wires fabricated by wire drawing and swaging. *Materials and Manufacturing Processes*, Taylor & Francis, v. 15, n. 3, p. 359–375, 2000.
- BRITO, G. et al. Um estudo teórico sobre a sinterização na metalurgia do pó. *Holos*, v. 3, 2008.
- BROOKS, C. R. *Heat Treatment, Structure and Properties of Nonferrous Alloys*. [S.l.]: ASM, 1988.
- BUTTS, A. *Copper, the Science and Technology of the Metal, its Alloys and Compounds*. 3. ed. New York: Reinhold Publishing Corporation, 1960.
- CAICEDO, F. et al. Synthesis of graphene oxide from graphite by ball milling. *Diamond Related Materials*, Elsevier, v. 109, 2020.
- CANÇADO, L. G. et al. Quantifying defects in graphene via raman spectroscopy at different excitation energies. *Nano letters*, v. 11, p. 3190–3196, 2011.
- CAO, M. et al. Ultrahigh electrical conductivity of graphene embedded in metals. *Advanced Functional Materials*, v. 19, n. 17, 2019.
- CARTER, J. et al. Band structure of graphite. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 21, n. 12, p. 2238–2239, 1953.

- CASIRAGHI, C. et al. Diamond-like carbon for data and beer storage. *Materials today*, Elsevier, v. 10, n. 1-2, p. 44–53, 2007.
- CHAKRABARTI, D. et al. The cu-s (copper-sulfur) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, Springer, v. 4, n. 3, p. 254–271, 1983.
- CHANDRAKANTH, R. G. et al. Fabrication of copper–tic–graphite hybrid metal matrix composites through microwave processing. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, Springer, v. 48, n. 5-8, p. 645–653, 2010.
- CHEN, F. et al. Effects of graphene content on the microstructure and properties of copper matrix composites. *Carbon*, Elsevier, v. 96, p. 836–842, 2016.
- CHEN, J. et al. An improved hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Carbon*, v. 64, p. 225–259, 2013.
- CHENG, K. et al. In-situ deposition of three-dimensional graphene on selective laser melted copper scaffolds for high performance applications. *Composites Part A*, Elsevier, v. 135, p. 105904, 2020.
- CHERRY, J. A. e. a. Investigation into the effect of process parameters on microstructural and physical properties of 316l stainless steel parts by selective laser melting. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, v. 76, n. 5-8, p. 869–879, 2014.
- CHIAVERINI, V. *Metalurgia do pó: técnicas e produtos*. 4. ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2001. Definições – Apanhado Histórico p.
- CHUA, C. K. et al. *Rapid prototyping: principles and applications (with companion CD-ROM)*. [S.l.]: World Scientific Publishing Company, 2010.
- CHUA, C. K. et al. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chemical Society Reviews*, v. 43, p. 291–312, 2014.
- CLARK, A. et al. Advances in cryogenic engineering materials. volume 30 proceedings of the fifth international cryogenic materials conference, colorado springs, co, august 15-17, 1983. In: *Conference sponsored by the Institute of Electrical and Electronics Engineers. New York, Plenum Press, 1984, 1019*. [S.l.: s.n.], 1984.
- COROS, M. et al. Green synthesis, characterization and potential application of reduced graphene oxide. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, v. 119, p. 113971, 2020.
- CORRÊA, V. R. *Produção e Caracterização de Microcompósitos de Cu/NbTi*. Tese (Doutorado) — Instituto Militar de Engenharia, 2004.
- COZMEI, C. et al. Additive manufacturing flickering at the beginning of existence. *Procedia Economics and Finance*, Elsevier, v. 3, p. 457–462, 2012.
- D., S. et al. Selective laser sintering of composite materials technologies. *Ann. DAAAM Proc.*, p. 1527, 2010.
- DIETER, G. E. et al. *Mechanical metallurgy*. [S.l.]: McGraw-hill New York, 1986. v. 3.
- DREYER, D. R. et al. Harnessing the chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 43, n. 15, p. 5288–5301, 2014.

DUARTE, A. *Gerenciamento da demanda em ti*. Tese (Doutorado) — Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) apresentada na Universidade Estadual . . . , 2017.

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

EFE, G. C. et al. An investigation of the effect of sic particle size on cu–sic composites. *Composites Part B: Engineering*, Elsevier, v. 43, n. 4, p. 1813–1822, 2012.

EL-WARDANY, T. et al. Challenges in 3d printing of high conductivity copper. *International Technical Conference and Exhibition on Packaging and Integration of Electronic and Photonic Microsystems*, Proceedings, p. 1–10, 2017.

ENDO, M. et al. Development and application of carbon nanotubes. *Jpn. J. Appl. Phys.*, v. 45, p. 4883–4892, 2006.

ESAWI, A. M. K. et al. Effect of carbon nanotube (cnt) content on the mechanical properties of cnt-reinforced aluminium composites. *Composites Science and Technology*, v. 70, p. 2237–2241, 2010.

FADAVI, B. A. et al. Enhanced tensile properties of aluminium matrix composites reinforced with graphene encapsulated sic nanoparticles. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 68, p. 155–163, 2015.

FARIA, G. S. *RESISTÊNCIA MECÂNICA E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DE COMPOSTOS COBRE-GRAFENO*. 145 p. Mestrado em Ciência dos Materiais — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2017. 06 set. de 2017.

FERRARI, A. et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical review letters*, v. 97, n. 18, p. 187401, 2006.

FERRARI, A. C. Diamond-like carbon for magnetic storage disks. *Surf. Coat. Technol.*, v. 180-181, p. 190–206, 2004.

FERRARI, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite – disorder, electron-phono coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, v. 143, p. 47–57, 2007.

FERRARI, A. C. et al. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotech*, v. 8, n. 4, p. 235–246, 2013.

FIM, F. D. C. *Síntese e Propriedades de Nanocompositos de Polietileno / Nanolâminas de Grafeno Obtido através de Polimerização in Situ*. Tese (Doutorado) — Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

FOGAGNOLO, J. B. *Estudo do processo de fabricação de materiais compostos de matriz de alumínio por metalurgia do pó, via moagem de alta energia e extrusão*. Tese (Doutorado) — Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas, SP, 2000.

FRANCIS, V. et al. Advances in nanocomposite materials for additive manufacturing. *Int. J. Rapid Manufact.*, v. 5, p. 215–233, 2015.

- FRANCO, D. et al. Analysis of copper sheets welded by fiber laser with beam oscillation. *Additive Manufacturing*, Elsevier, v. 133, p. 106563, 2021.
- G., Z. A. J. et al. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): quo vadis? *Química Nova*, v. 36, p. 1533–1539, 2013.
- GAO, W. et al. New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *IEEE Trans. Ind. Appl.*, v. 1, p. 403–408, 2009.
- GAO, X. et al. Mechanical properties and thermal conductivity of graphene reinforced copper matrix composites. *Powder Technology*, v. 301, p. 601–607, 2016.
- GAO, X. et al. Tribological properties of copper matrix composites reinforced with homogeneously dispersed graphene nanosheets. *Journal of Materials Science Technology*, Elsevier, v. 34, p. 1925–1931, 2018.
- GEIM, A. K. et al. The rise of graphene. *Nature Mater*, v. 6, p. 183, 2007.
- GHADIM, E. et al. Pulsed laser irradiation for environment friendly reduction of graphene oxide suspensions. *Applied Surface Science*, v. 301, p. 183–188, 2014.
- GOMES M. R. ; BRESCIANI FILHO, E. Propriedades e usos de metais não ferrosos. In: _____. *cap. 3*. São Paulo: ABM, 1987.
- GU, D. et al. Balling phenomena during direct laser sintering of multi-component cu-based metal powder. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 432, n. 1-2, p. 163–166, 2007.
- GUOXIN, L. et al. Differences in microscale surface contours of metallic targets subjected to laser shock. *Optics Communications*, Elsevier, v. 436, p. 188–191, 2019.
- HALL, E. O. The deformation and ageing of mild steel: Iii discussion of results. *Proc. Phys. Soc.*, v. 643, p. 747–753, 1951.
- HAN, K. et al. Selected in-situ copper matrix composite. *The 1st International Symposium on Nonferrous Alloys and Special Casting Technologies ISNASCT-1*, v. 1, 2014.
- HERZOG, D. e. a. Additive manufacturing of metals. *Acta Materialia*, v. 117, p. 371–392, 2016.
- HOFMANN, U. et al. Über die säurenatur und die methylierung von graphitoxyd. *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, v. 72, p. 754–771, 1939.
- HOSFORD, W. F. *Mechanical Behavior of Materials*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2010.
- Hu, Z.; et al. Graphene-reinforced metal matrix nanocomposites—a review. *Mater. Sci. Technol.*, v. 32, n. 32, p. 1–24, 2016.
- HUH, S. H. *Physics and applications of graphene - experiments*. S. ed. [S.l.]: Vienna: InTech Education, 2010. Thermal reduction of graphene oxide (Cap. 5) p.
- HUMMEL, R. E. *Electronic properties of materials*. 4. ed. New York: Springer, 2011.

- HUMMERS, W. S. et al. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, v. 6, n. 80, p. 1339, 1957.
- HWANG, J. et al. Enhanced mechanical properties of graphene/copper nanocomposites using a molecular-level mixing process. *Adv. Mater.*, v. 25, p. 6724–6729, 2013.
- IKESHOJI, T. T. et al. Selective laser melting of copper. *JOM*, v. 70, p. 3–7, 2017.
- ISHIDA, K. et al. *ASM Handbook Vol. 3: Alloy Phase Diagrams*. 10. ed. [S.l.]: ASM International, 1992.
- JADHAV, S. D. et al. Highly conductive and strong cusn0.3 alloy processed via laser powder bed fusion starting from a tin-coated copper powder. *Additive Manufacturing*, Elsevier, v. 36, p. 101607, 2020.
- JAGANNADHAM, K. Electrical conductivity of copper-graphene composite films synthesized by electrochemical deposition with exfoliated graphene platelets. *Journal of Vacuum Science Technology*, v. 30, p. 109–119, 2011.
- JEONG, H. K. et al. Tailoring the characteristics of graphite oxides by different oxidation times. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 42, 2009.
- JIANG, L. et al. Enhanced mechanical and electrical properties of a cu-ni-si alloy by thermo-mechanical processing. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, v. 51, p. 331–341, 2020.
- JONES, J. B. et al. Printed circuit boards by selective deposition and processing. *Proc. 22nd Solid Free. Fabr. Symp*, v. 51, 2011.
- KADEN, L. et al. Selective laser melting of copper using ultrashort laser pulses at different wavelengths. *Proc. SPIE - Laser 3D Manuf. V*, 2018.
- KATSNELSON, M. I. Graphene: carbon in two dimensions. *Materials Today*, v. 10, p. 20–27, 2007.
- KAUSHAL, A. et al. Determination of crystallite size, number of graphene layers and defect density of graphene oxide (go) and reduced graphene oxide (rgo). *AIP Conference Proceedings*, v. 2115, n. 1, 2019.
- KHAING, M. W. et al. Direct metal laser sintering rapid tooling: processing and characterization of eos parts. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 113, p. 269–272, 2001.
- KHAN, M. *Selective Laser Melting (SLM) of Gold (Au)*. Tese (Doutorado) — Doctoral thesis (Doctoral of Philosophy in Mechanical Engineering), Loughborough University, 2010.
- KIETZMANN, J. et al. Disruptions, decisions, and destinations: Enter the age of 3-d printing and additive manufacturing. *Business Horizons*, v. 58, p. 209–215, 2015.
- KIM, H. et al. Graphene/polymer nanocomposites. *Macromolecules*, v. 43, p. 6515–6530, 2010.

- KING, W. E. e. a. Laser powder bed fusion additive manufacturing of metals; physics, computational, and materials challenges. *Applied Physics Reviews*, v. 2, n. 4, p. 041304, 2015.
- KRISHNA, S. C. et al. Strengthening in high strength cu-cr-zr-ti alloy plates produced by hot rolling. *Mater. Sci. Eng.*, v. 674, p. 164–170, 2016.
- KROTO, H. W. et al. C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, v. 318, p. 167, 1985.
- KRUTH, J. P. et al. Consolidation phenomena in laser and powder-bed based layered manufacturing. *Manuf. Technol.*, CIRP Ann, v. 56, p. 730–759, 2007.
- KRUTH, J. P. et al. Lasers and materials in selective laser sintering. *Assem. Autom.*, v. 23, p. 357–371, 2003.
- KWOK, C. T. et al. Enhancement in corrosion and electrical wear resistance of copper via laser surface alloying with niti. *Surface Coatings Technology*, Elsevier, v. 408, p. 126804, 2021.
- LEI, R. et al. Microstructure and properties of a nanocrystalline copper-niobium alloy with high strength and high conductivity. *Materials science and engineering A.*, v. 586, p. 367–373, 2013.
- LEROUX, S. et al. Condensation of silver-copper alloys in a solid-liquid domain of the phase diagram. *Surface and Coatings Technology*, v. 125, p. 361–365, 2000.
- LI, C. et al. Effect of cold rolling and aging treatment on the microstructure and properties of cu-3ti-2mg alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 818, p. 152915, 2020.
- LI, X. et al. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, v. 125, p. 1312–1314, 2009.
- LI, Y. et al. Additive manufacturing high performance graphene-based composites: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 124, p. 105483, 2019.
- LI, Y. e. a. Additive manufacturing high performance graphene-based composites: A review. *Composites Part A.*, v. 124, p. 105483, 2019.
- LIAO, L. et al. Chemistry makes graphene beyond graphene. *Journal of the American Chemical Society*, v. 136, p. 12194–12200, 2014.
- LIMA, A. M. et al. Avaliação do tamanho de cristalito em óxido de grafeno por diferentes técnicas. In: *Congresso Anual da ABM*. São Paulo: ABMA, 2017. p. 553–558.
- LIN, Y. M. e. a. 100-ghz transistors from wafer-scale epitaxial graphene. *Science*, v. 327, p. 662, 2010.
- LIU, Y. et al. Additive manufacturing techniques and their biomedical applications. *Family Med. Community Health*, v. 5, p. 286–298, 2017.
- LORYUENYONG, V. et al. Preparation and characterization of reduced graphene oxide sheets via water-based exfoliation and reduction methods. *Ann. Mater. Sci. Eng.*, Elsevier, v. 352, p. 403–411, 2013.

- LOY, J. The future for design education: preparing the design workforce for additive manufacturing. *J. Rapid Manufact.*, v. 5, p. 199–212, 2015.
- LU, Y. Industry 4.0: a survey on technologies, applications and open research issues. *Journal of Industrial Information Integration*, v. 6, p. 1–10, 2017.
- LYKOV, P. A. et al. Selective laser melting of copper. *Mater. Sci. Forum*, v. 843, p. 284–288, 2016.
- M., D. A. et al. Mechanism of graphene oxide formation. *ACS Nano*, v. 8, n. 3, p. 3060–3068, 2014.
- MABAYOJE, P. et al. Enhanced reactive adsorption of hydrogen sulfide on the composites of graphene/graphite oxide with copper (hydr)oxychlorides. *Applied Materials Interfaces*, American Chemical Society, v. 4, p. 3316–3324, 2012.
- MADONNA, V. et al. Electrical power generation in aircraft: re- view, challenges, and opportunities. *IEEE Trans. Transp. Electrifi.*, v. 4, p. 646–659, 2018.
- MAKI, K. et al. Solid-solution copper alloys with high strength and high electrical conductivity. *Scr. Mater.*, v. 4, p. 777–780, 2013.
- MALARD, L. M. et al. Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, v. 473, p. 51–87, 2009.
- MARAHANA, H. S. et al. Surface-mechanical and electrical properties of pulse electrodeposited cu–graphene oxide composite coating for electrical contacts. *J. Mater. Sci.*, v. 52, p. 1089–1105, 2017.
- MATOS, V. M. S. *ANÁLISE DOS PARÂMETROS DE PROCESSO DO COMPÓSITO COBRE-GRAFENO PRODUZIDO POR METALURGIA DO PÓ*. 139 p. Mestrado em Ciência dos Materiais — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2018. 27 dez. de 2018.
- MENG, A. et al. Optimization of strength, ductility and electrical conductivity of a cu–cr–zr alloy by cold rolling and aging treatment. *Vacuum*, Elsevier, v. 167, p. 329–335, 2019.
- MEYERS, M. et al. *Mechanical Behavior of Materials*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2010.
- MIRKOOHI, E. et al. Thermal modeling of temperature distribution in metal additive manufacturing considering effects of build layers, latent heat, and temperature-sensitivity of material properties. *Journal of Manufacturing and Materials Processing*, MDPI, v. 63, n. 2, 2018.
- MOGHNIAN, A. et al. Production and properties of cu/tio₂ nano-composites. *J. Alloys Compd*, v. 698, p. 518–524, 2017.
- MONTHIOUX, M. et al. Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? *Carbon*, v. 44, p. 1621–1623, 2006.
- MORGAN, R. et al. Density analysis of direct metal laser re- melted 317l stainless steel cubic primitives. *J. Mater. Sci.*, v. 39, p. 1195–1205, 2004.

- MOSTAFA, Y. et al. A review of metal additive manufacturing technologies. *Solid State Phenomena*, v. 278, p. 1–14, 2018.
- MURR, L. E. et al. Microstructure and mechanical behavior of ti-6al-4v produced by rapid-layer manufacturing for biomedical applications. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. 2, p. 20–32, 2009.
- NAKAJIMA, T. et al. Formation process and structure of graphite oxide. *Carbon*, v. 26, p. 469–475, 1994.
- NETO, A. H. C. et al. The electronic properties of graphene. *RvMP*, v. 81, n. 1, p. 109–162, 2009.
- NOVOSELOV, K. S. et al. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. *Nature (London)*, v. 438, p. 197–200, 2005.
- Novoselov, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, v. 306, p. 666–669, 2004.
- OBERLIN, A. et al. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. *Cryst. Growth*, v. 32, p. 335–349, 1976.
- OLAKANMI, E. O. *Direct selective laser sintering of aluminium alloy powders*. Tese (Doutorado) — PhD thesis, University of Leeds, Leeds, 2008.
- PARK, S. et al. Chemical methods for the production of graphenes. *Nat Nano*, v. 4, p. 217–224, 2009.
- PARK, S. H. et al. Environmentally benign and facile reduction of graphene oxide by flash light irradiation. *Nanotechnology*, v. 26, p. 1–8, 2015.
- PAVITHRA, C. et al. A new electrochemical approach for the synthesis of copper-graphene nanocomposite foils with high hardness. *Sensors*, v. 409, n. 4, 2014.
- POGSON, S. R. R. et al. The production of copper parts using dmlr. *Rapid Prototyp. J.*, v. 9, p. 334–343, 2003.
- PONADER, S. et al. Effects of topographical surface modifications of electron beam melted ti-6al-4v titanium on human fetal osteoblasts. *Biomed. Mater. Res*, v. 84, p. 1111–1119, 2008.
- PRUNA, A. et al. Influence of synthesis conditions on properties of green-reduced graphene oxide. *Journal Nanopart Res*, v. 15, p. 1605, 2013.
- PUPPO, Y. et al. Scanning space analysis in selective laser melting for cochrmo powder. *Procedia Engineering*, Elsevier, v. 63, p. 370–378, 2013.
- RAJAGURU, K. et al. Additive manufacturing – state of art. *Materials Today: Proceedings*, v. 21, p. 628–633, 2020.
- RAJKOVIC, V. et al. Strength and thermal stability of cu-al₂o₃ composite obtained by internal oxidation. *Ver. Metal. Madrid*, v. 46, p. 520–529, 2010.

- RAMIREZ, D. A. et al. Novel precipitate–microstructural architecture developed in the fabrication of solid copper components by additive manufacturing using electron beam melting. *Acta Mater.*, v. 59, p. 4088–4099, 2011.
- REEDHILL, R. E. *Physical Metallurgy Principles*. [S.l.]: Litton Educational Publishing, Inc, 1973.
- RODRÍGUEZ-CALVILLO, P. et al. Analysis of microstructure and strengthening in cumg alloys deformed by equal channel angular pressing. *J. Alloy. Comp.*, v. 626, p. 340–348, 2015.
- ROUESSAC, F. et al. *Chemical Analysis Modern Instrumentation Methods and Techniques*. 2. ed. [S.l.]: In John Wiley and Sons Ltd, 2007. 1992 p.
- ROURKE, J. P. et al. The real graphene oxide revealed: Stripping the oxidative debris from the graphene-like sheets. *Angew. Chem. Int.*, v. 50, p. 3173–3177, 2011.
- RUESS, G. Über das graphitoxhydroxyd (graphitoxyd). *Berichte der Deutschen Chemischen Gessellschaft*, v. 76, p. 381–417, 1947.
- RUPP, S. et al. Improving the detection limit in a capillary raman system for in situ gas analysis by means of fluorescence reduction. *Sensors*, v. 15, p. 23110–23125, 2015.
- SAITO, K. et al. Ballistic thermal conductance of a graphene sheet. *Phys. Rev. B*, v. 76, p. 115409, 2007.
- SALMI, M. et al. Patient-specific reconstruction with 3d modeling and dmils additive manufacturing. *Rapid Prototyping Journal*, v. 18, p. 209–214, 2012.
- SANDERS, A. et al. Industry 4.0 implies lean manufacturing: research activities in industry 4.0 function as enablers for lean manufacturing. *Journal of Industrial Engineering and Management*, v. 9, p. 811–833, 2016.
- SARKAR, C. et al. Synthesis of copper oxide/reduced graphene oxide nanocomposite and its enhanced catalytic activity towards reduction of 4- nitrophenol. *RSC Adv.*, v. 5, p. 60–72, 2015.
- SCHOLZ, W. et al. Untersuchungen am graphitoxid. vi. betrachtungen zur struktur des graphitoxids. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, v. 369, p. 327–340, 1969.
- SELVAKUMAR, V. et al. Evaluation of mechanical and tribological behavior of al-4%cu-x-%sic composites prepared through poder metallurgy technique. *Trans. Indian Inst. Met.*, v. 70, p. 1305–1315, 2017.
- SHELLABEAR, M. et al. Dmils – development history and state of the art. *Proceedings, 4th LASER ASSISTED NET SHAPE ENGINEERING*, p. 21–24, 2004.
- SIMCHI, A. et al. Direct metal laser sintering material considerations and mechanisms of particle bonding. *The International Journal of Powder Metallurgy*, v. 37, p. 49–62, 2001.
- SINGH, M. et al. Annealing induced electrical conduction and band gap variation in thermally reduced graphene oxide films with different sp²/sp³ fraction. *Applied Surface Science*, v. 326, p. 236–242, 2015.

- SINGH, V. et al. Graphene based materials: past, present and future. *Prog. Mater. Sci.*, v. 56, p. 1178–1721, 2011.
- SMITH, E. et al. *Introduction, basic theory and principles. Modern raman spectroscopy – a practical approach*. [S.l.]: New York: John Wiley, 2005. 1-21 p.
- SOUSA, T. G. et al. Combining severe plastic deformation and precipitation to enhance mechanical strength and electrical conductivity of cu–0.65cr–0.08zr alloy. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 9, n. 3, p. 5953–5961, 2020.
- STEEN, W. S. *Laser material processing*. 3. ed. [S.l.]: Springer-Verlag London, 2003.
- STOCK, T. et al. Opportunities of sustainable manufacturing in industry 4.0. *Procedia Cirp*, v. 40, p. 536–541, 2016.
- STUART, B. H. *Introduction. Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*. [S.l.]: New York: John Wiley, 2005. 1-13 p.
- SUN, Z. et al. Patient-specific reconstruction with 3d modeling and dmls additive manufacturing. *ACS Nano*, v. 4, p. 803–810, 2009.
- SWAIN, K. A. et al. Enhanced stability of reduced graphene oxide colloid using cross-linking polymers. *J. Phys. Chem. C.*, v. 118, p. 9450–9457, 2014.
- TANG, Y. et al. Direct laser sintering of a copper-based alloy for creating three-dimensional metal parts. *J Mater Process Technol*, v. 140, p. 368–372, 2003.
- TECHNOLOGIES, A. C. F. on A. M. et al. *Standard terminology for additive manufacturing technologies*. [S.l.]: Astm International, 2012.
- THAKUR, S. et al. Green reduction of graphene oxide by aqueous phytoextracts. *Carbon*, v. 50, n. 14, p. 5331–5339, 2012.
- THOMPSON, S. M. et al. An overview of direct laser deposition for additive manufacturing; part i: Transport phenomena, modeling and diagnostics. *Additive Manufacturing*, Elsevier, v. 8, p. 36–62, 2014.
- THONE, M. et al. Influence of heat-treatment on selective laser melting products – e.g. ti6al4v. *Proceedings, 23rd SOLID FREEFORM FABRICATION SYMPOSIUM*, v. 4, p. 492–498, 2012.
- TJONG, S. C. Recent progress in the development and properties of novel metal matrix nanocomposites reinforced with carbon nanotubes and graphene nanosheets. *Materials Science and Engineering R*, v. 74, p. 281–350, 2013.
- TOLOCHKO, N. K. et al. Balling process during selective laser treatment of powders. *Rapid Prototyping J.*, v. 10, p. 78–87, 2004.
- TONG, Y. X. et al. High strength and high electrical conductivity cumg alloy prepared by cryorolling. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, v. 6, p. 595–600, 2019.
- TORRISI, F. et al. Inkjet-printed graphene electronics. *ACS Nano*, v. 6, p. 2992–3006, 2012.

- TREVISAN, F. et al. Selective laser melting of chemical pure copper powders. *Conference: Euro PM 2017*, 2017.
- TUAN, D. et al. Additive manufacturing (3d printing): A review of materials, methods, applications and challenges. *Composites part B: Engineering*, v. 143, p. 172–179, 2018.
- VELASCO-SOTO, M. A. et al. Selective band gap manipulation of graphene oxide by its reduction with mild reagents. *Carbon*, v. 93, p. 967–973, 2015.
- VENTURA, A. P. et al. Mechanical properties and microstructural characterization of cu-4.3sn fabricated by selective laser melting. *Metall. Mater. Trans.*, v. 48, p. 178–187, 2017.
- VOLPATO, N. Os principais processos de prototipagem rápida. *Prototipagem rápida: tecnologias e aplicações*, São Paulo: Blucher, p. 55–100, 2007.
- VOLPATO, N. *Manufatura Aditiva Tecnologias e Aplicações da Impressão 3D*. [S.l.]: Editora Blucher, 2017.
- WANG, D. et al. Research on the fabricating quality optimization of the overhanging surface in slm process. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, v. 65, p. 1471–1484, 2012.
- WANG, H. et al. Synergistic strengthening effect of nanocrystalline copper reinforced with carbon nanotubes. *Sci. Rep*, v. 6, p. 1–8, 2016.
- WANG, J. et al. The effects of graphene content on the corrosion resistance, and electrical, thermal and mechanical properties of graphene/copper composites. *New Carbon Materials*, v. 34, n. 2, p. 161–169, 2019.
- WANG, T. et al. In situ synthesis of tib_2 particulate reinforced copper matrix composite with a rotating magnetic field. *Materials Design*, v. 65, p. 280–288, 2015.
- WANG, T. M. et al. A high strength and high electrical conductivity cu-cr-zr alloy fabricated by cryorolling and intermediate aging treatment. *Mater. Sci. Eng. A.*, v. 680, p. 108–114, 2017.
- WONG, K. V. et al. A review of additive manufacturing. *ISRN Mechanical Engineering*, v. 2012, p. 10 pages, 2012.
- XINGYI, H. et al. Is graphene oxide an insulating material? *Solid Dielectrics (ICSD)*, IEEE International Conference, p. 904–907, 2013.
- YADAV, S. et al. Laser directed energy deposition based additive manufacturing of copper: Process development and material characterizations. *Journal of Manufacturing Processes*, Elsevier, v. 58, p. 984–997, 2020.
- YADROITSEV, I. et al. Single track formation in selective laser melting of metal powders. *Procedia Engineering*, v. 210, p. 1624–1631, 2010.
- YANG, G. et al. Microstructure, mechanical properties and electrical conductivity of cu-0.3mg-0.05ce alloy processed by equal channel angular pressing and subsequent annealing. *J. Alloy. Comp*, v. 640, p. 347–354, 2015.
- YASIN, M. et al. Synthesis and electrical characterization of graphene oxide films. *Thin Solid Films*, v. 590, p. 118–123, 2015.

- 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. 795–762, 2017.
- ZAKHARCHENKI, K. V. et al. Melting of graphene: from two too new dimension. *Journal of Physics Condensed Matter: An Institute of Physics Journal*, v. 23, p. 202202, 2011.
- ZENGRONG, H. et al. Laser additive manufacturing bulk graphene–copper nanocomposites. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 28, p. 445705, 2017.
- ZHANG, L. C. et al. Manufacture by selective laser melting and mechanical behavior of a biomedical ti–24nb–4zr– 8sn alloy. *Scr. Mater.*, v. 65, p. 21–24, 2011.
- ZHANG, L. C. et al. Investigation on forming process of copper alloys via selective laser melting. *High Value Manuf. Adv. Res. Virtual Rapid Prototyp*, CRC Press, p. 285–289, 2013.
- ZHOU, S. H. et al. Phase stability for the cu-zr system: first-principles, experiments and solution-based modeling. *Acta materialia*, v. 58, p. 2186–2196, 2010.
- ZHOU, X. et al. Enhancing the oxidation resistance and electrical conductivity of alumina reinforced copper-based composites via introducing ag and annealing tretament. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 787, p. 786–793, 2019.
- ZHU, H. et al. Microstructural evolution in direct laser sintering of cu-based metal powder. *Rapid Prototyp J*, v. 11, p. 74–81, 2005.
- ZHU, H. et al. Influence of binder’s liquid volume fraction on direct laser sintering of metallic powder. *Mater Sci Eng A*, v. 371, p. 170–177, 2004.

APÊNDICE A – MODELAGEM NUMÉRICA POR ELEMENTOS FINITOS

Foram obtidas simulações computacionais utilizando método de elementos finitos, adotado a partir do modelo proposto por Mirkoochi et al. (2018). O perfil de temperatura foi gerado utilizando uma fonte de calor em movimento, correspondente a irradiação do *laser*. O código foi escrito no *software* Ansys® a partir da EQ. A.1 (CARSLAW, H. 1959 apud (MIRKOOCHI et al., 2018)) com objetivo de obter um FEA (*finite element analysis*) em geometria 2D.

$$q(x, y) = A \frac{P}{\pi r^2} e^{-\frac{B(x-vt)^2}{r^2}} \quad (\text{A.1})$$

em que,

$q(x,y)$ = X: adjacência da linha de ação do *laser*, Y: direção de movimentação do *laser*;

A = absortividade;

P = potência total do *laser* (W);

r = raio do feixe de *laser* (mm);

v = velocidade de varredura (m/min);

B = fator de forma gaussiano.

O material utilizado no *software* foi cobre puro e as perdas de calor na superfície devido à condução térmica foi considerada. A geometria do componente utilizado foi em forma retangular com dimensões de 8 x 1 mm. O elemento quadrático utilizado para todas as simulações possuiu tamanho de malha de 0,5 mm. Os valores dos parâmetros de processo são descritos na Tabela 18.

Tabela 19 – Parâmetros do material utilizados na modelagem numérica (Adaptada de (MIRKOOCHI et al., 2018)).

Parâmetro	Valor
Condutividade térmica (W/m°C)	401
Temperatura de fusão (°C)	1085
A	0,2
Fator de forma gaussiano	2
Diâmetro do feixe de laser (mm)	0,8; 0,99 e 2
Temperatura ambiente (°C)	21

A temperatura na superfície dos componentes irradiados foi predita utilizando a modelagem numérica. O *laser* se moveu ao longo do eixo y da esquerda para a direita em todas as condições. O modelo propôs diferentes combinações dos parâmetros durante

o processo, especialmente diâmetro do feixe e velocidade de varredura. As regiões de máxima temperatura são indicadas nas figuras. Na Figura 65 é apresentado o modelo para a condição processada com velocidade de 60 mm/min para os diferentes diâmetros de feixe.

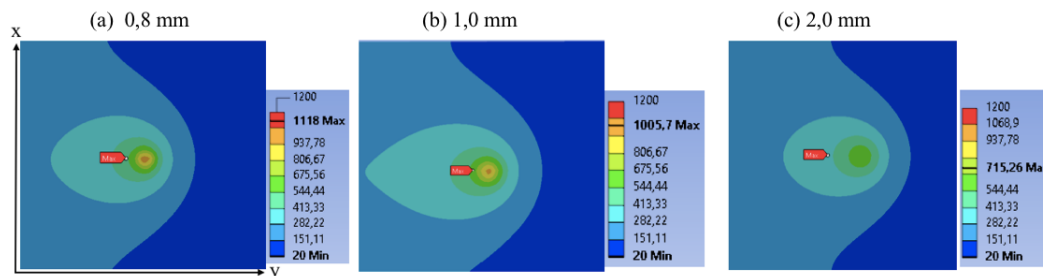


Figura 65 – Modelagem numérica para a condição processada com velocidade de 60 mm/min e diferentes diâmetros de feixe.

Foi observado que para o diâmetro do feixe de 0,8 mm (Figura 65 (a)) maiores temperaturas foram atingidas, sendo condizente com a maior densidade de energia no componente. Para as demais condições de diâmetro, as temperaturas máximas foram diminuindo, sendo que para a condição processada com diâmetro de 2,0 mm a temperatura máxima indicada foi bem menor em relação as demais. Ainda é possível perceber a distribuição de temperatura na pastilha, em que a região que circunda a área irradiada também alcança temperaturas altas, o que é condizente com a justificativa apresentada para explicar o comportamento do feixe nas velocidades mais baixas de procesamento.

Na Figura 66 é apresentado o modelo para a condição processada com velocidade de 120 mm/min utilizando diferentes diâmetros de feixe.

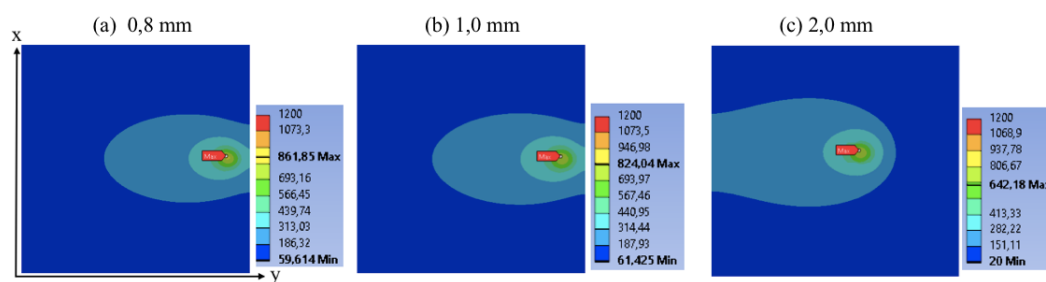


Figura 66 – Modelagem numérica para a condição processada com velocidade de 120 mm/min e diferentes diâmetros de feixe.

É possível observar que com o aumento na velocidade de varredura há uma diminuição no valor máximo de temperatura atingido devido à menor densidade de energia na pastilha (EQ. 2.5). Para essa condição, é observado que o gradiente de temperatura na pastilha é menor quando comparado a condição anterior.

Na Figura 67 é apresentado o modelo para a condição processada com velocidade de 240 mm/min utilizando diferentes diâmetros de feixe.

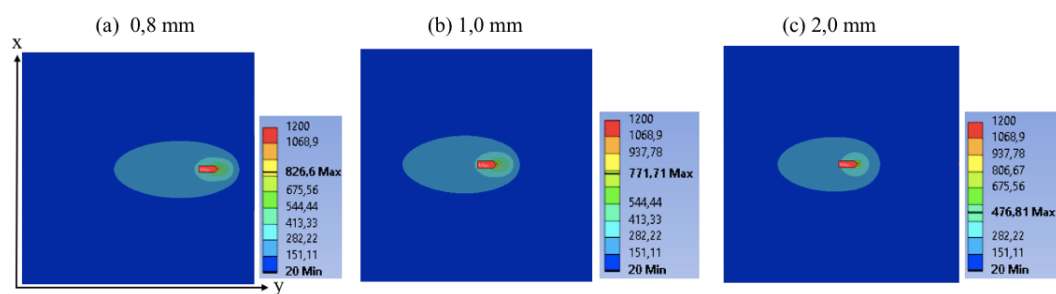


Figura 67 – Modelagem numérica para a condição processada com velocidade de 240 mm/min e diferentes diâmetros de feixe.

O mesmo comportamento pode ser observado para a condição processada a 240 mm/min, em que o pó tem menos tempo para absorver a energia. Quando o *laser* se distancia da região irradiada, o pó atinge praticamente a temperatura ambiente. Após a irradiação, é observado um caráter de rápido resfriamento.

A temperatura máxima alcançada é bem menor quando comparada a pastilha processada a menores velocidades. Em se tratando do gradiente de temperatura, também é observado uma diminuição da distribuição de temperatura na pastilha, indicando que o justificativa suposta nas imagens de MEV na subseção 4.5.4 para explicar o comportamento do aspecto das trilhas é plausível.