

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

GÉSSICA SEARA FARIA

**RESISTÊNCIA MECÂNICA E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DE COMPÓSITOS
COBRE-GRAFENO**

Rio de Janeiro

2017

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

GÉSSICA SEARA FARIA

**RESISTÊNCIA MECÂNICA E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DE
COMPÓSITOS COBRE-GRAFENO**

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

Orientadores: Luiz Paulo Mendonça Brandão - D.C.
Wagner Anacleto Pinheiro - D.C.
Alexandre Antunes Ribeiro - D.C.

Rio de Janeiro
2017

c 2017

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, microfilmар 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 autor e dos orientadores.

XXX Faria, Géssica Seara

Resistência mecânica e condutividade elétrica de compósitos cobre-grafeno / Géssica Seara Faria, orientada por Luiz Paulo Mendonça Brandão, Wagner Anacleto Pinheiro e Alexandre Antunes Ribeiro - Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2017.

141 p.: il.

Dissertação (mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2017.

1. Ciências dos Materiais – teses e dissertações. 2. Ciência dos Materiais – teses, dissertações. 3. cobre – grafeno - materiais compósitos. I. Título. II. Instituto Militar de Engenharia.

XXXX

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

GÉSSICA SEARA FARIA

**RESISTÊNCIA MECÂNICA E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DE
COMPÓSITOS COBRE-GRAFENO**

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

Orientadores: Luiz Paulo Mendonça Brandão - D.C.

Wagner Anacleto Pinheiro - D.C.

Alexandre Antunes Ribeiro - D.C.

Aprovada em 06 de setembro de 2017 pela seguinte Banca Examinadora:

Prof. Luiz Paulo Mendonça Brandão – D.C. do IME - Presidente

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

Prof. Alexandre Antunes Ribeiro – D.C. do INT

Prof.^a Andersan dos Santos Paula – D.C. do IME

Prof. Rodrigo Félix de Araújo Cardoso – D.C. do CBPF

Rio de Janeiro
2017

Aos meus avós, Maria das Graças e Pedro Domingos, que dedicaram grande parte de suas vidas à minha criação.

AGRADECIMENTOS

Esta etapa da minha vida foi concretizada graças aos ensinamentos, cooperação e apoio das pessoas que tive contato ao longo, não só destes dois anos de trabalho, como também durante toda minha vida. Assim, agradeço em primeiro lugar a Deus, esteve comigo sempre me iluminando e abençoando.

Aos meus avós, Maria das Graças e Pedro Domingos, a quem também dedico este trabalho, por todos os ensinamentos, carinho, pelos bons exemplos que tive, e por dedicarem suas vidas, com muito amor, à minha criação.

A minha mãe Helaise, pelo seu amor incondicional, companheirismo, conselhos, e por acreditar no meu potencial, sempre apoiando minhas decisões. Aos meus tios Geovana, Hernane e Heliane, minha prima Camila e meu padrasto Júlio, pelo carinho e incentivo.

Aos meus orientadores, Luiz Paulo Mendonça Brandão e Wagner Anacleto Pinheiro, pela paciência, incentivo, amizade, valiosas lições transmitidas para realização da pesquisa, e principalmente, para meu desenvolvimento científico e pessoal no Instituto Militar de Engenharia. Ao meu orientador Alexandre Antunes Ribeiro, por me acolher no Instituto Nacional de Tecnologia, agradeço por todos ensinamentos e contribuição durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus professores de graduação e amigos da Aperam, Fabrício Alcântara, Marco Antônio Cunha, Jetson Lemos, Carlos Lovato, Márcio Rodrigues, Helton Neves, Sérgio Júnior, Cleide Faustini e Nivaldo Ferreira, por terem contribuído para minha formação pessoal e profissional, e por terem me incentivado a dar início a esta etapa. Agradeço também às minhas amigas de longa data, Glisian, Karine e Luana, por me apoiarem e incentivarem as minhas decisões.

Às minhas amigas Ana Caroline, Andreza, Camila Lopes, Camila Sousa, Emília, Náhrima e Talita, por toda contribuição não só em relação à pesquisa, como também pelo carinho, companheirismo e por todos momentos que passamos juntas, os quais tornaram essa dura jornada mais simples e agradável.

Aos companheiros do laboratório de DRX, Ramón, Bruna, Renato, Juciane, Andrey, Rodolfo, Marina e Eustáquio, e também aos amigos do IME Fábio, Daniel, Jheison, Joel, Coronel Júlio, Artur, Anderson, Bernardo, Fabiane, Rubens, Jesus, Lúcio e Leonardo. Obrigada por toda a contribuição e pela convivência.

Aos professores da pós-graduação, principalmente à professora Andersan, e aos professores Alaelson e Elias, pela contribuição para este trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Filmes Finos, professora Leila, Irani, Austin, Alberto e Rodrigo, pela contribuição durante a execução do trabalho.

À Dra. Maria Aparecida, por viabilizar a utilização do Laboratório de Materiais do IPqM e ao estagiário Alexandre por ter auxiliado durante a execução de todos os ensaios.

Ao CBPF, em especial ao doutor Rodrigo Félix e ao Elmo, ambos da oficina mecânica, por toda contribuição, e também aos doutores Alexandre Mello e Élviz López por colaborarem com as análises de XPS. Agradeço também ao Diego por todo empenho em ajudar com as tentativas de análise de condutividade elétrica.

À PUC por colaborar com as análises de espectroscopia Raman por intermédio da Dra. Stefania e César. Agradeço também ao Renato pelo esforço durante tentativas de realização das análises de resistividade elétrica com precisão.

À UFRJ, especialmente a professora Gabriela Pereira e a aluna de doutorado Mônica, por serem tão prestativas quanto a realização dos testes de correntes parasitas.

À professora Cristiane Guedes e ao técnico Hiron, do CEFET, por abrirem as portas da instituição para realização de ensaios.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	10
LISTA DE TABELAS	17
LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS	18
LISTA DE SÍGLAS.....	21
1 INTRODUÇÃO	24
1.1 OBJETIVOS	26
1.1.1 Objetivo Principal.....	26
1.1.2 Objetivos Específicos	26
2 REVISÃO DA LITERATURA	27
2.1 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA X RESISTÊNCIA MECÂNICA	28
2.1.1 Encruamento	30
2.1.2 Endurecimento por Solução Sólida	31
2.1.3 Endurecimento por Precipitação ou Dispersão	32
2.2 LIGAS DE COBRE COM ALTA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA E RESISTÊNCIA MECÂNICA.....	33
2.2.1 Ligas Cu-Nb.....	35
2.2.2 Ligas Cu-Ag.....	36
2.2.3 Ligas Cu-Be e Tipo Corson	37
2.3 GRAFENO: PRODUÇÃO E PROPRIEDADES	38
2.3.1 Óxido de Grafeno	42
2.3.2 Óxido de Grafeno Reduzido	43
2.4 METALURGIA DO PÓ.....	44
2.4.1 Misturas	45
2.4.2 Compactação	45
2.4.3 Sinterização.....	47
2.5 ESTADO DA ARTE	49
3 MATERIAIS E MÉTODOS	60
3.1 MATERIAIS	60

3.1.1	Pó de Cobre	60
3.1.2	Óxido de Grafeno e Óxido de Grafeno Reduzido	61
3.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	62
3.2.1	Produção do GO.....	62
3.2.2	Produção do rGO	66
3.2.3	Fabricação dos Compósitos Cobre-Grafeno	67
3.2.3.1	Obtenção dos pós de compósitos	68
3.2.3.2	Compactação Uniaxial a Frio e Sinterização	73
3.2.4	Caracterização	79
3.2.4.1	Tamanho de Partículas	81
3.2.4.2	Difração de Raios X.....	81
3.2.4.3	Espectroscopia Raman	83
3.2.4.4	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X.....	83
3.2.4.5	Densificação.....	84
3.2.4.6	Condutividade Elétrica.....	85
3.2.4.7	Ensaio de Compressão	87
3.2.4.8	Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Dispersão de Energia	88
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	90
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS COMO RECEBIDOS	90
4.1.1	Tamanho de Partículas	90
4.1.1.1	Cobre.....	90
4.1.1.2	Grafite.....	91
4.1.2	Difração de Raios X.....	92
4.1.2.1	Cobre.....	92
4.1.2.2	Grafite.....	93
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO GO E rGO	94
4.2.1	Espectroscopia Raman	94
4.2.2	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X.....	95
4.2.3	Difração de Raios X.....	97
4.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	99
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS DE COMPÓSITOS	101

4.3.1	Difração de Raios X.....	101
4.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Dispersão de Energia	102
4.4	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS FABRICADOS	107
4.4.1	Densificação	107
4.4.2	Condutividade Elétrica.....	111
4.4.3	Ensaio de Compressão	114
4.4.4	Condutividade Elétrica versus Resistência Mecânica	120
4.4.5	Difração de Raios X.....	122
4.4.6	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	123
4.4.7	Espectroscopia Raman dos Compósitos.....	127
5	CONCLUSÃO	129
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	131
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	133
8	APÊNDICES.....	141
8.1	APÊNDICE 1	141
8.2	APÊNDICE 2	142
8.3	APÊNDICE 3	143
8.4	APÊNDICE 4	144

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 2.1 Condutividade elétrica à temperatura ambiente de vários materiais (adaptado de HUMMEL, 2011).....	27
FIG. 2.2 Representação esquemática da resistividade de ligas de cobre-ouro ordenadas e desordenadas (adaptado de HUMEEL, 2011).....	32
FIG. 2.3 (a) Discordância cortando uma partícula (b) discordância contornando uma partícula (adaptado de DIETER, 1988).	33
FIG. 2.4 Condutividade elétrica x limite de escoamento do cobre e suas ligas (adaptado de KUHN et al., 2012).	34
FIG. 2.5 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Cu-Nb (adaptado de OKAMOTO, 2012).	35
FIG. 2.6 Diagrama de fases do sistema Cu-Ag (adaptado de CHEGG STUDY, 2017).	37
FIG. 2.7 Alótropos do carbono partindo da estrutura 2D do grafeno: (a) fulereno; (b) nanotubo de carbono; (c) grafite (adaptado de GEIM e NOVOSELOV, 2007).	39
FIG. 2.8 Principais técnicas de produção de grafeno (adaptado de BONACCORSO et al., 2012).	40
FIG. 2.9 Relação entre preço e qualidade de métodos de produção em massa do grafeno (adaptado de NOVOSELOV et al., 2012).	40
FIG. 2.10 Rota de síntese do GO e redução (adaptado de BONACCORSO et al. 2012).	41
FIG. 2.11 Modelo estrutural do GO indicando a presença dos grupos funcionais (DREYER, 2010).	42

FIG. 2.12 Densidade em função da pressão para prensa isostática e unidirecional (adaptado de NADKARNI, 1998).....	46
FIG. 2.13 Curvas de sinterização para pós de cobre compactados em diferentes pressões (a) até a temperatura de 871°C (b) e em temperaturas superiores a 871°C (adaptado de NADKARNI, 1998).....	47
FIG. 2.14 Contração linear de pós de cobre compactados a partir da fração de peneira -75 +44 μm (adaptado de NADKARNI, 1998).....	48
FIG. 2.15 Densidade do pó de cobre eletrolítico compactado (adaptado de NADKARNI, 1998).....	49
FIG. 2.16 Diagrama de equilíbrio de fases C-Cu (adaptado de ISHIDA e NISHIZAWA, 1992).	50
FIG. 2.17 (a) Curvas tensão- deformação dos compósitos Cu/rGO (b) efeito da adição de diversos reforços em matriz de cobre (adaptado de HWANG et al., 2013).	51
FIG. 2.18 (a) Curvas tensão-deformação dos compósitos Cu/PG (b) limite de elasticidade e alongamento à fratura e (c) módulo de elasticidade e dureza dos compósitos Cu/PG em função do teor de grafeno (adaptado de CHEN, F. et al., 2016).	54
FIG. 2.19 (a) Preparação da amostra para o teste de difusividade térmica (b) difusividade térmica e densidade relativa em função do teor de grafeno e (c) condutividade elétrica dos compósitos Cu/PG (adaptado de CHEN, F. et al., 2016).	55
FIG. 2.20 Propriedades mecânicas dos compósitos com diferentes teores de grafeno. (a) Limite de resistência à ruptura e alongamento (b) Dureza Vickers (adaptado de GAO et al., 2016).....	57
FIG. 2.21 Condutividade térmica de compósitos cobre-grafeno com diferentes teores de grafeno (adaptado de GAO et al., 2016).	58

FIG. 3.1 Esfoliação em fase líquida por rota química, pelo método de Hummers modificado (adaptado de DIMIEV e TOUR, 2014).....	62
FIG. 3.2 Fluxograma das etapas de produção e caracterização do GO.....	63
FIG. 3.3 Dispersões de GO conforme o tempo de oxidação.	65
FIG. 3.4 Fluxograma das etapas de produção e caracterização do rGO/PSS.	66
FIG. 3.5 (a) Dispersão de rGO/PSS obtida e (b) representação esquemática de uma folha de GO decorado por moléculas de PSS (adaptado de PARK, 2014).	67
FIG. 3.6 (a) Dispersão de GO antes da adição de cobre (b) Cu-0,4%GO onde é possível verificar a completa decantação da mistura e (c) mistura de Cu-0,4%rGO/PSS, na qual somente o cobre decantou.	69
FIG. 3.7 Pó de cobre puro e Cu-0,4%GO seco a 60°C, respectivamente.	70
FIG. 3.8 Aspecto dos pós de Cu puro, Cu-0,4%GO seco a 60°C, Cu-0,1%GO e Cu-0,3%GO secos a vácuo, da esquerda para direita.	70
FIG. 3.9 Fluxograma com as etapas das misturas utilizadas para fabricação dos compósitos.	71
FIG. 3.10 Misturas de Cu com (a) 0,2%, (b) 0,4% e (c) 0,6% de GO após 5 minutos de decantação.....	72
FIG. 3.11 Mistura de Cu-1,0%GO aglomerada.....	72
FIG. 3.12 Aspecto do pó de cobre puro em relação aos pós de compósitos com 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 e 1,0% de GO, da esquerda para direita.	73
FIG. 3.13 Matrizes circulares com (a) 8, (b) 12 e (c) 20 mm de diâmetro.	73
FIG. 3.14 Amostras que (a) trincaram e (b) fraturaram durante a compactação uniaxial a frio.	75

FIG. 3.15 Fluxograma de produção dos grupos de compósitos utilizados durante os testes.....	76
FIG. 3.16 CPs com (a) 0,1%GO e (b) 0,3%GO, compactados em matriz de 8 mm e (c) 0,3%GO compactadas em matriz de 20 mm.....	77
FIG. 3.17 Etapas de fabricação dos compósitos Cu-TrGO.....	78
FIG. 3.18 Compósitos conforme a concentração de TrGO, produzidos em matriz circular de (a) 12 mm e (b) 20 mm de diâmetro.....	79
FIG. 3.19 Caracterizações realizadas no grafite como recebido e dispersões de GO e rGO/PSS.	80
FIG. 3.20 Caracterizações referentes ao cobre como recebido, pós de compósitos, e corpos de provas dos compósitos, durante os testes preliminares e caracterização final.....	80
FIG. 3.21 Representação dos campos magnéticos do teste de correntes parasitas em uma peça metálica (adaptado de MARTÍN et al., 2011).....	86
FIG. 3.22 Efeito do cruzamento das regiões não deformadas e da razão L/D na curva tensão-deformação (adaptado de GARCIA et al., 2012).....	88
FIG. 4.1 Distribuição do tamanho de partículas do pó de cobre.....	90
FIG. 4.2 Tamanho de partículas e morfologia do pó de cobre por análise de MEV (a) com ampliação de 1000x e (d) ampliação de 8000x.	91
FIG. 4.3 Tamanho dos flocos do grafite Graflake. Imagem com aumento de 60x....	92
FIG. 4.4 Difratoograma do pó de cobre.....	93
FIG. 4.5 Difratoograma do grafite Graflake 99550.....	93
FIG. 4.6 Espectros Raman do (a) GO e do (b) rGO/PSS de acordo com o tempo de oxidação.	94

FIG. 4.7 Espectro de ampla varredura para as amostras de (a) GO e (b) rGO/PSS conforme o tempo de oxidação.	96
FIG. 4.8 Difratomogramas do (a) GO e do (b) rGO/PSS em função do tempo de oxidação.	97
FIG. 4.9 Imagens de MEV das amostras de GO e rGO/PSS com aumento de 1000x (a) GO, (b) rGO/PSS d com 4,5 horas de oxidação.	99
FIG. 4.10 Imagens de MEV das amostras de GO e rGO/PSS com aumento de 1000x, (a) GO-1 dia, (b) rGO/PSS -1 dia, (c) GO-3 dias, (d) rGO/PSS-3 dias, (e) GO-7 dias e (f) rGO/PSS-7 dias de oxidação.	100
FIG. 4.11 Imagens de MEV das amostras de GO e rGO/PSS com aumento de 1000x, (a) GO- 10 dias, (b) rGO/PSS -10 dias de oxidação.....	101
FIG. 4.12 Difrátograma do pó de compósito contendo 0,4% de GO, seco a 60°C.	102
FIG. 4.13 Morfologia dos pós de compósitos com (a) 0,4% e (b) 0,6% de GO, que foram secos a 60°C.	103
FIG. 4.14 Morfologia da mistura entre cobre e rGO/PSS.	103
FIG. 4.15 Pós utilizados durante os testes, com composição de (a) Cu-0,1%GO, (b) Cu-0,3%GO, (c) Cu/PSS-0,1%GO e (d) Cu/PSS-0,3%GO, com ampliação de 5000x.....	104
FIG. 4.16 Composição qualitativa dos pós contendo (a) Cu-0,1%GO, (b) Cu-0,3%GO, (c) Cu/PSS-0,1%GO e (d) Cu/PSS-0,3%GO.....	105
FIG. 4.17 Pó de (a) cobre puro e dos compósitos com composição de (b) Cu-0,2%GO, (c) Cu/PSS-0,4%GO e (d) Cu/PSS-0,6%GO, com ampliação de 5000x.	106
FIG. 4.18 Pós compósitos com composição de (a) Cu-0,8%GO e (b) Cu/PSS-1,0%GO, com ampliação de 5000x.....	107
FIG. 4.19 Densidade relativa (%) das amostras preliminares a verde e sinterizadas em função da concentração de TrGO (%).	110

FIG. 4.20 Densidade relativa (%) dos compósitos a verde e sinterizadas em função da concentração de TrGO (%).....	110
FIG. 4.21 Resultados de condutividade elétrica normalizados.....	112
FIG. 4.22 Curvas tensão x deformação durante os testes preliminares.....	114
FIG. 4.23 Resistência à compressão ao nível de 40% de deformação durante os testes preliminares.....	115
FIG. 4.24 Curvas tensão x deformação do cobre puro e compósitos.....	116
FIG. 4.25 Amostras após o ensaio de compressão de acordo com o teor de TrGO.	117
FIG. 4.26 Resistência à Compressão aos níveis de 40 e 60% de deformação dos compósitos.....	118
FIG. 4.27 Correlação entre resistência mecânica e condutividade elétrica do cobre puro e compósitos.....	121
FIG. 4.28 Gráfico de superfície relacionando condutividade, resistência e concentração de TrGO.....	122
FIG. 4.29 Difratogramas das amostras de Cu puro e compósitos de acordo com a concentração de TrGO.....	123
FIG. 4.30 Aspecto da superficial das amostras de (a) Cu puro, (b) Cu-0,2%TrGO, com aumentos de 1000 e 5000x e (c) Cu-0,4%TrGO, (d) Cu-0,6%TrGO, (e) Cu- 0,8%TrGO e (f) Cu-1,0%TrGO com aumentos de 1000 e 10000x.	124
FIG. 4.31 Superfície de fratura das amostras contendo (a) 0,8% e (b) 1,0% de TrGO.	125
FIG. 4.32 Superfície de fratura referente a composição Cu-0,8%TrGO com aumento de (a) 1000x e (b,c) 25000x.....	126

FIG. 4.33 Superfície de fratura referente a composição Cu-1,0%TrGO com aumentos de (a) 1000x e (b) 25000x. 126

FIG. 4.34 Raman da superfície de fratura dos compósitos contendo 0,8 e 1,0% de TrGO. 127

LISTA DE TABELAS

TAB. 2.1 Condutividade elétrica IACS (%) de alguns metais e ligas.	28
TAB. 2.2 Propriedades elétricas e mecânicas do Cu puro e compósitos Cu/PG e Cu/rGO.	52
TAB. 3.1 Composição química do pó de cobre	60
TAB. 3.2 Distribuição granulométrica do pó de cobre.	61
TAB. 3.3 Reagentes utilizados durante a produção de GO e rGO.	61
TAB. 3.4 Relação entre o tempo de oxidação e quantidades envolvidas.	64
TAB. 3.5 Parâmetros de metalurgia do pó utilizados durante os testes preliminares.	76
TAB. 3.6 Parâmetros de metalurgia do pó utilizados para fabricação dos CPs.	78
TAB. 3.7 Densidades teóricas obtidas durante os testes preliminares.	85
TAB. 3.8 Densidade teórica dos compósitos.	85
TAB. 4.1 Relação de intensidade entre as bandas D e G do GO e rGO/PSS.	95
TAB. 4.2 Percentuais de elementos conforme a área sob os picos.	96
TAB. 4.3 Proporção C/O do GO e rGO/PSS.	97
TAB. 4.4 Valores de 2θ para o plano de difração (002) do GO e rGO/PSS.	98
TAB. 4.5 Valores de densidade e densidade relativa dos CPs a verde.	108
TAB. 4.6 Valores de densidade e densidade relativa dos CPs sinterizados.	109
TAB. 4.7 Valores de Resistência à compressão de acordo com as condições testadas.	115
TAB. 4.8 Valores de Resistência à Compressão dos compósitos.	118

LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS

ABREVIATURAS

AA	Ácido ascórbico
CENANO	Centro de Caracterização em Nanotecnologia para Materiais e Catálise
CFC	Cúbica de Face Centrada
CNT	Nano tubos de carbono (<i>carbon nanotubes</i>)
CP	Corpo de prova
CPs	Corpos de prova
CTAB	Cetiltrimetilamonio
CVD	<i>Chemical vapor deposition</i>
DR	Densidade relativa
DRX	Difração de raios X
EDA	Etilenodiamina
GO	Óxido de grafeno (<i>graphene oxide</i>)
Gr	Grafeno
LabSurf	Laboratório de Superfícies e Nanoestruturas
LATEP	Laboratório de Tecnologia de Pós
LEM	Laboratório de Ensaio Mecânicos
LME	Laboratório de Microscopia Eletrônica
LNDC	Laboratório de Ensaio Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem
LSD	<i>least significant difference</i>
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
PG	Grafeno puro (<i>pristine graphene</i>)
PSS	Poli (4-estireno sulfonato de sódio)
PVA	Álcool polivinílico
RCA	<i>Radio Corporation of America</i>
rGO	Óxido de grafeno reduzido (<i>reduced graphene oxide</i>)
rpm	Rotações por minuto
SPS	Sinterização por plasma (<i>spark plasma sintering</i>)

TrGO	Óxido de grafeno termicamente reduzido (<i>Thermally reduced graphene oxide</i>)
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

SÍMBOLOS

σ	Condutividade elétrica
Ω	Ohm
S	Siemens (S/m – siemens por metro)
T	Tesla
t	Tonelada
ρ	Resistividade
ρ_t	Resistividade térmica
ρ_{imp}	Resistividade por impurezas
ρ_{def}	Resistividade por defeitos
ρ_{res}	Resistividade residual
%at	Porcentagem atômica
%p	Porcentagem em peso
%vol	Porcentagem em volume
H ₂	Gás de hidrogênio
$\alpha_{vertical}$	Difusividade térmica na direção paralela
$\alpha_{horizontal}$	Difusividade térmica na direção perpendicular
0D	Zero dimensional
1D	Unidimensional
2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
#	Mesh
s	Segundos
min	Minuto(s)
h	Hora(s)
d	Dia(s)
λ	Comprimento de onda
I _D	Intensidade da banda D

I_G	Intensidade da banda G
$\rho_{amostra}$	Densidade da amostra
$\rho_{teórica}$	Densidade teórica
m	Massa
V	Volume
R^2	Coefficiente de determinação

LISTA DE SÍGLAS

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
PUC-Rio	Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro
IACS	<i>International Annealed Copper Standard</i>
ICDD	<i>International Centre for Diffraction Data</i>
IME	Instituto Militar de Engenharia
INT	Instituto Nacional de Tecnologia
IPqM	Instituto de Pesquisas da Marinha
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro

RESUMO

Para a fabricação de materiais utilizados em aplicações de grande potencial elétrico, como por exemplo fios para bobinas utilizadas em núcleos de magnetos de alta potência, é necessário a combinação simultânea de altos valores de condutividade elétrica e elevada resistência mecânica. Atualmente, para esta finalidade, vem sendo desenvolvidas ligas de cobre reforçadas por cromo, nióbio, titânio e também por deformação. Porém, essas propriedades são dificilmente combinadas de maneira otimizada, devido aos mecanismos de endurecimento criarem obstáculos à transmissão da corrente elétrica. Em função disso, este trabalho propõe uma alternativa a essas ligas tradicionais, reforçando o cobre com adição de grafeno. No presente trabalho foi investigada a influência do teor de óxido de grafeno reduzido introduzido em uma matriz de cobre, em relação às propriedades de condutividade elétrica e resistência mecânica. Foram produzidas dispersões aquosas de óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO), a partir das quais foi avaliada a influência do tempo de oxidação em suas propriedades, e determinado que a dispersão de GO com 7 dias de oxidação seria a mais indicada para fabricação dos compósitos. Neste trabalho existem dois contextos de óxido de grafeno reduzido, sendo um deles o rGO, que é produto de um processo de redução química das dispersões de GO e o outro resultado de um processo térmico de sinterização dos compósitos, sendo denominado óxido de grafeno termicamente reduzido (TrGO). Com o intuito de promover uma melhor adesão entre matriz e reforço, foi desenvolvida uma rota de mistura entre o pó de cobre e o óxido de grafeno, a partir da qual foram obtidos os pós de compósitos. A consolidação dos pós foi realizada pelo processo de metalurgia do pó, por compactação uniaxial a frio e sinterização em alto vácuo. Os resultados obtidos mostraram que pequenas adições de grafeno (até 0,4%p) podem contribuir para o aumento da resistência mecânica, afetando minimamente a condutividade elétrica. Entretanto, maiores adições do reforço em questão (0,6 a 1,0%p), podem prejudicar significativamente as propriedades.

ABSTRACT

In order to produce materials used in applications of great electrical potential, such as wires for coils used in high power magnets, it is necessary the simultaneous combination of high values of electrical conductivity and high tensile strength. Nowadays, for this purpose, copper alloys reinforced by chromium, niobium, titanium and also by deformation have been developed. However, these properties are hardly optimally combined due to the hardening mechanisms create obstacles to the transmission of electric current. As a result, this work proposes an alternative, reinforcing the copper with addition of graphene. In the present work the influence of reduced graphene oxide content, introduced in a copper matrix, was investigated in relation to the properties of electrical conductivity and mechanical resistance. Aqueous dispersions of graphene oxide and reduced graphene oxide were produced, from which the influence of the oxidation time on their properties was evaluated, and was determined that the GO dispersion with 7 days of oxidation would be the most suitable for the manufacture of the composites. In this work, there are two contexts of reduced graphene oxide, one of them is denominated rGO, being the product of a chemical process to reduce GO dispersions and the other is a result of a thermal process of sintering of the composites, being called thermally reduced graphene oxide (TrGO). In order to promote a better adhesion between matrix and reinforcement, a mixing route was developed between copper powder and graphene, from which the composite powders were obtained. The powders consolidation was performed by the powder metallurgy process, by cold uniaxial compaction and sintering under high vacuum. The results showed that small additions of graphene (up to 0.4% wt) may contribute to the increase of mechanical resistance, affecting minimally the electrical conductivity. However, larger additions of the reinforcement in question (0.6 to 1.0% wt) may significantly impair the properties.

1 INTRODUÇÃO

Dentre os metais comuns, o cobre (Cu) é utilizado como referência tanto em relação à condutividade elétrica, quanto à condutividade térmica. Essas e outras propriedades como ductilidade, resistência à corrosão e à fadiga o faz ideal para diversas finalidades. É largamente utilizado para fabricação de fios e cabos condutores, assim como para contatos e outras funcionalidades que requerem a passagem de corrente elétrica (NADKARNI, 1998; KONEČNÁ e FINTOVÁ, 2012).

A excepcional condutividade elétrica do cobre o faz ideal para o uso em materiais de alto desempenho, porém sua utilização é restrita em virtude da baixa resistência mecânica. A produção de materiais para bobinas de magnetos de alta potência é um exemplo que exige a combinação simultânea de excelentes valores destas duas propriedades. A elevada condutividade elétrica é necessária para evitar o superaquecimento das bobinas de magneto, provocado pelo efeito *Joule* durante a passagem de altas correntes elétricas. A alta resistência mecânica, por sua vez, é importante para que as bobinas que formam o núcleo do magneto resistam às elevadas tensões tangenciais originadas pela força de *Lorentz* resultante do campo magnético (CORRÊA, 2004).

O desenvolvimento de materiais que possuam essas características é ainda um desafio, uma vez que ao promover o aumento da resistência mecânica a condutividade elétrica é rapidamente deteriorada. Com avanço da ciência e tecnologia, a busca pelo desenvolvimento de materiais de alto desempenho cresce cada vez mais. Pesquisas nessa área vêm sendo desenvolvidas há décadas, destacando-se, dentre as ligas de cobre já estudadas, ligas como Cu-Nb (BOTCHAROVA et al., 2006; LEI et al., 2013). Apesar de apresentarem uma ótima combinação entre as suas propriedades mecânicas e elétricas, o alto custo de desenvolvimento, assim como dificuldade associada ao processo de fabricação, aparecem como desvantagens destes materiais (LEI et al., 2013).

Materiais que atendam a esses requisitos e ao mesmo tempo possam ser obtidos mais facilmente ainda se fazem necessários. A descoberta da variação bidimensional do carbono por Novoselov et al. (2004), denominada grafeno, culminou na premiação do Nobel de Física em 2010, por se tratar de um material com propriedades excepcionais. Dentre as demais propriedades que o grafeno possui, quando se trata

da sua forma mais pura, estão os maiores valores de condutividade elétrica e resistência mecânica já encontrados, mostrando-se um potencial reforço para fabricação de compósitos com matriz de cobre. São inúmeras as técnicas de produção de grafeno, a partir das quais são obtidas variações com diferentes estruturas e propriedades (GEIM e NOVOSELOV, 2007). Uma das técnicas de menor custo associado e que resulta em maiores quantidades do produto final, é a esfoliação por rota química. Esta técnica permite a produção de dispersões aquosas de óxido de grafeno (*graphene oxide* - GO), que pode ser quimicamente reduzido, restaurando a forma original do grafeno, sendo denominado como óxido de grafeno reduzido (*reduced graphene oxide* - rGO) (HUMMERS e OFFEMAN, 1958; ROURKE et al., 2011).

Estudos que envolvem a utilização do grafeno como reforço em matrizes de cobre são, ainda, muito escassos. Em 2013, Hwang et al. aumentaram o limite de resistência e limite de escoamento do cobre, por meio da adição de 2,5% em volume de rGO, na matriz. Jiang et al. (2016) produziram compósitos com adição de 0,3%, também de rGO, obtendo um ganho real de limite de escoamento, apesar da redução de condutividade elétrica gerada. Em outro estudo, realizado por Chen, F. et al. (2016), foram fabricados compósitos com matriz de cobre, reforçados com grafeno puro, obtendo resultados otimizados de módulo de elasticidade e dureza, e pequena perda de condutividade elétrica e térmica, em relação ao cobre puro.

Um ponto discutido nos trabalhos citados é a importância de uma boa adesão entre as partículas, e em virtude disso, a mistura entre cobre e grafeno passa a ser um desafio. Diante do contexto abordado, este trabalho pretende avaliar rotas que promovam uma boa adesão entre a matriz e o reforço e a influência da fração em massa de grafeno, nas formas de GO e rGO, em relação às propriedades elétricas e mecânicas que estes compósitos irão apresentar.

A técnica de metalurgia do pó é bem estabelecida e utilizada há décadas (ABREU, 2009); porém, dentre os trabalhos citados, a fabricação dos compósitos foi realizada por meio da consolidação de pós, utilizando o processo de sinterização por plasma (*spark plasma sintering* - SPS) ou prensagem a quente. Sendo assim, o processo adotado para a fabricação dos compósitos deste trabalho, isto é, a metalurgia do pó convencional, o diferencia desses trabalhos.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Principal

O principal objetivo do trabalho é avaliar a influência do teor de grafeno em uma matriz de cobre, quanto às suas propriedades elétricas e mecânicas. Para isso foram fabricados compósitos a partir da mistura de pó de cobre e dispersões aquosas de GO e rGO, nos quais a concentração do reforço utilizado foi variada.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Produzir dispersões de GO e rGO com diferentes tempos de oxidação.
- Comparar características das dispersões produzidas e verificar a mais adequada para ser utilizada na fabricação dos compósitos.
- Desenvolver uma rota de mistura entre as dispersões de grafeno e o pó de cobre que promova melhor adesão interfacial entre cobre e grafeno.
- Fabricar compósitos de cobre reforçados com diferentes quantidades de grafeno, pelo processo de metalurgia do pó.
- Avaliar as propriedades dos compósitos fabricados em relação ao cobre puro e verificar a correlação entre condutividade elétrica e resistência mecânica dos materiais produzidos em função do teor de grafeno.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Uma das principais características dos materiais é a habilidade, ou mesmo sua falta, de conduzir corrente elétrica. Em geral, os materiais podem ser classificados a partir desta propriedade como isolantes, semicondutores e metais (HUMMEL, 2011).

A grande variedade de materiais existentes faz com que a faixa de condutividade elétrica, σ , em temperatura ambiente, varie mais de 25 ordens de magnitude de um material para o outro, como mostrado na FIG. 2.1 (HUMMEL, 2011). Ainda, se for considerada a condutividade de materiais supercondutores, medida a baixas temperaturas, a variação pode superar 40 ordens de magnitude.

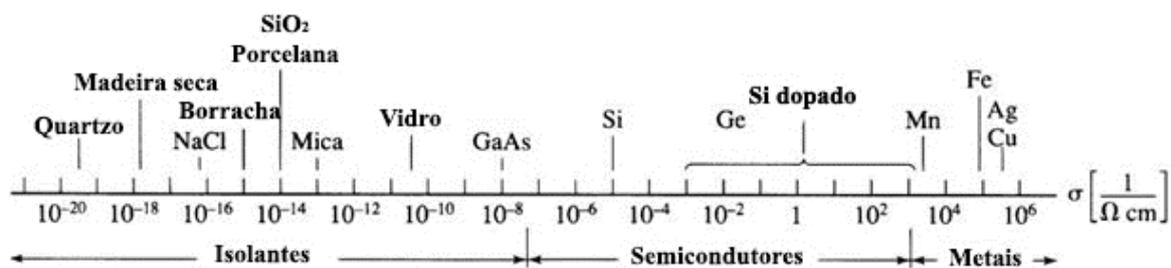


FIG. 2.1 Condutividade elétrica à temperatura ambiente de vários materiais (adaptado de HUMMEL, 2011).

O cobre e suas ligas representam um dos maiores grupos de metais comerciais e são amplamente utilizados devido às suas excelentes propriedades de condutividade térmica associada à resistência à corrosão, e principalmente por sua excepcional condutividade elétrica, que o faz se destacar dentre os demais metais (KLAR e BERRY, 1990).

Dentre os metais conhecidos, somente a prata supera a condutividade elétrica do cobre; porém, em razão de questões comerciais, sua utilização em escala industrial é inviável. Em virtude disto, a condutividade elétrica do cobre puro é utilizada como valor base para avaliação da condutividade dos demais metais e ligas (KONEČNÁ e FINTOVÁ, 2012). O padrão de condutividade elétrica do cobre é conhecido como IACS (*International Annealed Copper Standard*) o qual estabelece que um fio de cobre recozido com 99,9% de pureza, cuja resistividade a 20°C seja de $0,01724 \Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$ (que equivale a uma condutividade de $58 \times 10^6 \text{ S/m}$), representa uma condutividade elétrica de 100% IACS (BLUE SEA, 2017). Os valores de condutividade dos demais

metais e suas ligas são estabelecidos tomando-se como referência o valor do cobre recozido, como mostrado na TAB. 2.1.

TAB. 2.1 Condutividade elétrica IACS (%) de alguns metais e ligas.

Material	Condutividade elétrica IACS (%)
Prata	105
Cobre	100
Ouro	70
Alumínio	61
Níquel	22
Zinco	27
Latão	28
Ferro	17
Titânio	15
Bronze Fosforoso	15
Chumbo	7
Níquel Alumínio Bronze	7
Aço	3 a 15

Adaptado de BLUE SEA, 2017.

Além de suas excelentes propriedades elétricas, outra característica que o cobre possui é a sua ductilidade, propriedade muito desejada para diversas aplicações como a fabricação de cabos e fios, pois proporciona uma melhor trabalhabilidade (KLAR e BERRY, 1990). No entanto, esta propriedade restringe sua aplicação para finalidades que exigem a combinação de elevada condutividade elétrica e resistência mecânica, como, por exemplo, a fabricação de fios para bobinas de magnetos de alta potência.

2.1 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA X RESISTÊNCIA MECÂNICA

A utilização do cobre puro em áreas de grande potencial elétrico é restrita em virtude da sua baixa resistência mecânica. O desenvolvimento de magnetos com altos campos magnéticos, correspondente a 100 T ou valores superiores, é limitado pelas propriedades físicas dos materiais condutores. Os materiais utilizados para fabricação destes magnetos devem possuir simultaneamente resistência mecânica superior a 1 GPa e elevada condutividade elétrica, superior a 70% IACS (CORRÊA, 2004).

No decorrer da operação de altos campos magnéticos, forças mecânicas são exercidas no magneto, e parte da energia elétrica é convertida em calor pelo efeito *Joule*. Assim, a alta resistência mecânica é necessária para que as bobinas que formam o núcleo do magneto resistam às elevadas tensões tangenciais (*hoop stress*) em consequência da força de Lorentz, resultante do campo magnético. Forças excedentes, além dos limites do material e do projeto do magneto podem levá-lo à falha. A elevada condutividade elétrica, por sua vez, é importante para evitar um superaquecimento provocado por conta do efeito *Joule* em consequência da passagem de altas correntes elétricas através das bobinas do magneto (CORRÊA, 2004).

Existem diversos mecanismos que promovem o aumento da resistência mecânica dos metais, os quais resumem-se em aumentar drasticamente a densidade de discordâncias ou dificultar o seu movimento (KITTEL, 1976; PADILHA, 2000). Isso pode ser obtido através de mecanismos de endurecimento como encruamento ou endurecimento por deformação, solução sólida, precipitação, dispersão, refino de grão, etc. (PADILHA, 2000).

A resistividade elétrica, ρ , descrita pela EQ. 2.1, é denominada como o inverso da condutividade (σ). De maneira geral, os mecanismos que aumentam a resistência mecânica levam ao aumento da resistividade elétrica.

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad \text{EQ. 2.1}$$

Hummel (2011) mostra que segundo a regra empírica de Matthiessen, a resistividade elétrica surge com a contribuição de fatores distintos, como demonstrado pela EQ. 2.2.

$$\rho = \rho_t + \rho_{imp} + \rho_{def} = \rho_t + \rho_{res} \quad \text{EQ. 2.2}$$

A resistividade induzida termicamente, ρ_t , origina-se da energia térmica que causa vibração dos átomos na rede em relação a suas posições de equilíbrio. A somatória da resistividade originada por impurezas, ρ_{imp} , e por defeitos, ρ_{def} , dá origem à resistividade residual, ρ_{res} , que está relacionada a imperfeições na rede como

discordâncias, átomos de impurezas, vacâncias, contornos de grãos e demais obstáculos, introduzidos para promover a restrição ao movimento das discordâncias. Ao ser aplicada uma diferença de potencial, estes obstáculos se comportam como centros espalhadores para o fluxo de elétrons (HUMMEL, 2011; PADILHA, 2000).

A demanda pelo desenvolvimento de materiais nesta área busca encontrar mecanismos mais efetivos que promovam o endurecimento e resultem numa perda mínima na condutividade elétrica.

2.1.1 Encruamento

O encruamento se trata do endurecimento por trabalho a frio, sendo considerado um dos mais importantes mecanismos de aumento de resistência mecânica. À medida que é realizada deformação plástica a frio, o material torna-se mais resistente e uma tensão ainda maior é necessária para deformação adicional (DIETER, 1988).

O aumento da resistência mecânica em materiais cristalinos ocorre porque estes materiais são deformados plasticamente pelo movimento das discordâncias. Estas se multiplicam e interagem diretamente entre si e com outras imperfeições da rede cristalina, ou mesmo indiretamente, com campos de tensões internos de várias imperfeições e obstáculos. Esse incremento da densidade de discordâncias e suas interações levam a uma redução na mobilidade média, acompanhada pela necessidade da aplicação de maiores tensões para que as discordâncias possam continuar se movimentando (MEYERS e CHAWLA, 1982).

Como citado anteriormente, o aumento da resistividade elétrica advém de diversos fatores, entre eles a interação dos elétrons com defeitos (ρ_{def}). As discordâncias nada mais são que defeitos de linha presentes na rede cristalina, e contribuem para o aumento da resistividade elétrica.

Segundo Corrêa (2004), a resistividade de comprimento de uma linha de discordância foi estimada em 1967 por Basinski e Saimoto como sendo de aproximadamente $10^{-25} \Omega \cdot m^3$. Logo, para alcançar a metade da resistividade do cobre puro à temperatura ambiente ($1,7 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$) seria necessário uma densidade de discordâncias de $10^{17} m^{-2}$. Portanto, o efeito sobre a resistividade dos defeitos na rede cristalina é relativamente menor, quando comparado à resistividade térmica e pelo efeito de impurezas.

2.1.2 Endurecimento por Solução Sólida

A introdução de átomos de soluto (elementos de liga) em uma rede cristalina de átomos solventes produz um material mais resistente do que o metal puro, e o aumento da resistência obtido é denominado endurecimento por solução sólida (MEYERS e CHAWLA, 1982). O incremento da resistência mecânica ocorre porque a movimentação das discordâncias, que são as principais responsáveis pela deformação, é restringida pelas heterogeneidades introduzidas na matriz.

O grau de endurecimento depende amplamente da diferença entre o tamanho de átomo do soluto e solvente, sendo divididos em dois tipos de solução sólida: substitucional e intersticial. Quando os átomos do soluto ocupam parte da rede cristalina do solvente, é chamada de solução sólida substitucional. Se os átomos de soluto forem muito menores que os átomos de solvente, eles ocuparão as posições intersticiais na rede cristalina do solvente formando uma solução sólida intersticial (DIETER, 1988).

De acordo com Hummel (2011) a resistividade das ligas aumenta à medida que a quantidade de soluto é aumentada por vários fatores. Em primeiro lugar, átomos de diferentes tamanhos causam variações no parâmetro de rede, e como consequência, provocam o espalhamento de elétrons. Outro ponto considerado é que átomos com diferentes valências introduzem uma diferença de carga local, o que também aumenta a probabilidade de espalhamento.

Os átomos de soluto são, geralmente, distribuídos aleatoriamente no solvente. Então o número de centros onde o espalhamento incoerente ocorre aumenta proporcionalmente com o número de átomos substitucionais. Entretanto, se os átomos de soluto estiverem periodicamente arranjados na matriz, de forma que a ocupação destes átomos aconteça de forma sucessiva nos sítios da rede, as ondas elétricas são espalhadas de forma coerente. Isso faz com que o livre caminho médio dos elétrons aumente e conseqüentemente reduz a resistividade, como mostrado na FIG. 2.2 (HUMMEL, 2011).

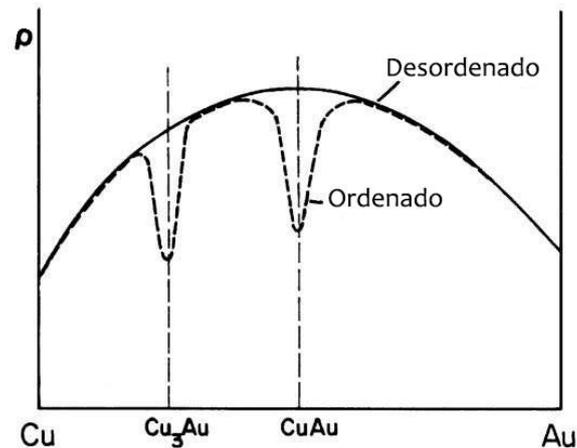


FIG. 2.2 Representação esquemática da resistividade de ligas de cobre-ouro ordenadas e desordenadas (adaptado de HUMEEL, 2011).

2.1.3 Endurecimento por Precipitação ou Dispersão

O aumento da resistência mecânica de um material por dispersão ocorre devido a uma segunda fase finamente dispersa na matriz. A segunda fase utilizada como reforço possui uma solubilidade muito baixa na matriz, mesmo a elevadas temperaturas (DIETER, 1988; MEYERS e CHAWLA, 1982). O endurecimento por precipitação, também conhecido como envelhecimento, trata-se de um mecanismo semelhante ao endurecimento por dispersão, porém é necessário que a segunda fase seja solúvel em temperaturas elevadas e que esta solubilidade seja diminuída à medida que a temperatura é reduzida.

Quando o endurecimento ocorre por precipitação, a rede cristalina da matriz possui uma certa correspondência com o a do precipitado. Já por dispersão, geralmente não existe qualquer correspondência entre a matriz e as partículas de segunda fase (DIETER, 1988).

Segundo Meyers e Chawla (1982) e Dieter (1988) o endurecimento por meio destes mecanismos ocorre em razão da interação das discordâncias com os precipitados e a fase dispersa que funcionam como uma barreira ao movimento das discordâncias. O grau de endurecimento e a maneira em que irá ocorrer a interação entre as discordâncias e a segunda fase dependerá da resistência e distribuição das partículas na matriz dúctil, que por sua vez está relacionada a diversos fatores, como, por exemplo, dimensão, distância média entre partículas e fração volumétrica.

Ao se movimentarem pelos planos de deslizamento, as discordâncias podem transpor as barreiras de duas maneiras distintas: cortando as partículas FIG. 2.3 (a), ou contornando-as FIG. 2.3 (b).

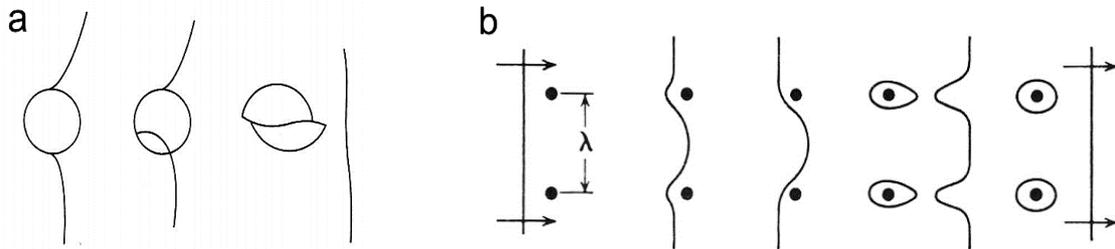


FIG. 2.3 (a) Discordância cortando uma partícula (b) discordância contornando uma partícula (adaptado de DIETER, 1988).

Uma grande vantagem do endurecimento por dispersão é a possibilidade de produzir uma infinidade de sistemas de endurecimento por meio da mistura de pós metálicos finamente divididos, reforçados com partículas de segunda fase, como óxidos, carbonetos, nitretos, boretos, etc., e consolidá-los pelas técnicas de metalurgia do pó (DIETER, 1988).

Em relação a condutividade elétrica, as partículas de segunda fase presente na matriz irão se comportar como centros espalhadores de elétrons, fazendo com que a resistividade aumente. No entanto, se comparado aos demais mecanismos de endurecimento, esta perda não é significativa. Isto pode ser explicado em função da comparação do espaçamento entre fases com o livre caminho médio percorrido por um elétron (CORRÊA, 2004).

O livre caminho médio de um elétron não é facilmente calculado, mas estima-se que para o cobre, em temperatura ambiente, esta distância é da ordem de 40 nm. Logo o espaçamento entre as partículas de segunda fase é, normalmente, muito maior que o livre caminho médio dos elétrons, o que torna o espalhamento em função da presença destas partículas desprezível (CORRÊA, 2004).

2.2 LIGAS DE COBRE COM ALTA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA E RESISTÊNCIA MECÂNICA

Diante do desafio de produzir materiais que combinem elevada condutividade elétrica e resistência mecânica, muitas ligas de cobre comerciais têm sido

desenvolvidas em busca de atender aos pré-requisitos para as aplicações que exigem alto potencial. Algumas destas ligas estão relacionadas na FIG. 2.4. A imagem mostra a relação da condutividade elétrica e o limite de escoamento do cobre puro em relação a algumas ligas de cobre (KUHN et al., 2012).

Dentre a relação de ligas observadas, existem algumas que podem ser consideradas mais promissoras para aplicação de alto potencial, tais como Cu-Nb, Cu-Ag e ligas tipo Corson, que são ligas a base de Cu-Ni-Si (KUHN et al., 2012).

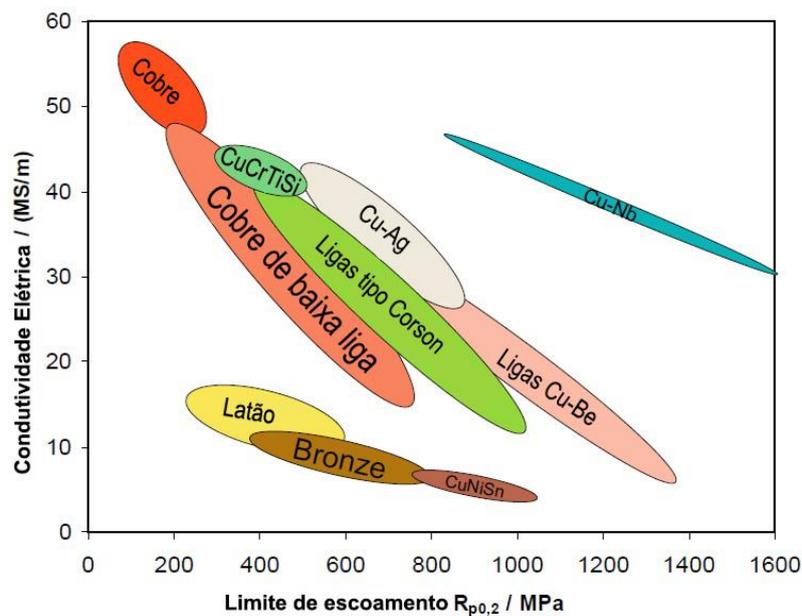


FIG. 2.4 Condutividade elétrica x limite de escoamento do cobre e suas ligas (adaptado de KUHN et al., 2012).

Outra possibilidade de combinação satisfatória de resistência e condutividade é a fabricação de compósitos condutores no qual o cobre puro é combinado com um reforço adequado, que pode ser tanto um macrocompósito, quanto um micro ou nanocompósito. No primeiro caso, o reforço é distribuído numa escala relativamente grande e suas propriedades podem ser descritas pela regra das misturas. Já para o segundo caso, o reforço apresenta-se em filamentos finos e as propriedades podem exceder as calculadas pela regra das misturas (CORRÊA, 2004). Na categoria de microcompósitos estão inclusas ligas que formam uma estrutura bifásica pelo mecanismo de precipitação, uma vez que será obtida uma matriz de cobre reforçada por partículas de precipitados.

2.2.1 Ligas Cu-Nb

Algumas ligas de cobre como Cu-Ni-Sn, Cu-Ti e Cu-Ni-Si podem alcançar resistência mecânica maior que 1000 MPa, através de mecanismos de endurecimento por precipitação. Entretanto, a condutividade elétrica obtida por estes sistemas é tipicamente menor que 20% IACS (LEI et al., 2013). As promissoras ligas Cu-Nb estudadas nos últimos anos e indicam que, para resultados de resistência mecânica que ultrapassam 1000 MPa, a condutividade elétrica obtida supera 50% IACS (LEI et al., 2013).

Pode ser observado na FIG. 2.5 o diagrama de equilíbrio Cu-Nb. A solubilidade destes elementos é praticamente desprezível (CHAKRABARTI e LAUGHLIN, 1982). Isto faz com que o mecanismo de endurecimento mais adequado seja o de precipitação ou formação de um microcompósito.

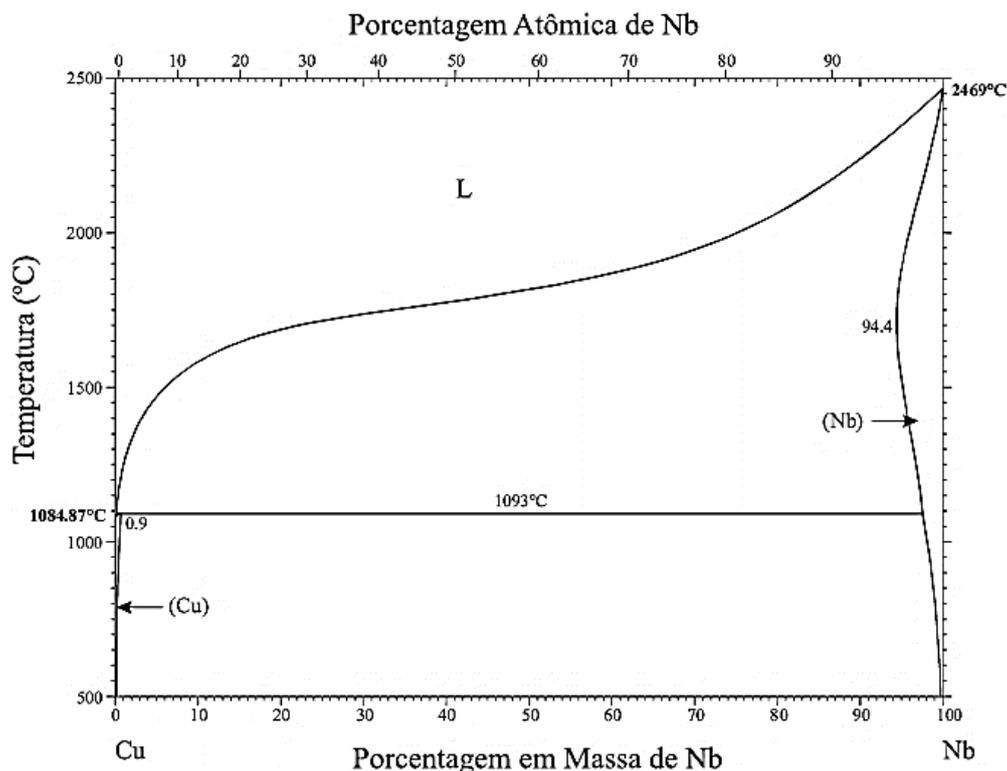


FIG. 2.5 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Cu-Nb (adaptado de OKAMOTO, 2012).

Ligas Cu-Nb podem ser fabricadas por diferentes métodos, sendo os principais, fusão seguida por trefilação a frio e metalurgia do pó. O primeiro necessita de elevadas

temperaturas devido ao alto ponto de fusão do nióbio. Durante o resfriamento o nióbio precipita inicialmente, e com a continuidade do resfriamento a matriz de cobre é solidificada (CORRÊA, 2004). De acordo com Roberge e Fihey (1977), devido à grande tendência de segregação de fase do nióbio, o resfriamento rápido é decisivo para obtenção de uma microestrutura homogênea. Já o processo de metalurgia do pó consiste na mistura de Cu e Nb bem compactados e introduzidos em tarugos de Cu, que são, em seguida, selados sob vácuo. A fabricação de fios a partir dos tarugos é realizada por processos convencionais, como forjamento rotativo, extrusão e trefilação (POURRAHIMI et al., 1992).

Apesar das propriedades superiores de resistência mecânica e condutividade elétrica que a liga proporciona, geralmente, os processos de fabricação não são triviais, o que dificulta o seu uso comercial.

2.2.2 Ligas Cu-Ag

As ligas cobre-prata formam um sistema binário com solubilidade máxima na temperatura eutética, 779°C, sendo 14,1%at. de Cu em Ag e 4,9%at. de Ag em Cu, como mostrado na FIG. 2.6. A temperatura ambiente os limites de solubilidade decrescem para valores muito baixos para ambos elementos.

Segundo Sakai et al. (1992), através de tratamentos térmicos de soluções sólidas supersaturadas, o cobre ou a prata precipitam, formando microcompósitos. Assim, as propriedades das ligas Cu-Ag podem ser otimizadas por meio tratamentos térmicos adequados.

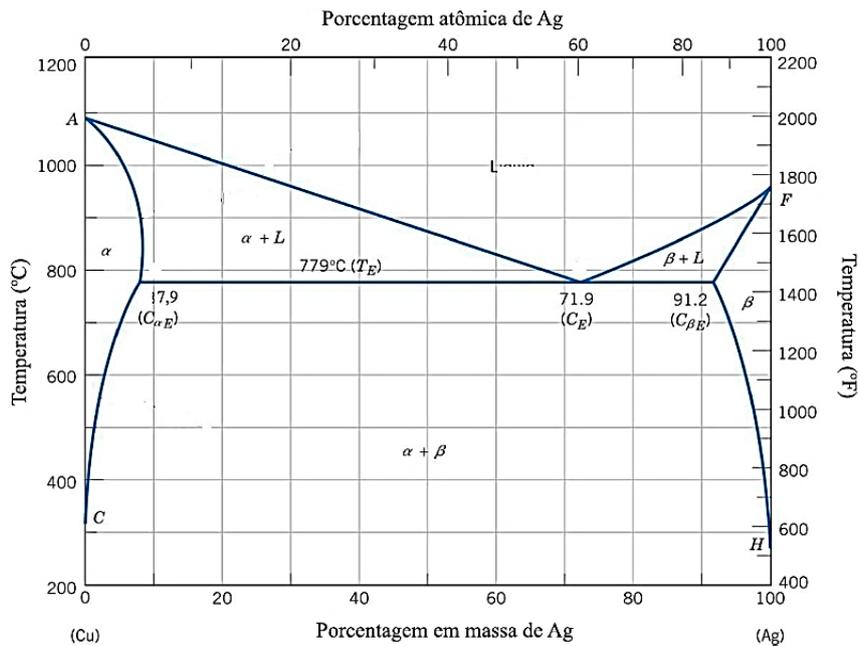


FIG. 2.6 Diagrama de fases do sistema Cu-Ag (adaptado de CHEGG STUDY, 2017).

As ligas cobre-prata são extremamente dúcteis e fáceis de processar. Em um trabalho realizado em 1992, Sakai et al. alcançaram a resistência à tração de 1000 MPa combinada à condutividade elétrica de 80% IACS, em temperatura ambiente. Tais propriedades foram obtidas a partir de uma liga Cu-Ag composta por 16%at. de Ag, após 99% de redução de área, aplicando tratamentos térmicos intermediários.

A utilização comercial desta liga é muito restrita, assim como para ligas Cu-Nb. Porém, o principal agravante é o elevado custo da prata associado a dificuldade do processo de fabricação de ligas com altos teores de prata.

2.2.3 Ligas Cu-Be e Tipo Corson

Segundo relatos de Lei et al. (2017) e Gholami et al. (2017), as ligas Cu-Be foram utilizadas nas últimas décadas como um bom material condutor elástico, devido a sua elevada resistência, que varia entre 1 a 1,2 GPa, e razoável condutividade elétrica de aproximadamente 22% IACS. No universo das ligas existentes, estão dentre as que apresentam maior resistência mecânica, possibilitando uma ampla variedade de aplicações.

A recente descoberta a respeito da toxicidade do elemento berílio à saúde humana durante o processo de fabricação trouxe visibilidade às ligas Cu-Ni-Si (tipo Corson) como uma alternativa ao Cu-Be (LEI et al., 2017 e GHOLAMI et al., 2017).

A primeira geração das ligas tipo Corson foi produzida com foco para materiais empregados em conectores como CuNi_2Si , CuNi_2SiMg e CuNi_3Si contendo frações volumétricas de precipitado variando entre 2 a 3%. As variações das composições químicas das ligas Corson objetivam aumentar a fração volumétrica de partículas de precipitados, assim como melhorar sua estabilidade térmica (KUNH et al., 2012).

Ligas Corson com baixas concentrações de Ni e Si oferecem alta resistência (800 MPa) e condutividade elétrica de aproximadamente 45% IACS. Porém, as ligas com maiores adições destes elementos podem exibir melhores resultados de resistência, alcançando cerca de 1200 MPa e condutividade elétrica maior que 25% IACS, o que é suficiente para determinadas aplicações, como por exemplo, molas condutoras (LEI et al., 2017 e GHOLAMI et al., 2017). A alta resistência dessas ligas é atribuída à significativa quantidade de precipitados de escala nanométrica que são acumulados durante o tratamento de solubilização seguido por envelhecimento (GHOLAMI et al., 2017).

2.3 GRAFENO: PRODUÇÃO E PROPRIEDADES

Grafeno é o nome dado a uma monocamada plana de átomos de carbono densamente compactados em uma rede bidimensional (2D) e hexagonal (GEIM e NOVOSELOV, 2007). É uma variação das diversas formas existentes do carbono e serve de base para outros alótropos como fulerenos (0D), nanotubos de carbono (1D) e até mesmo o grafite (3D), como representado na FIG. 2.7.

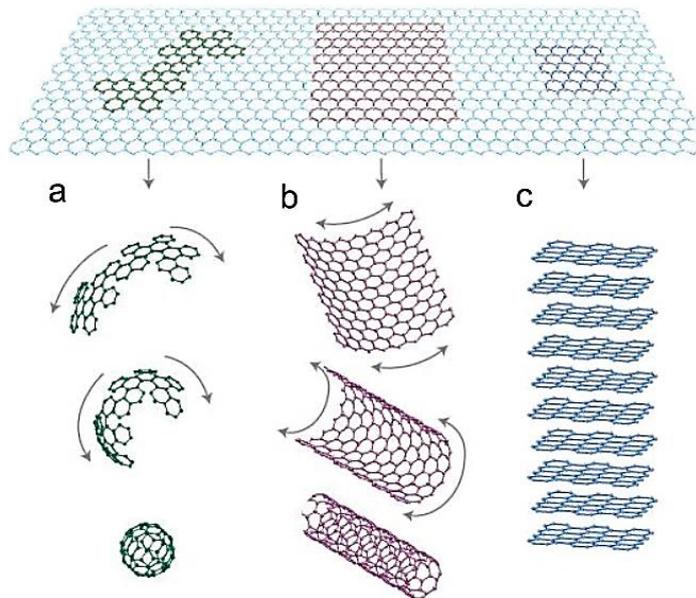


FIG. 2.7 Alótropos do carbono partindo da estrutura 2D do grafeno: (a) fulereno; (b) nanotubo de carbono; (c) grafite (adaptado de GEIM e NOVOSELOV, 2007).

Segundo Geim e Novoselov (2007), a estrutura eletrônica evolui rapidamente com o número de camadas, sendo o limite para a estrutura 3D do grafite, aproximadamente 10 camadas. Assim o grafeno pode ser dividido em três diferentes tipos. Na sua forma mais pura (*pristine graphene* – PG) é formado por uma única camada de carbono (*single layer*). Conforme há o aumento da quantidade de camadas de carbono, pode ser distinguido como bicamada (*bi-layer*) ou multicamadas (*few layers*).

Existem vários meios de obtenção do grafeno e diferenças na estrutura, e as propriedades e quantidade de camadas estão intimamente relacionadas ao método escolhido para sua fabricação (GEIM e NOVOSELOV, 2007). Dentre os métodos mais utilizados, resumidos na FIG. 2.8, podem ser citados esfoliação mecânica, deposição por fase química a vapor (*chemical vapor deposition* - CVD), síntese a partir de SiC, epitaxia por feixe molecular etc. (NOVOSELOV et al., 2012; BONACCORSO et al., 2012; WHITENER JR e SHEEHAN, 2014). Cada técnica resulta em propriedades diferentes e adequadas para aplicações específicas e muitas delas envolvem um custo elevado, o que torna sua aplicação impraticável.

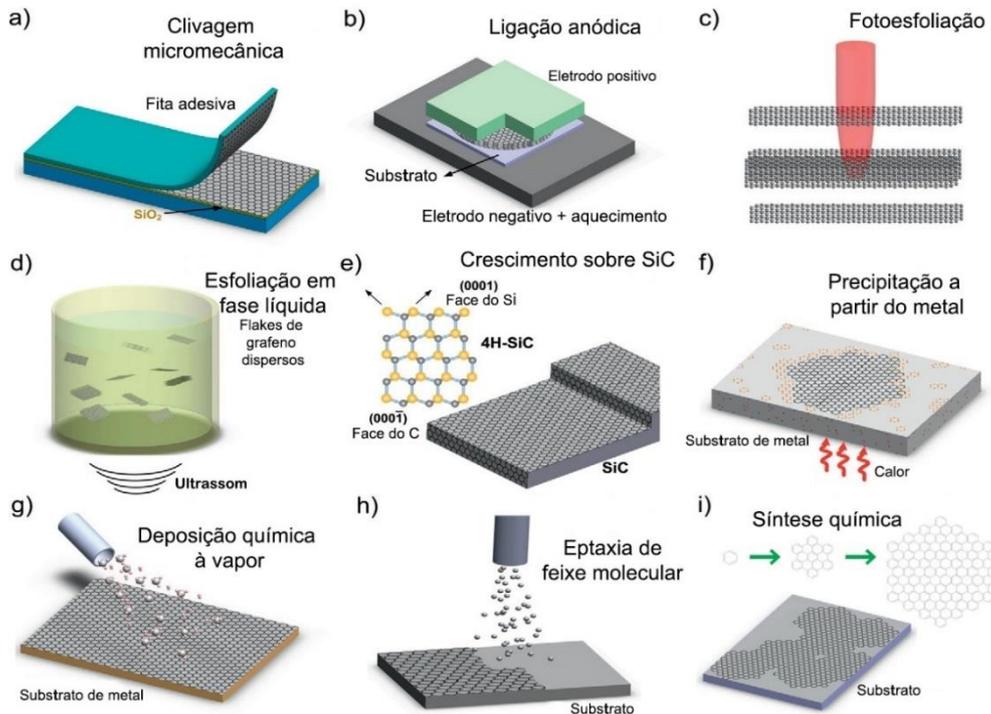


FIG. 2.8 Principais técnicas de produ o de grafeno (adaptado de BONACCORSO et al., 2012).

Estão representados na FIG. 2.9 alguns métodos de produ o em massa de grafeno, dos quais, o de menor custo associado se trata da esfolia o em fase líquida e resulta em dispersões de grafeno.

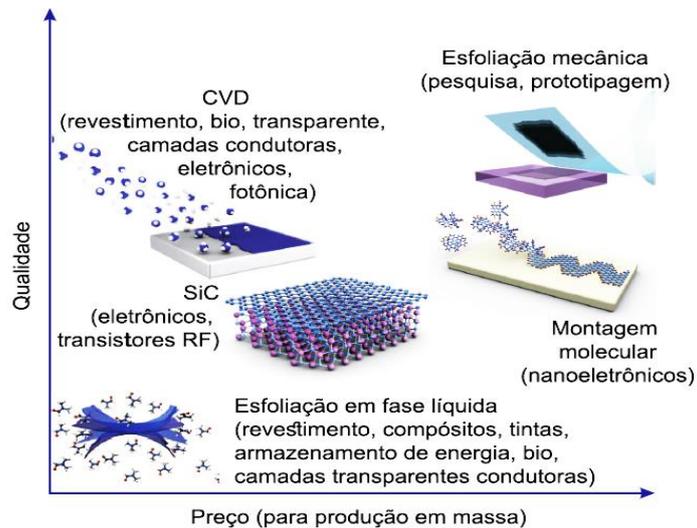


FIG. 2.9 Rela o entre preço e qualidade de métodos de produ o em massa do grafeno (adaptado de NOVOSELOV et al., 2012).

A esfoliação em fase líquida utiliza o grafite como matéria-prima e pode ser realizada com auxílio de ultrassom, agitação com alta taxa de cisalhamento ou por meio de rota química. Os dois primeiros são baseados na exposição do grafite a um solvente que promove uma tensão superficial favorecendo o aumento da área total e com a ajuda de ultrassom ou agitação cisalhante o grafite se divide em plaquetas (NOVOSELOV et al., 2012; PATON et al., 2014).

O óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido são formas de obtenção do grafeno pela técnica de esfoliação em fase líquida por rota química, seguida por um tratamento de redução (FIG. 2.10).

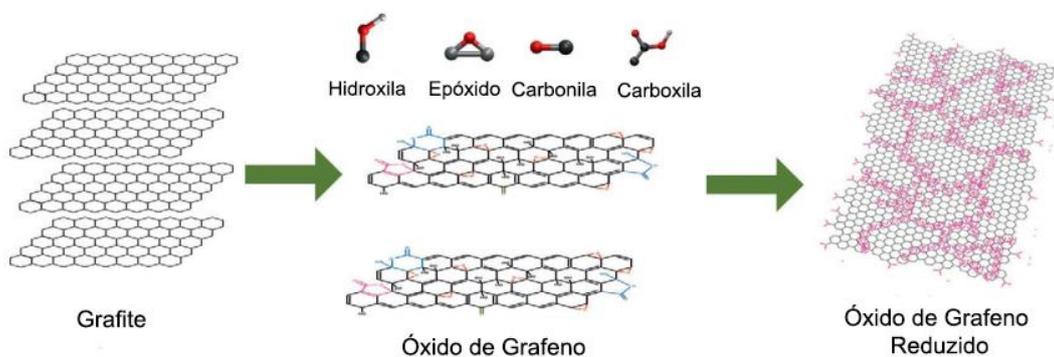


FIG. 2.10 Rota de síntese do GO e redução (adaptado de BONACCORSO et al. 2012).

Esta técnica foi introduzida por Hummers e Offeman em 1958 para preparação do óxido grafítico (*graphitic oxide*), e modificada ao longo dos anos. Segundo Rourke et al. (2011), o grande interesse na utilização do GO decorre da possibilidade de obtenção de grandes quantidades de grafeno, a baixo custo, por um processo relativamente simples. O GO é inclusive um ponto de partida para a funcionalização e criação de tipos modificados de grafeno para uso em, por exemplo, materiais compósitos (ROURKE et al., 2011; EIGLER et al., 2013a).

A relação entre custo e benefício que o grafeno, nas formas de GO e rGO, proporciona, foi a razão pela qual optou-se pela incorporação destes materiais na matriz de cobre para o desenvolvimento do compósito desta pesquisa.

2.3.1 Óxido de Grafeno

O GO tem atraído atenção de pesquisadores desde que foi sintetizado pela primeira vez por Brodie em meados do século 19 (BRODIE, 1855; BRODIE, 1860; JONHSON et al., 2009). O aumento no interesse do GO foi provocado pelo surgimento da pesquisa de materiais relacionados ao grafeno por Novoselov et al. em 2004. Devido a sua habilidade de permanecer esfoliado em água e, posteriormente, ser reduzido de volta a grafeno, o GO tem sido testado com sucesso em inúmeras aplicações como eletrônica, filmes condutores, materiais de eletrodo e compósitos (DIMIEV e TOUR, 2014).

Lerf et al. (1998) propuseram um modelo esquemático para a estrutura do GO onde o plano basal do carbono é decorado com grupos funcionais de epóxidos e hidroxilas. Grupos de carbonilas e carboxilas estão também presentes, a maioria como ácidos carboxílicos ao longo das arestas (FIG. 2.11). Suas propriedades químicas, ópticas e elétricas são fascinantes devido ao esqueleto de grafeno e aos grupos funcionais que compõem sua estrutura (CONTRERAS e BRIONES, 2015).

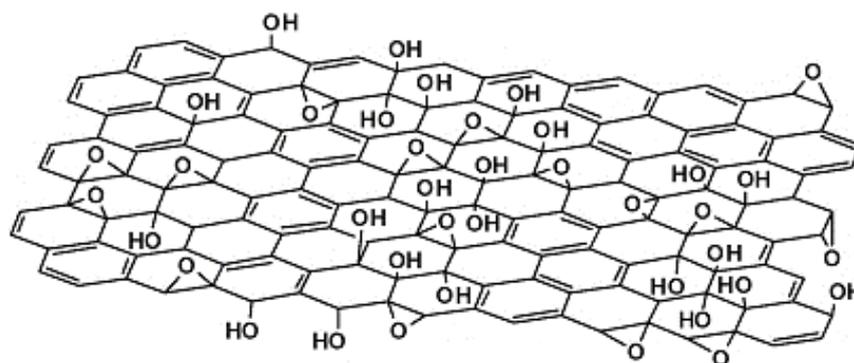


FIG. 2.11 Modelo estrutural do GO indicando a presença dos grupos funcionais (DREYER, 2010).

O método comumente utilizado para a produção de GO foi introduzido por Hummers e Offeman em 1958, e aperfeiçoado ao longo dos anos, sendo hoje conhecido como método de Hummers modificado, o qual possui algumas variações (ROURKE et al., 2011; DIMIEV e TOUR, 2014).

Para realização deste trabalho foi adotado o método de Hummers e Offeman (1958), modificado por Rouke et al. (2011).

2.3.2 Óxido de Grafeno Reduzido

Inúmeros agentes redutores podem ser utilizados, dentre eles podem ser listados dimetil-hidrazina, hidroquinona, pó de alumínio, borohidreto de sódio, compostos contendo enxofre, hexametilenotetramina, polieletrólito, etilenodiamina (EDA), citrato de sódio, monóxido de carbono e norepinefrina, etc. Diversas condições de redução já foram também testadas, como por exemplo, ácido/alcalino, tratamento térmico, lasers, plasmas, micro-ondas, rota eletroquímica, e assim por diante (AGHARKAR et al., 2014).

Apesar das grandes vantagens da rota química, o rGO tende a formar aglomerações irreversíveis, devido às forças de van der Waals entre os planos do grafeno, as quais criam grandes agregados e limitam sua processabilidade (AGHARKAR et al., 2014). De acordo com Swain e Bahadur (2014), isto acontece devido à natureza hidrofóbica do rGO, em oposição ao caráter hidrofílico do GO, que segundo Kim et al. (2010), apresenta grande estabilidade coloidal em água atribuída às arestas hidrofílicas conectadas a um plano basal hidrofóbico. Entretanto, a hidrofobicidade do rGO pode ser eliminada pela funcionalização química do óxido de grafeno utilizando, por exemplo, moléculas orgânicas.

Stankovich et al. (2006) foram os primeiros a produzir dispersões aquosas estáveis de rGO por meio da funcionalização do GO com poli (4-estirenosulfonato de sódio), PSS. Em seu estudo, Stankovich et al. verificaram que as dispersões continham 40% de PSS, porém, não mais que 5,8% por peso de PSS utilizado foi absorvido pelo GO. Os autores relataram que uma grande quantidade de PSS é requerida durante a redução para prevenir a aglomeração das camadas, enquanto que apenas uma pequena fração é necessária para tornar o rGO dispersível, o que indica que a autoassociação entre as camadas é um processo mais favorável que a associação do rGO com o PSS.

Os casos de maior sucesso decorrem da redução química do GO conduzida com o uso da hidrazina como agente redutor. Entretanto, por ser um produto químico altamente tóxico e potencialmente explosivo, a implementação do seu uso em larga escala deve ser evitada (ZHANG et al., 2010; FERNANDEZ-MERINO et al., 2010).

Em 2010, Fernandez-Merino et al. e Zhang et al. propuseram uma técnica de redução do GO que faz uso de ácido ascórbico (AA), também conhecido como

vitamina C, em substituição à hidrazina, com sucesso. Com a finalidade de promover uma estabilidade coloidal da dispersão de GO, Fernandez-Merino et al., (2010) ajustaram o pH para aproximadamente 9 a 10, utilizando uma solução de amônia a 25%.

2.4 METALURGIA DO PÓ

O uso em larga escala da metalurgia do pó teve início no século XIX, com a produção industrial de metais que possuem alto ponto de fusão, como, por exemplo, o tungstênio e o molibdênio (ABREU, 2009). Na atualidade, é um processo consolidado, empregado na fabricação de várias peças metálicas ferrosas e não ferrosas, em sua grande maioria para aplicação na indústria automotiva, mas também de materiais cerâmicos, magnéticos, contatos elétricos, materiais compósitos, entre outros.

Chiaverini (2001) ressaltou que esse processo traz inúmeras vantagens, dentre elas podem ser citadas: possibilidade de produzir e conformar metais impossíveis ou muito difíceis de serem obtidos pelos processos convencionais, como metais refratários, duros e outros; possibilidade de obtenção de características especiais como porosidade controlada; obtenção de materiais pela associação de metais com materiais não metálicos (materiais compósitos); possibilidade de controle rigoroso do produto acabado, etc.

A técnica exhibe também limitações, sendo que uma delas é a quantidade de peças a serem produzidas para que o processo seja competitivo. Outra limitação é em função das dimensões das peças a serem produzidas, o que vem sendo contornado com a aplicação de técnicas como compactação isostática, compactação a quente etc. (CHIAVERINI, 2001).

De acordo com Nadkarni (1998), o uso de materiais à base de cobre na indústria da metalurgia do pó é o terceiro maior, ficando atrás somente do aço e materiais à base de alumínio em termos de volume. Em geral, as propriedades mecânicas e físicas de peças de cobre e ligas de cobre, produzidas por metalurgia do pó e com densidade próxima à teórica, são comparáveis aos materiais à base de cobre fundidos e forjados, com composição similar.

O processo de metalurgia do pó é realizado em três etapas essenciais: mistura dos componentes; compactação, pela aplicação de pressão nos pós no interior das matrizes; e sinterização, a uma temperatura abaixo da temperatura de fusão do metal ou liga metálica sob condições controladas de temperatura, tempo e atmosfera (CHIAVERINI, 2001).

2.4.1 Misturas

A primeira etapa do processo consiste na mistura e homogeneização das matérias primas, previamente peneiradas nas faixas granulométricas desejadas, que irão compor o material sinterizado, que inclui pós metálicos, elementos de liga e lubrificantes (ABREU, 2009). Os materiais são adicionados considerando a porcentagem em peso. Dentre as propriedades importantes a serem consideradas estão densidade aparente, tamanho de partículas, compressibilidade e dureza (KLAR, 1983). De forma geral, quanto mais uniforme as propriedades em geral, principalmente o tamanho de partículas, maior a probabilidade de obtenção de materiais mais uniformes, evitando segregações.

O processo deve ser conduzido de maneira que a mistura obtida seja mais homogênea possível, no entanto, para que isto ocorra é necessário que as propriedades cinéticas de todas as partículas sejam similares. Os mecanismos de mistura podem ser classificados em três grupos de acordo com o critério do mecanismo, sendo eles: difusão, convecção e cisalhamento (ABREU, 2009).

Para que a mistura atenda aos parâmetros desejados, normalmente, um tempo mínimo e máximo de mistura devem ser estabelecidos. O tempo máximo é necessário, principalmente, quando a velocidade do equipamento utilizado é mais elevada, com o objetivo de evitar mudanças no comportamento das partículas (ABREU, 2009).

2.4.2 Compactação

Cobre e ligas de cobre são, geralmente, compactados a frio em moldes fechados, com punções superiores e inferiores, usados para aplicar a pressão desejada, operados por prensas mecânicas ou hidráulicas (SCHWARZKOPF, 1947;

NADKARNI, 1998). Conforme as propriedades requeridas, outras técnicas como compactação por laminação, extrusão e compressão isostática podem ser utilizadas (CHIAVERINI, 2001; EVERHART, 1975).

Durante a compactação a frio, as partículas de pó se interligam mecanicamente. Chiaverini (2001) considerou a compactação como sendo uma etapa dividida em três estágios. No primeiro estágio as partículas são rearranjadas, de modo a eliminar, parcialmente, a formação de vazios. O segundo estágio envolve a deformação plástica das partículas, que irá depender da ductilidade dos pós. Por último as partículas se tornarão frágeis, quebrando e formando fragmentos menores, em função do encruamento dos estágios anteriores.

A compressibilidade do material pode ser definida como capacidade de densificação pela aplicação da pressão e depende de diversos fatores, como a distribuição do tamanho de partícula, dureza inerente do material, lubrificantes, método de compactação, pureza do material, etc. (NADKARNI, 1998; CHIAVERINI, 2001).

Segundo Everhart (1975), diferentes materiais requerem diferentes pressões de compactação. O pó de cobre é relativamente macio quando comparado aos pós de ferro, níquel e molibdênio; logo, alcança maiores valores de densidade a verde a uma dada pressão de compactação (FIG. 2.12). A densidade a verde, que é a densidade do compactado, varia tipicamente entre 80 a 90% da densidade teórica do material.

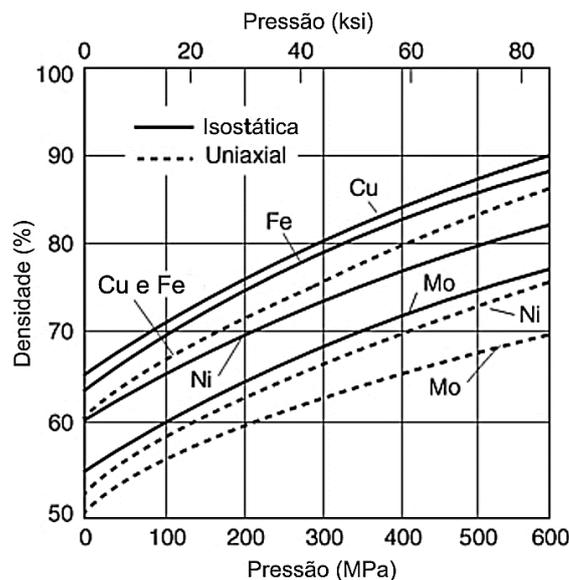


FIG. 2.12 Densidade em função da pressão para prensa isostática e unidirecional (adaptado de NADKARNI, 1998).

A pressão à qual a peça é compactada determina a densidade a verde do compactado e, conseqüentemente, influencia de forma significativa a densificação do sinterizado. É mostrada na FIG. 2.13 a mudança dimensional em relação a temperatura de sinterização para várias pressões de compactação dos pós de cobre. Maiores pressões de compactação resultam em maiores densidades a verde e do sinterizado, porém a contração, ou mudança da densidade a verde para o sinterizado, é menor (NADKARNI, 1998).

A FIG. 2.13 (a) mostra a contração que ocorre para pressões até 100 ksi, para sinterizações até 871°C. A expansão pode também ocorrer quando pós de metais macios, como o cobre, são compactados a altas pressões, como apresentado na FIG. 2.13 (b) para as pressões de 550 e 620 MPa (80 e 90 ksi), com temperaturas de sinterização superiores a 871°C. Este efeito está associado à expansão de gases aprisionados em poros isolados (NADKARNI, 1998).

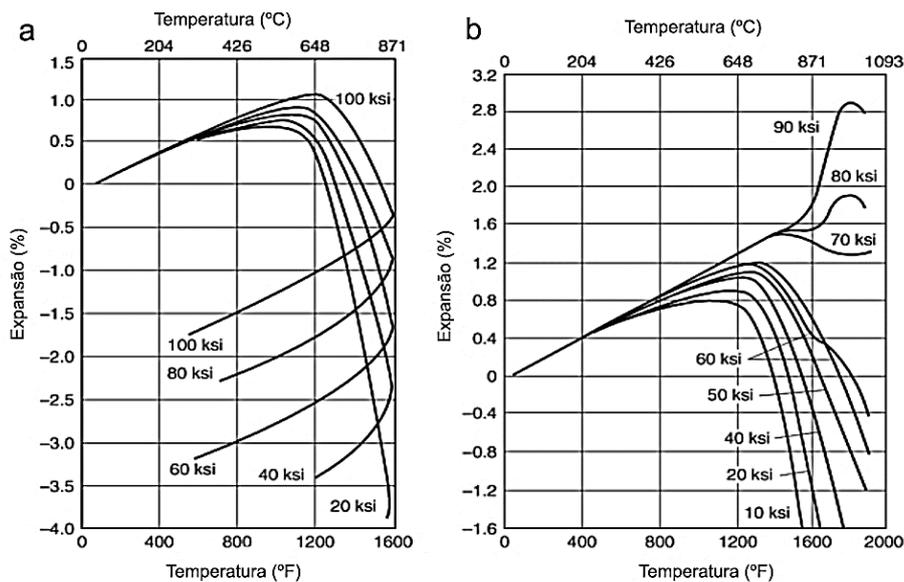


FIG. 2.13 Curvas de sinterização para pós de cobre compactados em diferentes pressões (a) até a temperatura de 871°C (b) e em temperaturas superiores a 871°C (adaptado de NADKARNI, 1998).

2.4.3 Sinterização

As partes compactadas são sinterizadas em elevadas temperaturas, porém abaixo do ponto de fusão do metal ou de um dos metais, sob condições controladas como tempo, temperatura e atmosfera protetora para evitar oxidação. Durante o

processo as partículas de pó são metalurgicamente ligadas, adquirindo características desejadas de densidade, dureza e resistência mecânica (CHIAVERINI, 2001; EVERHART, 1975).

Assim como a compactação, a etapa de sinterização é, geralmente, entendida como um processo de três fases. Inicialmente, a ligação entre as partículas cresce rapidamente, mas as partículas de pó mantêm sua identidade. Durante a segunda fase, quando a maior parte da densificação acontece, os poros se tornam arredondados e ocorre o crescimento de grãos, em seguida as partículas de pó difundem umas nas outras e perdem sua identidade isolada. Na terceira fase, poros isolados encolhem, e a densificação ocorre a uma taxa menor (NADKARNI, 1998).

Ao longo da sinterização do material ocorre a modificação da sua microestrutura, uma vez que o compactado a verde fica submetido a um recozimento, e perde suas características de encruado, adquiridas na etapa a compactação a frio (CHIAVERINI, 2001).

De acordo com Nadkarni (1998), o cobre e suas ligas são geralmente sinterizados a temperaturas muito menores que o ferro e ligas à base de níquel, por exemplo. A contração típica do cobre pode ser observada na FIG. 2.14 de acordo com o tempo e temperatura de sinterização. A taxa de contração é inicialmente alta, e em seguida reduz conforme o tempo de sinterização é aumentado. A temperatura de sinterização exerce maior influência sobre a taxa de contração, se comparada ao tempo de sinterização.

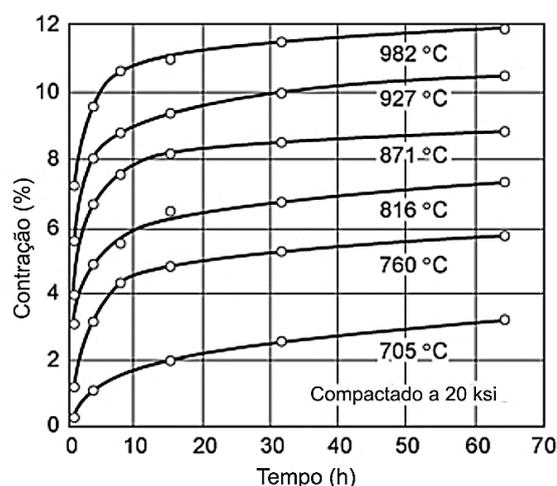


FIG. 2.14 Contração linear de pós de cobre compactados a partir da fração de peneira -75 +44 μm (adaptado de NADKARNI, 1998).

Outro fator que afeta a densificação é o tamanho de partícula do pó de cobre. A FIG. 2.15 mostra a densidade do pó de cobre compactado com 276 MPa de pressão a partir de dois tamanhos de partícula diferentes, sinterizados a 865°C, em função do tempo de sinterização. Para tempos de sinterização maiores que 0,5 h, a densificação partindo do pó mais fino ocorre mais rápida do que para o pó mais grosso. Outro ponto de destaque é que a densidade final é consideravelmente maior para o material compactado a partir do pó fino (NADKARNI, 1998).

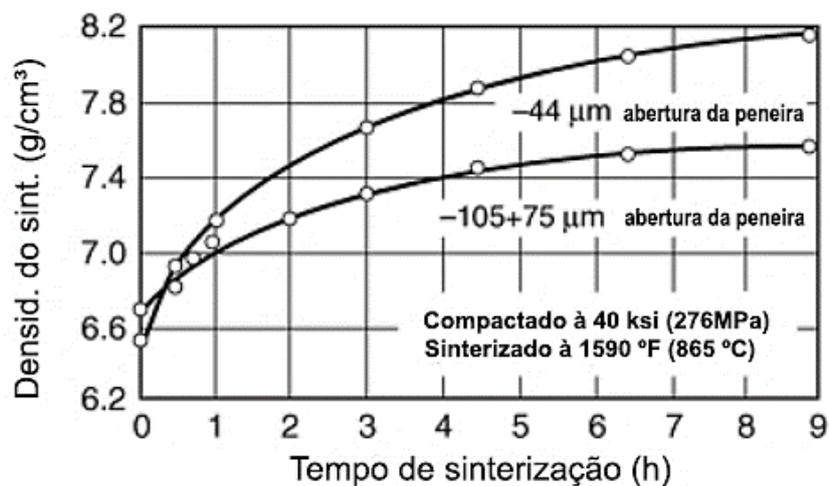


FIG. 2.15 Densidade do pó de cobre eletrolítico compactado (adaptado de NADKARNI, 1998).

2.5 ESTADO DA ARTE

Nas seções anteriores foram abordados diferentes mecanismos de aumento da resistência mecânica e a maneira que estes influenciam na condutividade elétrica dos metais, bem como as ligas que trazem as melhores combinações destas duas propriedades. Foi possível notar que o desenvolvimento de materiais neste âmbito não é um trabalho trivial e que muito esforço tem sido feito para se alcançar esse objetivo.

Dentre os métodos de endurecimento aplicados, a produção de compósitos, partindo de ligas à base de cobre, foi o que demonstrou ser mais eficaz.

A solubilidade entre cobre e carbono é desprezível, como mostrado no diagrama de fases da FIG. 2.16.

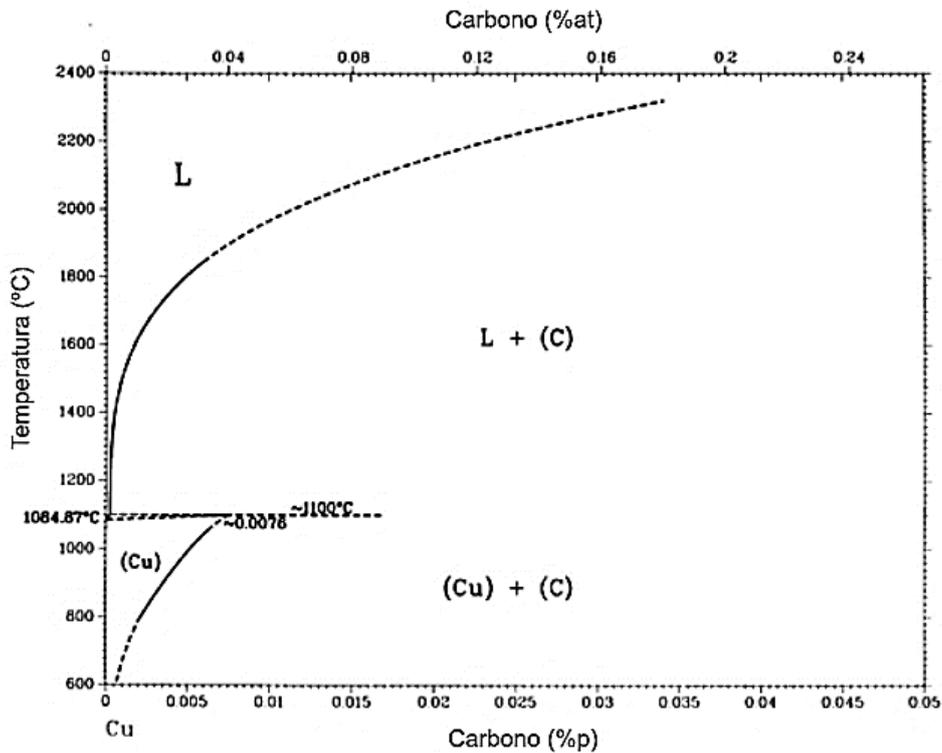


FIG. 2.16 Diagrama de equilíbrio de fases C-Cu (adaptado de ISHIDA e NISHIZAWA, 1992).

Uma alternativa que busca o aumento da resistência de cobre e outros metais, vem sendo estudada nos últimos anos e se trata do desenvolvimento de compósitos de matriz metálica reforçados com grafeno. Ao introduzir este alótropo do carbono em uma matriz de cobre é esperado aumentar a resistência mecânica do cobre, deteriorando minimamente suas propriedades elétricas, uma vez que o grafeno de mais alta qualidade apresenta propriedades superiores, tais como, limite de escoamento de 1 TPa, resistência intrínseca antes da falha de 130 GPa e condutividade elétrica de 106 S/m (DEBELAK e LAFDI, 2007; LEE et al., 2008; NOVOSELOV et al., 2012).

Trabalhos desenvolvidos recentemente por Jiang et al. (2016) e Chen et al. (2016) mostraram potencial de melhoria das propriedades do cobre através da adição de pequenas quantidades de grafeno, em suas variadas formas.

Em 2013, Hwang et al. avaliaram a evolução das propriedades mecânicas de um nanocompósito de cobre reforçado com grafeno. A adesão entre o cobre e o grafeno foi promovida por um processo a nível molecular através da mistura de GO com íons de cobre. A redução para obtenção dos pós de compósito Cu/rGO foi realizada

termicamente em atmosfera de hidrogênio. A consolidação dos corpos de prova ocorreu pelo processo de SPS, o qual minimiza a decomposição do grafeno.

A FIG. 2.17 (a) relaciona as curvas tensão-deformação dos compósitos. A resistência à tração do compósito com 2,5%vol., de aproximadamente 335 MPa, foi cerca de 30% maior que do cobre puro (255 MPa).

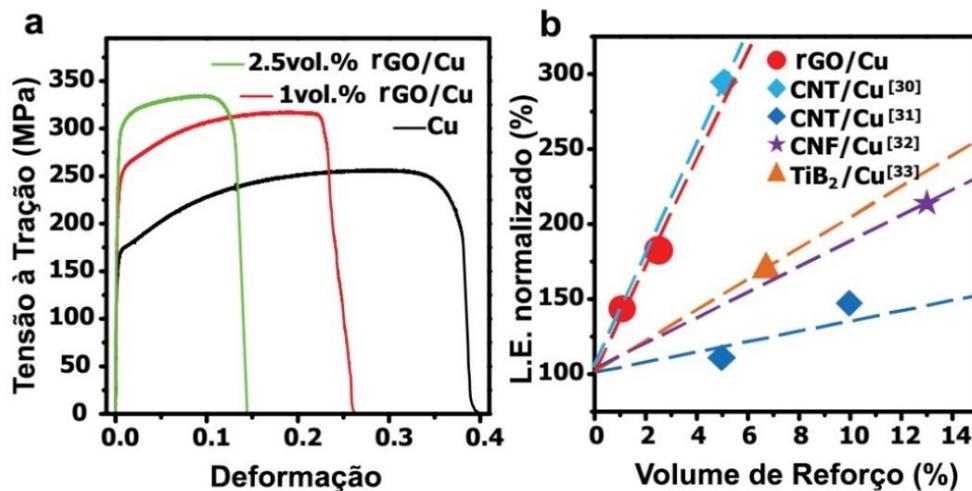


FIG. 2.17 (a) Curvas tensão- deformação dos compósitos Cu/rGO (b) efeito da adição de diversos reforços em matriz de cobre (adaptado de HWANG et al., 2013).

O módulo de elasticidade e o limite de escoamento, aumentaram 30% e 80%, respectivamente. Segundo os autores, a melhoria das propriedades mecânicas pode ser explicada pela alta eficiência em transferência de carga do rGO na matriz de cobre, que por sua vez é promovida pela forte ligação entre grafeno e cobre, mediada pelo oxigênio (HWANG et al., 2013). O efeito normalizado do aumento de resistência do cobre em função do tipo de reforço utilizado é ilustrado na FIG. 2.17 (b). Hwang et al. (2013) explicaram que a eficiência do rGO como reforço é 4 vezes maior que o TiB₂, devido às suas excepcionais propriedades mecânicas, grande área superficial e forte ligação interfacial entre o Cu e o rGO. O efeito promovido pelos nano tubos de carbono (CNT) é similar ao rGO uma vez que ambos possuem estruturas superficiais e químicas semelhantes.

Em sua pesquisa Jiang et al. (2016) produziram compósitos de cobre contendo 0,3%p. de grafeno puro (PG) e rGO, por meio da metalurgia do pó, através do processo de sinterização por plasma (*spark plasma sintering* - SPS), com pressão de 30 MPa e 700°C por 5 min., e compararam suas propriedades com o cobre puro. Para

promover a dispersão do grafeno no compósito e aumentar adesão entre reforço e matriz foi necessário realizar um tratamento do cobre com álcool polivinílico (PVA). O tratamento em questão foi realizado misturando-se 200 ml de uma solução aquosa contendo 3%p. de PVA com 100 g de cobre em pó, e posteriormente lavado com água deionizada para remoção de excesso de PVA.

Por meio de análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), os autores observaram uma boa adesão superficial entre as partículas de cobre e as folhas de PG e rGO. Porém, no compósito Cu/rGO foram verificadas trincas nas folhas de grafeno e no compósito Cu/PG sem o tratamento do cobre com PVA, e foi constatada a aglomeração do grafeno.

Na TAB. 2.2 estão relacionadas as propriedades elétricas e mecânicas obtidas no trabalho de Jiang et al. (2016). Os autores conseguiram obter um incremento de 73% e 90% das propriedades em compressão para os compósitos de Cu/rGO e Cu/PG, respectivamente, quando comparados ao cobre puro. Já no ensaio de tração houve um aumento do limite de escoamento de 64% e 81%, enquanto que a resistência à tração reduziu 11% e 22%, respectivamente, comparados ao cobre puro.

TAB. 2.2 Propriedades elétricas e mecânicas do Cu puro e compósitos Cu/PG e Cu/rGO.

Amostra	Quantidade de grafeno	Condutividade elétrica (% IASC)	Escoamento a 5% de compressão (MPa)	Limite de escoamento (MPa)	Limite de resistência à tração (MPa)
Cobre puro	0,0%p.	99,1	120	95	209
Cu/PG	0,3%p.	84,2	228	172	187
Cu/rGO	0,3%p.	73,4	208	156	163

Adaptado de JIANG et al., 2016.

Jiang et al. (2016) justificaram o aumento da resistência à compressão e do limite de escoamento à tração pela restrição do movimento de discordâncias que o grafeno proporciona. O PG apresentou melhores resultados devido à grande concentração de defeitos do rGO, que se tornam pontos fracos quando submetidos a uma força externa. A redução da resistência à tração dos compósitos foi atribuída ao surgimento de discordâncias nos pontos de defeitos do PG e rGO, que se estenderam ao longo destes defeitos.

A condutividade elétrica foi reduzida em 15% e 26%, respectivamente, para os compósitos de Cu/PG e Cu/rGO, em relação ao cobre puro. Tal comportamento foi justificado pela existência de interface entre o grafeno e as partículas de cobre, o que causa espalhamento dos elétrons durante a transmissão.

Um estudo de Chen, F. et al. (2016) avaliou os efeitos do teor de grafeno nas propriedades de compósitos com matriz de cobre. Os pós dos compósitos foram desenvolvidos pelo processo de mistura a nível molecular, no qual foi utilizado somente grafeno puro (PG). A mistura a nível molecular consistiu na suspensão de grafeno numa solução alcoólica de íons de cobre, redução dos íons de cobre para formar precipitados de Cu_2O /grafeno seguido da redução de Cu_2O em atmosfera de H_2 para obtenção dos pós de compósito. A adição de PG foi variada de 0,2 a 4,0% em volume, e os corpos de prova (CPs) obtidos por SPS, a 700°C por 5 min com a pressão inicial de 40 MPa e chegando a 50 MPa, sob vácuo.

Os resultados relacionados às propriedades mecânicas mostraram que o modo de fratura dos compósitos, com não mais que 0,8%vol. de grafeno, foi fratura dúctil, assim como para o cobre puro, porém com menor alongamento. Quando o teor de grafeno foi aumentado para 2,0%vol. o modo de fratura mudou de dúctil para frágil (FIG. 2.18). Além disso, Chen, F. et al. (2016) constataram um aumento do limite de escoamento e dureza até um valor máximo, referente ao teor de grafeno de 0,6%vol., enquanto que o máximo módulo de elasticidade foi obtido para a composição de 0,8%vol. de grafeno. Os maiores valores de módulo de elasticidade e dureza encontrados foram 147 GPa e 1,75 GPa, que correspondem a um aumento de 65% e 75% respectivamente, quando comparados ao cobre puro.

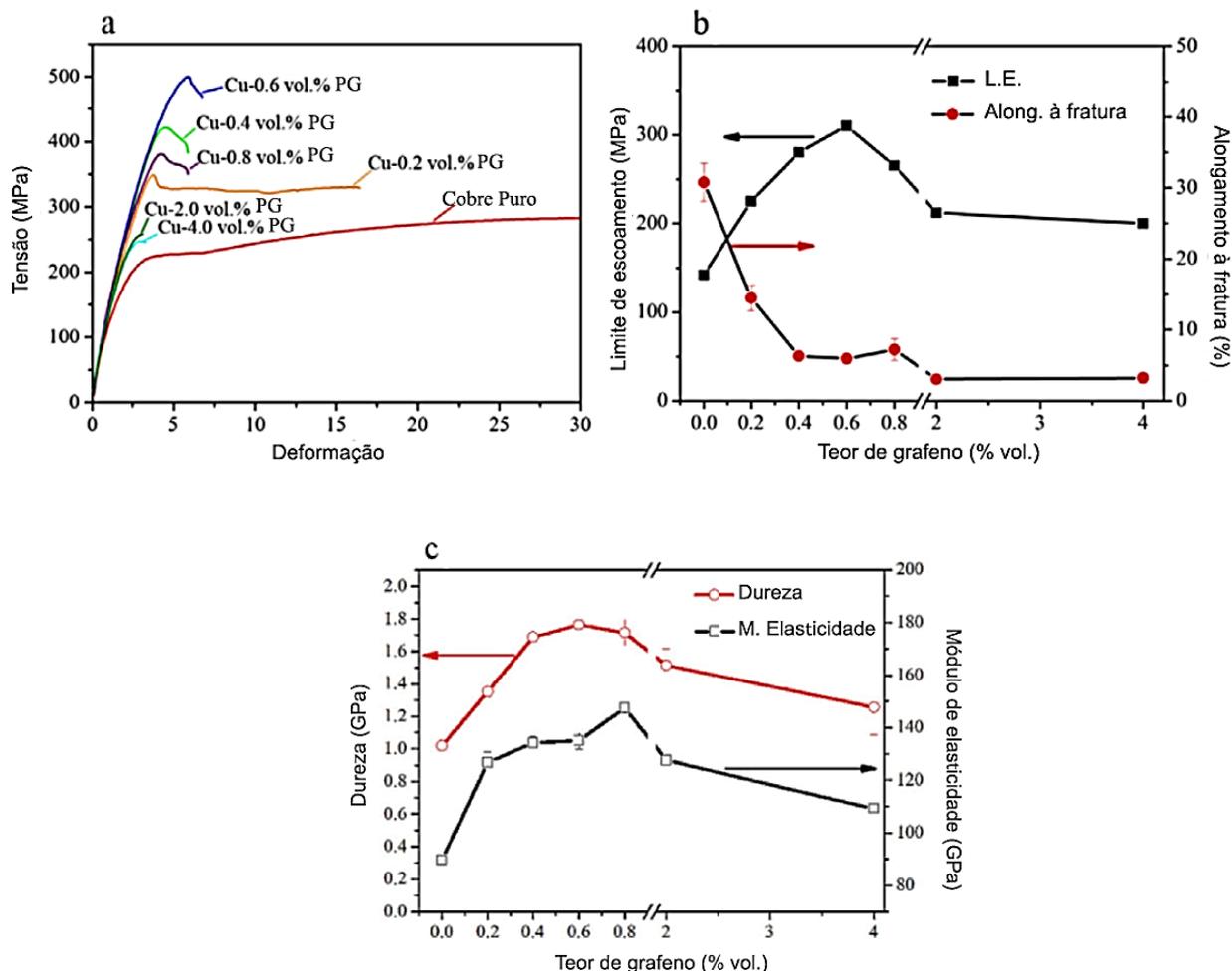


FIG. 2.18 (a) Curvas tensão-deformação dos compósitos Cu/PG (b) limite de elasticidade e alongamento à fratura e (c) módulo de elasticidade e dureza dos compósitos Cu/PG em função do teor de grafeno (adaptado de CHEN, F. et al., 2016).

Foi avaliado também o desempenho térmico e elétrico dos compósitos. Como mostrado na FIG. 2.19 (a), as amostras de difusividade térmica foram testadas tanto na direção paralela (α_{vertical}) quanto na direção perpendicular ($\alpha_{\text{horizontal}}$), em relação à direção da força de compactação. A FIG. 2.19 (b) demonstra que o desempenho térmico do cobre é evidentemente deteriorado pela adição de grafeno. Os valores de α_{vertical} e $\alpha_{\text{horizontal}}$ decrescem significativamente, principalmente quando o teor de grafeno foi superior a 0,8%vol., o que pode ser associado a três mecanismos distintos. Segundo os autores, o primeiro se trata da redução do livre caminho médio para a transferência de calor, devido à diminuição do tamanho de grão da matriz e aumento da densidade de discordâncias. O segundo motivo está relacionado ao aumento da resistência interfacial devido à grande diferença de expansão térmica e a baixa

aderência entre o cobre e o grafeno. A terceira justificativa é a formação de poros durante a sinterização, que servem como barreiras isolantes ao fluxo de calor (CHEN, F. et al., 2016).

Ao comparar a evolução dos valores de α_{vertical} e $\alpha_{\text{horizontal}}$, somente os compósitos com 2,0 e 4,0%vol. de grafeno exibiram diferenças significativas, nos quais $\alpha_{\text{horizontal}}$ foi consideravelmente maior que α_{vertical} . Chen, F. et al. (2016) atribuíram a mudança de comportamento à distribuição do grafeno dentro da matriz de cobre. Com o aumento do teor de grafeno, foi observada uma tendência ao seu alinhamento com a direção perpendicular à força de consolidação do compósito ($\alpha_{\text{horizontal}}$), o que resultou em uma redução mais suave da difusividade. Logo, com a adição de altos teores de grafeno foi desenvolvida um desempenho anisotrópico devido à distribuição do grafeno.

Os resultados de condutividade elétrica, medida pelo método da corrente de Eddy, observados na FIG. 2.19 (c), mostraram que, assim como a difusividade térmica, a condutividade elétrica foi deteriorada à medida que o teor de grafeno aumentou.

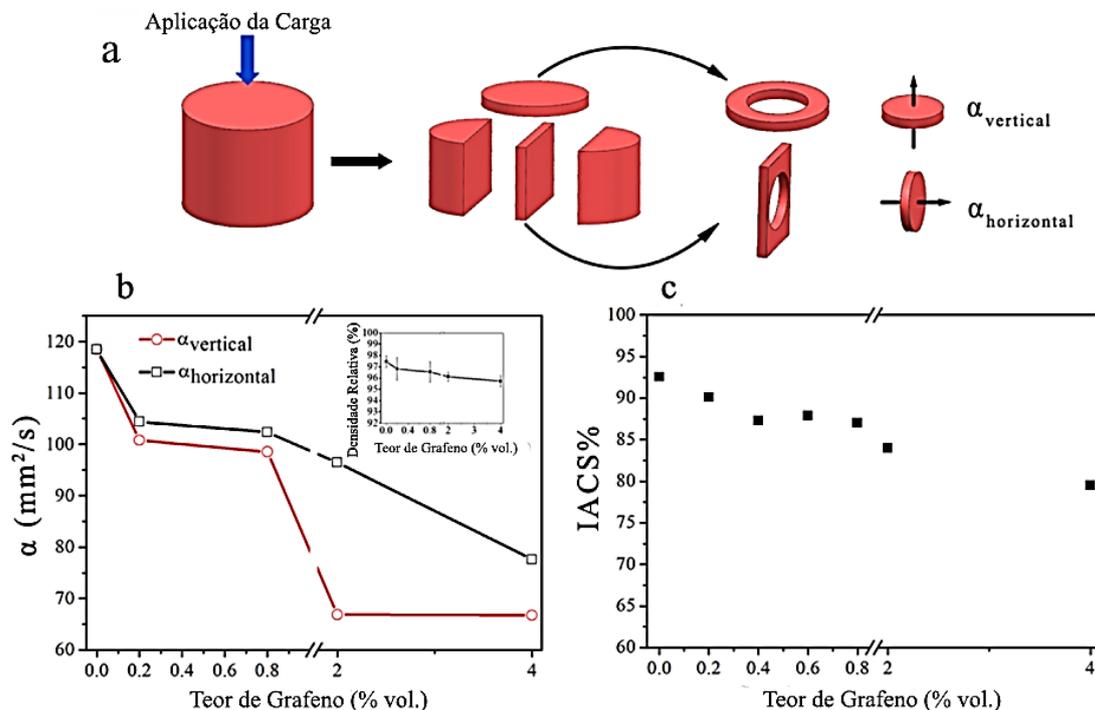


FIG. 2.19 (a) Preparação da amostra para o teste de difusividade térmica (b) difusividade térmica e densidade relativa em função do teor de grafeno e (c) condutividade elétrica dos compósitos Cu/Pg (adaptado de CHEN, F. et al., 2016).

Os pesquisadores justificaram o fenômeno pela diminuição do livre caminho médio dos elétrons resultante do aumento da adição do grafeno. Entretanto, foi ressaltado que mesmo quando o teor de grafeno foi máximo, 4,0%vol., a condutividade elétrica continuou maior que 85% do cobre puro, utilizado como controle (CHEN, F. et al., 2016).

Já em um estudo realizado por Gao et al. (2016), foram avaliadas as propriedades mecânicas e térmicas de um compósito com matriz de cobre, reforçada com grafeno. Foi utilizado o GO, como carga negativa, preparado pelo método de Hummers modificado e adicionado ao pó de cobre revestido com um agente de superfície catiônica com o objetivo de promover uma auto-adesão eletrostática.

A mistura do grafeno com o cobre para a fabricação do compósito foi realizada em três etapas. Primeiro foi realizada uma mistura de GO em pó com água destilada para obtenção de uma dispersão aquosa do óxido de grafeno. Em seguida o pó de cobre foi adicionado a uma solução aquosa de brometo de cetil trimetil amônio (CTAB), para a formação de cobre modificado por CTAB. E, finalmente, o cobre obtido foi misturado à dispersão de GO produzida inicialmente. Após a mistura e filtragem das soluções foram obtidos os pós de compósitos (GAO et al., 2016).

A consolidação dos corpos de prova foi realizada por metalurgia do pó, a 900°C por 1 hora, sob pressão de 25 MPa, em atmosfera de argônio. Foram fabricados compósitos contendo 0,1, 0,2, 0,3 e 0,5%p. de grafeno e comparados ao cobre puro (GAO et al., 2016).

As propriedades mecânicas dos compósitos com diferentes teores de grafeno são mostradas na FIG. 2.20. Os resultados indicam que o limite de resistência à ruptura e a dureza Vickers dos compósitos inicialmente aumentam e em seguida diminuem com o aumento do teor de grafeno. As duas propriedades atingiram o maior valor quando o teor de grafeno no compósito foi igual a 0,3%p. Em contrapartida, o alongamento do compósito diminuiu gradualmente com o aumento do teor de grafeno (GAO et al., 2016).

Gao et al. (2016) explicaram que a transferência de carga entre matriz e reforço está fortemente ligada à adesão superficial entre a matriz e o reforço, o que indica que a melhor adesão foi obtida no compósito contendo 0,3%p. de grafeno. Logo, considerando que apenas 0,3%p. de grafeno foi adicionado, a relação de aumento excede significativamente a de qualquer outro reforço.

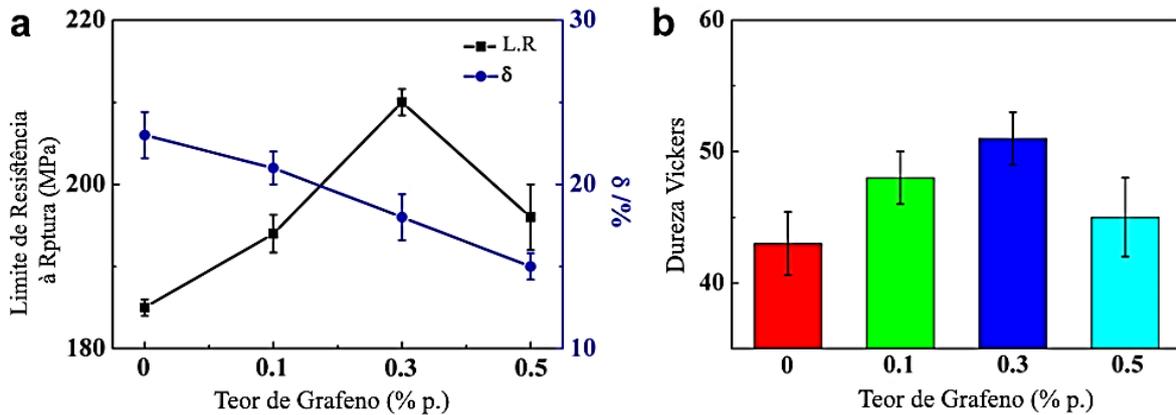


FIG. 2.20 Propriedades mecânicas dos compósitos com diferentes teores de grafeno. (a) Limite de resistência à ruptura e alongamento (b) Dureza Vickers (adaptado de GAO et al., 2016).

Gao et al. (2016) ressaltaram que o grafeno se distribui preferencialmente nos contornos de grão do cobre, o que causa a perda de associatividade entre os pós de cobre. Logo as trincas são formadas preferencialmente na interface e se estendem até a matriz de cobre. Outro ponto destacado foi a presença não só de monocamadas de grafeno mas também de grafeno com poucas ou multicamadas (*few layers e multi layers*), que por sua vez podem fazer com que trincas sejam facilmente formadas entre as camadas do grafeno, resultando na diminuição do alongamento a medida que o teor de grafeno foi aumentado.

A condutividade térmica dos compósitos com diferentes teores de grafeno está mostrada na FIG. 2.21. Foi observado um comportamento diferente do compósito em relação ao demais trabalhos apresentados, no qual a adição de grafeno melhorou a condutividade térmica do cobre puro. Com o aumento do teor de grafeno essa propriedade inicialmente aumentou, alcançando o seu valor máximo em 0,3%p. de grafeno, e em seguida reduziu novamente (GAO et al.,2016).

Segundo Gao et al. (2016), o grafeno possui condutividade térmica maior que o cobre, e por consequência, a sua adição em uma matriz de cobre pode melhorar esta propriedade. O aumento da condutividade térmica foi relacionado a três fatores. O primeiro foi a dispersão uniforme do grafeno promovida pela auto-adesão eletrostática. A interface limpa e próxima entre grafeno e cobre foi outro fator citado, pois resultou em uma resistência térmica interfacial menor.

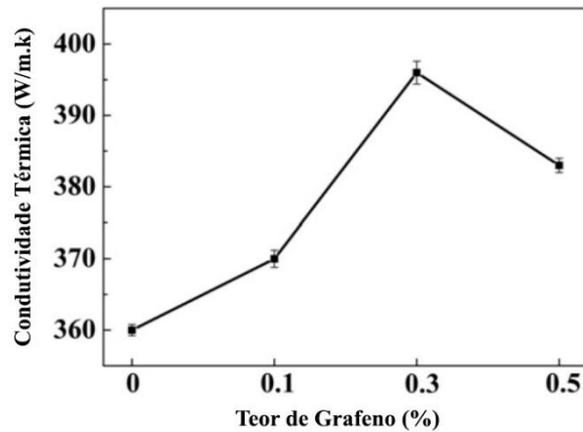


FIG. 2.21 Condutividade térmica de compósitos cobre-grafeno com diferentes teores de grafeno (adaptado de GAO et al., 2016).

Por último, os maiores tamanhos das folhas de grafeno compensaram o impacto dos poros na condutividade térmica do compósito, o que foi favorável à transferência de carga partindo da matriz de cobre para o grafeno (GAO et al., 2016).

Quando a quantidade de grafeno adicionada foi maior que 0,3%p., a condutividade térmica do grafeno reduziu significativamente, uma vez que foram formados aglomerados de grafeno, resultando na diminuição da adesão entre os grãos de cobre (GAO et al., 2016).

Diante deste quadro, pode-se observar que estudos que utilizam o grafeno como reforço, para a produção de compósitos com matriz de cobre, começaram a ser desenvolvidos por volta de 2013 e ainda são muito limitados, porém promissores. A carência de trabalhos nesta área pode ser atribuída ao fato de o grafeno ser um material recentemente descoberto e também ao grande desafio que é promover uma eficiente adesão entre os materiais em questão.

A partir análise de diferentes formas de processamento e possibilidades de combinações existentes, é indiscutível a necessidade de pesquisas na área de materiais que combinem, simultaneamente, as propriedades condutividade elétrica e resistência mecânica.

Em vista disso, este trabalho busca explorar e entender com mais detalhes os fenômenos que envolvem esta combinação de propriedades. Conforme discutido, em relação as propriedades mecânicas e elétricas, são esperados melhores resultados com os compósitos propostos nessa dissertação do que os atualmente obtidos pelos materiais tradicionais.

A técnica de metalurgia do pó foi escolhida em função da possibilidade de associação de materiais metálicos com não metálicos. O processo permite produzir esses compósitos de forma menos complexa, quando comparada a outras técnicas, sendo viável para pesquisa, apesar de algumas desvantagens que a técnica possui, como por exemplo, a possibilidade de formação de porosidade residual nas amostras produzidas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

O trabalho consistiu na fabricação de compósitos com matriz de cobre reforçados com grafeno na forma de óxido de grafeno reduzido. Para isso foi adquirido pó de cobre eletrolítico e foram produzidas dispersões de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido, utilizando como matéria-prima grafite em flocos.

3.1.1 Pó de Cobre

O pó de cobre eletrolítico utilizado neste trabalho foi adquirido da empresa Pós Metálicos Especiais Ltda. De acordo com o laudo de qualidade enviado pelo fabricante, o pó contém 99,94% de cobre, conforme mostrado na TAB. 3.1.

TAB. 3.1 Composição química do pó de cobre

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

Ainda conforme o fabricante, o material possui densidade aparente de 3,0 g/cm³ e granulometria média <44 microns (-325 mesh), seguindo a distribuição mostrada na TAB. 3.2.

TAB. 3.2 Distribuição granulométrica do pó de cobre.

Mícron (μm)	Mesh (#)	% retida	% acumulada
149	100	0,0	0,0
74	200	0,0	0,0
44	325	0,0	0,0
37	400	6,5	6,5
Fundo		93,5	93,5

3.1.2 Óxido de Grafeno e Óxido de Grafeno Reduzido

As dispersões de GO e rGO/PSS foram preparadas a partir do grafite Graflake 99550, fornecido pela empresa Nacional de Grafite. De acordo com as especificações do fornecedor, o grafite possui granulometria média > 300 microns (+50 mesh), sendo 96,78% retido.

A escolha do grafite Graflake 99550 se deve ao maior tamanho de floco que este apresenta. O tamanho dos flocos do grafite precursor possui grande influência na dimensão final que o GO irá exibir (CHEN, J., 2016). Esta característica é desejada em determinadas aplicações, pois induz menor contato entre as folhas de GO, conferindo assim melhores propriedades mecânicas, e gerando uma quantidade menor de centros espalhadores, prejudiciais à condutividade elétrica (CHEN, J., 2016). Os demais materiais utilizados na rota de produção do GO e rGO encontram-se na TAB. 3.3.

TAB. 3.3 Reagentes utilizados durante a produção de GO e rGO.

Material	Fórmula Molecular	Concentração	Marca
Ácido sulfúrico P.A.	H_2SO_4	98,80%	B'Herzog
Nitrato de sódio P.A.	NaNO_3	-	Vetec
Permanganato de potássio	KMnO_4	93,30%	Vetec
Peróxido de hidrogênio P.A.	H_2O_2	32%	Vetec
Hidróxido de amônio P.A.	NH_4OH	29%	Vetec
Ácido ascórbico P.A.	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	99%	Synth
Poli (4-estirenosulfonato de sódio) - PSS	$(\text{C}_8\text{H}_7\text{NaO}_3\text{S})_n$	30%	Sigma Aldrich
Água Mili-Q	H_2O	-	-

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para a fabricação dos compósitos, o trabalho foi dividido em duas etapas principais: produção do grafeno (GO e rGO/PSS) e produção dos compósitos.

As matérias-primas utilizadas foram caracterizadas, bem como as dispersões de grafeno e os compósitos produzidos.

3.2.1 Produção do GO

A técnica utilizada para a produção de GO foi a esfoliação em fase líquida por via química, baseada no método de Hummers e Offeman (1958), modificado por Rourke et al. (2011). A escolha da técnica foi em função do menor custo produção associado à possibilidade de obtenção de um maior volume de grafeno, quando comparado às demais técnicas.

O processo pode ser subdividido em três etapas principais: intercalação, oxidação e esfoliação/lavagem. A FIG. 3.1 sumariza esquematicamente as etapas.

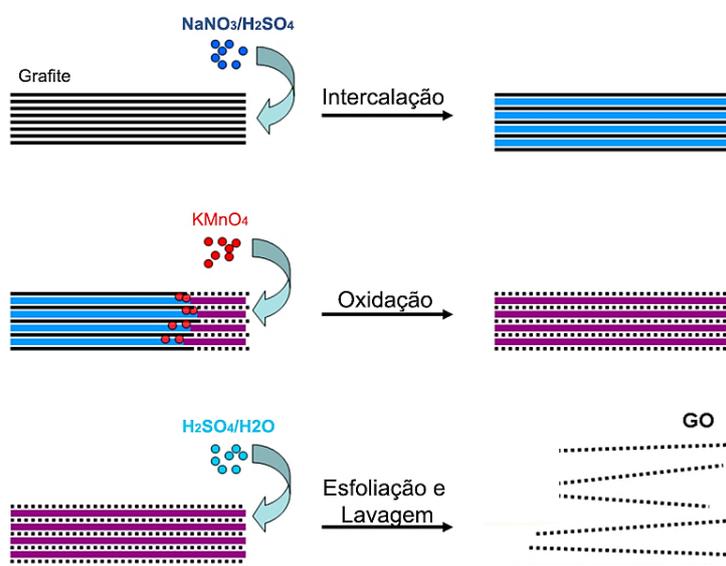


FIG. 3.1 Esfoliação em fase líquida por rota química, pelo método de Hummers modificado (adaptado de DIMIEV e TOUR, 2014).

Em paralelo à produção das dispersões de grafeno (GO e rGO/PSS), foi realizado um estudo sobre a influência do tempo de oxidação nas propriedades obtidas. Na literatura, há trabalhos que empregam tempos muito baixos de oxidação, como o de

Contreras e Briones (2015), no qual o máximo utilizado foi de 3 horas, enquanto outros trabalhos utilizam tempos de alguns dias, como no de ROUKE et al. (2011), no qual foi de 7 dias. Neste trabalho, dispersões de GO foram produzidas com diferentes tempos de oxidação: 4,5 h, 1 dia, 3 dias, 7 dias e 10 dias. A quantidade de grafite e dos demais reagentes utilizados foi dobrada, em relação ao trabalho realizado por Rouke et al. (2011). As etapas realizadas estão representadas, de forma esquemática, no fluxograma da FIG. 3.2.

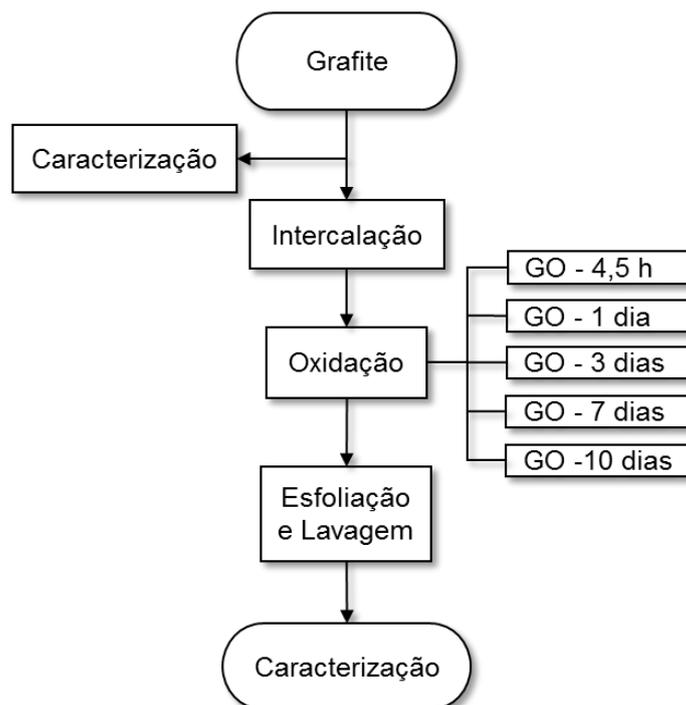


FIG. 3.2 Fluxograma das etapas de produção e caracterização do GO.

A etapa de intercalação consistiu na suspensão de 10,0005 g de grafite natural e 7,6001 g de NaNO_3 , em 348,67 ml de H_2SO_4 à 95%vol. Em substituição ao NaNO_3 pode ser utilizado nitrato de potássio (KNO_3), porém, adicionando-se 9 g de maneira que o número de moles de NO_3 seja mantido. Os reagentes foram mantidos sob agitação magnética durante 2 h e a mistura resultante apresentou coloração marrom-escura.

Em função do maior tamanho das folhas do grafite utilizado, a quantidade de reagentes adicionados nas etapas de oxidação e esfoliação foram aumentados em 10%, em relação ao citado por Rourke et al (2011).

Após a agitação, teve início a etapa de oxidação mediante a adição de 49,5 g de KMnO_4 . Devido ao caráter exotérmico da reação, foi utilizado um banho de gelo para

evitar o aquecimento e, assim, a adição KMnO_4 foi realizada de forma fracionada, divididas em 12 partes iguais a cada 10 min, totalizando 2 h. Ao final das adições, o banho de gelo foi retirado e a agitação foi mantida. Após a última adição de KMnO_4 , o tempo de oxidação foi variado e ao final de cada período, uma determinada quantidade da mistura era retirada para dar sequência às etapas seguintes. Após cerca de 2 dias, a agitação foi interrompida, em função da alta viscosidade que a mistura apresentava. A oxidação progrediu até o tempo máximo de 10 dias, contados a partir do final da última adição de KMnO_4 realizada.

As etapas seguintes foram realizadas separadamente e as soluções utilizadas foram distribuídas proporcionalmente, conforme o tempo de oxidação estabelecido para cada mistura.

Para a etapa de esfoliação, foi adicionado um total de 1210 ml de H_2SO_4 diluído a 5%vol., por 1 hora, e as misturas mantidas sob agitação durante 3 horas. Em seguida, foram adicionados 33 g de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a 30 volumes (corresponde a 9%vol.). Para ambas as etapas, as adições foram realizadas lentamente, devido ao caráter exotérmico da reação. Na TAB. 3.4 estão sumarizados os volumes de mistura, peso de grafite correspondente, assim como o volume das soluções utilizadas, em cada etapa, de acordo com o tempo de oxidação das misturas.

TAB. 3.4 Relação entre o tempo de oxidação e quantidades envolvidas.

Tempo de oxidação	Volume de mistura (ml)	Peso de grafite (g)	Solução de Esfoliação (ml)	Solução de H_2O_2 a 30 vol. (g)	Esfoliação/Lavagem (ml)
4,5 h	80	2	242	6,6	200
1 dia	40	1	121	3,3	100
3 dias	40	1	121	3,3	100
7 dias	200	5	605	16,5	500
10 dias	40	1	121	3,3	100

A lavagem é realizada para remover o excesso de reagentes adicionados durante o processo e está associada à continuação da esfoliação. Para isso, foram adicionados 1000 ml de uma solução diluída contendo H_2O_2 a 3%vol. e H_2SO_4 a 0,5%vol., distribuídos proporcionalmente entre as misturas, mantendo uma agitação por 12 horas. As dispersões obtidas após a etapa de esfoliação e antes do processo de lavagem podem ser observadas na FIG. 3.3.



FIG. 3.3 Dispersões de GO conforme o tempo de oxidação.

Todo o volume da mistura foi distribuído em frascos plásticos, os quais foram posicionados em uma centrífuga Hettich Centrifugen rotina 420R, com capacidade para 4 tubos de 250 ml, e a centrifugação foi realizada com uma velocidade de 9300 rpm. Em função do volume de material produzido ser maior que a capacidade da centrífuga utilizada, foram necessários 8 tubos, intercalando-os durante o processo. Após a centrifugação, o sobrenadante líquido foi descartado e a parte viscosa sedimentada, onde está contido o GO, permaneceu no tubo. Na sequência, 1000 ml de solução H_2O_2 a 3%vol. foram novamente distribuídos entre os tubos e misturados manualmente ao sedimentado, realizando em seguida nova centrifugação.

O processo de adição da solução diluída com H_2O_2 a 3%vol. e H_2SO_4 a 0,5%vol., centrifugação e descarte do sobrenadante foi repetido 11 vezes, totalizando adições da solução e 13 centrifugações. Durante o avanço das lavagens, o tempo de centrifugação foi aumentado para melhorar a sedimentação da parte viscosa. Ao final, mais 5 lavagens foram realizadas, porém utilizando água deionizada ao invés da solução.

A última etapa de produção do GO consistiu na filtragem a vácuo das dispersões obtidas, com o intuito de eliminar particulados de grafite não oxidado. O procedimento foi conduzido com o auxílio de um funil de Büchner, kitassato, bomba de vácuo e tela polimérica de silk screen (GG PET plus 100T, Globalde) com abertura de 100 mesh (149 μm).

3.2.2 Produção do rGO

Antes da etapa de redução, as dispersões de GO foram misturadas ao polímero PSS, com o objetivo de evitar agregação do rGO em água. A proporção estabelecida de polímero:GO, em massa, foi de 10:1. Para isso, 10 ml das dispersões de GO, com seus respectivos tempos de oxidação e concentração de 2 mg/ml (20 mg), foram misturados a 0,67 ml de PSS a 30% (200 mg) e a mistura foi mantida sob agitação magnética por 15 min. Em seguida, 140 mg de ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$) foram adicionados a cada mistura, de forma que se obtivesse uma proporção de 7:1 de massa de AA:GO, conforme o trabalho de Fernandez-Merino et al. (2010), e a agitação perdurou por mais 10 min. Posteriormente 0,3 ml de NH_4OH foram gotejados e a agitação foi mantida por mais 10 min. Ao final da mistura o pH medido apresentou valor correspondente a 10. As etapas realizadas estão representadas, de forma esquemática, no fluxograma da FIG. 3.4.

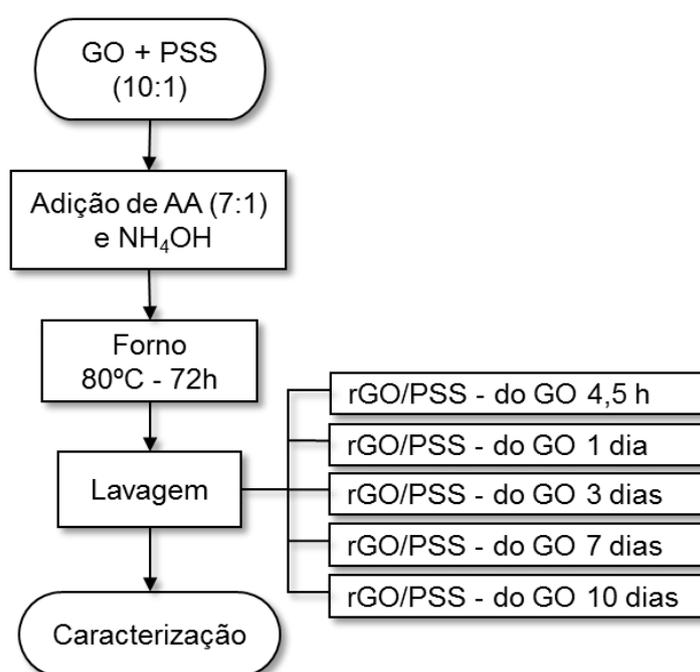


FIG. 3.4 Fluxograma das etapas de produção e caracterização do rGO/PSS.

As dispersões foram então levadas ao forno com temperatura de 80°C durante 72 h para completar a redução. Ao final do procedimento, as dispersões de rGO foram lavadas com água deionizada por meio de centrifugação e descarte do sobrenadante

(processo similar ao realizado para o GO) para eliminação do excesso reagentes, perfazendo o total de 5 lavagens.

O resultado foi obtenção de rGO/PSS (FIG. 3.5(a)), em que folhas de rGO estão decorados por moléculas de PSS, por meio de interações π - π , como representado pela FIG. 3.5 (b).

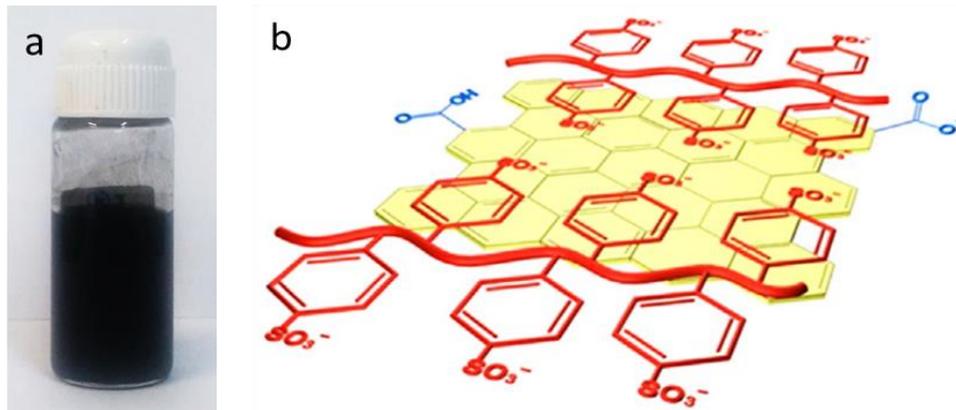


FIG. 3.5 (a) Dispersão de rGO/PSS obtida e (b) representação esquemática de uma folha de GO decorado por moléculas de PSS (adaptado de PARK, 2014).

As etapas de fabricação do GO e rGO/PSS foram, em sua maioria, realizadas no Laboratório de Materiais Cerâmicos do Instituto Militar de Engenharia (IME). A etapa de lavagem, especificamente, foi realizada no Laboratório de Tecnologia de Pós (LATEP) do Instituto Nacional de Tecnologia (INT).

3.2.3 Fabricação dos Compósitos Cobre-Grafeno

Em função dos melhores resultados obtidos do estudo influência do tempo de oxidação do GO, os compósitos foram produzidos a partir das dispersões de GO e rGO/PSS com 7 dias de oxidação.

A primeira etapa da fabricação dos compósitos consistiu na mistura entre o pó de cobre e as dispersões de grafeno (GO e rGO/PSS). Como citado na revisão da literatura, o maior desafio consiste em promover uma boa adesão entre o cobre e o grafeno. A partir disto, foram testadas 4 rotas de mistura, a partir das quais foi definido o método de fabricação dos compósitos. As rotas testadas foram:

- Cu-GO;
- Cu-rGO/PSS;

- Cu/PSS-GO;
- Cu/PSS-rGO/PSS.

3.2.3.1 Obtenção dos pós de compósitos

3.2.3.1.1 Testes Preliminares

Para a fabricação dos compósitos utilizados durante os testes preliminares, foram produzidas misturas de cobre contendo diferentes composições de GO e rGO/PSS. Foram testadas também misturas nas quais o cobre foi inicialmente tratado com PSS e em seguida misturado ao GO e rGO/PSS.

O grande desafio da etapa de mistura foi em função da necessidade de misturar o pó de cobre às dispersões aquosas, enquanto que as misturas abordadas na literatura contemplam, normalmente, apenas mistura de pós e lubrificantes (ABREU, 2009; CHIAVERINI, 2001). As misturas consistiram na adição de pó de cobre em um béquer contendo as dispersões de GO e rGO/PSS. A mistura foi então submetida à agitação mecânica, durante 1 hora, em um agitador mecânico Fisatom, modelo 713. Para auxiliar a agitação, as dispersões de GO/rGO foram inicialmente diluídas em água deionizada, e maiores volumes de água foram adicionados conforme a quantidade de grafeno (GO e rGO/PSS) foi aumentada. A velocidade de agitação foi regulada de acordo com o volume de solução agitada. Em seguida, as misturas foram filtradas a vácuo com o auxílio de um Funil de Buchner, kitassato, bomba de vácuo a óleo e papel de filtro qualitativo Whatman 1003-90, com abertura da malha de retenção de 6 μm .

O tratamento do cobre com o polímero PSS consistiu na adição de 2% em peso de PSS em relação à massa de cobre. O procedimento realizado foi similar a produção das misturas, no qual o polímero foi diluído em água deionizada, e em seguida misturado ao cobre. Posteriormente, a mistura foi agitada mecanicamente durante 1 hora, e filtrada a vácuo. Durante a filtragem, foi adicionada água deionizada à mistura para eliminação do polímero em excesso. Após a secagem da mistura, o cobre tratado com PSS foi utilizado para produção das demais rotas (Cu/PSS-GO e Cu/PSS- rGO/PSS) seguindo o procedimento anteriormente citado.

As primeiras misturas foram realizadas com adições de 0,4%p de GO e de rGO/PSS. Ao final da agitação mecânica foi possível identificar que para a mistura Cu-0,4%GO o material decantou e o sobrenadante tornou-se transparente, evidenciando assim a adesão efetiva entre o cobre e o GO, como mostrado na FIG. 3.6 (b). Já para a mistura Cu-0,4%rGO/PSS, somente o cobre decantou, indicando que não houve adesão entre o Cu e o rGO/PSS, como mostrado na FIG. 3.6 (c).

Além disso, durante a filtração a vácuo foi constatado que a mistura aquosa de Cu-0,4%rGO/PSS ficou retida pelo filtro, não sendo possível, portanto, separar a parte sólida do líquido. Em contrapartida, para a mistura de Cu-0,4%GO, a água da mistura transpassou a malha do papel de filtro, ficando retido somente a parte sólida de interesse para o trabalho. Sendo assim, em função da baixa adesão entre Cu e rGO/PSS e a retenção da parte líquida pelo papel de filtro, as rotas contendo rGO/PSS (Cu-rGO/PSS e Cu/PSS-rGO/PSS) foram descartadas, uma vez que não foi possível garantir a concentração de grafeno presente na mistura.

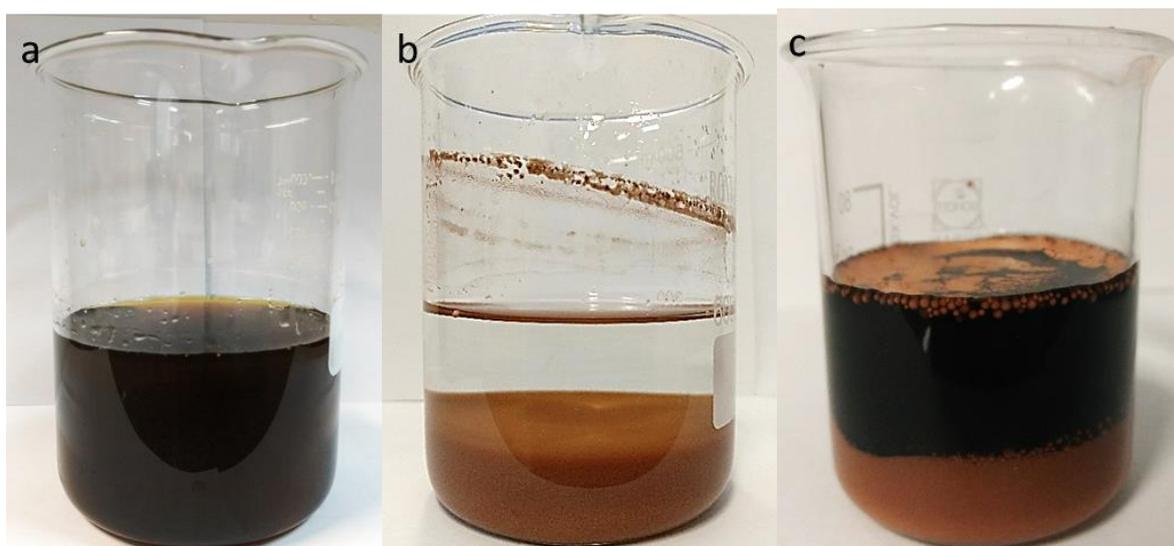


FIG. 3.6 (a) Dispersão de GO antes da adição de cobre (b) Cu-0,4%GO onde é possível verificar a completa decantação da mistura e (c) mistura de Cu-0,4%rGO/PSS, na qual somente o cobre decantou.

A secagem das primeiras misturas foi realizada em forno à 60°C. O tempo de secagem foi, inicialmente, 4 dias, e reduzido gradativamente até o mínimo de 2 h e 30 min. A redução do tempo de secagem foi realizada como uma alternativa para minimizar efeito de mudança de coloração e aspecto do pó, causado pelo aquecimento do material, como mostrado na FIG. 3.7. Os pós obtidos se tornaram

frágeis, impossibilitando dar continuidade às próximas etapas de produção (mais explorado na seção 3.2.3.2.1).



FIG. 3.7 Pó de cobre puro e Cu-0,4%GO seco a 60°C, respectivamente.

Na sequência, foram produzidas outras misturas utilizando o cobre puro e com menores quantidades de GO (0,1% e 0,2%), seguindo o procedimento citado anteriormente. Novamente, após secagem na estufa, os pós modificaram o aspecto, e os defeitos nas etapas seguintes permaneceram, mesmo que com menor intensidade.

Como alternativa à secagem em forno a 60°C, outro teste foi realizado para misturas produzidas com 0,1% e 0,3% de GO. Tanto misturas com cobre puro, quanto para o cobre tratado com PSS, foram secas a vácuo e em temperatura ambiente, durante aproximadamente 42 horas. Os pós obtidos apresentaram pequenas alterações em questão de aspecto e coloração, quando comparadas ao cobre puro, no entanto, desprezíveis quando comparadas as anteriores (FIG. 3.8).



FIG. 3.8 Aspecto dos pós de Cu puro, Cu-0,4%GO seco a 60°C, Cu-0,1%GO e Cu-0,3%GO secos a vácuo, da esquerda para direita.

Os compósitos para testes preliminares foram fabricados a partir dos pós contendo 0,1% e 0,3% de GO, com e sem PSS, secos a vácuo.

3.2.3.1.2 Compósitos Definitivos

A partir dos resultados preliminares obtidos, a rota definitiva, escolhida para fabricação dos compósitos foi sem o tratamento do cobre com PSS, associada a secagem a vácuo. Sendo assim, foram então produzidas novas misturas, com teores de GO variando em 0,2%, 0,4%, 0,6%, 0,8% e 1,0%. As misturas foram produzidas seguindo o mesmo procedimento utilizado anteriormente. A FIG. 3.9 sumariza as etapas do processo de mistura entre cobre e GO para fabricação dos CPs com diferentes frações de grafeno.

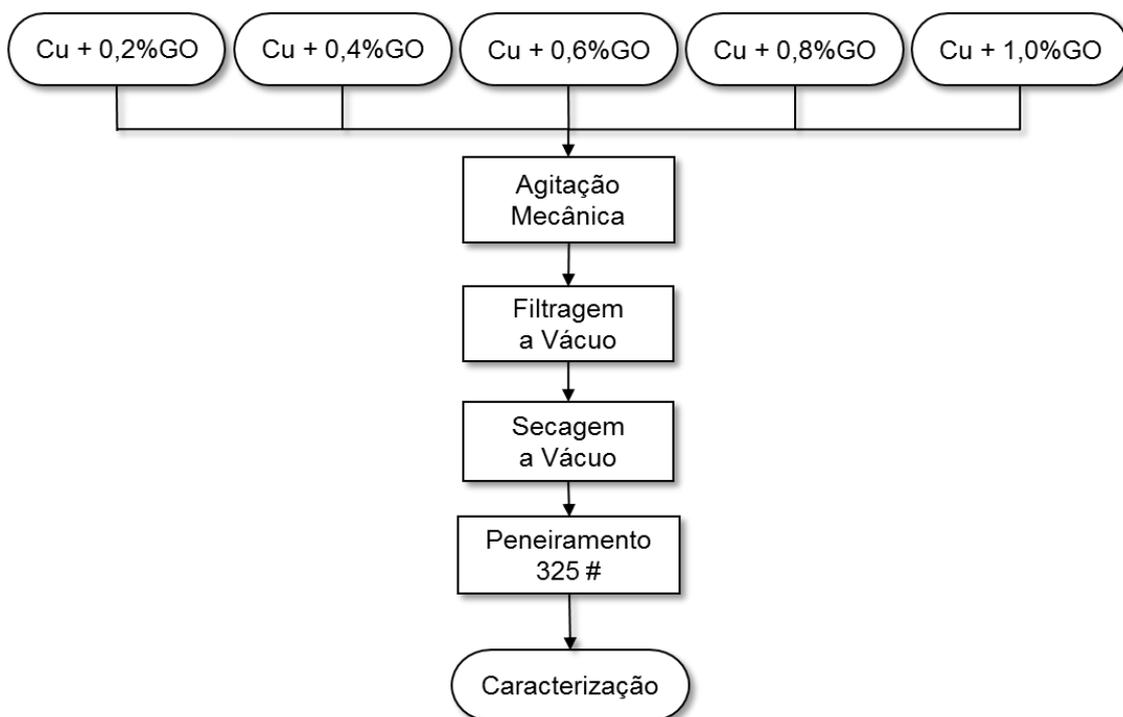


FIG. 3.9 Fluxograma com as etapas das misturas utilizadas para fabricação dos compósitos.

Com o aumento do teor de grafeno foi observada a necessidade de maior diluição inicial da solução de GO, com intuito de favorecer a mistura. Foi notada a maior dificuldade de decantação da mistura, como também maior foi o tempo de filtragem. A FIG. 3.10 mostra as misturas de 0,2%, 0,4% e 0,6% de GO após 5 minutos de decantação.

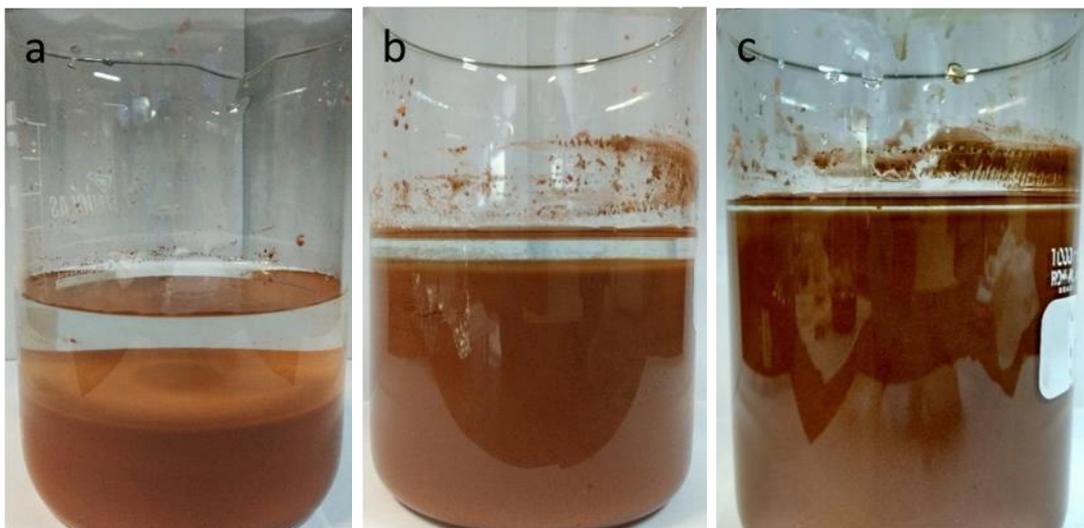


FIG. 3.10 Misturas de Cu com (a) 0,2%, (b) 0,4% e (c) 0,6% de GO após 5 minutos de decantação.

Com o aumento do teor de GO foi necessário também aumentar tempo de secagem a vácuo, para garantir a completa remoção de umidade da mistura, chegando a 48 h para a concentração de 1,0%GO. A preparação e secagem das misturas foram conduzidas no IME.

Após a obtenção dos pós secos, os mesmos foram desaglomerados com o auxílio de um graal e pistilo (FIG. 3.11) e peneirados para separação das partículas e obtenção de uma granulometria padrão. Foi utilizado agitador eletro-magnético Bertel e uma peneira com abertura de malha de 325 mesh (45 μm), com o intuito de adequar a granulometria das misturas em relação ao cobre puro. A etapa de peneiramento foi realizada no LATEP-INT.



FIG. 3.11 Mistura de Cu-1,0%GO aglomerada.

Os pós de compósitos obtidos são mostrados na FIG. 3.12. Após o peneiramento, os pós estavam prontos para dar continuidade as etapas de metalurgia do pó.



FIG. 3.12 Aspecto do pó de cobre puro em relação aos pós de compósitos com 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 e 1,0% de GO, da esquerda para direita.

3.2.3.2 Compactação Uniaxial a Frio e Sinterização

A conformação mecânica dos pós para produção dos corpos verdes foi conduzida por meio de compactação uniaxial a frio. Para fabricação das amostras foram utilizadas três matrizes cilíndricas de diâmetros diferentes (8, 12 e 20 mm), compostas por dois punções móveis, superior e inferior, e uma camisa flutuante (FIG. 3.13).

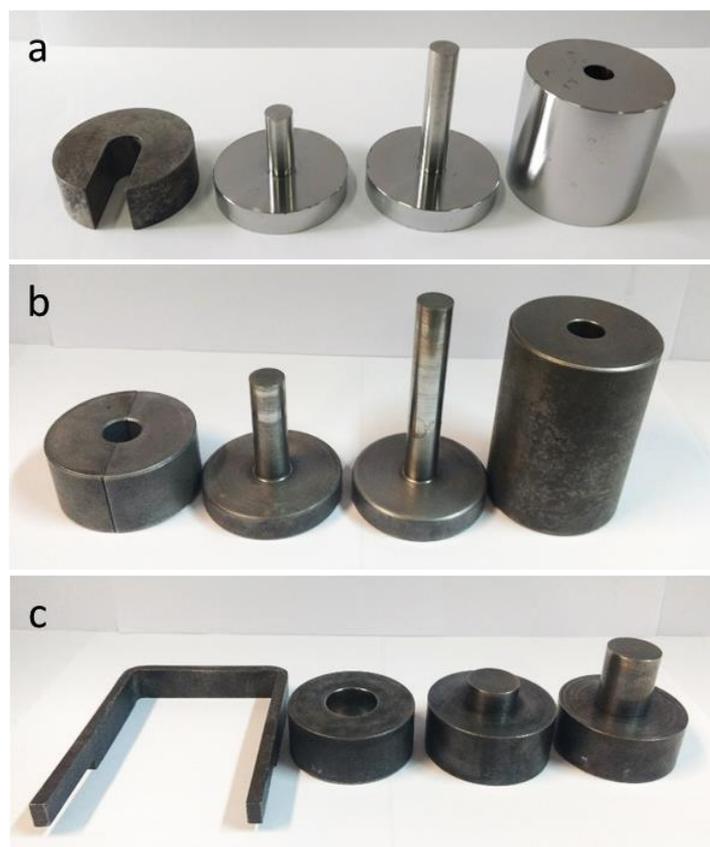


FIG. 3.13 Matrizes circulares com (a) 8, (b) 12 e (c) 20 mm de diâmetro.

A matriz circular com diâmetro de 8 mm foi utilizada para a produção dos compósitos utilizados nos testes preliminares, nos quais foram realizados teste de variação de carga. Foi utilizada uma matriz com diâmetro menor, a fim de utilizar uma quantidade menor dos pós produzidos, durante a etapa de testes.

A matriz com 12 mm de diâmetro foi utilizada para confecção dos demais compósitos, após definição dos parâmetros de processo, para avaliar a influência da fração de GO nas propriedades do material.

Já a matriz com diâmetro de 20 mm foi utilizada para obtenção de amostras com uma maior área superficial, para realização dos ensaios de DRX.

3.2.3.2.1 Testes Preliminares

A compactação do cobre puro e dos compósitos, para testes, foi realizada utilizando, inicialmente, uma prensa hidráulica elétrica Marconi, com capacidade de 20 toneladas, localizada no LATEP-INT. O processo consistiu em lubrificar a parede interna da matriz com ácido oleico, montar punção inferior com calço e camisa, verter e acomodar a massa de pó previamente pesada no interior da matriz, fechar a matriz com o punção superior, aplicar uma pré-carga de 0,5 toneladas durante 20 s, descarregar, retirar o calço e, finalmente, aplicar a carga de compactação durante 1 min.

A força utilizada durante a compactação foi calculada pela EQ. 3.1. A área utilizada para os cálculos foi correspondente ao diâmetro de cada matriz, de modo que a força pudesse ser alterada e a pressão mantida, para os diferentes diâmetros utilizados.

$$P = \frac{F \times 9807}{A} \quad \text{EQ. 3.1}$$

onde,

P = Pressão (MPa)

F = Força (tonelada-força)

A = Área (mm²)

A partir dos primeiros testes realizados no cobre puro, foi possível atingir elevadas pressões de compactação, chegando a cerca de 900 MPa, com a aplicação de uma

força de 4,8 toneladas, com a matriz de 8 mm de diâmetro. No entanto, durante a compactação dos compósitos, a aplicação de cargas muito menores (abaixo de 3,0 toneladas) acarretou a fratura dos corpos de prova e mesmo com a redução para valores ainda mais baixos de carga (entre 1,0 a 3,0 toneladas), houve a aparecimento de trincas nas extremidades, próximas as regiões de aplicação da força. As imagens da FIG. 3.14 (a) e (b) apresentam amostras com 0,4% de GO, que tiveram suas misturas secas em forno a 60°C durante o tempo de aproximadamente 4 h e 4 dias, respectivamente. Tal comportamento foi atribuído ao caráter frágil dos pós de compósitos.

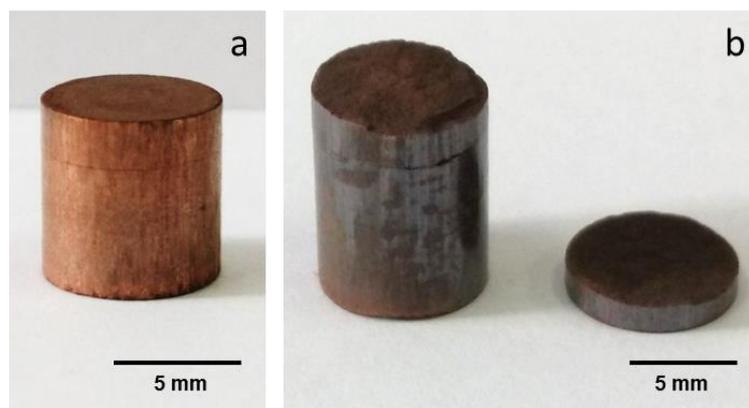


FIG. 3.14 Amostras que (a) trincaram e (b) fraturaram durante a compactação uniaxial a frio.

Após diversos testes realizados, sem sucesso, com diferentes misturas, tempos de secagem e variadas cargas de compactação, os compósitos secos a vácuo foram aqueles que apresentaram os resultados mais satisfatórios. Assim, a secagem a vácuo foi o método instituído para secagem das misturas produzidas posteriormente, não vindo a apresentar trincas ou mesmo quebra dos corpos de prova. Sendo assim os pós dos compósitos foram compactados com cargas de 1,4 e 8,5 toneladas em matrizes de 8 e 20 mm, respectivamente, correspondendo a pressão de aproximadamente 265 MPa.

A partir das misturas secas a vácuo foram compactadas 4 variações de compósitos com diferentes composições e também amostras de cobre puro utilizado como grupo de controle. Foram compactados 4 CPs em matriz de 8 mm e 2 em matriz de 20 mm, totalizando 6 amostras para cada condição. A sinterização foi realizada em alto vácuo (10^{-6} Torr) à 815°C com patamar de 2 horas, taxa de aquecimento de 10°C/min e resfriamento lento em forno desligado, conduzida em um forno Astro

“Thermal Technology LLC” (modelo 1000-3060-FP20) situado no LATEP-INT. As etapas estão sumarizadas no fluxograma da FIG. 3.15.

Na etapa de sinterização, o GO adicionado inicialmente é reduzido termicamente restaurando a forma de grafeno, sendo a partir de então denominado óxido de grafeno termicamente reduzido (*thermally reduced graphene oxide* – TrGO), quando relacionado aos compósitos sinterizados. A redução pode ser verificada pela análise de espectroscopia Raman (seção 4.4.7).

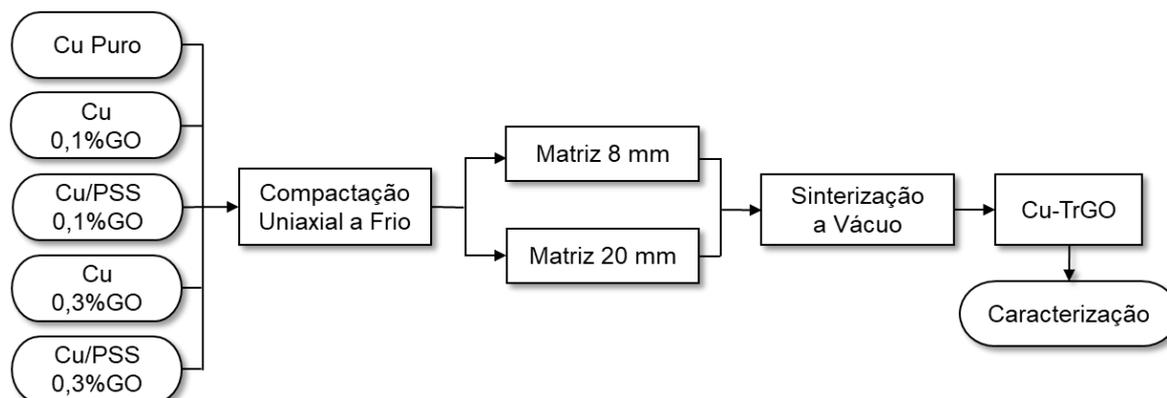


FIG. 3.15 Fluxograma de produção dos grupos de compósitos utilizados durante os testes.

Estão relacionados na TAB. 3.5 os parâmetros de metalurgia do pó, utilizados durante os testes preliminares conduzidos, referentes as etapas mostradas no fluxograma da FIG. 3.15.

TAB. 3.5 Parâmetros de metalurgia do pó utilizados durante os testes preliminares.

	Matriz 8 mm	Matriz 20 mm
Carga (t)	1,4	8,5
Pressão (MPa)	265	265
Temperatura (°C)	815	815
Patamar (h)	2	2
Vácuo (Torr)	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶

Após a sinterização, 4 dos 5 grupos fabricados apresentaram defeitos nos CPs (de 8 e 20 mm), como surgimento de bolhas e expansão das dimensões ao invés de contração, observados na FIG. 3.16.

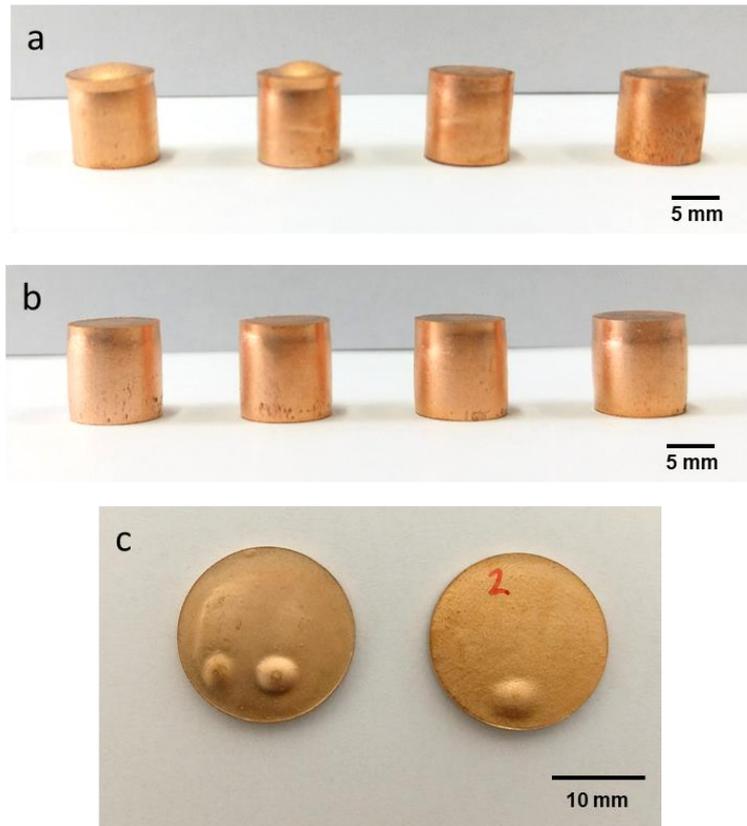


FIG. 3.16 CPs com (a) 0,1%GO e (b) 0,3%GO, compactados em matriz de 8 mm e (c) 0,3%GO compactadas em matriz de 20 mm.

3.2.3.2.2 Compósitos Definitivos

Em função dos defeitos observados nos testes preliminares, foi necessário reavaliar a pressão adequada para compactação dos compósitos. Foram então realizados testes, nos quais as amostras foram compactadas em matriz de 12 mm com pressão variando entre 87 a 217 MPa, aproximadamente. Para melhor controle da carga aplicada, as compactações foram conduzidas em uma prensa manual hidráulica SKAY, com capacidade de 30 toneladas, localizada no Laboratório de Materiais Cerâmicos do IME.

As maiores densificações alcançadas competiam às amostras compactadas com os valores mais baixos de pressão (cerca de 87 MPa), o que corresponde a carga de 1,0 tonelada. Dessa forma, a pressão de 87 MPa foi mantida para os demais compósitos produzidos e as cargas utilizadas foram 1,0 e 2,8 toneladas para as amostras compactadas em matrizes de 12 e 20 mm de diâmetro, respectivamente.

Foram compactados 5 grupos de compósitos, com diferentes frações de GO, variando entre 0,2% e 1,0% em peso entre cada grupo de amostras, bem como um grupo contendo amostras de cobre puro, utilizado como grupo controle. Foram preparadas 6 amostras em matriz com 12 mm e outras 4 amostras em matriz de 20 mm de diâmetro, totalizando 10 CPs para cada condição analisada. O fluxograma mostrado na FIG. 3.17 relaciona as etapas de produção dos CPs.

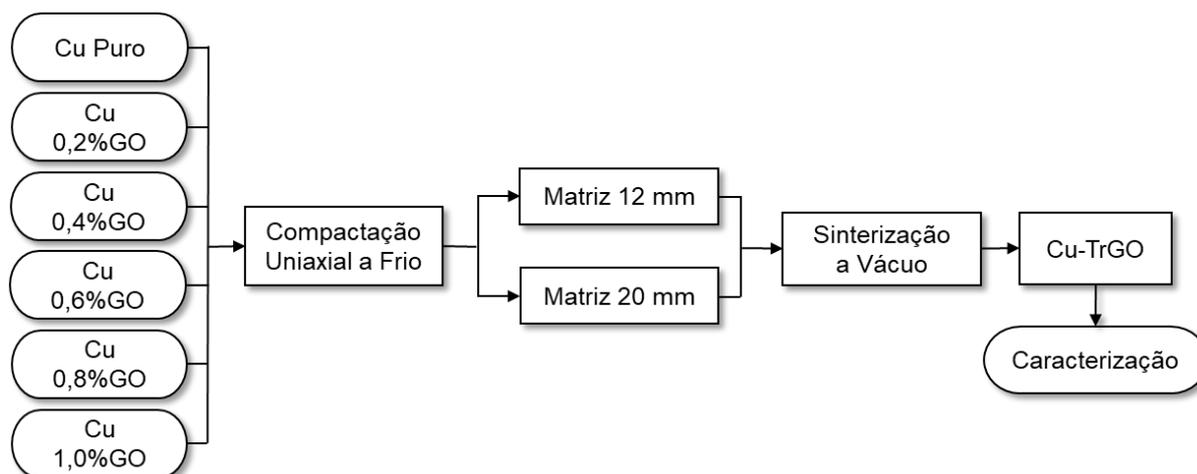


FIG. 3.17 Etapas de fabricação dos compósitos Cu-TrGO.

Durante a sinterização em alto vácuo (10^{-6} Torr), o patamar de 2 h, a taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, e o resfriamento lento em forno desligado, foram mantidos. A temperatura foi aumentada para 820°C com a finalidade de aumentar a densificação do material.

Estão relacionados na FIG. 3.6 os parâmetros de metalurgia do pó, utilizados durante os testes preliminares conduzidos, referentes as etapas mostradas no fluxograma da FIG. 3.17.

TAB. 3.6 Parâmetros de metalurgia do pó utilizados para fabricação dos CPs.

	Matriz 12 mm	Matriz 20 mm
Carga (t)	1,0	2,8
Pressão (MPa)	87	87
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	820	820
Patamar (h)	2	2
Vácuo (Torr)	10^{-6}	10^{-6}

Podem ser visualizados, na FIG. 3.18, os CPs após a sinterização, de acordo com o aumento da concentração de TrGO (0,0 a 1,0%), compactados em matriz circular de (a) 12 e (b) 20 mm, respectivamente.

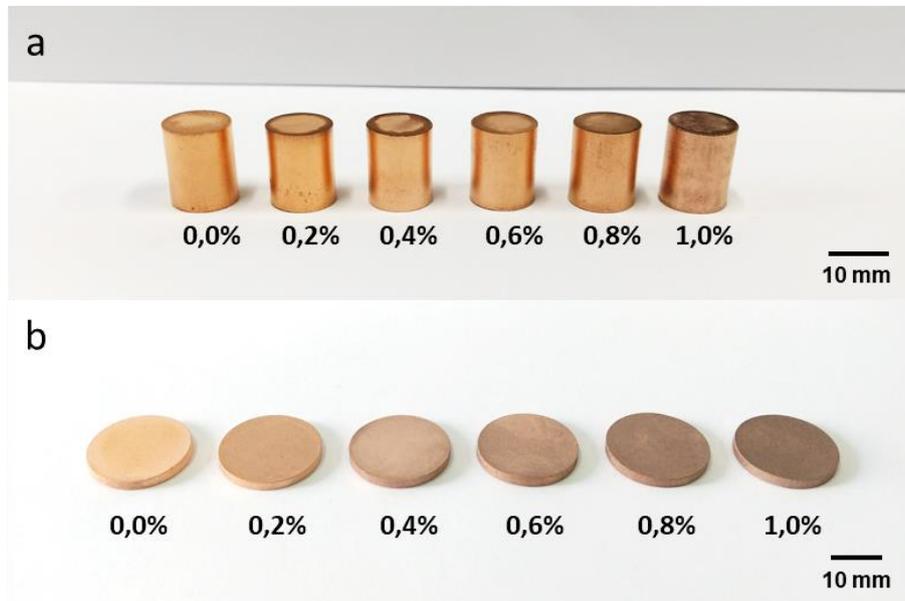


FIG. 3.18 Compósitos conforme a concentração de TrGO, produzidos em matriz circular de (a) 12 mm e (b) 20 mm de diâmetro.

3.2.4 Caracterização

As caracterizações realizadas contemplam as matérias-primas utilizadas em cada fase, assim como o material produzido, por meio das seguintes técnicas:

- Tamanho de Partícula;
- Difração de Raios X (DRX);
- Espectroscopia Raman;
- Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS);
- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS);
- Densificação;
- Condutividade elétrica;
- Ensaio de compressão;
- Módulo de Elasticidade.

Estão representados esquematicamente nos fluxogramas da FIG. 3.19 e FIG. 3.20 as caracterizações referentes a cada etapa.

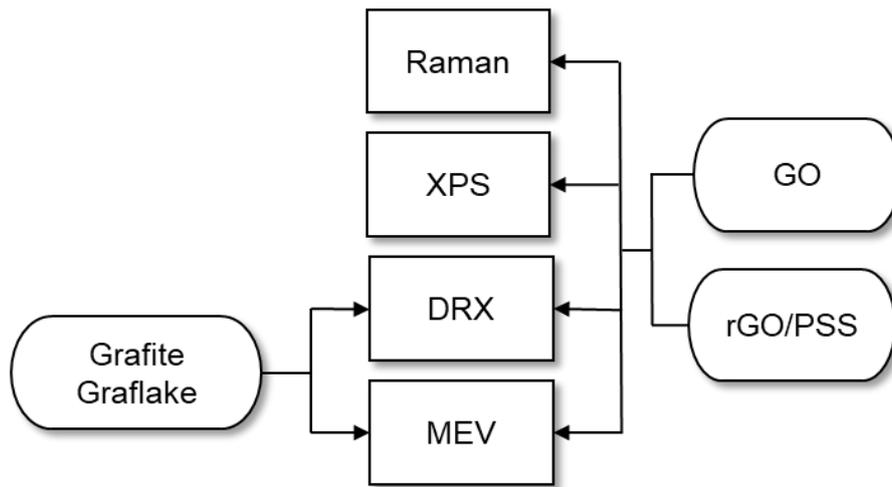


FIG. 3.19 Caracterizações realizadas no grafite como recebido e dispersões de GO e rGO/PSS.

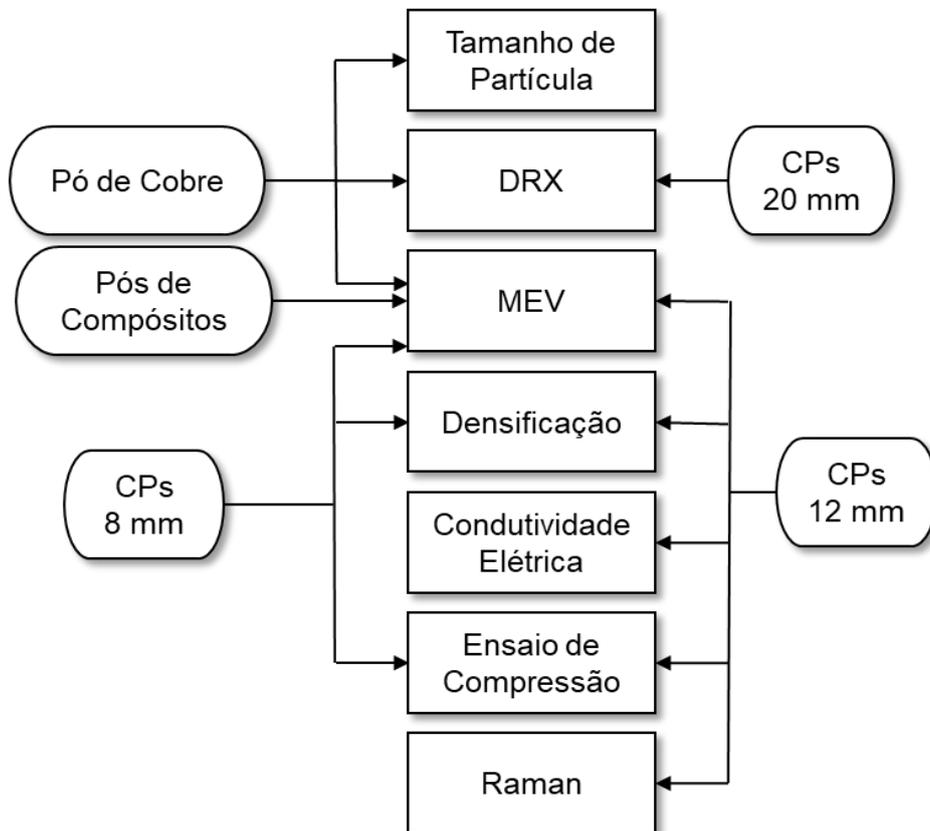


FIG. 3.20 Caracterizações referentes ao cobre como recebido, pós de compósitos, e corpos de provas dos compósitos, durante os testes preliminares e caracterização final.

3.2.4.1 Tamanho de Partículas

A distribuição granulométrica e tamanho de partículas do cobre puro foram analisadas pela técnica de difração de laser, que se baseia no fato de que as partículas passam por feixes de luz, e espalham-se em ângulos e intensidades relacionados ao seu tamanho. Partículas pequenas produzem maiores ângulos de espalhamento e menores intensidades de luz (REED, 1995).

A análise foi conduzida no LATEP- INT em um analisador CILAS 1064, o qual possui duas fontes de laser sequenciadas e posicionadas a 0 e 45° e utiliza a técnica de espalhamento de luz, conforme as teorias de espalhamento de Mie e Fraunhofer. Como indicado pela norma ASTM B821- 10 (2016), o meio utilizado para dispersar o pó, foi água destilada. Para promover a dispersão do cobre em água, foi utilizado o surfactante Tween 80, em substituição ao Tween 21, sugerido pela norma, uma vez que ambos possuem características similares (CRODA, 2016).

Outra técnica que permite avaliar o tamanho de partículas é Microscopia Eletrônica de Varredura. Foram avaliados o tamanho e a geometria das partículas do cobre puro e também o tamanho dos flocos de grafite Graflake utilizado para a produção das dispersões de grafeno. Foi utilizado microscópio FEI Inspect S50 do Centro de Caracterização em Nanotecnologia para Materiais e Catálise (CENANO) do INT, no modo de análise de elétrons secundários. Para o cobre foram analisadas quatro regiões da amostra, com ampliações de 1000 e 8000x e com um total de 39 medidas em diferentes partículas. Já para o grafite Graflake foram analisadas três regiões diferentes, com ampliações 60 e 80x, totalizando 25 medidas em folhas distintas.

3.2.4.2 Difração de Raios X

A difração de raios X é uma técnica muito abrangente por meio da qual é possível obter diversas informações sobre os materiais cristalinos, como estrutura cristalina, parâmetro de rede, tamanho de cristalito, informações de textura, densidade de discordâncias, dentre outras. O princípio básico de uma análise consiste em uma amostra que recebe um feixe de raios X, e os fótons que emergem da amostra após a difração são coletados por um detector. Os feixes que sofrem interferência

construtiva, para uma certa faixa angular, aparecem como picos no padrão de difração e contém informação característica do material analisado. Para que haja interferência construtiva é necessário que o caminho percorrido pelas ondas e o ângulo de difração sejam os mesmos, ou que a diferença entre os caminhos seja um múltiplo inteiro do comprimento de ondas, obedecendo assim a Lei de Bragg, descrita pela EQ. 3.2 (CULLITY, 1978).

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad \text{EQ. 3.2}$$

onde,

d = distância interplanar;

n = ordem de difração;

λ = comprimento de onda;

θ = ângulo de incidência.

Difratogramas do cobre e do grafite, como recebidos, foram obtidos, assim como do pó de compósito seco em forno (Cu-0,4%GO) e dos CPs tanto de cobre puro quanto dos compósitos fabricados, para análise qualitativa de identificação de fases. Foram também realizadas análises das dispersões de GO e rGO/PSS, para avaliar a influência do tempo de oxidação sobre a distância interplanar.

Os difratogramas foram gerados no equipamento X'Pert Pro MPD da PANalytical, no Laboratório de Difração de Raios X do IME, utilizando um tubo com fonte de Cu K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), com tensão de 45 kV e corrente de 40 mA, e técnica de rotação θ - 2θ acoplados. A varredura em 2θ foi executada em um intervalo angular de 5 a 40° para as dispersões de GO e rGO/PSS, 25 e 100° para o pó de compósito seco em forno (Cu-0,4%GO) e entre 5 a 100° para os demais materiais. O tempo por passo utilizado foi de 2,5 segundos e o passo angular de $0,05^\circ$, exceto para os CPs e pó dos compósitos, para os quais o passo utilizado foi de $0,03^\circ$. Os ensaios foram realizados na configuração foco linha utilizando o software Data Collector e a análise realizada através do software X'Pert HighScore Plus da Panalitycal.

3.2.4.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização rápida e não destrutiva que permite identificar a impressão digital do grafeno produzido a partir das análises das bandas D (1350 cm^{-1}) e G (1580 cm^{-1}), assim como avaliar a quantidade de camadas de grafeno nas amostras produzidas, conforme Ferrari e Basko (2013).

A análise foi realizada na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC- Rio). Foi utilizado o espectrômetro confocal NT-MDT NTEGRA, com comprimento de onda do laser de 473 nm, faixa de varredura entre 198 e 3326 cm^{-1} , e tempo de radiação de 100 s.

A partir dos espectros Raman, do GO e rGO/PSS foram determinadas as posições das bandas D e G e a relação entre suas intensidades (I_D/I_G). A banda D está associada a defeitos na estrutura (domínios sp^3), enquanto que a banda G está associada ao plano de átomos de carbono (domínios sp^2) ligados em forma de anéis hexagonais (ABOUELSAYED et al., 2017). A análise foi realizada, também, nos compósitos contendo 0,8 e 1,0% de TrGO, para confirmação da presença deste reforço na matriz.

3.2.4.4 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X

A técnica se baseia no efeito fotoelétrico e permite a detecção de quase todos os elementos químicos presentes numa superfície da amostra. Uma fonte de radiação eletromagnética (raios X $AlK\alpha$) é usada para ejetar os elétrons da amostra, onde os fotoelétrons têm uma distribuição de energia cinética que se distinguem em picos discretos associados aos níveis dos elétrons do átomo fotoionizado. Como a energia dos fótons incidentes é conhecida, a energia de ligação de um elétron pode ser obtida diretamente pela medida da sua energia cinética. A identificação dos elementos presentes na superfície é feita pelas energias de ligação dos fotoelétrons. A análise quantitativa da superfície é possível, uma vez que a área integrada sob o pico é proporcional à quantidade dos átomos no volume detectado (WATSS e WOLSTENHOLME, 2003; BRIGGS e SEAH, 1990).

Foram analisadas as amostras de GO e rGO/PSS com diferentes tempos de oxidação, com o objetivo de verificar o efeito da oxidação na composição da superfície

das amostras. O ensaio foi realizado no Laboratório de Superfícies e Nanoestruturas (LabSurf) do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) em um sistema SPECS 100 operando com dupla radiação Al-K α (energia fóton = 1486,6 eV) e detector 2-DLine na superfície. O espectro XPS foi obtido em um ângulo de 55° de decolagem (ângulo entre a superfície da amostra normal e o eixo da lente do analisador XPS). A varredura foi realizada em um intervalo de energia entre 1280 e 20 eV. As análises dos picos foram realizadas com o auxílio do software CASA- XPS.

3.2.4.5 Densificação

A determinação da densificação dos corpos de prova, também conhecida como densidade relativa (DR), foi obtida pelo método geométrico, medida em dois momentos: após a compactação (corpo verde) e após a sinterização (amostra sinterizada).

Para determinar a densidade através do método geométrico é necessário medir a massa e as dimensões das amostras com a finalidade de obter o volume e, em seguida, calcular a densidade (EQ. 3.3):

$$\rho_{amostra} = \frac{m}{V} \quad \text{EQ. 3.3}$$

onde,

$\rho_{amostra}$ = densidade calculada (g/cm³);

m = massa da amostra (g);

V = volume da amostra (cm³).

As medições foram realizadas por meio de um paquímetro digital Mitutoyo, com precisão de 0,01 mm. A altura e diâmetro de cada CP foram obtidas a partir de uma média de 5 medidas.

A densidade teórica dos compósitos foi obtida utilizando a regra das misturas, a partir da densidade teórica conhecida para o cobre e para o GO, de 8,940 e 0,981g/cm³, respectivamente, chegando aos valores mostrados nas TAB. 3.7 e TAB. 3.8 (NUNES et al., 1992; SIGMA-ALDRICH, 2017).

TAB. 3.7 Densidades teóricas obtidas durante os testes preliminares.

Compósitos	Densidade teórica (g/cm ³)
Cu-0,1%GO	8,932
Cu-0,3%GO	8,916
Cu/PSS-0,1%GO	8,932
Cu/PSS-0,3%GO	8,916

TAB. 3.8 Densidade teórica dos compósitos.

Compósitos	Densidade teórica (g/cm ³)
Cu-0,2%GO	8,924
Cu-0,4%GO	8,908
Cu-0,6%GO	8,892
Cu-0,8%GO	8,876
Cu-1,0%GO	8,860

A densificação relaciona, em termos percentuais, a densidade teórica ($\rho_{teórica}$), e a densidade obtida pelo método geométrico ($\rho_{amostra}$), através da equação EQ. 3.4.

$$DR (\%) = \left(\frac{\rho_{amostra}}{\rho_{teórica}} \right) \times 100 \quad \text{EQ. 3.4}$$

As densidades absoluta e relativa dos CPs foram medidas a partir da média das dimensões, calculada anteriormente. Por meio da densificação dos corpos verdes e sinterizados é possível acompanhar o nível de porosidade dos CPs, o que pode ser empregado como base para avaliar a qualidade das peças produzidas. A avaliação da densificação foi realizada para os CPs fabricados em matriz com diâmetro de 12 mm.

3.2.4.6 Condutividade Elétrica

Os valores de condutividade foram obtidos através de ensaios de correntes parasitas, também conhecido como correntes de Foucault ou mesmo correntes de Eddy. O método parte do princípio da interação entre uma fonte de campo magnético e o material analisado (MARTÍN et al., 2011). A FIG. 3.21 representa o princípio da

técnica, na qual a peça a ser ensaiada entra em contato com uma sonda, pela qual circula uma corrente alternada, e como consequência é gerado um campo eletromagnético nas proximidades da sonda, denominado campo primário, o qual induz um fluxo de correntes parasitas na peça. O fluxo de correntes parasitas, por sua vez, gera um segundo campo eletromagnético e a intensidade deste campo depende de fatores distintos, como a condutividade elétrica, permeabilidade magnética e das características geométricas do material ensaiado (MARTÍN et al., 2011).

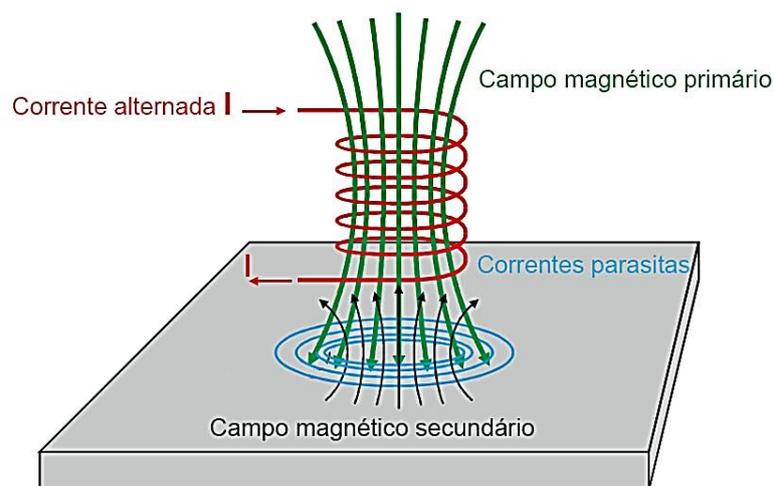


FIG. 3.21 Representação dos campos magnéticos do teste de correntes parasitas em uma peça metálica (adaptado de MARTÍN et al., 2011).

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem (LNDC), da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), com o auxílio de um suporte Nortec 2000D e uma sonda com frequência de 60 kHz e 19,1 mm de diâmetro, calibrado com padrões de 100,97 e 33,17% IACS, respectivamente. O resultado do ensaio é a condutividade elétrica da superfície do material, em % IACS.

As análises foram realizadas apenas nos compósitos fabricados em matriz de 12 mm de diâmetro, devido às amostras utilizadas durante os testes preliminares terem apresentado defeitos superficiais, impossibilitando o posicionamento da sonda, e também em função do diâmetro dos CPs ser muito menor que a sonda utilizada, o que ocasiona a quebra do fluxo das correntes parasitas, fenômeno conhecido como efeito de borda. Contudo, os compósitos com diâmetro de 12 mm, similarmente, não possuíam geometria adequada para realização do ensaio, uma vez que as amostras possuem diâmetro inferior ao da sonda (19,1 mm,); portanto, os valores absolutos obtidos não foram representativos.

Em função do caráter comparativo do trabalho, as análises foram realizadas para que a influência do aumento do teor de grafeno pudesse ser avaliada em comparação às amostras de cobre puro, produzidas sobre as mesmas condições. Sendo assim, resultados obtidos foram normalizados em relação a amostras de controle de cobre puro.

Foram realizadas 10 medidas em cada CP e considerando que haviam 6 CPs para cada condição analisada, foram geradas 60 medidas para cada variação do teor de grafeno.

3.2.4.7 Ensaio de Compressão

Um material submetido a cargas de compressão apresenta relações entre tensão e deformação similares às aquelas obtidas no ensaio de tração. Para o caso de materiais dúcteis, como o caso do cobre, devido ao atrito entre as placas de aplicação de carga e o corpo de prova (CP) durante o ensaio de compressão, ocorre um efeito conhecido como embarrilhamento, que consiste numa deformação pronunciada no centro do comprimento do corpo de prova (GARCIA et al., 2012). Para reduzir o atrito entre os contatos dos CPs e as placas da máquina, e assim minimizar o embarrilhamento das peças ensaiadas, podem ser empregados lubrificantes como folhas de teflon, nitreto de boro, bissulfeto de molibdênio etc. (ASTM E9-89a, 2000; GARCIA et al., 2012). Para este trabalho o lubrificante utilizado foi o bissulfeto de molibdênio.

O processo de metalurgia do pó limita as dimensões dos CPs, fazendo com que a relação entre altura e diâmetro (L/D) seja de aproximadamente 1,0 a 1,3. Segundo Mescall et al., (1983), para esta geometria, o embarrilhamento é introduzido antecipadamente, em virtude de um estado triaxial de tensão formado na região de contato com as placas, causado pelo efeito da tensão de cisalhamento, tornando-se crítico logo após 40% de deformação. A FIG. 3.22 representa a influência da relação L/D nas curvas tensão-deformação. Observa-se que quanto menor a relação L/D , maiores serão as solicitações de carga.

Os ensaios de compressão foram realizados no Laboratório de Ensaios Mecânicos (LEM) do IME, em uma máquina universal de ensaio EMIC modelo DL10000, com adaptação de duas placas lisas e perpendiculares ao eixo de aplicação

da carga e célula de carga de 10 toneladas-força. Os ensaios foram realizados com uma taxa de carregamento da ordem de grandeza de 10^{-3} s^{-1} .

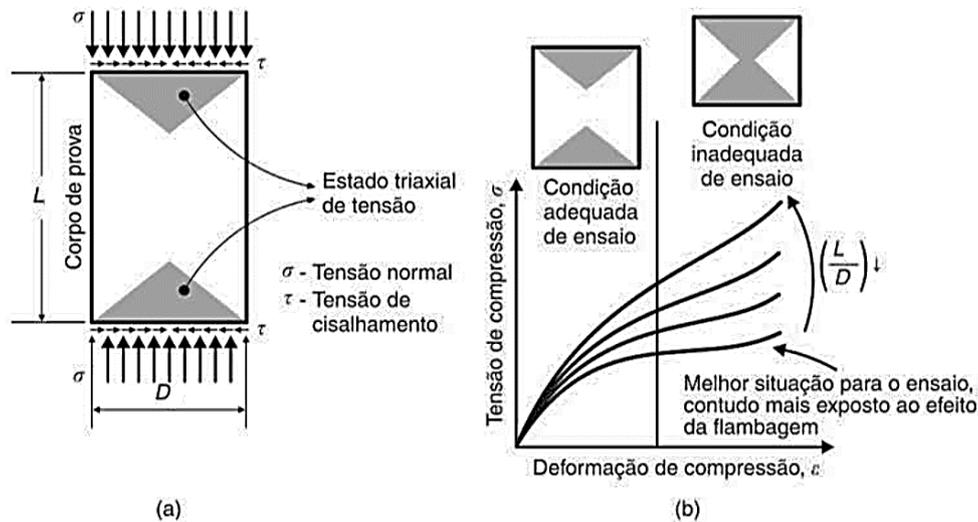


FIG. 3.22 Efeito do cruzamento das regiões não deformadas e da razão L/D na curva tensão-deformação (adaptado de GARCIA et al., 2012).

A resistência à compressão das amostras foi avaliada para uma deformação total específica, como indicado pela norma ASTM E9-89a (2000) para o caso de materiais dúcteis. A deformação considerada para comparação foi de 40% em relação aos testes preliminares, e de 40 e 60% para os compósitos produzidos.

Dentre as amostras produzidas para realização dos testes preliminares e após definição dos parâmetros do processamento, foram ensaiadas 4 e 3 amostras em cada condição, respectivamente, referente a cada variação de GO avaliada, totalizando assim, 20 amostras para testes e 18 amostras de compósitos.

3.2.4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Dispersão de Energia

Durante todo o trabalho foram utilizados os microscópios Inspect S50 e QUANTA FEG 250, ambos da marca FEI, localizados, respectivamente, no CENANO – INT e Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) – IME.

O grafite e o cobre foram analisados como recebidos, para verificação do tamanho dos flocos e dos grãos, respectivamente. As dispersões de GO e rGO/PSS foram analisadas quantos aos aspectos morfológicos, considerando o tempo de oxidação.

Para realização das análises de MEV do GO e rGO/PSS foi necessário preparar as amostras sobre substrato de silício monocristalino. Em virtude do caráter hidrofóbico do substrato de Si utilizado para preparação das amostras por *spin coating*, foi necessário realizar um ataque de hidrofilição, chamado *Radio Corporation of America (RCA) Critical Cleaning Process*. O processo consistiu em emergir os substratos em uma solução contendo uma proporção de 5:1:1 de H₂O:NH₄OH:H₂O₂ em uma temperatura de 80°C durante o período de 10 min (KERN, 2016). O tratamento foi realizado para aumentar o caráter hidrofílico do Si, de modo a aumentar a molhabilidade do rGO/PSS sobre Si, em razão do caráter hidrofílico do rGO/PSS.

Foi examinada a distribuição do GO e adesão entre GO e Cu nos pós de compósitos produzidos. A superfície dos CPs após a sinterização foi analisada, a fim de verificar a densidade de poros e formação de pescoços de acordo com o teor de grafeno. A superfície de fratura dos CPs com adição de 0,8 e 1,0% de GO, após o ensaio de compressão, foi avaliada quanto a presença e distribuição de grafeno. A composição qualitativa e semiquantitativa das amostras de compósitos foram determinadas por detector de EDS acoplado aos respectivos microscópios.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS COMO RECEBIDOS

4.1.1 Tamanho de Partículas

4.1.1.1 Cobre

A distribuição encontrada está ilustrada na FIG. 4.1 e o diâmetro médio das partículas encontrado foi de 25,78 μm . É observada uma ampla faixa de distribuição do tamanho de partículas que abrange uma faixa compreendida entre 0,2 μm e aproximadamente 80 μm . Não houve presença de partículas finas (abaixo de 0,1 μm), considerando que o menor diâmetro de partícula medido foi de 0,2 μm .

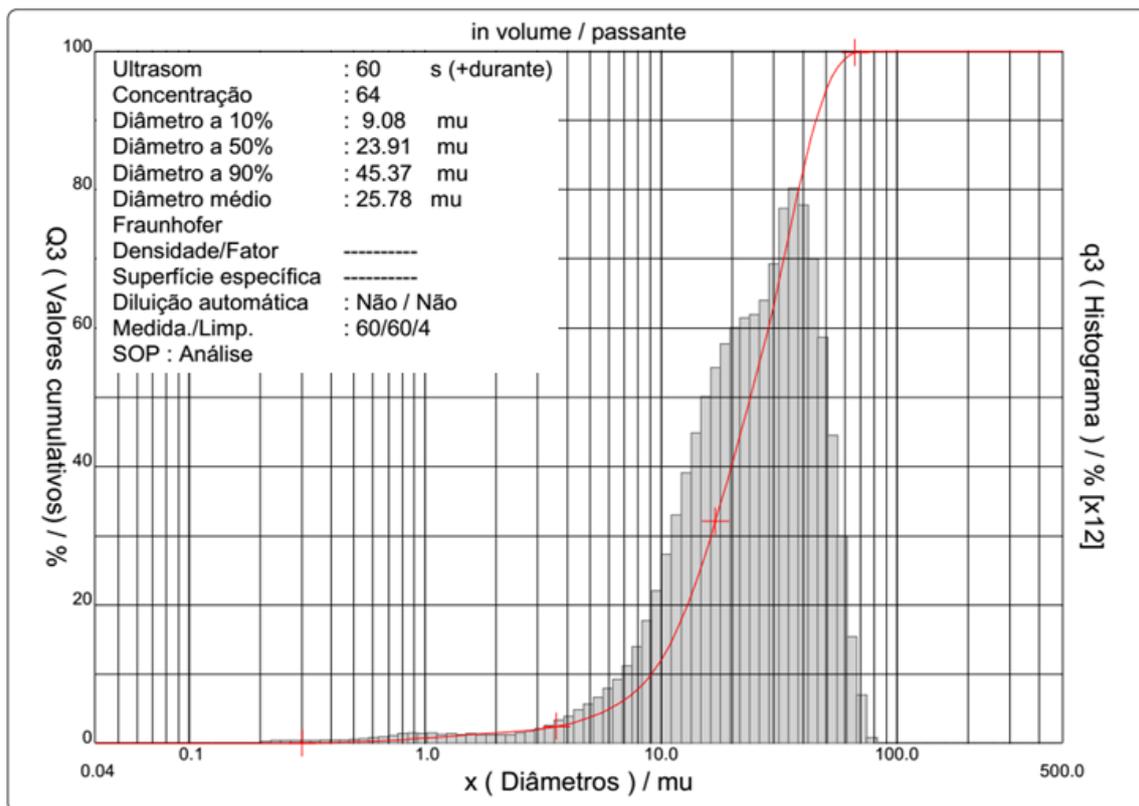


FIG. 4.1 Distribuição do tamanho de partículas do pó de cobre.

A existência de uma ampla faixa granulométrica pode ser apontada como uma vantagem, pois os vazios entre as partículas maiores tendem a ser ocupados pelas

partículas menores, o que diminui a porosidade do sistema e, conseqüentemente, produz um aumento na densidade do material (CHIAVERINI, 2001; OLIVEIRA et al., 2000).

O tamanho de partículas foi avaliado também por análise de imagens. A FIG. 4.2 mostra a morfologia das partículas do pó de cobre. A distribuição granulométrica com uma faixa ampla, obtida no ensaio de dispersão de luz, pode ser também constada pelas imagens de MEV.

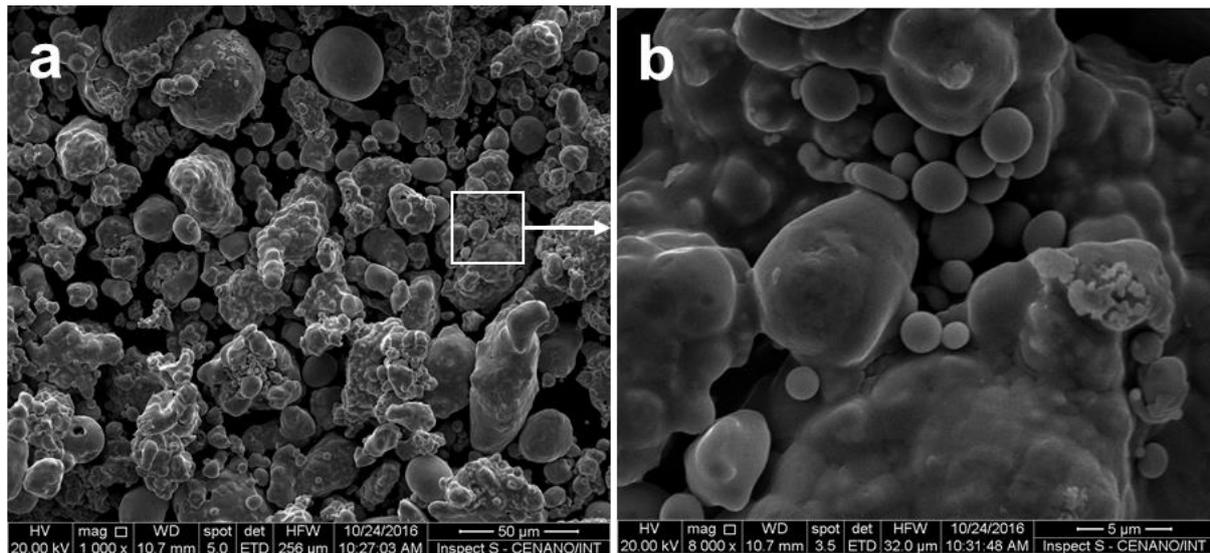


FIG. 4.2 Tamanho de partículas e morfologia do pó de cobre por análise de MEV (a) com ampliação de 1000x e (d) ampliação de 8000x.

Em geral são observadas partículas de formato irregular, constituída por aglomerações de partículas menores, visualizadas com mais detalhes na imagem da FIG. 4.2 (b). O tamanho médio de partícula médio, das 39 partículas medidas, foi de 18,52 μm com desvio padrão de 17,30 μm . O formato e o tamanho das partículas encontrados são coerentes com o processo de fabricação eletrolítico utilizado, que dá origem a partículas de formato irregular ou dendrítico com tamanho médio de partículas entre 5 e 300 μm (ABREU, 2009).

4.1.1.2 Grafite

O grafite Graflake 99550 foi analisado por MEV e, a partir das imagens obtidas, foram realizadas medidas do tamanho dos flocos. Na imagem da FIG. 4.3 é mostrado a morfologia encontrada.

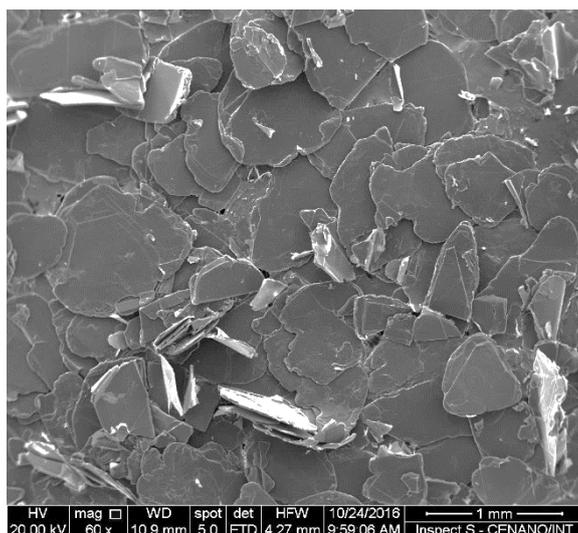


FIG. 4.3 Tamanho dos flocos do grafite Graflake. Imagem com aumento de 60x.

O tamanho médio dos flocos, obtido pela média de 25 medidas, foi de 670,7 μm com desvio padrão de 243,1 μm , o que corresponde ao valor descrito no laudo fornecido pela empresa Nacional de Grafite, sendo superior a 300 μm .

4.1.2 Difração de Raios X

4.1.2.1 Cobre

Foi obtido o difratograma do pó de cobre mostrado na FIG. 4.4. Os picos identificados são referentes aos planos (111), (200), (220), (311) e (222), indexados pela ficha ICDD 04-0836 e referentes a reflexão da estrutura cúbica de face centrada (CFC) do cobre. Além disso, nenhuma outra fase cristalina foi identificada, indicando a alta pureza do material.

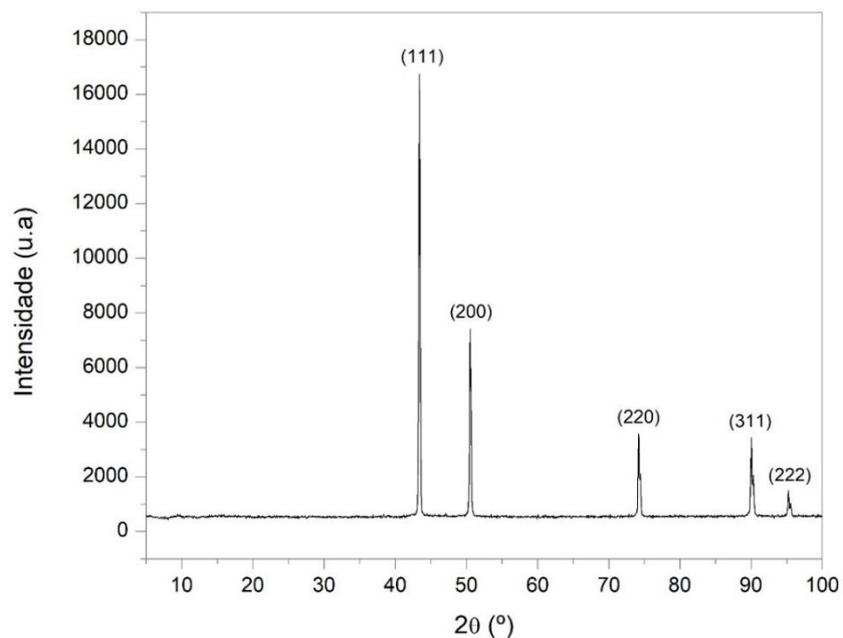


FIG. 4.4 Difratoograma do pó de cobre.

4.1.2.2 Grafite

Foi obtido o difratograma mostrado na FIG. 4.5. Os picos identificados são referentes aos planos (002), (004) e (006), indexados pela ficha ICDD 03-065-6512 e referentes a estrutura hexagonal do carbono.

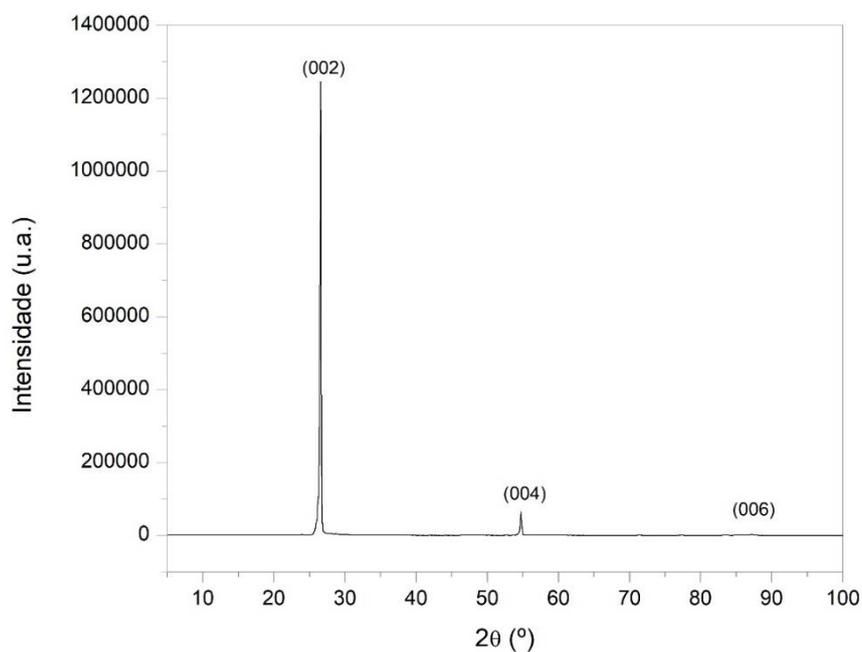


FIG. 4.5 Difratoograma do grafite Graflake 99550.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO GO E rGO

4.2.1 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman obtidos para o GO e para o rGO/PSS, de acordo com o tempo da etapa de oxidação durante a produção do GO, são mostrados na FIG. 4.6. A bandas D e G foram identificadas com deslocamento Raman de aproximadamente 1364 e 1602 cm^{-1} para o GO e de cerca de 1358 e 1589 cm^{-1} para o rGO/PSS, respectivamente. A banda D está relacionada aos defeitos da estrutura em função dos grupos funcionais associados à oxidação.

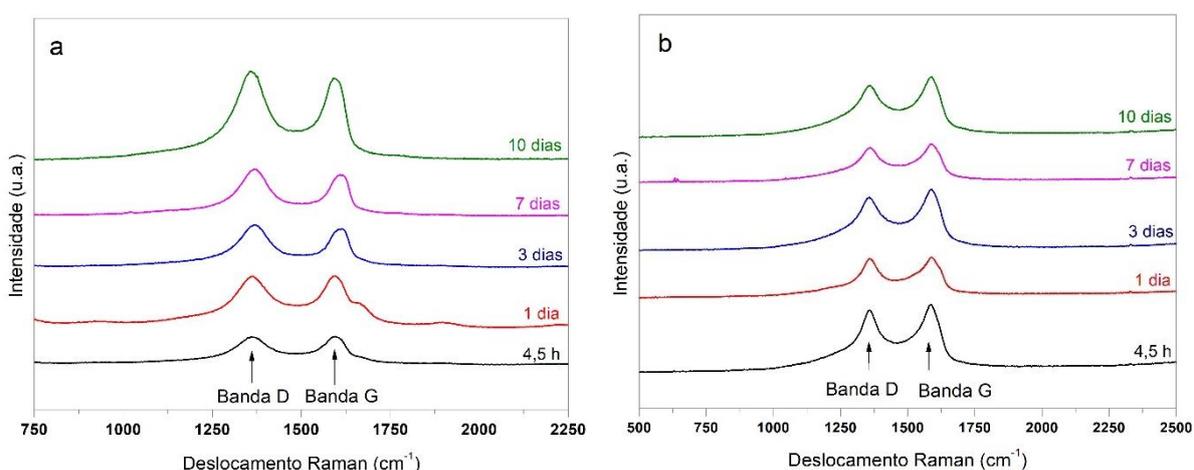


FIG. 4.6 Espectros Raman do (a) GO e do (b) rGO/PSS de acordo com o tempo de oxidação.

A razão de intensidade entre a bandas D e G (I_D/I_G), conforme a evolução do tempo de oxidação, é mostrada na TAB. 4.1. Para o GO foi observado uma tendência do aumento da relação de intensidade entre as bandas, com o aumento do tempo de oxidação. A tendência de aumento foi observada até o tempo de oxidação padrão de 7 dias, ocorrendo decréscimo do valor I_D/I_G ao atingir 10 dias de oxidação.

TAB. 4.1 Relação de intensidade entre as bandas D e G do GO e rGO/PSS.

Tempo de oxidação	GO (I _D /I _G)	rGO/PSS (I _D /I _G)
4,5 h	0,980	0,932
1 dia	0,995	0,971
3 dias	1,087	0,884
7 dias	1,116	0,927
10 dias	1,078	0,876

O pequeno aumento da razão I_D/I_G do GO com tempo de oxidação, pode ser explicado pelo aumento da quantidade de defeitos, associados ao maior nível de oxidação da estrutura do grafeno, que por sua vez, indica que o aumento do tempo de oxidação foi eficaz, havendo assim aumento da quantidade de grupos funcionais ligados a camada de carbono.

A razão de intensidade entre as bandas D e G do rGO/PSS, não apresentou uma tendência relacionada ao tempo de oxidação; contudo, houve um decréscimo de I_D/I_G com a redução em todas as amostras, o que pode ser explicado pela diminuição da quantidade de domínios sp³ e a formação de novos domínios sp².

4.2.2 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X

A técnica de XPS tem por objetivo a identificação das energias de ligação entre carbono e oxigênio, possibilitando identificar as suas concentrações. Os espectros de ampla varredura obtidos por meio desta técnica são exibidos na FIG. 4.7.

Nas amostras de GO foram identificados os picos de carbono e oxigênio com energias de ligação de aproximadamente 284,6 e 536,0 eV, respectivamente. Para as amostras de rGO/PSS foram identificados picos de carbono, oxigênio e sódio, sendo o último relacionado a resíduos do polímero PSS, com fórmula molecular (C₈H₇NaO₃S)_n, utilizado na etapa de redução. A energia de ligação do sódio é de aproximadamente 1070 eV. Para ambos, GO e rGO/PSS, foi verificada a presença do elemento enxofre que possui energia de ligação de aproximadamente 166 eV.

O enxofre presente nas dispersões está relacionado ao ácido sulfúrico utilizado na etapa de produção e está presente na forma de grupos estáveis na estrutura (EIGLER et al., 2013b).

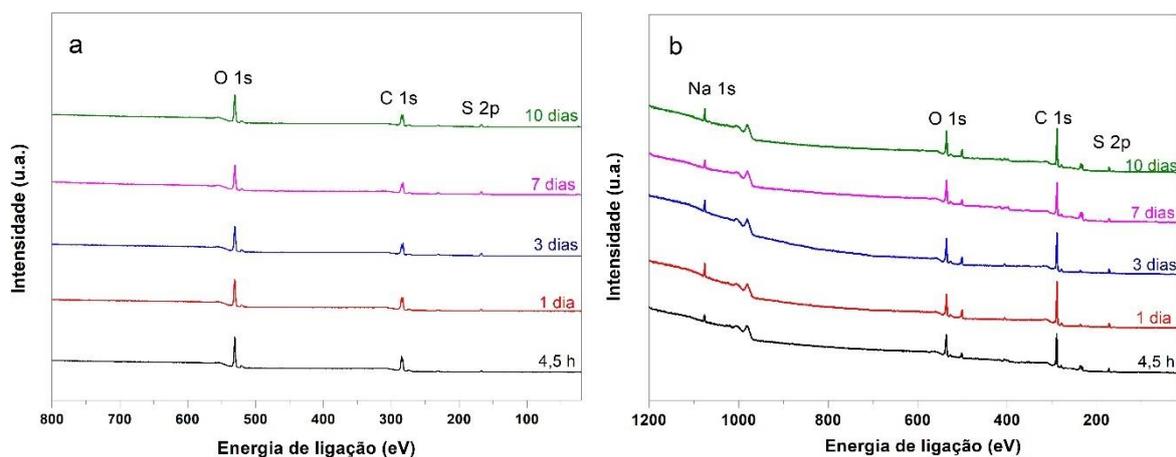


FIG. 4.7 Espectro de ampla varredura para as amostras de (a) GO e (b) rGO/PSS conforme o tempo de oxidação.

Estão relacionados na TAB. 4.2 as concentrações dos elementos identificados nas amostras. O aumento do tempo de oxidação do GO foi efetivo em aumentar o nível de oxidação do grafeno, uma vez que o percentual de carbono reduziu enquanto que o de oxigênio aumentou. O rGO/PSS, novamente, não acompanhou uma tendência, mantendo níveis muito próximo de C e O em função do tempo de oxidação.

TAB. 4.2 Percentuais de elementos conforme a área sob os picos.

Tempo de oxidação	GO			rGO/PSS			
	C 1s (%at.)	O 1s (%at.)	S 2p (%at.)	C 1s (%at.)	O 1s (%at.)	S 2p (%at.)	Na 1s (%at.)
4,5 h	64,40	33,05	2,55	69,05	23,63	4,71	2,61
1 dia	63,29	33,10	3,61	72,42	18,60	4,95	4,03
3 dias	60,45	34,40	5,15	68,30	22,51	5,49	3,70
7 dias	58,06	36,52	5,42	68,96	23,94	4,20	2,90
10 dias	57,93	36,61	5,46	68,54	21,98	5,40	4,07

A TAB. 4.3 mostra as proporções entre carbono e oxigênio para o GO e rGO/PSS. Esta relação é útil para verificação da diferença de proporção C/O entre o óxido de grafeno produzido e o resultado da sua redução. Segundo Chua e Pumera (2014), a diminuição na concentração de oxigênio, representada pelo aumento da proporção C/O, indica a eficiência do método de redução utilizado.

A razão atômica C/O do óxido de grafeno normalmente é menor que 3,0 e tipicamente próxima de 2,0 de acordo com Bianco et al. (2013). Já para o rGO a razão é tipicamente aumentada para valores maiores que 10 quando a redução é conduzida

por ácido ascórbico e amônia (CHUA e PUMERA, 2014). Em função da utilização do polímero PSS, foram obtidos valores de razão C/O muito mais baixos que o encontrado na literatura, uma vez que a estrutura do PSS é também composta átomos de oxigênio, em uma relação C/O de 8/3.

TAB. 4.3 Proporção C/O do GO e rGO/PSS.

Tempo de oxidação	Proporção C/O	
	GO	rGO/PSS
4,5 h	1,95	2,92
1 dia	1,91	3,89
3 dias	1,76	3,03
7 dias	1,59	2,88
10 dias	1,58	3,12

4.2.3 Difração de Raios X

Nas imagens da FIG. 4.8 são exibidos os difratogramas do GO e rGO/PSS respectivamente. O único pico de difração identificado para todos os casos está relacionado ao plano de difração (002).

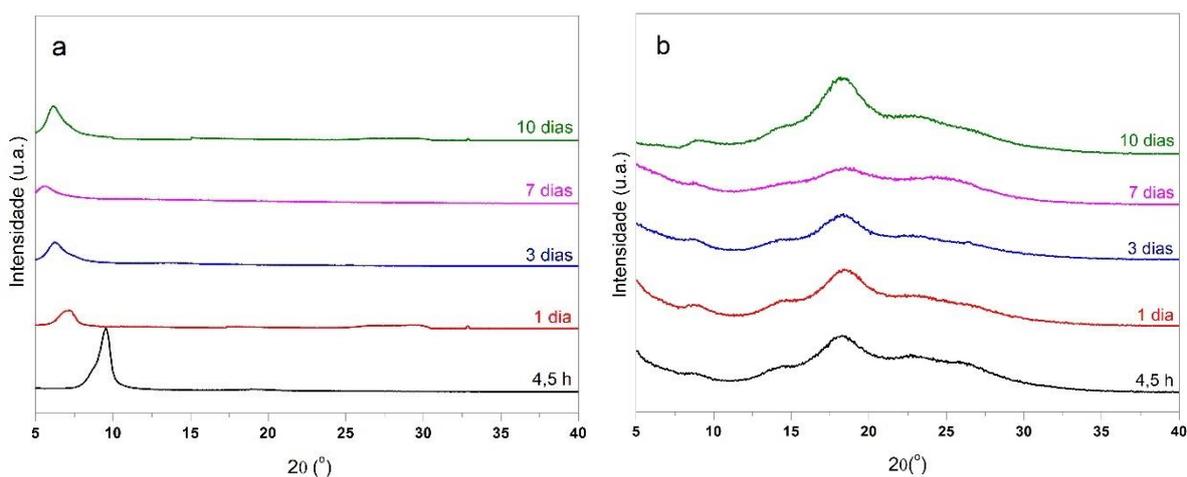


FIG. 4.8 Difratogramas do (a) GO e do (b) rGO/PSS em função do tempo de oxidação.

Tanto para o GO quanto para o rGO/PSS, os picos de difração aparecem deslocados para menores valores de 2θ , indicando aumento da distância interplanar

causado pela presença dos grupos funcionais gerados durante a oxidação (SWAIN e BAHADUR, 2014). Para o grafite natural, utilizado como matéria-prima, a difração do pico referente ao plano (002) aparece em 2θ igual a $26,5^\circ$ (FIG. 4.5).

É importante ressaltar que os picos de difração mostrados estão relacionados às folhas que não são monocamadas (*monolayers*), ou seja, apenas às que são constituídas de algumas ou várias camadas (*few* ou *multi layers*), uma vez que monocamadas não mostram pico de difração. A diminuição da intensidade dos picos de difração, portanto, indica uma tendência de formação de monocamadas. Os menores valores de 2θ podem ser relacionados com o aumento da distância interplanar através da Lei de Bragg (EQ. 3.2).

Os valores de 2θ correspondentes aos picos de difração do GO e rGO/PSS estão relacionados na TAB. 4.4. Com o aumento do tempo de oxidação houve a tendência de redução dos valores de 2θ do GO, o que implica no aumento da distância interplanar, uma vez que, obedecendo a lei de Bragg (EQ. 3.2), quanto maior a distância interplanar, menor será o ângulo de difração. Nota-se que com 7 dias de oxidação foi obtido o maior valor de distância interplanar para o GO, o que está de acordo com o baixo valor de C/O (TAB. 4.3) e, conseqüentemente, maior acréscimo de grupos funcionais resultantes da oxidação, intercalando e separando ainda mais as camadas.

TAB. 4.4 Valores de 2θ para o plano de difração (002) do GO e rGO/PSS.

Tempo de oxidação	GO		rGO/PSS	
	2θ ($^\circ$)	d (nm)	2θ ($^\circ$)	d (nm)
4,5 h	9,631	0,917	18,14	0,488
1 dia	7,125	1,239	18,38	0,482
3 dias	6,267	1,409	18,26	0,485
7 dias	5,650	1,562	18,47	0,480
10 dias	6,105	1,446	18,22	0,486

O processo de redução do GO, restaura a estrutura do grafeno, removendo uma grande parte dos grupos funcionais intercalados durante a oxidação, e, como consequência, a distância interplanar é reduzida (TAB. 4.4). A distância interplanar permaneceu maior que a do grafite natural, o que pode ser associado a presença de grupos funcionais residuais, indicando uma redução incompleta (PRAKASH,

CHANDRA e BAHADUR, 2012). Segundo Pei e Cheng (2012) os grupos de epóxidos e hidroxilas, localizados nos domínios da rede que não apresentam defeitos, são relativamente fáceis de remover, enquanto que aqueles localizados em pontos de defeitos e nas arestas são difíceis de serem removidos completamente.

4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

Uma das características típicas do grafeno é sua flexibilidade (PARK e KIM, 2015). As morfologias do GO e rGO/PSS, analisadas por MEV, são exibidas nas imagens das FIG. 4.9, FIG. 4.10 e FIG. 4.11, onde é possível confirmar suas flexibilidades evidenciadas pela presença de dobras ao longo das folhas de grafeno. Ao longo de todas as imagens é possível identificar a presença de diversas folhas, sendo algumas mais espessas (mais escuras) e outras mais finas (mais claras).

As imagens da FIG. 4.9 (a) e FIG. 4.10 (a) correspondem aos menores tempo de oxidação do GO (4,5 h e 1 dia, respectivamente), já é possível notar um material flexível pela presença de dobras em sua estrutura, porém ainda opaco. As imagens da FIG. 4.10 (c), (e) e FIG. 4.11 (a) mostram um material com maior transparência, o que evidencia a maior esfoliação entre as folhas de grafeno com o aumento do tempo de oxidação e maior probabilidade de obtenção de monocamadas.

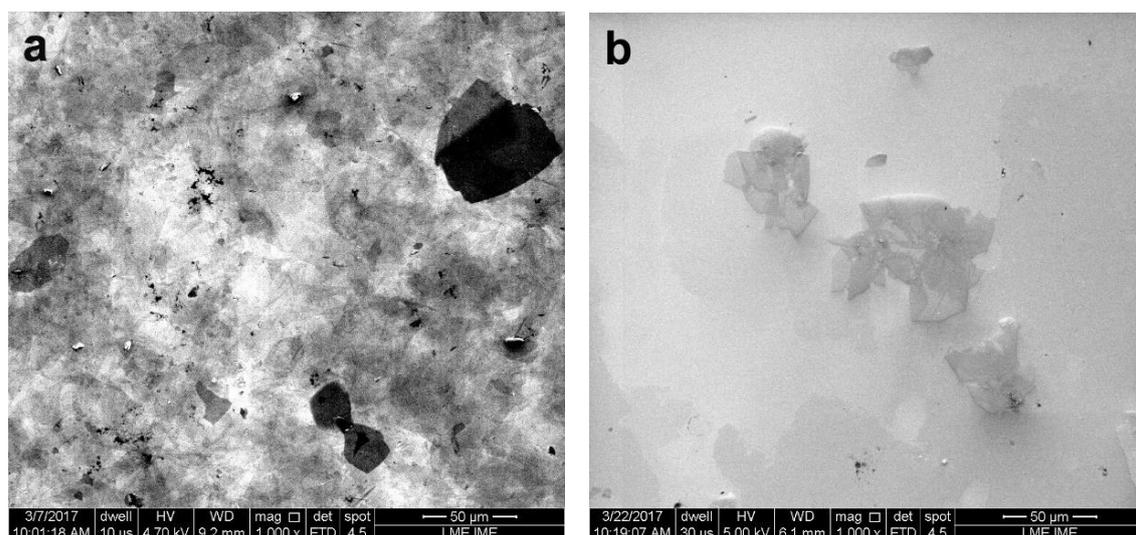


FIG. 4.9 Imagens de MEV das amostras de GO e rGO/PSS com aumento de 1000x (a) GO, (b) rGO/PSS d com 4,5 horas de oxidação.

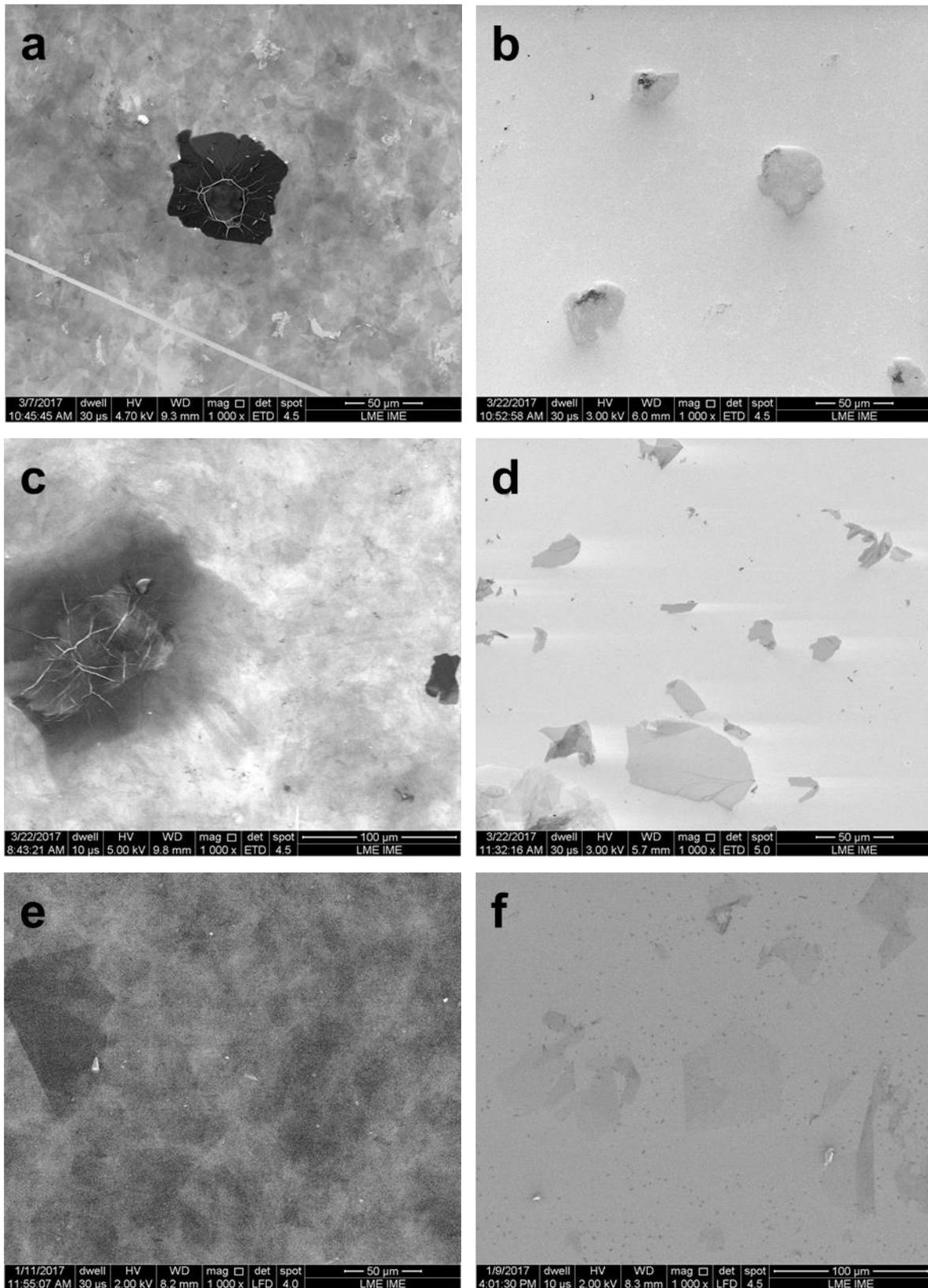


FIG. 4.10 Imagens de MEV das amostras de GO e rGO/PSS com aumento de 1000x, (a) GO-1 dia, (b) rGO/PSS -1 dia, (c) GO-3 dias, (d) rGO/PSS-3 dias, (e) GO-7 dias e (f) rGO/PSS-7 dias de oxidação.

O rGO/PSS (FIG. 4.9 (b), FIG. 4.10 (b, d, f) e FIG. 4.11 (b)) exibiu ainda mais dobras ao longo das folhas analisadas, se comparado ao GO, o que pode estar relacionado a um maior grau de esfoliação, em virtude das etapas de lavagem/centrifugação envolvidas durante a redução auxiliarem nessa separação de camadas, tornando o rGO/PSS mais flexível.

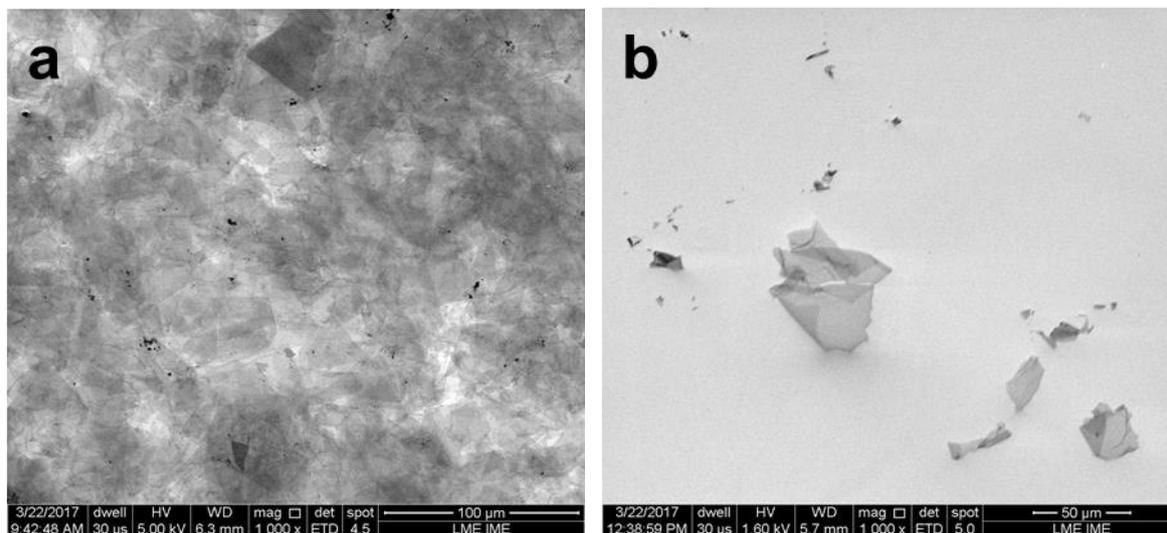


FIG. 4.11 Imagens de MEV das amostras de GO e rGO/PSS com aumento de 1000x, (a) GO- 10 dias, (b) rGO/PSS -10 dias de oxidação.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS DE COMPÓSITOS

4.3.1 Difração de Raios X

O difratograma obtido a partir do pó de compósito seco a temperatura de 60°C durante 4 dias, contendo 0,4% de GO, é mostrado na FIG. 4.12. Além dos picos referentes a reflexão da estrutura CFC do cobre (ficha ICDD 00-007-0836), foram identificados picos de óxido de cobre I (Cu_2O) e óxido de cobre II (CuO) indexados pelas fichas ICDD 03-065-3288 e 01-078-0428, respectivamente.

O Cu_2O apresenta uma aparência vermelha amarronzada, enquanto que o CuO possui coloração que pode variar de marrom a preta. Essa aparência pode ser observada também nos pós e amostras produzidas a partir dos pós secos em forno (FIG. 3.7 e FIG. 3.14), confirmando a oxidação induzida pela temperatura durante a etapa de secagem, na qual a baixa temperatura utilizada foi suficiente para dar início ao processo difusional do oxigênio.

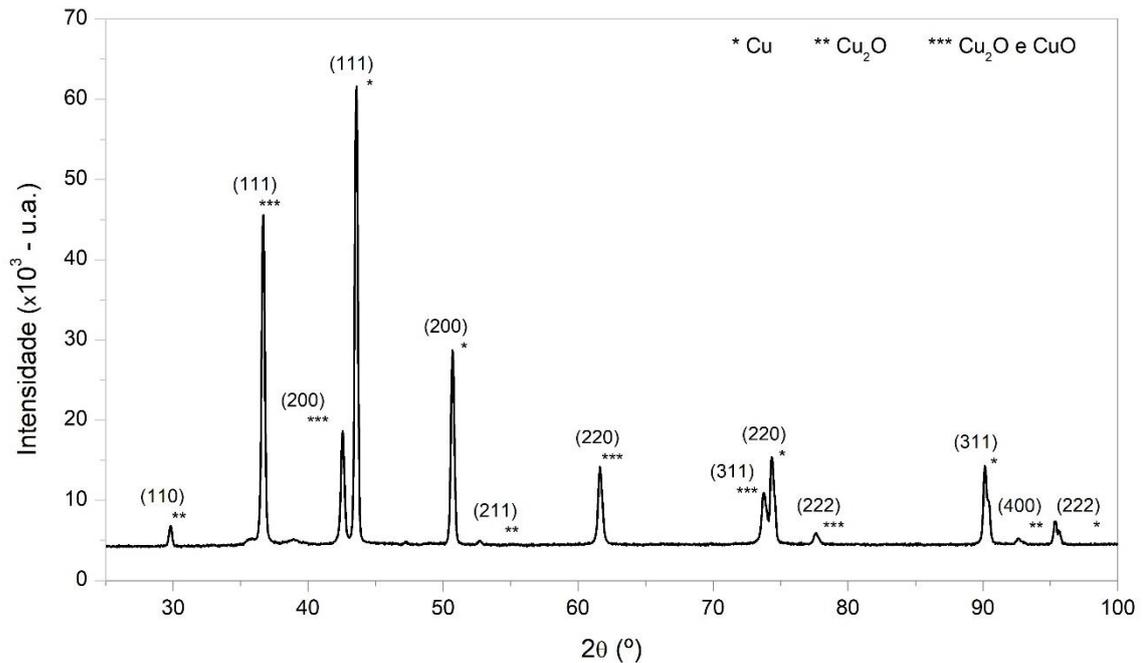


FIG. 4.12 Difratoograma do pó de compósito contendo 0,4% de GO, seco a 60°C.

A oxidação dos pós durante a secagem justifica a fragilização que acarretou o surgimento de trincas e mesmo a fratura dos CPs durante o processo de compactação uniaxial a frio, impossibilitando a continuidade do processo. A partir destes resultados foi tomada a decisão de secar as amostras em vácuo, de modo a evitar a oxidação do cobre.

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Dispersão de Energia

A FIG. 4.13 mostra a análise microestrutural realizada por MEV dos primeiros pós de compósitos produzidos, contendo 0,4 e 0,6% de GO, nos quais a secagem foi realizada em forno com temperatura de 60°C. A análise revelou partículas de formato irregular e com um maior nível de aglomeração quando comparado ao cobre puro (FIG. 4.2). É possível identificar as folhas de GO aderidas à superfície das partículas de cobre. O aquecimento durante a secagem, mesmo que em baixa temperatura e durante pequenos períodos (mínimo de 2 h e 30 min), foi suficiente para dar início ao processo de redução do GO, o que pode ter levado a agregação das camadas de grafeno, simultaneamente à oxidação do cobre, causando a perda da flexibilidade

característica do grafeno. Isso explica a fragilidade dos CPs fabricados a partir dos pós secos em forno assim como o maior nível de aglomeração, tanto do TrGO gerado como das partículas de cobre, devido ao processo de difusão de oxigênio. Isso resultou na alteração do aspecto e coloração dos pós, sendo possível verificar a mudança por inspeção visual (FIG. 3.7) e também através da morfologia encontrada.

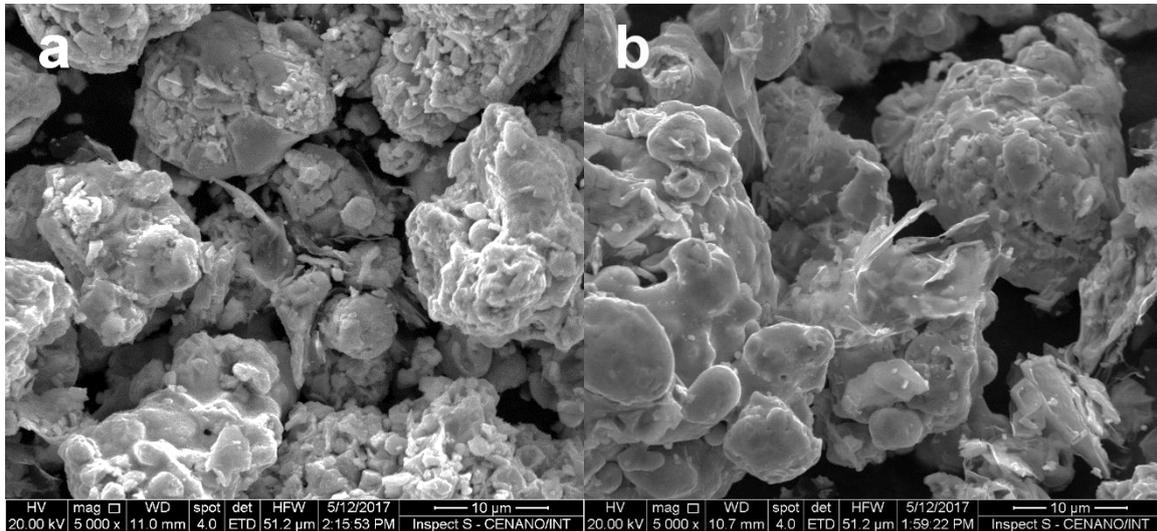


FIG. 4.13 Morfologia dos pós de compósitos com (a) 0,4% e (b) 0,6% de GO, que foram secos a 60°C.

A mistura entre Cu e rGO/PSS resultou no pó observado na FIG. 4.14, onde é possível identificar as folhas de grafeno entre as partículas de cobre assim como partículas envolvidas pelo rGO/PSS, o que mostra que há adesão entre o rGO e o Cu.

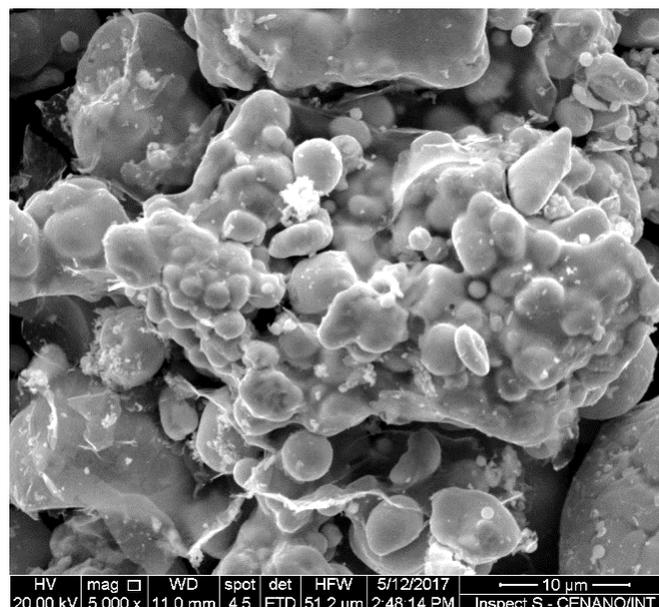


FIG. 4.14 Morfologia da mistura entre cobre e rGO/PSS.

Contudo, a concentração de rGO/PSS na mistura não é confiável, visto que grande parte do rGO/PSS adicionado ficou em suspensão após a agitação mecânica, como mostrado FIG. 3.6 (b). Deste modo, a obtenção de CPs a partir das misturas contendo rGO/PSS não foi realizada.

Os pós utilizados para fabricação dos compósitos durante os testes preliminares, nos quais a etapa de secagem foi realizada sob vácuo, são apresentados na FIG. 4.15. As partículas não estão mais com o mesmo nível de aglomeração encontrado nos pós secos a 60°C, assemelhando-se ao aspecto do pó de cobre puro, mostrado na FIG. 4.2.

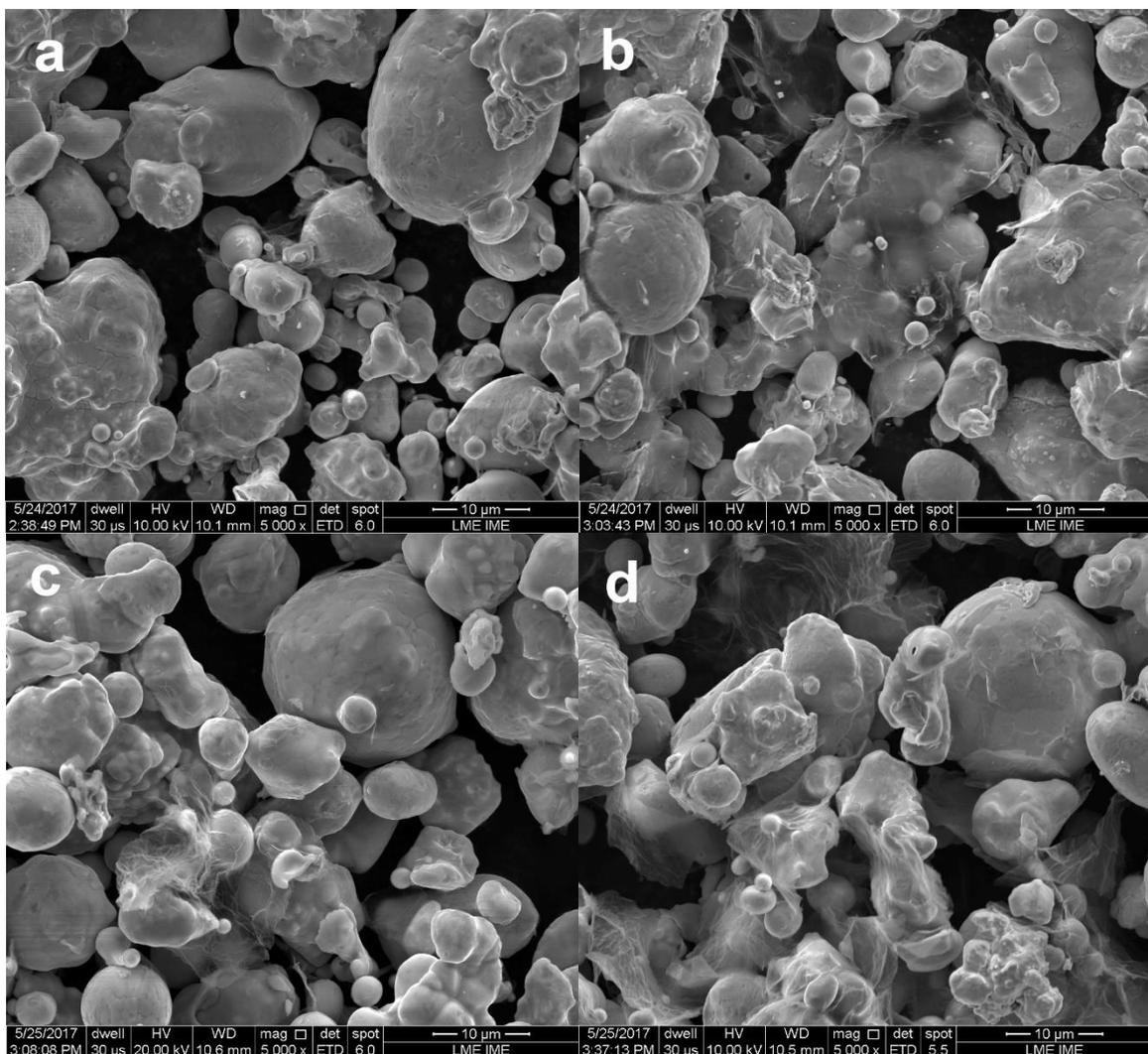


FIG. 4.15 Pós utilizados durante os testes, com composição de (a) Cu-0,1%GO, (b) Cu-0,3%GO, (c) Cu/PSS-0,1%GO e (d) Cu/PSS-0,3%GO, com ampliação de 5000x.

O aumento do teor de grafeno de 0,1%, FIG. 4.15 (a) e (c), para 0,3%, FIG. 4.15 (b) e (d), é notório, uma vez que a presença de GO nos pós contendo 0,1% deste é

quase imperceptível. As folhas de GO estão homogeneamente distribuídas ao longo das partículas de cobre, sem pontos evidentes de aglomeração.

A partir da morfologia encontrada não foi possível verificar o efeito da adição de PSS nas misturas. Em vista disso, foram realizadas análises de EDS em diferentes regiões das amostras, assim como mapeamento. A partir das análises de EDS (FIG. 4.16), foram detectados os elementos Cu, C e O, relativos à matriz e ao óxido de grafeno. Nenhum sinal dos elementos Na e S, associados à composição química do PSS utilizado, foi encontrado.

O mapeamento dos pós foi realizado em busca dos possíveis elementos contidos nas misturas (Cu, C, O, Na e S), a fim de verificar a presença e distribuição do PSS (ver APÊNDICE 1, APÊNDICE 2, APÊNDICE 3 e APÊNDICE 4). Em nenhuma mistura foi encontrado o elemento Na.

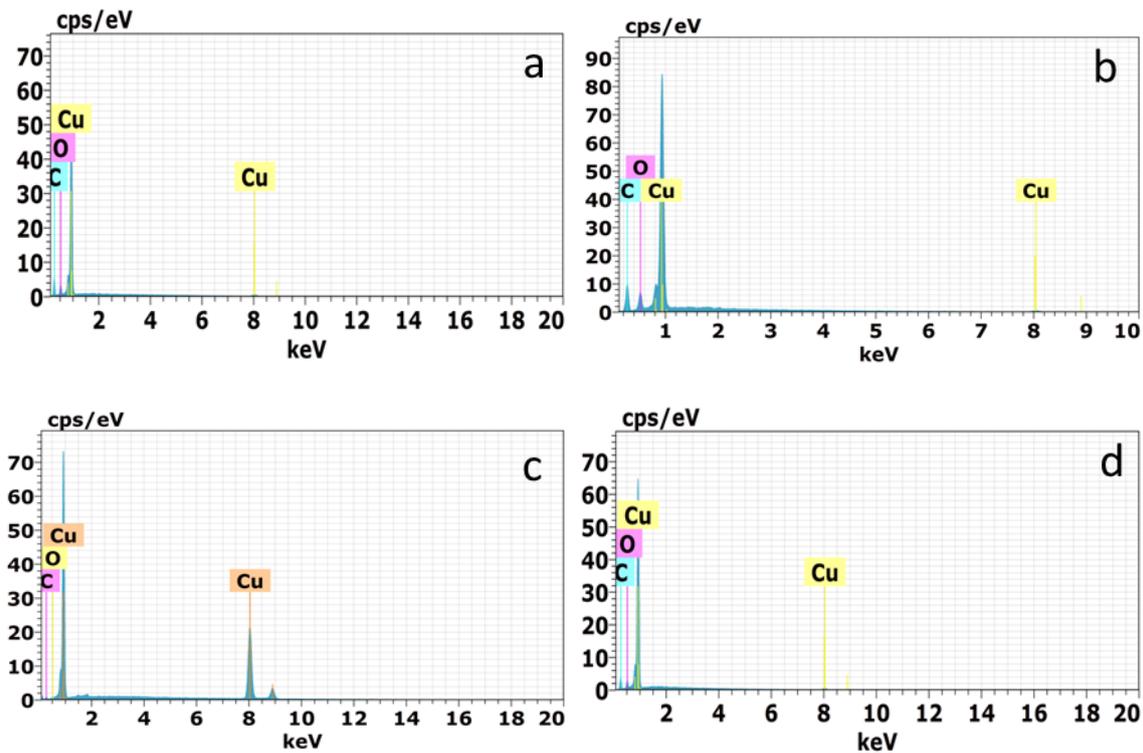


FIG. 4.16 Composição qualitativa dos pós contendo (a) Cu-0,1%GO, (b) Cu-0,3%GO, (c) Cu/PSS-0,1%GO e (d) Cu/PSS-0,3%GO.

Foi assim constatado que o PSS adicionado foi completamente eliminado durante a etapa de filtragem, na qual a mistura foi lavada com água deionizada. O S presente na mistura está relacionado ao resíduo do processo de produção das dispersões de

grafeno, detectado inclusive pela análise de XPS (seção 4.2.2). Portanto, as misturas contendo, ou não, PSS apresentaram características semelhantes.

Após definição dos parâmetros adequados, os compósitos foram fabricados sem o tratamento com PSS, uma vez que a influência do mesmo não foi identificada. As morfologias dos pós obtidos, em comparação ao cobre puro, são exibidas nas FIG. 4.17 e FIG. 4.18. O aspecto dos pós se manteve semelhante ao observado para os pós dos fabricados durante os testes, nos quais é possível detectar, facilmente, ao aumento da concentração de grafeno.

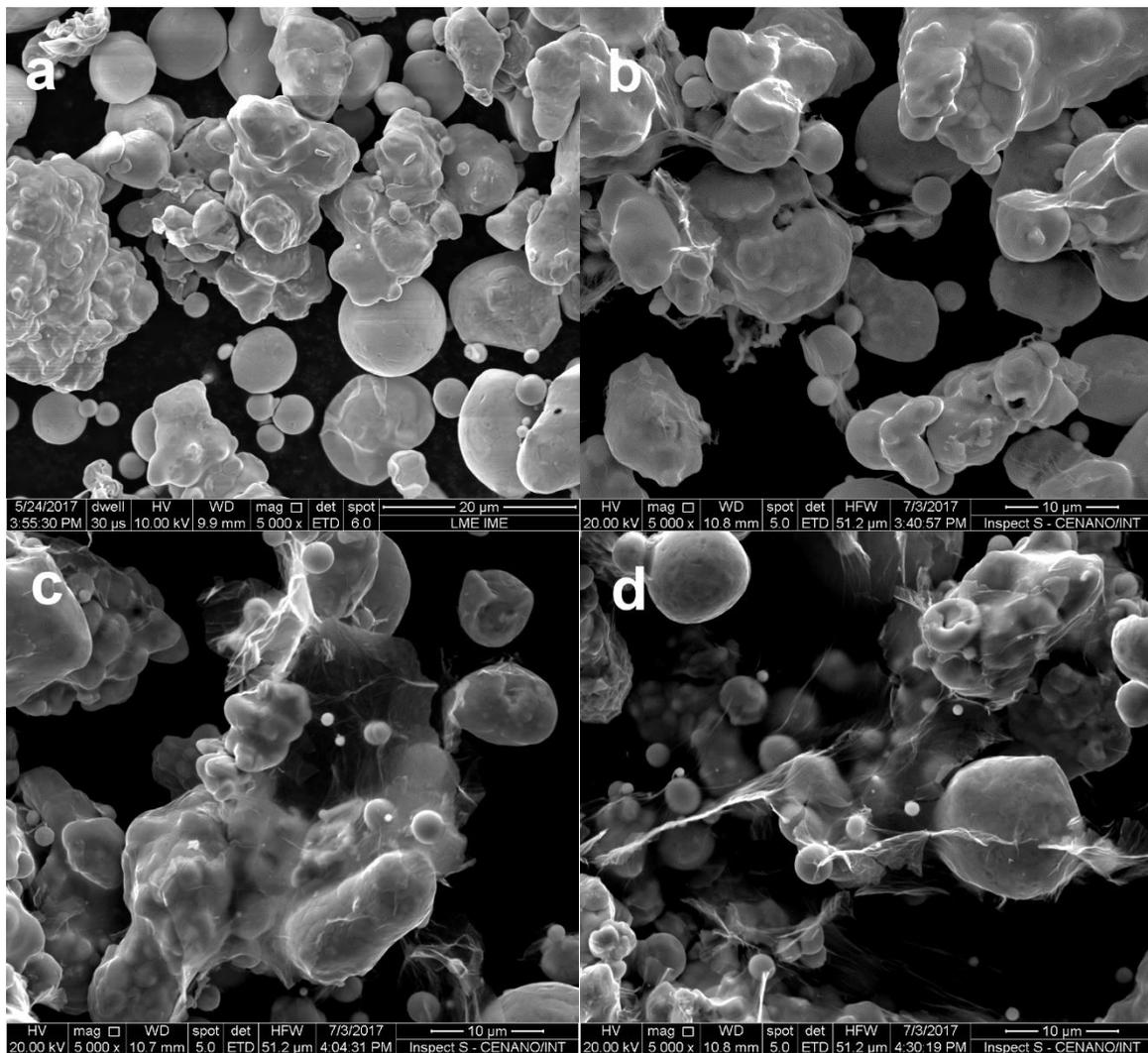


FIG. 4.17 Pó de (a) cobre puro e dos compósitos com composição de (b) Cu-0,2%GO, (c) Cu/PSS-0,4%GO e (d) Cu/PSS-0,6%GO, com ampliação de 5000x.

As folhas de grafeno estão homogeneamente dispostas em relação as partículas de cobre. Com aumento da concentração de GO é possível verificar uma quantidade

abundante de grafeno, o que pode levar à formação de grandes aglomerações, apesar destas não terem sido detectadas.

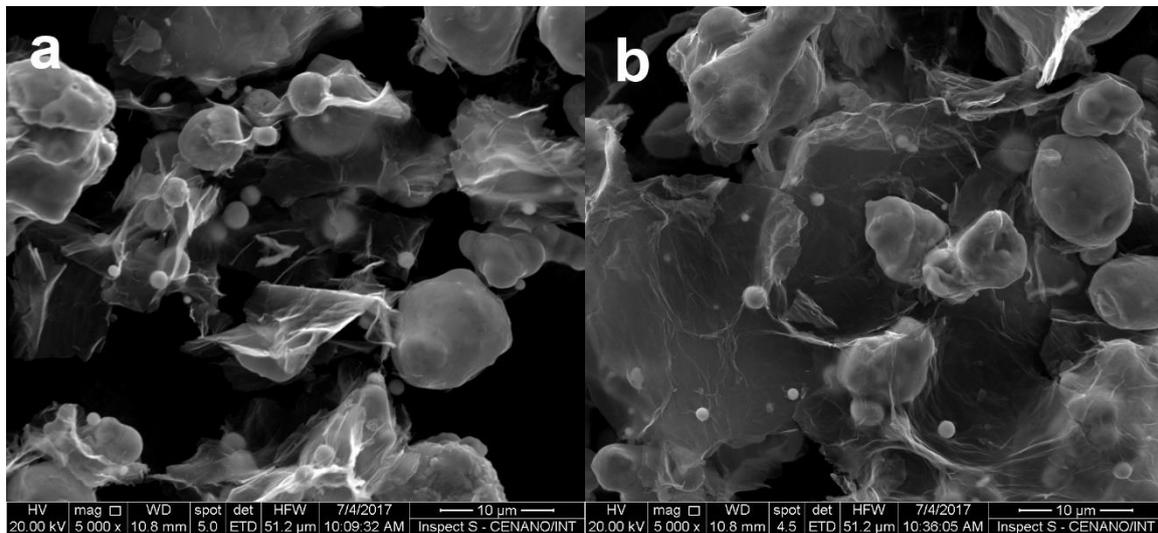


FIG. 4.18 Pós compósitos com composição de (a) Cu-0,8%GO e (b) Cu/PSS-1,0%GO, com ampliação de 5000x.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS FABRICADOS

4.4.1 Densificação

Nas TAB. 4.5 e TAB. 4.6 estão relacionadas as médias das densidades absolutas e relativas, obtidas pelo método geométrico e o erro relativo com nível de confiança de 95%, das amostras a verde e sinterizadas, respectivamente, a partir das quais é possível avaliar o grau de densificação. A densidade relativa foi obtida a partir da densidade teórica do cobre e dos compósitos, calculada pela regra das misturas (seção 3.2.4.5).

Segundo Nadkarni (1998) a densificação resultante da compactação depende de alguns fatores como a distribuição do tamanho de partículas, dureza inerente do material, tipo de lubrificante e método de compactação utilizados. Em função do cobre utilizado como matéria-prima possuir um tamanho de partícula pequeno, com uma distribuição granulométrica ampla (dados da seção 4.1.1.1) e também em virtude da elevada ductilidade associada ao material, é possível atingir altos valores de densificação após a compactação.

Durante os testes preliminares (matriz 8 mm), os CPs foram compactados sob uma pressão próxima de 265 MPa e apresentaram valores de densidade superiores a 90% do cobre puro. Os compósitos com os parâmetros adequados definidos (matriz 12 mm), por sua vez, não alcançaram 80% da densidade do cobre puro, visto que a pressão de compactação foi reduzida para valores próximos a 85 MPa.

TAB. 4.5 Valores de densidade e densidade relativa dos CPs a verde.

Composição	Testes preliminares (matriz 8 mm)	
	Densidade Verde Média (g/cm ³)	Densidade Relativa Verde Média (%)
Cu-0,0%GO	8,27	92,54 ± 0,22
Cu-0,1%GO	8,27	92,55 ± 0,18
Cu-0,3%GO	8,19	91,85 ± 0,24
Cu/PSS-0,1%GO	8,25	92,41 ± 0,23
Cu/PSS-0,3%GO	8,23	92,35 ± 0,75
Composição	Compósitos (matriz 12 mm)	
Cu-0,0%GO	7,07	79,12 ± 0,26
Cu-0,2%GO	7,08	79,38 ± 0,16
Cu-0,4%GO	7,07	79,39 ± 0,18
Cu-0,6%GO	7,08	79,61 ± 0,08
Cu-0,8%GO	7,07	79,63 ± 0,11
Cu-1,0%GO	7,02	79,24 ± 0,12

Durante a etapa de sinterização ocorre, à medida que a temperatura aumenta, a expansão do cobre, assim como para peças fundidas. Os gases aprisionados em poros isolados e a vaporização de lubrificantes contribuem para esta expansão. Quando a sinterização começa, efetivamente, passa a acontecer a contração, atingindo um valor máximo. Durante o resfriamento, as peças contraem assim como ocorre para peças de cobre fundidas (NADKARNI, 1998). Após este processo, o resultado é a contração associada a uma maior densidade relativa, contudo, este comportamento não foi observado durante a etapa de testes, na qual, ao invés de contração, foi observada expansão dos CPs e geração de defeitos (FIG. 3.16), como exibido na TAB. 4.6. Como reportado na seção 2.4.2, na revisão da literatura, a utilização de pressões excessivas, para metais muito macios como o cobre, pode

promover a expansão das peças, efeito este associado à expansão de gases aprisionados em poros isolados (FIG. 2.13).

TAB. 4.6 Valores de densidade e densidade relativa dos CPs sinterizados.

Composição	Testes preliminares (matriz 8 mm)	
	Densidade Sinterizado Média (g/cm ³)	Densidade Relativa Sinterizado Média (%)
Cu-0,0% TrGO	7,18	80,27 ± 0,13
Cu-0,1% TrGO	6,53	73,08 ± 6,12
Cu-0,3% TrGO	7,18	80,53 ± 0,35
Cu/PSS-0,1% TrGO	6,73	75,31 ± 9,15
Cu/PSS-0,3% TrGO	8,63	96,84 ± 0,22
Composição	Compósitos (matriz 12 mm)	
Cu-0,0% TrGO	8,03	89,80 ± 0,35
Cu-0,2% TrGO	8,46	94,78 ± 0,14
Cu-0,4% TrGO	8,40	94,27 ± 0,16
Cu-0,6% TrGO	8,06	90,66 ± 0,21
Cu-0,8% TrGO	7,95	89,55 ± 1,17
Cu-1,0% TrGO	7,62	85,99 ± 0,76

O comportamento da densificação a verde e após sinterização durante a realização dos testes preliminares é exibido na FIG. 4.19. Dentre as variações estudadas, apenas as peças com PSS e 0,3% de TrGO em sua composição aumentaram a densidade relativa após a sinterização. As demais peças apresentaram redução, chegando a valores menores que 80% de densidade relativa.

Além de problemas relacionados à expansão, ao aplicar pressões de compactação mais elevadas, a sinterização no centro das peças pode ser prejudicada, não ocorrendo difusão na região, o que contribui para uma baixa densificação e pode comprometer a condutividade elétrica e resistência mecânica (EVERHART, 1975). Foi, portanto, constatada a necessidade de redução da pressão de compactação.

A redução da pressão de compactação para a fabricação dos compósitos resultou na redução da densidade a verde, para abaixo de 80%, comparando-se aos valores superiores a 90%, dos testes preliminares; porém, a densidade dos CPs após a sinterização aumentou, não havendo mais expansão das peças.

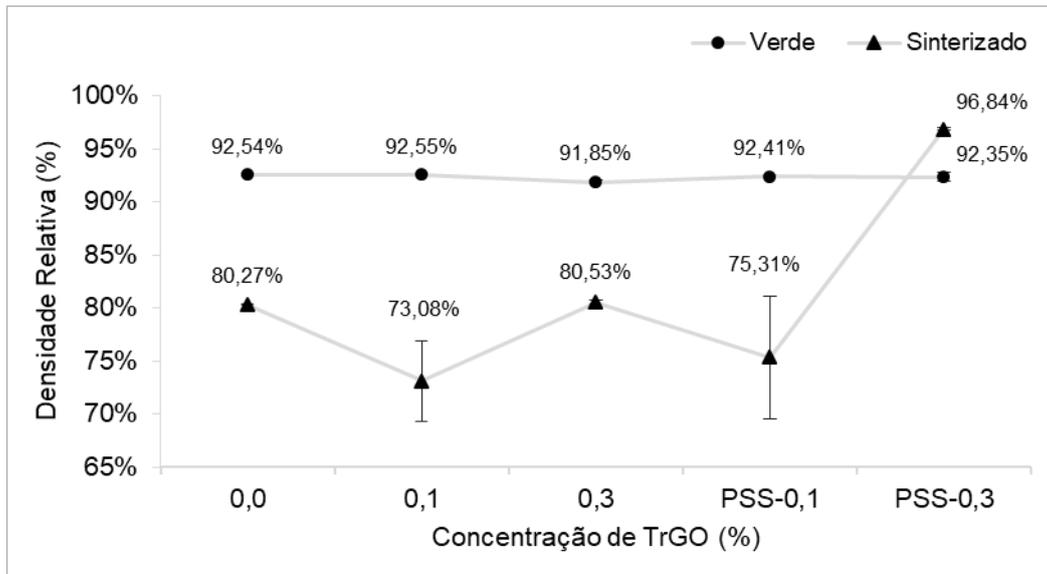


FIG. 4.19 Densidade relativa (%) das amostras dos testes preliminares a verde e sinterizadas em função da concentração de TrGO (%).

A FIG. 4.20 demonstra o comportamento dos compósitos produzidos. Pode ser notado que as densidades a verde praticamente não foram alteradas e, para todas as variações analisadas, houve um aumento da densidade relativa após a sinterização.

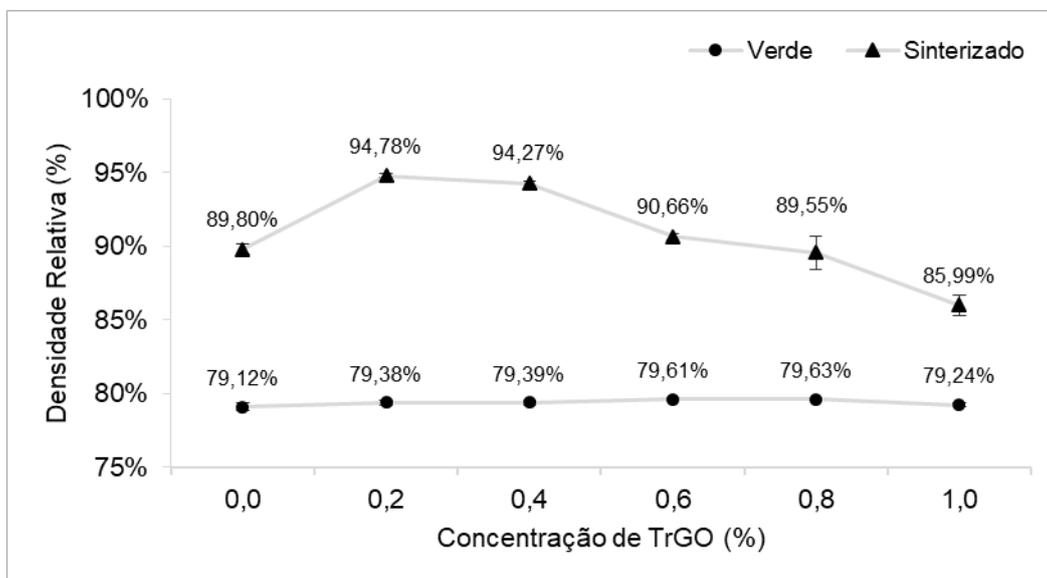


FIG. 4.20 Densidade relativa (%) dos compósitos a verde e sinterizadas em função da concentração de TrGO (%).

Para concentrações de TrGO, variando de 0,2 a 0,6%p, o aumento da densidade relativa foi ainda mais acentuado, quando comparado às demais composições, chegando a 94,78% para as amostras com 0,2% de TrGO. A adição de baixos teores de grafeno contribuiu para redução da porosidade das amostras sinterizadas.

É praticamente impossível de atingir a densidade teórica do cobre seguindo somente estampas de compactação e sinterização, e assim as propriedades das peças são influenciadas pela densidade atingida durante o processo (COPPER ALIANCE, 2017).

As amostras com teores de TrGO acima de 0,6% apresentaram queda da densidade relativa, chegando a valores inferiores aos obtidos para as amostras de cobre puro. Como não há solubilidade entre Cu e C, não há formação de novas fases que prejudiquem a densificação, porém o excesso de folhas grafeno presentes se concentram nos contornos dos grãos. Por conseguinte, maiores adições de grafeno podem dificultar o processo difusional entre os átomos de cobre durante sinterização, podendo levar assim a queda da densidade relativa (AYYAPPADAS et al., 2017). Outro fator que pode contribuir para a diminuição da densidade relativa é a liberação de gases durante a redução do GO, resultando em uma menor contração.

4.4.2 Condutividade Elétrica

Os resultados de condutividade elétrica em % IACS obtidos foram normalizados em relação às amostras de cobre puro (FIG. 4.21). Como citado anteriormente, a normalização foi realizada para auxiliar a comparação entre as variações testadas, uma vez que os resultados absolutos não foram obtidos com a precisão adequada. A comparação dos resultados foi realizada pelo método LSD (*least significant difference*), que usa a estatística F para análise de variância, com 95% de confiança.

A linha de tendência com ajuste polinomial e a equação a ela relacionada são mostradas na FIG. 4.21 e o coeficiente de determinação de 0,9679 mostra que a parábola apresenta uma boa correlação com os dados de condutividade.

Somente as composições de 0,0 e 0,2%TrGO não são significativamente diferentes, logo a concentração de 0,2% de TrGO na matriz de cobre não afetou a condutividade elétrica. Com o aumento para 0,4% de TrGO os resultados foram minimamente afetados, reduzindo 4% em relação ao cobre puro.

Para maiores teores de grafeno, a diminuição da condutividade elétrica foi mais acentuada, chegando a 19, 26 e 41% para as concentrações de 0,6, 0,8 e 1,0% de TrGO, respectivamente.

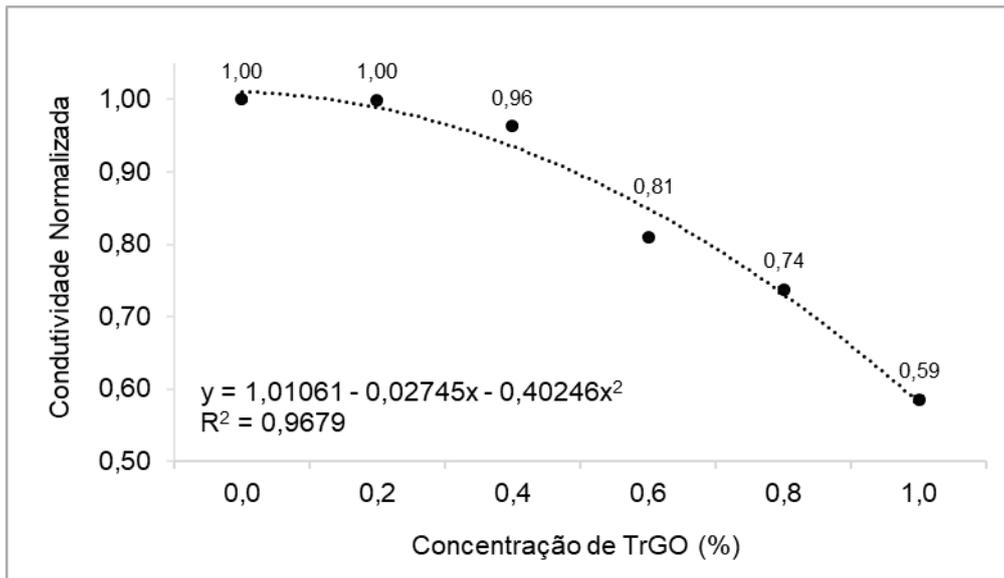


FIG. 4.21 Resultados de condutividade elétrica normalizados.

Segundo Nadkarni (1998), Chiaverini (2001) e Copper Alliance (2017), um fator que contribui para a redução da condutividade é a porosidade inerente ao processo de metalurgia do pó; quanto maior a quantidade de poros, menor será a condutividade. Peças de cobre puro compactas sob pressões moderadas (205 a 250 MPa) e sinterizadas a temperaturas de 800 a 900°C, variam de 80 a 90% IACS na escala onde a condutividade de um fio de cobre recozido é 100%.

Corroborando com os resultados obtidos por Ayyappadas et al. (2017), ao adicionar 0,2% de grafeno na matriz de cobre, a condutividade elétrica não se mostrou significativamente diferente em relação ao cobre puro, o que pode ser associado à melhor densificação obtida para esta composição. A menor fração de poros presentes nas amostras em relação as de cobre puro possivelmente equilibrou o efeito negativo que a adição do reforço ocasionaria na matriz. Em seu trabalho, Ayyappadas et al. (2017), observaram a redução da ordem de no máximo 7% da condutividade, dentre as variações testadas. A redução da propriedade foi também associada ao aumento da porosidade conforme a concentração do reforço foi aumentada, uma vez que o maior volume de poros interfere a continuidade da passagem de corrente.

As amostras contendo 0,4% de TrGO tiveram a condutividade minimamente afetada, considerando que a quantidade de poros e teor de reforço foram simultaneamente aumentados em relação as amostras de cobre puro. Ainda assim a redução de 4% do valor de condutividade é pequena, se comparada ao efeito de outros mecanismos utilizados para aumentar a resistência mecânica do cobre. A

pequena influência da adição de teores mais baixos de TrGO sob a condutividade, pode ser também atribuída a elevada condutividade elétrica que o grafeno possui, motivo pelo qual o material foi escolhido para ser utilizado como reforço.

Outro aspecto, seriam as considerações feitas por Chen F. et al. (2016), que verificaram que os pontos de espalhamento gerados pela introdução de grafeno na matriz de cobre, afetam significativamente a condutividade elétrica, pois nada mais são do que defeitos, como abordado anteriormente (seção 2.1). Conforme o teor de grafeno é aumentado, o livre caminho médio para o fluxo de elétrons é reduzido, diminuindo também a condutividade do material. Por meio dos resultados, normalizados, obtidos pelos autores, foi observada uma redução de 3% da condutividade elétrica, para a adição de 0,2% de grafeno, com uma tendência semelhante ao encontrado neste trabalho. Já para as concentrações entre 0,4 e 0,8% de grafeno, a diminuição se manteve em cerca de 11% em relação ao cobre puro.

Outro fator importante é a contribuição do maior tamanho de folhas de grafeno obtido, em função do grafite precursor utilizado para sua fabricação. Quanto maior o tamanho das folhas de TrGO, maior será a superfície de contato entre folhas e partículas de Cu, favorecendo o fluxo de elétrons. Uma consequência será a menor quantidade de centros espalhadores de elétrons e, dessa forma, o efeito prejudicial sob a condutividade elétrica será minimizado. Este efeito é citado por Gao et al. (2016) e pode ter contribuído para a pequena perda de condutividade observadas para as amostras com adição de até 0,4% de TrGO.

Com o aumento do teor de TrGO entre 0,6 a 1,0% a condutividade elétrica é gradativamente reduzida, comportamento este observado também para os resultados de densificação das amostras. Maiores concentrações de TrGO podem contribuir para a formação de aglomerados, assim como o aumento da porosidade, pois o contato superficial entre as folhas de grafeno e as partículas de Cu é reduzido, tornando o reforço deletério à matriz. Este comportamento corrobora com os resultados encontrados nos estudos supracitados, e é reafirmado por Liu et al. (2017), que mencionaram dois aspectos. O primeiro está relacionado ao espalhamento gerado pela interface entre duas fases diferentes. E o outro ponto, novamente citado, é aumento do teor de grafeno levando ao acúmulo deste nos contornos de grãos.

4.4.3 Ensaio de Compressão

As curvas tensão x deformação obtidas a partir do ensaio de compressão dos durante a fase dos testes preliminares estão apresentadas na FIG. 4.22. As curvas apresentaram a tendência de incremento da tensão constante, necessário para prosseguir a deformação, ao invés do decréscimo após atingir um valor máximo de tensão. Comportamento este, verificado para materiais normalmente dúcteis e com um baixo valor de relação entre altura e diâmetro (MESCALL et al., 1983; GARCIA et al., 2012).

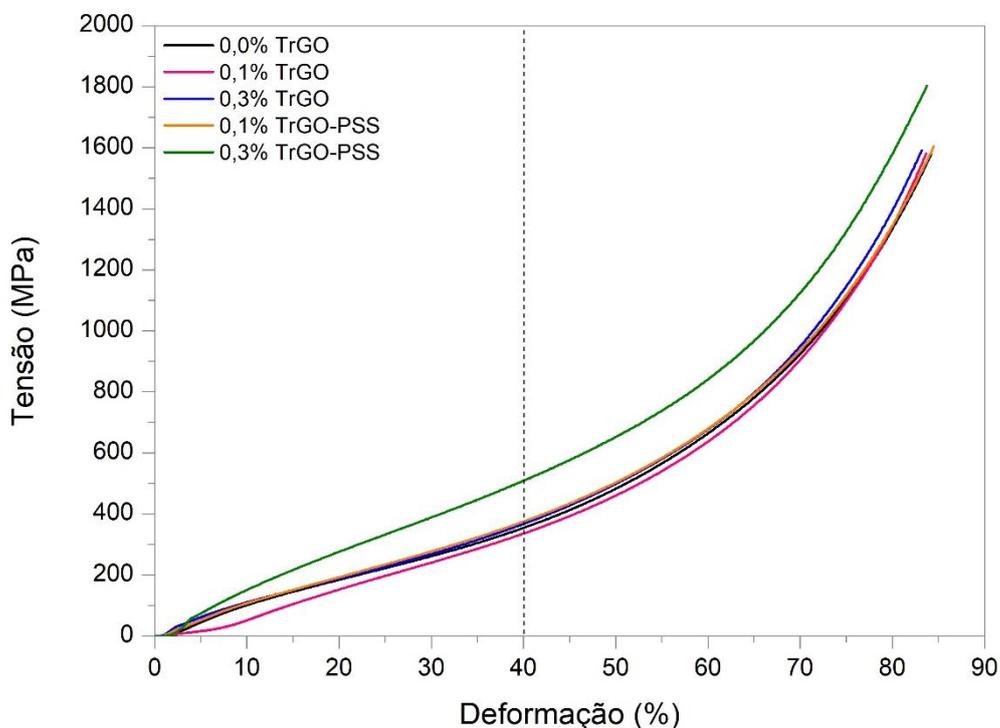


FIG. 4.22 Curvas tensão x deformação durante os testes preliminares.

A linha tracejada indica o nível de deformação em que a resistência à compressão foi analisada. A deformação de 40% foi fixada em virtude do efeito da tensão triaxial, oriundo do embarrilhamento (citado na seção 3.2.4.7), tornar-se mais pronunciado com o aumento da deformação. A curva dos compósitos contendo 0,3% de TrGO e PSS ganharam destaque, uma vez que as demais ficaram praticamente sobrepostas.

Os valores médios de resistência à compressão, em 40% de deformação e o erro relativo com nível de confiança de 95%, estão relacionados na TAB. 4.7.

TAB. 4.7 Valores de Resistência à compressão de acordo com as condições testadas.

Composição	Resistência à Compressão 40% de deformação (MPa)
Cu-0,0% TrGO	357 ± 5
Cu-0,1% TrGO	320 ± 28
Cu-0,3% TrGO	365 ± 11
Cu/PSS-0,1% TrGO	348 ± 39
Cu/PSS-0,3% TrGO	511 ± 34

Os valores de resistência à compressão obtidos estão esquematicamente representados pela FIG. 4.23. As amostras com composição Cu/PSS-0,3%TrGO se destacaram, mostrando um ganho de 43% em relação às amostras de cobre puro. As demais composições não foram significativamente diferentes em função dos altos valores de desvio padrão encontrados.

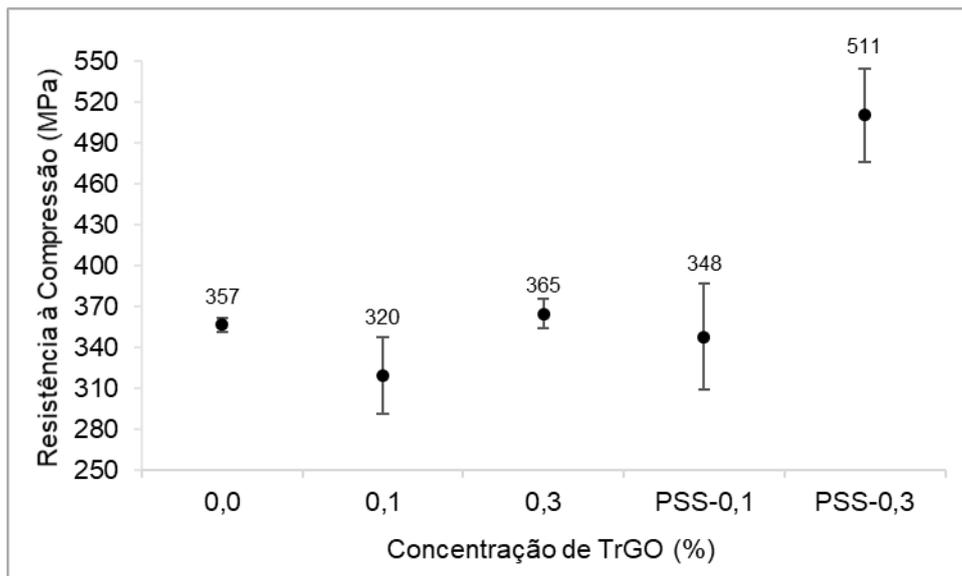


FIG. 4.23 Resistência à compressão ao nível de 40% de deformação durante os testes preliminares.

Os valores de resistência à compressão corroboraram com os resultados de densificação obtidos, considerando que os defeitos presentes nos CPs fabricados afetaram substancialmente a resistência mecânica das amostras fabricadas. Os resultados obtidos confirmaram a necessidade de modificação da pressão de compactação, utilizada na metalurgia do pó.

Os testes de compressão realizados nos compósitos fabricados deram origem às curvas tensão x deformação exibidas na FIG. 4.24. Assim como observado durante os testes preliminares, houve a tendência de incremento constante da tensão aplicada, indicando a ocorrência do efeito de embarilhamento, que pode também ser observado, comparativamente, através das FIG. 4.25 (a) e (b). As linhas tracejadas representam os níveis de deformação nos quais a resistência à compressão foi avaliada, sendo eles 40 e 60% respectivamente. A resistência em 40% de deformação foi avaliada com o mesmo propósito da fase de testes, de modo a evitar o efeito exercido pela tensão triaxial gerada.

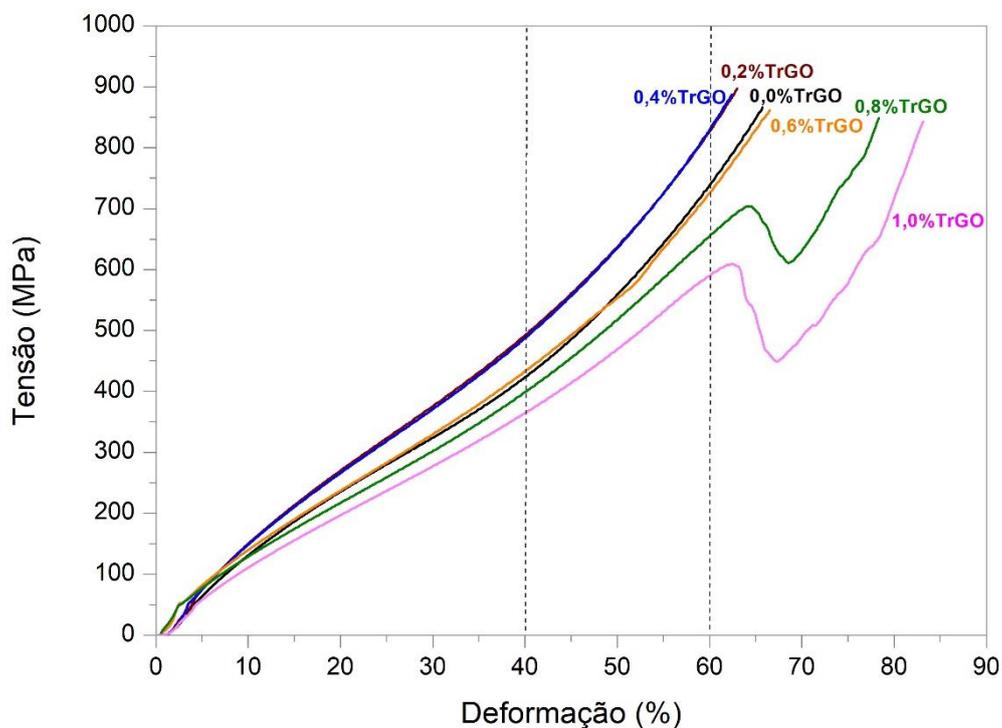


FIG. 4.24 Curvas tensão x deformação do cobre puro e compósitos.

Com o aumento da deformação, os compósitos com maiores teores de TrGO (0,8 e 1,0%) apresentaram comportamento completamente distinto dos demais, surgindo assim a necessidade de avaliação da resistência para maiores níveis de deformação, admitindo-se assim 60% de deformação como valor de referência. 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 as amostras contendo 0,8 e 1,0% de TrGO, não alcançaram o limite da célula de carga em função da baixa resistência mecânica, chegando assim, a maiores níveis de deformação.

A diferença de comportamento do material analisado pôde ser verificada não só pelas curvas obtidas, como também visualmente, através dos aspectos dos CPs ao final dos testes (FIG. 4.25). O embarrilhamento das peças pode ser observado em 4 das 6 composições testadas, desde o cobre puro até 0,6%TrGO. A partir da composição de 0,6%TrGO já é possível perceber a formação de trincas na superfície da amostra, iniciando no centro do diâmetro do CP. Com o aumento do teor de grafeno para 0,8%, o surgimento de trincas foi intensificado, ocorrendo conseqüentemente propagação das trincas para as bordas dos CPs. A situação mais crítica foi para as amostras contendo 1,0% de TrGO, nas quais ocorreu completa fragmentação.

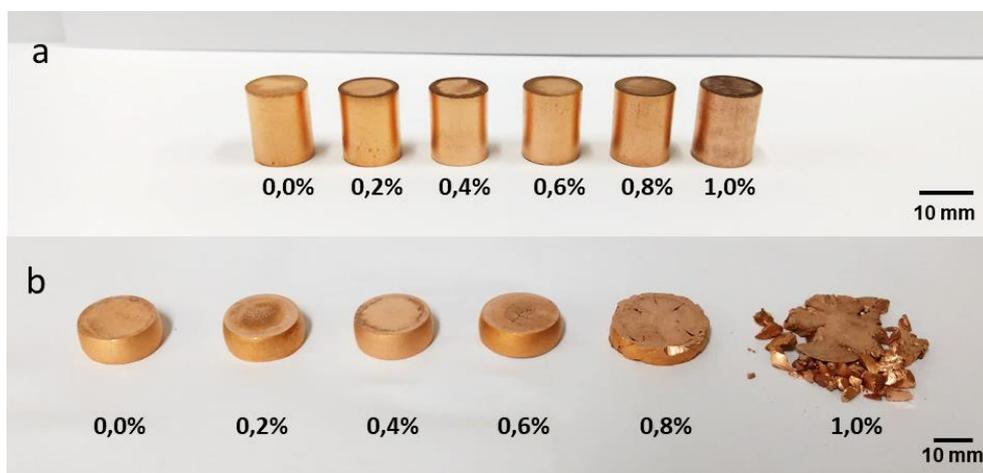


FIG. 4.25 Amostras antes e após o ensaio de compressão, de acordo com o teor de TrGO.

Os valores de resistência à compressão médios, em 5, 40 e 60% de deformação, e os respectivos erros relativos com nível de confiança de 95% estão relacionados na TAB. 4.8. Uma questão que vale ser ressaltada é o aumento do desvio padrão conforme o aumento do teor de grafeno na matriz, o que mostra a redução da estabilidade do compósito. O destaque deste quesito pode ser atribuído às amostras com 1,0% de TrGO em 60% de deformação, início da região crítica de fragilização causada pelo alto teor de grafeno.

Os resultados resistência em 5% de deformação mostrado na TAB. 4.8 foram avaliados a título de comparação com os valores obtidos pelos autores Jiang et al. em um trabalho realizado em 2016. O máximo de resistência obtido para esta deformação foi 84,57 MPa, enquanto que aqueles autores alcançaram 208 MPa de resistência para o mesmo nível de deformação com 0,3% de TrGO. Os melhores resultados

obtidos por Jiang et al. (2016) podem estar relacionados ao processo SPS utilizado para fabricação das amostras, que pode proporcionar maiores valores de densidade relativa, quando comparado à metalurgia do pó, utilizada neste trabalho.

TAB. 4.8 Valores de Resistência à Compressão dos compósitos.

Composição	Resistência a Compressão (MPa)		
	5% de deformação	40% de deformação	60% de deformação
Cu-0,0% TrGO	72 ± 8	432 ± 11	753 ± 16
Cu-0,2% TrGO	85 ± 14	499 ± 6	836 ± 3
Cu-0,4% TrGO	84 ± 21	492 ± 15	835 ± 28
Cu-0,6% TrGO	84 ± 10	433 ± 13	726 ± 18
Cu-0,8% TrGO	78 ± 11	403 ± 28	664 ± 49
Cu-1,0% TrGO	68 ± 12	344 ± 55	--

Estão representados esquematicamente na FIG. 4.26 a resistência à compressão em 40 e 60% de deformação. A linha de tendência e a respectiva equação de ajuste polinomial para os dados referentes a 40% de deformação também se encontram no gráfico.

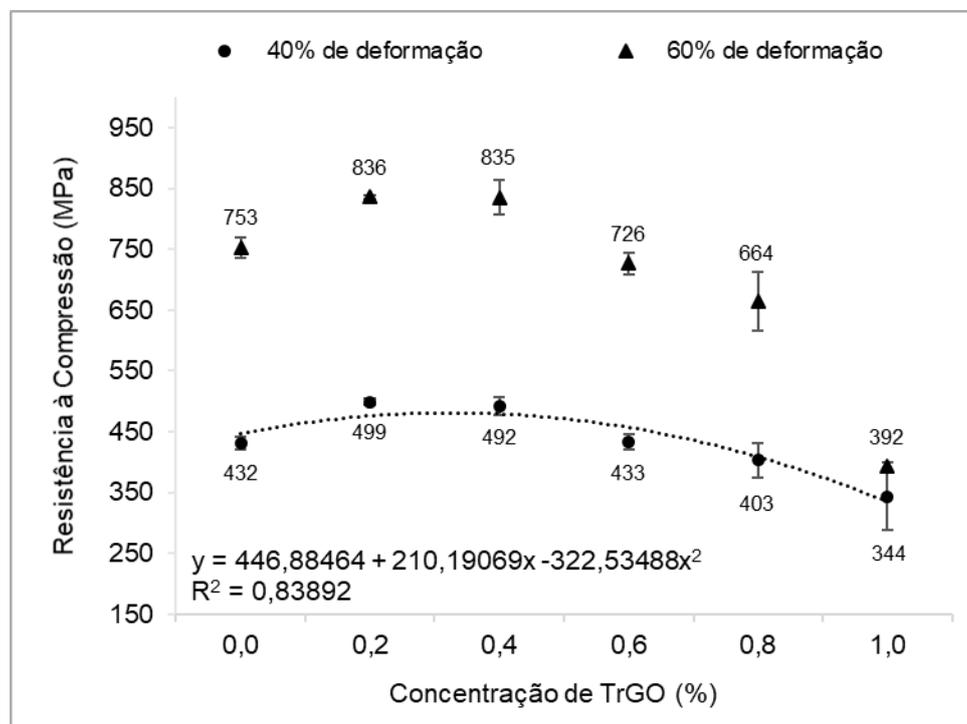


FIG. 4.26 Resistência à compressão aos níveis de 40 e 60% de deformação dos compósitos.

Analisando-se os resultados, para esta deformação, pelo método LSD, foi verificado que há efeito do percentual de grafeno na resistência a compressão, com 99,999% de confiança. Os menores valores de resistência estão associados as amostras com 1,0% de TrGO, enquanto que os CPs com 0,2 e 0,4% de grafeno são os que apresentaram maior resistência à compressão, com 95% de confiança.

Em relação ao cobre puro, as amostras com 0,2 e 0,4% de reforço apresentaram um aumento da resistência em 16 e 14%, respectivamente, em 40% de deformação. Nesta mesma condição a adição de 0,6% de TrGO não alterou a resistência do cobre puro, enquanto que o aumento para 0,8 e 1,0% deteriorou a resistência em 7 e 20%, respectivamente.

Ponjard et al. (2017), produziram compósitos com dimensões similares aos produzidos neste trabalho (12 mm de diâmetro e 12mm de altura) e relataram comportamento semelhante em relação a resistência à compressão. Para a adição de 0,2% de grafeno, houve aumento da resistência à compressão dos compósitos, porém o máximo alcançado foi de 9%, sendo menor do que o obtido neste trabalho para a mesma composição. Já no trabalho de Jiang et al. (2016), a resistência à compressão foi medida a um nível de deformação de 5%, e o incremento obtido chegou a 73% para adição de 0,3% de TrGO.

Os resultados obtidos para a deformação em 60%, foram similares aos observados para os CPs com menores teores de grafeno, onde a adição de 0,2 e 0,4% de grafeno resultou no aumento da resistência em 11% e a concentração de 0,6% de TrGO reduziu a resistência em apenas 3%. Porém, ao aumentar a concentração, a diminuição da resistência mecânica foi mais expressiva, reduzindo 12% para a concentração de 0,8%TrGO e chegando 48% do cobre puro para as amostras com 1,0% de TrGO. Ainda para as amostras contendo 1,0% de TrGO, o erro relativo encontrado foi extremamente elevado, superando inclusive o valor de resistência à compressão obtido. Este resultado foi reflexo da fragilização e instabilidade causada pelo alto teor de TrGO adicionado, gerando um resultado inconsistente, motivo pelo qual este resultado foi omitido na TAB. 4.8.

A transferência de carga entre a matriz e o reforço depende fortemente da adesão superficial entre eles, o que indica que os compósitos que apresentaram maior adesão foram os com concentração de 0,2% de TrGO. Considerando que apenas 0,2%p de TrGO foi adicionado, a relação de aprimoramento excede significativamente qualquer

outro reforço. Isso afirma o fato de que o grafeno possui um grande potencial ao ser utilizado como reforço em compósitos com matriz de cobre.

O grafeno disperso, geralmente, se adere envolvendo as partículas de cobre, logo, assim como mencionado, o processo difusional do cobre é prejudicado (AYYAPPADAS, 2017). Portanto, trincas serão formadas preferencialmente nas interfaces e irão se propagar ao longo da matriz de cobre. Gao et al. (2016), menciona outro aspecto a ser considerado, que é a presença não só de grafeno em monocamadas, como também multicamadas; assim é possível o surgimento de trincas entre as camadas de TrGO. Por conseguinte, a adição de grafeno se mostra benéfica até certo ponto, e qualquer incremento, a partir deste ponto, pode ser deletério ao compósito.

Assim como para outras propriedades avaliadas, o excesso de grafeno pode ser também um problema em virtude dos pontos de aglomeração. Regiões podem ser fragilizadas em virtude da formação de aglomerados de TrGO, levando ao surgimento e propagação de trincas.

4.4.4 Condutividade Elétrica *versus* Resistência Mecânica

A comparação entre os resultados de resistência mecânica e condutividade elétrica estão esquematicamente representados na FIG. 4.27. As setas indicam a tendência desejada, combinando simultaneamente os maiores valores das propriedades avaliadas. A linha de tendência gerada a partir dos resultados dos compósitos mostra uma relação linear, a partir da qual o coeficiente de determinação obtido (R^2) foi igual a 0,9984, indicando uma boa relação dos dados com a reta de regressão.

Os compósitos contendo 0,2 e 0,4% de TrGO se destacaram trazendo, simultaneamente os melhores resultados. A partir da adição de 0,6% de TrGO as propriedades reduziram significativamente, com o aumento do teor de grafeno.

Empregando-se as equações geradas pelas tendências polinomiais, mostradas nas FIG. 4.21 e FIG. 4.26, foi possível extrapolar valores de condutividade e resistência à compressão para composições abaixo de 0,6%, que não foram testadas experimentalmente neste trabalho. Estão representadas na FIG. 4.27 a extrapolação realizada para composições contendo 0,3 e 0,5% de TrGO, mostrando o potencial que

diferentes frações de grafeno adicionadas à matriz de cobre podem proporcionar. Observa-se que a extrapolação prediz que o compósito com 0,5% de TrGO deve seguir a mesma tendência linear apontada pelo gráfico apresentando queda tanto na condutividade como na resistência mecânica. O compósito com 0,3% de TrGO ficaria com propriedades muito similares ao de 0,4% não apresentando vantagens para sua produção.

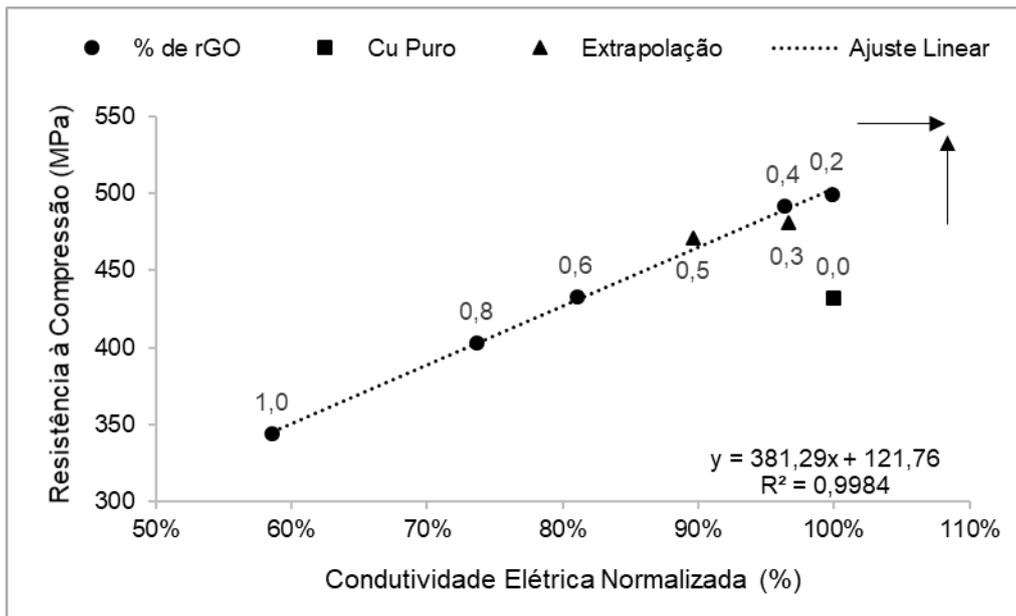


FIG. 4.27 Correlação entre resistência mecânica e condutividade elétrica do cobre puro e compósitos.

Para ratificar a correlação entre a condutividade elétrica e resistência mecânica, um gráfico de superfície foi construído por meio de análise estatística experimental, exibido na FIG. 4.28. A melhor combinação das propriedades pode ser facilmente notada para pequenas frações de TrGO. Portanto, nas condições utilizadas nessa dissertação, o grafeno se mostrou eficaz ao ser utilizado como reforço em matriz de cobre quando adicionado em baixas concentrações até 0,2% de TrGO. Para concentrações superiores observa-se, além da queda em condutividade, uma diminuição na resistência mecânica do compósito, o que se torna mais crítico para adições superiores a 0,6%.

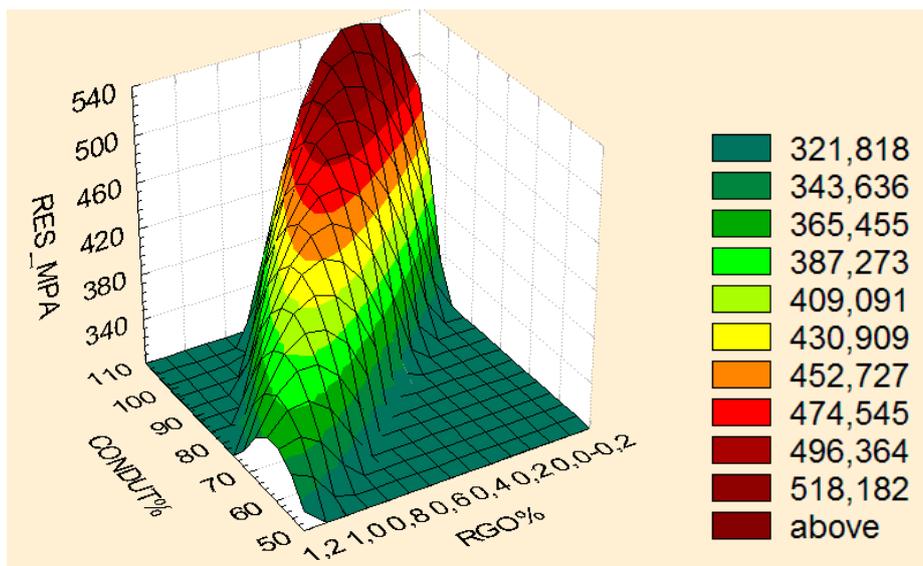


FIG. 4.28 Gráfico de superfície relacionando condutividade, resistência e concentração de TrGO.

4.4.5 Difração de Raios X

Os difratogramas obtidos a partir das amostras de Cu puro e compósitos são mostradas na FIG. 4.29. Os picos de difração correspondem aos planos cristalinos (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente, assim como encontrado para o pó de Cu, utilizado como matéria-prima (FIG. 4.4). Os planos cristalinos estão relacionados a estrutura CFC do cobre puro, e foram também indexados pela ficha ICDD 04-0836. Não foram detectados picos de difração referentes ao grafeno adicionado à matriz em nenhuma das composições analisadas.

Os compósitos foram fabricados a partir do GO com 7 dias de oxidação, que por sua vez apresentou, dentre os demais, o pico de menor intensidade (FIG. 4.8), que está, possivelmente, relacionado ao menor número de camadas de grafeno. Quanto menor o número de camadas mais difícil será detectar a cristalinidade do material. Portanto, a forte intensidade dos picos da matriz de cobre encobre qualquer sinal obtido para o grafeno. Além disso, os raios X difratados pelas folhas de TrGO têm uma grande possibilidade de serem absorvidos pela matriz de cobre.

Salvo os picos do cobre, nenhum outro pico foi detectado, indicando a estabilidade química da matriz de cobre e do TrGO.

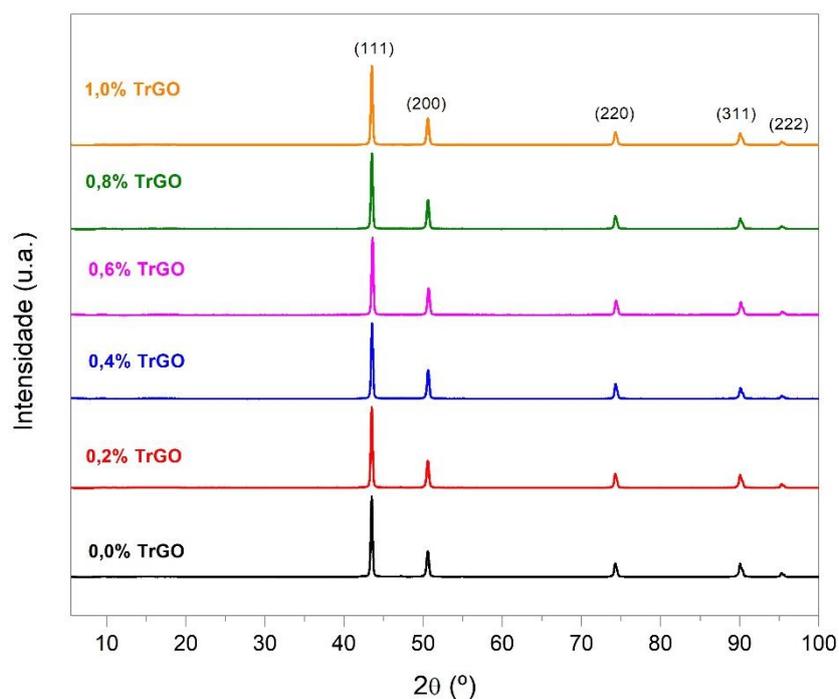


FIG. 4.29 Difractogramas das amostras de Cu puro e compósitos de acordo com a concentração de TrGO.

4.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

A superfícies das peças de cobre puro e dos compósitos fabricados estão exibidas nas imagens de MEV da FIG. 4.30. Nenhuma preparação prévia foi realizada, de forma que pudesse ser avaliado o aspecto após a sinterização, em relação à porosidade superficial e também a presença (ou ausência) de grafeno.

A amostra de cobre puro (FIG. 4.30 (a)) apresentou a superfície mais uniforme, em relação às demais, com a presença de microporos fechados residuais provenientes do processo de sinterização.

O acréscimo de 0,2% de TrGO (FIG. 4.30(b)) acarretou o aumento da quantidade e tamanho dos poros presentes na superfície em relação ao cobre puro. Para esta composição já é possível observar folhas de TrGO nos contornos dos poros. Com o incremento da concentração de grafeno foi observado um aumento da porosidade superficial de forma gradativa, sendo ainda mais notável para as amostras com 0,8 e 1,0% de TrGO (FIG. 4.30 (e) e (f)). Pode-se observar a formação de pescoços entre as partículas; contudo, a grande quantidade de folhas de grafeno situado nos contornos impede a completa consolidação entre elas.

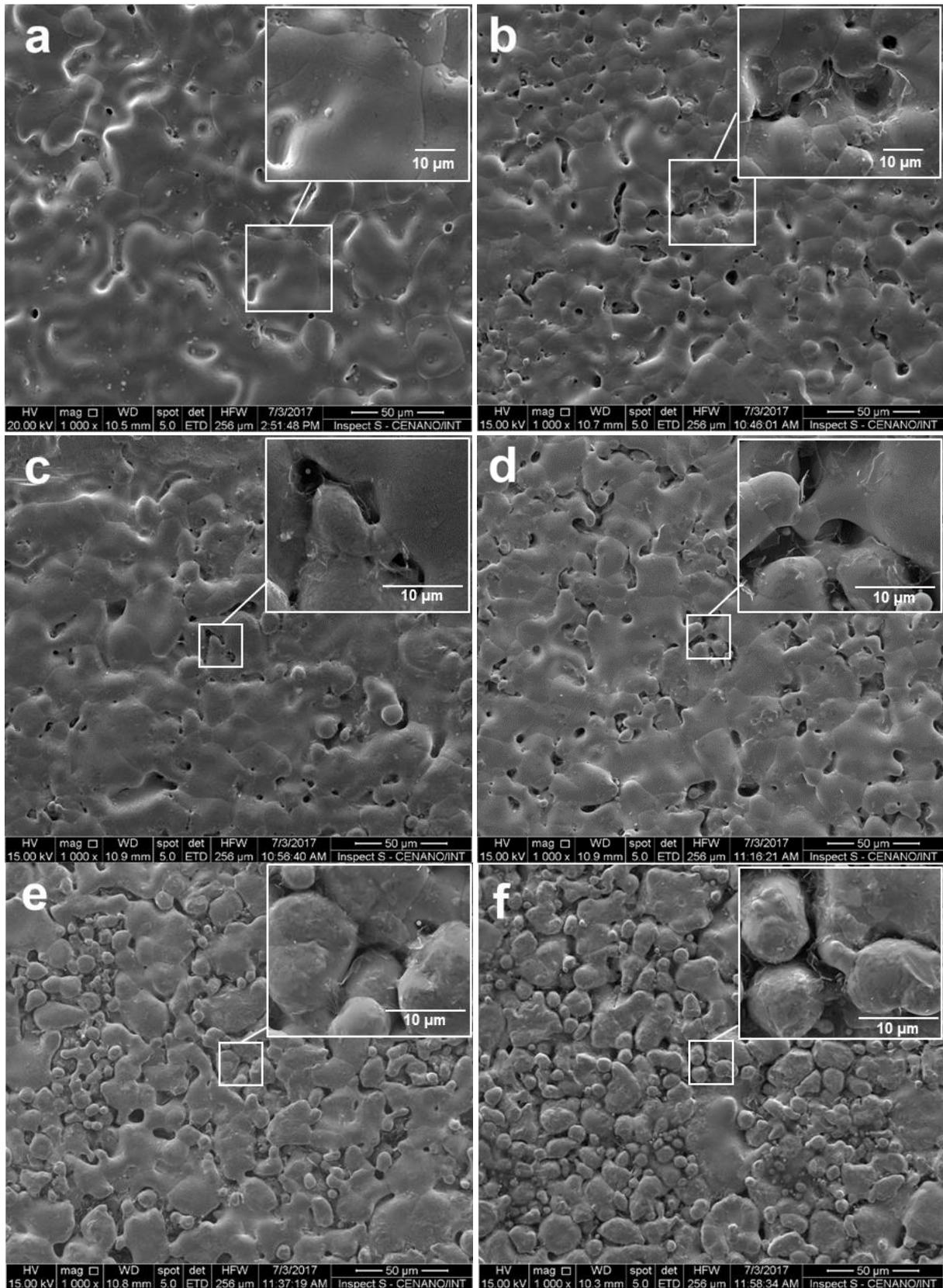


FIG. 4.30 Aspecto da superficial das amostras de (a) Cu puro, (b) Cu-0,2%TrGO, com aumentos de 1000 e 5000x e (c) Cu-0,4%TrGO, (d) Cu-0,6%TrGO, (e) Cu- 0,8%TrGO e (f) Cu-1,0%TrGO com aumentos de 1000 e 10000x.

Após o ensaio de compressão, as amostras de compósitos contendo 0,8 e 1,0% de TrGO fraturaram, sendo possível assim analisar a superfície fraturada. É possível observar por meio da FIG. 4.31 que para as duas composições, o modo de fratura foi frágil e transgranular, na qual as trincas seguem os planos de clivagem e os degraus refletem a mudança da trinca para um plano paralelo.

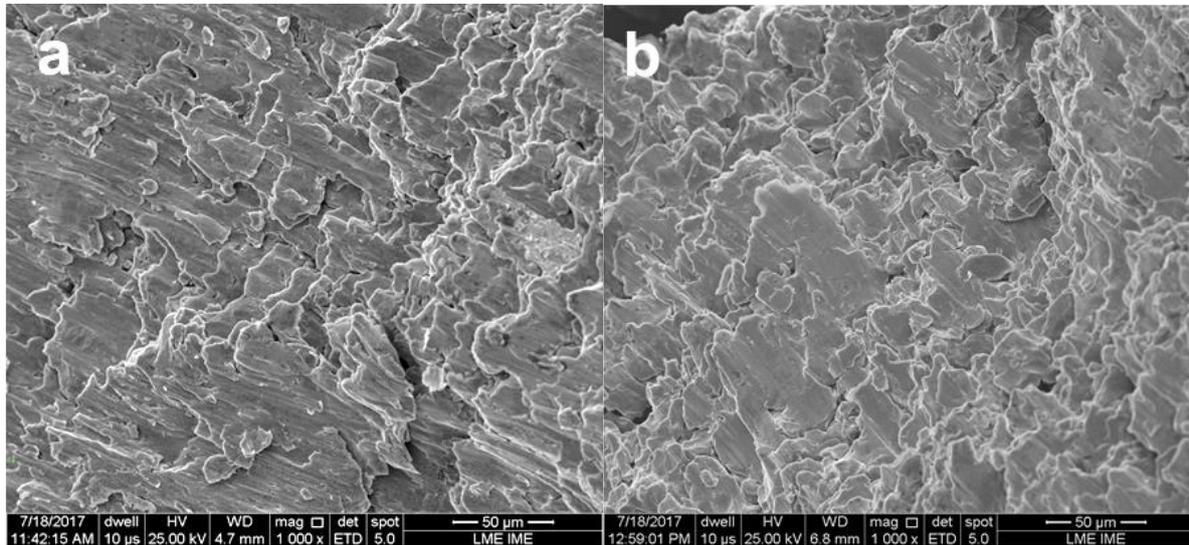


FIG. 4.31 Superfície de fratura das amostras contendo (a) 0,8% e (b) 1,0% de TrGO.

Na FIG. 4.32 é mostrada a superfície de fratura da amostra contendo 0,8% de grafeno com maiores detalhes. Pode ser observado pela FIG. 4.32 (b) a matriz de cobre completamente recoberta por folhas de grafeno, contornando e seguindo através dos planos de clivagem. Já na FIG. 4.32 (c), além das folhas de TrGO presentes nos contornos dos grãos de cobre, é possível observar um aglomerado de TrGO nas proximidades, sobre um plano no qual houve clivagem.

Jiang et al. (2016) e Ponjard et al. (2017), mostraram em seu trabalho uma superfície com uma mistura de regiões com modo de fratura dúctil e frágil intergranular, em compósitos com adição de 0,3% e 0,2% de TrGO, respectivamente. Em função do baixo teor de TrGO destes compósitos, o tipo de fratura manteve parte do caráter dúctil, característico do cobre puro. Diferentes dos trabalhos supracitados, o maior teor de grafeno dos compósitos produzidos na presente dissertação, resultou em uma fratura com aspecto predominantemente frágil.

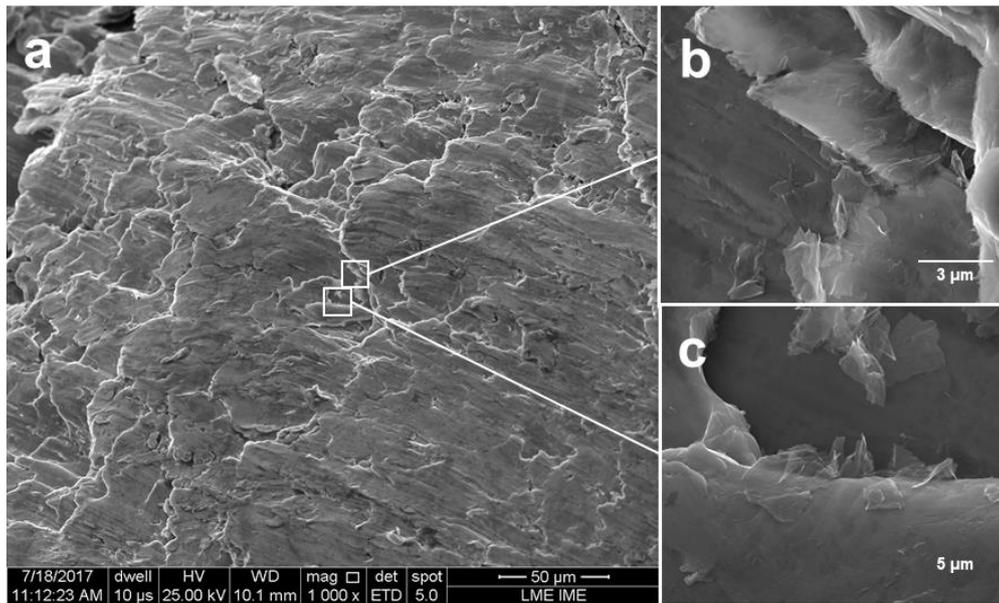


FIG. 4.32 Superfície de fratura referente a composição Cu-0,8%TrGO com aumento de (a) 1000x e (b,c) 25000x.

Detalhes semelhantes são retratados na FIG. 4.33 que mostra a superfície de fratura em uma amostra contendo 1,0% de TrGO. Assim como na anterior, são observadas folhas de TrGO nos contornos dos grãos de cobre.

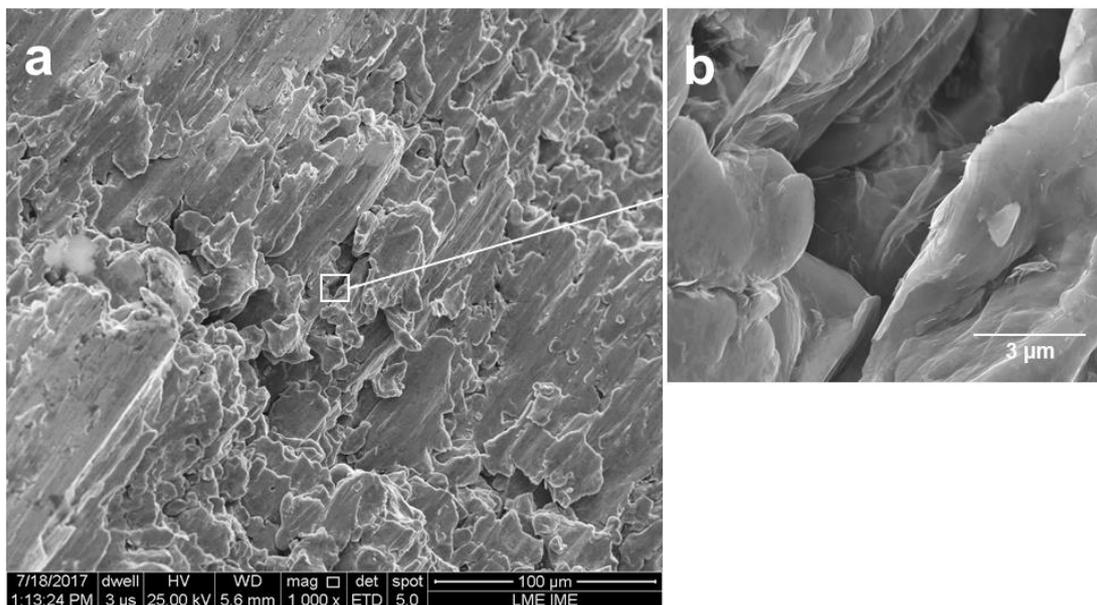


FIG. 4.33 Superfície de fratura referente a composição Cu-1,0%TrGO com aumentos de (a) 1000x e (b) 25000x.

O excesso de grafeno para essas composições impede a associação dos grãos, levando a fragilização do material. O aumento do teor de GO adicionado ao cobre

pode também ter favorecido a formação de Cu_2O durante a sinterização. O alto vácuo (10^{-6} Torr) empregado durante a etapa pode não ter sido suficiente para eliminar todo o oxigênio liberado a partir do GO durante sua redução térmica, favorecendo a fragilização destes compósitos.

4.4.7 Espectroscopia Raman dos Compósitos

Após os ensaios de compressão, foi possível obter superfície de fratura dos compósitos contendo 0,8 e 1,0% de TrGO, em função da fragilização ocorrida durante o ensaio. A partir da superfície de fratura foram obtidos espectros Raman, exibidos na FIG. 4.34.

Assim como para o GO e TrGO/PSS produzidos, foram encontradas as bandas D e G, que são a impressão digital do grafeno, provando a sua presença nos compósitos. Os deslocamentos Raman das bandas D e G foram 1365 e 1603 cm^{-1} , e 1362 e 1594 cm^{-1} para os compósitos contendo 0,8 e 1,0%, respectivamente.

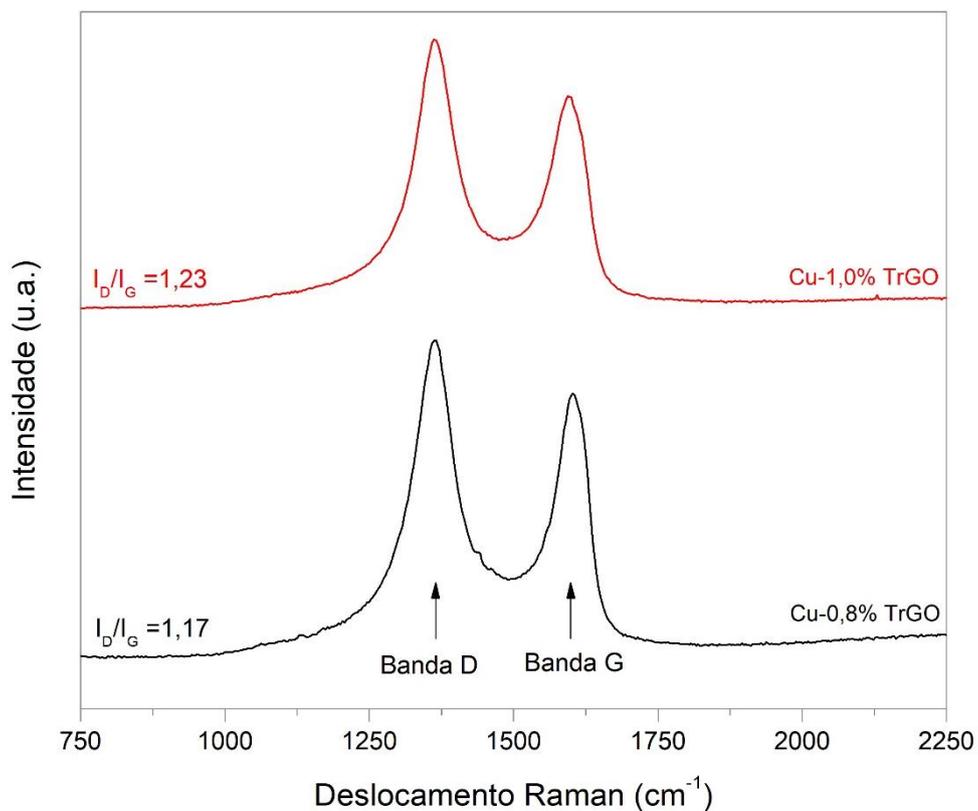


FIG. 4.34 Raman da superfície de fratura dos compósitos contendo 0,8 e 1,0% de TrGO.

A razão de intensidade I_D/I_G das amostras foi de 1,17 e 1,23, sendo maior que o obtido para o GO (TAB. 4.1), confirmando a sua redução térmica (SWAIN, 2014). Com a redução, pode ocorrer a formação de novos domínios sp^2 , que são menores do que os do GO, mas são em maior quantidade. Assim, a banda de defeitos D aumenta em intensidade (STANKOVICH et al., 2007). O aumento da intensidade das bandas D pode estar também relacionado aos pontos de ligação entre Cu e TrGO.

5 CONCLUSÃO

Dispersões de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido foram produzidas pelo método de Hummers modificado com sucesso. A relação de intensidade entre as bandas D e G, obtidas por espectroscopia Raman, apresentaram valores próximos a 1, o que é explicado pela grande quantidade de defeitos em função dos grupos funcionais para o GO e relativas aos novos domínios sp^2 presentes no rGO/PSS.

Os resultados de XPS revelaram o aumento do teor de oxigênio, e conseqüentemente a redução do teor de carbono, em função do aumento do tempo de oxidação para o GO. Para o rGO/PSS, esta tendência não foi observada, considerando que a etapa de redução visa eliminar o oxigênio. A relação carbono/oxigênio (C/O) para o GO foi em torno de 2 e para o rGO próxima de 3.

Por meio das análises de DRX foi verificado o deslocamento do pico referente à difração do plano (002), relacionado ao aumento da distância interplanar tanto para o GO quanto para rGO/PSS. Considerando o GO, o aumento do tempo de oxidação mostrou que o acréscimo de grupos funcionais influenciou na esfoliação entre as camadas de grafeno, com maior possibilidade de obtenção de monocamadas.

As imagens de MEV indicaram o aumento da transparência das folhas de GO com o aumento do tempo de oxidação, o que pode ser associado a um maior grau de esfoliação. Em termos de esfoliação das camadas de óxido de grafeno, pode-se concluir que o aumento do tempo de oxidação, até um máximo de 7 dias, aumentou a tendência à obtenção de folhas com poucas camadas ou monocamadas.

Dentre as rotas de misturas testadas, a que envolvia o pó de cobre e GO foi escolhida em função de promover a melhor adesão entre as partículas, quando comparada às rotas que envolviam o rGO/PSS. A rota na qual o cobre era tratado com PSS foi descartada em função do polímero não ter sido detectado nos pós produzidos.

Os pós de compósitos obtidos apresentaram uma distribuição homogênea de GO, nos quais as partículas de cobre foram envolvidas pelas folhas de grafeno. O aumento do teor de grafeno foi facilmente identificado, em virtude do grande volume de GO observado.

Foram obtidas densidades relativas da ordem de 90% para as amostras de Cu puro e compósitos contendo 0,2 e 0,4% de TrGO, chegando a quase 95% de densificação para a composição de 0,2% de TrGO.

A condutividade elétrica não foi apreciavelmente afetada para a composição de 0,2% de TrGO, indicando que a menor quantidade de poros presentes nos compósitos equilibrou o efeito negativo da adição de uma segunda fase de grafeno. Os compósitos contendo 0,4% de TrGO tiveram uma redução de 4% da condutividade em relação ao cobre puro, valor ainda muito pequeno, quando comparado a outros mecanismos de endurecimento. Adições de grafeno maiores que 0,4% reduziram significativamente a condutividade elétrica, chegando a 41% de redução para os compósitos contendo 1,0% de TrGO.

A resistência à compressão, em 40% de deformação, aumentou 16 e 14% em relação ao cobre puro para os compósitos contendo 0,2 e 0,4% de TrGO, respectivamente. Comparando os resultados de condutividade e resistência mecânica houve um ganho real, considerando que a condutividade se manteve. Os compósitos contendo 0,6% de TrGO não tiveram sua resistência mecânica significativamente alterada, enquanto que para as composições de 0,8 e 1,0% de TrGO houve fragilização dos compósitos, e a resistência mecânica, para as mesmas condições, foi reduzida para 12 e 48%, respectivamente. Os compósitos com maiores teores de grafeno apresentaram trincas ou mesmo fraturam com modo de fratura frágil.

A partir das análises de DRX das amostras sinterizadas foram identificados os picos referentes a reflexão da estrutura CFC do cobre, enquanto que picos referentes ao grafeno não foram detectados, em função da diferença de intensidade entre eles. Nenhuma outra fase foi encontrada, mostrando a estabilidade química entre cobre e carbono.

Por espectroscopia Raman foram encontradas as bandas D e G, referentes aos materiais carbonosos, a partir da análise da superfície de fratura das amostras contendo 0,8 e 1,0% de TrGO, comprovando a sua presença nos compósitos.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos foram satisfatórios para conclusão da pós-graduação a nível de mestrado, considerando que os objetivos iniciais foram alcançados. O trabalho envolveu muitos estudos preliminares com o intuito de definir os vários parâmetros de processo que envolviam a produção dos compósitos. O prazo concedido pelo curso foi utilizado da melhor maneira possível, considerando as limitações experimentais envolvidas. Contudo, como acontece nos trabalhos acadêmicos, principalmente no mestrado, o tempo disponível para o desenvolvimento da dissertação não permitiu esgotar o estudo de otimização de todas as variáveis do processo, em função da necessidade do cumprimento da data de defesa. Enfim, o trabalho está consistente mas teve que ser interrompido para defesa, ficando ainda muitas lacunas no conhecimento do assunto que serão esclarecidas por novas teses e dissertações que darão continuidade ao projeto e que acontecerão a seguir.

A pesquisa em si, não foi ainda esgotada e estudos complementares poderão trazer resultados ainda mais promissores, como por exemplo, a obtenção de compósitos mais densos, que irão refletir positivamente nas propriedades do material. Poucos trabalhos nesta área estão disponíveis e muitos deles não trazem informações claras sobre determinados pontos, o que reforça a necessidade do aprofundamento no tema.

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

- Levantar a curva de compressibilidade dos compósitos combinada à sinterização para otimizar a densificação e reduzir a porosidade das peças.
- Testar parâmetros de sinterização, como por exemplo, aumentar a temperatura e reduzir o tempo de patamar, com o objetivo de promover melhor difusão entre átomos.
- Fabricar compósitos utilizando o processo de SPS ao invés de metalurgia do pó utilizada, a partir dos pós de compósitos obtidos por secagem a vácuo.
- Testar o efeito da adição de GO, comparando composições de 0,1%, 0,2%, 0,3% e 0,4% de GO, em função dos melhores resultados obtidos para os compósitos contendo 0,2 e 0,4% de TrGO.

- Realizar medidas de condutividade elétrica com precisão, para que os valores absolutos obtidos possam ser avaliados.

- Fabricar amostras com dimensões ideais para medir o módulo de elasticidade por meio da técnica de excitação por impulso. As amostras produzidas neste trabalho, com este objetivo, não trouxeram resultados satisfatórios em função do baixo valor de densidade relativa alcançado.

- Avaliar a razão de aspecto e produzir compósitos otimizados para avaliação do módulo de elasticidade. Propor uma equação considerando a regra das misturas, que correlacione a fração de poros, de cobre e de rGO.

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

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

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

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

- Realizar a deconvolução dos espectros de alta resolução, da análise de XPS para o GO e rGO/PSS, a fim de avaliar a estrutura química.

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

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOUELSAYED, A.; et al. Preparation, characterization, Raman, and terahertz spectroscopy study on carbon nanotubes, graphene nano-sheets, and onion like carbon materials. **Materials Chemistry and Physics**, v. 189, o. 127-135, 2017.

ABREU, S. Histórico. In: **A metalurgia do pó: alternativa econômica com menor impacto ambiental**. 1ª ed. São Paulo: Metallum Eventos Técnicos, 2009.

AGHARKAR, M.; et al. Trends in green reduction of graphene oxides, issues and challenges: A review. **Materials Research Bulletin**, v. 59, p. 323-328, 2014.

ASTM B821-10. **Standard Guide for Liquid Dispersion of Metal Powders and Related Compounds for Particle Size Analysis**. 2010.

ASTM E9-89a. **Standard Test Methods of Compression Testing of Metallic Materials at Room Temperature**. 2010.

ATCP. **Técnica de excitação por impulso**.
<<http://www.atcp.com.br/pt/produtos/caracterizacao-materiais/sonelastic/tecnica-excitacao-impulso.html>>. Acesso em: 21 julho 2017.

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

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

BONACCORSO, F.; et al. Production and processing of graphene and 2d crystals. **Materials Today**, v.15, nº 12, p. 564-589, 2012.

BLUE SEA Systems. **Electrical Conductivity of Materials**. Disponível em:
<https://www.blueseasystems.com/resources/108/Electrical_Conductivity_of_Materials>. Acesso em: 08 janeiro 2017.

BOTCHAROVA, E.; FREUDENBERGER, J.; SCHULTZ, L. Mechanical and electrical properties of mechanically alloyed nanocrystalline Cu–Nb alloys. **Acta Materialia**, v. 54, p. 3333-3341, 2006.

BRIGGS, D.; SEAH, M.P. **Practical surface analysis**. Chichester: John Wiley & Sons, 1990.

BRODIE, B. C. Note sur un Nouveau Procédé pour la Purification et la Pesagregation du Graphite. **Ann. Chim. Phys**, v. 45, p. 351–353, 1855.

_____. Researches on the atomic weight of graphite. **Philos Trans R Soc (London) A**, v. 149, p. 249–59, 1860.

CALLISTER, W.D.; RETHWISCH, D.G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 8ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.

CHAKRABARTI, D. J.; LAUGHLIN, D. E. **The Cu-Nb (Copper-Niobium) System**. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, v. 2, n° 4, p. 456-460, 1982.

CHEGG STUDY. **Textbook Solutions**. Disponível em: <<http://www.chegg.com/homework-help/questions-and-answers/phase-diagram-cu-ag-system-5-pts-label-hypereutectic-hypoeutectic-regions-diagram-label-on-q4591614>>. Acesso em: 15 janeiro 2017.

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

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

CHIAVERINI, V. Definições – Apanhado Histórico. In: **Metalurgia do pó: técnicas e produtos**. 4ª ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2001.

CHUA, C. K.; PUMERA, M. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. **The Royal Society of Chemistry**, V. 43, P. 291-312, 2014.

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

COPPER ALLIANCE. Characteristics and Properties of Copper and Copper Alloy P/M Materials. <https://www.copper.org/resources/properties/129_6/characteristics_properties.html#top>. Acesso em: 16 Agosto 2017.

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

CRODA. **Span and Tween**. Disponível em: <<http://chemagent.ru/prodavtsy/download/849/968/19>> Acesso em: 12 dezembro 2016.

CULLITY, B.D. **Elements of X-Ray Diffraction**. 2^a ed. United States of America: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978.

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

DIETER, G. E. **Mechanical Metallurgy**. SI Metric ed. Londres: McGraw-Hill Book Company, 1988.

DIMIEV, A. M.; TOUR, J. M. Mechanism of Graphene Oxide Formation. **ACS Nano**, v. 8, nº 3, p. 3060-3068, 2014.

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

EIGLER, S.; HEIM, M. E.; et al. Wet Chemical Synthesis of Graphene. **Advanced Materials**, v. 25, p. 3583-3587, 2013a.

EIGLER, S.; DOTZER, C.; et al. Sulfur Species in Graphene Oxide. **Chemistry European Journal**, v. 19, p. 9490-9496, 2013b.

EVERHART, J. L. **Copper and Copper Alloy Powder Metallurgy Properties and Applications**. Copper Development Association. 1975.

FERNANDEZ-MERINO, M. J. et al. Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions. **J. Phys. Chem. C**, v. 114, p. 6426-6432, 2010.

FERRARI, A. C. AND BASKO, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. **Nature Nanotechnology**, v. 8, p. 235–246, 2013.

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

GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A. **Ensaio dos Materiais**. 2ª ed. Rio de Janeiro: LCT, 2012.

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

GHOLAMI, M.; VESELY, J.; ALTENBERGER, I. Influence of grain size and precipitation hardening on high cycle fatigue performance of CuNiSi alloys. **Materials Science & Engineering A**, v. 684, p. 524-533, 2017

GIROTTO, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente. **Química Nova**, v. 25, nº 4, p. 639-647, 2002.

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

HUMMEL, R. E. **Electronic properties of materials**. 4ª ed. New York: Springer, 2011.

HWANG, J.; et al. Enhanced Mechanical Properties of Graphene/Copper Nanocomposites Using a Molecular-Level Mixing Process. **Advanced Materials**, v. 25, p. 6724-6729, 2013.

ISHIDA, K.; NISHIZAWA, T. ASM Handbook Volume 3: **Alloy Phase Diagrams**. 10^a ed. ASM International. 1992.

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

KERN, W. **RCA Critical Cleaning Process**. Disponível em: <http://www.microtechprocess.com/pdf/MTS_RCA.pdf> Acesso em: 12 novembro 2016.

KIM, J. et al. Graphene Oxide Sheets at Interfaces. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 132, p. 8180–8186, 2010.

KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido**. 5^a ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois, 1976.

KLAR, E. **Powder metallurgy: Applications, advantages and limitations**. 1^a ed. Metals Park: Ohio, 1983.

KLAR, E.; BERRY, D., F. SCM Metals Products, Inc. In: ASM Handbook Volume 2: **Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials**. 10^a ed. ASM International. 1990.

KONEČNÁ, R.; FINTOVÁ, S. Copper and Copper Alloys: Casting, Classification and Characteristic Microstructures. In: **Copper Alloys – Early Applications and Current Performance – Enhancing Processes**. 1^a ed. Croácia: InTech. 2012.

KUHN, H. A.; et al. Properties of high performance Alloys for electromechanical connectors. In: **Copper Alloys – Early Applications and Current Performance – Enhancing Processes**. 1^a ed. Croácia: InTech. 2012.

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

LEI, Q.; et al. Microstructure and mechanical properties of a high strength Cu-Ni-Si alloy treated by combined aging processes. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 695, p. 2413-2423, 2017.

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.

LERF, A. et al. Structure of Graphite Oxide Revisited. **J. Phys. Chem. B**, v. 102, p. 4477-4482, 1998.

MARTÍN, J. G.; GIL, J. G.; SÁNCHEZ, E. V. Non-Destructive Techniques Based on Eddy Current Testing. **Sensors**, v. 11, p. 2525-2565, 2011.

MESCALL, J.; PAPIRNO, R.; MCLAUGHLIN, J. **Stress and Deformation States Associated with Upset Tests in Metals**. Compression Testing of Homogeneous Materials and Composites, ASTM STP SOS. Richard Chait and Ralph Papirno. Eds.. American Society for Testing and Materials, 1983.

MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. **Princípios da Metalurgia Mecânica**. 1ª ed. São Paulo: Edgar Blücher Ltda, 1982.

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

NASCIMENTO FILHO, V. F. **Técnicas analíticas nucleares de Fluorescência de raios X por dispersão de Energia (ED-XRF) e por reflexão total (TXRF)**. Disponível em: <<http://www.fem.unicamp.br/~giorgia/fluorescencia.pdf>>. Acesso em: 22 janeiro 2017.

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

NOVOSELOV, K. S.; et al. A roadmap for graphene. **Nature**, v. 490, nº 7419, p. 192-200, 2012.

NUNES, R. et al. ASM Handbook Volume 2: **Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials**. 10ª ed. ASM International. 1992.

OKAMOTO, H. Cu-Nb (Copper-Niobium). **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v.33, nº 4, 2012.

OLIVEIRA, I. R.; et al. **Dispersão e Empacotamento de Partículas - Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico**, São Paulo: Fazendo Arte Editorial, 2000.

PARK, H-S; et al. Kinetically enhanced pseudocapacitance of conducting polymer doped with reduced graphene oxide through a miscible electron transfer interface. **Nano Energy**, v. 3, p. 1-9, 2014.

PARK, S-H.; KIM, H-S. Environmentally benign and facile reduction of graphene oxide by flash light irradiation. **Nanotechnology**, v. 26, p. 1-8, 2015.

PADILHA, A. F. **Materiais de Engenharia**. 1ª ed. Curitiba: Hemus Editora Limitada, 2000.

PEI, S.; CHENG, H-M. The reduction of graphene oxide. **Carbon**, v. 50, p. 3210-3228, 2012.

PATON, K. R. Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids. **Nature Materials**, v. 13, p. 624-630, 2014.

POURRAHIMI, S.; HASHEMI, H. N.; FONER, S. Strength and microstructure of powder metallurgy processed restacked Cu-Nb microcomposites. **Metallurgical Transactions A**, v. 23, nº, p. 573-586, 1992.

PRAKASH, A.; CHANDRA, S.; BAHADUR, D. Structural, magnetic, and textural properties of iron oxide-reduced graphene oxide hybrids and their use for the electrochemical detection of chromium. **Carbon**, v. 50, p. 4209-4219, 2012.

REED, J. S. **Principles of Ceramic Processing**. 2ªed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1995.

ROBERGE, R.; FIHEY, J. L. Origin of superconductivity in copper niobium alloys. **Journal of Applied Physics**, v. 48, nº 3, 1977.

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

SAKAI, Y.; et al. Development of a High Strength, High Conductivity Copper-Silver Alloy for Pulsed Magnets. **IEEE Transactions On Magnetism**, v.28, nº 1, 1992.

SCHWARZKOPF, P. **Powder Metallurgy**. 1ª ed. Nova Iorque: The Macmillan Company, 1947.

SIGMA-ALDRICH. **Graphene oxide**.
<<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/763705?lang=pt®ion=BR>>. Acesso em: 30 junho 2017.

STANKOVICH, S. et al. Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly (sodium 4-styrenesulfonate). **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, p. 155-158, 2006.

STANKOVICH, S. et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. **Carbon**, v. 45, p. 1558-1565, 2007.

SWAIN, K. A.; BAHADUR, D. Enhanced Stability of Reduced Graphene Oxide Colloid Using Cross-Linking Polymers. **J. Phys. Chem. C**, v. 118, p. 9450-9457, 2014.

WATTS, J.F.; WOLSTENHOLME, J. **An introduction to surface analysis by XPS and AES**. Chichester: John Wiley & Sons, 2003.

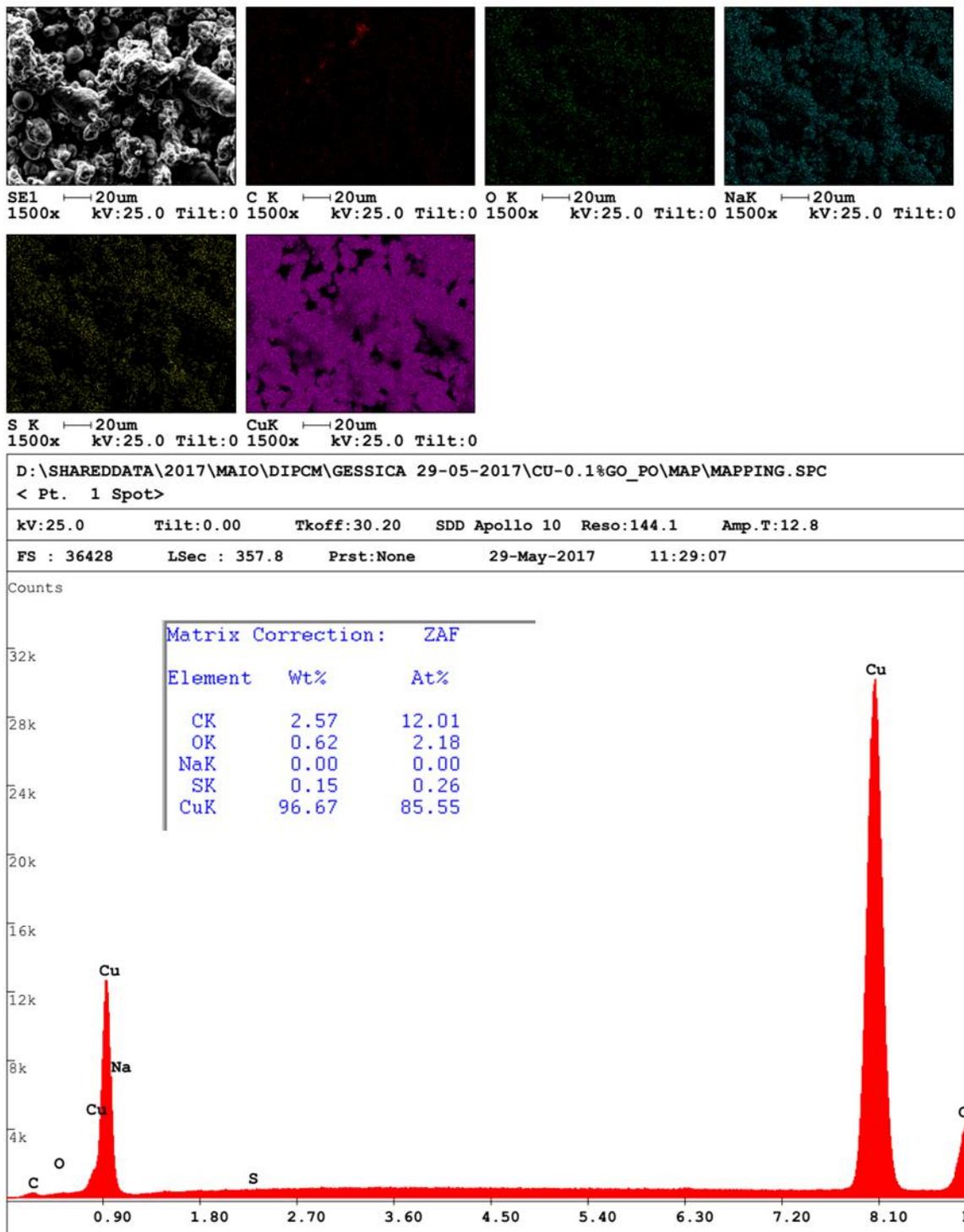
WHITENER JR, K. E.; SHEEHAN, P. E. Graphene synthesis. **Diamond & Related Materials**, v. 46, p. 25-34, 2014.

ZHANG, J. et al. Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid. **Chem. Commun.**, v. 46, p. 1112-1114, 2010.

8 APÊNDICES

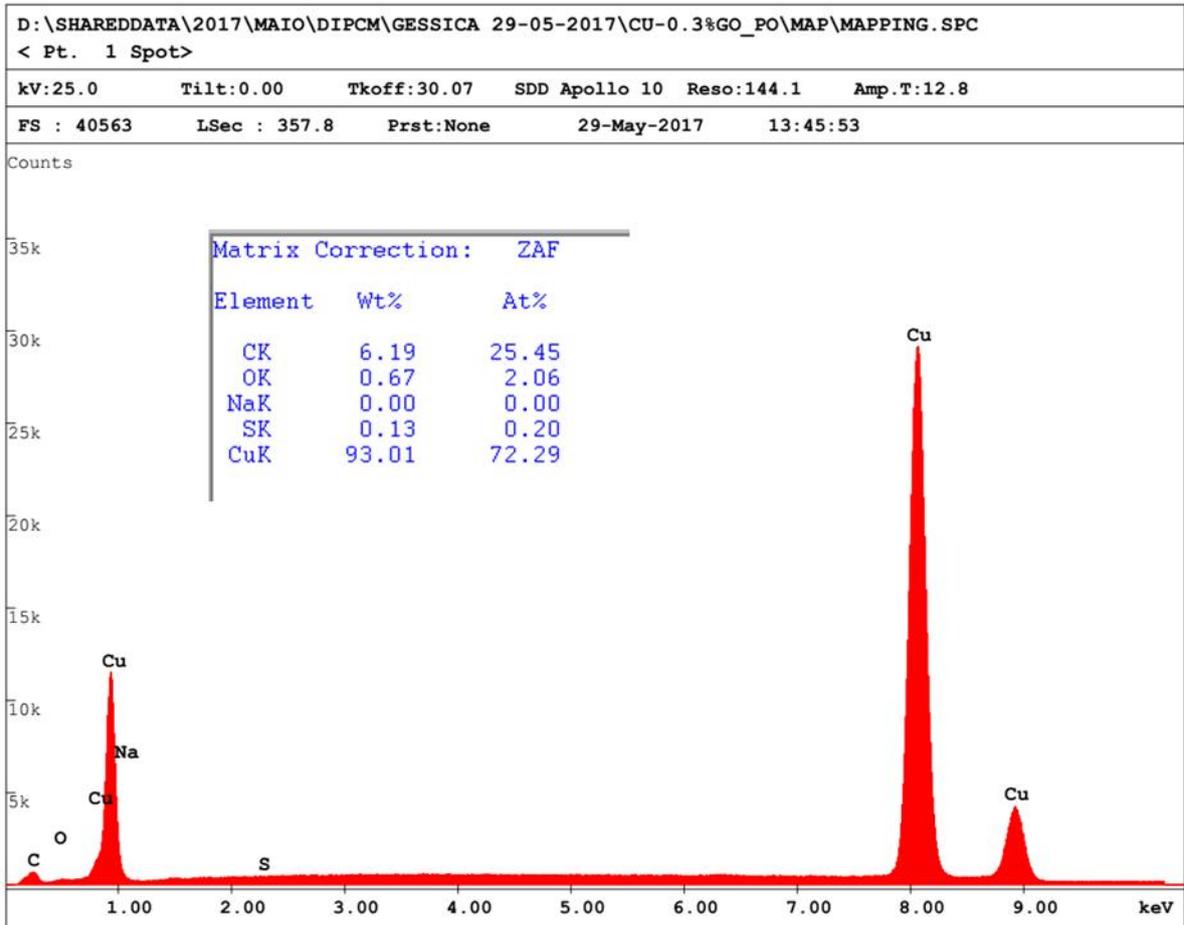
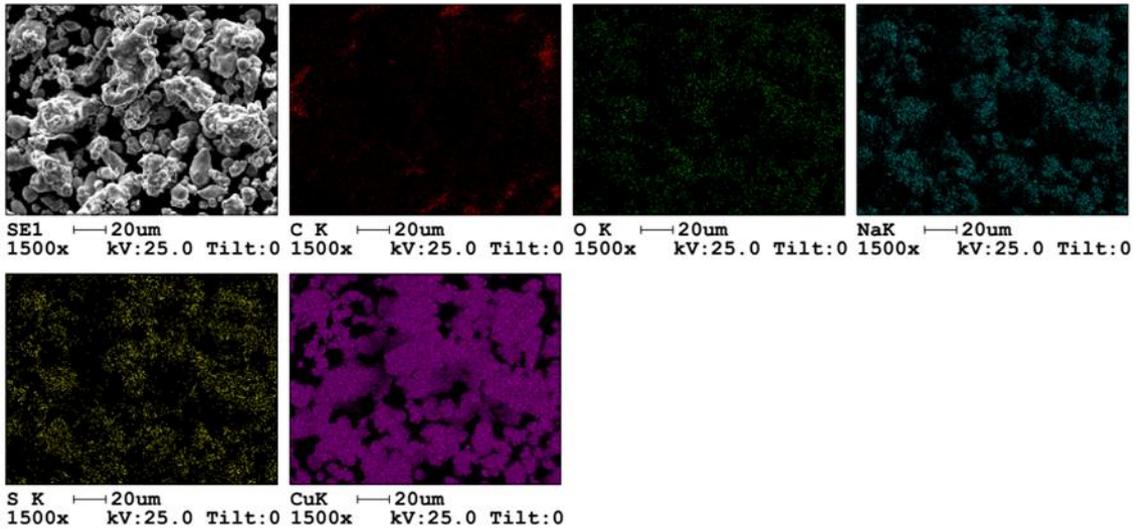
8.1 APÊNDICE 1

Mapa do pó de Cu-0,1%GO



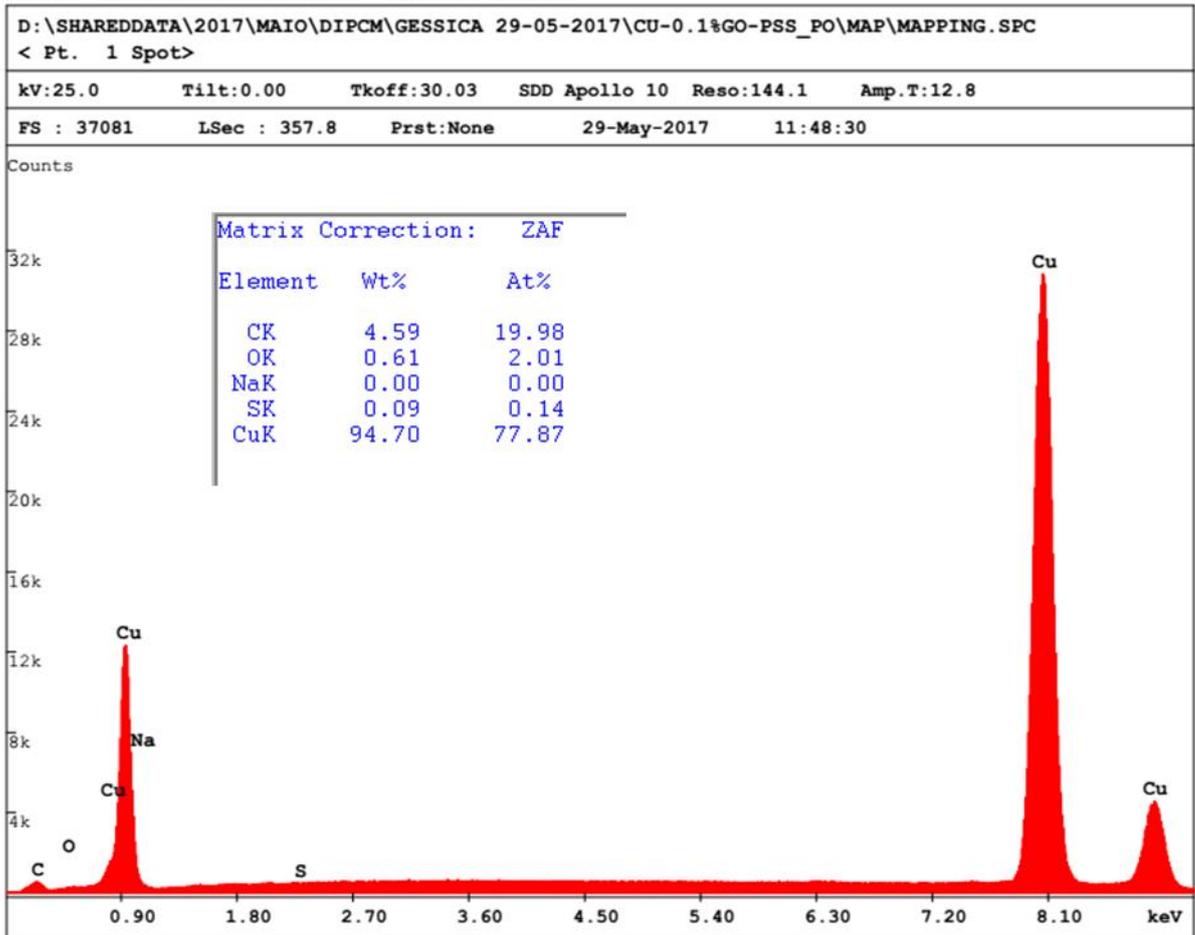
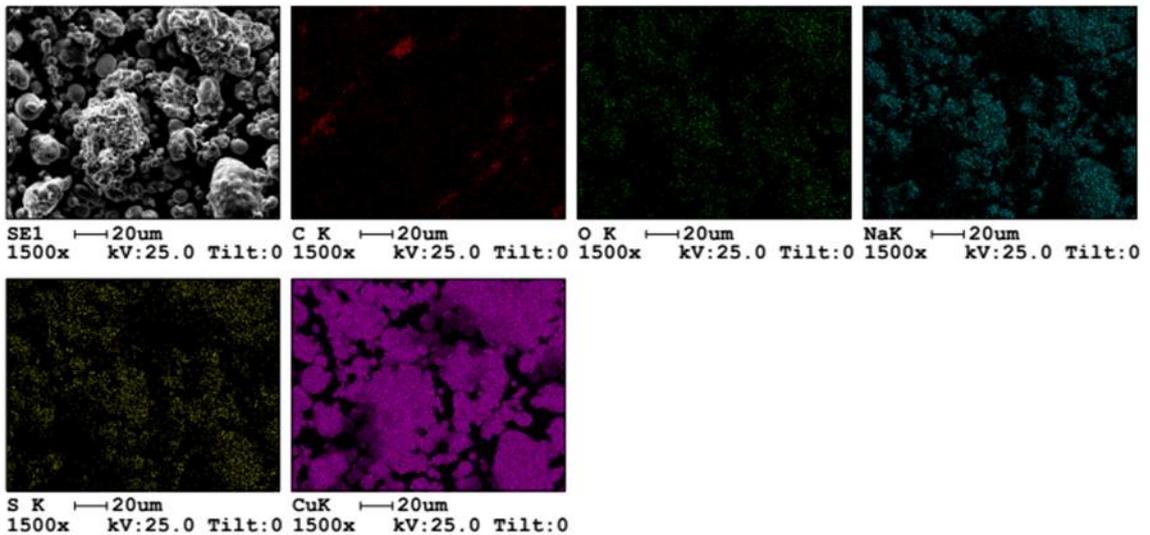
8.2 APÊNDICE 2

Mapa do pó de Cu-0,3%GO



8.3 APÊNDICE 3

Mapa do pó de Cu/PSS-0,1%GO



8.4 APÊNDICE 4

Mapa do pó de Cu/PSS-0,3%GO

