

Fabricação e Caracterização Mecânica da Alumina Reforçada com Grafeno

Fabrication and Mechanical Characterization of Graphene Reinforced Alumina

Cristian Guilherme Barbosa Pereira¹; Felipe Dias Faglioni¹; Vicente Gerlin Neto²; Cesar Renato Foschini¹

¹ Departamento de Engenharia Mecânica - Faculdade de Engenharia de Bauru; Universidade Estadual Paulista, UNESP, Av. Eng. Luiz Edmundo C. Coube 14-01, Bauru, SP, Brasil, web page: www.feb.unesp.br

² Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, IFSP, Rua Pedro Cavalo, 709, Birigui, SP – Brasil, web page: www.ifsp.edu.br

Resumo

Os avanços na área da tecnologia e ciência dos materiais têm possibilitado grande evolução e contribuição para o desenvolvimento de materiais cerâmicos. Pesquisas associadas a esse tipo de material estão cada vez mais difundidas por apresentar características como: alta dureza, biocompatibilidade, estabilidade térmica, inércia química e resistência à corrosão. Entretanto, seu uso acaba sendo limitado por sua fragilidade. Recentemente, novos materiais cerâmicos reforçados com grafeno têm sido desenvolvidos para superar essas desvantagens. Esta pesquisa trata da fabricação e caracterização mecânica do compósito Al_2O_3 -MLG. Partindo de um pó cerâmico de Al_2O_3 e adicionando diferentes concentrações, 0,5%; 0,75%; 1,0% e 1,25%, em peso de MLG em sua matriz, corpos de prova foram fabricados através da mistura em meio úmido dos pós, secagem da mistura, compactação dos pós secos e posterior sinterização com atmosfera redutora. As amostras obtidas pelo método proposto foram submetidas a caracterização física, microestrutural e mecânica, sendo comparadas diretamente a amostra contendo apenas Al_2O_3 . A análise dos resultados indicou que a utilização de concentrações menores que 1,0% em peso de MLG, proporcionou a fabricação de compósitos com excelentes propriedades mecânicas, maior dispersão e menor formação de aglomerados.

Palavras-chave: Fabricação. Propriedades mecânicas. Compósito.

Abstract

Advances in the area of technology and materials science enabled major evolution and contribution to the development of ceramic materials. Research associated with this type of material is becoming more widespread due to characteristics such as: high hardness, biocompatibility, thermal stability, chemical inertia and corrosion

resistance. However, its use ends up being limited by its fragility. Recently, new ceramic materials reinforced with graphene were generated to overcome these drawbacks. This research is about the fabrication and mechanical characterization of the Al_2O_3 -MLG composite. Starting from an Al_2O_3 ceramic powder and adding different concentrations, 0,50%; 0,75%; 1,0% and 1,25% by weight of MLG in their matrix, samples were fabricated by wet powder mixing, drying of the mixture, dry powder compaction and subsequent sintering with reducing atmosphere. The samples obtained by the proposed method were subjected to physical, microstructural and mechanical characterization, being directly compared to the sample containing only Al_2O_3 . The analysis of the results indicated that the use of concentrations lower than 1.0% by weight of MLG, allowed the fabrication of composites with excellent mechanical properties, greater dispersion and less formation of agglomerates.

Keywords: Fabrication. Mechanical properties. Composite.

1. Introdução

A utilização da alumina (Al_2O_3), em componentes de precisão como peças para a indústria médica, química, mecânica e aeroespacial apresenta grande potencial, devido à sua elevada resistência à abrasão, alta dureza, alta temperatura de fusão, elevada estabilidade química, alta resistividade elétrica e térmica. Apesar de todas as qualidades, a baixa tenacidade do material traz características de fragilidade, limitando sua aplicação [1,2].

Desde a sua descoberta, os alótropos do carbono como o grafeno tem atraído grande atenção devido as suas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas excepcionais [3]. O grafeno é formado por átomos de carbono dispostos em um padrão hexagonal, podendo variar seu número de camadas dependendo do seu modo de obtenção [4]. A utilização do grafeno como material de reforço, pode atuar como precursor na síntetização de compósitos de matriz metálica, polimérica e cerâmica [5-7].

Cygan et al. [1] realizaram experimentos com variações entre 0,2% a 2% em peso de grafeno para um possível aumento na tenacidade à fratura da alumina, utilizando SPS. Um dos principais pontos abordados pelos autores é na obtenção de uma boa dispersão do grafeno em matriz cerâmica. A análise dos resultados mostra que os melhores valores encontrados para reforço estão abaixo de 1% em peso. Em estudos semelhantes Liu et al. [8] mostraram que o uso de quantidades mais baixas de grafeno, possibilita maior dispersão do material.

Os experimentos conduzidos por Porwal et al. [3] com aplicação de SPS, demonstram que concentrações acima de 2% em volume de grafeno no compósito, pode promover possíveis aglomerações, reduzindo seu módulo elástico. Os melhores resultados foram obtidos nos compósitos contendo 0,5% e 0,8% em volume de grafeno. A resistência à fratura aumentou cerca de 40%

com a adição de 0,8%. A melhora nas propriedades mecânicas do compósito tem relação direta com a ancoragem do grafeno entre os grãos de alumina.

2. Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo a fabricação de um compósito Al_2O_3 -MLG com diferentes concentrações de MLG e análise das propriedades mecânicas através da caracterização mecânica, física e microestrutural.

3. Metodologia

Neste trabalho, foi utilizado a Al_2O_3 (Alumina Calcificada A1000 – SG da Almatiss, Inc), área superficial de $8,2 \text{ m}^2/\text{g}$, $\rho = 3,94 \text{ g}/\text{cm}^3$ e tamanho médio de partículas de $0,6 \text{ }\mu\text{m}$.

Para obtenção do MLG (Grafeno Multicamadas), foi realizado uma microesfoliação química da grafita com ácidos sulfúrico e nítrico, seguido de um tratamento térmico em temperatura elevada. O material proveniente do ataque químico e térmico foi suspenso em Alcool isopropílico e ultrassonicado por aproximadamente 2 horas, esse processo faz com que as camadas de grafita se desprendam até chegar no MLG.

3.1 Processo de fabricação do compósito Al_2O_3 -MLG

Para fabricação do compósito Al_2O_3 -MLG, foi utilizado aproximadamente 13,5g de Al_2O_3 com variação na quantidade em peso de MLG 0,50%; 0,75%; 1,0% e 1,25%. A mistura foi realizada em um jarro com capacidade de 300 ml no moinho de bolas, para garantir a efetividade da mistura (efeito cascata), se fez necessário a utilização de esferas de ziconia na proporção de pó de Al_2O_3 para massa de esferas de 1:40 a velocidade de 70 rpm durante 3 horas para todas as condições.

Logo após a homogeneização do compósito, foi realizado o processo de secagem e fragmentação, pois

o tempo de secagem é de vital importância para evitar a separação (decantação dos pós precursores) em função da diferença de densidade dos materiais. A remoção excessiva de solvente do compósito foi realizada em uma placa quente seguido da secagem em uma estufa à vácuo (SP Labor – SL 104/12) com temperatura de 85 °C e vácuo de – 650 mmHg, o pó aglomerado foi fragmentado em almofariz.

Para atingir as dimensões desejadas na compactação dos corpos de prova, utilizou-se aproximadamente 2,70 g de pó. O compósito foi submetido a uma pressão de 72 MPa durante 60 segundos em uma prensa hidráulica uniaxial Skay 60 T.

Após a realização da prensagem uniaxial, as amostras foram embaladas em invólucros de plástico, à vácuo, para evitar danos oriundos do processo de prensagem isostática (contato direto com fluido de prensagem). Este processo ocorreu aplicando-se uma pressão de 200 MPa, durante 60 segundos.

A sinterização do compósito foi realizada em um forno com atmosfera inerte, para garantir a integridade do MLG. As amostras foram sinterizadas a uma taxa de aquecimento de 4 °C/min com patamar de 2 horas a temperatura de 600 °C, posteriormente, até chegar em 1600 °C foi utilizada uma taxa de aquecimento de 10 °C/min com patamar de 4 horas. Para finalizar, o resfriamento das amostras foi realizado dentro do forno, a uma taxa de 5 °C/min.

3.2 Caracterização dos compósitos

Os valores da densidade relativa foram medidos pelo princípio de Arquimedes para cada condição. As densidades das amostras foram comparadas com a densidade teórica da Al_2O_3 (Almatis) de 3,94 g/cm³.

Para analisar as propriedades mecânicas do compósito, foi realizado a caracterização mecânica, microestrutural e física das amostras fabricadas. A densidade foi medida utilizando-se do princípio de Arquimedes, foram realizadas 10 medidas para cada condição

Para caracterização mecânica, as amostras foram submetidas ao ensaio de tenacidade à fratura. Para este, as trincas foram produzidas por endentação Vickers com carga de 98 N, para cada lote de amostras, foram realizadas 6 endentações. Posteriormente, as amostras foram submetidas ao ensaio de microdureza Vickers, ao todo, foram obtidas 12 impressões com carga de 0,5 kgf para cada condição.

A caracterização microestrutural foi realizada utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV) para analisar e comparar a morfologia da Al_2O_3 pura e Al_2O_3 -MLG.

4. Resultados

A Figura 1 apresenta os valores da densidade relativa para todas as condições.

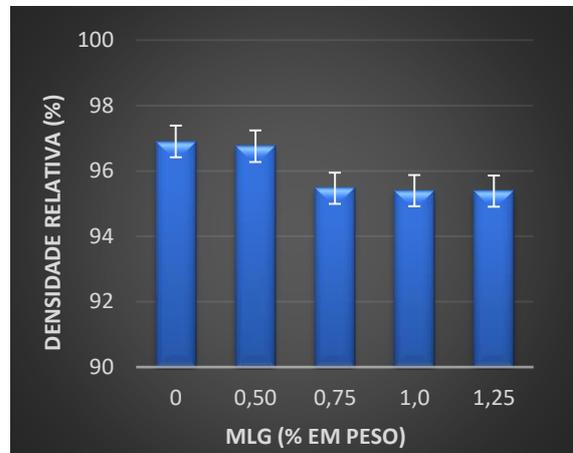


Figura 1 – Densidade relativa das amostras de Al_2O_3 e Al_2O_3 -MLG.

Os valores encontrados para densidade relativa neste trabalho apresentam queda quando comparados aos valores da Al_2O_3 pura. Apesar da queda nos valores de densidade estar diretamente relacionado com o aumento na quantidade de nanoparticulado e provável presença de porosidade induzida por aglomerados de MLG. Foram obtidos compósitos de Al_2O_3 -MLG com densidade relativa de aproximadamente 96%.

A Figura 2 apresenta os valores médios para microdureza obtidos neste trabalho. Ao analisar o comportamento para as amostras contendo até 0,75% em peso de MLG, nota-se o aumento nos valores de microdureza. Para condições com maior quantidade de MLG, acima de 1,0% é possível observar a redução desses valores.

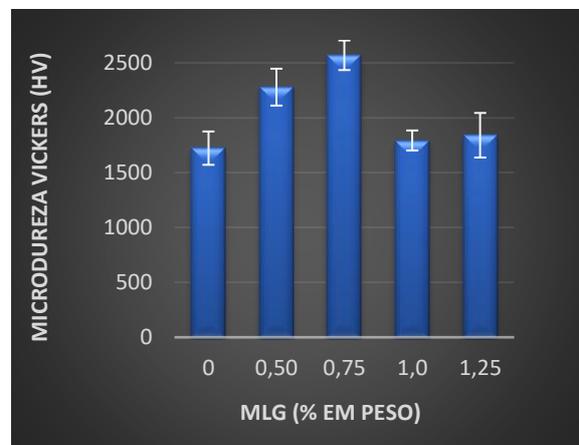


Figura 2 – Microdureza Vickers das amostras de Al_2O_3 e Al_2O_3 -MLG.

Após análise dos resultados de dureza, observou-se que a matriz de Al_2O_3 apresenta propriedades completamente diferentes com adição de MLG. Fatores como o aumento na quantidade de MLG, porosidade e aglomerados, influenciam diretamente nas propriedades mecânicas do material.

Os resultados para amostras de Al_2O_3 -MLG até 0,75% em peso de MLG, apresentam os maiores valores para tenacidade à fratura com aumento de aproximadamente 45%. Entretanto, ao ser adicionado maiores quantidades de MLG, observa-se queda na resistência do material. A Figura 3 representa a variação na tenacidade à fratura das amostras de Al_2O_3 e Al_2O_3 -MLG.

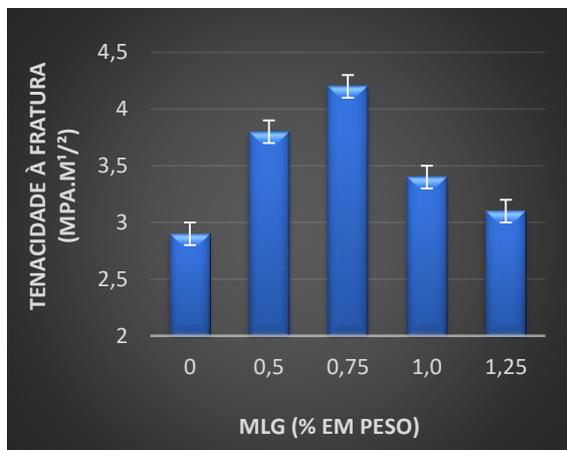


Figura 3 – Tenacidade à fratura das amostras de Al_2O_3 e Al_2O_3 -MLG.

Assim como foi observado nos resultados de microdureza Vickers, os resultados para tenacidade à fratura nas amostras contendo 0,50% e 0,75% em peso de MLG, apresentam vestígios de maior dispersão com menor formação de aglomerados. Deste modo, os resultados para tenacidade à fratura dão indícios para o surgimento dos mecanismos que dificultam a propagação de trinca e a mudança de intergranular para transgranular.

Na Figura 4 com aumento de 5000x, pode-se observar melhor o contorno de grão da Al_2O_3 , porosidade e o comportamento de fratura frágil. Na imagem nota-se regiões com grãos intactos e regiões com possível arrancamento de grão, caracterizando fratura intergranular

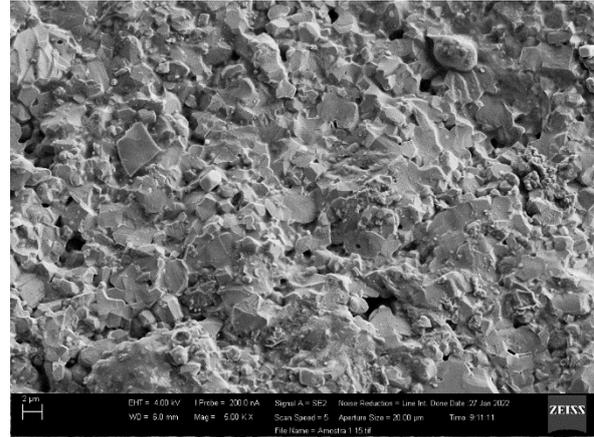


Figura 4 – Imagem de MEV da região fraturada da Al_2O_3 .

Ao analisar a Figura 5 com aumento de 30000x, é possível observar com facilidade, regiões com grãos de Al_2O_3 intactos e regiões com ausência de material, decorrente do possível arrancamento de grão. Outra característica observada na Figura, é a forma com que ocorre propagação de trinca e a fratura de alguns grãos de Al_2O_3 . Quando comparamos esses tipos de comportamento, nota-se que, existe uma transição dos mecanismos intergranular e transgranular, influenciando diretamente no processo de fratura do compósito Al_2O_3 -MLG-0,5%

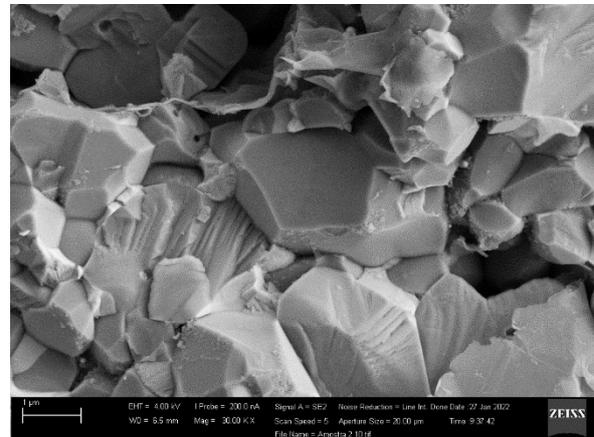


Figura 5 – Imagem de MEV da região fraturada do compósito Al_2O_3 -MLG com 0,50% em peso.

Com o aumento, de 5000x na Figura 6 é possível observar a área de contato entre o MLG e os grãos de Al_2O_3 , esta região, não apresenta grande quantidade de porosidade entre o MLG e a interface da matriz cerâmica. As características presentes nesta condição, favorecem o fortalecimento e endurecimento poro a boa dispersão do MLG e menor formação de poros.

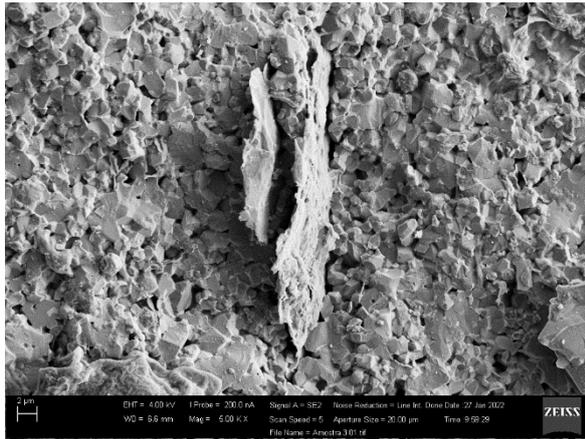


Figura 6 – Imagem de MEV da região fraturada do compósito Al_2O_3 -MLG com 0,75% em peso.

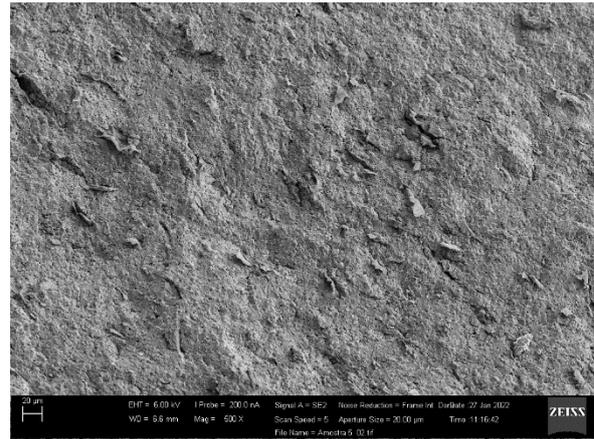


Figura 8 – Imagem de MEV da região fraturada do compósito Al_2O_3 -MLG com 1,25% em peso.

Com o aumento, de 2500x na Figura 7 é possível observar que a adição MLG em maior quantidade na matriz cerâmica, influencia diretamente na formação dos aglomerados. O grafeno tende a se acumular devido a sua natureza, quanto maior a quantidade, maior a dificuldade para dispersão do MLG na matriz cerâmica.

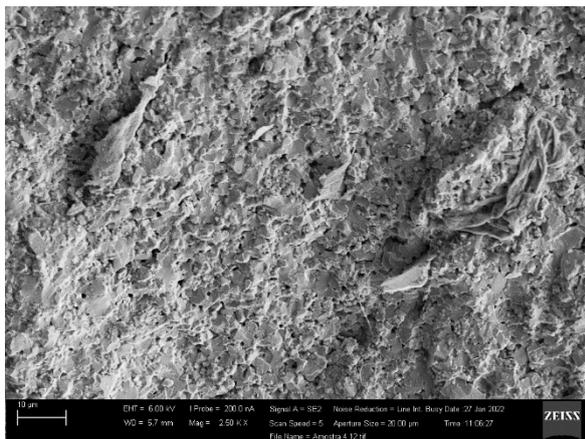


Figura 7 – Imagem de MEV da região fraturada do compósito Al_2O_3 -MLG com 1,0% em peso.

Com um aumento de 500x na Figura 8, já é possível observar com maior facilidade regiões com grande quantidade de MLG, indicando a formação dos aglomerados. A porosidade presente na condição, aliado à presença das regiões com aglomerados, justifica a queda drástica das propriedades mecânicas do compósito Al_2O_3 -MLG contendo 1,25% em peso.

5. Conclusões

Por meio deste estudo constatou-se que a utilização de MLG em matriz de Al_2O_3 altera as propriedades mecânicas de acordo com a variação na quantidade de nanoparticulado. Para condições com 0,75% em peso de MLG foi possível observar um aumento significativo nos valores de microdureza e tenacidade à fratura. Através das micrografias, observou-se que houve mudança no mecanismo de propagação de trinca, passando de intergranular para transgranular, favorecendo o aumento na resistência mecânica do compósito.

6. Agradecimentos

Este trabalho foi apoiado pela Coordenação de aperfeiçoamento de Pessoal de Nível superior – Brasil (CAPES) e processo nº 2016/23910-0 e #2019/20000-1, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

7. Referências Bibliográficas

- [1] T. Cygan, J. Wozniak, M. Kostecki, M. Petrus, A. Jastrzębska, W. Ziemkowska, A. Olszyna, Mechanical properties of graphene oxide reinforced alumina matrix composites, *Ceramics International*. 43 (2017) 6180–6186. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.02.015>.
- [2] I. Ahmad, B. Yazdani, Y. Zhu, Recent Advances on Carbon Nanotubes and Graphene Reinforced Ceramics Nanocomposites, *Nanomaterials*. 5 (2015) 90–114. <https://doi.org/10.3390/nano5010090>.
- [3] H. Porwal, P. Tatarko, S. Grasso, J. Khaliq, I. Dlouhý, M.J. Reece, Graphene reinforced alumina nano-composites, *Carbon N Y*. 64 (2013) 359–369. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.07.086>.

- [4] A. Esmaili, M.H. Entezari, Facile and fast synthesis of graphene oxide nanosheets via bath ultrasonic irradiation, *Journal of Colloid and Interface Science*. 432 (2014) 19–25. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.06.055>.
- [5] K. Chu, F. Wang, X. hu Wang, Y. biao Li, Z. rong Geng, D. jian Huang, H. Zhang, Interface design of graphene/copper composites by matrix alloying with titanium, *Materials and Design*. 144 (2018) 290–303. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.02.038>.
- [6] D.G. Papageorgiou, I.A. Kinloch, R.J. Young, Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites, *Progress in Materials Science*. 90 (2017) 75–127. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.07.004>.
- [7] C.G. Barbosa Pereira, F.D. Faglioni, V.G. Neto, C.A. Fortulan, R.V. Gelamo, C.R. Foschini, Reducing atmosphere to manufacture graphene alumina composite, *Ceramics International*. 48 (2022) 17143–17148. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.02.270>.
- [8] J. Liu, H. Yan, K. Jiang, Mechanical properties of graphene platelet-reinforced alumina ceramic composites, *Ceramics International*. 39 (2013) 6215–6221. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.01.041>.