

Avaliação da Adição de Grafeno na Dureza e Tenacidade à Fratura de WC-10Co

Jhonatan Dantas dos Santos Rosa¹, Daniele Rodrigues das Neves¹, Marcello Filgueira², Marcelo Bertolete¹, Patrícia Alves Barbosa¹

¹Laboratório de Tecnologia Mecânica, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Espírito Santo, Brasil. Email: jhonatan.rosa@edu.ufes.br; danielle.neves@edu.ufes.br; marcelo.b.carneiro@ufes.br; patricia.a.barbosa@ufes.br

²Laboratório de Materiais Avançados, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Brasil. Email: marcello@uenf.br

Resumo

O metal duro (WC-Co) é um produto da metalurgia do pó que exibe excelente combinação de dureza e tenacidade à fratura. Este trabalho objetiva avaliar a influência da adição de grafeno na densificação, dureza e tenacidade à fratura de WC-10Co. Para tanto, 0,1% em massa de grafeno com poucas camadas (FLG) foi adicionada em mistura de pós ultrafino e fino de WC e Co, respectivamente. As amostras foram sinterizadas por corrente elétrica pulsada (SPS) a 1400°C, com pressão uniaxial de 40 MPa e atmosfera em baixo vácuo. Foram avaliadas a densidade, a dureza Vickers e a tenacidade à fratura (K_{IC}). Os resultados mostraram pouca influência do grafeno na densificação e na dureza. Todavia, houve aumento estatisticamente significativo de 14,9% no K_{IC} ao comparar com a amostra de referência. Conclui-se que o grafeno tem potencial para a melhoria de propriedades, porém as condições de sinterização precisam ser ajustadas.

Palavras-chave: metal duro; grafeno; dureza Vickers; tenacidade à fratura.

Abstract

Cemented carbide (WC-Co) is a powder metallurgy product that exhibits an excellent combination of hardness and fracture toughness. This work aims to evaluate the influence of graphene addition on the densification, hardness and fracture toughness of WC-10Co. For this purpose, 0.1% by weight of few-layer graphene (FLG) was added to a mixture of ultrafine and fine powders of WC and Co, respectively. The samples were sintered by spark plasma sintering (SPS) at 1400°C, with uniaxial pressure of 40 MPa and a low vacuum atmosphere. Density, Vickers hardness and fracture toughness (K_{IC}) were evaluated. The results showed little influence of graphene on densification and hardness. However, there was a statistically significant increase of 14.9% in K_{IC} compared to the reference sample. It is concluded that graphene can potentially improve properties, but the sintering conditions need to be adjusted.

Keywords: cemented carbide; graphene; Vickers hardness; fracture toughness.

1. Introdução

O metal duro é um dos produtos da metalurgia do pó mais difundidos no mundo [1]. Constituído basicamente de partículas de carboneto de tungstênio (WC), que são duras e frágeis, e de ligante metálico, principalmente o cobalto (Co), fase macia e dúctil. Este material exibe excelente combinação de propriedades mecânicas, tais como, dureza e tenacidade à fratura [2,3]. Por esta razão ao longo de 100 anos o metal duro tem sido utilizado com sucesso como material de ferramenta em processos de conformação, mineração e usinagem. Garcia et al. [1] mencionam que cerca de

65% da produção de metal duro é destinada a usinagem e que a mineração consome cerca de 15%. Bobzin [4] cita que o metal duro ocupa em torno de 53% do mercado global de ferramentas de corte para usinagem, enquanto o aço-rápido 20%, cerâmicas, PcBN e PCD 21% e cermets 6%.

Esse material está em constante desenvolvimento, primeiro com a adição de carbonetos refratários (TiC ou Ti(C,N), depois com a aplicação de revestimentos por meio de deposição química ou física a vapor (CVD ou PVD), gradiente [5,6], agora estudos envolvendo a substituição do Co por escassez [7] e adição de grafeno [8-11].

O grafeno é comumente referido como a mãe de todas as formas gráficas. Ele é uma camada de átomos de carbono ligados por uma hibridização sp^2 , arranjados em padrão hexagonal 2D, que lembra a estrutura de um favo de mel. Uma monocamada de átomos de carbono pode formar o fulereno 0D, o nanotubo de carbono (CNT) 1D ou grafita 3D, que é o empilhamento de monocamadas, em geral mais de 10 camadas. Goswami et al. [12] e Wang et al. [13] citam que o grafeno não é apenas um material com propriedades extraordinárias, mas também um nanoaditivo com possibilidade de aumentar o desempenho de materiais convencionais, tais como, metais, polímeros e cerâmicas. De maneira geral, a adição de grafeno pode melhorar propriedades mecânicas e de lubrificação. Su et al. [8] estudaram a adição de grafeno (até 10 camadas) nos teores mássicos de 0,05% até 0,20% em WC-6Co. Eles observaram diminuição da dureza com o aumento do teor de grafeno. No entanto, o limite de resistência à ruptura, a tenacidade à fratura e a condutividade térmica foram melhorados para o teor 0,05%. Sun et al. [9] adicionaram 0,1% em massa de grafeno monocamada e multicamada, como fase de reforço em WC-15TiC-6Co. Eles notaram que o grafeno multicamada permitiu valores de dureza e resistência à fratura maiores do que as amostras com adição de grafeno monocamada e de referência (sem grafeno). Quanto a tenacidade à fratura as amostras com grafeno apresentaram valores similares, porém maiores do que a de referência. He et al. [14] fabricaram WC-11Co com gradiente de grafeno, gradiente de WC a partir da variação do tamanho de grão e com consequente gradiente de Co a partir da superfície. Os resultados indicaram elevada dureza e tenacidade à fratura na superfície da amostra. Zhang et al. [10] estudaram o efeito da adição de 0,1% em massa de óxido de grafeno (GO) nas propriedades mecânicas e tribológicas de WC-Co. Os resultados indicaram que a adição de GO teve pouco efeito na densificação e na dureza, todavia proporcionou maior valor de tenacidade à fratura, bem como menor coeficiente de atrito e taxa de desgaste. Shang et al. [11] introduziram grafeno multicamada para melhorar o desempenho mecânico e tribológico de WC-8Co, majoritariamente com tamanho de partícula grosseira de WC. A adição de grafeno proporcionou melhora na dureza e tenacidade à fratura, bem como diminuição do coeficiente de atrito e da taxa de desgaste em comparação com a amostra sem adição de grafeno. O objetivo do trabalho consiste em investigar a influência da adição de grafeno com poucas camadas na densidade, dureza e tenacidade à fratura de amostras de metal duro (WC-10Co) com tamanho de partícula, fina sinterizadas por SPS.

2. Materiais e Métodos

Os materiais utilizados foram pós ultrafinos de WC (tamanho médio de partícula de 0,35 μm , densidade de

15,63 g/cm^3 , Shangai Xinglu Chemical Co.), pós finos de Co (tamanho médio de partícula de 1,2 μm , densidade de 8,8 g/cm^3 , Umicore-Cobalt & Specialty Materials) e grafeno em poucas camadas, FLG (espessura até 5 nm, dimensão lateral 1-5 μm , número de camadas de 1 a 10, densidade de 2,25 g/cm^3 , CTNano).

Os pós foram separados em massa fazendo uso de uma balança de precisão (AD200, Marte) para formar amostras com adição de 0,1% de FGL na composição WC-10Co+0,1FLG e sem adição de grafeno (referência) na composição WC-10Co. O grafeno foi desaglomerado em ciclohexano P.A. por uma hora em ultrassom (Cristófoli). Na sequência os pós foram misturados em um moinho de alta energia (8000 Mixer/Mill, SPEX), a 1500 rpm, com elementos de moagem na proporção 10:1 (moagem:pó), por 2 h em intervalos de 15 min. Na sequência os pós foram secos em estufa (NL80/42, New Lab) a 70°C por 24 h. Finalmente, os pós foram depositados em matrizes de grafite para que as amostras fossem sinterizadas em uma máquina de corrente elétrica pulsada (SPS 211 LX, Dr. Sinter). As condições de sinterização foram taxa de aquecimento de 77°C/min, temperatura de patamar 1400°C, pressão uniaxial de 40 MPa, tempo de patamar térmico de 10 min, tempo total de ciclo 29 min, atmosfera em vácuo 10^2 Pa e padrão de pulso de corrente elétrica 12:2.

Depois da sinterização as amostras foram seccionadas em uma cortadora metalográfica de precisão (CPT25, Teclago), utilizando disco de corte diamantado (15HC, Buehler). Uma parte da seção foi utilizada para densidade e a outra para microscopia e ensaios mecânicos.

A densidade experimental (ρ_{exp}) foi avaliada com base na norma ASTM B962-23 [15], seguindo o princípio de Arquimedes e fazendo uso da balança de precisão e kit hidrostático (AD200, Marte), equação (1). As amostras foram secas em estufa a 110°C por 24 h, então a massa seca (m_1) foi medida. Depois as amostras foram sujeitas a água destilada em ebulição por 2 h, e assim, a massa impregnada com água (m_2) e a massa suspensa (m_3) foram medidas.

$$\rho_{exp} = \frac{m_1}{m_2 - m_3} \rho_{H2O} \quad (1)$$

A densidade da água (ρ_{H2O}) em função da temperatura em °C foi calculada de acordo com a equação (2) [16]. A temperatura a água durante a medição da massa suspensa foi realizada com um termômetro de espeto (TP300, Liba).

$$\rho_{H2O} = 1,0017 - 0,0002235T \quad (2)$$

A densidade experimental (ρ_{exp}) também foi avaliada considerando massa (m) e volume (v), equação (3). Esta última determinada com auxílio de um micrômetro externo 0-25 mm (110.284, DIGIMESS).

$$\rho_{exp} = \frac{m}{v} \quad (3)$$

A densidade teórica (ρ_{teor}) foi calculada pela regra das misturas inversa [17], equação (4).

$$\rho_{teor} = \frac{m\%WC}{\rho_{WC}} + \frac{m\%Co}{\rho_{Co}} + \frac{m\%FLG}{\rho_{FLG}} \quad (4)$$

A densidade relativa (ρ_{rel}) é um percentual da densidade teórica do sólido (livre de porosidade). Ela foi obtida com base na equação (5).

$$\rho_{rel} = \frac{\rho_{exp}}{\rho_{teor}} \quad (5)$$

Antes da análise por microscopia e ensaio mecânico, as amostras foram preparadas metalograficamente. Elas foram embutidas em baquelite e depois debastadas e polidas com pasta de diamante com tamanho de partícula 100, 70, 50, 30, 15, 6, 1 e $\frac{1}{4}$ μ m utilizando pano de polimento (PSA, Buehler) em uma lixadeira-politriz (PFLDV, Fortel).

Através das imagens realizadas em microscópio eletrônico de varredura, MEV (Quanta FEG650, FEI) equipado com espectrômetro de raios-X por energia dispersiva, EDS (Quantax, Bruker) foi possível fazer o registro de imagens e mapeamento químico das amostras. Foram feitas análise de imagens em duas regiões aleatórias das amostras nos aumentos de 2000, 5000 e 10000x para avaliar frações de fase sólida. Para tanto, foi utilizado o *software* ImageJ (IJ1.54g, NIH), função *crop* para limitar a área de análise, processamento de imagem na função *binary* para facilitar a identificação de fase sólida e porosidade. Finalmente, análise da fração de área.

Para avaliação da dureza Vickers e tenacidade à fratura (K_{IC}) por indentação foi utilizado um durômetro Vickers (400.316, DIGIMESS) com uma carga de penetração de 10 kgf. Os ensaios de dureza se basearam na norma ASTM C1327-15 [18] e o número de dureza Vickers (HV) foi calculado de acordo com a equação (5), em que P é a carga em kgf e d é o comprimento médio das diagonais em mm.

$$HV = 1,8544 \frac{P}{d^2} \quad (5)$$

K_{IC} em MPa.m^{1/2} foi estimado com base na literatura [19,20], equação (6), em que E é o módulo de elasticidade em GPa, H é a dureza Vickers em GPa, P a carga em N e c a extensão da trinca em m. A carga foi escolhida de modo que a metade do comprimento médio da trinca fosse maior do que o comprimento médio das diagonais da impressão. Ao todo foram avaliadas 11 indentações e as respectivas trincas abertas nos vértices das impressões.

$$K_{IC} = 0,016 \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}} \quad (6)$$

O módulo de elasticidade da amostra E_a foi calculado a partir da regra das misturas [17], equação (7). Sendo, $E_{WC} = 682,5$ GPa [21], $E_{Co} = 211$ GPa [22], $E_{FLG} = 750$ GPa [23,24] e f fração de volume.

$$E_a = E_{WC} \cdot f_{WC} + E_{Co} \cdot f_{Co} + E_{FLG} \cdot f_{FLG} \quad (7)$$

Análise estatística de variância foi executada para todos os dados quantitativos gerados. As suposições assumidas foram que os dados amostrais refletem o comportamento de uma população com distribuição normal e que os erros sistemáticos foram eliminados.

3. Resultados

As Figuras 1 (a) e (b) mostram imagens em MEV das amostras de WC-10Co e WC-10Co+0,1FLG. Nas imagens tem-se grãos de WC, contraste cinza, com aspecto poligonal característico, além da presença de porosidade, contraste preto. A análise química por EDS confirma a presença das fases W, que se remete ao WC em azul, e do ligante metálico Co na cor laranja.

Os resultados de densidade relativa, considerando o princípio de Arquimedes, sugerem que as amostras estão completamente densas. O WC-10Co obteve $100\% \pm 1,08\%$ e WC-10Co+0,1FLG obteve $100\% \pm 0,5\%$.

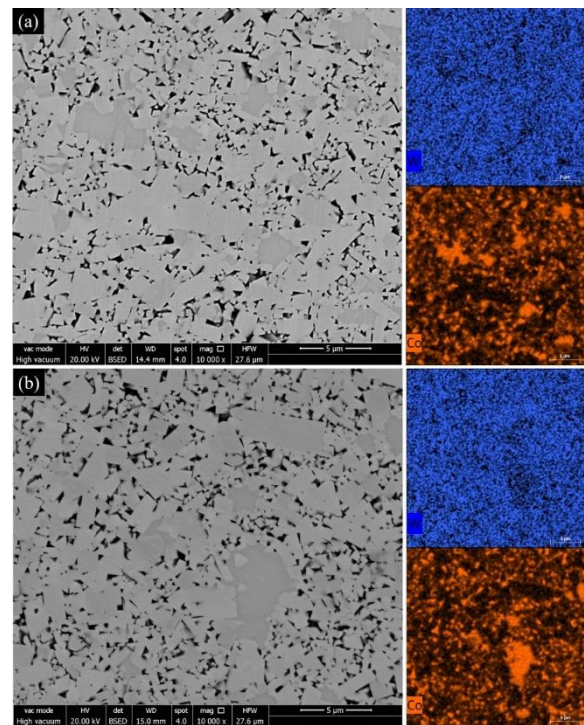


Figura 1. (a) WC-10Co (referência), grãos de WC em cinza, porosidade em preto, EDS identificando W em azul e Co em laranja; (b) WC-10Co+0,1FLG, grãos de WC em cinza, porosidade em preto, EDS identificando W em azul e Co em laranja. Fonte: elaboração própria.

Nas Figuras 2 (a) e (c) têm-se imagens ilustrativas em MEV na ampliação de 5000x das amostras para avaliação de frações de fase sólida e vazia. Nas Figuras 2 (b) e (d) têm-se as imagens processadas em binário, em que a cor preta indica a fração de fase sólida e a cor branca a fração de porosidade.

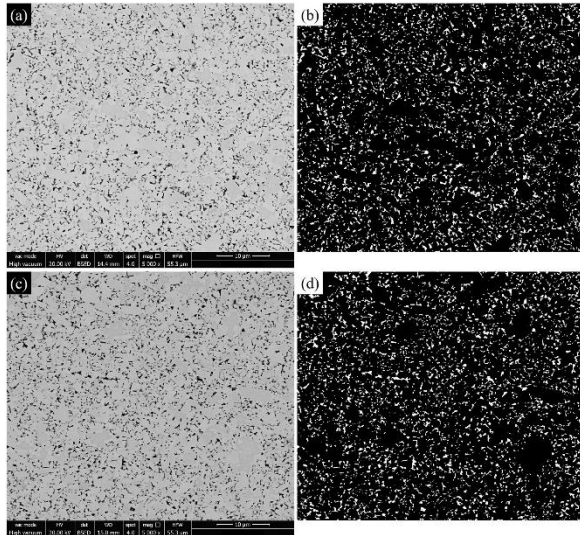


Figura 2. (a) WC-10Co (referência); (b) Imagem WC-10Co processada em binário; (c) WC-10Co+0,1FLG; (d) Imagem WC-10Co+0,1FLG processada em binário. Fonte: elaboração própria.

Na Tabela 1 tem-se a análise de variância (ANOVA) dos dados levantados em ensaios de densidade, avaliação dimensional, para um nível de significância (α) de 5%. A variável tratamento indica se existe diferença entre as amostras WC-10Co e WC-10Co+0,1FLG. SQ significa somatório dos quadrados, GL grau de liberdade, QM quadrado médio ou variância, F valor calculado para distribuição Fisher, p nível de significância calculado.

Tabela 1. Anova para os dados de densidade relativa.

Fatores	SQ	GL	QM	F	p
Média	196408,6	1	196408,6	7950311	0,00
Tratamento	6,0	1	6,0	244	0,00
Erro	0,4	18	0,0		

Fonte: elaboração própria.

A análise estatística indica que existe diferença significativa entre as amostras para a resposta densidade relativa, pois o nível de significância calculado (p) é menor do que o critério (α) utilizado no teste de hipótese.

Na Tabela 2 tem-se a análise de variância (ANOVA) dos dados levantados no processamento de imagens para um nível de significância (α) de 5%. Neste caso, a análise estatística indica que não existe diferença

significativa entre as amostras ($p > \alpha$) para a fração de fase sólida e, consequentemente, porosa.

Tabela 2. Anova para os dados de processamento de imagens.

Fatores	SQ	GL	QM	F	p
Média	96341,15	1	96341,15	89443,76	0,00
Tratamento	0,48	1	0,48	0,44	0,52
Erro	10,77	10	1,08		

Fonte: elaboração própria.

As Figuras 3 (a) e (b) ilustram os efeitos das frações de fase sólida, resultados dos ensaios de densidade e processamento de imagem, respectivamente.

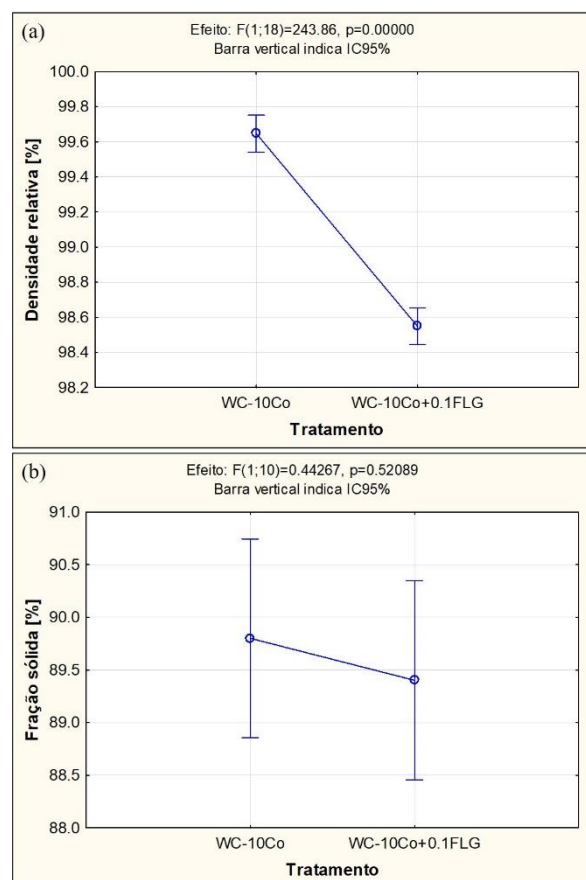


Figura 3. (a) Efeito do tratamento na densidade relativa. (b) Efeito do tratamento na fração de fase sólida obtida por processamento de imagem. Fonte: elaboração própria.

Na Figura 3 (a) nota-se que a diferença percentual entre os materiais dentro do tratamento é de 1,1%. De acordo com o resultado, a amostra de WC-10Co é estatisticamente mais densa do que aquela com adição de grafeno. Na Figura 3 (b), a designação fração de fase sólida é sinônimo de densidade relativa. Nota-se que a diferença percentual entre as amostras é de apenas 0,4%, não havendo diferença estatística entre elas. A

análise por processamento de imagens se mostra mais sensível a detecção de frações de fases sólidas ou porosas, de modo que os resultados indicaram cerca de 10% de porosidade nas amostras, enquanto a outra técnica indica entre 0,3 e 1,5%.

Compreende-se que as técnicas de análise influenciam a resposta analisada. No princípio de Arquimedes as fontes de erro podem estar associadas ao procedimento para a medição de massa úmida que é subjetivo e depende da impregnação do fluido (viscosidade) nos canais de porosidade. Da mesma forma, a medição da massa suspensa depende da qualidade do kit hidrostático, da eliminação de bolhas de ar e do contato entre as partes do sistema, bem como da habilidade do operador em por e retirar a amostra sem impacto. A principal fonte erro na determinação da densidade experimental por medição da massa pelo volume está relacionado aos desvios geométricos da amostra. Na técnica por processamento de imagem, em específico para este trabalho, a fração de Co pode se confundir com a fração de porosidade, influenciando os resultados médios e a dispersão. Por outro lado, independente da técnica de análise, nota-se que a quantidade de grafeno adicionada teve pouca influência na densificação e isso está de acordo com a literatura. Sun et al. [9] observaram aumento de apenas 1% na densidade relativa, quando adicionaram 0,1% de grafeno multicamada em WC-15TiC-6Co. Zhang et al. [10] citaram que a adição de 0,1% GO teve pouco efeito na densificação de WC-Co. Shang et al. [11] reportaram melhora de 0,8 e 1,7% na densidade relativa da amostra WC-8Co com adição 0,1 e 0,2% de grafeno multicamada, respectivamente.

Na Figura 4 tem-se imagens representativas de indentações feitas por penetrador Vickers, carga de 10 kgf, com presença de trincas nos vértices das impressões dos materiais avaliados. Destaca-se que o comprimento da trinca medido do meio da indentação até a sua extremidade foi maior que o comprimento da diagonal, justificando o uso da equação (6).

Na Tabela 3 tem-se a análise de variância (ANOVA) dos dados dureza Vickers (HV10) para as amostras de metal duro de referência e com adição grafeno, avaliadas para um nível de significância (α) de 5%.

Tabela 3. Anova para os dados de dureza.

Fatores	SQ	GL	QM	F	p
Média	99569128	1	99569128	37525,37	0,00
Tratamento	3388	1	3388	1,28	0,27
Erro	53068	20	2653		

Fonte: elaboração própria.

Nota-se que não existe diferença estatística significativa entre os materiais avaliados (Tratamento)

nas condições experimentadas, considerando a resposta dureza, pois $p > \alpha$.

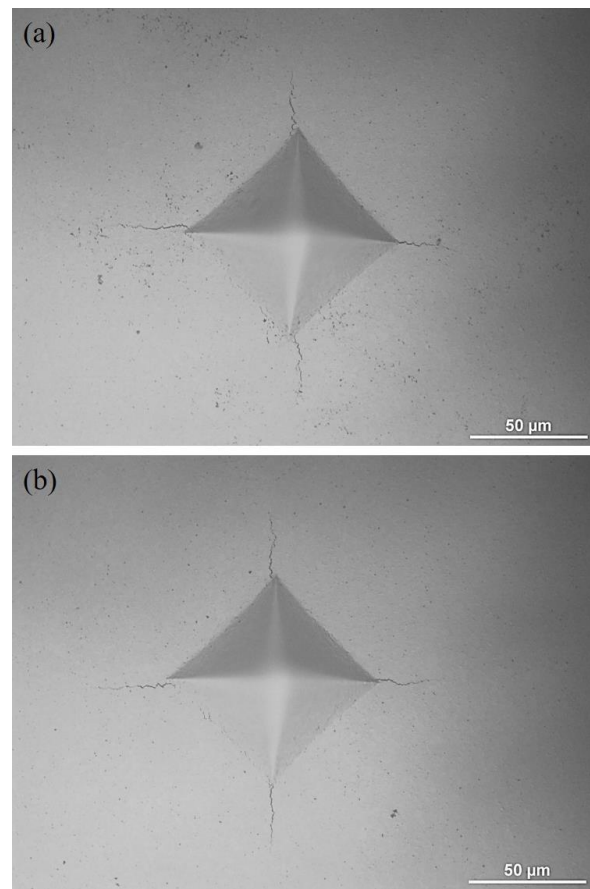


Figura 4. Indentação Vickers (HV10). (a) Amostra WC-10Co. (b) Amostra WC-10Co+0,1FLG. Fonte: elaboração própria.

Na Figura 5 tem-se o efeito dos materiais sobre a dureza. Nota-se que a adição de 0,1% em massa de FLG provocou um aumento de apenas 1,2% na dureza Vickers do metal duro.

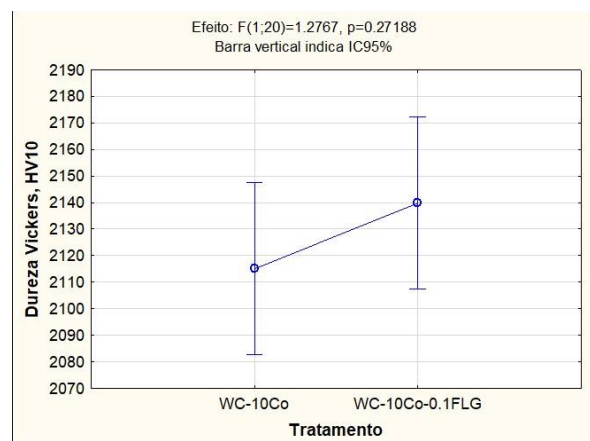


Figura 5. Efeito do tratamento na dureza Vickers. Fonte: elaboração própria.

Su et al. [8] observaram que a adição de grafeno multicamadas no teor 0,05% até 0,20% em WC-6Co causaram uma diminuição contínua na dureza, porém pouco significativa. Sun et al. [9] reportaram influência desprezível na dureza Vickers com a adição de 0,1% de grafeno monocamada em WC-15TiC-6Co. Quando adicionaram 0,1% de grafeno multicamada notaram um aumento de 6,2% na dureza. Zhang et al. [10] citaram que a adição de 0,1% de GO influenciou pouco a dureza Vickers, diminuindo a resposta em 4%. Shang et al. [11] notaram aumento na dureza Vickers de aproximadamente 7% ao adicionar 0,1% de grafeno multicamada em WC-8Co, com tamanho de partícula de WC de 25 μm .

Na Tabela 4 tem-se a análise de variância (ANOVA) dos dados de tenacidade à fratura (K_{IC}) para um nível de significância (α) de 5%.

Tabela 4. Anova para os dados de tenacidade à fratura.

Fatores	SQ	GL	QM	F	p
Média	5097,705	1	5097,705	5097,413	0,00
Tratamento	24,392	1	24,392	28,573	0,00
Erro	17,074	20	0,854		

Fonte: elaboração própria.

Nota-se que existe diferença estatística significativa entre as amostras de WC-10Co e WC-10Co+0,1FLG ($p < \alpha$).

Na Figura 6 tem-se o efeito do tratamento sobre a resposta K_{IC} . Nota-se que a adição de 0,1% de FLG provocou um aumento médio de 14,9% em relação à referência.

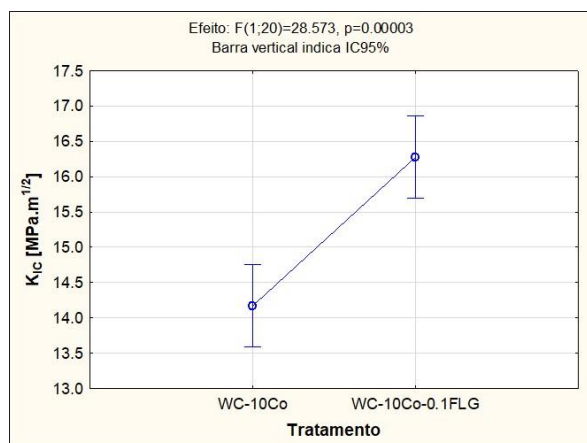


Figura 6. Efeito do tratamento no K_{IC} . Fonte: elaboração própria.

Su et al. [8] destacaram aumento de 29% no K_{IC} com conservação de dureza ao adicionar 0,05% de grafeno multicamada em WC-6Co. Sun et al. [9] observaram aumento no K_{IC} de 27,4% e 24,5%, respectivamente,

quando adicionaram 0,1% de grafeno monocamada e multicamada em WC-15TiC-6Co. Zhang et al. [10] destacaram aumento de 29% no K_{IC} com a adição de 0,1% de GO em WC-Co. Shang et al. [11] reportaram aumento no K_{IC} de 7% com aumento similar de dureza ao adicionar 0,1% de grafeno multicamada em WC-8Co, com tamanho de partícula de WC grossa.

O efeito do positivo do grafeno na tenacidade à fratura pode estar associado a sua capacidade de atuar como reforço na matriz, impedindo o crescimento de grão ou promovendo o seu refinamento por ancoramento dos contornos de grãos na interface entre as fases, além disso ele pode aumentar o módulo de elasticidade do material, e dificultar a propagação da trinca. Os mecanismos de tenacificação comumente reportados em compósitos com adição de grafeno são pontes de trinca, ramificação, deflexão e destacamento [8,12,25].

4. Conclusões

Independente da técnica de análise de densidade relativa, os resultados indicam que a adição de grafeno com poucas camadas (<10) na proporção de 0,1% em massa tem pouca influencia sobre a densificação da amostra. Provavelmente, porque o grafeno atua dificultando ou inibindo o crescimento do grão de WC. Da mesma forma, a adição de grafeno não teve influência estatística sobre a dureza para as condições de estudo. Sendo comum encontrar na literatura efeito negativo da adição de grafeno sobre a dureza no WC-Co.

Todavia, ao analisar os resultados de tenacidade à fratura, observou-se que o grafeno teve influência estatística, aumentando em média a resposta 14,9%. Esse aumento na propriedade é comumente reportado na literatura com a adição de 0,1% em massa de grafeno em WC-Co, mantendo ainda elevados valores de dureza.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPES (1066/2022), ao CNPq (405483/2021-0) e a CAPES pelo suporte a pesquisa.

6. Referências

- [1] J. García, V.C. Ciprés, A. Blomqvist, B. Kaplan. "Cemented carbide microstructures: a review". *International Journal of Refractory Metals and Materials*, vol. 80, pp. 40-68, 2019. [PDF]. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.12.004>
- [2] G.S. Upadhyaya. "Materials science fo cemented carbide – an overview". *Materials and Desing*, vol. 22, pp. 483-489, 2001. [PDF]. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0261-3069\(01\)00007-3](https://doi.org/10.1016/S0261-3069(01)00007-3)
- [3] S. Sheikh., R.M. Saoubi, P. Flasar, M. Schwind, T. Persson, J. Yang, L. Llanes. "Fracture toughness of

- cemented carbide: testing method and microstructural effects”. *International Journal of Refractory Metals and Materials*, vol. 49, pp. 153-160, 2015. [PDF]. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2014.08.018>
- [4] K. Bobzin. “High-performance coatings for cutting tools”. *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology*, vol. 18, pp. 1-9, 2017. [PDF]. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cirpj.2016.11.004>
- [5] T. Nomura, H. Moriguchi, K. Tsuda, K. Isobe, A. Ikegaya, K. Moriyama. “Material design method for the functionally graded cemented carbide tool”. *International Journal of Refractory Metals and Materials*, vol. 17, pp. 397-404, 1999. [PDF]. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(99\)00029-3](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(99)00029-3)
- [6] R. Frykholm, H.O. André. “Development of the microstructure during gradient sintering of a cemented carbide”. *Materials Chemistry and Physics*, vol. 67, pp. 203-208, 2001. [PDF]. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(99\)00029-3](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(99)00029-3)
- [7] M. Tarraste, J. Kübarsepp, K. Juhani, A. Mere, M. Kolnes, M. Viljus, B. Maaten. “Ferritic chromium steel as binder metal for WC cemented carbides”. *International Journal of Refractory Metals and Materials*, vol. 73, pp. 183-191, 2018. [PDF]. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.02.010>
- [8] W. Su, S. Li, L. Sun. “Effect of multilayer graphene as a reinforcement on mechanical properties of WC-6Co cemented carbide”. *Ceramics International*, vol. 46, pp. 15392-15399, 2020. [PDF]. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.084>
- [9] J. Sun, Z. Huang, J. Zhao. “High-hard and high-tough WC-TiC-Co cemented carbide reinforced with graphene”. *Materials Today Communications*, vol. 29, 102841, 2021. [PDF]. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102841>
- [10] X. Zhang, J. Zhang, J. Ding. “Effect of the additive graphene oxide on tribological properties of WC-Co cemented carbide”. *International Journal of Refractory Metals and Materials*, vol. 109, 105962, 2022. [PDF]. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2022.105962>
- [11] Z. Shang, Z. Sun, Z. Wang, Y. Chen, W. Zhao. “Effect of the additive multilayer graphene oxide on the enhanced tribological properties of ultra-coarse WC-Co cemented carbide”. *Material Letters*, vol. 360, 135996, 2024. [PDF]. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2024.135996>
- [12] S. Goswami, R. Glosch, H. Hirani, N. Mandal. “Mechano-tribological performance of Graphene/CNT reinforced alumina nanocomposites – Review and quantitative insights”. *Ceramics International*, vol. 48, 11879-11908, 2022. [PDF]. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.02.214>
- [13] X. Wang, J. Zhao, E. Cui, S. Song, H. Liu, W. Song. “Microstructure, mechanical properties and toughening mechanisms of graphene reinforced Al₂O₃-WC-TiC composite ceramic tool material”. *Ceramics International*, vol. 45, 10321-10329, 2019. [PDF]. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.02.087>
- [14] G. He, Y. Liang, P. Chen. “Fabrication of cemented carbides with bidirectional gradient structure via graphene deposition to simultaneously enhance surface hardness and toughness”. *Ceramics International*, vol. 50, 23643-23655, 2024. [PDF]. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.04.088>
- [15] American Society for Testing and Materials. ASTM International B962-23: Standard test methods for density of compacted or sintered powder metallurgy (PM) products using Archimedes’ principle. West Conshohocken: ASTM (2023).
- [16] R.M. German. “Sintering theory and practice”. John Wiley and Sons, New York, 1996.
- [17] R.M. German, K.K., S.J. Park. “Mathematical relations in particulate materials processing”. John Wiley and Sons, New York, 2008.
- [18] American Society for Testing and Materials. ASTM International C1327-15: Standard test method for Vickers indentation hardness of advanced ceramics. West Conshohocken: ASTM (2019).
- [19] A.M. Meyers, K.K. Chawla. “Mechanical behavior of materials”. Cambridge University Press, Cambridge, 2009.
- [20] A. Chychko, J. García, V.C. Ciprés, E. Holmström, A. Blomqvist. “HV-K_{IC} property charts pf cemented carbide: A comprehensive data collection”. *International Journal of Refractory Metals and Materials*, vol. 103, 105763, 2022. [PDF]. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2021.105763>
- [21] MatWeb. Tungsten Carbide, WC. Disponível em: <https://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=e68b647b86104478a32012cbbd5ad3ea&ckck=1>

[22] MatWeb. Cobalt, Co. Disponível em: <https://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=4602449fc566494ab3efa286e8827c99>

[23] I.W. Frank, D.M. Tanenbaum, A.M. van der Zandle, P.L. McEuen. “Mechanical properties of suspended graphene sheets”. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, vol. 25, pp 2558-2561, 2007. [PDF]. Disponível em: <https://doi.org/10.1116/1.2789446>

[24] V.B. Mohan, K. Lau, D. Hui, D. Bhattacharyya. “Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations”. *Composites Part B: Engineering*, vol. 142, pp 200-220, 2018. [PDF]. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.01.013>

[25] M. Boniecki, P. Gołębiewski, W. Wesołowski, M. Woluntarski, A. Piątkowska, M. Romaniec, P. Ciepielewski, K. Krzyżak. “Alumina/zirconia composites toughened by the addition of graphene flakes”. *Ceramics International*, vol. 43, 10066-10070, 2017. [PDF]. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.025>