

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

ANA CAROLINA AGRIZZI ARAUJO

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TEOR DE $ZrO_2-3Y_2O_3$
EM MATRIZ DE $\alpha-Al_2O_3$**

VITÓRIA
2022

ANA CAROLINA AGRIZZI ARAUJO

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TEOR DE $ZrO_2-3Y_2O_3$
EM MATRIZ DE $\alpha-Al_2O_3$**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Bertolete Carneiro

VITÓRIA
2022

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

A658e Araujo, Ana Carolina Agrizzi, 1994-
Estudo da Influência do teor de ZrO₂-3Y₂O₃ em matriz de alpha-Al₂O₃ / Ana Carolina Agrizzi Araujo. - 2022.
94 f. : il.

Orientador: Marcelo Bertolete Carneiro.
Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) -
Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico.

1. Óxido de alumínio. 2. Óxido de zircônio. 3. Metalurgia do pó. 4. Sinterização. I. Carneiro, Marcelo Bertolete. II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Tecnológico. III. Título.

CDU: 621



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
CENTRO TECNOLÓGICO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TEOR DE $ZrO_2-3Y_2O_3$ EM MATRIZ DE $\alpha-Al_2O_3$

ANA CAROLINA AGRIZZI ARAUJO

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Marcelo Bertuete Carneiro
Orientador (PPGEM/UFES)

Prof. Dr. Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando
Examinador Interno (PPGEM/UFES)

Profa. Dra. Izabel Fernanda Machado
Examinador Externo (PPGEM/EPUSP)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica

Vitória (ES), 18 de fevereiro de 2022

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus, que me ajudou a superar os obstáculos, me dando forças e sabedoria para concluir essa dissertação de mestrado que tanto me ajudou a evoluir.

A Universidade Federal do Espírito Santo e ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia Mecânica da UFES pela oportunidade concedida a mim.

Ao professor Dr. Marcelo Bertolete Carneiro, pela orientação, confiança, paciência, incentivo e oportunidade para desenvolver este trabalho no LabTecMec/UFES.

Aos professores, funcionários e colegas do Programa de Pós-Graduação de Engenharia Mecânica da UFES por suas importantes contribuições direta ou indiretamente para o aprimoramento do trabalho, em especial à Daniella Gualberto Caldeira de Paula, Juliana Souza de Oliveira e Lidia Ramos da Vitória, com quem pude compartilhar dificuldades, alegrias, conselhos e uma grande amizade. Aos colegas Thales Vicente Mantovani Simões, à Luma Gonçalves Fraga e à profa. Dra. Patrícia Alves Barbosa que contribuíram imensamente para a realização desse trabalho. E aos amigos de fora do mestrado, com quem pude relaxar e aproveitar de bons momentos.

À Escola Politécnica da USP através da professora Dra. Izabel Fernanda Machado e do doutorando Francisco Guilherme Briones Castilho, por terem facilitado a utilização da infraestrutura do laboratório em uma fase essencial para o trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES (Processo 88882.384819/2019-01) pela concessão da bolsa de mestrado e à Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo - FAPES (Processos 083/2019 e 144/2020) pelo apoio financeiro.

E imensamente aos meus pais, Valdo e Odila, pelo apoio, confiança e suporte. Ao meu irmão, Filipe, por sempre estar por perto me apoiando, quando eu mais precisei. Ao meu namorado, Wilis, pelo companheirismo, suporte, paciência, amor, acolhimento e por acreditar e me fortalecer de que eu sou capaz.

RESUMO

As cerâmicas à base de alumina apresentam grande relevância como materiais para ferramentas de corte no processo de usinagem de materiais principalmente ferrosos, devido a sua grande disponibilidade na natureza, alta dureza e estabilidade química em elevadas temperaturas, porém possuem baixa tenacidade à fratura. Um método para aumentar essa propriedade na alumina consiste na adição de ZrO_2 estabilizada com Y_2O_3 na matriz Al_2O_3 , promovendo o efeito de tenacificação devido a transformação de fase da zircônia, composto conhecido como alumina tenacificada por zircônia (ZTA). O objetivo do trabalho é estudar a influência do teor de $ZrO_2-3Y_2O_3$ (nanopó) em matriz de Al_2O_3 (pó ultrafino) utilizando a moderna técnica de sinterização por corrente elétrica pulsada (PECS) para o processamento de amostras. O teor de $ZrO_2-3Y_2O_3$ foi alterado de 5 para 35% em volume. Os pós foram sinterizados à pressão uniaxial de 50 MPa e temperatura de 1400°C. Os testes de densidade relativa, dureza Vickers e tenacidade à fratura (K_{IC}) foram realizados e comparados com a cerâmica comercial usada como referência. Um projeto de material em gradação funcional (*Functionally Graded Material*, FGM) foi feito e a tensão residual nesse foi calculada. Os resultados mostraram, para a cerâmica comercial, densidade relativa de $98,2 \pm 0,3\%$, dureza Vickers de 1712 ± 306 HV e K_{IC} igual a $4,22 \pm 0,67$ MPa.m^{1/2}. Para as amostras sinterizadas por PECS, o teor de $ZrO_2-3Y_2O_3$ ajudou a atingir uma densificação total a partir do teor de 15% ZrO_2 . Todas as amostras tiveram um número de dureza Vickers maior que o de referência. Embora a amostra de 5% $ZrO_2-3Y_2O_3$ tenha cerca de 8% em porosidade, ela teve o maior número de dureza Vickers 2007 ± 35 HV e K_{IC} $5,54 \pm 0,42$ MPa.m^{1/2}. A partir de curvas de regressão e com o foco de obter uma maior tenacidade à fratura, o teor de 9,08% ZrO_2 foi escolhido. Utilizando o modelo de tensão residual de Ravichandran, observou-se uma tensão residual trativa na primeira camada do FGM projetado, porém essa está abaixo das tensões de rupturas reportadas para o mesmo material na literatura. Esta análise foi importante para destacar as propriedades de adaptação de uma cerâmica graduada funcionalmente para ser aplicada como ferramenta de corte.

Palavras-chave: Alumina, Zircônia, Densidade, Dureza Vickers, Tenacidade à fratura, PECS, Tensão residual.

ABSTRACT

Alumina-based ceramics have great relevance as cutting tools materials in the machining process of mainly ferrous materials, due to their wide availability in nature, high hardness and chemical stability at high temperatures, but they have low fracture toughness. One method to increase this property in alumina is the addition of ZrO₂ stabilized with Y₂O₃ (3Y-ZrO₂) in the Al₂O₃ matrix, promoting the toughening effect due to the phase transformation of zirconia, a composite known as zirconia toughened alumina, ZTA. The objective of this work is to study the influence of the 3Y-ZrO₂ (nanopowder) content on the Al₂O₃ matrix (ultrafine powder) using the modern technique of pulsed electric current sintering (PECS) for sample processing. The 3Y-ZrO₂ content was changed from 5 to 35% by volume. The powders were sintered at uniaxial pressure of 50 MPa and temperature of 1400°C. Relative density, Vickers hardness and fracture toughness (K_{IC}) tests were performed and compared with the commercial ceramic used as a reference. A functionally graded material design (Functionally Graded Material, FGM) was made and the residual stress in this was calculated. The results showed, for commercial ceramics, relative density of $98,2 \pm 0,3\%$, Vickers hardness of 1712 ± 306 HV and K_{IC} equal to $4,22 \pm 0,67$ MPa.m^{1/2}. For the PECS sintered samples, the 3Y-ZrO₂ content helped to achieve a total densification starting at 15%ZrO₂ content. All samples had a Vickers hardness number greater than the reference. Although the 5%ZrO₂ sample had about 8% in porosity, it had the highest hardness number Vickers 2007 ± 35 HV and K_{IC} $5,54 \pm 0,42$ MPa.m^{1/2}. From regression curves and with the aim of obtaining greater fracture toughness, the content of 9,08%ZrO₂ was chosen. Using the Ravichandran residual stress model, a tensile residual stress was observed in the first layer of the designed FGM, but this is below the rupture stresses reported for the same material in the literature. This analysis was important to highlight the adaptation properties of a functionally graded ceramic to be applied as a cutting tool.

Keywords: Alumina, Zirconia, Density, Vickers Hardness, Fracture Toughness, PECS, Residual Stress.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Faixas de estabilidade para as estruturas cristalinas da zircônia.....	6
Figura 3.2 Diagrama de fase de zircônia-ítria.	7
Figura 3.4 (a) Distribuição radial das fibras do bambu através da espessura do colmo e (b) exemplo de uma seção óssea de um mamífero mostrando a estrutura graduada por meio da variação na densidade de poros entre o osso esponjoso e o compacto.....	9
Figura 3.5 Exemplo de estrutura graduada funcionalmente com transições de gradiente do material A e do material B.....	9
Figura 3.6 Diagrama esquemático do conceito de gradação.	10
Figura 3.7 Campos de aplicação do material em gradação funcional.	11
Figura 3.8 (a) Desenho esquemático de um implante dentário e (b) propriedades esperadas de um implante dentário em gradação funcional.	12
Figura 3.9 Seção de corte do FGM.....	13
Figura 3.10 Configuração do feixe de FGM com camadas piezoelétricas.....	13
Figura 3.11 (a) A tensão máxima de Von Mises em função de n e (b) tensões residuais medidas pelo método de indentação comparadas às calculadas usando o MEF.	14
Figura 3.12 (a) Esquema de uma estrutura em gradação funcional (FGM) e (b) as formas de variação na fração volumétrica da cerâmica.....	16
Figura 3.13 Processos básicos envolvidos na metalurgia do pó.....	19
Figura 3.14 Fenômenos básicos que ocorrem durante a sinterização sob a força motriz da sinterização.	20
Figura 3.15 Região do pescoço formado pelo encontro das estruturas cristalinas.....	21
Figura 3.16 Formação do pescoço entre partículas.	21
Figura 3.17 Estágios da sinterização começando com o pó solto, seguido dos três estágios...22	22
Figura 3.18 Microestrutura de três materiais sinterizados com diferentes composições. a) W, b) W + 0,3% m Ni e c) W+ 5% m Ni e Fe.	23
Figura 3.19 Micrografia eletrônica de varredura enfatizando o crescimento de pescoço entre partículas esféricas sinterizadas.....	23
Figura 3.20 Forças motrizes da sinterização.	24
Figura 3.21 Esquema de esfera e superfície plana para examinar a diferença de energia associada a uma superfície curva.....	25
Figura 3.22 Transformação de superfícies côncavas e convexas em direção a uma superfície plana.	26
Figura 3.23 Relação das principais técnicas de sinterização.	28

Figura 3.24 Esquema da curva de densificação de um pó compacto e os três estágios de sinterização.	29
Figura 3.25 Mecanismos de transporte de massa. Pela de superfície: evaporação-condensação, E-C; difusão superficial, DS. Pelo volume: difusão volumétrica, DV; escoamento plástico, EP; contorno de grão, CG.....	29
Figura 3.26 Efeitos de parâmetros de sinterização na densificação.	32
Figura 3.27 Influência da temperatura na densidade do sinterizado.	32
Figura 3.28 Configuração básica do sistema PECS.	35
Figura 3.29 Fluxo de corrente pulsada através de partículas de pó condutor de corrente elétrica.	36
Figura 3.30 Micrografia de alumina 5% ZrO ₂ sinterizada por PECS em (a) 1300°C/2 min e (b) 1400°C/2 min, com pressão de 50 MPa.....	36
Figura 3.31 Difratoograma da superfície fraturada no nanocompósito Al ₂ O ₃ -20%ZrO ₂ totalmente denso consolidado por PECS a 1100°C por 3 min e uma taxa de aquecimento de 500°C/min.....	37
Figura 3.32 Micrografias MET de compósitos Al ₂ O ₃ -5%ZrO ₂ + 1%Ni após PECS em 1350 °C para (a) 1 e (b) 5 min.	38
Figura 3.33 Fatores que influenciam o comportamento mecânico dos materiais.	39
Figura 3.34 Arranjo do suporte da cesta para segurar a amostra durante a pesagem em água.	40
Figura 3.35 Indentador Vickers.	41
Figura 3.36 Representação esquemática da trinca gerada pela indentação.	42
Figura 3.37 Difração de Raios-X por planos de átomos (A-A' e B-B').	44
Figura 3.38 Parâmetros de uma célula unitária	44
Figura 3.39 Exemplo de difratograma.	44
Figura 4.1 Fluxograma de atividades relacionadas com o presente trabalho.	45
Figura 4.2 (a) Amostras separadas em frascos de acordo com a fração volumétrica e (b) balança de precisão modelo AD200 (Marte).	46
Figura 4.3 (a) Agitador tipo Wagner e (b) estufa modelo NL80/42 ambos da New Lab.	47
Figura 4.4 Máquina de <i>Spark Plasma Sintering</i> (SPS).	48
Figura 4.5 (a) Configuração do molde de grafite e (b) Molde posicionado dentro da máquina de Spark Plasma Sintering.	49
Figura 4.6 Ciclo térmico da sinterização.	49
Figura 4.7 Geometria das amostras (a) obtida após a sinterização e a (b) idealizada.	50

Figura 4.8 (a) Politriz com superfície de vidro para a segunda etapa da preparação metalográfica e (b) amostra com 15% ZrO_2 - Y_2O_3 após a etapa de lixamento.....	51
Figura 4.9 Difratorômetro de raios-X modelo Ultima IV (Rigaku).....	51
Figura 4.11 Indentações aceitáveis de acordo com a norma ASTM C1327-15.....	54
Figura 4.12 Esquema do projeto da estrutura em graduação funcional.	56
Figura 5.1 Monitoramento das variáveis corrente, temperatura, pressão e deslocamento, durante a sinterização da amostra Al_2O_3 -5% ZrO_2	58
Figura 5.2 Imagens de MEV mostrando a microestrutura e evidenciando a distribuição de zircônia na matriz de alumina nas amostras sinterizadas: (a) Al_2O_3 -5% ZrO_2 ; (b) Al_2O_3 -15% ZrO_2 ; (c) Al_2O_3 -25% ZrO_2 e (d) Al_2O_3 -35% ZrO_2	60
Figura 5.3 Mapa de elementos químicos feito com o auxílio do EDS em MEV-FEG para as amostras: (a) Al_2O_3 -5% ZrO_2 ; (b) Al_2O_3 -15% ZrO_2 ; (c) Al_2O_3 -25% ZrO_2 e (d) Al_2O_3 -35% ZrO_2	61
Figura 5.4 Resultado representativo da análise de EDS para a amostra sinterizada Al_2O_3 -15% ZrO_2 indicando os principais elementos, incluindo C, como contaminante.	61
Figura 5.5 Imagens de MEV mostrando a microestrutura e evidenciando a porosidade nas amostras sinterizadas: (a) Al_2O_3 -5% ZrO_2 ; (b) Al_2O_3 -15% ZrO_2 ; (c) Al_2O_3 -25% ZrO_2 e (d) Al_2O_3 -35% ZrO_2	62
Figura 5.6 Difratogramas dos pós de (a) α - Al_2O_3 , (b) 3Y- ZrO_2 e do (c) sinterizado com Al_2O_3 -15% ZrO_2	63
Figura 5.7 Imagens de MEV mostrando a microestrutura e evidenciando a porosidade (setas pretas) nas amostras sinterizadas: (a) Al_2O_3 -5% ZrO_2 ; (b) Al_2O_3 -15% ZrO_2 ; (c) Al_2O_3 -25% ZrO_2 e (d) Al_2O_3 -35% ZrO_2	65
Figura 5.8 Curva de regressão da densidade relativa com diferentes teores de ZrO_2	66
Figura 5.9 Variação da dureza Vickers em função do teor de 3Y- ZrO_2 e curva de regressão.	66
Figura 5.10 Variação da tenacidade à fratura em função do teor de 3Y- ZrO_2 e curva de regressão.	68
Figura 5.11 Imagem representativa para a amostra Al_2O_3 -15% ZrO_2 . (a) Indentação Vickers; (b) Início da trinca; (c) Fim da trinca para avaliação do K_{IC}	69
Figura 5.12 Estrutura do FGM e predição. (a) Disposição das camadas no FGM e a (b) tensões residuais térmicas calculadas no centro das camadas FGM.	71
Figura 5.13 Variação do módulo de elasticidade no FGM.....	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Propriedades selecionadas da alumina e zircônia.....	5
Tabela 4.1 Características dos pós.....	45
Tabela 4.2 Fração volumétrica dos constituintes de cada amostra.....	46
Tabela 4.3 Parâmetros de sinterização.	49
Tabela 5.1 Resultados da ρ_{exp} , ρ_{rel} e ρ_{teor} das amostras sinterizadas com diferentes teores de ZrO_2	64
Tabela 5.2 Valores mínimo e máximo da curva de regressão para dureza Vickers.....	67
Tabela 5.3 Valores mínimo e máximo da curva de regressão para tenacidade à fratura (K_{IC}).70	

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al_2O_3 – Alumina

DRX – Difração de Raios X

EDS – Espectrometria de energia dispersiva de raios-X

FAST - *Field Assisted Sintering Technique*, Sinterização assistida por campo elétrico

FGM – *Functionally graded material*, Material em gradação funcional

m- ZrO_2 – Fase monoclínica da zircônia

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MO - Microscopia ótica

P/M – *Powder metallurgy*, Metalurgia do pó

PECS – *Pulsed electric current sintering*, Sinterização por corrente elétrica pulsada

SPS – *Spark plasma sintering*, Sinterização por plasma pulsado

t- ZrO_2 – Fase tetragonal da zircônia

ZrO_2 – Zircônia

ZTA - Zirconia-Toughened-Alumina, Alumina tenacificada por zircônia

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	3
2.1	OBJETIVO GERAL.....	3
2.2	OBJETIVO ESPECÍFICO	3
3	REVISÃO DA LITERATURA	4
3.1	MATERIAIS CERÂMICOS	4
3.2	MATERIAL EM GRADAÇÃO FUNCIONAL.....	7
3.3	TRABALHOS RELACIONADOS À FGM	11
3.4	MODELO DE TENSÃO RESIDUAL	15
3.5	METALURGIA DO PÓ.....	18
3.6	SINTERIZAÇÃO	19
3.6.1	Características da sinterização	22
3.6.2	Classificação da sinterização	27
3.6.3	Parâmetros de sinterização	31
3.6.4	Sinterização por corrente elétrica pulsada	34
3.6.5	Sinterização de cerâmica a base de alumina e zircônia por PECS	36
3.7	CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS SINTERIZADOS	38
3.7.1	Densidade	39
3.7.2	Dureza	40
3.7.3	Tenacidade à fratura	41
3.7.4	Difração de raios-X	43
4	MATERIAIS E MÉTODOS	45
4.1	MATERIAL	45
4.2	MISTURA DOS PÓS.....	46
4.3	SINTERIZAÇÃO	47
4.4	PREPARAÇÃO METALOGRÁFICA	50
4.5	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	51
4.6	DENSIDADE RELATIVA	52
4.7	MICROSCOPIA.....	53
4.8	ENSAIO DE DUREZA VICKERS.....	54
4.9	TENACIDADE À FRATURA.....	54

4.10	PREDIÇÃO DE TENSÃO RESIDUAL	55
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	58
5.1	MONITORAMENTO DA SINTERIZAÇÃO POR PECS	58
5.2	AVALIAÇÃO DA MICROESTRUTURA POR MICROSCOPIA.....	59
5.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	63
5.4	AVALIAÇÃO DA DENSIDADE RELATIVA.....	64
5.5	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DOS SINTERIZADOS.....	66
5.6	AVALIAÇÃO DA TENSÃO RESIDUAL NO FGM	70
6	CONCLUSÃO	73
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	74
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75

1 INTRODUÇÃO

No campo usinagem no século XVIII, a madeira era utilizada na maioria das peças, necessitando de ferramentas de corte mais simples para usiná-las, como as de aço-carbono. Com a revolução industrial, materiais mais resistentes surgiram, necessitando de ferramentas de corte mais avançadas, como as fabricadas de aços-liga (MACHADO *et al.*, 2009). Observa-se que a medida que a humanidade se desenvolve, a necessidade de materiais com propriedades específicas aumenta, sendo necessário também ferramentas que tornem o processo de fabricação possível, eficiente, com peças melhor acabadas e reduzindo custos operacionais. Segundo Bobzin (2016), até 2013, 53% desse mercado era representado por ferramentas de metal duro e 8% por ferramentas de cerâmica. Estima-se que até 2024 o mercado de ferramenta de corte continuará em crescimento e movimentará cerca de US\$ 38 bilhões (REPORTBUYER, 2019).

As cerâmicas com base em alumina são consideradas cerâmicas avançadas e atuam principalmente em aplicações como ferramentas de corte e materiais resistentes ao desgaste (RAHAMAN, 2003). O óxido de alumina (Al_2O_3) é um material muito importante devido sua grande disponibilidade na natureza e sua alta dureza e estabilidade química em altas temperaturas (BENGISU, 2001; KHAN; KUMAR, 2011). Como ferramenta de corte, a alumina está disponível comercialmente há mais de 30 anos sendo utilizada para a usinagem de aço e ferro fundido cinzento, além de obter um bom acabamento superficial em velocidades de corte altas (TRENT; WRIGHT, 2000; KHAN; KUMAR, 2011). No entanto, devido à baixa resistência à fratura das ligações iônicas e covalentes, a alumina possui baixa tenacidade à fratura, limitando sua aplicação (CHEN *et al.*, 2015).

Um dos métodos para aumentar a tenacidade à fratura de cerâmicas de matriz de Al_2O_3 é a incorporação de partículas de fase secundária, como a zircônia estabilizada, ZrO_2 , à matriz de Al_2O_3 , compósitos cerâmicos conhecidos como alumina tenacificada por zircônia (*Zirconia-Toughened Alumina, ZTA*) (CASELLAS *et al.*, 2003). A zircônia é amplamente utilizada como material estrutural devido ao seu alto ponto de fusão, alta resistência e alta tenacidade (LI *et al.*, 2021). Os compósitos ZTA apresentam melhor tenacidade à fratura devido a tenacificação promovida pela transformação de fase da zircônia, em que a fase tetragonal muda para a fase monoclinica acompanhada de expansão de volume, o que pode interromper a propagação da trinca (BASHA; SARKAR, 2020). Em temperatura ambiente a zircônia se apresenta na fase

monoclínica, porém, por meio da dopagem da ZrO_2 com CaO , MgO , CeO_2 ou Y_2O_3 é possível garantir a fase metaestável da ZrO_2 tetragonal à temperatura ambiente, auxiliando na resistência e tenacidade à fratura (BONIECKI *et al.*, 2017).

Atualmente, existe uma ampla gama de materiais para ferramenta de corte, porém nenhum deles acumula todas as propriedades necessárias durante uma operação com custo acessível. Segundo Machado e Silva (2004), uma ferramenta perfeita teria a dureza do diamante, a tenacidade do aço-rápido e a estabilidade química da alumina. Em 1987 no Japão, surgiu um novo conceito de material, denominado Material em Gradação Funcional (*Functionally graded material*, FGM). Esse passou a ser considerado uma solução para aplicações avançadas de engenharia, em que é necessário combinar dois ou mais materiais com propriedades distintas (KAWASAKI; WATANABE, 1997; MA; TAN, 2001). FGM é um material microscopicamente não homogêneo, com gradientes de composição e microestrutura, projetados para terem propriedades específicas na orientação desejada do gradiente (GUPTA; TALHA, 2015).

Os materiais em gradação funcional podem ser encontrados na natureza como nos caules de bambu (SILVA; WALTERS; PAULINO, 2006), na área odontológica como implantes dentários (WATARI *et al.*, 1997), em aplicações de usinagem, como nas ferramentas de corte (BERTOLETE *et al.*, 2020); em aplicações no setor de energia, aeroespacial, nuclear, entre outros (NAEBE; SHIRVANIMOGHADDAM, 2016).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência do teor de $ZrO_2-3Y_2O_3$ (nanopó) em matriz de Al_2O_3 (pó ultrafino) por meio de microscopia, propriedade física e mecânica. Além de projetar um FGM para ser processado por metalurgia do pó, utilizando a técnica de sinterização PECS.

2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Realizar a sinterização dos compósitos com teores de 5, 15, 25 e 35% de $ZrO_2-3Y_2O_3$ em matriz de Al_2O_3 por sinterização por corrente elétrica pulsada (PECS);
- Caracterizar os compósitos de $Al_2O_3-ZrO_2$ obtidos quanto às propriedades físicas e mecânicas, visando verificar a influência do teor de ZrO_2 em matriz de Al_2O_3 ;
- Caracterização da microestruturados compósitos (microscopia óptica, MEV, difração de raios-X e EDS): identificar as fases presentes e avaliar o efeito da composição e da microestrutura das ligas;
- Comparação da densidade relativa, dureza e tenacidade à fratura dos compósitos com uma ferramenta de corte comercial de cerâmica;
- Encontrar um teor de ZrO_2 que proporcionasse a otimização das maiores propriedades mecânicas e físicas;
- Avaliação da tensão residual de uma proposta de FGM tendo como cerâmica base o compósito $Al_2O_3-ZrO_2$ com o teor ótimo de zircônia em gradação com metal duro.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 MATERIAIS CERÂMICOS

Materiais cerâmicos são compostos inorgânicos, constituídos de metal ou semimetal e não metais. Algumas propriedades inerentes das cerâmicas são alta dureza, boas características de isolamento elétrico e térmico e estabilidade química, porém, também são frágeis e praticamente não possuem ductilidade. São caracterizados por ligações covalentes e iônicas, essas mais fortes que as metálicas, justificando a alta dureza, baixa ductilidade e também um alto ponto de fusão (GROOVER, 2010).

Os materiais cerâmicos são divididos em cerâmica tradicional e cerâmica avançada ou de engenharia. A primeira se concentra em produtos de argila, refratários a base de argila, cimento, concretos e vidros. A segunda se divide em cerâmicas funcionais e cerâmicas estruturais. Aquelas são utilizadas em aplicações elétricas, magnéticas, eletrônicas e ópticas, enquanto estas para aplicações estruturais em ambiente e em temperaturas elevadas (RAHAMAN, 2003).

As cerâmicas avançadas que são de interesse deste trabalho, são materiais feitos para possuir propriedades excepcionais, como propriedades mecânicas superiores, resistência à corrosão, oxidação, propriedades térmicas, elétricas, ópticas ou magnéticas. Isso é feito controlando sua composição, estrutura interna e possuindo alta pureza (RIEDEL; IONESCU; CHEN, 2008; BENGISU, 2001). As aplicações avançadas abrangem diversas áreas como os materiais de isolamento (Al_2O_3 , BeO , MgO), sensores de gás (ZnO , Fe_2O_3 , SnO_2), radiador infravermelho (ZrO_2 , TiO_2), ferramentas de corte (Al_2O_3 , TiC , TiN , outros), materiais resistentes ao desgaste (Al_2O_3 , ZrO_2), materiais resistentes ao calor (SiC , Al_2O_3 , Si_3N_4 , outros), entre outros (RAHAMAN, 2003).

A cerâmica avançada de maior importância é o óxido alumina, Al_2O_3 , um dos motivos é devido a sua grande disponibilidade na natureza (GROOVER, 2010). Ela é obtida por meio do minério de bauxita, mistura natural de óxido de alumínio hidratado, argila de caulim, óxido de ferro hidratado e dióxido de titânio (BENGISU, 2001). Na Tabela 3.1 são apresentadas algumas propriedades da alumina e, sendo elas dependentes da microestrutura, essas são diretamente influenciadas pelo processo de fabricação, explicando a variação das propriedades da alumina apresentadas na tabela (RAHAMAN, 2003).

Devido à alta dureza em altas temperaturas, estabilidade química e resistência ao desgaste, a alumina é muito utilizada como ferramenta de corte para usinar materiais duros (KHAN; KUMAR, 2011), no entanto, a aplicação de cerâmica trabalhando sob cargas mecânicas e condições de choque térmico é limitada devido à sua fragilidade (SMUK; SZUTKOWSKA; WALTER, 2003). A falha nessas condições de serviço está geralmente relacionada ao baixo valor de tenacidade à fratura (CASELLAS *et al.*, 2003).

Tabela 3.1 Propriedades selecionadas da alumina e zircônia.

Propriedades	Al₂O₃	ZrO₂
Densidade (g/cm³)	3,98	5,50 - 6,10
Temperatura de fusão (°C)	2073	2715
Dureza Vickers (GPa)	18 - 23	10,0 - 15,0
Tenacidade à fratura (MPa.√m)	2,7 - 4,2	5,0 - 18,0
Módulo de Young (GPa)	380	140 - 200

Fonte: Coutinho (2005).

Sabendo da limitação promovida pelo baixo valor de tenacidade à fratura nas cerâmicas, estudos vêm sendo realizados afim de aumentar essa propriedade, como o de Xu, Ai e Huang (2001) que fabricaram uma cerâmica de alumina com aditivo TiC; Acchar, Cairo e Segadães (2005) que reforçaram a alumina com o carboneto refratário NbC; e Kern e outros (2015) que reforçaram a alumina com ZrO₂. Alguns mecanismos de blindagem extrínseca para o aumento dessa propriedade são a tenacificação *in-situ* (*in-situ toughening*), tenacificação por transformação (*transformation toughening*), deflexão de trinca (*crack deflection*), ponte de trinca (*crack bridging*) ou tenacificação por microtrincamento (*microcrack toughening*) (RIEDEL; IONESCU; CHEN, 2008).

Segundo Green, Hannink e Swain,

O tenacificação por transformação é baseada na ideia de que uma transformação de fase pode ser induzida por tensão em um material de tal forma que diminui a força motriz que está agindo para propagar as trincas que estão presentes, ou podem se formar sob tensão, no material (2018, tradução própria).

No momento, o material mais utilizado como agente da tenacificação por transformação é a zircônia (ZrO₂) (GREEN; HANNINK; SWAIN, 2018). A adição de ZrO₂ estabilizada à matriz de Al₂O₃ dá a luz aos compósitos cerâmicos conhecidos como alumina tenacificada por zircônia (*Zirconia-Toughened Alumina*, ZTA). A zircônia é uma cerâmica normalmente produzida a partir do zircão, este disponível em grandes quantidades na natureza (BENGISU, 2001), e no

estado puro, ela pode existir em três estruturas cristalinas, ver Figura 3.1. Algumas propriedades da zircônia são apresentadas na Tabela 3.1. Segundo Manicone, Iommetti e Raffaelli (2007), a transição entre as estruturas cristalinas é devido a uma força na superfície da zircônia, que promove uma mudança volumétrica no local onde a tensão é aplicada. No momento em que uma tensão é imposta a superfície da zircônia, a energia produzida pela trinca cria uma transição tetragonal-monoclínica (t-m), e essa transformação de fase é de grande interesse.

Figura 3.1 Faixas de estabilidade para as estruturas cristalinas da zircônia.

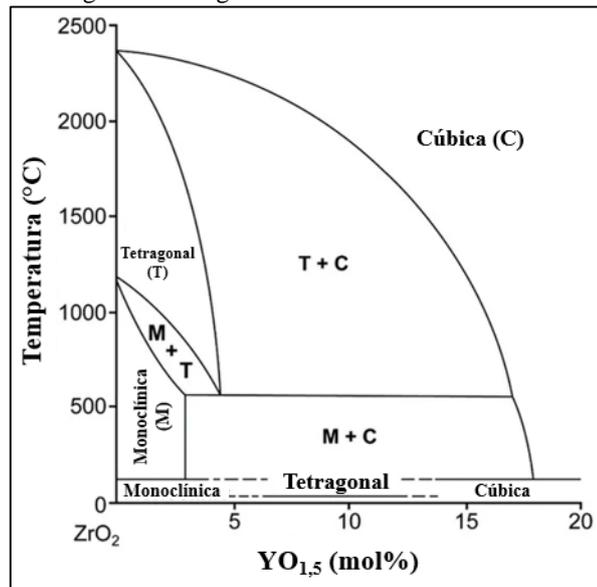


Fonte: Adaptado Insaco Inc. (2021).

Segundo Nettleship e Stevens (1987), esta reação t-m possui uma natureza martensítica e é acompanhada de expansão de volume de 3 a 5%. Eles ainda salientam que a expansão provoca deformações na estrutura, que não podem ser liberadas por meio de difusão, mas sim pela deformação elástica e plástica da matriz circundante. No entanto a fase tetragonal só estará presente na temperatura ambiente desde que a transformação t-m seja inibida, e uma das formas é por meio da dopagem da ZrO_2 com CaO , MgO , CeO_2 ou Y_2O_3 , que garantem a fase metaestável da t- ZrO_2 à temperatura ambiente, ver Figura 3.2, auxiliando na resistência e na tenacidade à fratura (BONIECKI *et al.*, 2017). Devido à maior faixa de solubilidade sólida na zircônica tetragonal, por volta de 2 ou 3% mol (NETTLESHIP; STEVENS, 1987), e por apresentar melhores propriedades mecânicas do que outras combinações (MANICONE; IOMMETTI; RAFFAELLI, 2007), a ítria, Y_2O_3 , foi escolhida como dopante para este presente trabalho.

A tenacidade à fratura então é melhorada devido ao efeito de tenacificação, que ocorre com a transformação dos grãos de t- ZrO_2 , presentes a temperatura ambiente, na fase m- ZrO_2 na ponta da trinca. Essa transformação promove forças de fechamento da trinca devido à expansão do volume da zircônia, (SMUK; SZUTKOWSKA; WALTER, 2003; RIEDEL; IONESCU; CHEN, 2008).

Figura 3.2 Diagrama de fase de zircônia-ítria.



Fonte: Adaptado de Scott (1975).

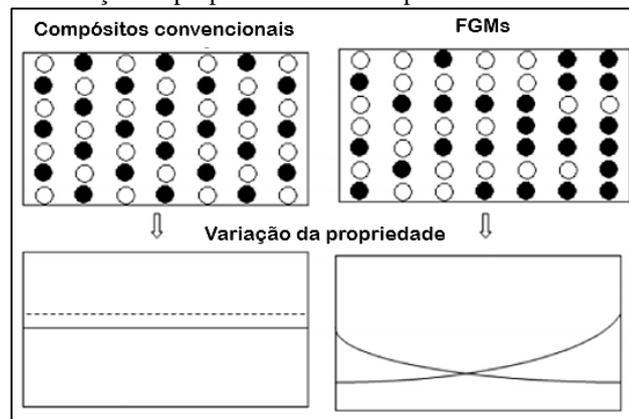
3.2 MATERIAL EM GRADAÇÃO FUNCIONAL

Em muitas aplicações de engenharia as condições de serviço exigem mais de uma propriedade em uma mesma peça, como por exemplo em uma engrenagem, que precisa ter um núcleo tenaz e apresentar uma superfície dura e resistente ao desgaste (MORTENSEN; SURESH, 1995). O conceito de material em gradação funcional (*Functionally Graded Material*, FGM) é muito interessante nesse contexto, por possibilitar a organização e otimização de várias funções em um único componente, promovendo mudanças contínuas na microestrutura e na composição, e tendo, conseqüentemente, mais de uma propriedade variando dentro do mesmo componente (GILLIA; CAILLENS, 2011; WATANABE; SATO, 2011).

O FGM é um compósito híbrido, microscopicamente não homogêneo, que por meio de um gradiente projetado de composição e/ou microestrutura, obtêm-se propriedades ou funções específicas na orientação desejada, desempenho que os materiais homogêneos não conseguem atingir (GUPTA; TALHA, 2015; MORTENSEN; SURESH, 1995; KAWASAKI; WATANABE, 1997). A gradação no material pode ocorrer de maneira multidimensional, de modo que a composição e a microestrutura variam em mais de uma direção, podendo otimizar a distribuição das mesmas e a tensão residual, porém, a maioria das pesquisas se concentram na aplicação de materiais de ferramenta em gradação de modo unidimensional (GONG *et al.*, 2018).

Devido ao seu gradiente, o material em gradação funcional difere dos compósitos convencionais por não falhar pelo processo de delaminação sob extrema carga mecânica e térmica, e por apresentar heterogeneidade tanto no nível micro quanto no macroscópico, enquanto o compósito é homogêneo no nível macro e heterogêneo no nível micro, ver Figura 3.3. As propriedades específicas em direções preferenciais dos FGMs são obtidas por meio da variação espacial das frações volumétricas dos materiais constituintes (GUPTA; TALHA, 2015; WATANABE; SATO, 2011).

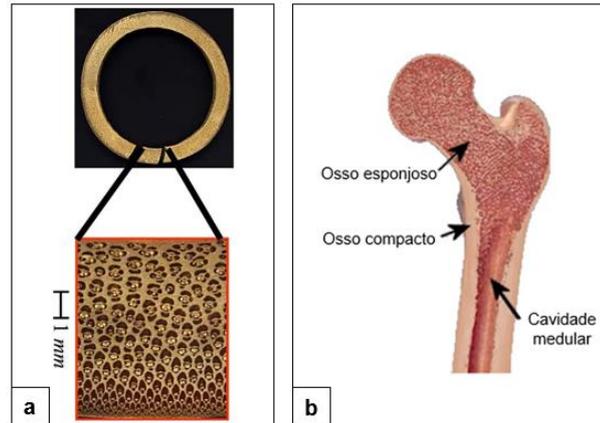
Figura 3.3 Variação de propriedades em compósitos convencionais e FGM.



Fonte: Adaptado de Gupta e Talha (2015).

A primeira aplicação do FGM foi visualizada em 1984, no Japão em um projeto intitulado “Research on the Basic Technology for the Development of Functionally Gradient Material for Relaxation of Thermal Stress”, em que procurou-se desenvolver um material de alta resistência ao calor para uma aeronave espacial hipersônica com aplicação estrutural e no sistema de propulsão (KAWASAKI; WATANABE, 1997). Porém a unidade estrutural de um FGM pode surgir como um processo natural de otimização de propriedades, como nos caules de bambu onde a variação nas propriedades é promovida pela distribuição da concentração de fibras em suas paredes, ver Figura 3.4 (a) (SILVA; WALTERS; PAULINO, 2006), como também em ossos, onde existe uma diferença de porosidade entre as regiões do osso esponjoso e do compacto, ver Figura 3.4 (b), afetando a resistência à tração e o módulo de Young (BEAL, 2005; MIYAMOTO *et.al*, 1999).

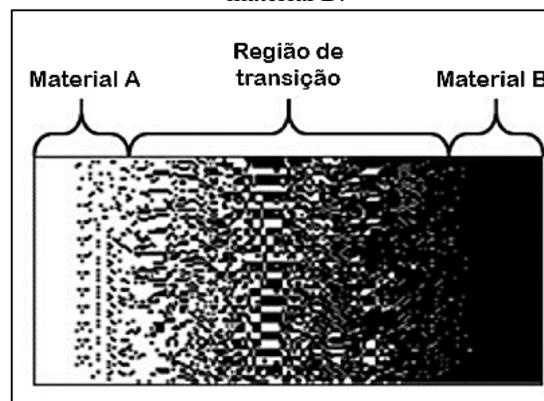
Figura 3.4 (a) Distribuição radial das fibras do bambu através da espessura do colmo e (b) exemplo de uma seção óssea de um mamífero mostrando a estrutura graduada por meio da variação na densidade de poros entre o osso esponjoso e o compacto.



Fonte: Adaptado de a) Silva, Walters e Paulino (2006) e b) Beal (2005).

De acordo com Kawasaki e Watanabe (1997) a estrutura de um FGM consiste em dois materiais diferentes separados por uma camada intermediária que possui estrutura composição e morfologia variando suavemente de um material para o outro, reduzindo a diferença entre as propriedades ao mínimo (MA; TAN, 2001), como apresentado na Figura 3.5.

Figura 3.5 Exemplo de estrutura graduada funcionalmente com transições de gradiente do material A e do material B.



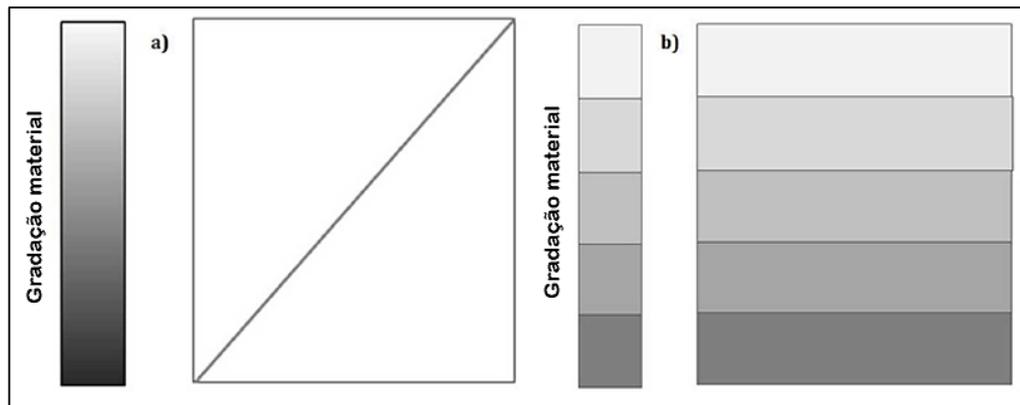
Fonte: Adaptado de Kaweesa, Spillane e Meisel (2017).

Existem dois tipos de estruturas em FGM, sendo uma contínua e outra em camadas, como é mostrado na Figura 3.6 (a) e (b), respectivamente. No primeiro caso a mudança na composição e microestrutura ocorre de maneira gradual com a posição. No segundo, a microestrutura muda de maneira abrupta, formando multicamadas separadas uma a uma por uma interface (MIYAMOTO *et al.*, 1999).

Normalmente os FGMs são compostos da combinação de cerâmica e metal, (YANG *et al.*, 2015), combinação essa que pode incorporar funções diferentes, fazendo com que a tenacidade

à fratura das cerâmicas melhora, devido a introdução de uma fase metálica que se deforma plasticamente, sem promover grandes tensões térmicas internas, que são provocadas por mudanças bruscas na temperatura, a principal causa de falha em um FGM (MIYAMOTO *et al.*, 1999; GUPTA; TALHA, 2015; YANG *et al.*, 2015).

Figura 3.6 Diagrama esquemático do conceito de gradação.

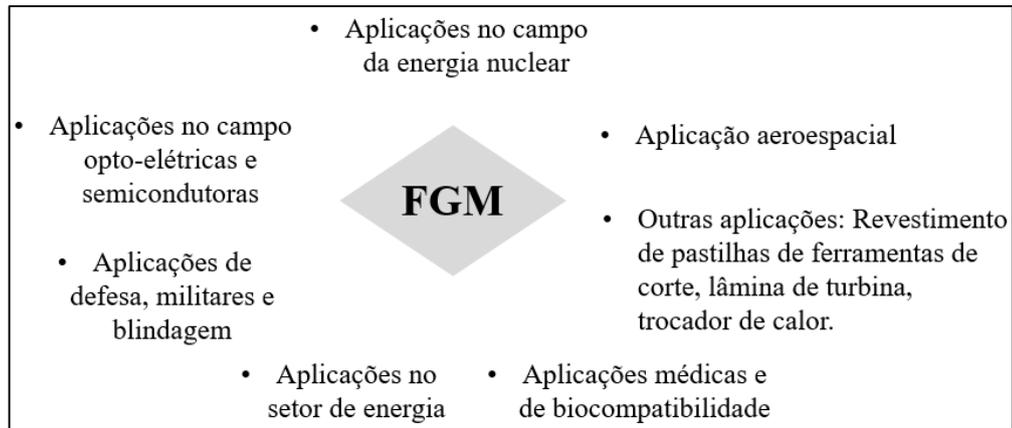


Fonte: Adaptado de Udupa, Rao e Gangadharan (2014).

O conceito de FGM é aplicável a muitos campos, como em aplicações de usinagem, como nas ferramentas de corte (BERTOLETE *et al.*, 2020); na construção civil, como em pavimento de concreto compactado a rolo funcionalmente graduado (AHMADI *et al.*, 2021); em dutos submarinos que transportam óleo e gás em alta temperatura (WANG, Z.; SOARES, 2021); na medicina, como em estruturas das válvulas cardíacas (REGO; SACKS, 2017), entre outros. A Figura 3.7 apresenta a aplicação do FGM em diversos campos.

Os principais métodos de processamento dos materiais em graduação funcional são a metalurgia do pó, o método de pulverização térmica, deposição química de vapor e o método de síntese de combustão, porém, o primeiro é o mais empregado devido à sua capacidade de variar a composição e controlar a microestrutura, além de possibilitar inúmeros formatos (MA; TAN, 2001). Na metalurgia do pó os materiais em pó são pesados, misturados, depositados segundo uma pré-definição de composição e posteriormente são sinterizados (WATANABE; SATO, 2011).

Figura 3.7 Campos de aplicação do material em gradação funcional.



Fonte: Adaptado de Naebe e Shirvanimoghaddam (2016).

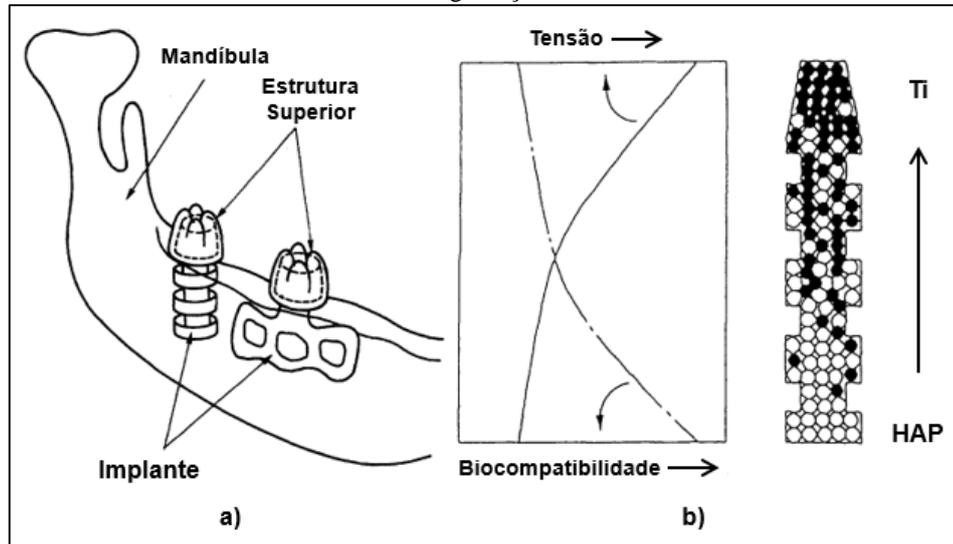
A utilização dos materiais em gradação funcional pode ser oportuna de várias formas, alguns exemplos são (MORTENSEN; SURESH, 1995):

1. Suavizar as transições nas tensões térmicas entre camadas de materiais com uma grande diferença nos coeficientes de expansão térmica;
2. Flexibilidade em adaptar a magnitude das tensões térmicas e o início e a propagação do escoamento plástico e da trinca, ao se adaptar a geometria da camada graduada e o gradiente na composição da mesma;
3. Possibilidade de minimizar os efeitos danosos das concentrações e singularidades da tensão nas bordas livres;

3.3 TRABALHOS RELACIONADOS À FGM

No trabalho de Watari e outros (1997) foi fabricada uma estrutura de FGM de titânio (Ti) e cerâmica hidroxiapatita (HAP) para implantes dentários, atendendo aos requisitos de propriedades mecânicas e biocompatibilidade. O objetivo principal do trabalho foi a análise microestrutural e a avaliação da biocompatibilidade do implante. Como resultado, obteve-se uma microestrutura entre as fases de Ti e HAP útil na conservação da biocompatibilidade da HAP. Na Figura 3.8 (a) é observada a configuração de um implante dentário, enquanto na (b) é apresentado o comportamento das propriedades de resistência e biocompatibilidade na direção longitudinal, em um implante com estrutura em gradação funcional.

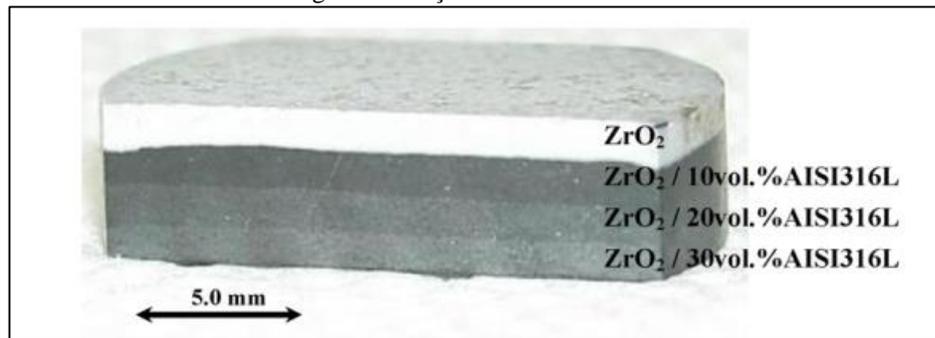
Figura 3.8 (a) Desenho esquemático de um implante dentário e (b) propriedades esperadas de um implante dentário em gradação funcional.



Fonte: Adaptada de Watari (1997).

Mishina, Inamaru e Kaitoku (2008) aplicaram o conceito de material em gradação funcional também na área da medicina, projetando próteses articulares utilizando os FGMs $ZrO_2/AISI\ 316L$, buscando propriedades mecânicas e biotribológicas estáveis. Essa combinação de materiais foi feita com a finalidade de eliminar a baixa tenacidade à fratura da cerâmica e a degradação e toxicidade no caso dos metais, quando utilizados em juntas artificiais. Como resultado, observou-se que a tenacidade à fratura e a resistência ao desgaste dependem da espessura das camadas que compõem o FGM, sendo que para camadas com espessuras acima de 2 mm, os FGMs apresentaram maior tenacidade à fratura e resistência ao desgaste, quando comparadas ao ZrO_2 monolítico. Em relação a resistência à fratura, essa apresentou maior valor quando aplicada na superfície cerâmica de ZrO_2 ao invés da superfície composta de $ZrO_2/AISI\ 316L$. Pode-se concluir que os materiais em gradação funcional com espessuras de camada acima de 2 mm apresentam propriedades mecânicas e biotribológicas adequadas para uso em próteses articulares. A Figura 3.9 apresenta a seção de corte do FGM com as variações de composição em cada camada.

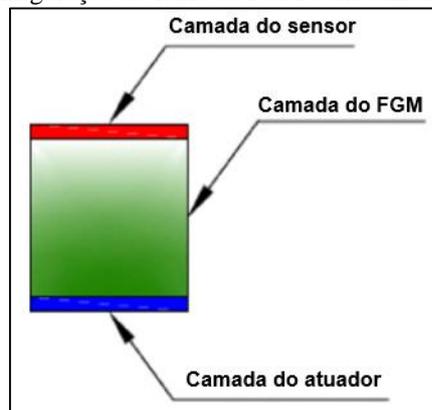
Figura 3.9 Seção de corte do FGM.



Fonte: Mishina, Inamaru e Kaitoku (2008).

Gharib, Salehi e Fazeli (2008) apresentaram em seu trabalho uma solução analítica para a análise de um material piezoelétrico graduado funcionalmente em camadas, atuando como sensor e atuador, como mostrado na Figura 3.10. Uma formulação embasada na Teoria da Deformação Cisalhante de Primeira Ordem (*First Shear Deformation theories*, FSDT) foi utilizada para o controle de deflexão da estrutura FGM. As propriedades do FGM variavam na direção da espessura seguindo a distribuição da Lei de Potência para fração volumétrica. A partir das equações pôde-se fazer a análise do efeito da fração volumétrica do constituinte para o controle da deflexão da estrutura de FGM.

Figura 3.10 Configuração do feixe de FGM com camadas piezoelétricas.

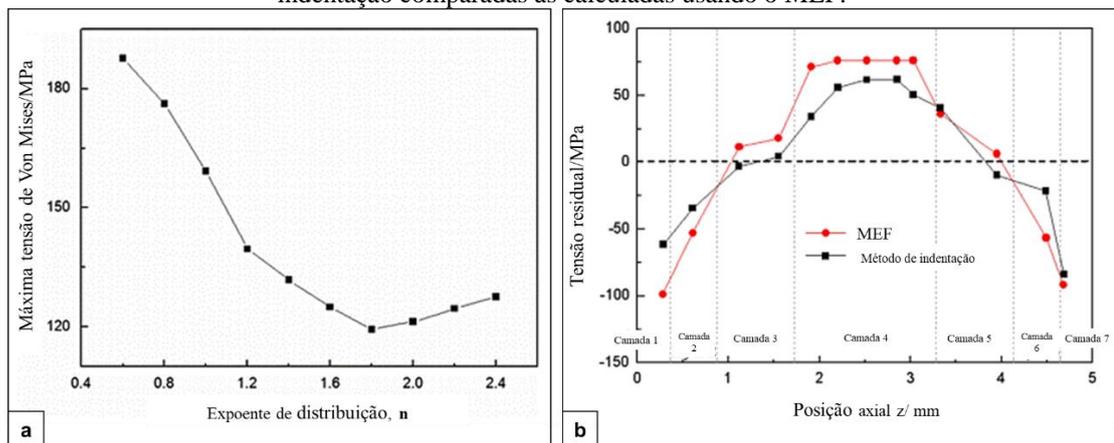


Fonte: Adaptado de Gharib, Salehi e Fazeli (2008).

Xu e outros (2014) utilizaram o conceito de FGM no projeto de ferramentas cerâmicas autolubrificantes para associar as propriedades de antifricção e a resistência ao desgaste. Um material de ferramenta com o gradiente cerâmico variando Al_2O_3 , TiC e CaF_2 foi fabricado pelo processo de prensagem a quente e se estabeleceu modelos físicos, de distribuição da composição e micromecânicos. Por meio do Método dos Elementos Finitos (MEF) e ensaios de indentação, analisou-se a tensão residual térmica de gradientes simétricos com diferentes valores do expoente de distribuição composicional (n) que descrevem a variação do gradiente.

Os resultados mostraram que para $n=1,8$ as tensões de tração são menores na camada intermediária, enquanto as tensões de compressão são mais altas na superfície, e menor a magnitude da tensão máxima de Von Mises, ver Figura 3.11 (a). O material apresentou bons resultados de dureza e tenacidade à fratura, e os métodos para o cálculo das tensões residuais, ensaios de indentação e MEF, são consistentes entre si, ver Figura 3.11 (b).

Figura 3.11 (a) A tensão máxima de Von Mises em função de n e (b) tensões residuais medidas pelo método de indentação comparadas às calculadas usando o MEF.



Fonte: Adaptado de Xu *et al.* (2014).

Gong e outros (2018) projetaram e fabricaram um material cerâmico de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e TiC para ferramenta graduados multidimensionais, de forma que sua microestrutura e a distribuição composicional variasse em duas direções diferentes. As regiões de contato ferramenta-peça foram projetados para ter alta dureza e as fases de metal Mo e Ni foram adicionadas para produzir um aumento gradual na tenacidade da camada externa para a camada do núcleo. Quando a trinca se estendeu da camada externa para a camada de transição, houve um comportamento de resistência a trinca. Zhao e outros (2004) avaliaram o comportamento de choque térmico de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(W, Ti)C}$, materiais de ferramentas de cerâmica graduados funcionalmente com estruturas simétricas, com o intuito de melhorar as propriedades térmicas e mecânicas, especialmente a resistência ao choque térmico, em comparação a materiais de ferramentas de cerâmica homogênea. As cerâmicas de corte graduadas funcionalmente apresentaram um aumento na diferença de temperatura crítica e maior resistência a retenção de propriedades, indicando sua menor coeficiente de expansão térmica.

Bertolete e outros (2020) aplicaram o conceito de FGM às ferramentas de corte de cerâmica para melhorar as propriedades mecânicas e ampliar seu campo de aplicação. Cerâmicas à base de alumina foram graduadas funcionalmente com metal duro e sinterizadas pela técnica de

sinterização por *Spark Plasma*. Eles observaram uma melhora na resistência à flexão de pelo menos 50% nas amostras FGM em comparação com as cerâmicas homogêneas e não foram observadas trincas na microestrutura, além da obtenção da completa densificação.

3.4 MODELO DE TENSÃO RESIDUAL

Um FGM típico pode ser feito utilizando uma mistura de cerâmica e metal por meio do processo de fabricação por metalurgia do pó (YANG *et al.*, 2015). Segundo Bouchafa e outros (2010), devido a heterogeneidade característica desse tipo de material, ele apresenta um gradiente de propriedades, que deve ter um projeto adequado de distribuição dos constituintes para acomodar a diferença de propriedades entre os materiais durante o processamento. Ravichandran (1995) ressalta ainda que caso a diferença entre as propriedades seja grande, levará ao surgimento de tensões que ultrapassam a resistência à fratura da cerâmica, material mais frágil, devido às diferenças no coeficiente de expansão térmica e módulo de elasticidade dos dois materiais, resultando em trincas na cerâmica ou na interface.

De acordo com Reddy e Chin (1998), os problemas devido a incompatibilidade de propriedades citada podem ser resolvidos com a variação gradual da fração de volume dos constituintes, em vez de alterá-los abruptamente destacando uma interface. Esta gradação de propriedades no material reduz as tensões residuais de origem térmica.

Conhecer os efeitos das variações nas frações volumétricas de cada constituinte, sobre as tensões residuais geradas após o processamento, ajuda na otimização da microestrutura de um FGM. Sendo assim, Ravichandran (1995) propôs um modelo termo-mecânico unidimensional para calcular as tensões residuais térmicas resultantes do processo de fabricação de um material em gradação funcional constituído por uma cerâmica e um metal. Esse modelo é baseado no equilíbrio termo-elástico, que leva em conta o coeficiente de expansão térmica (α) e o módulo de elasticidade (E), ambos variando com a fração volumétrica dos materiais ao longo da espessura da amostra e sendo independentes da temperatura.

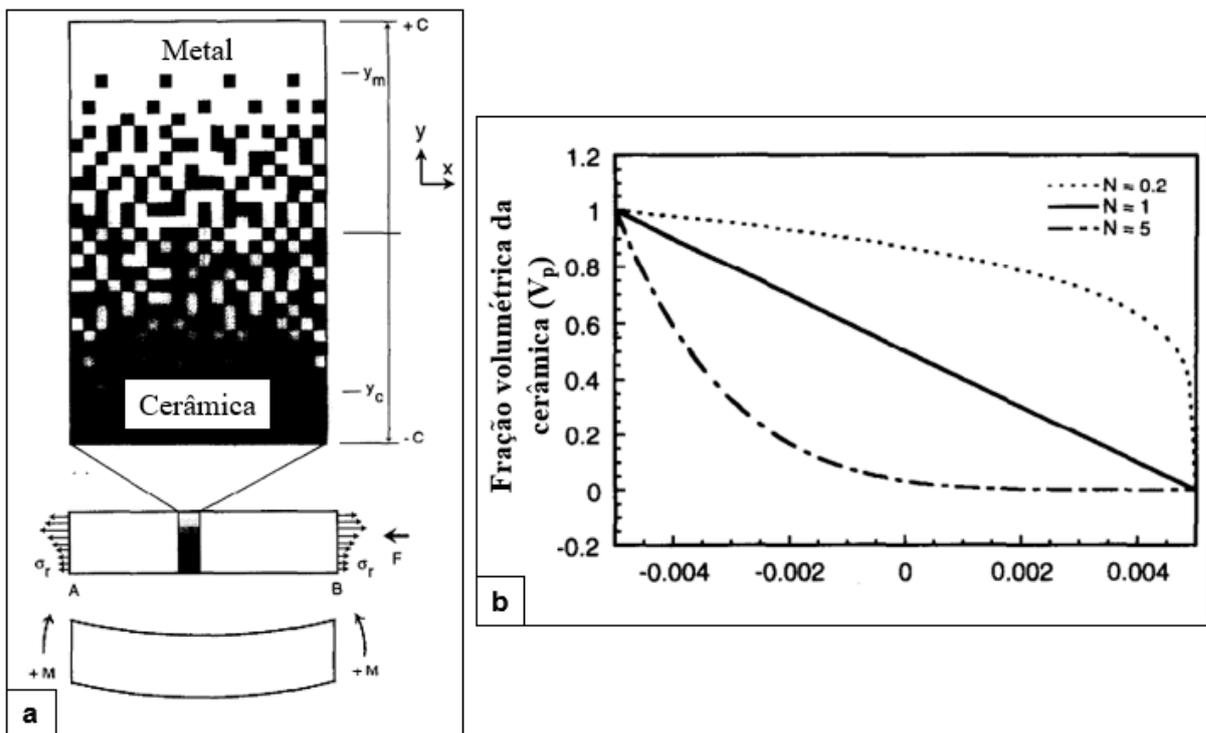
O modelo utiliza uma estrutura de um FGM, ver Figura 3.12 (a), em que na parte de cima do elemento é constituída de 100% de metal e a debaixo de 100% de cerâmica, sendo que a fração volumétrica de ambos varia no sentido do eixo y (espessura), porém mantendo-se constante no plano xz . O material na região intermediária consiste em proporções variáveis de cerâmica e

metal. A variação da fração volumétrica da cerâmica nessa região, $V_p(y)$, é dada pela equação (3.1). Os índices “p” e “m” são referências para cerâmica e metal, respectivamente.

$$V_p(y) = \left[\frac{y_m - y}{y_m - y_c} \right]^N \text{ para } y_c \leq y \leq y_m \quad (3.1)$$

Em que V_p é a fração de volume da cerâmica, y_c e y_m , são as coordenadas das interfaces nas quais a cerâmica encontra a região de mistura e essa encontra o metal, respectivamente. N é o expoente de distribuição do constituinte cerâmico e descreve a variação do gradiente como visto na Figura 3.12 (b), em que para N igual a 0,2, 1 e 5, as curvas de distribuição do constituinte é alterada.

Figura 3.12 (a) Esquema de uma estrutura em gradação funcional (FGM) e (b) as formas de variação na fração volumétrica da cerâmica.



Fonte: Adaptado de Ravichandran (1995).

Devido à variação da fração volumétrica da cerâmica, as propriedades mecânicas e termofísicas da mistura também variam ao longo da espessura do FGM, sendo assim, o módulo de elasticidade e o coeficiente de expansão térmica podem variar de acordo com as equações (3.2) e (3.3), respectivamente.

$$E(y) = \frac{(E_p E_m - E_m^2) \left(1 - V_p^{\frac{1}{3}} + V_p\right) + E_m^2}{E_p + (E_m - E_p) V_p^{\frac{1}{3}}} \quad (3.2)$$

$$\alpha(y) = \alpha_m (1 - V_p) + \alpha_p V_p \quad (3.3)$$

Após o resfriamento ou aquecimento de uma estrutura FGM, as tensões residuais são desenvolvidas principalmente devido ao equilíbrio de tensões devido à contração ou expansão e proveniente do equilíbrio de momento devido à distribuição assimétrica de tensões. O último surge devido as variações assimétricas nas proporções dos constituintes e, portanto, da variação das propriedades elástica e térmica ao longo da espessura. Devido a assimetria do grau de contração entre o metal e a cerâmica ao longo da espessura do FGM, surge uma flexão das camadas para cima (Figura 3.12 (a)).

A tensão de equilíbrio (σ_r), que é dada pela superposição das tensões de tração e de compressão, é calculada de acordo com a equação (3.4). O equilíbrio de momentos (M_t) é dado pela equação (3.5) e a tensão de flexão (σ_b) é dada pela equação (3.6).

$$\sigma_r(y) = \underbrace{\alpha(y)E(y)\Delta T}_{\text{Tração}} - \underbrace{E(y) \frac{\int_{-c}^c \alpha(y)E(y)\Delta T dy}{\int_{-c}^c E(y) dy}}_{\text{Compressão}} \quad (3.4)$$

$$M_t = \int_{-c}^c \sigma_r(y) y dy \quad (3.5)$$

$$\sigma_b(y) = M_t E(y) \frac{y \int_{-c}^c E(y) dy - \int_{-c}^c E(y) y \Delta T dy}{\int_{-c}^c E(y) dy \int_{-c}^c E(y) y^2 dy - \left[\int_{-c}^c E(y) y dy \right]^2} \quad (3.6)$$

Em que ΔT é a variação da temperatura de sinterização até a ambiente.

A tensão residual total (σ_{res}) no FGM, variando com a espessura, equação (3.7), após a retirada de todas as restrições e considerando a tração, compressão e flexão é dada por:

$$\sigma_{res}(y) = E(y) \left[\alpha(y) - \frac{A_1}{E_1} + \frac{\left\{ A_2 - \frac{A_1 E_2}{E_1} \right\} \{ y E_1 - E_2 \}}{\{ E_1 E_3 - E_2^2 \}} \right] \Delta T \quad (3.7)$$

Em que,

$$A_1 = \int_{-c}^c \alpha(y)E(y)dy; A_2 = \int_{-c}^c \alpha(y)E(y)ydy$$

$$E_1 = \int_{-c}^c E(y)dy; E_2 = \int_{-c}^c E(y)ydy; E_3 = \int_{-c}^c E(y)y^2dy$$

De acordo com Ravichandran (1995) para todos os tipos de estrutura e gradações, os parâmetros dependentes da temperatura não tiveram um impacto significativo nas tensões residuais e a variação linear de distribuição da fração volumétrica ($N = 1$), sugere resultar nas menores tensões residuais em todos os tipos de estruturas.

3.5 METALURGIA DO PÓ

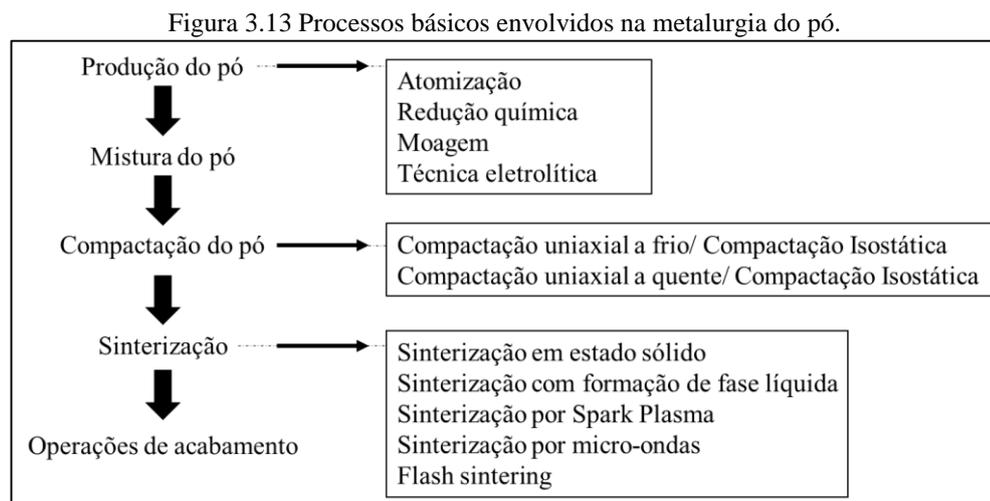
Como mencionado no tópico 3.2 MATERIAIS EM GRADAÇÃO FUNCIONAL, novas tecnologias exigem materiais com combinações incomuns de propriedades que não são encontradas nos metais convencionais, ligas, cerâmicas e materiais poliméricos, principalmente, quando se trata de aplicações críticas como aeroespacial e em altas temperaturas. Para essas aplicações, os materiais compósitos se mostram importantes por possibilitarem a combinação de propriedades individuais (CHAIRA, 2021).

Existem vários métodos de fabricação para a produção de compósitos e um deles é a metalurgia do pó (MP). Thummler e Oberacker (1993) a definem como sendo um processo onde um metal, liga ou cerâmica na forma de pó (<150 μm de diâmetro das partículas) é convertido em uma peça com forma pré-determinada e com propriedades que permitem que seja usado na maioria dos casos sem processamento adicional. Essa tecnologia não é nova, sendo já utilizada pelas civilizações mais antigas, como por exemplo nos pinos de ferro que bloqueiam os blocos de mármore do Parthenon em Atenas ou na confecção de artigos de metais preciosos feitos pelos Incas (THUMMLER; OBERACKER, 1993; UPADHYAYA, 2002).

A MP apresenta diversas aplicações por alcançar propriedades ou microestruturas únicas utilizando sua abordagem, sendo alguns exemplos os materiais porosos, ligas reforçadas por dispersão de óxido (*oxide dispersion strengthened alloys*, ODS), cermet (compostos de cerâmica-metal), carboneto cimentado e biomateriais (CHAIRA, 2021). A metalurgia do pó fica à frente em relação aos outros processos por produzirem peças em massa no formato final ou próximas a esse formato; é econômico aproveitando cerca de 97% dos pós iniciais; é capaz

de gerar formas geométricas complexas; tem controle do nível de porosidade; e possibilita combinar algumas ligas e cermets que não podem ser produzidos por outros métodos (GROOVER, 2010; CHAIRA, 2021).

De acordo com Upadhyaya (2002) a MP é escolhida quando se quer resistência mecânica, resistência ao desgaste ou quando a temperatura em serviço excede a capacidade das ligas de fundição sob pressão. Aliado a isso, o processo dispensa ou reduz a necessidade de processamento subsequente e ainda proporciona propriedades exclusivas, ponto de interesse principalmente para os materiais em gradação. O processo segue as seguintes operações básicas: os pós são produzidos e misturados, compactados no formato específico da peça, sinterizados a uma temperatura abaixo do ponto de fusão do principal constituinte, e caso seja necessário, operações de acabamento são realizadas ao final, como mostrado na Figura 3.13 (KALPAKJIAN; SCHMID, 2009; GROOVER, 2010; THUMMLER; OBERACKER, 1993).



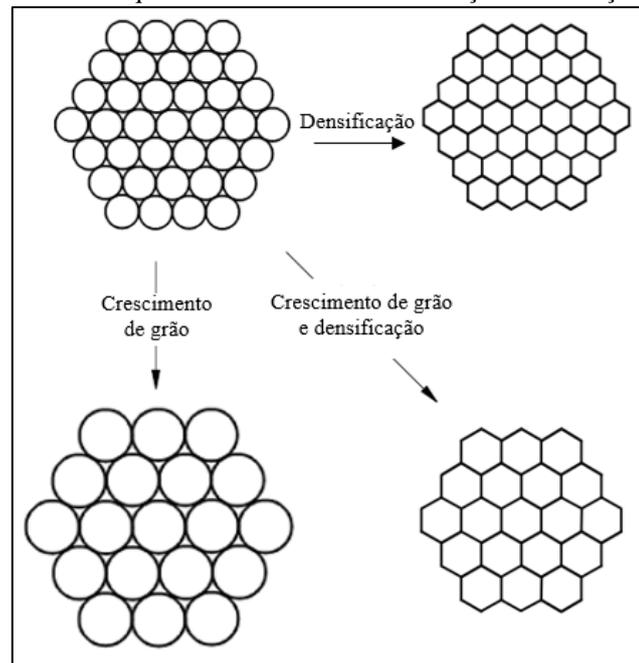
Fonte: Adaptado de Chaira (2021).

3.6 SINTERIZAÇÃO

German (1996) define a sinterização como sendo um tratamento térmico que promove a ligação de partículas, formando uma estrutura coerente e predominantemente sólida por meio de eventos de transporte de massa que costumam ocorrer em escala atômica. Upadhyaya (2002), por sua vez, descreve o processo como sendo aquele em que partículas são compactadas sob pressão, se unem quimicamente em um corpo coerente, em temperatura elevada, porém, abaixo do ponto de fusão do principal constituinte.

A força motriz que promove a sinterização é a redução da energia livre de superfície do compactado. Essa redução pode ser feita por meio da difusão atômica, que leva a densificação do corpo e/ou ao crescimento dos grãos da microestrutura (Figura 3.14). Esses processos competem entre si e a diferença entre os dois é que o primeiro transfere material da região interna do grão para o contato levando ao encolhimento do poro, e o segundo promove uma mudança microestrutural sem provocar mudança no volume dos poros (RAHAMAN, 2003).

Figura 3.14 Fenômenos básicos que ocorrem durante a sinterização sob a força motriz da sinterização.



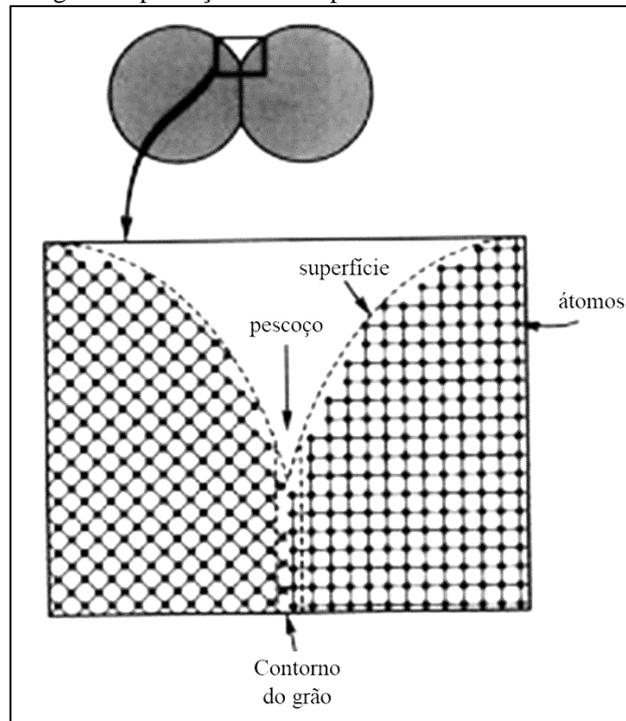
Fonte: Adaptado de Kang (2005).

A energia de superfície é diretamente proporcional à área superficial. Partículas pequenas possuem grandes áreas superficiais, e conseqüentemente grande energia de superfície por volume, promovendo uma sinterização mais rápida. Sendo assim, a redução de área superficial é um comportamento esperado durante a sinterização por ser consequência da força motriz para tal processo ocorrer. Quando as partículas do pó se encontram, forma-se o pescoço, região onde as estruturas cristalinas de cada partícula se encontram. Essa é uma região de fronteira que se torna o contorno de grão (Figura 3.15 e Figura 3.16). A sinterização vai depender de como esses átomos se movimentam para o crescimento do pescoço, isto é, para reduzir a área superficial e conseqüentemente a energia de superfície (GERMAN, 1996).

A sinterização pode ser dividida em quatro estágios: adesão, inicial, intermediário e final, ver Figura 3.17. Na adesão ocorre a formação do contato entre as partículas devido à deformação

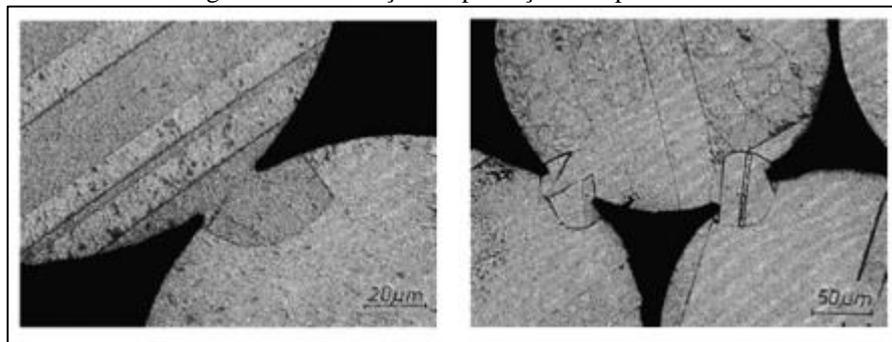
elástica (consequência da redução da energia superficial da interface) e uma mínima perda de área superficial; no estágio inicial o pescoço entre as partículas cresce rápido e ocorre perda de área superficial; no intermediário os poros atingem suas formas de equilíbrio (contraem-se e se tornam arredondados), ocorre densificação significativa e aumento no tamanho de grão; no final os poros se isolam nos cantos dos grãos e caso ainda exista algum gás, ele fica preso nos poros sendo difícil a remoção. Nesta etapa espera-se que ocorra a completa densificação e crescimento de grão (RAHAMAN, 2003; GERMAN, 1996)

Figura 3.15 Região do pescoço formado pelo encontro das estruturas cristalinas.



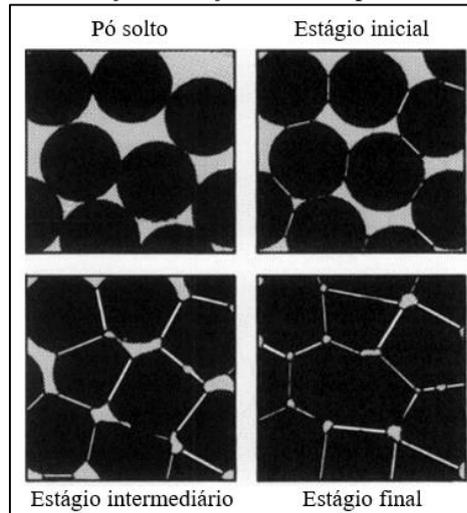
Fonte: Adaptado de German (1996).

Figura 3.16 Formação do pescoço entre partículas.



Fonte: Adaptado de Höganäs (2013).

Figura 3.17 Estágios da sinterização começando com o pó solto, seguido dos três estágios.



Fonte: Adaptado de German (1996).

Algumas variáveis que impactam diretamente a eficiência da sinterização são divididas em duas categorias, as relacionadas ao material e as relacionadas ao processo, e essas estão resumidas no Quadro 3.1. Para pós que contenham mais de dois materiais na mistura, a homogeneidade na mistura do pó também é um fator importante (KANG, 2005).

Quadro 3.1 Variáveis do processo de sinterização.

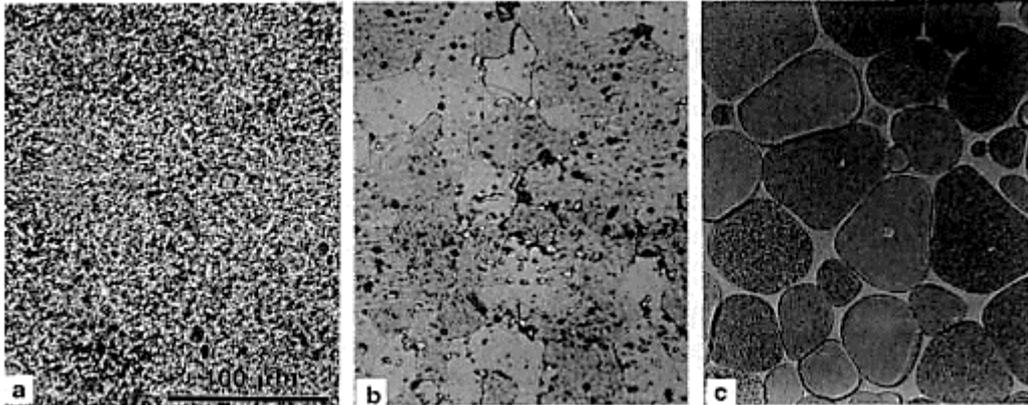
Variáveis do material	Pó: forma, tamanho, distribuição de tamanho, aglomeração, mistura, etc. Química: composição, impureza, não estequiometria, homogeneidade, etc.
Variáveis do processo	Temperatura, tempo, pressão, atmosfera, taxa de aquecimento e resfriamento, etc.

Fonte: Adaptado de Kang (2005).

3.6.1 Características da sinterização

Segundo German (1996) a microestrutura resultante do tratamento térmico de sinterização é fortemente dependente da composição do pó. Tem-se como exemplo a Figura 3.18. A figura apresenta três pós com composições diferentes, sendo o primeiro (a) somente tungstênio, W, o segundo (b) W com acréscimo de 0,3% em massa de níquel e o terceiro (c) W com o acréscimo de 5% em massa de níquel e ferro. Pode-se ver que o número de poros (pontos pretos) é reduzido à medida que a composição é alterada de (a) para (c). Uma alta concentração de poros é consequência de uma má densificação, condição que não é desejada ao final da sinterização. A diferença na microestrutura leva a diferentes propriedades, e nesse caso se tem um aumento na resistência e ductilidade de (a) para (c).

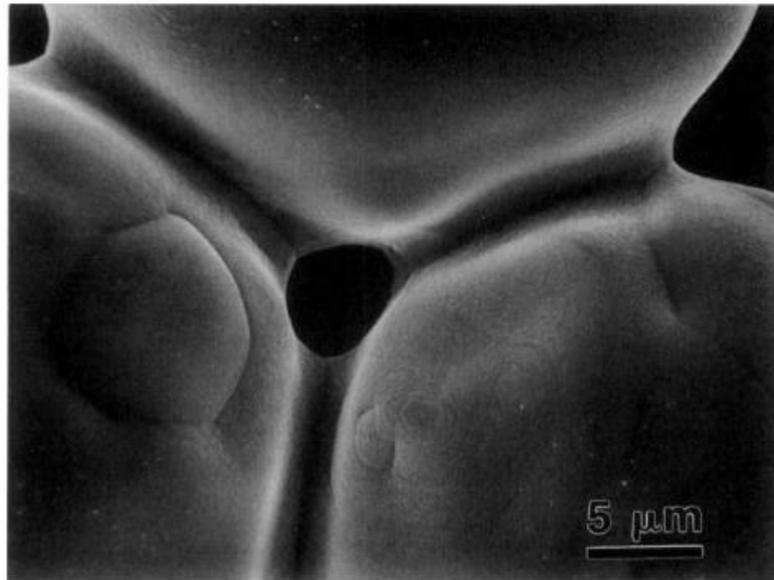
Figura 3.18 Microestrutura de três materiais sinterizados com diferentes composições. a) W, b) W + 0,3% m Ni e c) W+ 5% m Ni e Fe.



Fonte: Adaptado de German (1996).

No estágio inicial da sinterização ocorre o crescimento rápido do pescoço entre as partículas, tornando evidente a ligação entre as mesmas (Figura 3.19). A ligação é promovida pela movimentação de átomos que reduzem a energia de superfície da partícula (GERMAN, 1996).

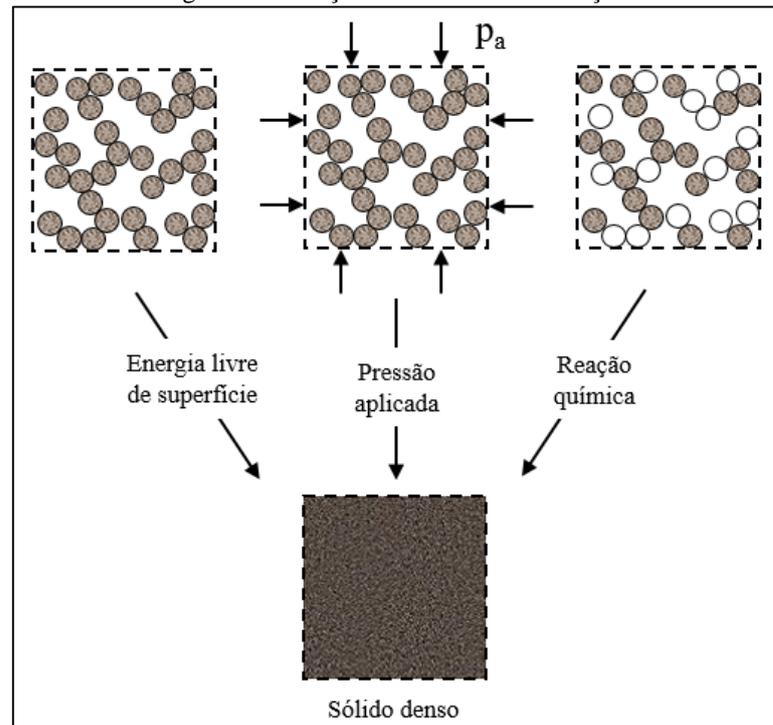
Figura 3.19 Micrografia eletrônica de varredura enfatizando o crescimento de pescoço entre partículas esféricas sinterizadas.



Fonte: Adaptado de German (1996).

As forças motrizes da sinterização, isto é, que proporcionam essa redução de energia podem ser de três tipos: pela redução da curvatura da superfície das partículas, por pressão externa e por reação química, ver Figura 3.20 (RAHAMAN, 2003).

Figura 3.20 Forças motrizes da sinterização.



Fonte: Adaptado de Rahaman (2003).

A reação química é acompanhada de uma mudança de energia livre. A aplicação de pressão externa no compacto é uma contribuição significativa para que a sinterização ocorra, principalmente quando aplicada durante uma parte significativa do processo de aquecimento. Na equação (3.8) é apresentada a força motriz da densificação devido à pressão externa aplicada, W , para 1 mol de partículas (RAHAMAN, 2003).

$$W = p_a V_m \quad (3.8)$$

Em que p_a é a pressão aplicada e V_m é o volume molar.

Um modelo inicial para descrever a sinterização tem como parâmetros mobilidade atômica e a energia de superfície (GERMAN, 1996). Para a compreensão do processo de sinterização, considerou-se o modelo descrito, a seguir, de German (1996), que parte de uma partícula esférica próxima a uma superfície plana do mesmo material (Figura 3.21). O volume, V , e a área superficial da esfera, A , são dados pelas equações (3.9) e (3.10).

$$V = \frac{\pi}{6} D^3 \quad (3.9)$$

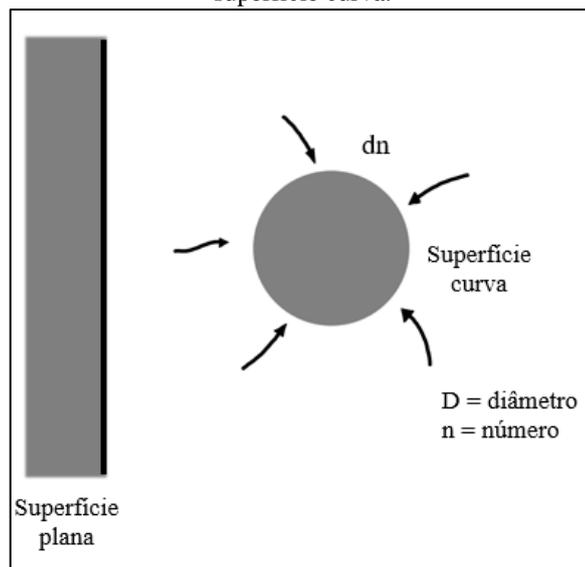
$$A = \pi D^2 \quad (3.10)$$

Uma partícula é composta por milhares de átomos, e no modelo a ser descrito, considera-se que a esfera apresenta um número de n átomos, que possuem cada um o volume atômico de Ω . Sendo assim, para o volume da esfera tem-se a seguinte relação: $V=n \Omega$. Para uma mudança dn no número de átomos, a alteração no volume da esfera é dada pela equação (3.11).

$$dV = \Omega dn = \frac{\pi D^2 dD}{2} \quad (3.11)$$

Devido a diferença de área por unidade de volume entre a superfície plana e a esfera, sendo a área desta a maior, uma diferença de potencial químico, ΔU , surge e está relacionada com a mudança na energia de superfície da esfera, γ , devido a um aumento do número de átomos dessa. Utilizando a relação da equação (3.10), $dD/dn=2\Omega/A$, tem-se a equação (3.12).

Figura 3.21 Esquema de esfera e superfície plana para examinar a diferença de energia associada a uma superfície curva.

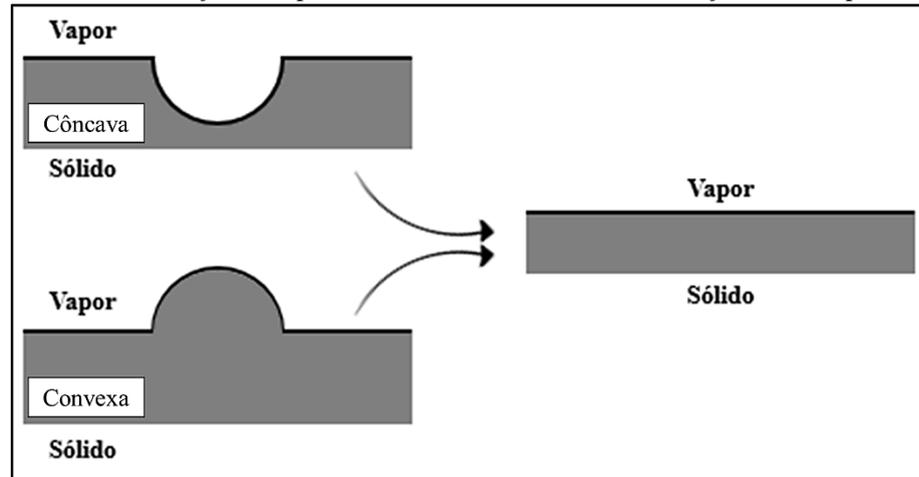


Fonte: Adaptado de German (1996).

$$\Delta U = \gamma \frac{dA}{dn} = \gamma 2\pi D \frac{dA}{dn} = \frac{4\gamma\Omega}{D} \quad (3.12)$$

A equação (3.12) mostra que a diferença de potencial ΔU por átomo adicionado, é inversamente proporcional ao diâmetro da esfera, sendo assim, quanto menor for a partícula, maior será a diferença de potencial e mais energética ela será. Para outras geometrias de superfície, como as côncavas e convexas, outros gradientes de energia se tornam evidentes, ver Figura 3.22.

Figura 3.22 Transformação de superfícies côncavas e convexas em direção a uma superfície plana.



Fonte: Adaptado de German (1996).

Considerando essas duas superfícies apresentadas na Figura 3.22, a sinterização tende a transformar ambas em superfícies planas. Uma analogia com a estrutura do pó compacto considera a superfície convexa semelhante a uma partícula, uma fonte de massa, enquanto a superfície côncava se assemelha a um poro. Durante a sinterização, a partícula perderá massa para o poro, resultando em uma superfície plana.

O aumento do número de átomos na esfera resulta numa mudança de energia que é semelhante a uma tensão σ (ou pressão) contra o crescimento do volume, como expresso na equação (3.13). Utilizando a equação (3.11) e (3.12), chega-se a equação (3.14) que calcula a tensão efetiva associada a curvatura da superfície da esfera. Uma superfície plana ($D=\infty$) causa uma tensão efetiva igual a zero.

$$\sigma dV = \Delta U dn \quad (3.13)$$

$$\sigma = \frac{4\gamma}{D} \quad (3.14)$$

Durante a sinterização em altas temperaturas, a tensão atribuída a superfície curva orienta o fluxo de massa promovendo a formação de ligações e outros eventos que desfazem a superfície curva. Dessa forma área superficial é reduzida e os grãos da microestrutura aumentam.

Nem toda a energia da superfície está disponível para sinterização. Ao se tocarem, as partículas de sólidos cristalinos inicialmente formarão um contorno de grão e terão uma energia interfacial associada. Essa região apresenta uma alta mobilidade atômica. Quando se define o mecanismo de sinterização, descreve-se o caminho do fluxo de massa, isto é, como e para onde os átomos

estão migrando. No caso de materiais inorgânicos, o principal mecanismo é a difusão: fluxo sobre superfícies livres, nos contornos de grãos e através da estrutura cristalina. Outros mecanismos possíveis para o transporte de massa são o transporte de vapor, escoamento plástico, escoamento viscoso e o movimento de escalada de discordâncias, sendo que na sinterização ocorre a ação simultânea de vários processos, embora um seja geralmente dominante (GERMAN, 1996).

A força motriz para o transporte de massa acontecer está diretamente ligada ao tamanho da partícula, e ela será maior quanto menor for esse tamanho. A tensão de sinterização (equação 3.14) é alta com partículas pequenas, isto é, com áreas superficiais maiores. Para reduzir essa tensão e promover a sinterização, é necessário aumentar a mobilidade dos átomos no contato entre as partículas de forma a reduzir a curvatura, e isso ocorre por meio do aumento da temperatura. Nessa condição os átomos se movimentam rapidamente e direcionam o fluxo de massa. Sendo assim, o calor fornece o movimento atômico que permite a sinterização em resposta a tensão aplicada, e os fatores de maior importância para o transporte de massa são a tensão e a mobilidade atômica, sendo que o primeiro é maior para partículas menores e o segundo é maior para altas temperaturas (GERMAN, 1996).

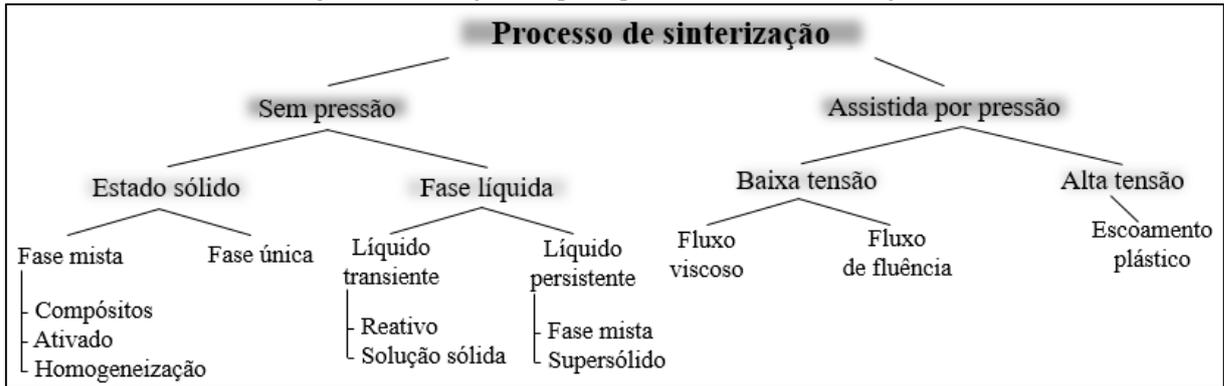
3.6.2 Classificação da sinterização

Segundo German (1996) no processo de sinterização podem ser aplicadas várias técnicas para se chegar a um compactado de alta qualidade e de acordo com os padrões estabelecidos. Na Figura 3.23 é mostrado os vários processos que podem ser seguidos durante a sinterização. A primeira classificação feita é a respeito da pressão, podendo a sinterização ser sem pressão externa ou assistida por pressão.

A sinterização sem pressão é subdividida em sinterização no estado sólido e com formação de fase líquida. Na primeira pode-se trabalhar com uma única fase, normalmente utilizados em substâncias puras, como a alumina ou o cobre, ou com uma segunda fase, também no estado sólido. Quando escolhido trabalhar com uma segunda fase, essa abrange ainda a homogeneização compacta (pós solúveis são misturados, isto é, formam solução sólida), a sinterização ativada (segunda fase sólida auxilia na ligação rápida das partículas) e por último a sinterização de compósitos. A sinterização com presença de fase líquida está presente em diversos ciclos de sinterização e essa melhora as taxas de transporte de massa. A presença do

líquido pode ser momentânea, em que essa desaparece durante a sinterização por formar uma solução sólida ou formar uma nova fase; ela também pode persistir durante todo o ciclo, denominando sinterização em fase líquida supersólido. Além disso, ela ainda exerce uma atração capilar sobre as partículas que é semelhante a uma pressão externa, habilidade conhecida como molhabilidade (GERMAN, 1996).

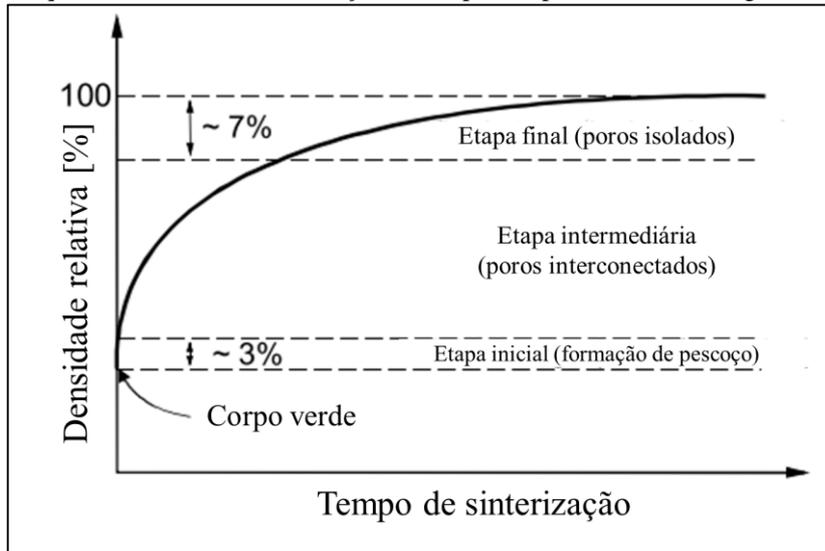
Figura 3.23 Relação das principais técnicas de sinterização.



Fonte: Adaptado de German (1996).

A sinterização em estado sólido é dividida em três etapas, inicial, intermediária e final, ver Figura 3.24. Na etapa inicial ocorre a formação de pescoço e apresenta baixa retração no compacto. A etapa intermediária apresenta uma grande densificação e na etapa final ocorre a densificação final além do isolamento dos poros (KANG, 2005). A força motriz para que a sinterização aconteça é totalmente dependente da difusão de átomos. Por não apresentar fase líquida, as reações entre as partículas necessitam da mobilidade de átomos e íons, sendo que a difusão nos sólidos ocorre pelo movimento dos átomos e íons em direção as vacâncias e/ou sítios intersticiais (LERICHE; CAMBIER; HAMPSHIRE, 2017). Os possíveis mecanismos de transporte de massa no estado sólido estão listados no Quadro 3.2. Porém para German (1996) existem apenas duas classes de mecanismos de transporte de massa, pela superfície e pelo volume (Figura 3.25).

Figura 3.24 Esquema da curva de densificação de um pó compacto e os três estágios de sinterização.



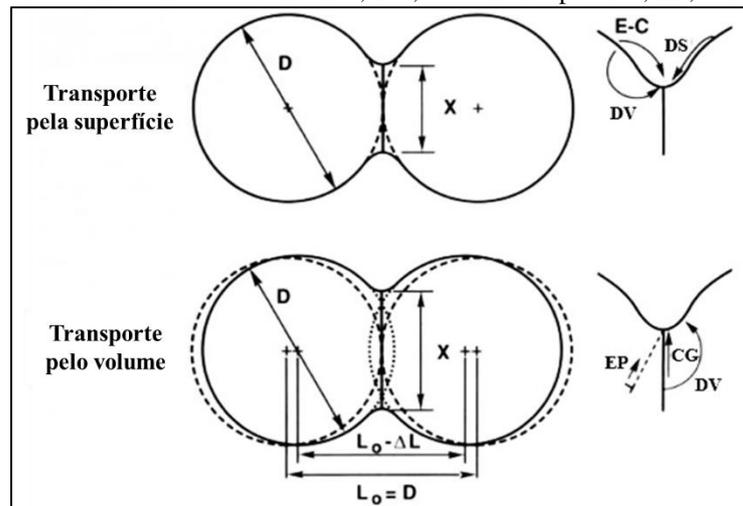
Fonte: Adaptado de Kang (2005).

Quadro 3.2 Possíveis mecanismos de transporte de massa durante a sinterização.

Sem transporte de massa	Adesão	
Com transporte de massa	<ul style="list-style-type: none"> - Difusão superficial - Difusão volumétrica - Difusão pelo contorno de grão - Evaporação e condensação 	Movimento individual de átomos ou íons
	<ul style="list-style-type: none"> - Escoamento plástico - Escoamento viscoso - Deslizamento dos limites de grão - Rotação de partículas 	Movimento coletivo

Fonte: Adaptado de Thummler e Oberacker (1993).

Figura 3.25 Mecanismos de transporte de massa. Pela de superfície: evaporação-condensação, E-C; difusão superficial, DS. Pelo volume: difusão volumétrica, DV; escoamento plástico, EP; contorno de grão, CG.



Fonte: Adaptado de German (1996).

O transporte pela superfície produz crescimento do pescoço sem causar densificação, pois o fluxo de massa começa e termina na superfície, e a difusão superficial e evaporação-condensação são os principais contribuintes. O transporte pelo volume promove a densificação e contração, pois a massa sai de dentro da partícula e vai para o pescoço, e os principais contribuintes são a difusão volumétrica, difusão pelo contorno de grão, escoamento plástico e viscoso. Todos esses analisam o movimento das vacâncias para entender a eliminação dos poros, e a acumulação e eliminação desses sítios vagos são os pontos mais importantes do comportamento sinérgico (GERMAN; 1996). Durante o processo de sinterização mais de um mecanismo de transporte matéria acontece (THUMMLER; OBERACKER, 1993).

A difusão superficial ocorre em todos os tipos de sinterização, principalmente em baixas temperaturas, nos pós finos e nos primeiros estágios da sinterização, período em que a superfície específica ainda é alta. Segundo German (1996) os átomos se movimentam pelas irregularidades presentes na superfície livre (bordas, dobras e vacâncias) e a temperatura tem uma grande influência nesse mecanismo. As etapas do mecanismo consistem em quebrar as ligações dos átomos, eles irão se movimentar de forma aleatória até se reconectar em um local disponível na superfície. De acordo com Thummler e Oberacker (1993) esse tipo de difusão tem menor energia de ativação e não promove a densificação.

Na evaporação-condensação ocorre o reposicionamento dos átomos localizados na superfície, porém sem densificação. Os átomos evaporam da superfície da partícula e se condensam na região do pescoço. Caso a distância entre as regiões de evaporação e condensação seja menor que o caminho livre médio dos átomos de gás, esse mecanismo será o principal do transporte em fase gasosa (KANG, 2005).

Na difusão volumétrica existe uma alta energia de ativação e ela se sobressai em relação as outras em condições de altas temperaturas e densificação. Ocorre entre superfícies curvas, entre a rede cristalina não distorcida e superfícies curvas e bordas de poros, e entre partes distorcidas e não distorcidas da rede (THUMMLER; OBERACKER, 1993). Segundo German (1996) esse mecanismo envolve o movimento de vacâncias através da estrutura cristalina, e a temperatura, composição e curvatura são fatores dominantes sobre a taxa de difusão volumétrica. Nos compostos, a temperatura e a estequiometria exercem grande influência nessa taxa. Três caminhos possíveis de difusão de vacâncias: adesão por difusão volumétrica (sem densificação

ou retração); densificação por difusão volumétrica (produz contração e densificação); por meio da eliminação por discordâncias por meio da escalada das mesmas (ocorre densificação).

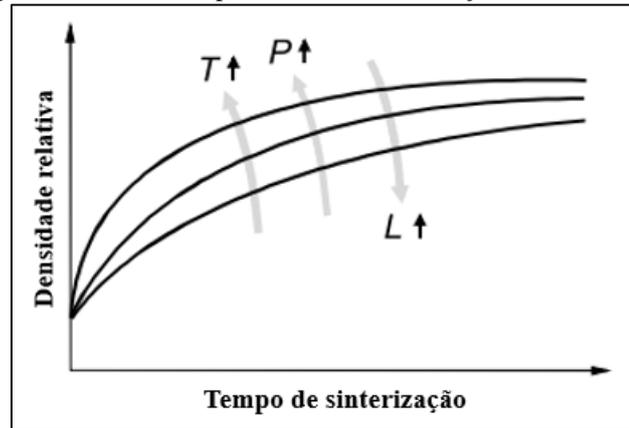
A difusão pelo contorno de grão ocorre também em baixas temperaturas e sua energia de ativação está entre a da difusão superficial e volumétrica. Os contornos de grão atuam como caminho para a difusão e também como sumidouros para o escoamento de vacâncias durante a difusão volumétrica, importante para a contração dos poros (THUMMLER; OBERACKER, 1993).

O escoamento plástico é entendido como o movimento de discordâncias quando submetidas a uma tensão. É provável que as discordâncias estejam presentes na sinterização desde o aquecimento, principalmente dos pós que sofreram deformação plástica durante a compactação. As discordâncias e vacâncias relacionam-se durante a sinterização para melhorar o transporte de massa. A escalada de discordâncias devido a absorção das vacâncias vindas dos pequenos poros, leva ao movimento da discordância e a um novo plano de escorregamento. O escoamento viscoso é visto em materiais amorfos e esses exibem uma viscosidade que diminui à medida que a temperatura aumenta. Ao se aplicar uma tensão, um material viscoso fluirá. Quanto menor a viscosidade, mais rápida será a sinterização, e se uma tensão externa for aplicada, a taxa de sinterização aumenta proporcionalmente à tensão (GERMAN, 1996).

3.6.3 Parâmetros de sinterização

Segundo Rahaman (2003) para se chegar a um material sinterizado com propriedades específicas, é necessário um bom projeto das condições de processamento para se obter a microestrutura desejada. Entender as variáveis que influenciam no processo de sinterização é fundamental para compreender a evolução microestrutural. Alguns parâmetros que são controlados e que exercem grande influência na sinterização são: temperatura de sinterização, tempo, pressão aplicada, tamanho médio de partícula e atmosfera gasosa. Na Figura 3.26, tem-se um exemplo da influência da temperatura, T , da pressão aplicada, P , e do tamanho médio de partícula, L , na densificação ao longo do tempo.

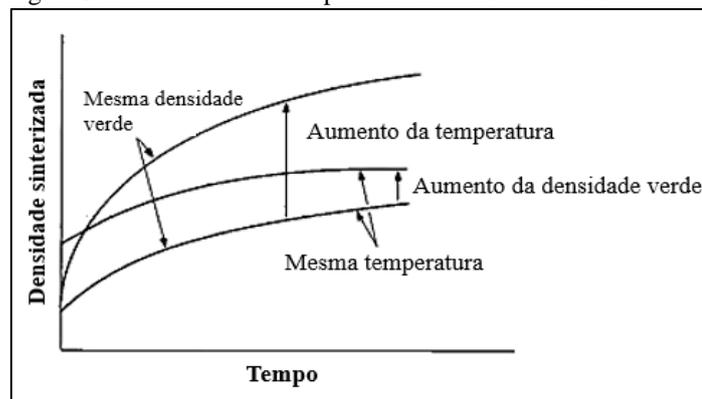
Figura 3.26 Efeitos de parâmetros de sinterização na densificação.



Fonte: Adaptado de Kang (2005).

A temperatura exerce influência em todas as alterações que acontecem durante a sinterização, pois o processo é termicamente ativado. Algumas variáveis sensíveis à temperatura são a difusividade, viscosidade e mobilidade atômica (KANG, 2005; GERMAN, 1996). A temperatura de sinterização está normalmente dentro da faixa de 70 a 90% do ponto de fusão do constituinte principal (KALPAKJIAN; SCHMID, 2009). Na Figura 3.27 apresenta-se um dos efeitos que o aumento da temperatura promove. Vê-se que para uma mesma temperatura, um aumento na densidade verde, amostra antes da sinterização, promove um pequeno aumento na densidade sinterizada. Mantendo-se agora as densidades verdes constantes e aumentando a temperatura, tem-se um aumento mais pronunciado na densidade sinterizada (UPADHYAYA, 2002).

Figura 3.27 Influência da temperatura na densidade do sinterizado.



Fonte: Adaptado de Upadhyaya (2002).

A Figura 3.27 também faz referência ao tempo de sinterização. Este tem uma grande influência na redução da força motriz do processo, independente da temperatura de sinterização, sendo esse um dos motivos para a dificuldade na remoção total da porosidade durante a sinterização,

isto é, com o decorrer do tempo durante a sinterização, a força motriz é reduzida e os poros se estabilizam. Uma alternativa é utilizar tempos mais curtos e temperaturas mais altas, porém esse aumento resulta em maiores custos de manutenção e consumo de energia do forno (UPADHYAYA, 2002). O grau de sinterização é aumentado com o decorrer do tempo, mas segundo Kalpakijan (2009) esse efeito é pequeno quando comparado com a dependência da temperatura.

Na sinterização em estado sólido a eliminação da porosidade residual é um grande problema. Mesmo na sinterização prolongada, os poros se estabilizam e a remoção dos mesmos é difícil. Porém essa dificuldade pode ser resolvida com a aplicação de pressão, permitindo também o uso de maiores partículas, e menores tempo e temperatura de sinterização, conseguindo atingir altas densidades e altos níveis de desempenho (GERMAN, 1996). Como visto na Figura 3.26, a pressão influencia a densificação do compactado de modo que ocorre um aumento na densidade relativa com o aumento da pressão (KANG, 2005).

O tamanho médio da partícula está intimamente ligado a força motriz para a sinterização, onde partículas menores promovem maior sinterização, por possuírem maiores área e energia superficiais (GERMAN, 1996). Um tamanho pequeno de partícula facilita todos os processos de transporte de massa por difusão, pois, uma maior área superficial aumenta a difusão pela superfície, um tamanho de grão menor promove o aumento da difusão no limite de grão e na difusão pelo volume, esse último devido a maior área de contato entre as partículas (UPADHYAYA, 2002).

A composição da atmosfera gasosa é um fator de grande importância durante a sinterização, pois alguns metais muito utilizados na indústria reagem com o gás da atmosfera que o circunda, mesmo em temperatura ambiente. A atmosfera gasosa na sinterização pode influenciar o processo da seguinte forma: proporcionar proteção contra a oxidação e reoxidação de pós metálicos sinterizados; aumentar a mobilidade de átomos metálicos com a redução de óxidos; penetração de átomos da atmosfera nos compactados por meio de poros interconectados, podendo dificultar seu encolhimento; ligação entre átomos da atmosfera e o metal trabalhado (UPADHYAYA, 2002). A sinterização a vácuo é um caso especial de atmosfera e é realizada não é desejada a reação com gases e quando não há perigo de perda por evaporação (THUMMLER; OBERACKER, 1993). Além disso, utilizando o vácuo o gás retido no interior

do compacto é removido com maior facilidade e a sinterização de metais facilmente oxidáveis, como o alumínio, é viabilizada (EPMA, 2008).

3.6.4 Sinterização por corrente elétrica pulsada

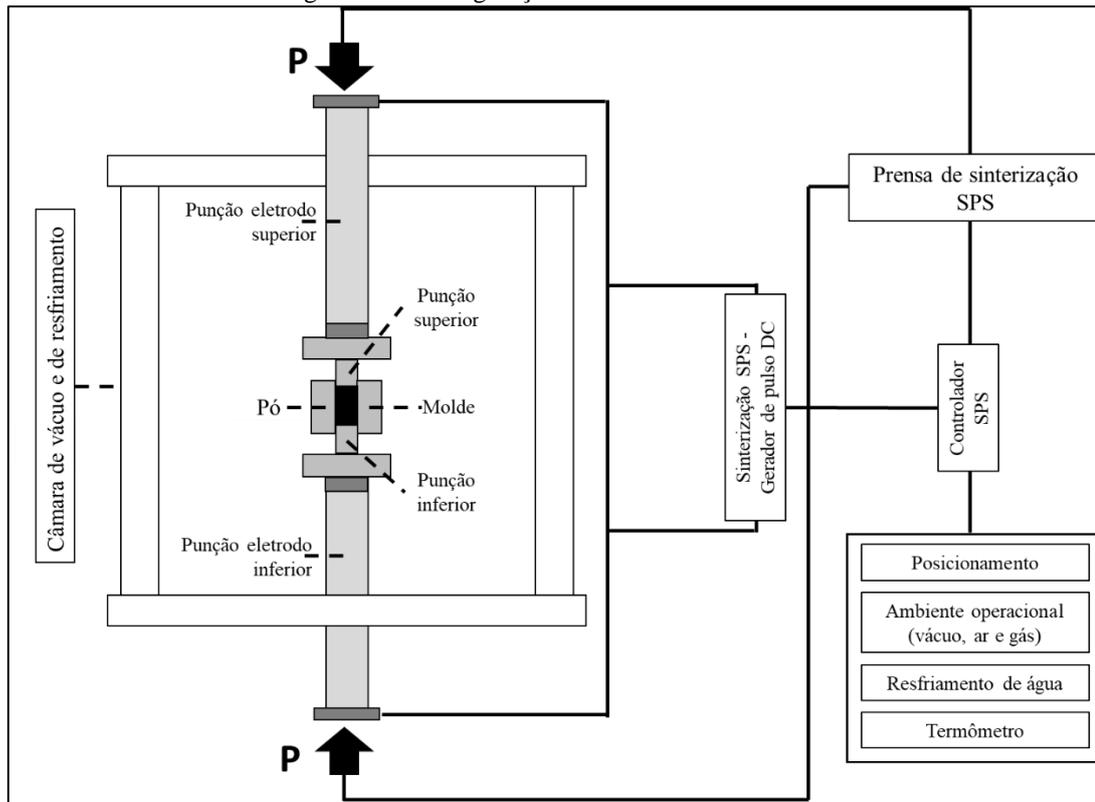
A sinterização por corrente elétrica pulsada (*Pulsed Electric Current Sintering*, PECS), também conhecida como sinterização por *Spark Plasma* (*Spark Plasma sintering*, SPS) ou técnica de sinterização assistida por campo elétrico (*Field Assisted Sintering Technique*, FAST), é um dos métodos de sinterização mais avançados na atualidade e utilizado para processar compactos nanoestruturais homogêneos altamente densos e materiais em gradação funcional (TOKITA, 2013). Ele entrega uma sinterização de alta qualidade em um curto intervalo de tempo ao combinar energia elétrica e pressão mecânica para promover a transformação de um pó em uma forma sólida com a composição e densidade desejadas (WATANABE; SATO, 2011; UPADHYAYA, 2002).

O método consiste em impor a uma certa quantidade de pó solto dentro de um molde de grafite pressão uniaxial e alta densidade de corrente elétrica, simultaneamente, para sinterizar o material, promovendo a sinterização em temperaturas mais baixas e tempos mais curtos (BORRELL *et al.*, 2012; JACOBS *et al.*, 2019). A técnica PECS apresenta uma alta eficiência térmica devido ao aquecimento direto do molde de grafite e do pó a ser sinterizado pela passagem de altas correntes alternadas e associado a curta duração nas temperaturas de sinterização possibilita o controle da sinterização e do crescimento dos grãos (TROMBINI *et al.*, 2007; PENG; SHEN; NYGREN, 2004). A configuração básica do sistema PECS é mostrada na Figura 3.28.

Devido às descargas elétricas, as superfícies das partículas de pó são purificadas e ativadas com maior facilidade do que nos métodos convencionais de sinterização elétrica, de forma a promover transferência de massa e uma sinterização de alta qualidade (TROMBINI *et al.*, 2007; TOKITA, 2013). Na Figura 3.29 é apresentado um esquema de como a energização por pulso passaria pelas partículas dentro do molde de grafite. A técnica PECS utiliza energização por pulso CC ON-OFF e pode gerar *Spark Plasma* se o pó for condutor de corrente elétrica, pressão de impacto pela geração do plasma, aquecimento por efeito Joule e difusão por campo elétrico (TOKITA, 2013).

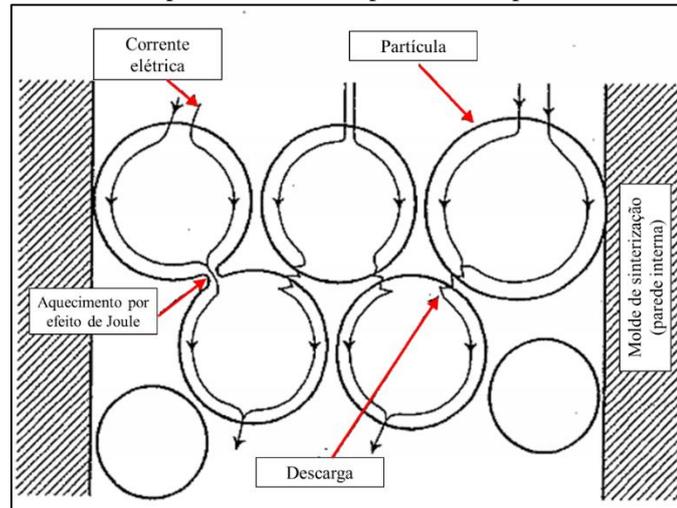
Dentre as diversas técnicas convencionais de sinterização como prensagem a quente (HP), prensagem isostática a quente (HIP) e sinterização sem pressão seguida de prensagem isostática a quente, a sinterização por corrente pulsada apresenta algumas vantagens como rápida sinterização, facilidade de operação e controle da energia; alta reprodutibilidade, é um método seguro e confiável, alta eficiência térmica, alta qualidade do compacto devido ao aquecimento uniforme, economia de espaço e energia e baixo custo de equipamentos (UPADHYAYA, 2002; TROMBINI *et al.*, 2007).

Figura 3.28 Configuração básica do sistema PECS.



Fonte: Adaptado de Tokita (2013).

Figura 3.29 Fluxo de corrente pulsada através de partículas de pó condutor de corrente elétrica.

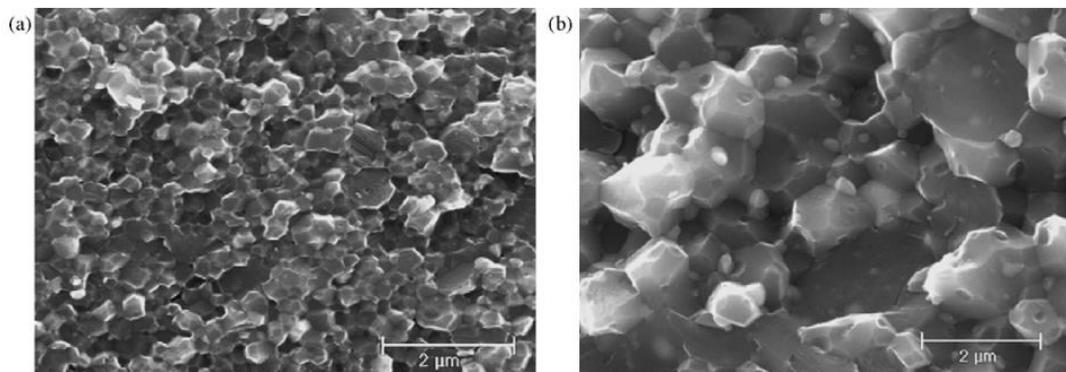


Fonte: Adaptado de Tokita (2013).

3.6.5 Sinterização de cerâmica a base de alumina e zircônia por PECS

Trombini e outros (2009) sinterizaram $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-5\%ZrO}_2$ pela técnica PECS. Eles obtiveram compósitos com densidade próxima a teórica, utilizando pós nanométricos de ZrO_2 , sinterizados com temperatura de sinterização variando entre 1250 e 1400°C, tempo de permanência entre 2 min e 17 min, pressão uniaxial 50 MPa em um vácuo de 10 Pa. As partículas de zircônia estavam homoganeamente dispersas na matriz de alumina. As amostras com densidades próximas ao valor teórico foram obtidas quando a sinterização foi realizada a 1300°C por 2 min. Na Figura 3.30 observa-se duas micrografias SEM da amostra $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-5\%ZrO}_2$ sinterizada a 1300 e 1400°C.

Figura 3.30 Micrografia de alumina 5% ZrO_2 sinterizada por PECS em (a) 1300°C/2 min e (b) 1400°C/2 min, com pressão de 50 MPa.

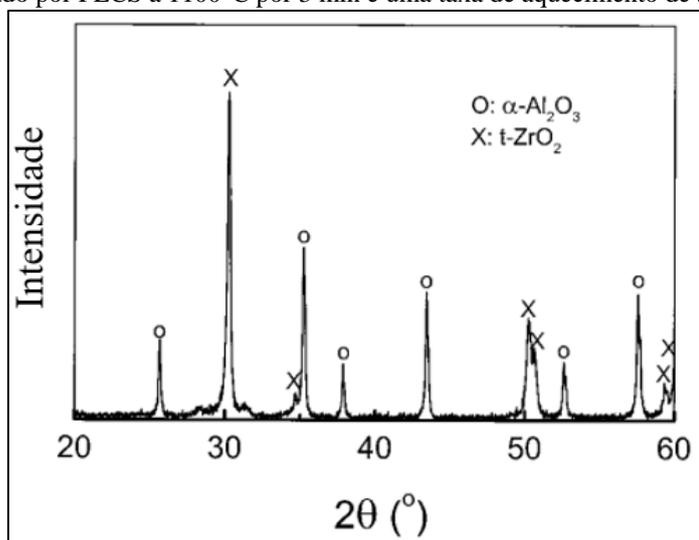


Fonte: Trombini *et al.* (2009).

A presença de zircônia nanométrica na matriz de alumina aumentou a dureza em cerca de 10% quando sinterizada a 1300°C, obtendo valor próximo a 22 GPa, valor superior a alumina monolítica utilizada como referência. Porém a dureza diminuiu cerca de 14% quando sinterizada a 1400°C, devido ao crescimento de grão.

Zhan e outros (2003) sinterizaram Al_2O_3 -20% ZrO_2 por PECS, utilizando uma temperatura e tempo de permanência de 1100°C e 3 min, respectivamente. As partículas de alumina foram submetidas ao processo de moagem de alta energia, resultando em uma matriz de alumina nanocrystalina totalmente densa. Os resultados obtidos sugeriram que o efeito combinado da taxa de aquecimento rápida por PECS e preparação do pó por moagem de alta energia pode resultar em compósitos de matriz nanocrystalina. O nanocompósito apresentou um aumento da tenacidade em 3 vezes, quando comparado com a alumina nanocrystalina pura. Segundo os autores, ao analisarem os resultados de DRX, ver Figura 3.31, constataram que nenhuma transformação de fase ocorreu por parte da zircônia, sugerindo que outros mecanismos de endurecimento podem estar ocorrendo. Um dos possíveis mecanismos citados é a comutação de domínios ferroelásticos, que pode aumentar a tenacidade sem que ZrO_2 sofra transformação.

Figura 3.31 Difratoograma da superfície fraturada no nanocompósito Al_2O_3 -20% ZrO_2 totalmente denso consolidado por PECS a 1100°C por 3 min e uma taxa de aquecimento de 500°C/min.

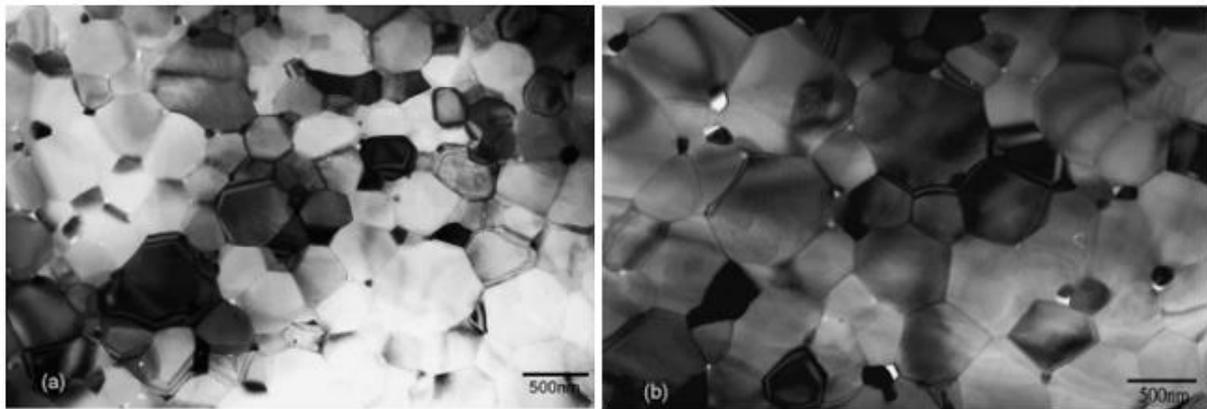


Fonte: Adaptado de Zhan *et al.* (2003)

Tuan e outros (2005) sinterizaram nanocompósitos de Al_2O_3 -5% ZrO_2 + 1%Ni pela técnica PECS a 1350°C por 1 e 5 min, aplicando uma pressão externa de 30 MPa. A presença das partículas de Ni aumenta o crescimento de grãos dos compósitos preparados por PECS, porém a ZrO_2 de tamanho submicrométrico atua como estabilizador microestrutural e retarda o

crescimento dos grãos da matriz nos compósitos preparados por ambos os processos. Os autores observaram que desde que ambas as partículas de ZrO_2 e Ni sejam incorporadas simultaneamente na matriz de Al_2O_3 , o crescimento dos grãos da matriz é limitado. Na Figura 3.32 é possível ver o efeito do aumento do tempo de permanência na temperatura de sinterização, que promoveu o aumento do tamanho dos grãos além do aumento da densidade relativa de 96,5% para 99,0%. O nanocompósito de Al_2O_3 -5% ZrO_2 apresentou tenacidade à fratura e resistência de $2,6\pm 0,1 \text{ MPa m}^{1/2}$ e $895\pm 55 \text{ MPa}$, respectivamente, enquanto o Al_2O_3 -5% ZrO_2 + 1%Ni, $2,9\pm 0,1 \text{ MPa m}^{1/2}$ e $970\pm 57 \text{ MPa}$, respectivamente. Ambos maiores do que a alumina pura ($2,3\pm 0,1 \text{ MPa m}^{1/2}$ e $669\pm 65 \text{ MPa}$).

Figura 3.32 Micrografias MET de compósitos Al_2O_3 -5% ZrO_2 + 1%Ni após PECS em 1350 °C para (a) 1 e (b) 5 min.



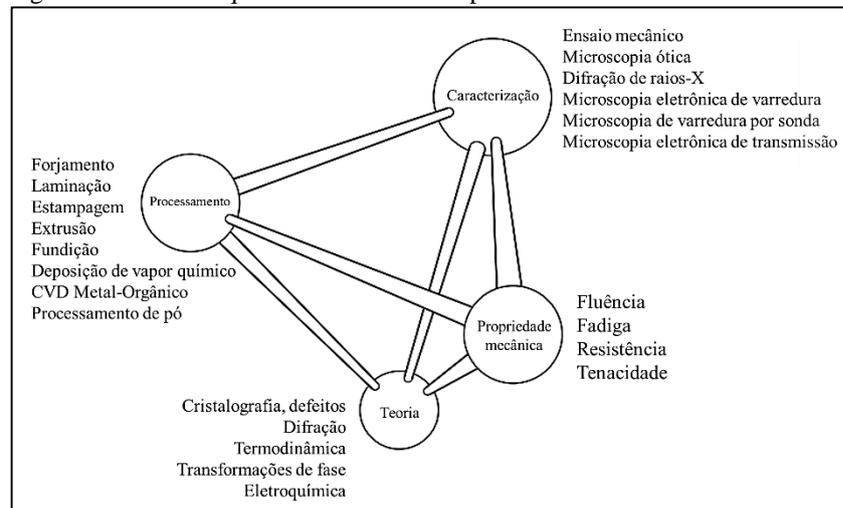
Fonte: Tuan *et al.* (2005).

3.7 CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS SINTERIZADOS

A estrutura do material pode ser entendida como o arranjo dos seus componentes internos, tanto no nível subatômico, microscópico ou no macroscópico. As propriedades são particularidades do material em termos do tipo e da magnitude de sua resposta a um estímulo específico que lhe é submetido. Essas podem ser térmicas, ópticas, mecânicas, físicas, químicas e nucleares e estão diretamente ligadas à estrutura dos materiais, sendo que esta dependerá do modo com que o material é processado e sua aplicação depende das propriedades que o material possui (MEYERS; CHAWLA, 2008; CALLISTER, 2008). Na Figura 3.33 é apresentada as relações entre propriedades mecânicas, caracterização, teoria e processamento que impactam diretamente no comportamento mecânico dos materiais, de modo que a mudança em um dos vértices promove mudanças nos outros.

Algumas propriedades são diretamente influenciadas pela microestrutura, como o limite de escoamento, limite de resistência, tenacidade à fratura e a corrosão, ao passo que, o ponto de fusão, módulo de elasticidade, densidade e coeficiente de dilatação térmica, são mais dependentes da distribuição eletrônica, do tipo de ligação química predominante, e da estrutura cristalina (PADILHA, 2000). Diferentes aplicações necessitam de diferentes propriedades mecânicas, que são atribuídas a diferentes estruturas internas dos materiais. Para compreender a estrutura, recorre-se a teoria, enquanto a determinação de aspectos micro e macro da estrutura vem da caracterização (MEYERS; CHAWLA, 2008).

Figura 3.33 Fatores que influenciam o comportamento mecânico dos materiais.



Fonte: Adaptado de Meyers e Chawla (2008).

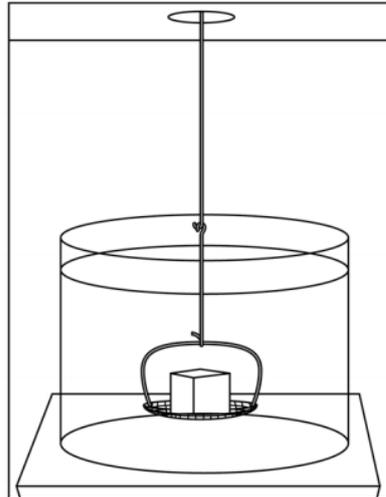
3.7.1 Densidade

A densidade (ρ) é um parâmetro de grande importância na sinterização e é definida como a razão entre massa (m) e volume (V) de um material e é considerada uma propriedade intensiva, isto é, não dependem da quantidade de material e tem como unidade g/cm^3 (VARSHNEYA; MAURO, 2019). Os materiais em pó não preenchem o espaço de forma eficiente, sendo assim suas estruturas são inicialmente porosas. Após a sinterização ocorre a melhora das propriedades e a densificação, isto é o aumento na densidade da amostra (GERMAN, 1996).

Uma das normas que padroniza a medição da densidade de materiais sinterizados é a ISO 10545-3:1997, que utiliza o princípio de Arquimedes em que a diferença entre a massa da amostra no ar em comparação com a massa dessa suspensa na água permite o cálculo de seu volume (RICHERSON; LEE, 2018). A norma calcula a densidade utilizando as relações entre massas secas, úmidas e suspensas. Os equipamentos utilizados durante o ensaio são uma estufa

de secagem, um aparelho de aquecimento, uma fonte de calor, uma balança, água destilada, aparato para apoiar as amostras e um becker de vidro. A densidade é calculada por meio da equação (3.15).

Figura 3.34 Arranjo do suporte da cesta para segurar a amostra durante a pesagem em água.



Fonte: ASTM B311-17 (2017).

$$\rho = \frac{m_1}{m_2 + m_3} \rho_{H_2O} \quad (3.15)$$

Em que m_1 é a massa seca, m_2 é a massa suspensa, m_3 é a massa úmida, ρ_{H_2O} é a densidade da água [g/cm^3].

3.7.2 Dureza

Segundo Broitman (2017) “a dureza de um material pode ser definida como uma medida de sua resistência a uma mudança de forma permanente quando uma força de compressão constante é aplicada”. Para a medida da dureza existem três tipos de ensaio: dureza ao risco, dureza à penetração e dureza dinâmica ou de rebote, porém a mais utilizada é a segunda (DIETER, 1981).

A dureza por penetração é analisada por meio da penetração de um indentador não deformável no formato de bola, pirâmide ou cone. A dureza é relacionada por meio da deformação plástica sofrida pela superfície ou pela profundidade da penetração do indentador, sendo influenciada também pela carga e pelo tempo do ensaio. Os ensaios podem ser classificados em macro, micro e nanoescala (BROITMAN, 2017). Dentro da macroescala um dos ensaios mais utilizados é o

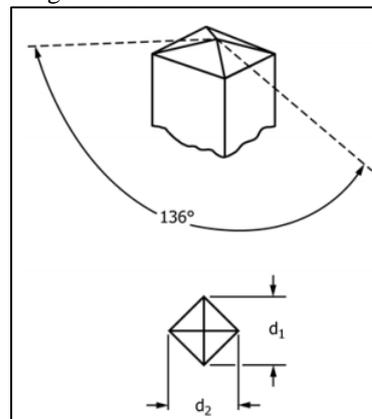
ensaio Vickers, por ser um dos ensaios mais simples na determinação da dureza e da tenacidade à fratura de materiais cerâmicos (COUTINHO, 2005).

De acordo com a norma ASTM C1327-15- Método de teste para dureza indentação Vickers de cerâmica avançada, o ensaio é feito pressionando-se um indentador de diamante, em forma de pirâmide de base quadrada (Figura 3.35), na superfície do material, de forma a produzir uma impressão na mesma. A projeção de superfície das duas diagonais da indentação são medidas com o auxílio de um microscópio óptico. O número de dureza Vickers (HV), que representa a resistência do material à penetração pelo indentador Vickers, é obtido usando a carga aplicada no indentador, P , e a área da superfície real da impressão, A_C , como apresentado na equação (3.16) (BROITMAN, 2017):

$$HV = \frac{P}{A_C} = \frac{2P}{d^2} \sin \frac{136^\circ}{2} = 1,8544 \left(\frac{P}{d^2} \right) \quad (3.16)$$

Em que P é em kgf; d é o comprimento da diagonal média da indentação, em mm; e HV tem unidade de MPa.

Figura 3.35 Indentador Vickers.



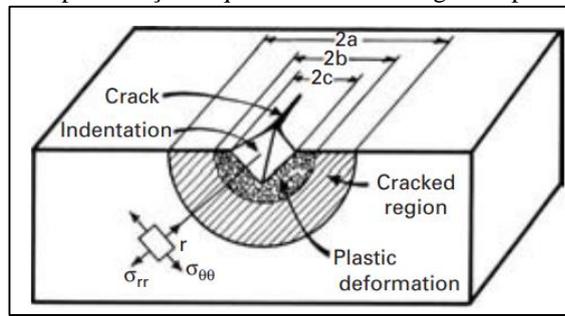
Fonte: ASTM C1327-15 (2015).

3.7.3 Tenacidade à fratura

A tenacidade à fratura (K_{IC}) é a propriedade que mostra a resistência de um material a fratura frágil, quando uma trinca está presente (CALLISTER, 2008). Enquanto Li, Wan e Zhou (2020) entendem a tenacidade à fratura como uma forma de descrever a capacidade dos materiais de resistir à propagação de trincas instáveis.

Como mencionado por Coutinho (2005), o ensaio de dureza por indentação Vickers é um teste simples para promover comparações de dureza e tenacidade à fratura em materiais e ocorre da seguinte forma: durante o ensaio de dureza o indentador pode gerar trincas em materiais frágeis, devido a tensões de tração provocadas pelo seu formato piramidal, ver Figura 3.36. Ele produz um deslocamento de matéria no contato com a superfície da amostra gerando tensões residuais quando a carga é removida, que podem promover a propagação da trinca (FARGAS *et al.*, 2003; MEYERS; CHAWLA, 2008). A medida do comprimento das trincas possibilita o cálculo da tenacidade à fratura, e as mesmas apresentam ainda um tamanho semelhante e na mesma escala das trincas que normalmente ocorrem nas cerâmicas (MEYERS; CHAWLA, 2008).

Figura 3.36 Representação esquemática da trinca gerada pela indentação.



Fonte: Adaptado de Meyers e Chawla (2008).

A tenacidade à fratura do material é o fator de intensidade de tensão residual no qual a trinca para de crescer e de acordo com Li, Wan e Zhou (2020), o K_{IC} pode ser avaliado conforme a equação (3.17):

$$K_{IC} = \delta \left(\frac{E}{H} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{P}{a^{\frac{3}{2}}} \quad (3.17)$$

Em que δ é um coeficiente de proporcionalidade relacionado à geometria do indentador e tem o valor de $0,016 \pm 0,004$ para um indentador Vickers (ANSTIS *et al.*, 1981); E é o módulo de elasticidade [GPa]; H é a dureza [GPa]; P , é a carga [N] e a é o comprimento da trinca [m]. A unidade de K_{IC} é $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Para o caso em que a trinca radial não está bem definida, a carga P precisa ser ajustada para que as trincas suficientes sejam geradas, tendo essas a relação de dimensão $a > 2c$, sendo $2c$ a diagonal da indentação (MEYERS; CHAWLA, 2008).

3.7.4 Difração de raios-X

A técnica de difração de raios-X é muito utilizada na etapa de caracterização de materiais, sendo possível obter dimensões, presença de defeitos e a orientação da rede cristalina (CALLISTER, 2008). Os raios-X são produzidos pela desaceleração rápida de uma partícula com alta energia cinética. O método mais utilizado de produção é a desaceleração de um elétron de alta energia (gerado no cátodo do tubo catódico) colidindo com um alvo metálico (ânodo). A energia emitida ao se atingir a placa metálica com o elétron equivale a diferença de energia entre duas camadas eletrônicas, sendo essa particular para cada elemento químico. Os elementos mais utilizados como alvo metálico são: Cu, Mo, Cr, Co, W, Ni e Fe, sendo que cada alvo irá produzir radiações específicas em comprimentos de onda diferentes (BLEICHER; SASAKI, 2000).

A difração ocorre quando uma onda eletromagnética encontra um obstáculo com espaçamento de magnitude próxima ao comprimento de onda, ocorrendo um espalhamento ou desvio da mesma (CALLISTER, 2008). A difração é a interferência construtiva das ondas após seu espalhamento. Quando um feixe de raios X incide em um cristal, ocorre interação com os átomos presentes, e a difração ocorre (Figura 3.37). Ela ocorrerá segundo a Lei de Bragg, equação (3.18), que estabelece uma relação entre o ângulo de difração (ângulo entre a onda incidente e a onda espalhada), θ , e a distância entre os planos, d_{hkl} , que a produziram. Cada d_{hkl} é específico para cada fase cristalina e é calculado segundo a equação (3.19) (ALBERS *et al.*, 2002):

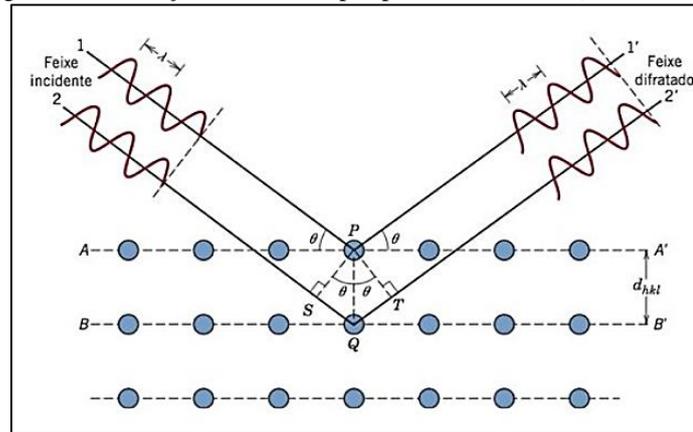
$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (3.18)$$

Em que n , número inteiro; λ , comprimento de onda dos raios X incidentes.

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (3.19)$$

Em que h , k e l são os índices de Miller que representam os planos cristalinos; e a , b , e c são os parâmetros de rede do cristal considerado. Essa equação é utilizada quando $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ (Figura 3.38) (BLEICHER; SASAKI, 2000).

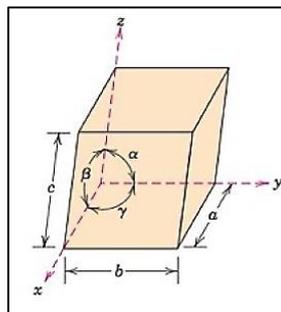
Figura 3.37 Difração de Raios-X por planos de átomos (A-A' e B-B').



Fonte: Callister (2008).

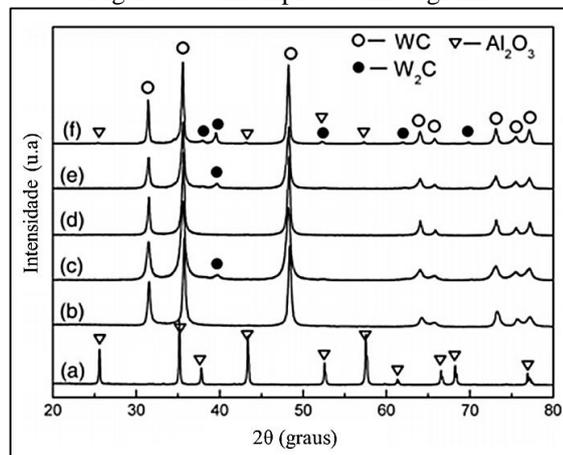
Quando a Lei de Bragg é obedecida, há um pico de intensidade, e ao variar o ângulo em que o feixe incide em uma amostra, pode-se obter um gráfico das intensidades em função do ângulo de espalhamento 2θ , que é chamado de difratograma, ver Figura 3.39 (BLEICHER; SASAKI, 2000).

Figura 3.38 Parâmetros de uma célula unitária



Fonte: Callister (2008).

Figura 3.39 Exemplo de difratograma.

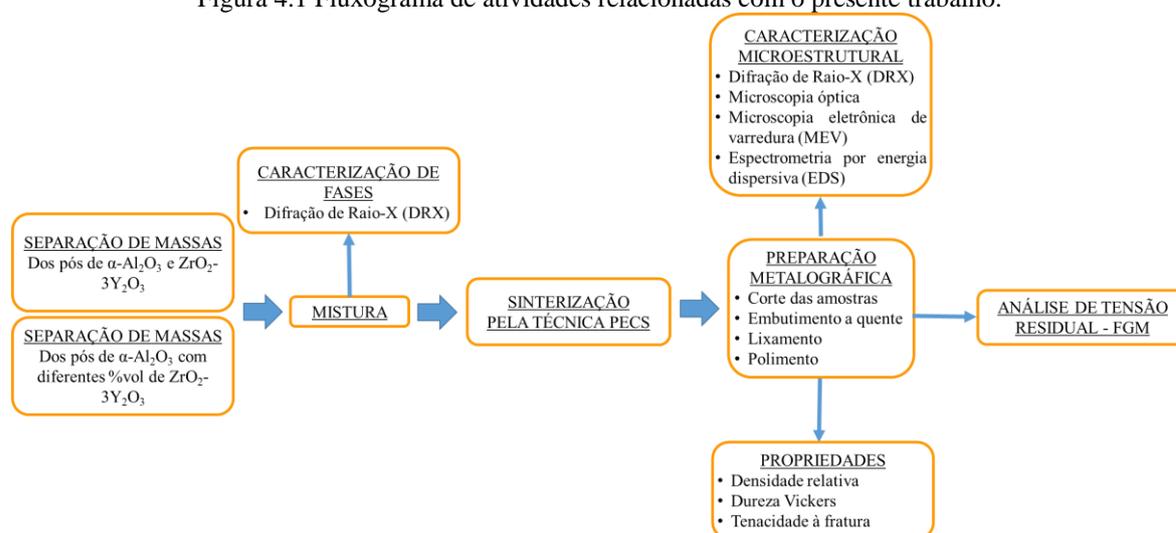


Fonte: Adaptado de Zheng *et al.* (2012).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 4.1 mostra o fluxograma das atividades relacionadas com o desenvolvimento do presente trabalho.

Figura 4.1 Fluxograma de atividades relacionadas com o presente trabalho.



Fonte: Autora (2022).

4.1 MATERIAL

Para a produção das amostras foram utilizados pós ultrafinos de α -alumina (99,99% pureza) e nanopós de 3Y-ZrO₂, zircônia tetragonal policristalina estabilizada com ítria (99,50% pureza), fornecidos pela NanoAmor. Na Tabela 4.1 é apresentada informações a respeito dos pós. Os resultados de densidade e propriedades mecânicas dessas amostras foram comparados com os de uma ferramenta de corte de cerâmica comercial, CC620 (Sandvik). As propriedades do metal duro (WC-Co) da classe K20 foram utilizadas para o projeto de um FGM.

Tabela 4.1 Características dos pós.

Material	Tamanho médio de partícula [μm]	Densidade [g/cm^3]
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,20	3,97
3Y-ZrO ₂	0,04	5,90

Fonte: NanoAmor.

Para facilitar a nomenclatura, os nanopós de 3Y-ZrO₂ serão abreviados para ZrO₂.

4.2 MISTURA DOS PÓS

Para o estudo foram definidas quatro frações de volume dos pós, variando-se a concentração de 3Y-ZrO₂ (zircônia) na matriz de α-Al₂O₃ (alumina). Na Tabela 4.2 e Figura 4.2 (a) são apresentados os percentuais utilizados de cada constituinte e o modo como foram armazenados os pós, respectivamente. O volume de 1,5 x 1,5 x 0,8 cm foi arbitrado para as amostras. A quantidade de massa para cada constituinte foi calculada utilizando as frações volumétricas, as densidades e o volume arbitrado, ver equação (4.1) e (4.2), sendo a massa total da amostra a soma das massas dos constituintes, ver equação (4.3). Para tanto uma balança de precisão, modelo AD200 (Marte) com resolução de 0,001 g, foi utilizada para a medição e separação das massas, ver Figura 4.2 (b).

Tabela 4.2 Fração volumétrica dos constituintes de cada amostra.

Fração volumétrica de 3Y-ZrO ₂ [%], V_{ZrO_2}	Fração volumétrica da Al ₂ O ₃ [%], $V_{Al_2O_3}$
5	95
15	85
25	75
35	65

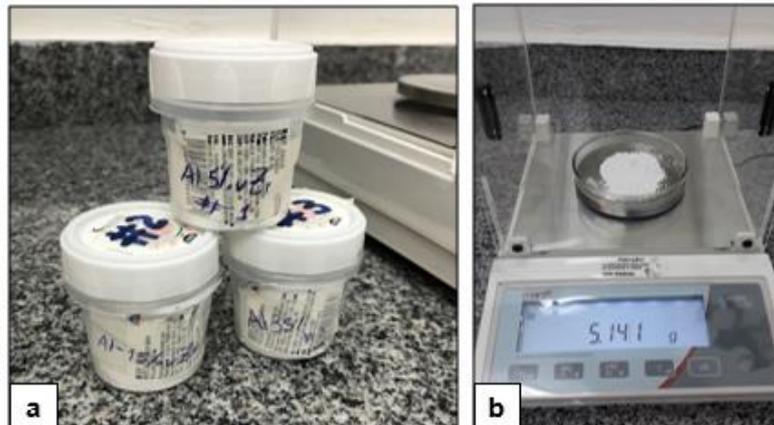
Fonte: Autora (2022).

$$m_{Al_2O_3} = V_{Al_2O_3} V_{amostra} \rho_{Al_2O_3} \quad (4.1)$$

$$m_{ZrO_2} = V_{ZrO_2} V_{amostra} \rho_{ZrO_2} \quad (4.2)$$

$$m_{amostra} = m_{Al_2O_3} + m_{ZrO_2} \quad (4.3)$$

Figura 4.2 (a) Amostras separadas em frascos de acordo com a fração volumétrica e (b) balança de precisão modelo AD200 (Marte).



Fonte: Autora (2022).

Na sequência os pós de cada fração de volume foram acondicionados em diferentes frascos de polipropileno (65 ml). Os pós foram misturados por 30 horas em meio líquido com álcool isopropílico em um agitador tipo Wagner (New Lab), apresentado na Figura 4.3 (a), fazendo uso de elementos de moagem na proporção mássica de 2:1. Em seguida, os pós foram secos em estufa modelo NL80/42 (New Lab), apresentada na Figura 4.3 (b), e desaglomerados no agitador citado durante 6 horas. Essa etapa foi realizada no Laboratório de Tecnologia Mecânica (LabTecMec) do Departamento de Engenharia Mecânica (DEM) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES).

Figura 4.3 (a) Agitador tipo Wagner e (b) estufa modelo NL80/42 ambos da New Lab.



Fonte: Autora (2022).

4.3 SINTERIZAÇÃO

A sinterização das amostras variando as frações de volume de $3Y-ZrO_2$ de 5 a 35% foi feita pela moderna técnica de sinterização PECS, utilizando a máquina de *Spark Plasma Sintering* (SPS), modelo 1050 (SPS Syntex Inc.), ver Figura 4.4. A máquina possui controle automático do ciclo de temperatura, pressão (P), além de sensoriamento de deslocamento, temperatura e pressão atmosférica da câmara. Essa está alocada na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Uma certa quantidade de pó solto com volume constante de $1,8 \text{ g/cm}^3$ foi colocada dentro de um molde de grafite classe MBIS60X (Morganite), ver Figura 4.5 (a), e este foi posicionado entre punções-eletrodos da máquina de SPS, no qual promoveu, simultaneamente, a

compactação e a sinterização das amostras. Para evitar adesão entre o pó, as paredes do molde e os punções, uma folha de grafite Grafoil GBT (Morganite) foi utilizada, facilitando também a retirada das amostras sinterizadas. Na Figura 4.5 (b) é esquematizado o pó dentro do molde e o mesmo posicionado no interior na máquina de sinterização.

Figura 4.4 Máquina de *Spark Plasma Sintering* (SPS).

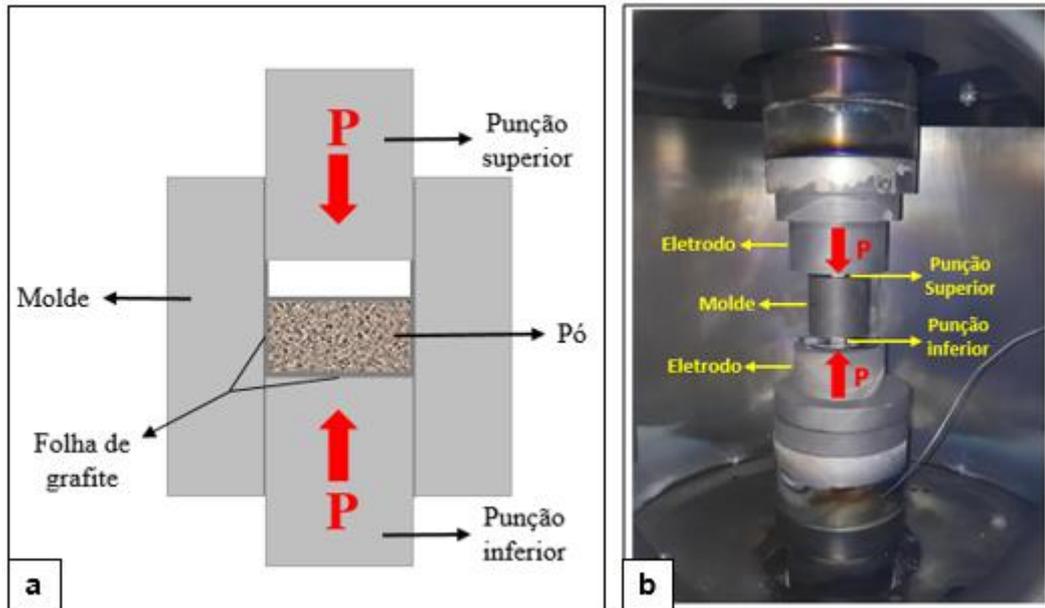


Fonte: Autora (2022).

Os parâmetros de sinterização foram escolhidos baseando-se em trabalhos prévios relacionados do Grupo LabTecMec/DEM/UFES e revisão da literatura.

Os parâmetros não foram variados e estão mostrados na Tabela 4.3. Ao pó foi imposta uma pressão uniaxial de 50 MPa e uma atmosfera em vácuo de ~ 10 Pa. A temperatura de sinterização foi de 1400°C com tempo de permanência de 7 min. A temperatura foi medida na parte externa do molde utilizando um pirômetro. As taxas de aquecimento da temperatura ambiente até 650°C e de 650°C até 1400°C foram de $104^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e $94^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Um padrão de pulso de corrente elétrica de 12 On 2 Off foi usado com 3,3 ms de duração de pulso. Na Figura 4.6 é apresentado o ciclo térmico realizado na etapa de sinterização. Após a sinterização, a geometria das amostras tem formato quadrado de 1,5 cm de lado com as quinas arredondadas, ver Figura 4.7 (a), compatíveis com a geometria idealizada, ver Figura 4.7 (b).

Figura 4.5 (a) Configuração do molde de grafite e (b) Molde posicionado dentro da máquina de Spark Plasma Sintering.



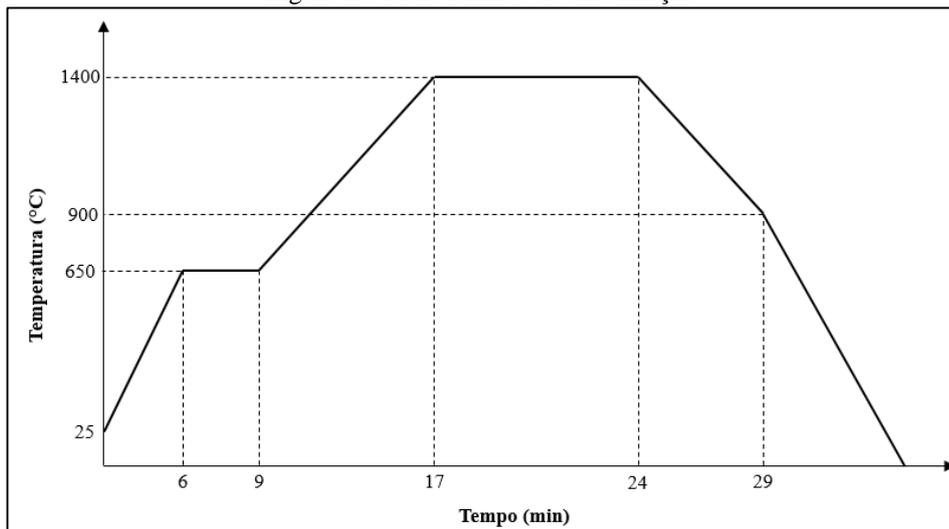
Fonte: Autora (2022).

Tabela 4.3 Parâmetros de sinterização.

Pressão, P [MPa]	Temperatura [°C]	Tempo de permanência [min]
50	1400	7

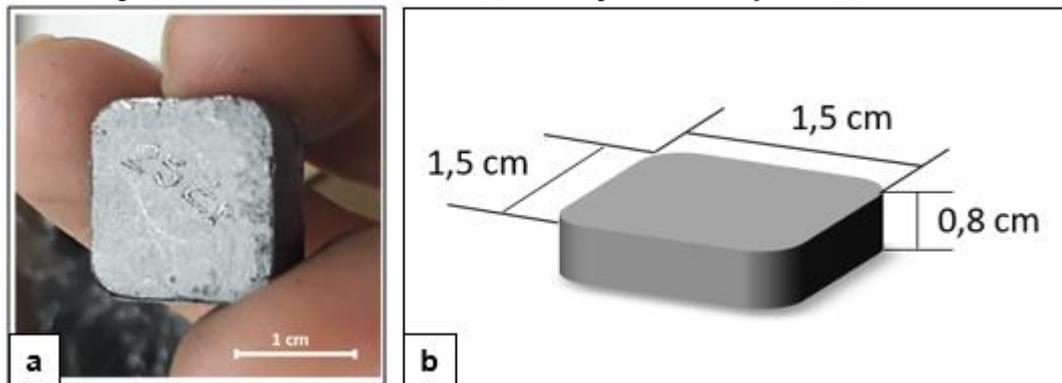
Fonte: Autora (2022).

Figura 4.6 Ciclo térmico da sinterização.



Fonte: Autora (2022).

Figura 4.7 Geometria das amostras (a) obtida após a sinterização e a (b) idealizada.



Fonte: Autora (2022).

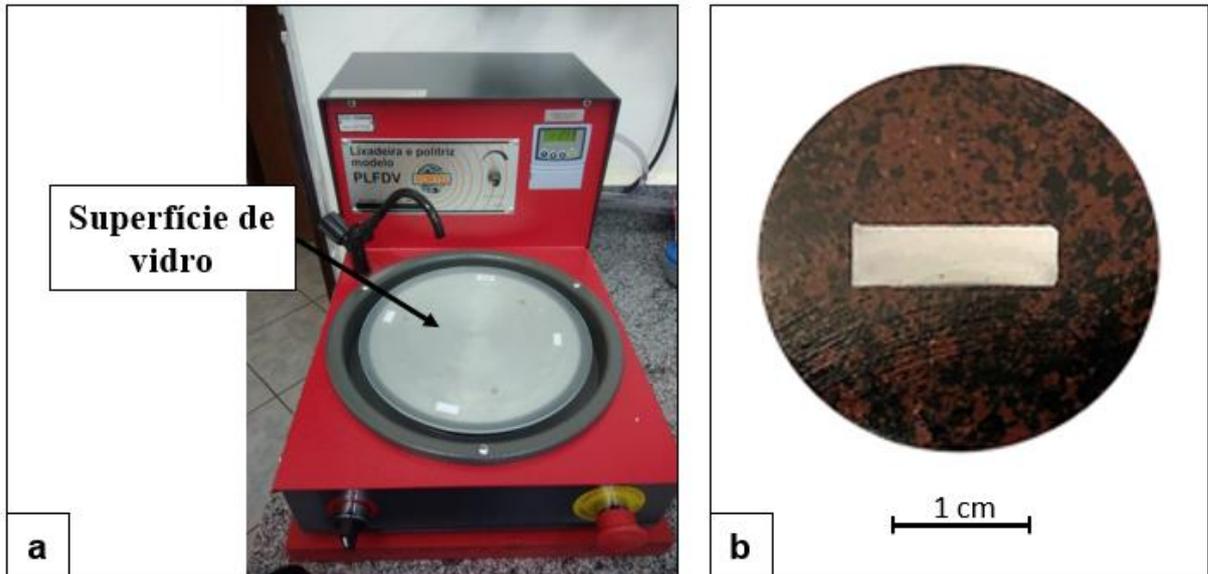
4.4 PREPARAÇÃO METALOGRÁFICA

Depois da sinterização foi realizada a preparação metalográfica das amostras, com o objetivo de aplainar e polir as superfícies para as futuras etapas de microscopia e ensaio mecânico.

As amostras foram seccionadas ao meio em uma cortadora metalográfica Minitom (Struers), alocada no laboratório Tricormat/DEM/UFES, fazendo uso de um disco diamantado 15HC (Buehler). Uma das partes foi embutida em uma prensa embutidora metalográfica a quente modelo EFD 30 (FORTEL), com resina fenólica (baquelite) para o ensaio de dureza e tenacidade à fratura. A outra parte foi reservada para a avaliação da densidade relativa.

As amostras embutidas tiveram a superfície aparente desbastada em uma Lixadeira Metalográfica de Velocidade Variável modelo PLFDV (FORTEL), ver Figura 4.8 (a), para a remoção de riscos oriundos da etapa de seccionamento. Para isso, as amostras foram pressionadas levemente contra uma superfície plana de vidro em que pó de SiC suspenso em água foi depositado. A sequência de granulometrias do pó de SiC foi: #400, #600 e #1000. Na Figura 4.8 (b) observa-se a amostra com 15% de $3Y-ZrO_2$ após essa etapa. Finalmente, foi feito o polimento das amostras com pasta diamantada MetaDi II (Buehler) na sequência de 15, 6 e 1 μm . Toda a preparação metalográfica, exceto o corte, foi realizada no LabTecMec/DEM/UFES.

Figura 4.8 (a) Politriz com superfície de vidro para a segunda etapa da preparação metalográfica e (b) amostra com 15% ZrO₂-Y₂O₃ após a etapa de lixamento.



Fonte: Autora (2022).

4.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As fases das amostras dos pós Al₂O₃, 3Y-ZrO₂ e da amostra sinterizada de Al₂O₃-ZrO₂ foram determinadas usando um difratômetro de raios-X modelo Ultima IV (Rigaku), Figura 4.9, com fonte de radiação monocromática Mo de comprimento de onda ($\lambda = 0,07093$ nm), operando com tensão de 40 kV e corrente de 20 mA, instalado no Laboratório de Nanometria Fotônica (LNF/DEM/UFES). O tempo de aquisição de dados foi de 45 min, com ângulos de 7° a 55° e passo angular de 0,02°. A análise dos resultados foi feita por comparação de padrões.

Figura 4.9 Difratômetro de raios-X modelo Ultima IV (Rigaku).



Fonte: Saint Petersburg State University.

4.6 DENSIDADE RELATIVA

A densidade relativa foi avaliada seguindo a norma ISO 10545-3:1997 que se baseia no Princípio de Arquimedes. Para isso, foi utilizado uma balança de precisão modelo AD200 (Marte), com resolução de 0,001 g e kit hidrostático, localizados no laboratório LabTecMec/DEM/UFES. Utilizando o aparato de Arquimedes (kit hidrostático) na balança, mediu-se a massa suspensa, m_3 (Figura 4.10). Para a medição da massa suspensa, as amostras foram aquecidas em água destilada até a temperatura de ebulição por duas horas. Após esse período, as mesmas ficaram imersas em água destilada até o resfriamento completo a temperatura ambiente, que levou em torno de 2 horas. 15 medições da massa foram realizadas, monitorando-se a temperatura da água com um termômetro de espeto modelo TM879 (Equitherm), obtendo-se assim a massa m_3 . Para a medição da massa úmida, m_2 , retirou-se a amostra da água destilada, removendo-se o excesso de água da mesma antes da medição da massa. Foram realizadas 15 medições. Por último, para a medição da massa seca, m_1 , as amostras foram colocadas em uma estufa a 100°C por 24 horas. Em seguida, 15 medições foram realizadas.

Utilizando-se as equação (4.4) e (4.5), determinou-se a densidade experimental, ρ_{exp} [g/cm³], das amostras.

$$\rho_{exp} = \frac{m_1}{m_2 - m_3} \rho_{H_2O} \quad (4.4)$$

$$\rho_{H_2O} = 1,0017 - 0,0002135T \quad (4.5)$$

Em que ρ_{H_2O} é a densidade da água [g/cm³], T é a temperatura da água [°C].

Por meio da regra das misturas (GERMAN; PARK, 2009), obteve-se a densidade teórica, ρ_{teor} [g/cm³], equação (4.6).

$$\frac{1}{\rho_{teor}} = \frac{\%massa_{alumina}}{\rho_{alumina}} + \frac{\%massa_{ZrO_2}}{\rho_{ZrO_2}} \quad (4.6)$$

Em que $\rho_{alumina}$ e ρ_{ZrO_2} são as densidades da alumina e da zircônia [g/cm³], respectivamente, obtidas a partir do catálogo do fabricante dos pós.

A densidade relativa, ρ_{rel} [%], foi obtida por meio da razão entre a densidade experimental e a densidade teórica, equação (4.7).

$$\rho_{rel} = \frac{\rho_{exp}}{\rho_{teor}} 100 \quad (4.7)$$

Figura 4.10 Medição da massa suspensa, m_3 com o aparato de Arquimedes.



Fonte: Autora (2022).

4.7 MICROSCOPIA

A caracterização das amostras foi feita por meio de microscopia eletrônica de alta resolução (MEV Quanta FEG650, FEI). Esse equipamento é um microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão por campo, que gerou imagens com alta resolução da superfície das amostras. Através da espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS), uma análise química foi realizada para detectar a composição química predominante na amostra, e utilizando o microscópio Eclipse MA200 (Nikon) do Tricormat/DEM/UFES, foram geradas imagens das indentações realizadas durante o ensaio de dureza Vickers para posterior caracterização mecânica dos sinterizados.

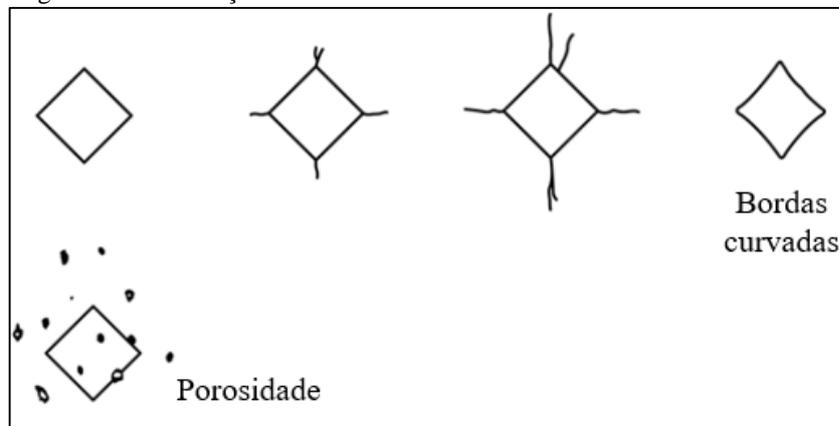
4.8 ENSAIO DE DUREZA VICKERS

Os ensaios de dureza Vickers foram executados utilizando o durômetro Zwick 3212B no Tricormat/DEM/UFES. Depois utilizou-se o microscópio modelo Eclipse MA200 (Nikon) para visualizar e registrar as indentações nas amostras, bem como das trincas geradas. O ensaio foi realizado seguindo a norma ASTM C1327-15, sendo realizadas 10 indentações em cada amostra com carga (P) de 10 kgf. Tomou-se como base para validação das indentações à geometria aceitável pela norma, ver Figura 4.11, e calculou-se o número de dureza de acordo com a equação (4.8):

$$HV = 1,8544 \left(\frac{P}{d^2} \right) \quad (4.8)$$

Em que P tem unidade kgf; d é a média do comprimento das diagonais da indentação, em mm; e HV é o número de dureza Vickers adimensional.

Figura 4.11 Indentações aceitáveis de acordo com a norma ASTM C1327-15.



Fonte: Adaptado de ASTM C1327-15 (2015).

4.9 TENACIDADE À FRATURA

Para calcular a tenacidade à fratura por deformação plana (K_{IC}) no modo de carregamento I, utilizou-se a equação (4.9) que relaciona a dureza Vickers com o K_{IC} da seguinte forma (MEYERS; CHAWLA, 2008):

$$K_{IC} = \delta \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{P}{a^{3/2}} \quad (4.9)$$

Em que δ é um fator geométrico que para o indentador Vickers vale 0,016, E é o módulo de elasticidade [GPa] que foi obtido por meio da equação (4.10) (LANHE, 2004), H é o valor de dureza [GPa], P é a carga aplicada [N], a é o comprimento médio da trinca medido a partir do centro da indentação [m]. A equação é válida quando o comprimento médio da trinca é maior do que o comprimento médio da diagonais da indentação. K_{IC} é dado em $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

$$E = E_{Al_2O_3} V_{Al_2O_3} + E_{ZrO_2} (1 - V_{Al_2O_3}) \quad (4.10)$$

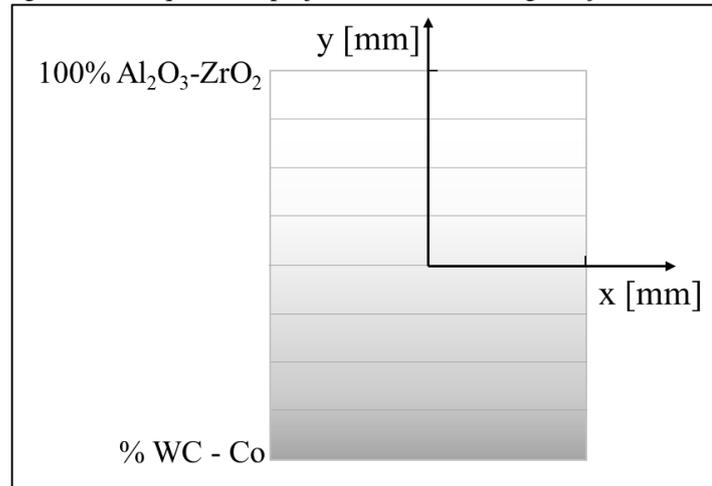
Em que $E_{Al_2O_3}$ e E_{ZrO_2} são os módulos de elasticidade da alumina e da zircônia, respectivamente, e $V_{Al_2O_3}$ é a fração volumétrica da alumina.

4.10 PREDIÇÃO DE TENSÃO RESIDUAL

Para a predição das tensões residuais térmicas do FGM Al_2O_3 - ZrO_2 + WC-Co, foi utilizado o modelo proposto por Ravichandran (1995), que visa fabricar peças em gradação funcional sem trincas ou delaminação. Ele é baseado no equilíbrio termo-elástico, que leva em conta o coeficiente de expansão térmica (α) e o módulo de elasticidade (E), ambos variando com a fração volumétrica dos materiais ao longo da espessura da amostra (y), ver Figura 4.12. Considerou-se o caso linear elástico e que o coeficiente de expansão térmica e o módulo de elasticidade são independentes da temperatura. O módulo de elasticidade e coeficiente de expansão térmica utilizados foram: para a α - Al_2O_3 , 380 GPa e $8,5 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$ (XING *et al.*, 1998), respectivamente; para a 3Y- ZrO_2 , 220 GPa (PASTOR *et al.*, 2001) e $10,85 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$ (HAYASHI *et al.*, 2005), respectivamente; e para o WC-Co 630 GPa e $5,5 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$ (UPADHYAYA, 2001), respectivamente.

O FGM é constituído de uma cerâmica composta por Al_2O_3 e 3Y- ZrO_2 formando um gradiente com o metal duro (WC-Co). O número de camadas escolhido para a estrutura foram 8 e o volume da amostra foi arbitrado de $1,8 \text{ cm}^3$. A distribuição do constituinte cerâmico escolhida foi uma variação linear da fração volumétrica, isto é, N igual a 1, por resultar em menores tensões residuais. Sendo assim, a variação da fração volumétrica da cerâmica em função da posição ao longo da espessura foi descrita por meio de uma equação da reta.

Figura 4.12 Esquema do projeto da estrutura em graduação funcional.



Fonte: Autora (2022).

A variação do módulo de elasticidade e do coeficiente de expansão térmica foram calculados por uma solução baseada na regra das misturas (LANHE, 2004), conforme as equação (4.11) e (4.12), respectivamente. A equação (4.12) é uma aproximação razoável do comportamento de expansão térmica de uma mistura de duas fases, quando a diferença entre os coeficientes de expansão térmica dos constituintes é menor que $10 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$ (RAVICHANDRAN, 1995).

$$E(y) = E_c V_p + E_m (1 - V_p) \quad (4.11)$$

$$\alpha(y) = \alpha_c V_p + \alpha_m (1 - V_p) \quad (4.12)$$

Em que V_p é a fração volumétrica da cerâmica e os índices “c” e “m” são referências para as propriedades da cerâmica e do metal duro, respectivamente.

As tensões residuais surgem do processamento do material, devido ao equilíbrio de tensões contração – expansão, e proveniente do equilíbrio de momento. As variações nas proporções dos constituintes, tendo como consequência variação das propriedades elástica e térmica ao longo da espessura, geram uma distribuição assimétrica de tensões causando uma tensão de flexão.

Assim a tensão de equilíbrio (σ_r), que é dada pela superposição das tensões de tração e de compressão, equação (4.13). A partir do equilíbrio de momentos (M_t), equação (4.14), surgem as tensões de flexão (σ_b), equação (4.15). Finalmente, pode-se calcular a tensão residual total (σ_{res}), conforme mostrado na equação (4.16).

$$\sigma_r(y) = \alpha(y)E(y)\Delta T - E(y) \frac{\int_{-c}^c \alpha(y)E(y)\Delta T dy}{\int_{-c}^c E(y) dy} \quad (4.13)$$

$$M_t = \int_{-y}^y \sigma_r(y)y dy \quad (4.14)$$

$$\sigma_b(y) = M_t E(y) \frac{y \int_{-y}^y E(y) dy - \int_{-y}^y E(y)y \Delta T dy}{\int_{-y}^y E(y) dy \int_{-y}^y E(y)y^2 dy - [\int_{-y}^y E(y)y dy]^2} \quad (4.15)$$

$$\sigma_{res}(y) = E(y) \left[\alpha(y) - \frac{A_1}{E_1} + \frac{\{A_2 - \frac{A_1}{E_1} E_2\} \{y E_1 - E_2\}}{\{E_1 E_3 - E_2^2\}} \right] \Delta T \quad (4.16)$$

Em que

$$A_1 = \int_{-y}^y \alpha(y)E(y) dy; \quad A_2 = \int_{-y}^y \alpha(y)E(y)y dy$$

$$E_1 = \int_{-y}^y E(y) dy; \quad E_2 = \int_{-y}^y E(y)y dy; \quad E_3 = \int_{-y}^y E(y)y^2 dy$$

ΔT é a variação da temperatura de sinterização até a ambiente.

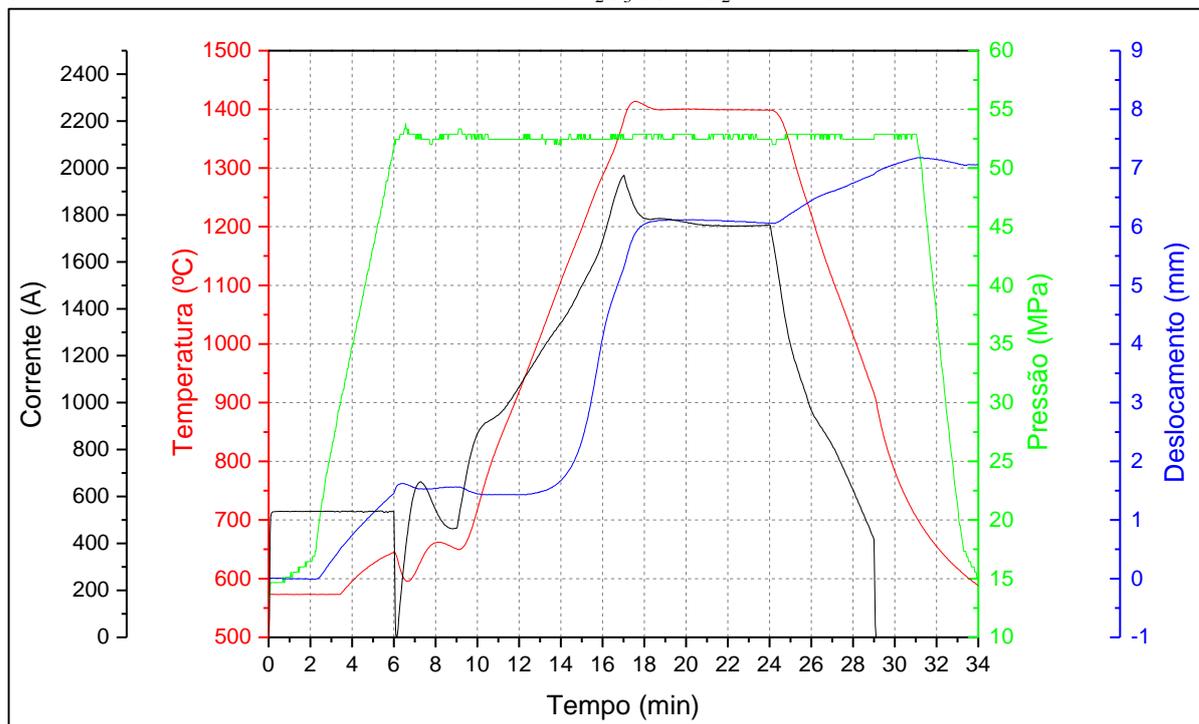
Dessa forma, foi estimada na posição central de cada camada a tensão residual total, que permitiu identificar as camadas mais críticas, e dessa forma, comparar o valor calculado com o obtido de resistência à fratura a partir da literatura.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 MONITORAMENTO DA SINTERIZAÇÃO POR PECS

Na Figura 5.1 tem-se uma imagem representativa do monitoramento das variáveis de sinterização por PECS (corrente, temperatura, pressão e deslocamento) para a amostra $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-5\%ZrO}_2$.

Figura 5.1 Monitoramento das variáveis corrente, temperatura, pressão e deslocamento, durante a sinterização da amostra $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-5\%ZrO}_2$.



Fonte: Autora (2022).

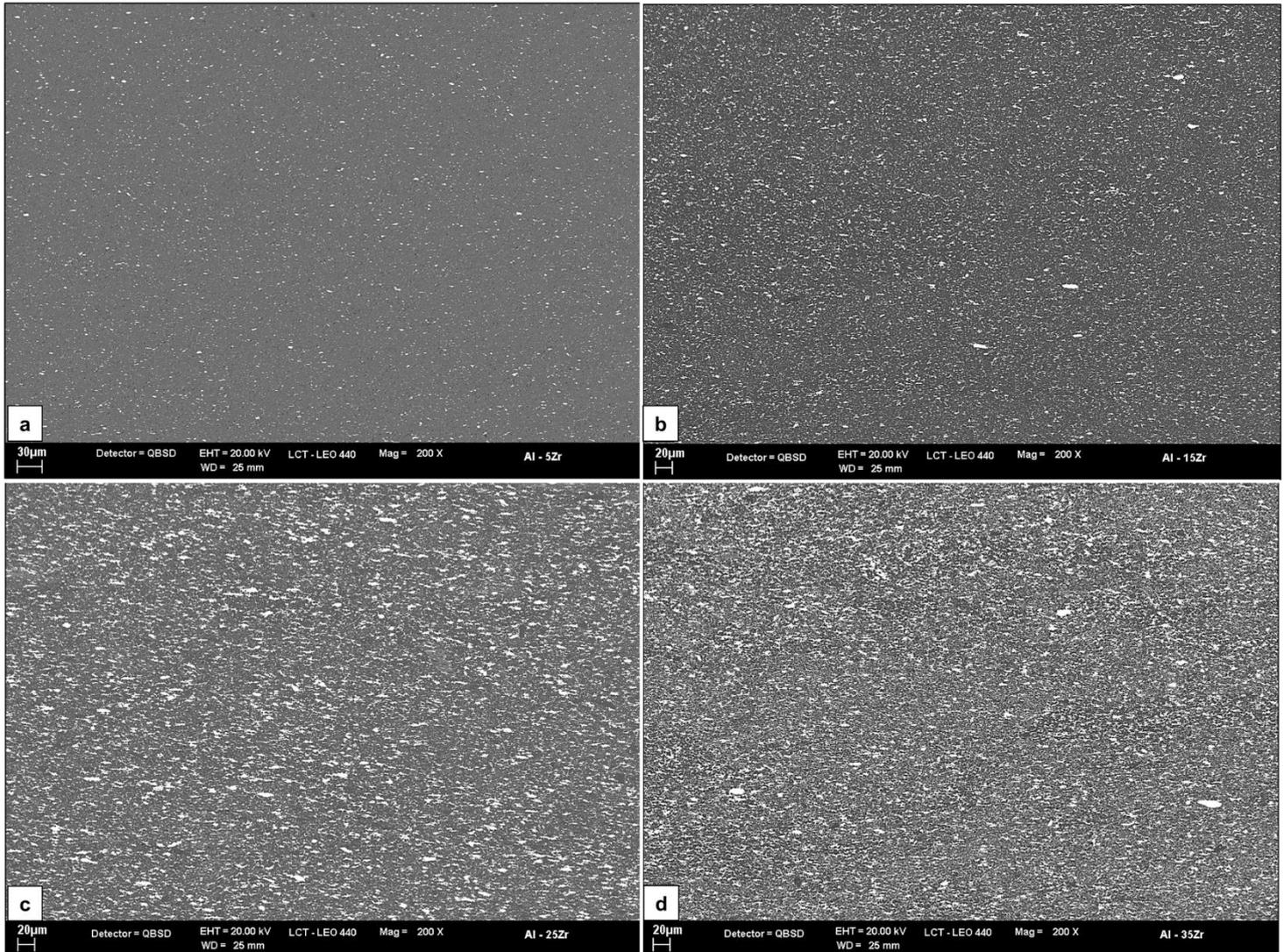
A aquisição de dados foi feita a cada dois segundos durante 34 minutos. Nos primeiros 6 minutos observa-se a aplicação da pressão de trabalho (carregamento uniaxial) até aproximadamente 52,5 MPa. Nota-se neste intervalo um deslocamento de 1,5 mm, que é a acomodação das partículas de pó dentro da matriz de grafite, devido à ação mecânica dos punções. Ainda neste intervalo de tempo foi aplicada uma corrente elétrica constante de aproximadamente 536 A, que promoveu alteração da temperatura a partir do minuto 3, uma vez que o pirômetro só lê valores acima de 570°C. No decorrer desse tempo, foi percebido uma contração dentro do molde. A curva do deslocamento acompanha, em tempo, o aumento da curva de pressão, sendo assim, esse deslocamento é em grande parte mecânico, provocado pela aplicação da pressão pelos punções de grafite, e promove a adesão entre as partículas. A partir do minuto 9, na pressão de trabalho, a temperatura se eleva até a temperatura de sinterização de

1400°C, em 8 minutos, como pode ser observado com o aumento na curva da temperatura e também da corrente. O início da sinterização foi observado em 12,5 minutos na temperatura 974°C, em que a amostra apresenta uma contração que aumenta bruscamente por volta dos 14 minutos. Esse fenômeno está associado aos estágios clássicos da sinterização, como crescimento de pescoço, esferoidização e enclausuramento dos poros, que causou a contração de aproximadamente 5 mm. A contração também pode ter sido intensificada pela transformação de fase da zircônia, em 1170°C, da fase monoclinica para a tetragonal, apresentando uma redução no volume da mesma (NETTLESHIP; STEVENS, 1987). A temperatura de sinterização e o tempo de permanência foram de 1400°C e 7 minutos, respectivamente. Nesse tempo os poros reduzem de tamanho e ocorre crescimento de grão, sendo uma possível evidência para este último fator, a sutil expansão da amostra de aproximadamente 0,065 mm notada no tempo de permanência na temperatura de trabalho. Finalmente, no final do ciclo térmico, ainda sob pressão de trabalho, o sinterizado apresentou uma nova contração, devido ao resfriamento. E ao final do carregamento mecânico uniaxial a amostra sofre uma expansão, devido ao alívio hidráulico nos punções. De maneira geral, todas as amostras sinterizadas tiveram o mesmo comportamento durante o processamento.

5.2 AVALIAÇÃO DA MICROESTRUTURA POR MICROSCOPIA

As microestruturas das amostras sinterizadas com diferentes teores de ZrO_2 são mostradas na Figura 5.2. Em cinza tem-se a matriz de Al_2O_3 (alumina) e os pontos brancos são de 3Y- ZrO_2 (zircônia estabilizada com ítria). Nota-se que para todas as amostras a zircônia está bem distribuída na matriz. Mesmo com o aumento no teor da segunda fase, embora apareça um ou outro pequeno aglomerado de 3Y- ZrO_2 , ainda se tem uma microestrutura bem homogênea, o que indica que o procedimento de mistura dos pós foi bem executado.

Figura 5.2 Imagens de MEV mostrando a microestrutura e evidenciando a distribuição de zircônia na matriz de alumina nas amostras sinterizadas: (a) Al_2O_3 -5% ZrO_2 ; (b) Al_2O_3 -15% ZrO_2 ; (c) Al_2O_3 -25% ZrO_2 e (d) Al_2O_3 -35% ZrO_2 .

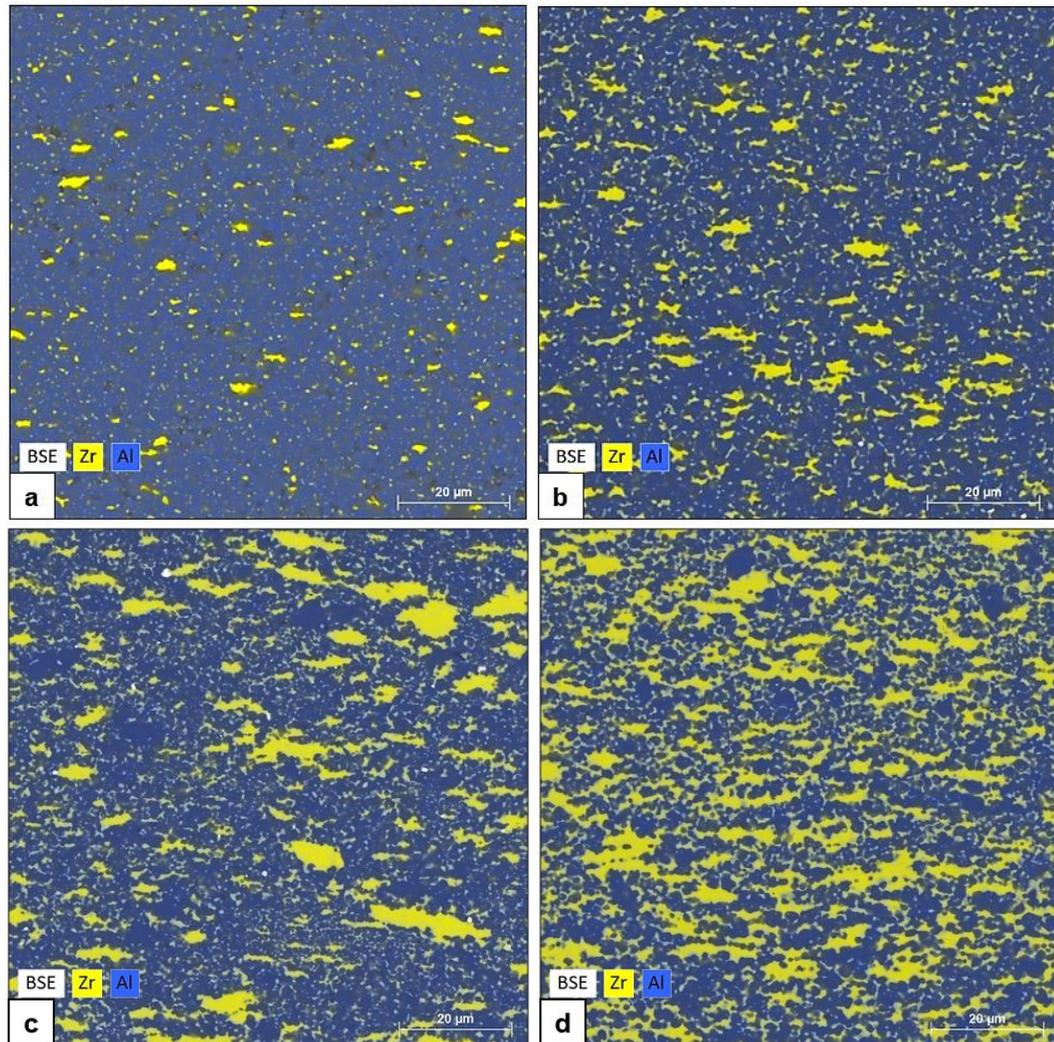


Fonte: Autora (2022).

Em um microscópio eletrônico de alta resolução (MEV-FEG) e com auxílio de EDS foi possível produzir mapas da microestrutura, a partir dos principais elementos químicos do compósito cerâmicos, ver Figura 5.3.

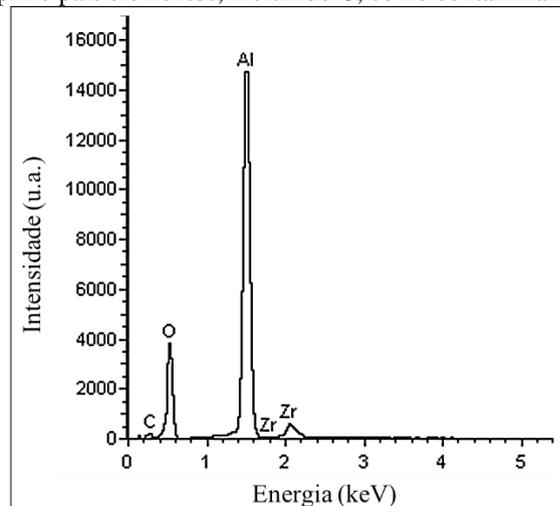
Na Figura 5.3 observa-se a matriz de Al_2O_3 em azul e os diferentes teores de 3Y- ZrO_2 em amarelo, aumentando de (a) para (d). Nota-se a zircônia bem incorporada à matriz de alumina. Os resultados de EDS além de auxiliar a detectar os elementos principais dos sinterizados, Al, Zr e O, também possibilitou evidenciar a presença de C, como pode ser visto na Figura 5.4. Devido a utilização de folhas de grafite na matriz para sinterização, uma pequena quantidade de carbono migrou para o sinterizado, resultando em uma coloração acinzentada, tal fenômeno comum quando se faz uso de matriz ou folha de grafite no processamento.

Figura 5.3 Mapa de elementos químicos feito com o auxílio do EDS em MEV-FEG para as amostras: (a) Al_2O_3 -5% ZrO_2 ; (b) Al_2O_3 -15% ZrO_2 ; (c) Al_2O_3 -25% ZrO_2 e (d) Al_2O_3 -35% ZrO_2 .



Fonte: Autora (2022).

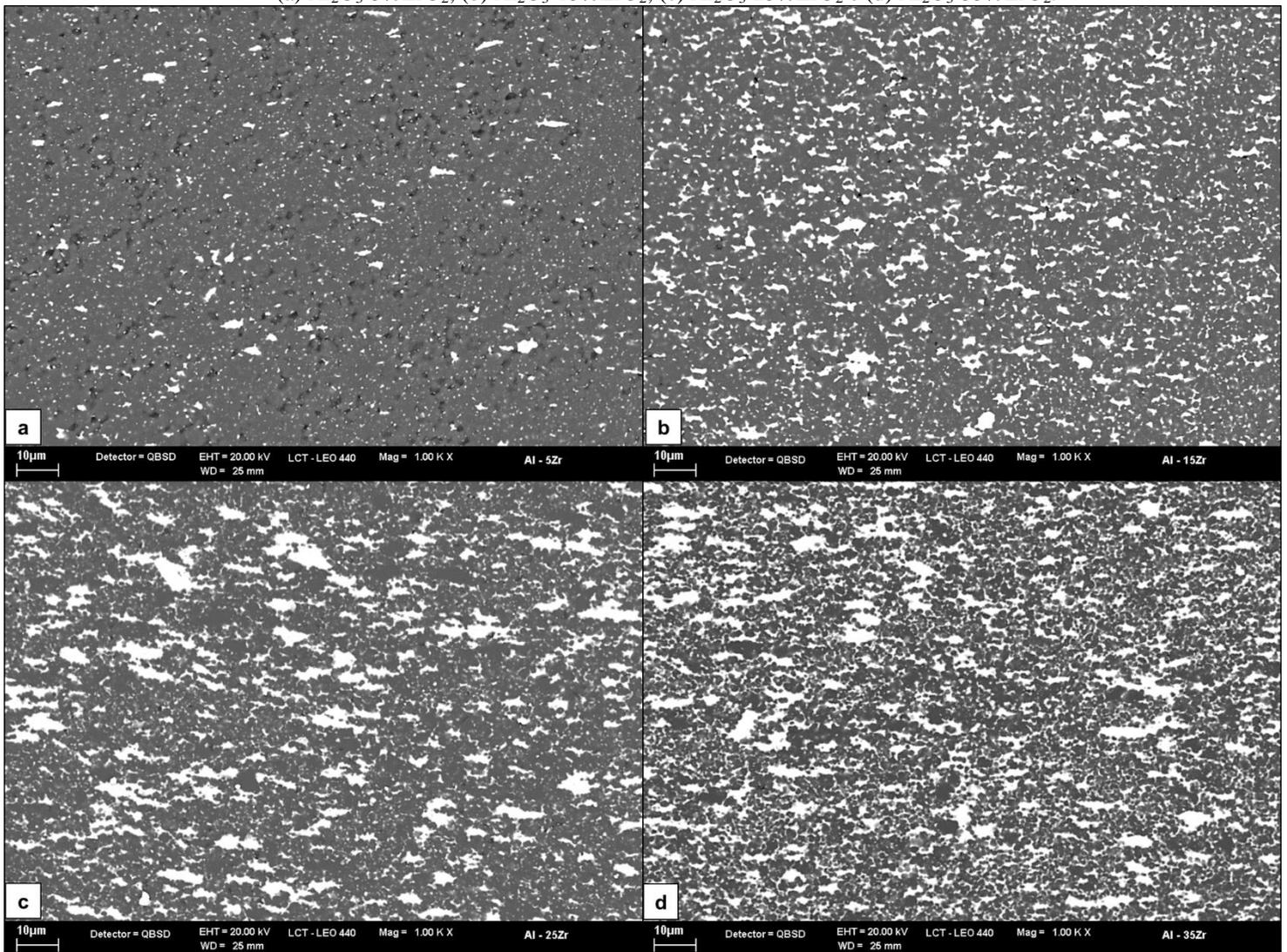
Figura 5.4 Resultado representativo da análise de EDS para a amostra sinterizada Al_2O_3 -15% ZrO_2 indicando os principais elementos, incluindo C, como contaminante.



Fonte: Autora (2022).

Na Figura 5.5 tem-se imagens em MEV que evidenciam a presença de porosidade e consequentemente a influência do teor de 3Y-ZrO₂ na densificação. As imagens mostram a presença de uma maior quantidade de poros (pontos pretos) na amostra Al₂O₃-5%ZrO₂, Figura 5.5 (a). Todavia, o número de poros tende a diminuir com o aumento do teor de zircônia. Ainda se nota uma quantidade muito pequena na amostra Al₂O₃-15%ZrO₂, Figura 5.5 (b), porém a partir da amostra Al₂O₃-25%ZrO₂ e 35% ZrO₂, Figura 5.5 (c) e (d), não é possível destacar a presença de poros.

Figura 5.5 Imagens de MEV mostrando a microestrutura e evidenciando a porosidade nas amostras sinterizadas: (a) Al₂O₃-5%ZrO₂; (b) Al₂O₃-15%ZrO₂; (c) Al₂O₃-25%ZrO₂ e (d) Al₂O₃-35%ZrO₂.

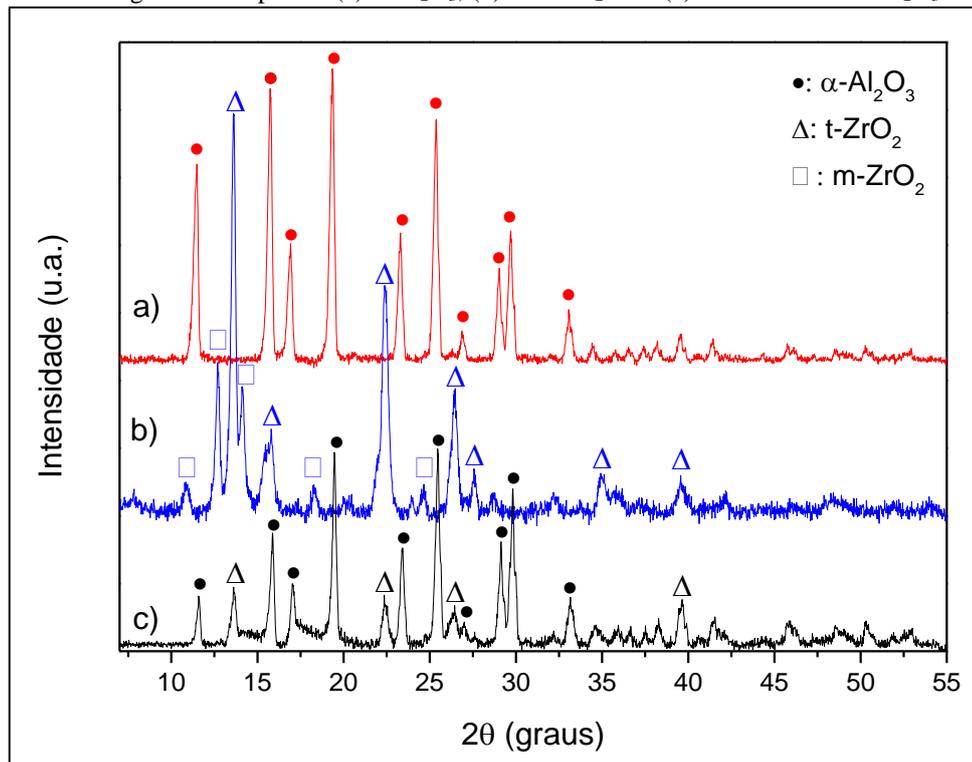


Fonte: Autora (2022).

5.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A detecção das fases dos pós de alumina, zircônia e de uma amostra sinterizada representativa foi determinada por difração de raios-X (DRX), conforme mostrado na Figura 5.6.

Figura 5.6 Difratogramas dos pós de (a) α - Al_2O_3 , (b) 3Y- ZrO_2 e do (c) sinterizado com Al_2O_3 -15% ZrO_2 .



Fonte: Autora (2022).

Na Figura 5.6 (a) tem-se o difratograma do pó de α - Al_2O_3 (alumina), em que foi possível detectar os principais picos em 11,42°, 15,72°, 19,32° e 25,32°. Na Figura 5.6 (b) tem-se o difratograma do pó de 3Y- ZrO_2 . Observa-se picos da fase monoclinica (m- ZrO_2), principalmente, em 12,7° e 14,1°, mas também da fase tetragonal (t- ZrO_2) com destaque em 13,6°, 22,4° e 26,4°. Finalmente, na Figura 5.6 (c) tem-se o difratograma de uma amostra representativa sinterizada (Al_2O_3 -15% ZrO_2). Nota-se a presença das fases α - Al_2O_3 e t- ZrO_2 , enquanto que a fase monoclinica (m- ZrO_2) desaparece. Como relatado por Boniecki *et al.* (2017), durante o aquecimento até a temperatura de sinterização, a forma m- ZrO_2 pode sofrer mudança alotrópica para a fase t- ZrO_2 . A dopagem com Y_2O_3 reduz a temperatura de transformação t-m, resultando em uma fase tetragonal metaestável que se mantém no resfriamento, estando presente na temperatura ambiente.

Os resultados de EDS e DRX convergem e mostram que as amostras sinterizadas são compostas por fases α - Al_2O_3 e t- ZrO_2 .

5.4 AVALIAÇÃO DA DENSIDADE RELATIVA

Na Tabela 5.1 são mostrados os resultados médios e desvio-padrão para a densidade experimental (ρ_{exp}) e relativa (ρ_{rel}), além do valor estimado da densidade teórica (ρ_{teor}), considerando as quatro frações volumétricas de 3Y-ZrO₂ avaliadas.

Tabela 5.1 Resultados da ρ_{exp} , ρ_{rel} e ρ_{teor} das amostras sinterizadas com diferentes teores de ZrO₂.

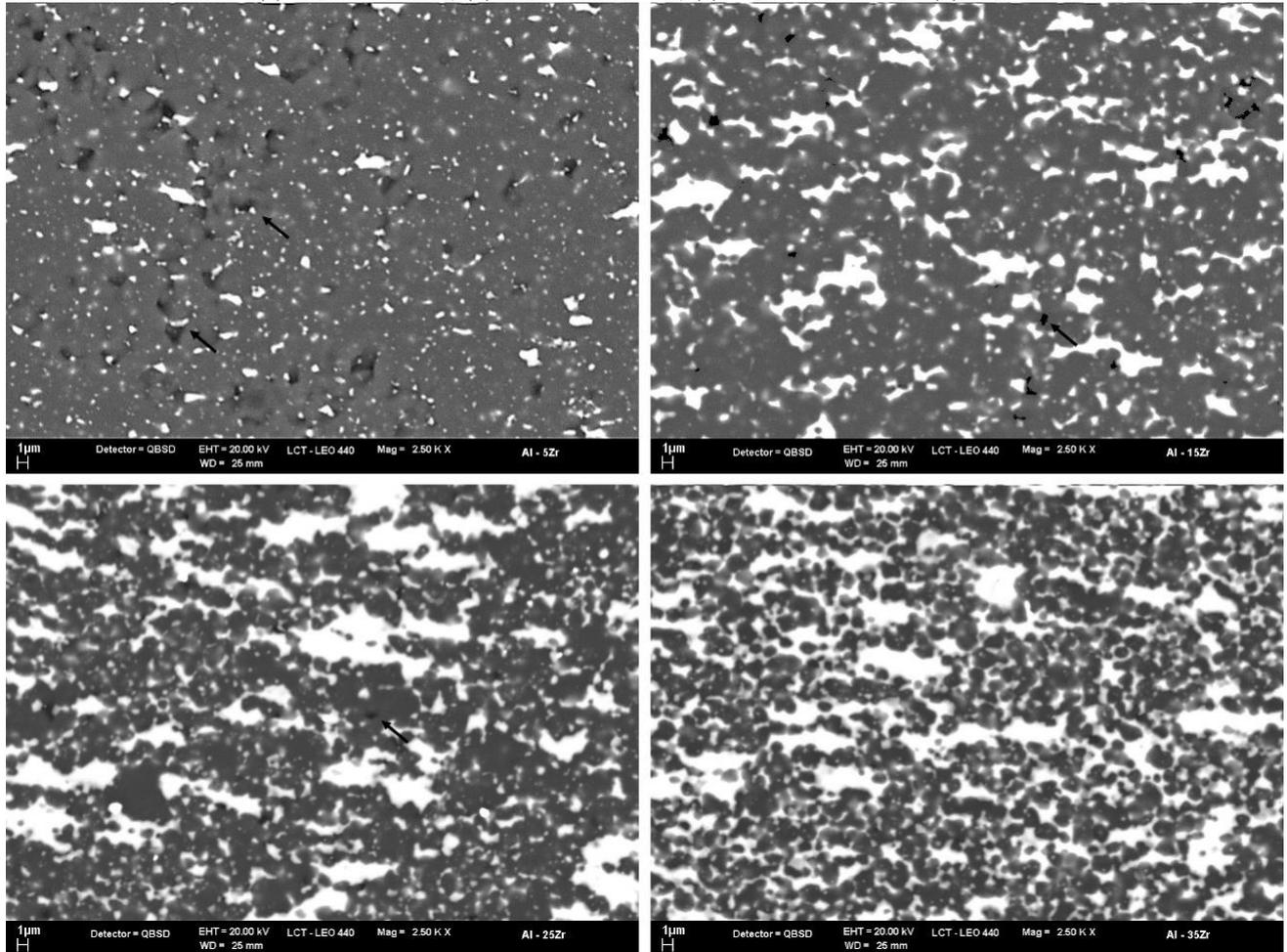
Teor de ZrO ₂ [%]	ρ_{exp} [g/cm ³]	ρ_{teor} [g/cm ³]	ρ_{rel} [%]
5	3,72 ± 0,01	4,07	91,33 ± 0,34
15	4,19 ± 0,06	4,26	98,36 ± 0,83
25	4,44 ± 0,03	4,45	99,54 ± 0,44
35	4,61 ± 0,02	4,65	99,06 ± 0,44

Fonte: Autora (2022).

De acordo com a Tabela 5.1, para a amostra Al₂O₃-5%ZrO₂ nota-se valor médio de densidade experimental de 3,72 g/cm³, densidade teórica estimada em 4,07 g/cm³, o que implicou em um valor médio de densidade relativa de 91,33%, consequentemente, a amostra teve um nível de porosidade de cerca 8,67%. Para a amostra Al₂O₃-15%ZrO₂ nota-se que o valor médio da densidade experimental se aproxima do valor densidade teórica, o que implicou em um valor médio de densidade relativa de 98,36% e, em consequência, tem-se um nível de porosidade de 1,64%. Logo, observa-se que o aumento no teor de 3Y-ZrO₂ (de 5% até 35%) auxiliou na densificação do sinterizado, sendo que para as últimas amostras a porosidade é inferior a 1%. Estes resultados podem ser vistos qualitativamente nas micrografias da Figura 5.7. German (1996) e Rahaman (2003) citam que amostras com porosidade inferior a 2%, podem ser consideradas completamente densificadas. A densidade relativa para a cerâmica comercial foi de 98,2±0,3%. Basha e Sarkar (2020) obtiveram o valor de densidade relativa para Al₂O₃-5%ZrO₂ de aproximadamente 97,5% utilizando sinterização convencional, com tamanho de partícula de 0,2 µm (alumina) e 0,04 µm (zircônia), na temperatura de 1400°C por 4 h. Kern e outros (2015) obtiveram valores de densidade relativa para Al₂O₃-10%ZrO₂ entre 99,1 e 99,9% pela técnica de sinterização sem pressão variando a temperatura de sinterização entre 1475°C e 1575°C, por 2 h, utilizando o tamanho médio de partícula de 0,3 µm. Cura e outros (2013) obtiveram o valor de densidade para Al₂O₃-15%ZrO₂ de aproximadamente 99,7%, por meio da técnica PECS, com tamanho de partícula de 0,29 µm (alumina) e 0,03 µm (zircônia), na temperatura 1300°C por 27 min 30. Segundo Tokita (2000), a técnica de sinterização PECS proporciona alta densificação em um menor tempo de processamento, quando comparada aos

métodos convencionais. O tempo total de tratamento térmico foi de apenas 34 minutos, e os valores de densidade relativa obtidos como resultado no presente trabalho apresentam a mesma tendência dos valores encontrados na literatura, porém utilizando um menor tempo, devido a técnica PECS, quando comparado com a sinterização convencional e a sem pressão.

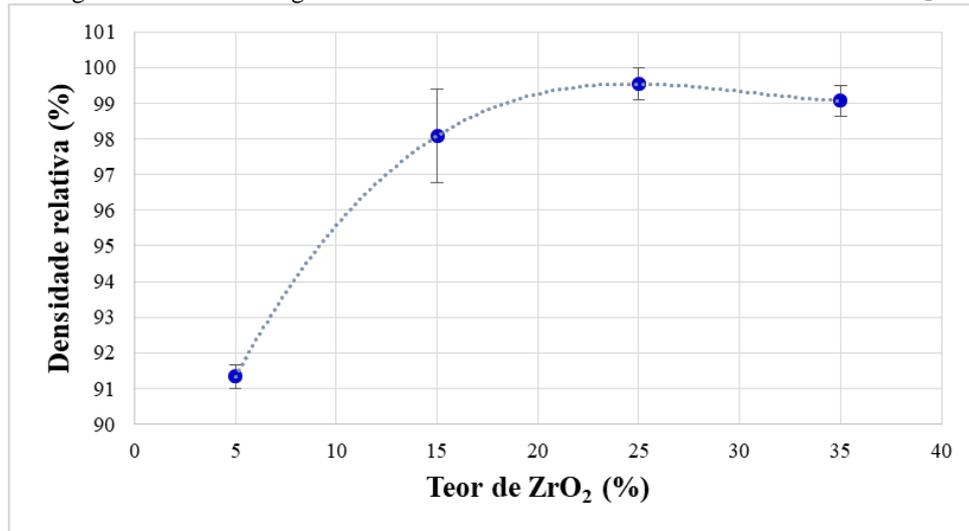
Figura 5.7 Imagens de MEV mostrando a microestrutura e evidenciando a porosidade (setas pretas) nas amostras sinterizadas: (a) Al_2O_3 -5% ZrO_2 ; (b) Al_2O_3 -15% ZrO_2 ; (c) Al_2O_3 -25% ZrO_2 e (d) Al_2O_3 -35% ZrO_2 .



Fonte: Autora (2022).

Na Figura 5.8 tem-se um gráfico com os valores de densidade relativa com uma curva de regressão ajustada $R^2 = 100\%$, ver equação (5.1). Essa equação permitirá estimar os valores de densidade para o intervalo de concentração de ZrO_2 e nas condições de processamento estudadas.

Figura 5.8 Curva de regressão da densidade relativa com diferentes teores de ZrO₂.



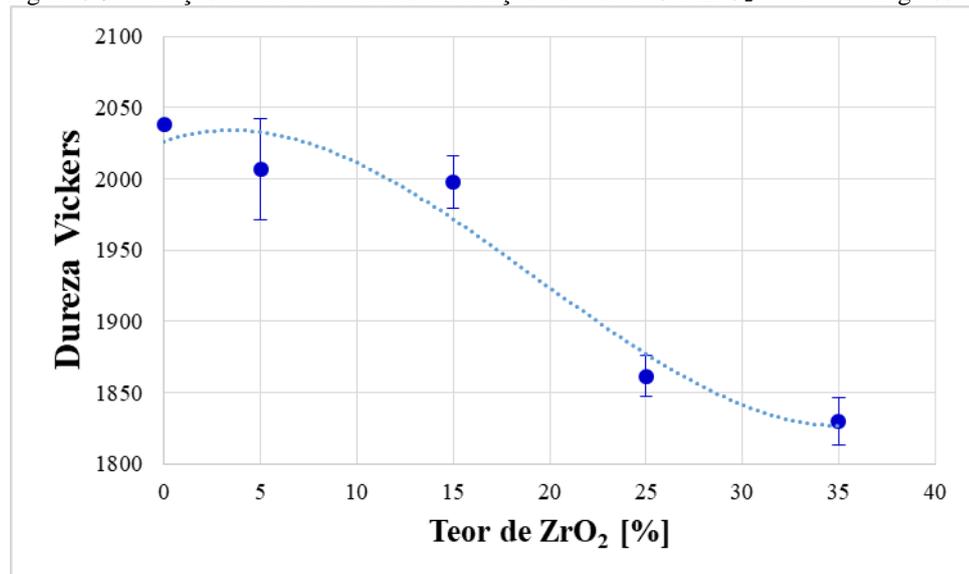
Fonte: Autora (2022).

$$y = 0,0006x^3 - 0,0518x^2 + 1,528x + 84,916 \quad (5.1)$$

5.5 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DOS SINTERIZADOS

Essa caracterização diz respeito a avaliação da dureza e da tenacidade à fratura dos sinterizados. Na Figura 5.9 tem-se os valores médios de dureza Vickers com desvio-padrão em função dos teores avaliados de zircônia (3Y-ZrO₂).

Figura 5.9 Variação da dureza Vickers em função do teor de 3Y-ZrO₂ e curva de regressão.



Fonte: Autora (2022).

A partir da literatura (SHEN *et al.*, 2002) obteve-se o número de dureza Vickers para alumina monolítica (α -Al₂O₃) de 2038 HV, conforme pode ser visto na Figura 5.9 em 0% de ZrO₂. Para a amostra Al₂O₃-5%ZrO₂ tem-se uma diminuição no valor de dureza em comparação com a α -Al₂O₃ e maior desvio-padrão do que os outros compósitos contendo zircônia. Estes resultados, principalmente o espalhamento do desvio-padrão, podem ter sofrido influência do nível de porosidade da amostra (8,67%). Observa-se ainda que com o aumento do teor de ZrO₂ e considerando a curva de regressão com ajuste $R_2 = 95\%$, tem-se uma tendência de queda no número de dureza Vickers. Kern e outros (2015) citam o mesmo comportamento comparando alumina monolítica e compósitos de alumina tenacificados com zircônia (ZTA). De acordo com Casellas e outros (2003), este fenômeno está relacionado ao menor valor de dureza da zircônia tetragonal em relação à alumina. Apesar da porosidade para a amostra Al₂O₃-5%ZrO₂ (2007±35 HV) ou do elevado teor de zircônia para a amostra Al₂O₃-35%ZrO₂ (1830±17 HV), os valores médios de dureza para as amostras avaliadas foram maiores do que os encontrados na literatura com referência a ferramenta de corte. Kumar e outros (2006) Al₂O₃-3,5%ZrO₂ (1700 HV). Ezugwu e Tang (1995) Al₂O₃-1%ZrO₂ (1800 HV). A dureza para a cerâmica comercial foi de 1712±306 HV.

A partir da curva de regressão foi possível obter um polinômio, equação (5.2), que permite estimar os valores de dureza para o intervalo de concentração de ZrO₂ e nas condições de processamento estudadas.

$$y = 0,013x^3 - 0,752x^2 + 4,7314x + 2026,1 \quad (5.2)$$

Fazendo a derivada dy/dx da equação (5.2) obtém-se os pontos de inflexão da curva (teores de ZrO₂) e os valores de máximo e mínimo de dureza, ver Tabela 5.2. Neste caso, o mais importante é o ponto em que se tem o máximo valor de dureza.

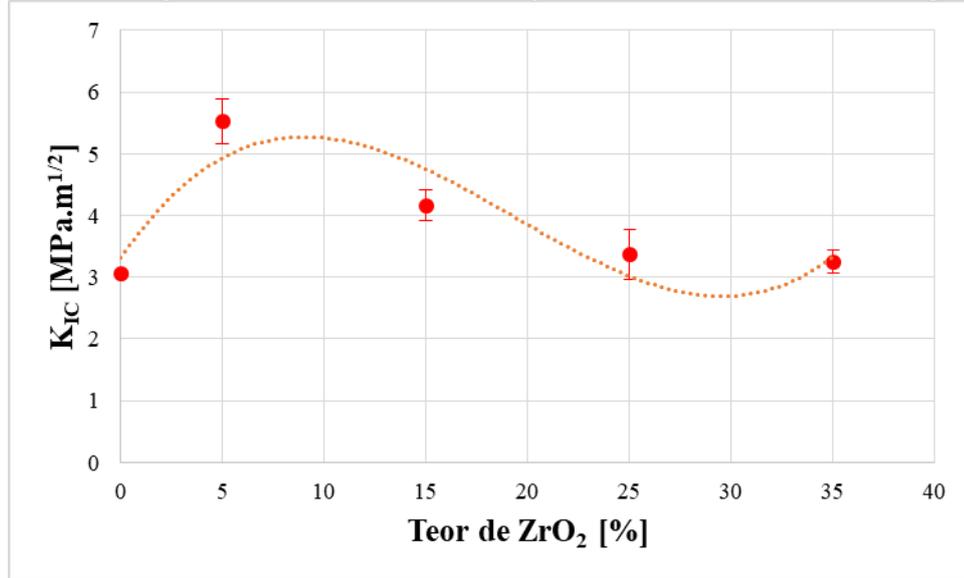
Tabela 5.2 Valores mínimo e máximo da curva de regressão para dureza Vickers.

Vértice [%ZrO₂]	Dureza HV
x ₁	3,45
x ₂	35,11

Fonte: Autora (2022).

Na Figura 5.10 tem-se os valores médios tenacidade à fratura (K_{IC}) com desvio-padrão em função dos teores avaliados de zircônia (3Y-ZrO₂), além da curva de regressão para o intervalo de estudo.

Figura 5.10 Variação da tenacidade à fratura em função do teor de 3Y-ZrO₂ e curva de regressão.

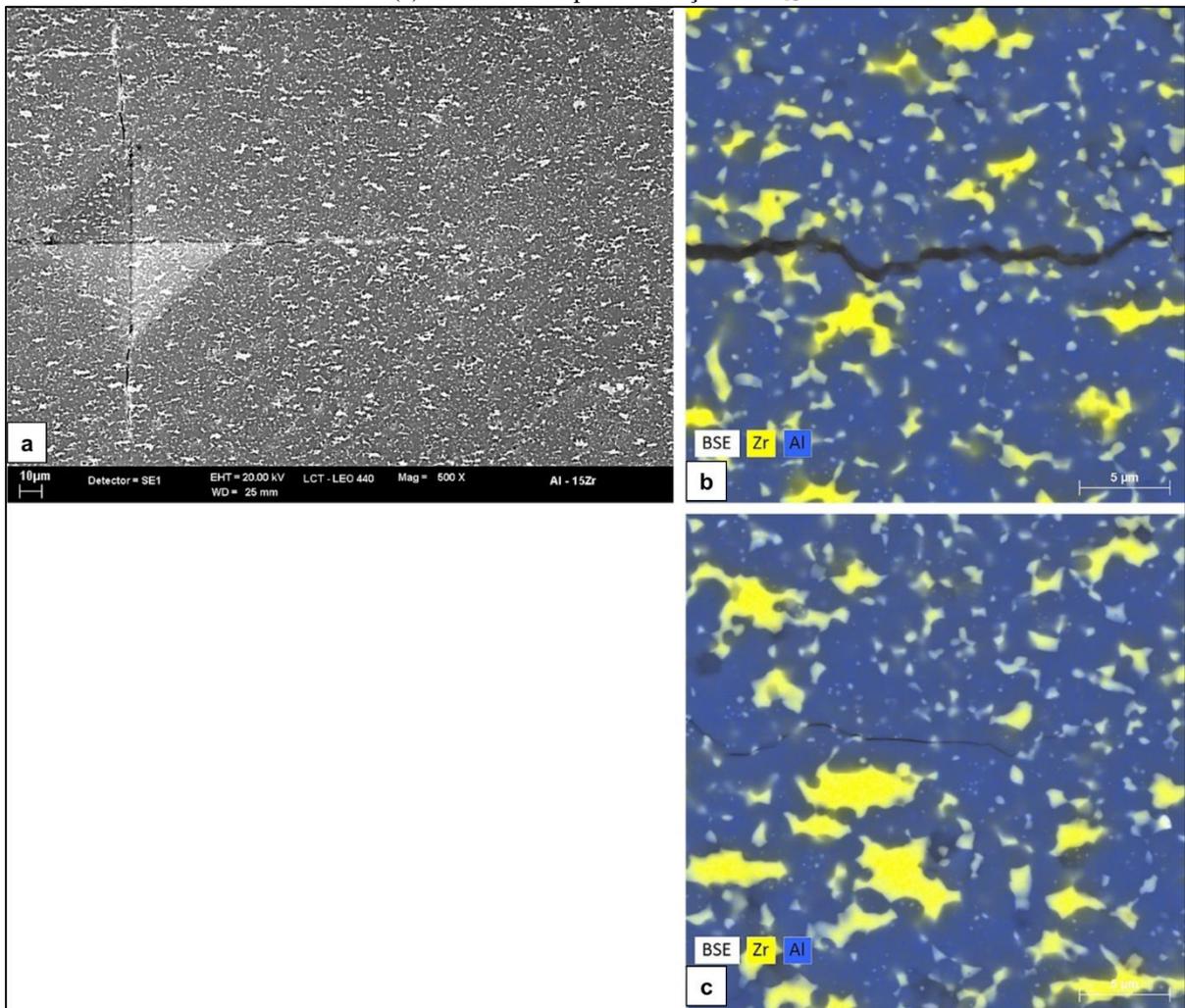


Fonte: Autora (2022).

A partir de dados da literatura (SHEN *et al.*, 2002; TUAN *et al.*, 2005) foi obtido o valor médio de K_{IC} para alumina monolítica (α -Al₂O₃) de 3,05 MPa.m^{1/2} para 0% de ZrO₂, ver Figura 5.10. Para a amostra Al₂O₃-5%ZrO₂ obteve-se um aumento no valor de K_{IC} , alcançando 5,52 MPa.m^{1/2}. Nota-se que a adição de ZrO₂ na matriz de α -Al₂O₃ tem um efeito parabólico, com aumento de tenacidade até um valor limite, seguido de uma queda, como mencionado por Trent e Wright (2000). Pastor e outros (2001) obtiveram o valor de 4,8 MPa m^{1/2}. Kern e outros (2015) obtiveram valores entre 3,8 MPa m^{1/2} e 4,8 MPa m^{1/2}. Ezugwu e Tang (1995) relataram valores de tenacidade à fratura de 4,3 MPa m^{1/2}. Enquanto Basha e Sarkar (2020), na sinterização em duas etapas obtiveram 4,95 ± 0,1 MPa m^{1/2}. A cerâmica comercial obteve 4,22±0,67 MPa.m^{1/2}. De acordo com Smuk e outros (2003), a melhoria na propriedade é devido à transformação de fase da ZrO₂ de tetragonal para monoclínica. Quando a trinca exerce uma força na superfície da zircônia, a transformação de fase ocorre no local onde a tensão foi aplicada (MANICONE; IOMETTI; RAFFAELLI, 2007). Esta transformação é acompanhada por um aumento no volume, que induz tensões compressivas ao redor da ponta da trinca, limitando a sua propagação, e conseqüentemente, promovendo a tenacificação (CASELLAS *et al.*, 2003; TRENT; WRIGHT, 2000). Cabe citar que para a amostra Al₂O₃-5%ZrO₂, além do efeito de tenacificação, devido à adição de zircônia tetragonal policristalina estabilizada com ítria, algum

nível de porosidade pode ser capaz de absorver a energia de fratura (KIM *et al.*, 2016). Na Figura 5.11 observa-se uma imagem representativa da indentação e da propagação da trinca (início, próximo ao vértice da impressão, e fim). Nota-se um possível aspecto de trinca transgranular, passando por dentro da segunda fase, e espera-se que esta ao atravessar a 3Y-ZrO₂ provoque a transformação de fase em monoclinica, com efeito de mudança de volume e indução de tensões compressivas.

Figura 5.11 Imagem representativa para a amostra Al₂O₃-15%ZrO₂. (a) Indentação Vickers; (b) Início da trinca; (c) Fim da trinca para avaliação do K_{IC}.



Fonte: Autora (2022).

A partir da curva de regressão com ajuste $R^2 = 78\%$, Figura tal, foi possível obter um polinômio, equação (5.3), que permite estimar os valores de K_{IC} para o intervalo de concentração de ZrO₂ e nas condições de processamento estudadas.

$$y = 0,0006x^3 - 0,0347x^2 + 0,4817x + 3,3176 \quad (5.3)$$

Derivando a equação (5.3) em dy/dx tem-se os pontos de inflexão (teores de ZrO_2) e os valores de máximo e mínimo de K_{IC} , ver Tabela 5.3. Neste caso, o teor de ZrO_2 para o valor máximo de tenacidade é o mais importante para o projeto do FGM.

Tabela 5.3 Valores mínimo e máximo da curva de regressão para tenacidade à fratura (K_{IC}).

	Vértice [%ZrO₂]	K_{IC} [MPa.m^{1/2}]
x ₁	9,08	5,28
x ₂	29,48	2,73

Fonte: Autora (2022).

5.6 AVALIAÇÃO DA TENSÃO RESIDUAL NO FGM

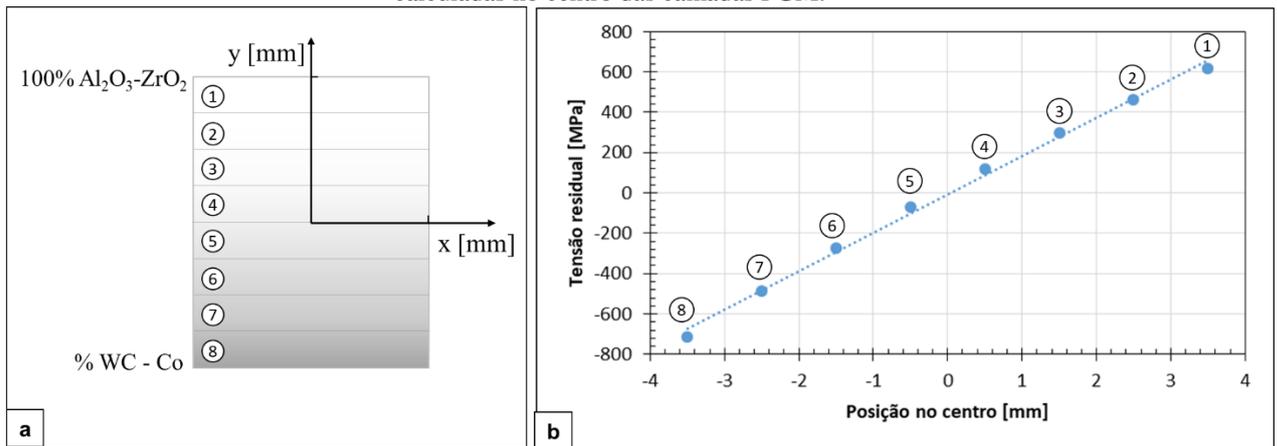
As cerâmicas a base de alumina apresentam elevada dureza e, conseqüentemente, resistência à abrasão, à altas temperaturas, além da sua estabilidade química, porém possuem baixa tenacidade à fratura. A adição de zircônia tetragonal policristalina estabilizada com ítria (3Y-ZrO₂) a matriz de alumina visa contribuir para o aumento da tenacidade à fratura. Sendo assim, o aumento dessa propriedade guiou a escolha do teor de ZrO₂ em 9,08%.

Utilizando o modelo proposto por Ravichandran (1995), as tensões residuais térmicas para o projeto do FGM foram estimadas. Utilizou-se como matriz cerâmica o compósito Al₂O₃-ZrO₂ com a fração volumétrica otimizada de ZrO₂ e diferentes frações volumétricas do metal duro, em um gradiente com oito (8) camadas, como pode ser visto na Figura 5.12 (a).

Conforme o resultado do modelo a primeira camada (100% Al₂O₃-ZrO₂) adjacente à região em gradiente possui tensão residual trativa, sendo esta, portanto, crítica ao projeto. Na a primeira camada do FGM projetado a tensão residual foi predita em 619 MPa, ver Figura 5.12 (b). De acordo com a literatura, o limite de ruptura para uma cerâmica ZTA varia de 700 a 1100 MPa (PASTOR *et al.*, 2001; LIU; HUANG; YANG, 2002; WEIMIN *et al.*, 2007; REYES-ROJAS *et al.*, 2009). Sendo assim, apesar da natureza trativa (indesejável para as cerâmicas), a tensão residual está abaixo do limite de ruptura do material cerâmico, o que implica que após a sinterização é esperado que o material não apresente trincas de origem térmica. Nos trabalhos de Camargo Martos (2019) e Bertolete (2014), foram sinterizados os materiais cerâmicos Al₂O₃-25%ZrO₂ e Al₂O₃-30%ZrO₂ em gradação funcional com metal duro, respectivamente. Ou seja, compósitos que supostamente apresentam tenacidade à fratura inferior à do compósito

Al_2O_3 -9,08% ZrO_2 . Nos trabalhos citados foi possível obter sinterizados isentos de trincas de origem térmica e em um deles foi realizado ensaio de usinagem sem falha catastrófica da ferramenta em FGM. Ainda na Figura 5.12 (b) é possível observar a minimização das tensões residuais trativas à medida que o teor de metal duro aumenta ao longo da espessura, passando para a natureza compressiva a partir da camada 5.

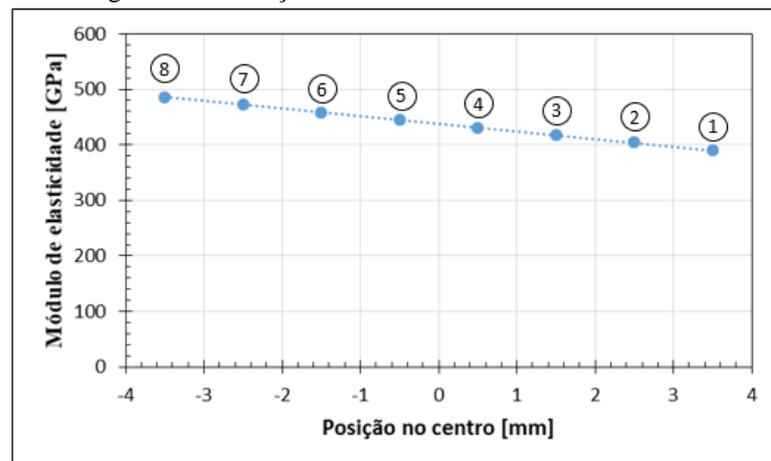
Figura 5.12 Estrutura do FGM e predição. (a) Disposição das camadas no FGM e a (b) tensões residuais térmicas calculadas no centro das camadas FGM.



Fonte: Autora (2022).

Na Figura 5.13 observa-se uma variação no módulo de elasticidade calculado para o FGM.

Figura 5.13 Variação do módulo de elasticidade no FGM.



Fonte: Autora (2022).

Acredita-se que possa existir uma variação na propriedade mecânica em torno de 20% ao longo da estrutura do FGM. Isso pode significar 20% a mais de resistência à ruptura para a estrutura como um todo, como consequência aumento no campo de aplicação ou confiabilidade do

compósito cerâmico. Todavia, mais experimentos precisam ser executados para evidenciar e melhor compreender as previsões.

Finalmente, a partir das curvas de regressão para densidade relativa, dureza Vickers e tenacidade à fratura (K_{IC}), equação (5.1) a (5.3), foi possível estimar para o teor ótimo de ZrO_2 9,08% na matriz de Al_2O_3 , os valores das propriedades citadas. Estima-se densidade relativa de 94,97%, ou seja, aproximadamente 5% de porosidade retida, principalmente, nas primeiras camadas ricas de fase cerâmica. Dureza Vickers na primeira camada em torno de 2016 HV. E tenacidade à fratura (K_{IC}) na mesma camada de aproximadamente $5,28 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Estes resultados são estimados considerando as mesmas condições de processamento.

6 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos durante a realização deste trabalho, pode-se concluir que:

- A sinterização pela técnica PECS, nas condições de estudo, possibilitou a obtenção de compósitos com alta densidade, mostrando-se eficiente para o tratamento térmico de compósitos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$;
- O aumento no teor 3Y-ZrO_2 provocou diminuição do valor de dureza, enquanto o valor de tenacidade à fratura apresentou comportamento parabólico, com um ponto de máxima tenacidade;
- Embora a amostra com $5\%\text{ZrO}_2$ apresentasse um percentual maior de porosidade (8%), ela apresentou o número de dureza Vickers $2007 \pm 35 \text{ HV}$ e $K_{IC} 5,54 \pm 0,42 \text{ MPa.m}^{1/2}$ mais elevado;
- Para 15, 25 e $35\%\text{ZrO}_2$ as densidades relativas foram maiores do que a da cerâmica comercial ($98,2 \pm 0,3\%$). Os números de dureza Vickers dos compósitos sinterizados foram maiores do que a da cerâmica comercial ($1712 \pm 306 \text{ HV}$), enquanto o K_{IC} da amostra com $5\%\text{ZrO}_2$ também apresentou maior valor do que o da cerâmica comercial ($4,22 \pm 0,67 \text{ MPa.m}^{1/2}$).
- A partir da curva de regressão foi possível obter polinômios que estimaram os valores de densidade, dureza e tenacidade à fratura dentro do intervalo de concentração de 3Y-ZrO_2 , nas condições de processamento estudadas. A partir desses valores e com o foco em maximizar a tenacidade à fratura do compósito sem reduzir drasticamente as outras propriedades, o teor de $9,08\%\text{ZrO}_2$ foi escolhido;
- Utilizando o modelo de tensão residual, observou-se uma tensão residual trativa na primeira camada do FGM projetado, porém essa está abaixo das tensões de rupturas reportadas para o mesmo material na literatura;
- Devido à maior tenacidade à fratura e por apresentar a tensão residual, na camada mais crítica, inferior ao limite de ruptura do material cerâmico, pode-se supor que essa estrutura de FGM projetada não apresentaria trincas de origem térmica e desempenharia um bom comportamento quando aplicada em uma ferramenta de corte.
- Os resultados obtidos contribuem para desenvolver com teor otimizado de 3Y-ZrO_2 uma cerâmica graduada funcionalmente para ser aplicada como ferramenta de corte.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros tem-se:

- Sinterizar o FGM com 8 camadas com os constituintes estudados, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ e WC-Co;
- Executar a caracterização por microscopia para evidenciar as fases e os constituintes em gradiente;
- Executar a caracterização das propriedades mecânicas para evidenciar o gradiente.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACCHAR, W.; CAIRO, C. A.; SEGADÃES, A. M. TEM Study of a Hot-Pressed Al₂O₃-NbC composite material. **Materials Research**, v. 8, p. 109-112, 2005.

AHMADI, M. *et al.* Failure behavior of functionally graded roller compacted concrete pavement under mode I and III fracture. **Construction and Building Materials**, v. 307, p. 124942, 2021.

ALBERS, A. P. F. *et al.* Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v. 48, n. 305, p. 34-37, 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM International. ASTM B311 - 17 -Density of Powder Metallurgy (PM) Materials Containing Less Than Two Percent Porosity. 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM International. ASTM C1327-15:2015 Standard test method for vickers indentation hardness of advanced ceramics. 2015.

ANSTIS, G. R.; CHANTIKUL, P.; LAWN, B. R.; MARSHALL, D. B., J. Am. Cer. Soc., 64 (1981) 533.

BASHA, S. A.; SARKAR, D. Grain growth suppression of ZTA by multi-step sintering. **Materials Today: Proceedings**, v. 26, p. 1226-1230, 2020.

BEAL, Valter Estevão. **Fabricação de gradientes funcionais entre aço ferramenta e cobre por fusão seletiva a laser usando um feixe de laser pulsado Nd:YAG de alta potência para aplicações em moldes de injeção**. Tese (Doutor em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

BENGISU, M., **Engineering Ceramics**. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 2001.

BERTOLETE, M. *et al.* Mechanical characterisation and machining evaluation of ceramic cutting tools functionally graded with six layers. **Ceramics International**, v. 46, n. 10, p. 15137-15145, 2020.

BERTOLETE, Marcelo Carneiro. **Fabricação de ferramentas de corte em gradação funcional por Spark Plasma Sintering (SPS)**. 2014. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

BLEICHER, L.; SASAKI, J. M., Introdução à Difração de Raios-X em Cristais. Universidade Federal do Ceará, p. 1-20, 2000.

BOBZIN, K., High-performance coatings for cutting tools. **CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology**, 2016.

BONIECKI, M. *et al.* Alumina/zirconia composites toughened by the addition of graphene flakes. **Ceramics International**, v. 43, n. 13, p. 10066-10070, 2017.

BORRELL, A. *et al.* Improvement of microstructural properties of 3Y-TZP materials by conventional and non-conventional sintering techniques. **Ceramics International**, v. 38, n. 1, p. 39-43, 2012.

BOUCHAFA, A. *et al.* Analytical modelling of thermal residual stresses in exponential functionally graded material system. **Materials & Design**, v. 31, n. 1, p. 560-563, 2010.

BRITISH STANDARDS BS EN ISO 10545-3:1997. Ceramic tiles – Part 3: determination of water absorption, apparent porosity, apparent relative density and bulk density. 1997.

BROITMAN, E. Indentation hardness measurements at macro-, micro-, and nanoscale: a critical overview. **Tribology Letters**, v. 65, n. 1, p. 23, 2017.

CALLISTER, W., *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. Grupo Gen-LTC, 2008.

CAMARGO MARTOS, L. G.; BRASCHI, G.; CARNEIRO, M. B.; MACHADO, I.; BARBOSA, P. A.; DE ROSSI, W. Avaliação de elemento cerâmico em gradação funcional. In: **COBEF 2019**, 2019, São Carlos/SP. 10º Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação, 2019.

CASELLAS, D. *et al.* Fracture toughness of alumina and ZTA ceramics: microstructural coarsening effects. **Journal of materials processing technology**, v. 143, p. 148-152, 2003.

CHAIRA, D. *Powder Metallurgy Routes for Composite Materials Production*. Elsevier Inc. 2021.

CHEN, W. *et al.* Sintering behavior and mechanical properties of WC–Al₂O₃ composites prepared by spark plasma sintering (SPS). **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 48, p. 414-417, 2015.

COUTINHO, A. C. S. Influência da Adição de Carbetos (NbC, TaC, SiC e TiC) Na Sinterização de Cerâmicas a Base de Si₃N₄. **Doutorado em ciências dos materiais**. IPEN, 2005.

CURA, M. E. *et al.* Microstructure and tribological properties of pulsed electric current sintered alumina–zirconia nanocomposites with different solid lubricants. **Ceramics International**, v. 39, n. 2, p. 2093-2105, 2013.

DIETER, G. E. *Metalurgia Mecânica*, 2ª edição. Ed Guanabara, Rio de Janeiro, 1981.
EPMA Introduction to Powder Metallurgy - The Process and its Products. **European Powder Metallurgy Association**, 2008

EZUGWU, E. O.; TANG, S. H. Surface abuse when machining cast iron (G-17) and nickel-base superalloy (Inconel 718) with ceramic tools. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 55, n. 2, p. 63-69, 1995.

GERMAN, R.M. *Sintering theory and practice*. New York: **John Wiley & Sons Inc**, 550 p, 1996.

GERMAN, R.M.; PARK, S.J. Handbook of mathematical relations in particulate materials processing: ceramics, powder metals, cermets, carbides, hard materials, and minerals. **John Wiley & Sons**, 2009.

GHARIB, A.; SALEHI, M.; FAZELI, S. Deflection control of functionally graded material beams with bonded piezoelectric sensors and actuators. **Materials Science and Engineering: A**, v. 498, n. 1-2, p. 110-114, 2008.

GILLIA, O.; CAILLENS, B., Fabrication of a material with composition gradient for metal/ceramic assembly. **Powder technology**, v. 208, n. 2, p. 355-366, 2011.

GLOBAL Metal Cutting Tools Market, By Material, By Process By End-Use, By Region, Competition, Forecast & Opportunities, 2024. **ReportBuyer**, 2019. Disponível em: <https://www.reportbuyer.com/product/5837331/global-metal-cutting-tools-market-by-material-by-process-by-end-use-by-region-competition-forecast-and-opportunities-2024.html?utm_source=PRN>. Acesso em: 16 jun. 2020.

GONG, F. *et al.* Design, fabrication and mechanical properties of multidimensional graded ceramic tool materials. **Ceramics International**, v. 44, n. 3, p. 2941-2951, 2018.

GREEN, D.J., HANNINK, R.H.J., SWAIN, M.V. Transformation toughening of ceramics. **CRC press**, 2018.

GROOVER, M.P. **Fundamentals of modern manufacturing: materials, processes, and systems**. 4ª Edição. John Wiley & Sons, 2010.

GUPTA, A.; TALHA, M., Recent development in modeling and analysis of functionally graded materials and structures. **Progress in Aerospace Sciences**, v. 79, p. 1-14, 2015.

HAYASHI, H. *et al.* Thermal expansion coefficient of yttria stabilized zirconia for various yttria contents. **Solid state ionics**, v. 176, n. 5-6, p. 613-619, 2005.

INSACO Inc. - Machining of Hard Materials. "The Forms and Phases of Zirconia Engineering Ceramics that Lead to High Strength and Toughness ". AZoM. Disponível em: <<https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=5780>>. Acesso em: 15 dez. 2021.

JACOBS, J. *et al.* Microstructure of tungsten metal alloys produced by Field Assisted Sintering Technology (FAST). **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 84, p. 104976, 2019.

KALPAKJIAN, S., SCHMID, S.R., **Manufacturing Engineering and Technology**. 6ª Edição. Pearson, 2009.

KANG, S-J.L. **Sintering, densification, grain growth and microstructure**. 1a Edição, Oxford: Elsevier Butterworth-Heinemann, 265 p, 2005.

KAWASAKI, A.; WATANABE, R. Concept and P/M fabrication of functionally gradient materials. **Ceramics International**, 23, p. 73-83, 1997.

KAWEESA, D.V.; SPILLANE, D.R.; MEISEL, N.A, Investigating The Impact Of Functionally Graded Materials On Fatigue Life Of Material Jetted Specimens, **Design Laboratory School of Engineering Design, Technology, and Professional Programs**, Penn State, 2017.

KERN, F. *et al.* Processing of alumina–zirconia composites by surface modification route with enhanced hardness and wear resistance. **Ceramics International**, v. 41, n. 1, p. 889-898, 2015.

KHAN, M. A.; KUMAR, A. S. Machinability of glass fibre reinforced plastic (GFRP) composite using alumina-based ceramic cutting tools. **Journal of manufacturing processes**, v. 13, n. 1, p. 67-73, 2011.

KIM, Y. *et al.* The effect of relative density on the mechanical properties of hot-pressed cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 99, p. 1367-1374. 2016.

KUMAR, A. S.; DURAI, A. R.; SORNAKUMAR, T. The effect of tool wear on tool life of alumina-based ceramic cutting tools while machining hardened martensitic stainless steel. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 173, n. 2, p. 151-156, 2006.

LANHE, W. Thermal buckling of a simply supported moderately thick rectangular FGM plate. **Composite Structures**, v. 64, n. 2, p. 211-218, 2004.

LERICHE, A.; CAMBIER, F.; HAMPSHIRE, S. Sintering of Ceramics. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. 2017.

LI, L.; WAN, L.; ZHOU, Q. Crack propagation during Vickers indentation of zirconia ceramics. **Ceramics International**, v. 46, n. 13, p. 21311-21318, 2020.

LI, Q. *et al.* Controlled sintering and phase transformation of yttria-doped tetragonal zirconia polycrystal material. **Ceramics International**, 2021.

LIU, X.; HUANG, Y.; YANG, J. Effect of rheological properties of the suspension on the mechanical strength of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ composites prepared by gelcasting. **Ceramics International**, v. 28, n. 2, p. 159-164, 2002.

MA, J.; TAN, G. E. B. Processing and characterization of metal–ceramics functionally gradient materials. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 113, n. 1-3, p. 446-449, 2001.

MACHADO, A.R. *et al.* **Teoria da usinagem dos materiais**. Editora Blucher, 2009.

MACHADO, A.R., DA SILVA, M.B. **Usinagem dos metais**. Apostila, Universidade Federal de Uberlândia–EDUFU, 8a. versão, 2004.

MANICONE, P. F.; IOMMETTI, P. R.; RAFFAELLI, L. An overview of zirconia ceramics: basic properties and clinical applications. **Journal of dentistry**, v. 35, n. 11, p. 819-826, 2007.

MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. **Mechanical behavior of materials**. 2a Edição. Cambridge University Press, 2008.

MISHINA, H.; INUMARU, Y.; KAITOKU, K. Fabrication of $\text{ZrO}_2/\text{AISI316L}$ functionally graded materials for joint prostheses. **Materials Science and Engineering: A**, v. 475, n. 1-2, p. 141-147, 2008.

MIYAMOTO, Y. *et al.* Functionally graded materials: design, processing and applications. New York: **Springer**, 330 p., 1999.

MORTENSEN, A.; SURESH, S. **Functionally graded metals and metal-ceramic composites: Part 1 Processing**. International materials reviews, v. 40, n. 6, p. 239-265, 1995.

NAEBE, M.; SHIRVANIMOGHADDAM, K. Functionally graded materials: A review of fabrication and properties. **Applied materials today**, v. 5, p. 223-245, 2016.

NAYAK, P.K. *et al.* Microstructure analysis and mechanical properties of a new class of Al₂O₃-WC nanocomposites fabricated by spark plasma sintering. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, n. 15-16, p. 3095-3100, 2013.

NETTLESHIP, I.; STEVENS, R. Tetragonal zirconia polycrystal (TZP): a review. **International journal of high technology ceramics**, v. 3, n. 1, p. 1-32, 1987.

PADILHA, A. F. **Materiais de engenharia**. Hemus, 2000.

PASTOR, J. Y. *et al.* Mechanical properties of directionally solidified Al₂O₃-ZrO₂ (Y₂O₃) eutectics. **Materials Science and Engineering: A**, v. 308, n. 1-2, p. 241-249, 2001.

PENG, H.; SHEN, Z.; NYGREN, M. Formation of in situ reinforced microstructures in α -sialon ceramics: Part III. Static and dynamic ripening. **Journal of materials research**, v. 19, n. 8, p. 2402-2409, 2004.

RAHAMAN, M.N. **Ceramic Processing and Sintering**. 2a edição. Marcel Dekker Ltd, 2003.

RAVICHANDRAN, K. S. Thermal residual stresses in a functionally graded material system. **Materials Science and Engineering: A**, v. 201, n. 1-2, p. 269-276, 1995.

REDDY, J. N.; CHIN, C. D. Thermomechanical analysis of functionally graded cylinders and plates. **Journal of thermal Stresses**, v. 21, n. 6, p. 593-626, 1998.

REGO, B.V.; SACKS, M.S. A functionally graded material model for the transmural stress distribution of the aortic valve leaflet. **Journal of biomechanics**, v. 54, p. 88-95, 2017.

REYES-ROJAS, A. *et al.* Compressive strain-dependent bending strength property of Al₂O₃-ZrO₂ (1.5 mol% Y₂O₃) composites performance by HIP. **Materials Chemistry and Physics**, v. 114, n. 2-3, p. 756-762, 2009.

RICHERSON, D. W.; LEE, W. E. **Modern ceramic engineering: properties, processing, and use in design**. 4^a Edição. CRC press, 2018.

RIEDEL, R.; IONESCU, E.; CHEN, I. W., **Modern trends in advanced ceramics**. Ceramics science and technology, v. 1, p. 3-38, 2008.

SAINT PETERSBURG STATE UNIVERSITY - RESEARCH CENTRE FOR X-RAY DIFFRACTION STUDIES. High resolution diffractometer Rigaku - Ultima IV. Disponível em: <<http://xrd.spbu.ru/eng/equipment/ultima-iv.html>> Acesso em 30/10/2021.

SCOTT, H. G. Phase relationships in the zirconia-yttria system. **Journal of materials science**, v. 10, n. 9, p. 1527-1535, 1975.

SHEN, Z. *et al.* Spark plasma sintering of alumina. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 85, n. 8, p. 1921-1927, 2002.

SILVA, E. C. N.; WALTERS, M. C.; PAULINO, G. H. Modeling bamboo as a functionally graded material: lessons for the analysis of affordable materials. **Journal of Materials Science**, v. 41, n. 21, p. 6991-7004, 2006.

SMUK, B.; SZUTKOWSKA, M.; WALTER, J. Alumina ceramics with partially stabilized zirconia for cutting tools. **Journal of materials processing technology**, v. 133, n. 1-2, p. 195-198, 2003.

THUMMLER, F.; OBERACKER, R. Introduction to powder metallurgy. **Oxford Science Publications**, 1993. 346, 1993.

TOKITA, M. Mechanism of spark plasma sintering. **In Proceedings of 2000 Powder Metallurgy World Congress**, Kyoto, Japan, p. 729-732, 2000.

TOKITA, M. Spark plasma sintering (SPS) method, systems and applications. **Handbook of advanced ceramics**, p. 1149-1177, 2013.

TRENT, E.M.; WRIGHT, P.K. Metal cutting. Boston: **Butterworth-Heinemann**. 4th Ed. 446 p, 2000.

TROMBINI, V. *et al.* " Spark plasma sintering"(SPS) de nanocompósitos de Al₂O₃-ZrO₂. **Cerâmica**, v. 53, p. 62-67, 2007.

TROMBINI, V. *et al.* Characterization of alumina matrix nanocomposite with ZrO₂ inclusions densified by spark plasma sintering. **Materials Science and Engineering: A**, v. 501, n. 1-2, p. 26-29, 2009.

TUAN, W. H. *et al.* Preparation of Al₂O₃-ZrO₂-Ni nanocomposite by pulse electric current and pressureless sintering. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, n. 13, p. 3125-3133, 2005.

UDUPA, G.; RAO, S. S.; GANGADHARAN, K. V. Functionally graded composite materials: an overview. **Procedia Materials Science**, v. 5, p. 1291-1299, 2014.

UPADHYAYA, G. S. Materials science of cemented carbides—na overview. **Materials & Design**, v. 22, n. 6, p. 483-489, 2001.

UPADHYAYA, G.S. Powder metallurgy technology. **Cambridge Int Science Publishing**, 2002.

VARSHNEYA, A. K.; MAURO, J. C. **Density and molar volume**. Fundamentals of Inorganic Glasses, p. 173–186, 2019.

WANG, Z.; SOARES, C. G. Upheaval thermal buckling of functionally graded subsea pipelines. **Applied Ocean Research**, v. 116, p. 102881, 2021.

WATANABE, Y.; SATO, H. Review fabrication of functionally graded materials under a centrifugal force. **Nanocomposites with Unique Properties and Applications in Medicine and Industry**, p. 133-150, 2011.

WATARI, F. *et al.* Fabrication and properties of functionally graded dental implant. **Composites Part B: Engineering**, v. 28, n. 1-2, p. 5-11, 1997.

WEIMIN, M. *et al.* Thermal Shock Resistance of Al₂O₃/ZrO₂ (Y₂O₃) Composites. **Journal of Rare Earths**, v. 25, p. 53-57, 2007.

XING, A. *et al.* Development of an advanced ceramic tool material—functionally gradient cutting ceramics. **Materials Science and Engineering: A**, v. 248, n. 1-2, p. 125-131, 1998.

XU, C. *et al.* Finite element design and fabrication of Al₂O₃/TiC/CaF₂ gradient self-lubricating ceramic tool material. **Ceramics International**, v. 40, n. 7, p. 10971-10983, 2014.

XU, C.; AI, X.; HUANG, C. Fabrication and performance of an advanced ceramic tool material. **Wear**, v. 249, n. 5-6, p. 503-508, 2001.

YANG, K. *et al.* A new analytical approach of functionally graded material structures for thermal stress BEM analysis. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, v. 62, p. 26-32, 2015.

ZHAN, G. *et al.* A novel processing route to develop a dense nanocrystalline alumina matrix (< 100 nm) nanocomposite material. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 86, n. 1, p. 200-202, 2003.

ZHAO, J. *et al.* Thermal shock behaviors of functionally graded ceramic tool materials. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 5, p. 847-854, 2004.

ZHENG, D. *et al.* Bulk WC–Al₂O₃ composites prepared by spark plasma sintering. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 30, n. 1, p. 51-56, 2012.